

Entwicklung des linearen Transformationsmodells für die Analyse und Optimierung chemisch-kinetischer Prozesse

Von der Fakultät Luft- und Raumfahrttechnik und Geodäsie der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Torsten Methling

aus Rostock

Hauptberichter:

Prof. Dr. Uwe Riedel

Mitberichter:

Prof. Dr. Matthias Olzmann

Tag der mündlichen Prüfung: 24.03.2017

Institut für Verbrennungstechnik der Luft- und Raumfahrt der Universität
Stuttgart

2017

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Verbrennungstechnik des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt e. V. (DLR) in Stuttgart.

Mein Dank gilt zuerst Abteilungsleiter und meinem Doktorvater Prof. Dr. rer. nat. Uwe Riedel und Institutsleiter Prof. Dr.-Ing. Manfred Aigner für die hervorragenden Arbeitsbedingungen am Institut und für die gemeinsame Zeit rund um den Vorlesungsbetrieb, die mir immer eine Freude war.

Meinem Doktorvater Prof. Dr. rer. nat. Uwe Riedel und Dr. rer. nat. Marina Braun-Unkhoff gilt mein besonderer Dank für die Betreuung meiner Arbeit, für die äußerst angenehme Arbeitsatmosphäre und für die tolle Förderung durch das Ermöglichen verschiedenster Konferenzbesuche und des wissenschaftlichen Austauschs mit anderen Instituten. Diese Möglichkeiten haben mich sehr gefördert und haben die ohnehin fantastische Zeit weiter aufgewertet.

Prof. Dr. rer. nat. Matthias Olzmann danke ich sehr für die Übernahme des Mitberichts und für die interessanten Diskussionen rund um das Thema der chemischen Kinetik.

Für die spannenden Diskussionen rund um die chemisch-kinetischen Experimente und insbesondere die Stoßwellenrohre möchte ich mich ausdrücklich bei Dr. rer. nat. Clemens Naumann bedanken. Die Diskussionen haben mir sehr geholfen, die experimentellen Daten richtig zu verstehen und zu verwenden.

Generell möchte ich mich bei allen Kolleginnen und Kollegen für die tolle, gemeinschaftliche Arbeitsatmosphäre am Institut bedanken. Dabei möchte ich besonders Michel Lourier, Eleni Agelidou, Bhavin Kapadia, Will O'Loughlin, Martin Henke und Felix Grimm für die grandiose Zeit im und neben dem Institut in Stuttgart danken, im Laufe derer sich viele unvergessliche Momente angesammelt haben.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	7
Tabellenverzeichnis	15
Nomenklatur	17
Kurzfassung	21
Abstract	23
1 Einleitung	25
2 Grundlagen chemisch-kinetischer Prozesse	31
2.1 Verwendete chemisch-kinetische Grundlagenexperimente	31
2.1.1 Bestimmung von Speziesprofilen im Hochtemperaturströmungsreaktor	32
2.1.2 Bestimmung der Zündverzugszeit im Stoßwellenrohr	33
2.1.3 Bestimmung der laminaren Flammgeschwindigkeit	35
2.2 Chemisch-kinetische Grundlagen der numerischen Modellierung von Verbrennungsprozessen	37
3 Das lineare Transformationsmodell	43
3.1 Definition der Eingabeparameter chemisch-kinetischer Modelle	43
3.2 Definition und Analyse der Ausgabe- und Zielparameter homogener Verbrennungsprozesse	49
3.3 Definition und Analyse der Ausgabe- und Zielparameter laminarer Verbrennungsprozesse	59
3.4 Festlegung charakteristischer Punkte in chemisch-kinetischen Grundlagenexperimenten	61
3.5 Bestimmung eines globalen Sensitivitätskoeffizienten für Reaktionen	64
3.6 Optimierung von chemisch-kinetischen Reaktionsmodellen	66

3.7	Rapide Reduktion von chemisch-kinetischen Reaktionsmodellen	68
3.8	Numerikgestützte Analyse experimenteller Daten	69
4	Validierung der Methoden des linearen Transformationsmodells	75
4.1	Mechanismusoptimierung mit pseudoexperimentellen Daten ohne zufälligen experimentellen Fehlern	76
4.2	Mechanismusoptimierung mit pseudoexperimentellen Daten mit zufälligen ex- perimentellen Fehlern	80
5	Erstellung chemisch-kinetischer Modelle für die Verbrennung biogener Brenn- stoffe	97
5.1	Optimierung eines chemisch-kinetischen Modells für die Verbrennung biogener Gase	97
5.1.1	Auswahl experimenteller Daten und Erstellung der chemisch-kinetisch- en Modelle	98
5.1.2	Vergleich der laminaren Brenn- und Flammgeschwindigkeiten . . .	104
5.1.3	Vergleich der Speziesprofile des Hochtemperaturströmungsreaktors . .	116
5.1.4	Vergleich der Zündverzugszeiten des Stoßwellenrohrs	125
5.1.5	Analyse der Geschwindigkeitskoeffizienten und Bewertung der opti- mierten chemisch-kinetischen Modelle	133
5.2	Rapide Reduktion eines chemisch-kinetischen Modells für die Verbrennung von Ethylenglycol	138
6	Zusammenfassung	147
	Literatur	151
	Anhang	159
A	Die Bestimmung der dritten Temperatur für die Variationsmethode k_3	161
B	Herleitung des maximalen Anstiegs im linearen Transformationsmodell	165
C	Herleitung der Dichtefunktion einer abhängigen Zufallsvariable	169
D	Das to-Format zur Beschreibung chemisch-kinetischer Modelle	173
E	Vergleich verschiedener Verteilungen	179

Abbildungsverzeichnis

1.1	Vergleich zwischen numerisch bestimmten laminaren Flammgeschwindigkeiten u_1^0 und experimentell ermittelten laminaren Brenngeschwindigkeiten u_1 eines biogenen Gasgemisches [3]	26
2.1	Emission und Druck von Stoßwellenrohrversuchen mit (a) geringem, (b) mittlerem und (c) starkem Druckanstieg während der Reaktion [35]	34
2.2	Stationäre, laminare Flamme bei homogener Anströmung	36
2.3	Bestimmung der laminaren Flammgeschwindigkeit mit der Kegelmethode	37
3.1	Gültiger Definitionsbereich der Eingabeparameter bzw. Arrhenius-Parameter $\Delta \ln(A)$ und Δb	45
3.2	Verlauf des Geschwindigkeitskoeffizienten k_0 und dessen Vertrauensintervall sowie dessen Variationen k_1 und k_2	46
3.3	Gültiger Definitionsbereich der Eingabeparameter bzw. Geschwindigkeitskoeffizienten $\Delta \ln(k(T_1))$ und $\Delta \ln(k(T_2))$	47
3.4	Verlauf des Geschwindigkeitskoeffizienten k_0 und dessen Vertrauensintervall sowie dessen Variationen k_3 und k_4	47
3.5	Konzentrationsverlauf von OH(A) mit der Variation von τ_1 [35]	50
3.6	Abhängigkeit der Fitness f' von τ_1	51
3.7	Abhängigkeit der Distanzen d'_j von τ_1	52
3.8	Abhängigkeit der Fitness f von τ_1	53
3.9	Abhängigkeit der Distanzen d_j von τ_1 [35]	54
3.10	Abhängigkeit der Distanzen $d_{t,1}$ von den beiden Parametern τ_1 und τ_2 [35]	54
3.11	Konzentrationsverlauf von OH(A) mit der Variation von T	56
3.12	Vergleich verschiedener Differenzbildungen mit der relativen Differenz	56
3.13	Abhängigkeit der Distanzen d_1 bis d_5 von T_0	57
3.14	Abhängigkeit der Distanzen d_6 bis d_{10} von T_0	58
3.15	Abhängigkeit der Distanzen d_1 bis d_5 von p_0	58

3.16	Abhängigkeit der Distanzen d_6 bis d_{10} von p_0	59
3.17	Abhängigkeit der laminaren Flammengeschwindigkeit von φ und τ_1 [35]	60
3.18	Abhängigkeit der laminaren Flammengeschwindigkeit dargestellt als Polynomialfunktion von φ 2. Ordnung mit Variation von τ_1	61
3.19	Erweiterung des zugrunde liegenden Temperaturprofils zur Simulation der Strömungsreaktorexperimente	63
3.20	Vergleich des qualitativen Verlaufs von Spezies-Temperatur- und Spezies-Zeit-Profil eines Strömungsreaktors [35]	64
3.21	Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Zufallsvariable x_0	71
3.22	Kumulative Verteilungsfunktion der Zufallsvariable x_0	71
3.23	Funktionen y_1 und y_2 von x_0	72
3.24	Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der abhängigen Zufallsvariable y_1	73
3.25	Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der abhängigen Zufallsvariable y_2	73
4.1	Logarithmische Differenz von Vertrauensgrenzen in Abhängigkeit von T	76
4.2	Vergleich der Optimierungsläufe von GA und der MKQ [35]	78
4.3	Vergleich der Optimierungsläufe mit den verschiedenen Startmodellen der Validierung	81
4.4	Mittelwerte und Standardabweichung der globalen Sensitivitätskoeffizienten der optimierten Reaktionen während der Optimierungsläufe	83
4.5	Ergebnisse des globalen Sensitivitätskoeffizienten ausgewählter Reaktionen während der Optimierungsläufe	84
4.6	Ergebnisse des globalen Sensitivitätskoeffizienten von R55 während der Optimierungsläufe	84
4.7	Vergleich der Verläufe von $k_{23,low}(T)$ der verschiedenen chemisch-kinetischen Modelle der Validierung der Reaktion R23 mit Vertrauensgrenzen aus [17]	85
4.8	Vergleich der Verläufe von $k_{45}(T)$ der verschiedenen chemisch-kinetischen Modelle der Validierung der Reaktion R45 mit Vertrauensgrenzen aus [17]	86
4.9	Vergleich der Verläufe von $k_{55}(T)$ der verschiedenen chemisch-kinetischen Modelle der Validierung der Reaktion R55 mit Vertrauensgrenzen aus [17]	86
4.10	Vergleich der Verläufe von $k_{12,low}(T)$ der verschiedenen chemisch-kinetischen Modelle der Validierung der Reaktion R12 mit Vertrauensgrenzen aus [38]	87
4.11	Vergleich simulierter Speziesprofile eines homogenen Reaktors der verschiedenen chemisch-kinetischen Modelle	91

4.12	Vergleich simulierter laminarer Flammgeschwindigkeiten einer Brennstoffmischung von H ₂ , CO und CH ₄ der verschiedenen optimierten chemisch-kinetischen Modelle der Validierung	92
4.13	Vergleich simulierter laminarer Flammgeschwindigkeiten von CH ₄ der verschiedenen optimierten chemisch-kinetischen Modelle der Validierung	93
4.14	Vergleich der geschätzten $\sigma_{d,j}$ und der tatsächlichen Distanz der maximalen Konzentration der O-Radikale aller charakteristischen Punkte	94
4.15	Vergleich der geschätzten $\sigma_{d,j}$ und der tatsächlichen Distanz der maximalen Konzentration der CH-Radikale aller charakteristischen Punkte	95
5.1	Normierte, molare Brennstoffzusammensetzung der Experimente, die zur Optimierung und Validierung verwendet werden	101
5.2	Globaler Sensitivitätskoeffizienten der optimierten Reaktionen vor und nach der Optimierung (inkl. Flammen)	103
5.3	Vergleich der Optimierungsläufe der optimierten Modelle inkl. der Flammen mit der Fitness der etablierten Modelle	104
5.4	Vergleich von Messungen der laminaren Brenngeschwindigkeit [3] und numerischen laminaren Flammgeschwindigkeit von Flamme 1	108
5.5	Vergleich von Messungen der laminaren Brenngeschwindigkeit [3] und numerischen laminaren Flammgeschwindigkeit von Flamme 2	108
5.6	Vergleich von Messungen der laminaren Brenngeschwindigkeit [3] und der verschiedenen Lösungen der numerischen laminaren Flammgeschwindigkeit von Flamme 2	109
5.7	Vergleich von Messungen der laminaren Flammgeschwindigkeit [32] und numerischen laminaren Flammgeschwindigkeit von Flamme 3	109
5.8	Vergleich von Messungen der laminaren Flammgeschwindigkeit [33] und numerischen laminaren Flammgeschwindigkeit von Flamme 4	110
5.9	Vergleich von Messungen der laminaren Flammgeschwindigkeit [33] und numerischen laminaren Flammgeschwindigkeit von Flamme 5	110
5.10	Vergleich von Messungen der laminaren Brenngeschwindigkeit [3] und numerischen laminaren Flammgeschwindigkeit von Flamme 6	111
5.11	Vergleich von Messungen der laminaren Brenngeschwindigkeit [3] und numerischen laminaren Flammgeschwindigkeit von Flamme 7	111
5.12	Vergleich von Messungen der laminaren Brenngeschwindigkeit [3] und numerischen laminaren Flammgeschwindigkeit von Flamme 8	112

5.13	Vergleich von Messungen der laminaren Brenngeschwindigkeit [3] und numerischen laminaren Flammengeschwindigkeit von Flamme 9	112
5.14	Vergleich von Messungen der laminaren Flammengeschwindigkeit [34] und numerischen laminaren Flammengeschwindigkeit von Flamme 10	113
5.15	Vergleich von Messungen der laminaren Flammengeschwindigkeit [34] und numerischen laminaren Flammengeschwindigkeit von Flamme 11	113
5.16	Spezifische Sensitivitätskoeffizienten sensitiver Reaktionen für Flamme 1 . .	114
5.17	Spezifische Sensitivitätskoeffizienten sensitiver Reaktionen für Flamme 2 . .	114
5.18	Spezifische Sensitivitätskoeffizienten sensitiver Reaktionen für Flamme 3 . .	115
5.19	Qualitative Darstellung einer Verschiebung des Maximums bei der Addition einer quadratischen Funktion mit einer linearen Funktion zur Veranschaulichung des Einflusses der variierenden Markstein-Länge	115
5.20	Vergleich von Messungen [7] und Simulation des CH ₄ -Speziesprofils des Strömungsreaktors bei $\varphi = 0,5$	118
5.21	Vergleich von Messungen [7] und Simulation des CH ₄ -Speziesprofils des Strömungsreaktors bei $\varphi = 1,0$	119
5.22	Vergleich von Messungen [7] und Simulation des CH ₄ -Speziesprofils des Strömungsreaktors bei $\varphi = 2,0$	119
5.23	Vergleich von Messungen [7] und Simulation des C ₂ H ₆ -Speziesprofils des Strömungsreaktors bei $\varphi = 0,5$	120
5.24	Vergleich von Messungen [7] und Simulation des C ₂ H ₆ -Speziesprofils des Strömungsreaktors bei $\varphi = 1,0$	120
5.25	Vergleich von Messungen [7] und Simulation des C ₂ H ₆ -Speziesprofils des Strömungsreaktors bei $\varphi = 2,0$	121
5.26	Vergleich von Messungen [7] und Simulation des C ₂ H ₄ -Speziesprofils des Strömungsreaktors bei $\varphi = 0,5$	121
5.27	Vergleich von Messungen [7] und Simulation des C ₂ H ₄ -Speziesprofils des Strömungsreaktors bei $\varphi = 1,0$	122
5.28	Vergleich von Messungen [7] und Simulation des C ₂ H ₄ -Speziesprofils des Strömungsreaktors bei $\varphi = 2,0$	122
5.29	Vergleich von Messungen [7] und Simulation des C ₂ H ₂ -Speziesprofils des Strömungsreaktors bei $\varphi = 1,0$	123

5.30	Vergleich von Messungen [7] und Simulation des C_2H_2 -Speziesprofils des Strömungsreaktors bei $\varphi = 2,0$ inklusive $2\sigma_{d,j}$ aufgrund der Eingabeparameter des numerischen Modells	123
5.31	Spezifische Sensitivitätskoeffizienten sensitiver Reaktionen für die maximale C_2H_2 -Konzentration im Strömungsreaktor bei $\varphi = 2,0$	124
5.32	Spezifische Sensitivitätskoeffizienten sensitiver Reaktionen für die maximale C_2H_4 -Konzentration im Strömungsreaktor bei $\varphi = 0,5$	124
5.33	Spezifische Sensitivitätskoeffizienten sensitiver Reaktionen für die maximale C_2H_2 -Konzentration im Strömungsreaktor bei $\varphi = 1,0$	125
5.34	Vergleich von Messungen [3] und Simulation eines normierten CH(A)-Speziesprofils des Stoßwellenrohrs	127
5.35	Vergleich von Messungen [3] und Simulation eines normierten OH(A)-Speziesprofils des Stoßwellenrohrs	127
5.36	Spezifische Sensitivitätskoeffizienten sensitiver Reaktionen für ein CH(A)-Speziesprofils des Stoßwellenrohrs	128
5.37	Vergleich von Messungen [3] und Simulation der Zündverzugszeiten von Methan bei $p = 16$ bar und $\varphi = 1,0$	129
5.38	Vergleich von Messungen [3] und Simulation der Zündverzugszeiten von Methan bei $p = 16$ bar und $\varphi = 0,5$	130
5.39	Vergleich von Messungen [3] und Simulation der Zündverzugszeiten von Methan bei $p = 4$ bar und $\varphi = 1,0$	130
5.40	Vergleich von Messungen [3] und Simulation der Zündverzugszeiten von Methan bei $p = 4$ bar und $\varphi = 0,5$	131
5.41	Vergleich von Messungen [3] und Simulation der Zündverzugszeiten von Methan bei $p = 1$ bar und $\varphi = 1,0$	131
5.42	Vergleich von Messungen [3] und Simulation der Zündverzugszeiten von Methan bei $p = 1$ bar und $\varphi = 0,5$	132
5.43	Vergleich von Messungen [3] und Simulation der Zündverzugszeiten einer Wasserstoff-RG-Mischung bei $p = 4$ bar und $\varphi = 1,0$	132
5.44	Vergleich von Messungen [3] und Simulation der Zündverzugszeiten einer Wasserstoff-RG-Mischung bei $p = 4$ bar und $\varphi = 0,5$	133
5.45	Vergleich der Verläufe von $k_{23,low}(T)$ der verschiedenen chemisch-kinetischen Modelle der Reaktion R23 mit Vertrauensgrenzen aus [17]	134

5.46	Vergleich der Verläufe von $k_{45}(T)$ der verschiedenen chemisch-kinetischen Modelle der Reaktion R45 mit Vertrauensgrenzen aus [17]	135
5.47	Vergleich der Verläufe von $k_3(T)$ der verschiedenen chemisch-kinetischen Modelle der Reaktion R3 mit Vertrauensgrenzen aus [17]	135
5.48	Vergleich der Verläufe von $k_{54}(T)$ der verschiedenen chemisch-kinetischen Modelle der Reaktion R54 mit Vertrauensgrenzen aus [17]	136
5.49	Vergleich der Verläufe von $k_{12,low}(T)$ der verschiedenen chemisch-kinetischen Modelle der Reaktion R12 mit Vertrauensgrenzen aus [38]	137
5.50	Vergleich der numerischen laminaren Flammgeschwindigkeiten der reduzierten chemisch-kinetischen Modelle mit dem Originalmodell	140
5.51	Vergleich der numerischen H_2 -Speziesprofile in der freien laminaren Flamme der verschiedenen chemisch-kinetischen Modelle bei $\varphi = 1,0$	142
5.52	Vergleich der numerischen CO-Speziesprofile in der freien laminaren Flamme der verschiedenen chemisch-kinetischen Modelle bei $\varphi = 1,0$	143
5.53	Vergleich der numerischen CH_4 -Speziesprofile in der freien laminaren Flamme der verschiedenen chemisch-kinetischen Modelle bei $\varphi = 1,0$	143
5.54	Vergleich der numerischen C_2H_2 -Speziesprofile in der freien laminaren Flamme der verschiedenen chemisch-kinetischen Modelle bei $\varphi = 1,0$	144
5.55	Vergleich der numerischen H_2 -Speziesprofile in der freien laminaren Flamme der verschiedenen chemisch-kinetischen Modelle bei $\varphi = 2,0$	144
5.56	Vergleich der numerischen CO-Speziesprofile in der freien laminaren Flamme der verschiedenen chemisch-kinetischen Modelle bei $\varphi = 2,0$	145
5.57	Vergleich der numerischen C_2H_2 -Speziesprofile in der freien laminaren Flamme der verschiedenen chemisch-kinetischen Modelle bei $\varphi = 2,0$	145
A.1	Variation von $\Delta \ln(k(T))$ an den Temperaturen T_3' und T_3'' mit der Variationsmethode $k\mathcal{B}$	162
B.1	Ebene \mathbf{E}_{ABO} und ihr Normalenvektor \mathbf{n}_{ABO}	166
B.2	Veranschaulichung des Schnittvektors \mathbf{C}	167
B.3	Veranschaulichung des größten Anstiegs der Ebene zum Schnittvektor \mathbf{C}	168
C.1	y_2 als Funktion von x_0	171
C.2	Kumulative Verteilungsfunktion der Zufallsvariable y_2	171
C.3	Kumulative Verteilungsfunktion der Zufallsvariable y_1	172

D.1	Beispiel der Schreibweise im to-Format für Reaktionsmechanismen für eine einfache bimolekulare Reaktion	177
D.2	Beispiel der Schreibweise im to-Format für Reaktionsmechanismen für eine bimolekulare Duplikatreaktion	177
D.3	Beispiel der Schreibweise im to-Format für Reaktionsmechanismen für eine Reaktion mit Fall-off-Bereich	178
E.1	Vergleich einer stetigen Gleichverteilung zwischen $\tau = 1$ und $\tau = -1$ mit einer Normalverteilung mit $\sigma_\tau = 0,5$	179

Tabellenverzeichnis

2.1	Zustände der Fluide im Stoßwellenrohr	34
3.1	Vergleich der Eingabeparameter der Variationen k_j	45
4.1	Genauigkeit der vorhergesagten $k(T)$ des optimierten Modells im Vergleich zu den Originalwerten $k_\theta(T)$	79
4.2	Genauigkeit der vorhergesagten $k(T)$ des optimierten Modells im Vergleich zu den Originalwerten $k_\theta(T)$	88
5.1	Liste der Stoßwellenrohrversuche mit der Verdünnung V in Argon, die für die Optimierung verwendet werden; RG (molar): $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6 = 92/8$	99
5.2	Liste der Experimente des Hochtemperaturströmungsreaktors [7], die für die Optimierung verwendet werden	100
5.3	Liste der Profile der laminaren Flammgeschwindigkeiten u_1^0 und Brenngeschwindigkeiten u_1 , die für die <i>Optimierung</i> verwendet werden; RG (molar): $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6 = 92/8$	100
5.4	Liste der Profile der laminaren Brenngeschwindigkeiten u_1 , die zur <i>Modellvalidierung</i> verwendet werden; RG (molar): $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6 = 92/8$	101
5.5	Liste der Dateien [53] der optimierten chemisch-kinetischen Modelle	102
5.6	Liste der Experimente des Hochtemperaturströmungsreaktors [7], die für die Optimierung verwendet wurden	126

Nomenklatur

Lateinische Symbole

A	Matrix der Brute-Force-Sensitivitäten	(-)
A	Vektor	(-)
<i>A</i>	Vorfaktor der Arrheniusgleichung	(variabel)
<i>A_F</i>	Flammenfläche	(m ²)
B	Vektor	(-)
<i>b</i>	Temperaturrexponent der erweiterten Arrheniusgleichung	(-)
C	Vektor	(-)
<i>C</i>	Koeffizient	(-)
<i>c</i>	Konzentration	(mol m ⁻³)
<i>c_M</i>	Konzentration nicht reagierender Stoßpartner	(mol m ⁻³)
<i>c_p</i>	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck	(J kg ⁻¹ K ⁻¹)
<i>c_v</i>	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen	(J kg ⁻¹ K ⁻¹)
D	Vektor	(-)
<i>D</i>	Anzahl der charakteristischen Punkte	(-)
<i>d</i>	logarithmische Distanz zwischen charakteristischen Punkten	(-)
\bar{d}	Mittelwert der logarithmischen Distanzen zwischen charakteristischen Punkten	(-)
d	Vektor der logarithmischen Distanzen zwischen charakteristischen Punkten	(-)
<i>d'</i>	relative Distanz	(-)
E	Ebene	(-)
<i>E_A</i>	Aktivierungsenergie der Arrheniusgleichung	(J mol ⁻¹)
<i>F</i>	Fitness eines chemisch-kinetischen Modells im linearen Transformationsmodell	(-)

F'	Fitness eines chemisch-kinetischen Modells bezogen auf relative Distanzen	(-)
F_{cent}	Kollisionsverbreiterungsfaktor	(-)
F_V	kumulative Verteilungsfunktion	(-)
f_D	Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion	(-)
h	spezifische Enthalpie	(J kg ⁻¹)
k	Reaktionskoeffizient	(variabel)
\bar{k}	Mittelwert des Reaktionskoeffizienten	(variabel)
K	Flammenstreckung	(s ⁻¹)
\mathcal{L}	Markstein-Länge	(m)
\mathbf{n}	Normalenvektor	(-)
O	Origo	(Koordinaten)
P	Anzahl der normalisierten Parameter	(-)
p	Druck	(Pa)
R_m	universelle Gaskonstante	(J mol ⁻¹ K ⁻¹)
S_r	globaler Sensitivitätskoeffizient der Reaktion r	(-)
\bar{S}_r	Mittelwert des globalen Sensitivitätskoeffizienten der Reaktion r	(-)
$S_{r,j}$	spezifischer Sensitivitätskoeffizient der Reaktion r vom charakteristischen Punkt j	(-)
T	Temperatur	(K)
T^*	Temperaturkoeffizient der Troe-Formulierung	(K)
T^{**}	Temperaturkoeffizient der Troe-Formulierung	(K)
T^{***}	Temperaturkoeffizient der Troe-Formulierung	(K)
t	Zeit	(s)
$t_{1/2}$	Halbwertszeit	(s)
u	spezifische innere Energie	(J kg ⁻¹)
u_1^0	laminare Flammgeschwindigkeit	(m s ⁻¹)
u_1	laminare Brenngeschwindigkeit	(m s ⁻¹)
V	Verdünnung	(-)
w	Gewichtungsfaktor	(-)
X	Molenbruch	(-)
x	Variable	(-)
x_0	Zufallsvariable	(-)

Y	Massenbruch	(-)
y	Variable	(-)
y_1	abhängige Zufallsvariable	(-)
y_2	abhängige Zufallsvariable	(-)
Z	Vektor	(-)

Griechische Symbole

α	Relaxationsfaktor	(-)
α^*	Koeffizient der Troe-Formulierung	(-)
β	Konzentrationsverhältnis bezogen auf das Maximum	(-)
Γ	charakteristischer Punkt auf Profil der Flammgeschwindigkeit	(Koordinaten)
γ	Flammgeschwindigkeitsverhältnis bezogen auf das Maximum	(-)
η	Kollisionseffizienz	(-)
Π	charakteristischer Punkt auf Speziesprofil	(Koordinaten)
ρ	Dichte	(kg m ⁻³)
σ_d	Standardabweichung der Distanzen	(-)
σ_τ	Standardabweichung der Eingabeparameter	(-)
σ_T	Standardabweichung der Temperatur	(K)
τ	normalisierter Eingabeparameter	(-)
$\boldsymbol{\tau}$	Vektor der normalisierten Eingabeparameter	(-)
φ	Äquivalenzverhältnis	(-)

Tiefgestellte Indizes

ABO	Ebene ABO
bi	bimolekular
c	konzentrationsbezogen
e	Richtungsindex vom Maximum zum Ende
high	Hochdruckbereich
i	Nummerierung der Eingabeparameter
j	Nummerierung der charakteristischen Punkte

low	Niederdruckbereich
m	Nummerierungsvariable
max	Maximum
n	Nummerierung des Iterationsschritts
norm	normiert
QMW	quadratischer Mittelwert
r	Nummerierung der Reaktionen
red	reduziert
s	Richtungsindex vom Start zum Maximum
s	Nummerierung der Spezies
shock	Stoßwellenrohr
t	zeitbezogen
uni	unimolekular
Ziel	Zielparameter
β	Konzentrationsverhältnis bezogen auf das Maximum
γ	Flammengeschwindigkeitsverhältnis bezogen auf das Maximum
θ	Originalwert
0	Start-/Basiswert
5	Initialzustand eines Testgases hinter reflektierter Stoßwelle (Stoßwellenrohr)
–	untere Parametergrenze
+	obere Parametergrenze

Abkürzungen

CFD	Computational Fluid Dynamics
DGLS	Differenzialgleichungssystem
linTM	lineares Transformationsmodell
MKQ	Methode der kleinsten Quadrate
QMW	quadratischer Mittelwert
RG	Referenzgas (molares Verhältnis: Methan/Ethan = 92/8)

Kurzfassung

Die Minimierung des anthropogenen Wandels von Klima und Atmosphäre durch Schadstoff- und fossile CO₂-Emissionen aus Verbrennungsprozessen ist eine zentrale Herausforderung unserer Gesellschaft. Dabei sind Verbrennungsprozesse in unseren verschiedenen Energiesystemen unersetzlich wegen ihrer besonderen Eigenschaften wie das Ermöglichen hoher Leistungsdichten und Lastflexibilitäten. Ein wichtiger Schritt, um diese Herausforderung zu bewältigen, ist das Ersetzen fossiler durch alternative, regenerative Brennstoffe. Um den Betrieb von Verbrennungsmaschinen mit solchen Brennstoffen zuverlässig, sicher und mit geringen Schadstoffemissionen zu gestalten, müssen diese angepasst oder neu ausgelegt werden. Für die moderne numerische Auslegung von Verbrennungsmaschinen mit ihren komplexen Kopplungen von Strömung und Verbrennung sind hierbei akkurate chemisch-kinetische Modelle unerlässlich. Dabei ist die Vorhersagefähigkeit von experimentellen Daten durch aktuelle chemisch-kinetische Modelle zum Teil eingeschränkt und viel Forschungspotential zur Erhöhung dieser Vorhersagefähigkeit ist vorhanden.

Der Fokus dieser Arbeit ist die Erstellung von chemisch-kinetischen Modellen für die Verbrennung von biogenen Gasmischungen mittels Optimierungsverfahren aufbauend auf Daten verschiedener Grundlagenexperimente an Stoßwellenrohr, Strömungsreaktor und laminarem Brenner. In diesem Rahmen wurde das neuartige lineare Transformationsmodell entwickelt, mit dem chemisch-kinetische Prozesse analysiert und optimiert werden können. Das lineare Transformationsmodell ist im Grunde ein Gradientenapproximationsverfahren, welches Zusammenhänge zwischen Eingabe- bzw. Modellparametern und Ausgabe- bzw. Zielparametern chemisch-kinetischer Experimente und Simulationen unter Beibehaltung einer hohen Genauigkeit linearisiert. Das linearisierte System ermöglicht in Folge eine sehr effiziente Analyse und Optimierung von chemisch-kinetischen Modellen und Experimenten. Dabei wird mit dem neuen Modell ein neuer, robuster globaler Sensitivitätskoeffizient für die Analyse chemisch-kinetischer Modelle erstellt. Als herausragendes Ergebnis kann gezeigt werden, dass der numerische Aufwand dieser Optimierungsprobleme mit dem linearen Transformationsmodell gegenüber etablierten Methoden um über eine Größenordnung reduziert werden kann. Durch die Kombination der Analyse- und Optimierungsfähigkeiten des linearen Transforma-

tionsmodells kann als weitere Besonderheit eine sehr effiziente und leicht zu automatisierende Methode der rapiden Reduktion für chemisch-kinetische Modelle erstellt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit werden die neu entwickelten Methoden des linearen Transformationsmodells umfassend validiert. Durch die Anwendung der Optimierung mit einem umfangreichen experimentellen Datensatz kann ein chemisch-kinetisches Modell für die Verbrennung von Brennstoffmischungen aus Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und Methan – repräsentativ für biogene Gase – erstellt werden, welches hoch konsistent die verschiedenen experimentellen Daten wiedergeben kann. Mit dem innerhalb der Vertrauensgrenzen der Geschwindigkeitskoeffizienten optimierten Modell wird eine deutlich gesteigerte Wiedergabegenauigkeit gegenüber etablierten Modellen erreicht.

Zusätzlich wird durch die Reduzierung eines chemisch-kinetischen Modells für die Verbrennung von Ethylenglycol die Methode der rapiden Reduktion angewandt und validiert. Dabei kann unter Beibehaltung einer hohen Wiedergabegenauigkeit vorgegebener Randbedingungen der Umfang des Modells von 85 auf 29 Spezies erheblich reduziert werden. Die Reduktion ergibt somit einen signifikanten Rechenvorteil für numerische Auslegungen.

Abstract

The minimisation of anthropogenic changes of climate and atmosphere caused by pollutant and fossil-based CO₂ emissions from combustion machinery is an essential challenge for humanity. Thereby, combustion is irreplaceable in our different energy systems due to the ability to allow high power densities and load flexibilities. An important step to overcome this challenge is the replacement of fossil fuels by alternative, regenerative fuels. To assure a reliable and safe operation of combustion applications with low pollutant emissions, which are operated with these fuels, the applications need to be adapted or even newly designed. For a modern numerical design of these applications, in which flow and combustion are complexly coupled, accurate chemical kinetic models are essential. Thereby, predictability of experimental data by current state of research chemical kinetic models is partially limited and the models and their parameters are in need of substantial investigation to increase this required predictability.

The scope of this work is the creation of chemical kinetic models for the combustion of biogenic gas mixtures by an optimisation method, with data from a variety of fundamental experiments conducted with shock tubes, flow reactors and laminar burners. Within this work, a novel linear transformation model is developed, which is capable of sophisticated analysis and optimisation of chemical kinetic models and experimental data. Fundamentally, the linear transformation model is a gradient approximation method, which linearises the relation between input or model parameters and output or target parameters of chemical kinetic experiments or simulations, by keeping high accuracy. These linearities can be exploited for the creation of highly efficient and comprehensive methods of analysis and optimisation of experimental and numerical chemical kinetics. As a result, a novel and robust global sensitivity coefficient is created with this linear transformation model for the analysis of chemical kinetic models. As a highlight, it can be shown that the numerical effort of the optimisation with the linear transformation model is reduced by an order of magnitude compared to established methods. As a second highlight, the methods of analysis and optimisation can be combined to create a highly efficient and easy to automatise method of rapid reduction of chemical kinetic models.

Within this work the new methods of the linear transformation model are substantially validated. Furthermore, the optimisation method is applied to an extensive experimental set, to create a highly consistent chemical kinetic model for the combustion of fuel mixtures of hydrogen, carbon monoxide and methane—representative for biogenic fuel mixtures. The chemical kinetic model, which is optimised within the confidence intervals of its reaction rate coefficients or their model parameters, respectively, has a significantly higher predictability of experimental results compared to current, established models.

Additionally, the method of rapid reduction is successfully applied and thereby validated on a chemical kinetic model for the combustion of ethylene glycol with air. With the rapid reduction the extent of the model is significantly reduced from 85 to 29 species and from 643 to 132 reactions, by keeping a high quality of predictability for user given boundary conditions. This reduction results in a substantial decrease of computational time in the numerical design process.

1 Einleitung

Feuer, eine der ältesten Technologien der Menschheit, ist historisch einer der wichtigsten Energiewandlungsprozesse in der Entwicklung unserer Gesellschaft. Die International Energy Agency hat ermittelt, dass im Jahr 2012 über 90% des weltweiten Primärenergieverbrauchs von etwa 560 EJ durch Brennstoffe bereitgestellt werden [1]. Das rasante globale Wirtschaftswachstum wird diesen Energiehunger in Zukunft weiter erhöhen und knapper werdende fossile Brennstoffe werden künftig eine immer größere Herausforderung darstellen, diesen Energiehunger zu stillen. So faszinierend und bedeutend das Feuer für die Menschheit sein mag, ist es zusätzlich verantwortlich für erhebliche anthropogene Einflüsse auf Klima und Atmosphäre durch Treibhausgas- oder Schadstoffemissionen wie z. B. von Kohlenstoffdioxid, Ruß oder Stickoxiden.

Einen entscheidenden Beitrag zur Lösung dieser Herausforderungen können alternative, regenerative Energien wie Wind- oder Solarenergie darstellen. Doch Verbrennungsprozesse und ihre Brennstoffe sind heute und in Zukunft in einigen Bereichen der Energiewandlung unersetzlich und sind auch aus regenerativen Energiequellen wie Biomasse, Windkraft oder Solarstrahlung herstellbar. Dabei hat Biomasse als Quelle für die Brennstoffherstellung theoretisch das Potential einen Großteil des weltweiten Energiebedarfs zu decken [2]. Der immense Vorteil der Brennstoffe ist u. a. das Ermöglichen hoher Energie- und Leistungsdichten und die hochdynamische und flexible Anwendung zur Energiewandlung. Die hohen Energie- und Leistungsdichten sind wichtige Anforderungen des globalen Transports und sind insbesondere in Luft- und Raumfahrt unersetzlich. Die hohe Dynamik und Flexibilität beim Betrieb von Verbrennungsmaschinen ist wichtiger Bestandteil bei der Sicherung von Grund- und Spitzenlast bei der Stromproduktion, um Fluktuationen nicht steuerbarer Wind- oder Solarenergie auszugleichen.

Obwohl unser Energiebedarf zukünftig durch alternative Energiequellen gedeckt werden kann, bleibt das Problem der Schadstoffemissionen und neue Probleme kommen hinzu wie z. B. die Anpassung oder Neuentwicklung von Verbrennungsmaschinen für die Verwendung neuer, alternativer Brennstoffe. Um den zuverlässigen, sicheren und schadstoffarmen Betrieb zukünftiger Verbrennungsmaschinen zu garantieren, ist die numerisch gestützte Entwicklung

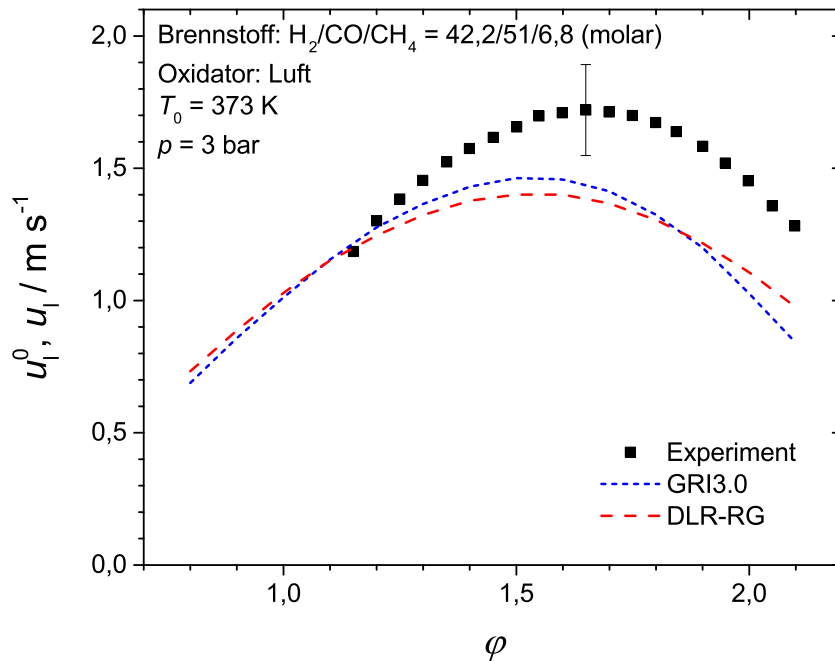


Abbildung 1.1: Vergleich zwischen numerisch bestimmten laminaren Flammgeschwindigkeiten u_1^0 und experimentell ermittelten laminaren Brenngeschwindigkeiten u_1 eines biogenen Gasgemisches [3]

dieser Maschinen ein bedeutendes Schlüsselement. Für die numerisch gestützte Auslegung mit z. B. Simulationen mit Computational Fluid Dynamics (CFD) werden genaue chemisch-kinetische Modelle benötigt, um den Verbrennungsprozess mit Wärmefreisetzung und Schadstoffbildung abbilden und verstehen zu können. Doch selbst relativ kleine, simpel erscheinende chemisch-kinetische Modelle wie z. B. für die Verbrennung von Methan oder Synthesegas haben relativ hohe Unsicherheiten bei der Bestimmung der Modellparameter und zeigen folglich z. T. begrenzte Wiedergabefähigkeiten von Verbrennungsprozessen [3–7]. Als Beispiel sind in Abbildung 1.1 laminare Flammgeschwindigkeiten u_1^0 und Brenngeschwindigkeiten u_1 eines biogenen Gasgemisches in Abhängigkeit des Äquivalenzverhältnisses φ abgebildet, die experimentell und durch numerische Simulationen mit etablierten Verbrennungsmodellen – beispielhaft mit dem GRI3.0 [8] und DLR-RG [9] – bestimmt wurden. Auch wenn laminare Flammen- und Brenngeschwindigkeit nicht vollkommen vergleichbar sind (s. Kapitel 2.1.3), ist zu erkennen, dass keines der etablierten chemisch-kinetischen Modelle in der Lage ist, die experimentellen Ergebnisse der laminaren Flammgeschwindigkeit des biogenen Gases mit hoher Genauigkeit wiederzugeben. Um die Vorhersagefähigkeit von Zielgrößen wie laminarer Flammgeschwindigkeit, Zündverzugszeiten oder ganzen Speziesprofilen der chemisch-

kinetischen Modelle zu erhöhen, müssen deren Parameter genauer bestimmt werden, die für den Verbrennungsprozess entscheidend sind. Diese Parameter sind hauptsächlich Geschwindigkeitskoeffizienten, welche essentiell sind zur Bestimmung der Auf- oder Abbauraten der verschiedenen Spezies eines Reaktionssystems durch die Elementarreaktionen.

Um die Zielgrößen bzw. Ausgabeparameter des chemisch-kinetischen Modells numerisch zu bestimmen, können durch die Gesetze der Massen-, Energie- und ggf. Impulserhaltung Differenzialgleichungssysteme (DGLS) aufgestellt und numerisch gelöst werden (vgl. Kapitel 2.2). In diesen DGLS sind hunderte oder tausende Modell- bzw. Eingabeparameter miteinander gekoppelt und die Zusammenhänge zwischen Ein- und Ausgabeparameter sind stark nicht linear. Durch die stark unterschiedlichen Zeitskalen der Ab- und Aufbauraten der verschiedenen Spezies durch die Elementarreaktionen sind diese DGLS in der Regel sehr steif, wodurch die Analyse der numerischen Modelle zusätzlich erschwert wird. Um die entscheidenden Eingabeparameter zur Bestimmung der Ausgabeparameter verschiedener Verbrennungsprozesse zu identifizieren, existieren verschiedene etablierte Analysemethoden. So werden z. B. Reaktionsflussanalysen verwendet, um wichtige Ab- und Aufbaupfade verschiedener Spezies zu identifizieren [10]. Ein weiteres wichtiges Analyseinstrument sind lokale Sensitivitätsanalysen, um Reaktionen mit starkem Einfluss auf den Verbrennungsprozess an spezifischen Orten (laminare Strömung) oder zu spezifischen Zeiten (homogene Mischung) identifizieren zu können [10].

Nachteile der lokalen Sensitivitätsanalysen sind bedingt eingeschränkte quantitative Aussagefähigkeiten zur Abhängigkeit zwischen Ein- und Ausgabeparametern mit der Beschränkung auf lokale Orte bzw. Zeitpunkte der Verbrennungsprozesse. Die Wahl der jeweiligen lokalen Koordinate erschwert die Vergleichbarkeit verschiedener Eingabeparameter, da diese jeweils an verschiedenen lokalen Orten oder Zeitpunkten sensitiv sein können. Um die Bedeutung von Eingangsparametern auf eine Vielzahl von Ausgabeparametern, z. B. eines experimentellen Sets, zu quantifizieren, können globale Sensitivitäten bestimmt werden [11, 12]. Dabei wird mittels statistischen Methoden (z. B. Bayessche Methoden) der zufälligen oder gezielten Variation von Eingabeparametern deren möglicher Einfluss auf Ziel- bzw. Ausgabeparametern untersucht. Mit den statistischen Methoden können neben den chemisch-kinetischen Modellen auch experimentelle Daten mit Hilfe dieser Modelle auf Unsicherheiten und Konsistenz untersucht werden [13, 14]. Aufgrund der nicht linearen Zusammenhänge zwischen Ein- und Ausgabeparametern, der Vielzahl der Parameter und deren komplexer Kopplung sind diese Analysemethoden von chemisch-kinetischen Modellen und Experimenten numerisch sehr aufwendig.

Sind die für die Ausgabeparameter entscheidenden Eingabeparameter bzw. Geschwindigkeitskoeffizienten bestimmt, können diese weitergehend untersucht und mit höherer Genauigkeit durch verschiedene Methoden bestimmt werden. Dabei können Geschwindigkeitskoeffizienten durch quantenchemische Rechnungen [15] oder z. T. direkt durch Experimente bestimmt werden [16]. Diese Methoden können je nach Modellier- oder Messbarkeit aber teilweise relativ großen Unsicherheiten bei der Parameterbestimmung aufweisen [17].

Eine alternative Methode ist die Optimierung chemisch-kinetischer Modelle auf Ziel- bzw. Ausgabeparameter wie experimentell ermittelte Zündverzugszeiten, laminare Flammgeschwindigkeiten oder Speziesprofile eines Verbrennungsprozesses, bei denen komplexe chemisch-kinetische Prozesse simultan verlaufen [13, 18, 19]. Für diese Optimierung chemisch-kinetischer Modelle mittels sogenannter indirekter Experimente existieren verschiedene Herangehensweisen. Aufgrund der nicht analytisch lösbaren, nicht linearen, steifen DGLS, werden hauptsächlich Response-Surface-Approximationsmethoden (z. B. [19, 20]) oder genetische Algorithmen (z. B. [21–23]) verwendet. Mit Response-Surface-Approximationsmethoden werden durch Variation der Eingabeparameter verschiedene Simulationsergebnisse von Experimenten bzw. Ausgabeparameter berechnet, welche als Stützstellen dienen, um den Zusammenhang zwischen Ein- und Ausgabeparametern mit einfachen Funktionen wie z. B. mit Polynomen näherungsweise darzustellen. Aufgrund der Vielzahl der Eingabeparameter eines Verbrennungsmodells, der Kopplung der Eingabeparameter untereinander und stark nicht linearen Zusammenhänge zwischen Ein- und Ausgabeparameter sind Response-Surface-Approximationen für die Optimierung chemisch-kinetischer Modelle sehr rechenintensiv. So benötigten Varga *et al.* [19] für die Optimierung von 30 Parametern eines Wasserstoffmodells über 10 000 Stützstellen, um ein ausreichend genaues Response-Surface zu erzeugen.

Als alternative Methode orientieren sich Genetische Algorithmen an der Evolution in der Natur. Dabei wird zunächst durch zufällige Variation eine Basis von Eingabeparametersets erzeugt. Die Parametersets werden dann mit einer Fitness bewertet (z. B. Abstand zwischen Ausgabe- und Zielparametern). Die Parametersets mit der niedrigsten Fitness (geringster Abstand zwischen Ausgabe- und Zielparametern) werden dann ausgewählt und durch zwei Hauptoperationen optimiert. Eine Operation ist der Austausch von Parametern zwischen zwei Parametersets mit niedriger Fitness, wobei neue Parametersets erstellt werden (Cross-over). Die zweite Operation ist das Erzeugen neuer Parametersets durch die zufällige Variation einzelner Parameter eines Parametersets mit niedriger Fitness (Mutation). Die durch Cross-over und Mutation entstandenen Parametersets werden dann wieder mit der Fitness bewertet. Mit dem iterativen Erzeugen und Bewerten von Parametersets wird die Fitness

iterativ optimiert. Für genetische Algorithmen gibt es eine Vielzahl verschiedener Strategien der Auswahl der Parametersets für Cross-over und Mutation sowie der Art und Menge der Cross-over- und Mutationsoperationen. Genetische Algorithmen sind sehr robust und sind z. B. besonders geeignet große Parameterräume mit nicht linearen, schwer zu analysierenden Zusammenhängen zwischen Ein- und Ausgabeparametern nach optimalen Lösungen zu durchsuchen. Durch den zufälligen Charakter der Methode neigen genetische Algorithmen bei geringer Genauigkeit relativ langsam zu konvergieren (vgl. Kapitel 4.1) und sind daher sehr rechenintensiv. Durch die hohe Rechenintensität wurden Optimierungen auf große Mengen indirekter Experimente zurzeit hauptsächlich für Wasserstoff [19, 20] oder Synthesegase [18, 24] durchgeführt.

Sind chemisch-kinetische Modelle mit genügender Vorhersagefähigkeit erstellt, können diese aus hunderten Spezies und tausenden Reaktionen bestehen. Um eine numerische Auslegung oder Optimierung von Verbrennungsmaschinen ressourcenschonend und effektiv durchführen zu können, sind effiziente, reduzierte chemisch-kinetische Modelle unabdingbar. Mit Hilfe der genannten Analysemethoden können auch Eingabeparameter bzw. Geschwindigkeitskoeffizienten identifiziert und eliminiert werden, die für bestimmte Randbedingungen wie Temperatur, Druck und Gaszusammensetzung für Verbrennungsprozesse von geringer Bedeutung sind. Mit Hilfe von Lumping-Methoden können Spezies oder Reaktionen zusammengefasst werden, wodurch deren Anzahl im chemisch-kinetischen Modell ebenfalls reduziert werden kann [25, 26]. Diese Analysemethoden können mit genannten Optimierungsmethoden gekoppelt werden, um die reduzierten Modelle in einem zweiten Schritt zu optimieren, um Änderungen der numerischen Wiedergaben von Zielgrößen aufgrund der Elimination auszugleichen (z. B. [22, 23, 27]).

Ziel dieser Arbeit ist die Erstellung eines chemisch-kinetischen Verbrennungsmodells für biogene Gasgemische, um die Wiedergabefähigkeit der Verbrennungsprozesse biogener Gase wie z. B. in Abbildung 1.1 zu steigern. Um dieses Ziel zu erreichen, werden Daten homogener Verbrennungsprozesse von Versuchen aus Stoßwellenrohr [3, 28–31], Strömungsreaktor [7] und laminaren Brennern [3, 32, 33] untersucht und verwendet. Mit Hilfe dieser Experimente wird ein chemisch-kinetisches Verbrennungsmodell optimiert, um die Modellparameter zu konkretisieren. Die Validierungsdaten des Verbrennungsmodells werden durch weitere laminare Brenngeschwindigkeiten ergänzt, die vor dieser Arbeit experimentell mit der Flammenkegelmethode am DLR-Institut für Verbrennungstechnik ermittelt wurden [3]. Zusätzlich werden die Validierungsdaten durch experimentell ermittelte Profile laminarer Flammengeschwindigkeiten ergänzt, die der Literatur entnommen wurden [34].

Mit der Untersuchung und Modellierung der chemisch-kinetischen Prozesse konnten innerhalb dieser Arbeit neue, effiziente Methoden zur Analyse und Optimierung numerischer und experimenteller chemisch-kinetischer Prozesse entwickelt werden. Die entstandenen Methoden basieren auf dem linearen Transformationsmodell (linTM) – ein innerhalb dieses Disserationsprojekts neu entwickeltes Approximationsverfahren, mit welchem zum einen die Eingabeparameter bzw. stark gekoppelten Arrhenius-Parameter reparametrisiert und entkoppelter dargestellt werden [35]. Zum anderen können Zusammenhänge zwischen Ein- und Ausgabeparametern von Verbrennungsprozessen stark vereinfacht linear, aber sehr genau dargestellt werden. Die Ausgabeparameter sind hierbei Spezies-Zeit-Profile homogener Verbrennungen und Profile laminarer Flammgeschwindigkeiten. Mit dem linTM werden neue Methoden der quantitativen globalen Sensitivitätsanalyse, Optimierung und Reduktion von chemisch-kinetischen Modellen sowie der Fehleranalyse experimenteller Daten entwickelt. Die neu entwickelten Methoden übertreffen dabei bisherige, vergleichbare Methoden in der Leistungsfähigkeit z. T. deutlich. So kann z. B. gezeigt werden, dass der numerische Aufwand der neuen Optimierungsmethode gegenüber etablierten Methoden um mindestens eine Größenordnung reduziert werden kann. Folglich kann die Dauer des Optimierungsprozess der etablierten Methoden von mehreren Tagen, Wochen oder sogar Monaten auf einen Bruchteil reduziert werden, wodurch deutlich effektivere Optimierungen von komplexeren Verbrennungsmodellen auf indirekte Experimente ermöglicht werden. Durch die gemeinsame Basis der Methoden – Analyse, Optimierung, Reduktion – kann ein neues Ökosystem der chemischen Kinetik erstellt werden, in welchem die verschiedenen Methoden sich gegenseitig ergänzen und unterstützen.

Die Methoden werden innerhalb dieser Arbeit erläutert, validiert und mit realen Daten angewandt. Durch Analyse und Optimierung eines Verbrennungsmodells für die Verbrennung von Mischungen aus Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und Methan mit Hilfe der experimentellen Daten konnten eine Reihe verschiedener Geschwindigkeitskoeffizienten untersucht und optimiert werden. Als Bestätigung der bestimmten Geschwindigkeitskoeffizienten können mit dem neuen Verbrennungsmodell experimentelle Daten deutlich verbessert wiedergegeben werden. Die Kombination der Analyse- und Optimierungsmethode des linTM führt zur Entwicklung der Methode der rapiden Reduktion innerhalb dieser Arbeit. Die neue, leicht zu implementierende Methode ist dabei numerisch sehr effizient und ermöglicht einen hohen Automatisierungsgrad. Mit der rapiden Reduktion wird ein chemisch-kinetische Modell beispielhaft für die Verbrennung von Ethylenglycol reduziert, um effiziente numerische Auslegungen von z. B. Biomasse-Vergasungsreaktoren mit CFD-Simulationen zu ermöglichen.

2 Grundlagen chemisch-kinetischer Prozesse

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung chemisch-kinetischer Modelle für die Verbrennung biogener Gase mit der Folge der Neu- bzw. Weiterentwicklung verschiedener Methoden zur Analyse und Optimierung chemisch-kinetischer Prozesse. Verbrennungsprozesse in z. B. Gasturbinen oder Verbrennungsmotoren verlaufen zumeist unter turbulenten Bedingungen. Diese Prozesse können durch die Kopplung von Turbulenz- und chemisch-kinetischen Verbrennungsmodellen numerisch berechnet werden. Die Überlagerung von Turbulenz und Reaktionskinetik macht jedoch eine Modellentwicklung chemisch-kinetischer Modelle durch diese Verbrennungsprozesse nahezu unmöglich. Um komplexe Strömungsmechanik des Verbrennungsprozesses von der Reaktionskinetik zu entkoppeln und die chemisch-kinetischen Modelle zu entwickeln, werden daher in der Praxis verschiedene Grundlagenexperimente homogener Mischungen oder laminarer Strömungen untersucht.

Innerhalb dieser Arbeit werden Daten dreier Typen dieser Grundlagenexperimente (Stoßwellenrohr, Strömungsreaktor und laminare Brenner) genauer betrachtet, die die Basis für die Modellentwicklung bilden. Zum besseren Verständnis dieser chemisch-kinetisch bestimmten Prozesse, die modelliert werden sollen, werden zunächst wichtige Grundlagen der Experimente und deren numerischen Modellierung erläutert.

2.1 Verwendete chemisch-kinetische Grundlagenexperimente

Innerhalb dieser Arbeit werden zuvor ermittelte Daten dreier Typen von Grundlagenexperimenten verwendet, welche zum Großteil am DLR-Institut für Verbrennungstechnik durchgeführt wurden. Eines dieser Experimente ist der Hochtemperaturströmungsreaktor [7], bei welchem mit Hilfe der Massenspektrometrie Reaktionsverläufe reaktiver Strömungen detailliert untersucht werden können. Weiterhin werden Messungen des globalen Verbrennungs-

parameters der Zündverzugszeit mittels Stoßwellenrohren untersucht [3, 28–31]. Der dritte betrachtete Typ von Experimenten ist die Messung der laminaren Brenn- und Flammgeschwindigkeit [3, 32–34].

2.1.1 Bestimmung von Speziesprofilen im Hochtemperaturströmungsreaktor

Strömungsreaktoren sind ein wichtiges Instrument bei der Untersuchung chemisch-kinetischer Prozesse. Das Hauptelement des Strömungsreaktors ist ein beheiztes Strömungsrohr. Am Einlass des Strömungsrohrs wird ein Brennstoff-Oxidator-Gemisch zugeführt, welches dann im Strömungsrohr auf eine bestimmte Temperatur aufgeheizt wird. Das Brennstoff-Oxidator-Gemisch ist in der Regel stark verdünnt, so dass zum einen keine selbsterhaltende Verbrennungsreaktion stattfinden kann [7]. Zum anderen sind durch die starke Verdünnung Konzentrationsgradienten klein, so dass Diffusionsprozesse vernachlässigt werden können, wodurch die numerische Simulation dieser Experimente vereinfacht wird. Durch hohe Temperaturen im Strömungsrohr werden Aktivierungsenergien des Brennstoff-Oxidator-Gemisches erreicht, sodass Reaktionen stattfinden und Brennstoff und Oxidator abgebaut werden. Am Auslass des Strömungsrohrs kann dann mit verschiedenen Methoden die Gaszusammensetzung ermittelt werden, um Informationen über die Geschwindigkeit des Ab- und Aufbaus der Hauptspezies und der Bildung von Zwischenspezies zu erlangen.

Die in dieser Arbeit betrachteten Ergebnisse von Strömungsreaktoren wurden am DLR-Institut für Verbrennungstechnik ermittelt [7]. Bei diesem Hochtemperaturströmungsreaktor wird durch kontinuierliches Heizen oder Abkühlen eines konstanten Brennstoff-Oxidator-Massenstroms die Geschwindigkeit der Reaktionen und Strömung verändert, so dass die Zusammensetzung des Abgases am Auslass kontinuierlich gesteuert bzw. variiert wird. Die Probenentnahme am Auslass des Strömungsreaktors erfolgt in-situ mit der Molekularstrahl-Massenspektrometrie (MBMS). Bei der MBMS werden die Reaktionen der entnommenen Probe bzw. des Gasgemisches unterbrochen und die Zusammensetzung in einem Massenspektrometer ermittelt (s. z. B. [10]). Bei dem Hochtemperaturströmungsreaktor des DLR-Instituts für Verbrennungstechnik wird die Unterbrechung der Reaktionen durch die Probenentnahme mittels einer Düse erreicht, über die das Gasgemisch in kurzer Zeit in einen starken Unterdruck expandiert wird, wodurch die Anzahl der Stöße der Moleküle untereinander stark reduziert wird und Reaktionen unterbrochen werden. Die entnommene Probe wird dann mittels Elektronenionisation ionisiert und in einem Time-of-Flight-Spektrometer wird die Zusammensetzung ermittelt. Der detaillierte Aufbau des Experiments kann der Literatur

entnommen werden [7].

Der Hochtemperaturströmungsreaktor wurde umfangreich charakterisiert und Temperaturprofile für die Simulation von verschiedenen Strömungsrrohrtemperaturen abgeleitet und skaliert [7]. Die Unsicherheiten der Strömungsrrohrtemperatur wurden dabei mit 20 K geschätzt. Die Unsicherheiten der Ermittlung der Molenbrüche der Gaszusammensetzung wurden auf 20% geschätzt. Die Simulation des Experiments wird mit folgenden Vereinfachungen durchgeführt:

- Vernachlässigung Diffusion (axial und radial)
- Annahme eines skalierten Temperaturprofils
- Vernachlässigung von Wärmefreisetzungen bzw. Temperaturanstieg durch Reaktion
- Vernachlässigung von Oberflächenreaktionen

2.1.2 Bestimmung der Zündverzugszeit im Stoßwellenrohr

Mit Hilfe von Stoßwellen können Fluide in kurzer Zeit im Bereich von Nanosekunden stark erhitzt werden. Dieser Effekt wird z. B. in Stoßwellenrohren genutzt, um Brennstoff-Oxidator-Mischungen schnell, homogen zu erhitzen bzw. zu initialisieren, damit eine Zündung im System hervorgerufen werden kann und die Reaktionskinetik untersucht werden kann. Dabei existieren verschiedene Messmethoden und Stoßwellenrohrkonfigurationen, um Zustandsgrößen oder Speziesprofile zu ermitteln. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Experimenten wurden neben Druck zusätzlich die Emissionen der angeregten OH(A)- und CH(A)-Teilchen gemessen.

Stoßwellenrohre sind abgeschlossene Systeme und bestehen aus einem Treibrohr und einem Laufrohr. Zu Beginn eines Versuchs befindet sich im Treibrohr das Treibgas und im Laufrohr das Testgas. Der Druck des Treibgases ist höher als der des Testgases. Treib- und Laufrohr sind durch eine Membran getrennt. Durch das Bersten der Membran breitet sich eine Stoßwelle im Laufrohr aus, erhitzt und verdichtet das Testgas. Am Ende des Laufrohres wird die Stoßwelle reflektiert und erhitzt und verdichtet ein weiteres Mal das Testgas. Das Ziel der Aufheizung ist das Überschreiten der Selbstzündtemperatur des Testgases, um einen Reaktionsprozess auszulösen und untersuchen zu können. Zur Beschreibung der Zustände im Stoßwellenrohr hat sich die Notation in Tabelle 2.1 etabliert.

Nachdem das Testgas durch die reflektierte Stoßwelle initialisiert wird, verändern sich mit der Reaktion die Zusammensetzung, Temperatur und Druck des Testgases. Das gesamte

Tabelle 2.1: Zustände der Fluide im Stoßwellenrohr

Zustand	Beschreibung
1	Ausgangszustand des Testgases
2	Zustand hinter einfallender Stoßwelle
3	Zustand des Treibgases zwischen Kontaktfläche und Expansionsfächer
4	Ausgangszustand des Treibgases
5	Zustand hinter reflektierter Stoßfront (Initialzustand des Testgases)
6	Zustand hinter reflektiertem Expansionsfächer

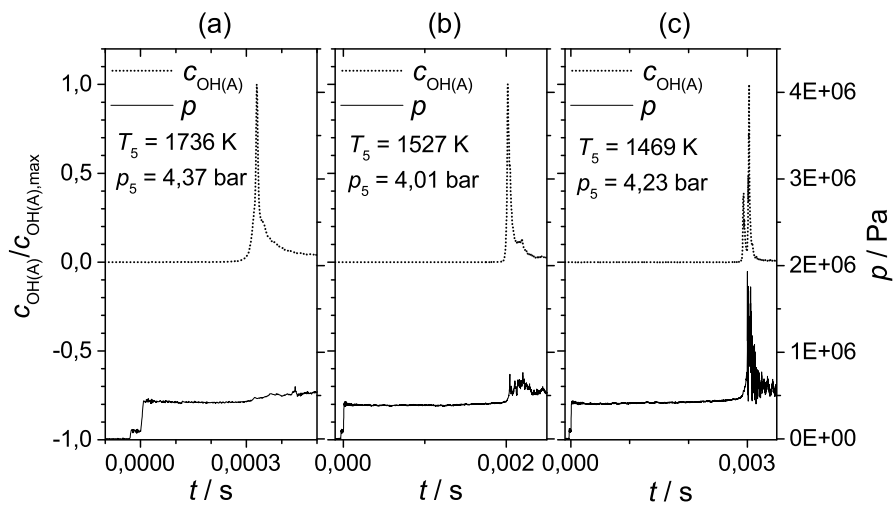


Abbildung 2.1: Emission und Druck von Stoßwellenrohrversuchen mit (a) geringem, (b) mittlerem und (c) starkem Druckanstieg während der Reaktion [35]

Stoßwellenrohr ist zwar ein abgeschlossenes System konstanten Volumens, doch die Systemgrenze des Testgases ist die variable Kontaktfläche zwischen Treib- und Testgas. Je nach Richtung und Betrag der Geschwindigkeit des Treibgases in Zustand 3 kann somit nach der Initialisierung des Testgases eine weitere Komprimierung oder Expansion des Testgases stattfinden. Die Komprimierung oder Expansion kann mit Druckaufnehmern im Laufrohr gemessen werden. Durch die Wärmefreisetzung bzw. den Temperaturanstieg bei der Zündung des Testgases wird der Druck ebenfalls erhöht und eine Deflagrationswelle breitet sich aus. Je nach Initialisierungstemperatur T_5 und -druck p_5 sowie Zusammensetzung von Brennstoff, Oxidator und Verdünnung können während des Zündprozesses geringe, mittlere oder starke Druckanstiege aufgezeichnet werden (Abbildung 2.1). Bei mittleren und starken Druckanstiegen wird das Fluid stark durch gaskinetische Effekte wie zum Beispiel Reflektionen der Deflagrationswellen beeinflusst. Diese Effekte sind kaum zu modellieren und können den

Reaktionsverlauf stark beeinflussen, wie der Nachlauf der OH(A)-Konzentration in Abbildung 2.1 (b) und (c) verdeutlicht.

Für die Optimierung des chemisch-kinetischen Modells in Kapitel 5.1 werden experimentell ermittelte Zeitpunkte des Konzentrationsverläufe der OH(A)- und CH(A)-Emissionen verwendet. Die experimentelle Ungenauigkeit zeitlicher Messwerte in Stoßwellenrohren wird allgemein zwischen etwa 10% und 30% angegeben [36–38]. Folgend sind die Hauptfehlerquellen der Experimente aufgelistet, wobei die Bestimmung der Temperatur T_5 mit einer Unsicherheit von etwa 10 K den größten Einfluss auf den Messfehler hat [36–38]:

- Bestimmung der Temperatur T_5
- Bestimmung des Drucks p_5 sowie die Messung des Druckprofils während des Beobachtungszeitraums
- Vernachlässigung von gaskinetischen Strömungseffekten
- Vernachlässigung von Grenzschichteffekten der Strömung
- Vernachlässigung von Oberflächenreaktionen

Dabei steigt die Unsicherheit bei der Bestimmung der Temperatur T_5 mit zunehmenden Druck [39]. Die Unsicherheit durch gaskinetische Strömungseffekte steigt mit größer werdender Zündverzugszeit [37].

Details zum detaillierten experimentellen Aufbau der Stoßwellenrohrexperimente am DLR-Institut für Verbrennungstechnik können der Literatur entnommen werden [3, 28–31].

2.1.3 Bestimmung der laminaren Flammengeschwindigkeit

Untersuchungen laminarer Flammen gehören zu zentralen Grundlagenexperimenten zur Analyse chemisch-kinetischer Prozesse. Mit laminaren Flammen können hierbei z. B. globale Parameter verschiedener Brennstoffe wie laminare Flammengeschwindigkeiten bestimmt werden. Die laminare Flammengeschwindigkeit u_1^0 ist die theoretische Strömungsgeschwindigkeit einer vorgemischten Brennstoff-Oxidator-Mischung u_u , bei der sich bei einem homogenen Anströmungsfeld (radial) bei der Verbrennung eine stationäre, laminare Flammenfront (Reaktionszone) ausbildet (Abbildung 2.2).

Aber in der technischen Umsetzung ist die Erzeugung einer solchen perfekt homogenen, ungestörten, reaktiven Strömung nahezu unmöglich. Bei den Daten der in dieser Arbeit

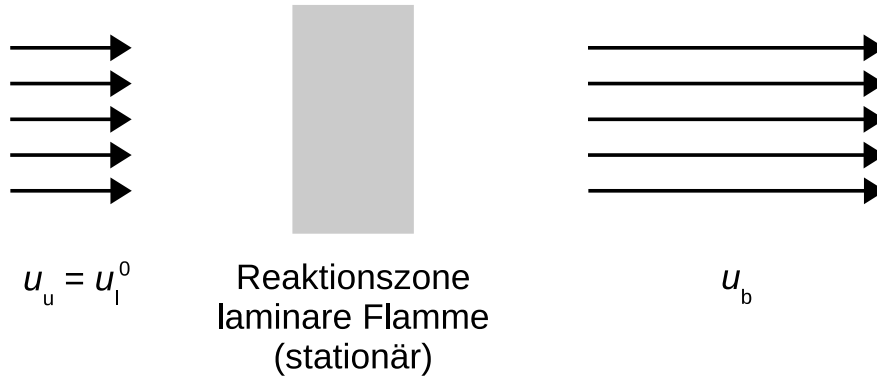


Abbildung 2.2: Stationäre, laminare Flamme bei homogener Anströmung

verwendeten Experimente werden Kegelflammen [3], sphärischen Flammen [33, 34] und flache Flammen in Stauströmungen [32] betrachtet, deren Strömungsfelder Krümmungen und Dehnungen bzw. Stauchungen unterliegen, die zu einer Flammenstreckung führen. Durch diese Flammenstreckung verändert sich der Wärme- und Stofftransport zwischen Vorwärm- und Reaktionszone der Flamme. Folglich verändern sich die Flammenstruktur und die Strömungsgeschwindigkeit der Flammenfront. Diese veränderte Strömungsgeschwindigkeit wird als laminare Brenngeschwindigkeit u_1 bezeichnet. Markstein [40] hat einen Zusammenhang zwischen laminarer Flammen- und Brenngeschwindigkeit postuliert:

$$u_1 = u_1^0 - \mathcal{L}K. \quad (2.1)$$

Dabei ist \mathcal{L} die Markstein-Länge, die den Zusammenhang zwischen Flammen-, Brenngeschwindigkeit und charakteristischer Flammenstreckung definiert K . Die charakteristische Flammenstreckung K ist mit der Flammenfläche A_F und deren Änderung über die Länge entlang der Strömung bzw. Zeit t definiert:

$$K = \frac{1}{A_F} \frac{dA_F}{dt}. \quad (2.2)$$

Die Markstein-Länge kann bei Flachflammen und sphärischen Flammen durch die Messung der Brenngeschwindigkeit für verschiedene Flammenstreckungen experimentell ermittelt werden (z. B. [32, 33, 41]). Folglich können für diese flachen und sphärischen Flammen [32–34] über Gleichung (2.1) laminare Flammengeschwindigkeiten ermittelt werden. Bei den Kegelflammen wird hingegen lediglich die Brenngeschwindigkeit bestimmt. Zwar existieren analytische Ansätze, um die Markstein-Längen für verschiedene Gasgemische und

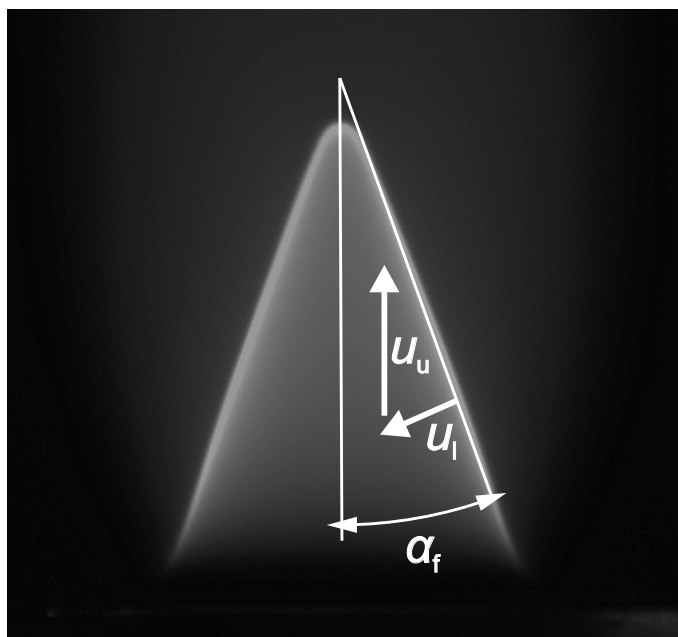


Abbildung 2.3: Bestimmung der laminaren Flammgeschwindigkeit mit der Kegelmethode

Randbedingungen zu approximieren (z. B. [42, 43]), aber durch die Strömungsstruktur der Flamme des Kegelbrenners ist eine Korrektur der Flammgeschwindigkeit herausfordernd und wurde nicht durchgeführt [3]. So ist zum einen die Krümmung des Flammenkegels durch die Änderung des Radius mit der Höhe nicht konstant, zum anderen findet zusätzlich eine Umlenkung der Einströmung des unverbrannten Gases u_u zur Strömung der Flammenfront statt (Abbildung 2.3). Bei vorangegangenen Untersuchungen auf Basis von Messergebnissen von Halter *et al.* [41] wurden die Abweichungen zwischen laminaren Flammen- und Brenngeschwindigkeiten der in dieser Arbeit betrachteten Experimente der Flammenkegelmethode auf bis zu 10% geschätzt [3].

2.2 Chemisch-kinetische Grundlagen der numerischen Modellierung von Verbrennungsprozessen

Anhand der numerischen Grundlagen zur Berechnung *homogener Verbrennungsprozesse* sollen wichtige Modellgrößen und Zusammenhänge erläutert werden. Die Modellierung laminarer, reaktiver Strömungen kann der Literatur entnommen werden [10, 44]. Zur Simulation der in Kapitel 2.1 beschriebenen Experimente wird die freie Software Cantera [45] verwendet. Dabei löst Cantera das Differenzialgleichungssystem (DGLS), welches aus der entsprechen-

den Erhaltungsgleichung für innere Energie (2.3) oder Enthalpie (2.4) und den chemischen Zeitgesetzen (2.5) der verschiedenen Spezies gebildet wird:

$$\frac{du}{dt} = \frac{d\left(\sum_{s=1}^S (Y_s u_s)\right)}{dt} = \sum_{s=1}^S (Y_s c_{V,s}) \frac{dT}{dt} + \sum_{s=1}^S \left(u_s \frac{dY_s}{dt}\right) = 0, \quad (2.3)$$

$$\frac{dh}{dt} = \frac{d\left(\sum_{s=1}^S (Y_s h_s)\right)}{dt} = \sum_{s=1}^S (Y_s c_{p,s}) \frac{dT}{dt} + \sum_{s=1}^S \left(h_s \frac{dY_s}{dt}\right) = 0, \quad (2.4)$$

$$\frac{dY_s}{dt} = \frac{M_s}{\rho} \frac{dc_s}{dt} = \frac{M_s}{\rho} \sum_{r=1}^R \left((\nu''_{r,s} - \nu'_{r,s}) k_{r,f} \prod_{s=1}^S c_s^{\nu'_{r,s}} - (\nu''_{r,s} - \nu'_{r,s}) k_{r,r} \prod_{s=1}^S c_s^{\nu''_{r,s}} \right). \quad (2.5)$$

Durch das chemische Zeitgesetz wird dabei die Elementerhaltung bzw. Massenerhaltung berücksichtigt. Durch die Energieerhaltung bleiben die spezifische innere Energie u oder spezifische Enthalpie h mit der Zeit t konstant. u oder h werden durch die Massenbrüche Y_s und spezifische innere Energie u_s oder spezifische Enthalpie h_s der S verschiedenen Spezies s gebildet. Die weiteren Größen in den Erhaltungsgleichungen (2.3) und (2.4) sind die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen c_V oder konstantem Druck c_p , die Temperatur T , die Dichte ρ , die Molekülmassen M sowie die Konzentrationen c . Das chemische Zeitgesetz der jeweiligen Konzentration der Spezies s in Gleichung (2.5) wird durch R verschiedene Reaktionen r gebildet. Hierbei ist k der Geschwindigkeitskoeffizient. Die Indizes f und r stehen für die Vor- und Rückreaktion (aus dem Englischen „forward“ und „reverse“). $\nu'_{r,s}$ ist der Stöchiometriekoeffizient der Spezies s der Eduktseite der Reaktion r . $\nu''_{r,s}$ ist der entsprechende Stöchiometriekoeffizient der Produktseite der Reaktion.

Um das DGLS zu lösen müssen zum einen die Randbedingungen wie Temperatur, Druck und Zusammensetzung der Mischung vorgegeben werden. Ggf. müssen auch Temperatur- oder Druckprofile für die Simulation vorgegeben werden. Die in Cantera implementierten, homogenen Reaktormodelle können den zeitlichen Verlauf adiabatischer, reaktiver Mischungen bei konstantem Volumen oder Druck bestimmen. Zurzeit können dadurch bei Canteras homogenen Reaktormodellen keine Temperaturprofile oder Druckprofile direkt vorgegeben werden. Zur Simulation der Strömungsreaktorexperimente mit Temperaturprofil wird daher bei dieser Arbeit die Energiegleichung nicht gelöst, so dass die Temperatur bei jedem Rechenschritt zunächst konstant bleibt und die Temperatur in der Simulation manuell angepasst wird, sobald die Abweichung der Temperatur zum Temperaturprofil zu groß wird. Ähnlich wird bei Simulation der Stoßwellenrohrexperimente mit vorgegebenem Druckprofil verfahren. Bei diesen Simulationen wird die Energiegleichung gelöst. Sobald der Druck zu stark

vom Druckprofil abweicht, wird der Druck durch isentrope, adiabatische Verdichtung oder Entspannung nach [46] manuell angepasst.

Weiterhin muss zur Lösung des DGLS das chemisch-kinetische Verbrennungsmodell vorgegeben werden. Chemisch-kinetische Modelle bestehen aus 3 Hauptbestandteilen: dem Reaktionsmechanismus (Reaktionsschema und Parameter der Geschwindigkeitskoeffizienten), den thermodynamischen Daten (Enthalpie, Entropie, Wärmekapazität) sowie weiteren Spezieskenngrößen, um Stoff- und Wärmetransportprozesse zu modellieren. Dabei werden innerhalb dieser Arbeit nur die temperatur- und ggf. druckabhängigen Geschwindigkeitskoeffizienten k untersucht. Für die mathematische Beschreibung der Temperatur- und ggf. Druckabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten k existiert eine Vielzahl verschiedener Modelle. Die Modelle, die innerhalb dieser Arbeit untersucht werden, werden hier kurz zusammengefasst. Mehr Details zu den jeweiligen Modellen und weiterführende Modelle können tiefer gehender Literatur entnommen werden (z. B. [10, 44]).

Der temperaturabhängige Geschwindigkeitskoeffizient k einer Reaktion r wird meist mit der semi-empirischen, erweiterten Arrhenius-Gleichung angegeben:

$$k_r(T) = A_r T^{b_r} \exp\left(-\frac{E_{A,r}}{R_m T}\right). \quad (2.6)$$

Dabei sind die Arrhenius-Parameter A der Vorfaktor, b der Temperaturexponent und E_A die Aktivierungsenergie.

Für die Berechnung des Geschwindigkeitskoeffizienten der druckabhängigen Reaktionen mit Fall-off-Bereich wird die Lindemann-Form verwendet:

$$k_r(T) = k_{r,\text{high}}(T) \frac{p_{r,\text{red}}(T)}{1 + p_{r,\text{red}}(T)}. \quad (2.7)$$

Dabei ist k_{low} der Geschwindigkeitskoeffizient des Niederdruckbereichs und k_{high} der Geschwindigkeitskoeffizient des Hochdruckbereichs. Die Temperaturabhängigkeit dieser Geschwindigkeitskoeffizienten wird ebenfalls über die erweiterte Arrhenius-Gleichung (2.6) dargestellt. Zur Vereinfachung der Notation wird der reduzierte Druck p_{red} definiert:

$$p_{r,\text{red}}(T) = \frac{k_{r,\text{low}}(T) c_{r,M}}{k_{r,\text{high}}(T)}, \quad (2.8)$$

wobei c_M die Konzentration der nicht reagierenden Stoßpartner der entsprechenden Reaktion ist. Gleichung (2.7) kann durch zusätzliche Modellergänzungen erweitert werden. Eine wichtige Erweiterung ist Einführung von Stoßeffizienzen η einer Spezies s für eine jeweilige

Reaktion r . Mit Hilfe dieser Stoßeffizienzen kann die Konzentration der nicht reagierenden Stoßpartner einer entsprechenden Reaktion beschrieben und angepasst werden:

$$c_{r,M} = \sum_{s=1}^S (\eta_{r,s} c_s). \quad (2.9)$$

Untersuchungen haben gezeigt, dass die Lindemann-Form allein den Fall-off-Bereich vieler Reaktionen nicht mit genügender Genauigkeit abbildet. Für eine genauere Wiedergabe des Fall-off-Bereichs kann die Lindemann-Form in Gleichung (2.7) durch eine Funktion $f(T, p_{r,\text{red}})$ erweitert werden zu:

$$k_r(T) = k_{r,\text{high}}(T) \frac{p_{r,\text{red}}(T)}{1 + p_{r,\text{red}}(T)} f(T, p_{r,\text{red}}). \quad (2.10)$$

Eine verbreitete Beschreibung von $f(T, p_{r,\text{red}})$ ist die semi-empirische Definition der Troe-Formulierung [47] in folgenden Gleichungen:

$$\lg(f(T, p_{r,\text{red}})) = \left(1 + \left(\frac{\lg(p_{r,\text{red}}(T)) + C_1}{C_2 - C_3(\lg(p_{r,\text{red}}(T)) + C_1)} \right)^2 \right)^{-1} \lg(F_{\text{cent},r}), \quad (2.11)$$

$$C_1 = -0,4 - 0,67 \lg(F_{\text{cent},r}), \quad (2.12)$$

$$C_2 = 0,75 - 1,27 \lg(F_{\text{cent},r}), \quad (2.13)$$

$$C_3 = 0,14, \quad (2.14)$$

$$F_{\text{cent},r} = (1 - \alpha_r^*) \exp\left(\frac{-T}{T_r^{***}}\right) + \alpha_r^* \exp\left(\frac{-T}{T_r^*}\right) + \exp\left(\frac{-T_r^{**}}{T}\right). \quad (2.15)$$

Dabei sind F_{cent} , C_1 , C_2 sowie C_3 jeweils Koeffizienten der Troe-Formulierung. F_{cent} wird durch die reaktionsspezifischen Koeffizienten der Troe-Formulierung α^* , T^{***} , T^* und T^{**} beschrieben.

Weiterhin werden in dieser Arbeit chemisch aktivierte bimolekulare Reaktionen betrachtet. Die Berechnung der druckabhängigen Reaktionskoeffizienten erfolgt mit:

$$k_r(T) = k_{r,\text{low}}(T) \frac{1}{1 + p_{r,\text{red}}(T)} f(T, p_{r,\text{red}}). \quad (2.16)$$

Hierbei kann $f(T, p_{r,\text{red}})$ äquivalent zu den bereits erläuterten Reaktionen mit Fall-off-Bereich mit Gleichungen (2.11) bis (2.15) beschrieben werden.

Anhand der vereinfachten Betrachtung des isothermen, unimolekularen Abbaus über R1 bzw. des bimolekularen Abbaus über R2 einer Anfangskonzentration $c_{A,0}$ einer Spezies A soll der Zusammenhang zwischen Geschwindigkeitskoeffizient und Ausgabeparameter der Simulation erläutert werden, um wichtige Grundlagen für die Bildung des linearen Transformationsmodells im folgenden Kapitel zu bilden:



Aufgrund der isothermen Betrachtung wird die Energieerhaltung nicht gelöst und lediglich die elementaren chemischen Zeitgesetze betrachtet.

Die Zeitgesetze des unimolekularen bzw. bimolekularen Abbaus werden beschrieben durch:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A, \quad (2.17)$$

$$\frac{dc_A}{dt} = -2k_2 c_A^2. \quad (2.18)$$

Eine wichtige Kenngröße für solche Abbauprozesse ist die Halbwertszeit $t_{1/2}$, welche den Zeitpunkt angibt, bei welchem die Konzentration der Spezies zur Hälfte abgebaut ist. Durch Umstellen und Integrieren der Gleichung (2.17) bzw. (2.18) wird die analytische Lösung der Halbwertszeit der unimolekularen $t_{1/2,\text{uni}}$ bzw. bimolekularen $t_{1/2,\text{bi}}$ gebildet:

$$t_{1/2,\text{uni}} = \frac{\ln 2}{k_1}, \quad (2.19)$$

$$t_{1/2,\text{bi}} = \frac{1}{2k_2 c_{A,0}}. \quad (2.20)$$

Werden die Halbwertszeiten $t_{1/2,\text{uni,bi}}$ logarithmisch betrachtet, zeigt sich eine Proportionalität zum logarithmischen Geschwindigkeitskoeffizient:

$$\ln(t_{1/2,\text{uni/bi}}) \propto -\ln(k_{\text{uni/bi}}). \quad (2.21)$$

Die gleiche Proportionalität kann auch äquivalent für trimolekulare Elementarreaktionen gezeigt werden. Diese Proportionalität ist eine entscheidende Grundlage zur Bildung des linearen Transformationsmodells (linTM) in Kapitel 3.

Reale homogene Verbrennungsprozesse sind deutlich komplexer und müssen durch die Lösung des DGLS von Gleichungen (2.3) bzw. (2.4) und (2.5) numerisch simuliert werden. Dabei bestehen chemisch-kinetische Modelle aus hunderten oder tausenden Eingabeparametern und der Zusammenhang zwischen Ein- und Ausgabeparametern (Temperatur-, Druck-, Speziesprofile) ist stark nicht linear. Durch die starke Varianz von Geschwindigkeitskoeffizienten und Spezieskonzentrationen bilden dabei die chemischen Zeitgesetze der verschiedenen Spezies in Gleichung (2.5) meist ein steifes DGLS, welches die Lösung und Analyse der Simulation zusätzlich erschwert. Moderne numerische Löser wie in Cantera [45] implementiert sind jedoch in der Lage, die steifen DGLS mit impliziten Verfahren zu lösen. Zwar sind Größen wie Halbwertszeit oder Zündverzugszeit nicht mehr analytisch bestimmbar, aber Tendenzen können abgebildet werden und diese Tendenzen werden dann im linTM genutzt.

3 Das lineare Transformationsmodell

Das lineare Transformationsmodell (linTM) ist ein im Rahmen dieses Dissertationsprojekts neu entwickeltes Approximationsverfahren, mit welchem Zusammenhänge zwischen Modell- bzw. den Eingabeparametern und Ziel- bzw. den Ausgabeparametern der Modellsimulation stark vereinfacht werden [35]. Zum einen werden im linTM die stark gekoppelten Eingabeparameter durch Reparametrisierung entkoppelt dargestellt. Zum anderen kann im linTM die Betrachtung der Ausgangsgrößen (Speziesprofile, Profile laminarer Flammgeschwindigkeiten) so verändert werden, dass die Zusammenhänge zwischen Ein- und Ausgabeparametern nahezu linear werden. Durch die Linearisierung wird die Analyse und Optimierung von numerischen und experimentellen chemisch-kinetischen Prozessen deutlich vereinfacht. Das linTM ermöglicht dabei die Bestimmung eines robusten, quantitativen globalen Sensitivitätskoeffizienten und eine sehr effiziente Optimierung von chemisch-kinetischen Modellen mit Hilfe von indirekten Experimenten (Zündverzugszeiten, Speziesprofile, laminare Flammgeschwindigkeiten). Durch die Kopplung von Sensitivitätskoeffizient und Optimierungsverfahren können chemisch-kinetische Modelle sehr effizient reduziert werden. Durch die linearen Zusammenhänge im linTM können Experimente numerisch unterstützt analysiert werden und neue Möglichkeiten zur Bestimmung physikalischer Größen der Experimente werden eröffnet.

3.1 Definition der Eingabeparameter chemisch-kinetischer Modelle

Die Geschwindigkeitskoeffizienten k eines Reaktionsmodells bzw. die jeweiligen drei Arrhenius-Parameter A , b und E_A bilden bestimmende Eingangsgrößen des DGLS zur Bestimmung der Ausgangsgrößen chemisch-kinetischer Experimente und deren Simulation (vgl. Kapitel 2.2). Zur Beschreibung der Vertrauens- bzw. Variationsgrenzen eines Geschwindigkeitskoeffizienten k der Reaktion r werden aus verschiedenen Gründen die logarithmischen

Differenzen $\Delta \ln(k(T))$ zu einem Basiswert mit Index 0 betrachtet:

$$\Delta \ln(k_r(T)) = \ln \left(\frac{k_r(T)}{k_{r,0}(T)} \right) = \Delta \ln(A_r) + \Delta b_r \ln(T) - \frac{\Delta E_{A,r}}{R_m T}. \quad (3.1)$$

Ein Hauptgrund ist, dass die Arrhenius-Parameter bei einer direkten experimentellen Messung mittels einer Regression der Messwerte ermittelt werden. Um die Regressionsfunktion analytisch zu ermitteln, muss die Arrhenius-Gleichung (2.6) transformiert werden zu:

$$\ln(k_r(T)) = \ln(A_r) + b_r \ln(T) - \frac{E_{A,r}}{R_m T}, \quad (3.2)$$

wobei die statistischen Unsicherheiten des Geschwindigkeitskoeffizienten logarithmische Differenzen zum Geschwindigkeitskoeffizienten sind [48]. Ein weiterer Grund ist, dass bestimmte Zeitskalen wie zum Beispiel die Halbwertszeit (vgl. Kapitel 2.2) proportional zum Logarithmus von k wie in Gleichung (2.21) sind. Zusätzlich kann k nicht negativ werden, womit k bei der unteren Grenze durch 0 beschränkt ist, wohingegen die obere Grenze theoretisch nicht beschränkt ist. Diese Asymmetrie der Grenzen wird durch die logarithmische Differenz aufgehoben.

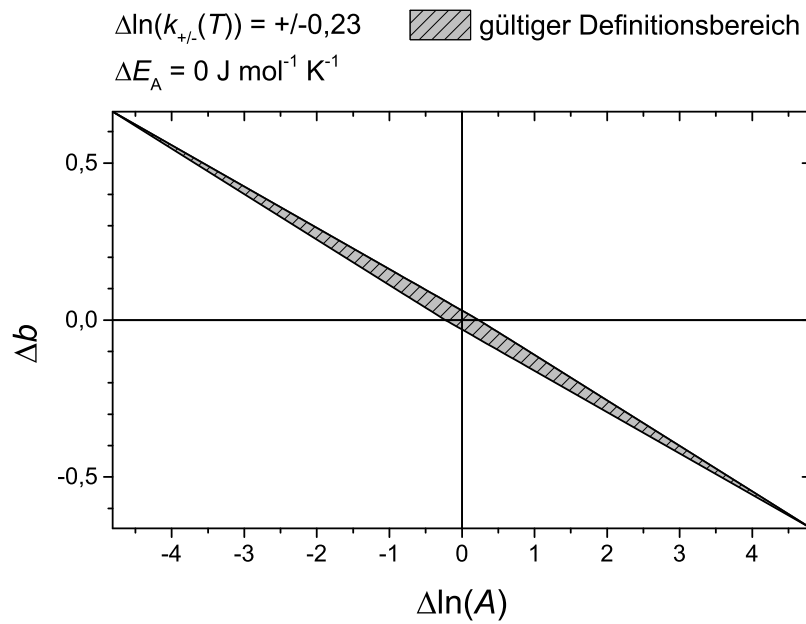
Das direkte Verwenden der Arrhenius-Parameter A , b und E_A als Eingabeparameter des Systems ist nachteilig, was beispielhaft an Reaktion $\text{O} + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{CH}_3$ mit einem Geschwindigkeitskoeffizienten k_0 aus dem chemisch-kinetischen Modell GRI3.0 [8] erläutert werden soll. Die obere Vertrauensgrenze $\Delta \ln(k_{0,+}(T))$ und die untere Vertrauensgrenze $\Delta \ln(k_{0,-}(T))$ seien +0,23 und -0,23 im Temperaturintervall zwischen 1000 K und 2000 K. In diesem Beispiel werden vier Variationen von $k_0(T)$ untersucht (Tabelle 3.1). Der Hauptnachteil eines direkten Verwendens der Arrhenius-Parameter ist die hohe Abhängigkeit der Arrhenius-Parameter und ihrer Vertrauensintervalle untereinander (Abbildung 3.1). Die Bedeutung von Abbildung 3.1 soll mit k_1 und k_2 genauer erläutert werden (Abbildung 3.2). Bei $k_{r,1}$ variiert lediglich $b_{r,1}$, die anderen beiden Parameter sind konstant geblieben, so dass $k_{r,1}$ außerhalb des Vertrauensintervalls von $k_{r,0}$ liegt. Die Variation von $b_{r,2}$ ist größer als von $b_{r,1}$, aber $A_{r,2}$ ist so angepasst, dass $k_{r,2}$ innerhalb des Vertrauensintervalls liegt.

Um dieses Problem der starken Abhängigkeit zu umgehen, bilden im linearen Transformationsmodell logarithmische Differenzen von k_r bei den verschiedenen Temperaturen T_1 , T_2 und T_3 die Variations- bzw. Eingabeparameter:

$$\Delta \ln(k_r(T_{r,m})) = \ln \left(\frac{k_r(T_{r,m})}{k_{r,0}(T_{r,m})} \right) \quad m = 1, 2, 3. \quad (3.3)$$

Tabelle 3.1: Vergleich der Eingabeparameter der Variationen k_j

Eingabeparameter	$j = 1$	$j = 2$	$j = 3$	$j = 4$
$\Delta \ln(A_r)$	0	-1,2	-63,79	1,83
$\Delta b_{r,\text{rel}}$	0,03	0,10	5,15	-0,14
$\Delta E_{A,r,\text{rel}}$	0	0	-2,47	0,09
$\Delta \ln(k(T_1 = 1000\text{K}))$	0,31	-0,17	0,23	-0,02
$\Delta \ln(k(T_2 = 2000\text{K}))$	0,34	-0,06	0,23	0,04
$\Delta \ln(k(T_3 = 1386\text{K}))$	0,33	-0,12	-0,23	0,03


 Abbildung 3.1: Gültiger Definitionsbereich der Eingabeparameter bzw. Arrhenius-Parameter $\Delta \ln(A)$ und Δb

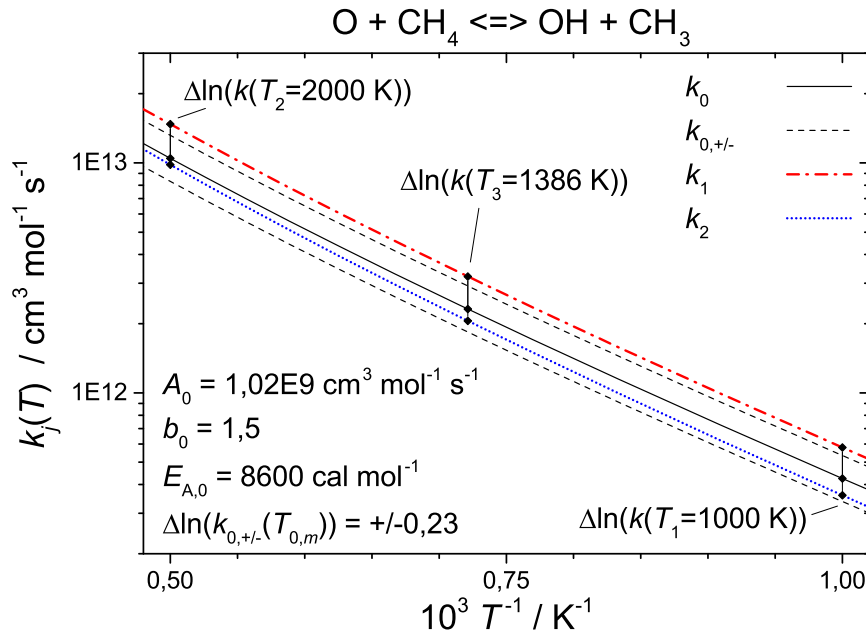


Abbildung 3.2: Verlauf des Geschwindigkeitskoeffizienten k_0 und dessen Vertrauensintervall sowie dessen Variationen k_1 und k_2

Mit diesen Variationsparametern werden dann erst in einem zweiten Schritt die drei Arrhenius-Parameter des Geschwindigkeitskoeffizienten bestimmt (Variationsmethode $k3$). Abbildung 3.3 verdeutlicht die starke Entkopplung der Eingabeparameter durch Variationsmethode $k3$. Bei der Verwendung der Variationsmethode $k3$ kann die Wahl der Temperatur T_3 weiter eingeschränkt werden, um die Entkopplung der Parameter untereinander zu erhöhen (s. Anhang A).

In Abbildung 3.4 ist der variierte Geschwindigkeitskoeffizient $k_{r,3}$ abgebildet. $k_{r,3}$ wurde bei drei verschiedenen Temperaturen innerhalb des Vertrauensintervalls von $k_{r,0}$ verschoben. Die relative Veränderung von $E_{A,0}$ hin zu $E_{A,3}$ beträgt -247% (s. Tabelle 3.1). Ist das Vertrauensintervall der Aktivierungsenergie bekannt, kann somit eine freie Variation mit dem Modell $k3$ u. U. zu ungewollt starken Verschiebungen der Aktivierungsenergien führen. Um dies zu umgehen, wird das Variationsmodell Ek_k eingeführt. Die Aktivierungsenergie bzw. deren Abweichung zu einem Basiswert mit Index 0 wird beim Variationsmodell Ek_k direkt variiert:

$$\Delta E_{A,r} = E_{A,r} - E_{A,r,0}. \quad (3.4)$$

A und b werden dann über die Variation zweier lokaler logarithmischer Differenzen des Geschwindigkeitskoeffizienten mit Gleichung (3.3) ermittelt.

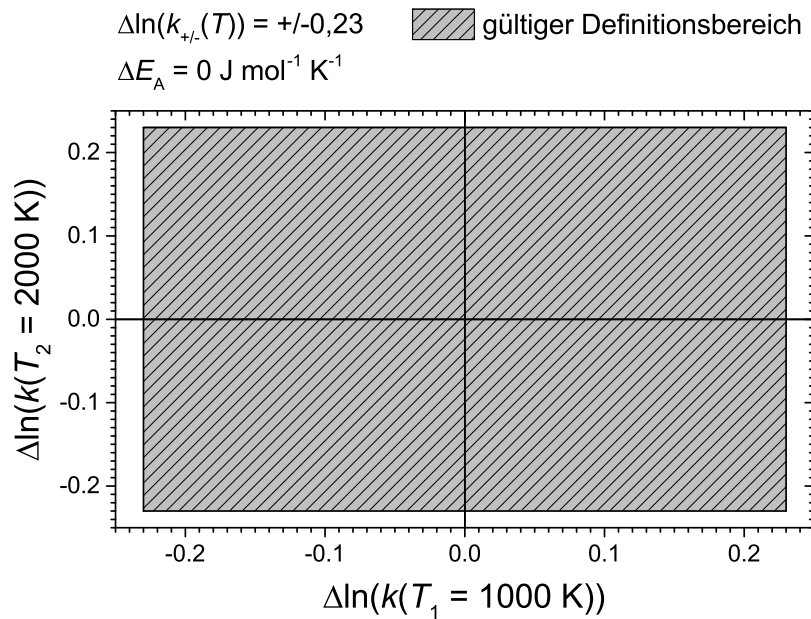


Abbildung 3.3: Gültiger Definitionsbereich der Eingabeparameter bzw. Geschwindigkeitskoeffizienten $\Delta \ln(k(T_1))$ und $\Delta \ln(k(T_2))$

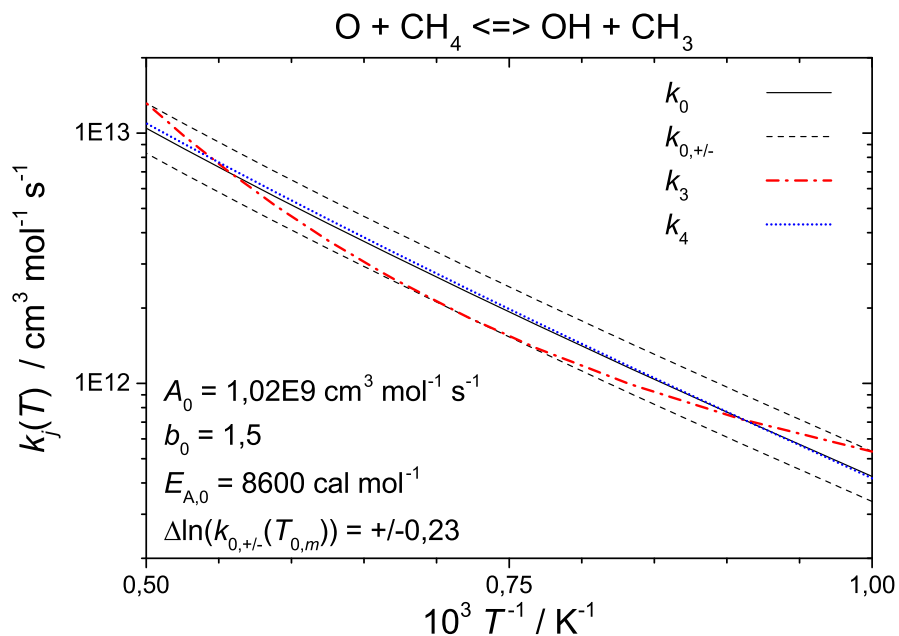


Abbildung 3.4: Verlauf des Geschwindigkeitskoeffizienten k_0 und dessen Vertrauensintervall sowie dessen Variationen k_3 und k_4

Die Parameter A und b der semi-empirischen Arrhenius-Gleichung haben in der Stoßtheorie ebenfalls einen physikalischen Hintergrund und bildet eine Stoßfrequenz der beteiligten Spezies ab [10]. Da die Stoßtheorie stark vereinfachende Annahmen trifft, können A und b die physikalischen Zusammenhänge nicht exakt darstellen. Das bedeutet, dass der Verlauf von $k(T)$ evtl. leicht angepasst werden muss, um die Modellvereinfachungen in der praktischen Anwendung auszugleichen. Dadurch werden A und b viel mehr zu Fit-Parametern der Arrhenius-Gleichung und die Vertrauensgrenzen von A und b werden nicht mehr durch physikalische Grenzen definiert. Zur Veranschaulichung dafür ist k_4 in Abbildung 3.4 dargestellt. Die Variation von k_4 zu k_0 im betrachteten Temperaturintervall ist sehr gering, während die Variation der Parameter A und b von k_4 relativ stark sind. Dabei sollte bedacht werden, dass die hohen Abweichungen der Arrhenius-Parameter außerhalb des betrachteten Temperaturbereichs – wie hier zwischen 1000 K und 2000 K – u. U. zu sehr hohen Abweichungen führen können. Werden Geschwindigkeitskoeffizienten über die Variationsmethoden $k3$ oder Ekk z. B. mit Optimierungsverfahren modelliert, werden somit Fit-Parameter erstellt, die für nur einen betrachteten Temperaturbereich der Modellierung physikalische Vereinfachungen ausgleichen und für den modellierten Bereich deutlich anwendungsnäher sind. Sollen die Geschwindigkeitskoeffizienten für die Modellierung in deutlich abweichenden Temperaturbereichen verwendet werden, müssen die Arrhenius-Parameter evaluiert und ggf. angepasst werden.

Für eine vereinfachte Darstellung werden innerhalb dieser Arbeit die Eingabeparameter mit ihren Maximalwerten normiert und der vereinheitlichte Eingabeparameter τ gebildet. Dabei wird der Index i durchgängig in dieser Arbeit für die Nummerierung der Eingabeparameter verwendet. Beispiele für normierte Eingabeparameter τ_i sind in folgenden Gleichungen gegeben, wobei der Index $+$ für den jeweiligen Maximalwert steht:

$$\tau_i = \Delta \ln(k_r(T_{r,m})) / \Delta \ln(k_{r,+}(T_{r,m})), \quad (3.5a)$$

$$\tau_i = \Delta E_{A,r} / \Delta E_{A,r,+}. \quad (3.5b)$$

Die stark entkoppelten Parameter sind besonders vorteilhaft für die Analyse der chemisch-kinetischen Modelle, da Kreuzkorrelationen unter den verschiedenen Parametern reduziert werden. Ein weiterer Vorteil der entkoppelten Parameter ist die Implementierbarkeit in Methoden, bei denen eine zufällige Variation der Parameter stattfinden, da die Parameter unabhängig voneinander und somit effizienter variiert werden können. Solche Methoden sind

z. B. Monte-Carlo-Methoden oder genetische Algorithmen.

3.2 Definition und Analyse der Ausgabe- und Zielparameter homogener Verbrennungsprozesse

Innerhalb dieser Arbeit werden Konzentrationsverläufe verschiedener Spezies untersucht und z. B. für die Optimierung verwendet. Die Hauptidee des linTM ist die Transformation der Ausgabe- bzw. Vergleichsparameter. Die naheliegende Beschreibungsmöglichkeit eines Konzentrationsverlaufs ist die Beschreibung der Konzentration c als Funktion der Zeit t . Im linTM wird die Betrachtung verändert und die Zeit t als Funktion der Konzentration c betrachtet. Da die Zuordnung von Konzentration zu Zeit nicht eindeutig ist, werden charakteristische Punkte $\Pi_{j,\beta,s/e}(t_j|c_j = \beta c_{\max})$ eingeführt. Die charakteristischen Punkte definieren Koordinaten, zu deren Zeitpunkt bestimmte Konzentrationen relativ zur Maximalkonzentration c_{\max} des Verlaufs erreicht werden. Dabei ist j der Index zur Nummerierung der charakteristischen Punkte und β die Konzentration relativ zur Maximalkonzentration. Die Indizes s oder e geben die Position in Bezug auf das Konzentrationsmaximum an, um den charakteristischen Punkt eindeutig zu definieren. Der Index s gibt an, dass Π vom Maximum in Richtung Start ($t = 0$ s) liegt, e gibt an, dass Π vom Maximum in Richtung Ende ($t = t_{\max}$) liegt. Ist $\beta = 100\%$, wird der Positionsindex weggelassen. Charakteristische Punkte können äquivalent auch für Speziesprofile mit mehreren lokalen Maxima definiert werden, dabei muss Π z. B. um einen entsprechenden Nummerierungsindex der Maxima erweitert werden.

Der Vorteil dieser Transformation soll an einem Beispiel eines Wasserstoffzündprozesses untersucht werden. Numerisch untersucht wird dabei das Konzentrationsprofil des Angeregten OH(A)-Radikals, wie es vergleichbar in Stoßwellenrohren gemessen wird (Abbildung 3.5). Für die Untersuchung wird ein Parameter τ_1 einer Arrhenius-Gleichung eines Geschwindigkeitskoeffizienten eines Startmechanismus mit der Methode $k\beta$ variiert. In Abbildung 3.5 sind die Simulationen des Startmechanismus (Index 0), des Mechanismus mit $\tau_1 = 1$ (Index +) und des Mechanismus mit $\tau_1 = -1$ (Index -) abgebildet. Ebenso werden charakteristische Punkte auf diesen Profilen definiert, die als Vergleichspunkte dienen sollen.

Zunächst wird das System betrachtet, in dem der Ausgabeparameter Konzentration als Funktion der Zeit abgebildet wird. Als Vergleichsparameter wird die relative Distanz d' zwischen der simulierten Konzentration und der Konzentration des charakteristischen Punkts

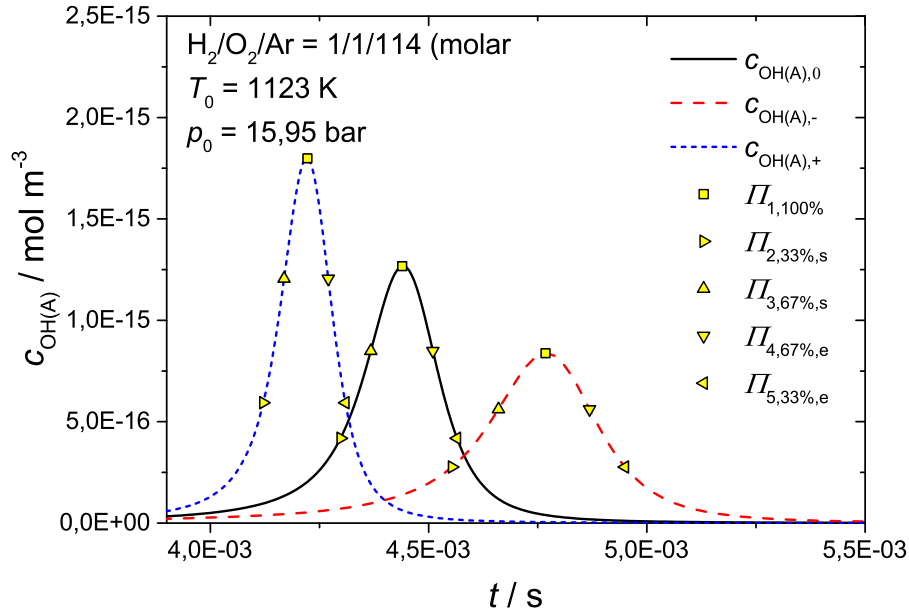


Abbildung 3.5: Konzentrationsverlauf von OH(A) mit der Variation von τ_1 [35]

des Startmechanismus zu dem jeweiligen festen Zeitpunkt $t_{j,0}$ gebildet:

$$d'_j = \frac{c(t_{j,0}) - c_{j,0}}{c_{j,0}}. \quad (3.6)$$

Um die Gesamtqualität des simulierten Konzentrationsprofils zu bewerten, wird die Fitness F' aus der Summe der D verschiedenen absoluten Abstände gebildet:

$$F' = \sum_{j=1}^D |d'_j|. \quad (3.7)$$

Wenn $F' = 0$, dann stimmen das simulierte Konzentrationsprofil und das Profil des Startmechanismus überein.

Abbildung 3.6 zeigt den Verlauf von F' mit der Variation von τ_1 , wobei das linke Ende der Abbildung der Fitness des roten Konzentrationsprofils aus Abbildung 3.5 und das rechte Ende der Fitness des entsprechenden blauen Konzentrationsprofils entspricht. Der Verlauf zeigt viele lokale Maxima und Minima, welche die Analyse und Optimierung von chemisch-kinetischen Modellen erschweren. Die Ursache für diese Extrema sind lokale Maxima der Distanzen d' dargestellt in Abbildung 3.7. Diese lokalen Maxima – z. B. bei d'_2 für $\tau_1 \approx 0,6$ – entstehen, wenn der Zeitpunkt des Konzentrationsmaximums der Simulation (hier $\Pi_{1,100\%}$)

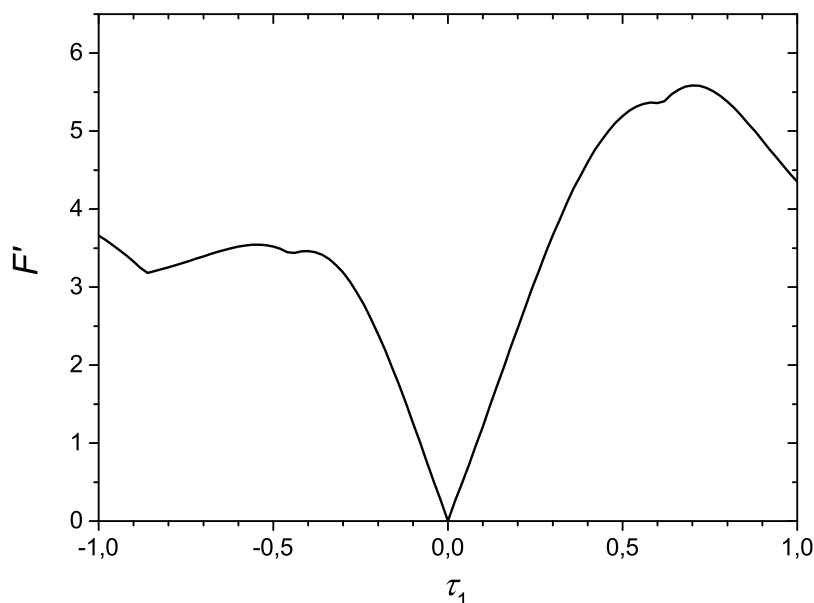


Abbildung 3.6: Abhängigkeit der Fitness f' von τ_1

den Zeitpunkt des charakteristischen Punkt des Startmechanismus $t_{j,0}$ durch die Variation von τ_1 durchlaufen. Bei dieser Untersuchung mit der Fitness F' wird lediglich ein Parameter mit einem Konzentrationsprofil analysiert. Wenn man diese Fitness z. B. auf reale Optimierungsprobleme anwendet, bei denen hunderte Parameter mit hunderten Konzentrationsprofilen optimiert werden sollen, wird die Fitnesslandschaft deutlich komplexer mit vielen lokalen Extrema und das Finden von optimalen Lösungen des Optimierungsproblems entsprechend erschwert.

Eine Lösung dieses Problems stellt die beschriebene Transformation der Betrachtungsweise dar. Bei dieser Betrachtungsweise werden die charakteristischen Punkte ebenfalls auf den simulierten Konzentrationsprofilen gebildet. Die Ausgabeparameter sind nun die Koordinaten der charakteristischen Punkte. Als Vergleichsparameter wird die logarithmische Distanz $d_{j,c}$ bzw. $d_{j,t}$ zwischen den Konzentrationen bzw. den Zeiten der Koordinaten der simulierten Profile und des Startprofils gebildet:

$$d_{j,c} = \ln \left(\frac{c_j}{c_{j,0}} \right), \quad (3.8)$$

$$d_{j,t} = \ln \left(\frac{t_j}{t_{j,0}} \right). \quad (3.9)$$

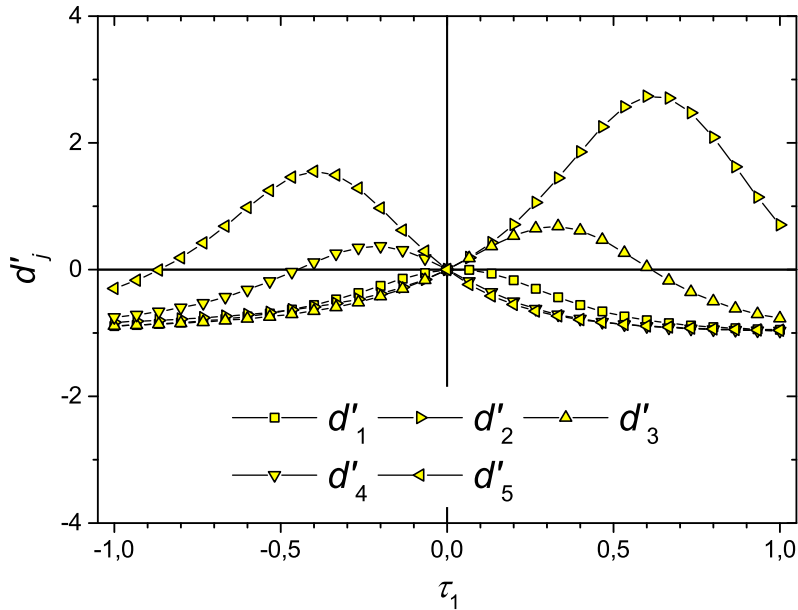


Abbildung 3.7: Abhängigkeit der Distanzen d'_j von τ_1

Dabei ist die konzentrationsabhängige Distanz nur für die Werte $\beta = 100\%$ relevant, da die Konzentrationen der anderen charakteristischen Punkte von der maximalen Konzentration abhängig sind. Entsprechend bezeichnet zur einfacheren Notation das Symbol d_j die Distanzen $d_{j,c}$ und/oder $d_{j,t}$.

Um die Gesamtqualität des simulierten Konzentrationsprofils zu bewerten, wird ähnlich wie zuvor die Fitness F aus der Summe der D verschiedenen absoluten Distanzen gebildet:

$$F = \sum_{j=1}^D |d_j|. \quad (3.10)$$

Wenn $F = 0$, dann stimmen wie zuvor das simulierte Konzentrationsprofil und das Profil des Startmechanismus überein.

Abbildung 3.8 zeigt, dass durch die Transformation die zusätzlichen Extrema in der Fitness verschwinden. Zusätzlich zeigt Abbildung 3.9, dass der Zusammenhang zwischen Distanz d_j und Eingabeparameter τ_i nahezu linear ist. Dieser Zusammenhang bildet die fundamentale Grundlage des linearen Transformationsmodells, welches vereinfachend davon ausgeht, dass alle Gradienten $\partial d_j / \partial \tau_i$ nahezu konstant und relativ unabhängig voneinander sind, innerhalb

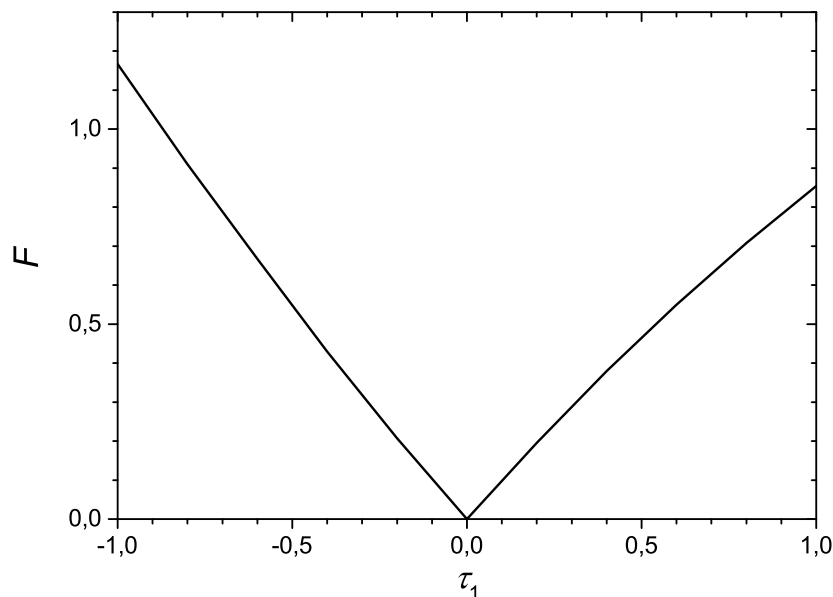


Abbildung 3.8: Abhängigkeit der Fitness f von τ_1

der Vertrauensgrenzen der Eingabeparameter:

$$\frac{\partial d_j}{\partial \tau_i} \approx \text{konstant.} \quad (3.11)$$

Als Beispiel für diese relative Unabhängigkeit der Parameter untereinander ist in Abbildung 3.10 die Abhängigkeit einer Distanz von zwei Parametern dargestellt. τ_2 gehört hierbei zum gleichen Geschwindigkeitskoeffizienten wie τ_1 mit der Variationsmethode $k\beta$. Eine Ursache für den linearen Charakter dieses Zusammenhangs kann mit dem Zusammenhang der Halbwertszeit und den Geschwindigkeitskoeffizienten in Gleichung (2.21) (vgl. Kapitel 2.2) verdeutlicht werden. Im Grunde entspricht die Halbwertszeit auch einem hier definierten charakteristischen Punkt und die Aussage zur Proportionalität in Gleichung (2.21) entspricht der Aussage in Gleichung (3.11). Durch die Überlagerung von mehreren Reaktionen und sich ändernden Randbedingungen wie von Temperatur, Druck und Zusammensetzung ist der Zusammenhang zwischen Distanz und Parameter nicht exakt linear, aber der lineare Charakter bleibt erhalten.

Die linearen Zusammenhänge sind auch für Parameter τ_i , die mit der Variationsmethode Ekk variiert werden. Die Variationsmethoden $k\beta$ und Ekk können ebenso jeweils für die Geschwindigkeitskoeffizienten des Nieder- und Hochdruckbereichs von Reaktionen mit Fall-

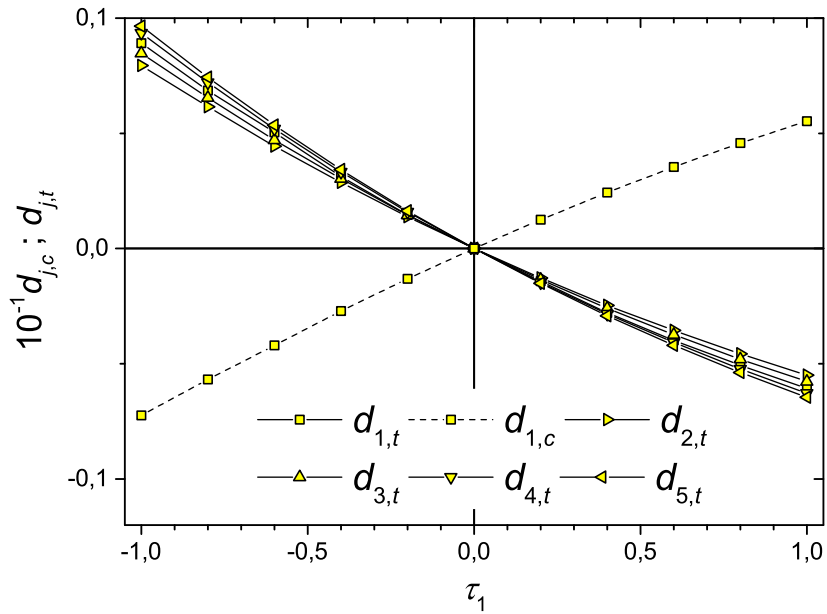


Abbildung 3.9: Abhängigkeit der Distanzen d_j von τ_1 [35]

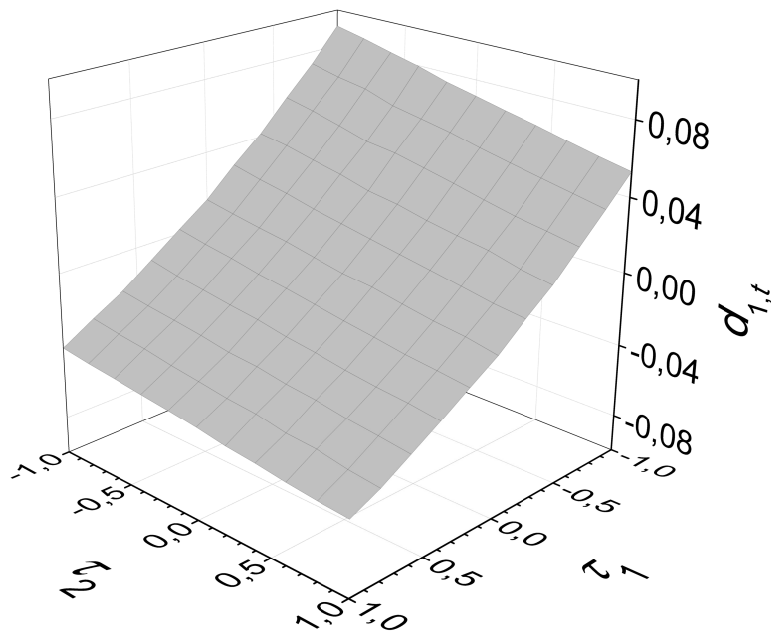


Abbildung 3.10: Abhängigkeit der Distanzen $d_{t,1}$ von den beiden Parametern τ_1 und τ_2 [35]

off-Bereich angewandt werden, wobei der lineare Charakter zwischen Ein- und Ausgabeparametern erhalten bleibt. Weitere gültige Parameter τ_i sind die logarithmischen Differenzen der Stoßeffizienzen von Reaktionen mit einem nicht reagierenden Stoßpartner, da diese im Grunde eine konstante logarithmische Differenz über den kompletten Temperaturbereich von k darstellen und somit die gleichen linearen Zusammenhänge wie die Variation der Eingabeparameter mit der Variationsmethode $k3$ gültig sind.

Als bedeutende Eingangsgrößen homogener Verbrennungsprozesse sollen Temperatur und Druck betrachtet werden, um den Einfluss dieser Größen auf die charakteristischen Punkte zu untersuchen. Dabei wird ergänzend ein weiteres Konzentrationsprofil untersucht (Abbildung 3.11). Um den Einfluss dieser Eingangsgrößen zu untersuchen, werden relative Differenzen von Temperatur bzw. Druck betrachtet. Alternativ könnten z. B. auch logarithmische oder reziproke Differenzen betrachtet werden. Die Auswahl der Art der Differenzen ist dabei nicht entscheidend, da die relativen Unsicherheiten von Temperatur und Druck bei Stoßwellenrohr- oder Strömungsreaktorexperimenten unter 2% betragen (s. Kapitel 2.1). Abbildung 3.12 zeigt, dass bei diesen kleinen Änderungen die genannten Differenzen einer Variablen z zu einer Ursprungsvariablen z_0 , welche hier stellvertretend für Temperatur oder Druck verwendet werden, nahezu gleich sind. Bei den kleinen relativen Unsicherheiten kann daher folgende Gleichung angenommen werden:

$$\frac{z - z_0}{z_0} \approx \frac{z - z_0}{z} \approx \ln \left(\frac{z}{z_0} \right). \quad (3.12)$$

Abbildungen 3.13 bis 3.16 zeigen, dass die Distanzen d_j auch von Temperatur und Druck linear abhängig sind. Diese Abhängigkeit ist nicht für einen gesamten Temperatur- bzw. Druckbereich gültig. Ein Beispiel dafür sind Temperatur- und Druckabhängigkeit von Zündverzugszeiten, welche z. B. über die maximale Konzentration bzw. Chemilumineszenz der Zwischenspezies OH(A) definiert werden (vgl. Kapitel 2.1.2). Dabei stellt das Maximum der OH(A)-Konzentration einen charakteristischen Punkt dar. Der Verlauf der Zündverzugszeit bzw. des charakteristischen Punkts muss dabei innerhalb des globalen Temperatur- oder Druckintervalls nicht linear von diesen Größen abhängig sein müssen (vgl. z. B. Kapitel 5.1.4). Für kleine Temperatur- oder Druckänderungen – vergleichbar mit experimentellen Unsicherheiten (vgl. Kapitel 2.1) – in Abbildungen 3.13 bis 3.16 ist die lineare Vereinfachung wiederum gültig. Dieser Zusammenhang kann z. B. für die numerikgestützte Analyse experimenteller Daten genutzt werden, um den Einfluss der Unsicherheit von Temperatur und Druck auf Ausgabeparameter zu bewerten. Dabei kann durch diesen Zusammenhang

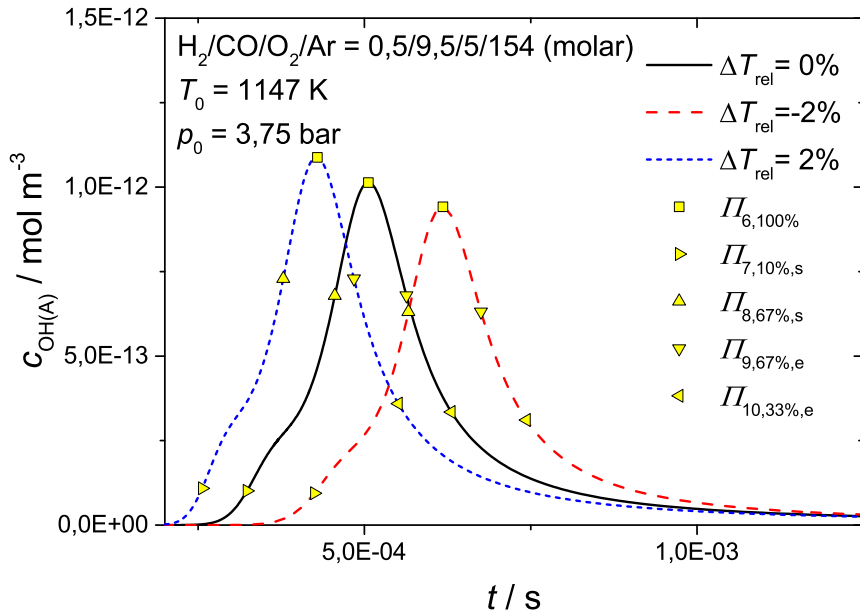


Abbildung 3.11: Konzentrationsverlauf von OH(A) mit der Variation von T

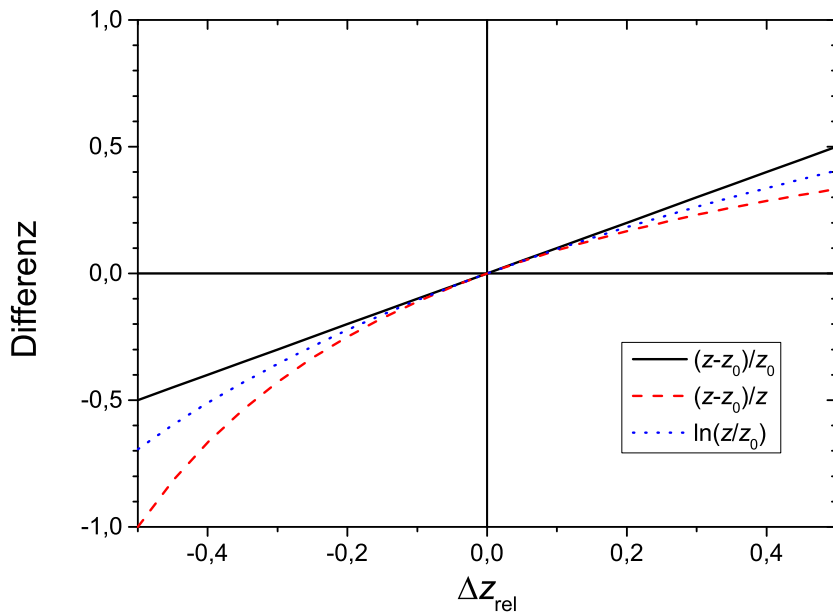


Abbildung 3.12: Vergleich verschiedener Differenzbildungen mit der relativen Differenz

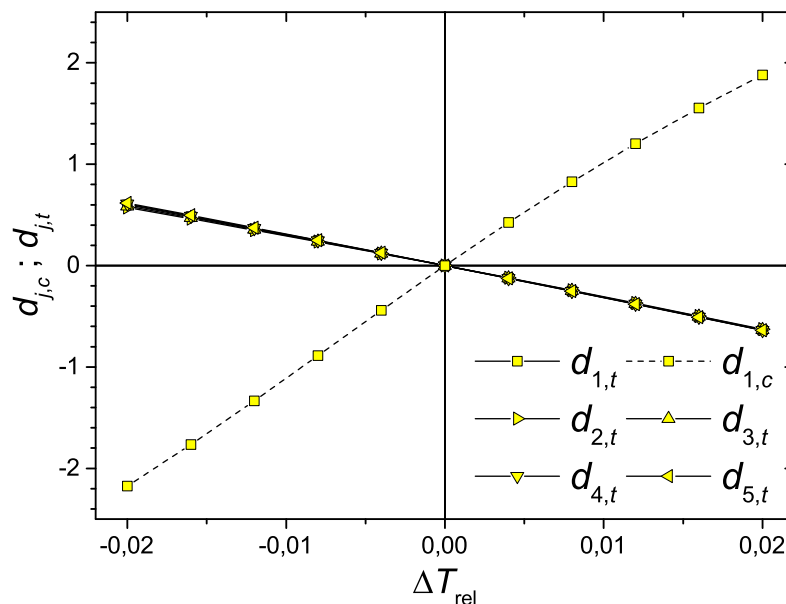


Abbildung 3.13: Abhängigkeit der Distanzen d_1 bis d_5 von T_0

u. a. mit der Standardabweichung des experimentellen Fehlers bei der Messung von Temperatur und Druck die Standardabweichung der Ausgabeparameter geschätzt werden (vgl. Kapitel 3.8).

Die Annahme der konstanten linearen Zusammenhänge zwischen den Ein- und Ausgabeparametern eröffnet die Erstellung einer Vielzahl neuer Methoden zur Analyse und Optimierung chemisch-kinetischer Prozesse. In den folgenden Kapiteln werden daher neue Analysemethoden experimenteller Daten und chemisch-kinetischer Modelle vorgestellt, sowie neue Optimierungs- und Reduktionsmethoden für chemisch-kinetische Modelle entwickelt.

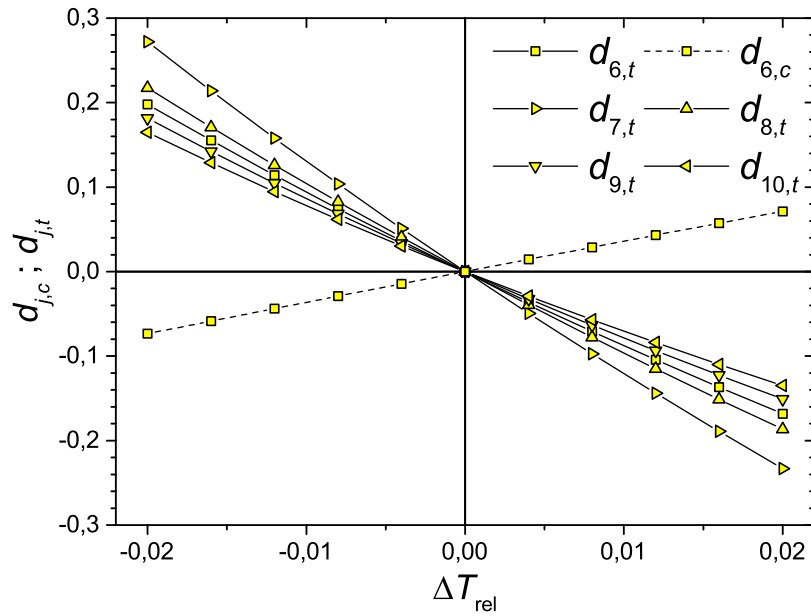


Abbildung 3.14: Abhängigkeit der Distanzen d_6 bis d_{10} von T_0

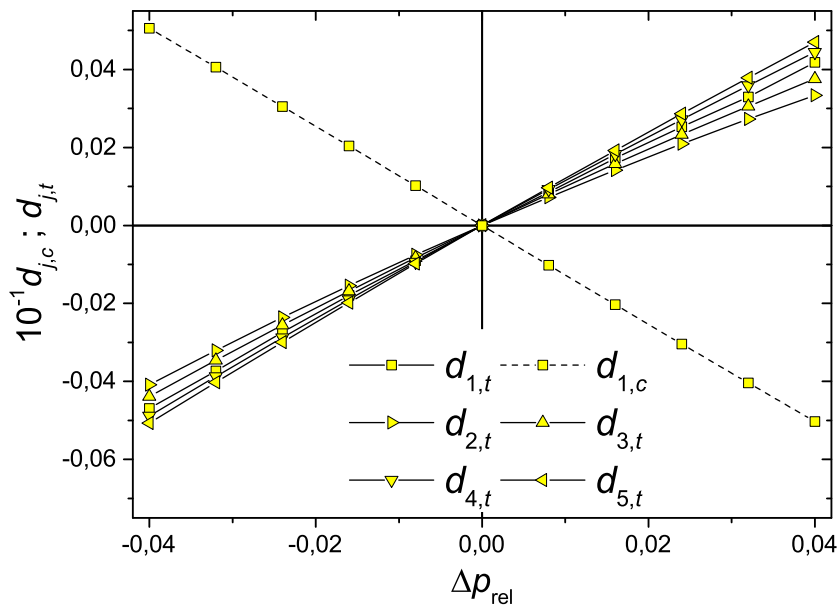


Abbildung 3.15: Abhängigkeit der Distanzen d_1 bis d_5 von p_0

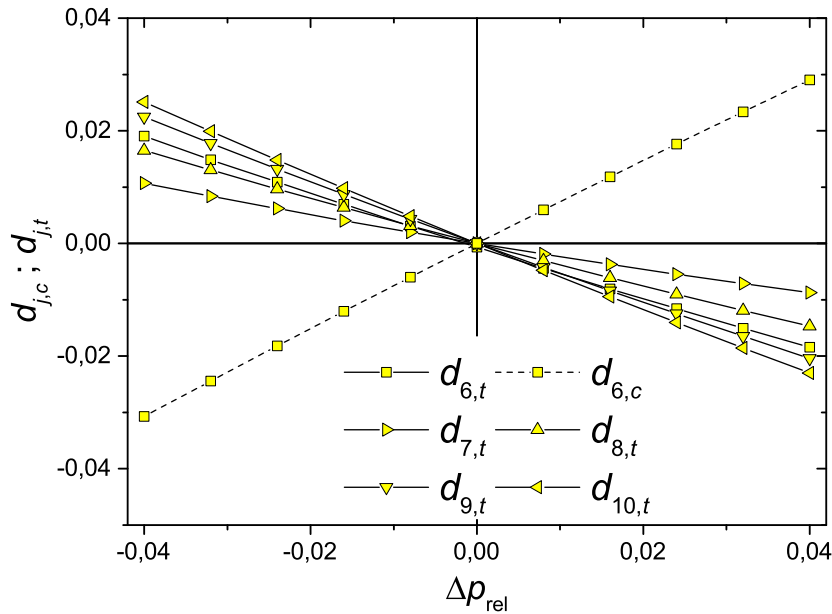


Abbildung 3.16: Abhängigkeit der Distanzen d_6 bis d_{10} von p_0

3.3 Definition und Analyse der Ausgabe- und Zielparameter laminarer Verbrennungsprozesse

Lineare Zusammenhänge zwischen k und laminaren Flammgeschwindigkeiten u_1^0 bei konkreten Äquivalenzverhältnissen φ sind bekannt und werden z. B. für Optimierungen oder Sensitivitätsanalysen verwendet [10]. Um die Zusammenhänge zwischen Ein- und Ausgabeparametern bei der Erfassung laminarer Flammgeschwindigkeiten detaillierter darzustellen, wird das lineare Transformationsmodell für freie, laminare Flammen erweitert. Für diese Erweiterung des linTM werden die Profile von u_1^0 als Funktion von φ betrachtet.

Ähnlich zu der Definition der charakteristischen Punkte Spezies-Zeit-Profile im vorherigen Kapitel können charakteristische Punkte $\Gamma_{j,\gamma,s/e}(\varphi_j | u_{1,j}^0 = \gamma u_{1,j,\max}^0)$ auf den Profilen der laminaren Flammgeschwindigkeit definiert werden. Bei dieser Notation ist γ das Verhältnis zwischen der maximalen laminaren Flammgeschwindigkeit und u_1^0 des jeweiligen charakteristischen Punkts. In Abbildung 3.17 ist die Änderung des Profils der laminaren Flammgeschwindigkeit mit der äquidistanten Variation von $\tau_1 = 0$ aus dem vorherigen Kapitel hin zum Maximalwert von τ_1 . Die äquidistanten Änderungen der laminaren Flammgeschwindigkeit in Abbildung 3.17 verdeutlichen den linearen Zusammenhang zwischen τ_1 und u_1^0 . Entsprechend der Distanzen im vorherigen Kapitel können für die charakteristischen Punk-

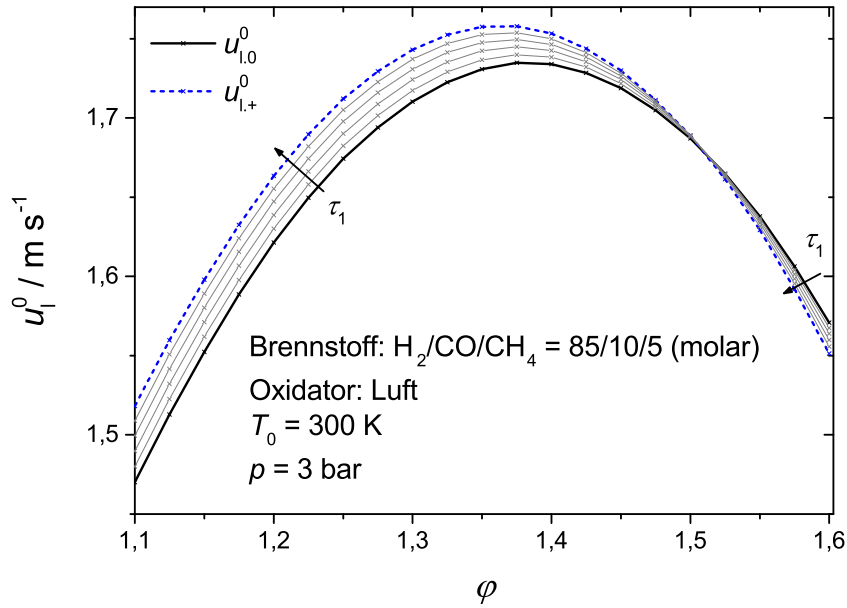


Abbildung 3.17: Abhängigkeit der laminaren Flammgeschwindigkeit von φ und τ_1 [35]

te Γ Distanzen $d_{j,u}$ und $d_{j,\varphi}$ definiert werden:

$$d_{j,u} = \ln(u_{1,j}^0/u_{1,j,0}^0), \quad (3.13a)$$

$$d_{j,\varphi} = \ln(\varphi_j/\varphi_{j,0}). \quad (3.13b)$$

Dabei ist der charakteristische Punkt Nummer j einem Profil der laminaren Flammgeschwindigkeit zugeordnet. Ähnlich der Vereinfachung der Notation der Distanzen im vorherigen Kapitel, bezeichnet d_j die Distanzen $d_{j,u}$ und/oder $d_{j,\varphi}$.

Um die Charakteristiken der Profile der laminaren Flammgeschwindigkeiten wie die maximale laminare Flammgeschwindigkeit zu ermitteln, müssten die Flammgeschwindigkeiten für viele φ mit einer hohen Parameterdichte wie in Abbildung 3.17 errechnet werden. Eine solche Rechnung wäre numerisch sehr aufwändig. Um den numerischen Aufwand zu begrenzen, ist es möglich die Abhängigkeit von u_l^0 als Polynom von φ darzustellen (z. B. [49]). Zum Vergleich werden in Abbildung 3.18 die Profile der laminaren Flammgeschwindigkeit als Polynom von φ dargestellt, die über eine Regression mit den Ergebnissen der Flammgeschwindigkeit an den drei Stützstellen von φ gleich 1,2, 1,4 und 1,6 ermittelt wurden. Der Vergleich mit den Ergebnissen aus Abbildung 3.17 zeigt, dass die linearen Zusammenhänge zwischen Ein- und Ausgabeparametern nahezu gleich wiedergegeben werden.

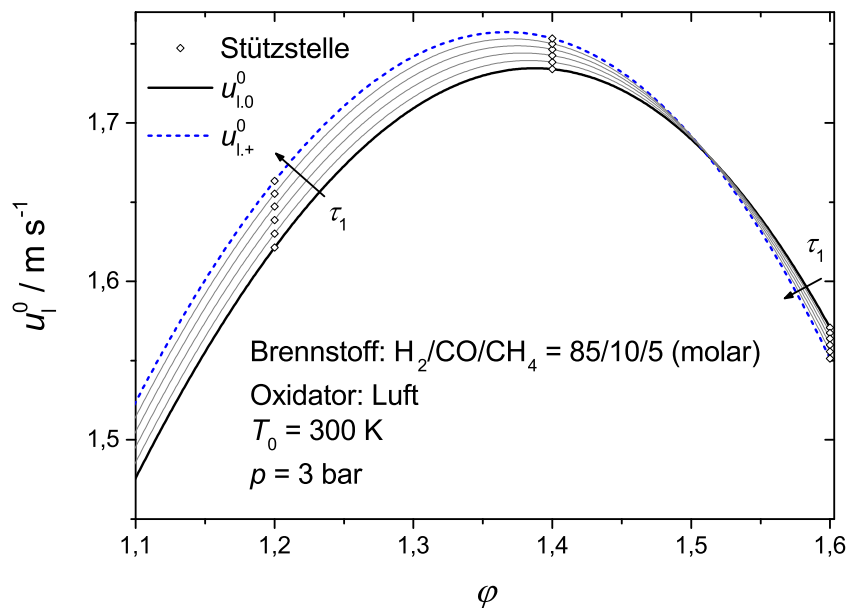


Abbildung 3.18: Abhängigkeit der laminaren Flammgeschwindigkeit dargestellt als Polynomfunktion von φ 2. Ordnung mit Variation von τ_1

Die Maximale Abweichung der direkt berechneten laminaren Flammgeschwindigkeiten in Abbildung 3.17 zu den über die Polynome bestimmten Flammgeschwindigkeiten in Abbildung 3.18 beträgt 1,1%. Durch eine Verwendung von vier Stützstellen und Polynomen 3. Ordnung konnte diese maximale Abweichung auf 0,4% reduziert werden. Mit der Verwendung von Polynomen zur Beschreibung der laminaren Flammgeschwindigkeit kann somit der numerische Rechenaufwand bei der Bestimmung der charakteristischen Punkte deutlich reduziert werden. Dabei ist es von Vorteil, bei der Erstellung der Regressionsfunktion Stützstellen nahe dem Maximum der laminaren Flammgeschwindigkeit zu wählen. Der Grund ist die begrenzte Darstellungsmöglichkeit der Flammgeschwindigkeit durch Polynome nahe den Verlöschgrenzen hin zu mageren oder fetteren φ .

3.4 Festlegung charakteristischer Punkte in chemisch-kinetischen Grundlagenexperimenten

Zur Analyse von chemisch-kinetischen Experimenten und ggf. zur Optimierung chemisch-kinetischer Modelle anhand dieser Experimente, müssen charakteristische Punkte des linTM festgelegt werden. Dabei ist darauf zu achten, welche Daten der hier betrachteten Experi-

mente (Stoßwellenrohr und Strömungsreaktor) verwendet werden können.

Stoßwellenrohrexperimente werden als adiabatische, homogene Mischungen simuliert und die Simulation bildet somit keine komplexen gaskinetischen Strömungseffekte ab. Entsprechend können bei geringem, mittlerem oder starkem Druckanstieg (vgl. Kapitel 2.1) verschiedene Bereiche von gemessenen Speziesprofilen verwendet werden. Bei geringen Druckanstiegen kann das gesamte Speziesprofil mit charakteristischen Punkten versehen werden. In der Regel genügen dabei ein charakteristischer Punkt im Maximum und jeweils zwei charakteristische Punkte vor und nach dem Maximum, um das Speziesprofil ausreichend zu beschreiben. Bei mittleren Druckanstiegen werden die Speziesprofile bis zum Erreichen des ersten Druckmaximums verwendet. Bei starken Druckanstiegen wird lediglich der Beginn der Zündung mit dem charakteristischen Punkt $I_{j,20\%,s}$ abgebildet.

Simulationen von Strömungsreaktoren werden mit vorgegebenen Temperaturprofilen der Strömung eines Brennstoff-Oxidator-Gemisches vom Einlass des Strömungsrohrs bis zur Probenahme durchgeführt (z. B. in Abbildung 3.19). Unter Umständen können Reaktionsraten eines chemisch-kinetischen Modells zu gering sein, so dass der Hauptprozess der Reaktion bis zum Ende des Temperaturprofils nicht stattfindet und folglich keine charakteristischen Speziesprofile durch die Simulation gebildet werden. Dadurch könnten bei einer solchen Simulation keine charakteristischen Punkte der numerischen Speziesprofile ermittelt bzw. gebildet werden. Um die charakteristischen Punkte numerisch zu ermitteln bzw. den Hauptreaktionsverlauf in diesem Fall simulieren zu können, muss das zugrunde liegende Temperaturprofil des Experiments für die Simulation verlängert werden. Um die Simulation zu verlängern, wird daher das experimentelle Temperaturprofil, wie in Abbildung 3.19 dargestellt, am Ende konstant gehalten. Die eigentliche Auswahl der charakteristischen Punkte zum Vergleich von Experiment und Simulation ist für Intermediate begrenzt. Die Begrenzung dieser Auswahl kann mit Abbildung 3.20 erläutert werden. Bei den Strömungsreaktorexperimenten werden die Spezies-Temperatur-Profile in Abbildung 3.20 (a) ermittelt. Jedem Messpunkt – hier beispielhaft an den Messpunkten T_1 , T_2 und T_3 – liegt ein Temperaturprofil, wie z. B. in Abbildung 3.19 dargestellt, zugrunde. Die Spezies-Zeit-Profile zu den zugrunde liegenden Temperaturprofilen der Messpunkte T_1 , T_2 und T_3 sind in Abbildung 3.20 (b) dargestellt. Die tatsächlichen Spezies-Zeit-Verläufe (b) sind Ergebnis der Simulation, sind aber im Experiment unbekannt und können nicht ermittelt werden, da die Probenentnahme am Strömungsreaktor lediglich am Messpunkt stattfindet. Folglich sind auch die Konzentrationsmaxima der experimentellen Spezies-Zeit-Verläufe der Messpunkte T_1 und T_2 in Abbildung 3.20 (b) unbekannt. Somit können für diese beiden Messpunkte die charakteristischen Punkte, die im

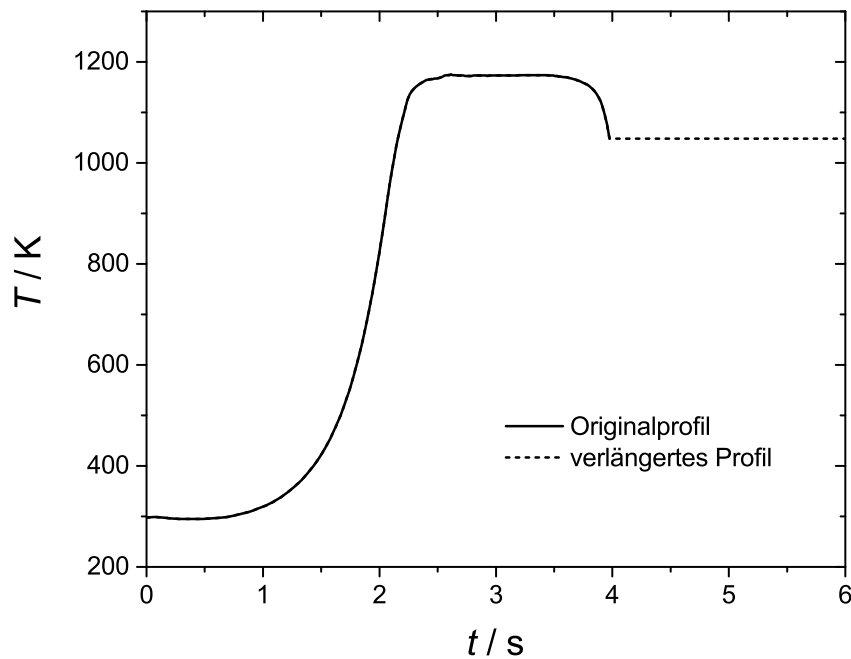


Abbildung 3.19: Erweiterung des zugrunde liegenden Temperaturprofils zur Simulation der Strömungsreaktorexperimente

Verhältnis zum jeweiligen Konzentrationsmaximum stehen, nicht gebildet werden. Lediglich Konzentrationsmaxima im Spezies-Temperatur-Profil (a) wie Messpunkt T_2 können als charakteristische Punkte verwendet werden, da sie in etwa mit dem Maximum der Spezies-Zeit-Profile (b) übereinstimmen. Für Edukte und Produkte, deren Konzentrationsmaximum am Anfang bzw. Ende des Spezies-Zeit-Profils liegen, ist eine Einschränkung nicht nötig. Die Endpunkte dieser Spezies, welche für die Bildung der charakteristischen Punkte benötigt werden, sind durch das thermodynamische Gleichgewicht definiert und damit bestimmbar. Für die Beschreibung der Spezies-Zeit-Profile dieser Edukte und Produkte sind zumeist drei charakteristische Punkte ausreichend.

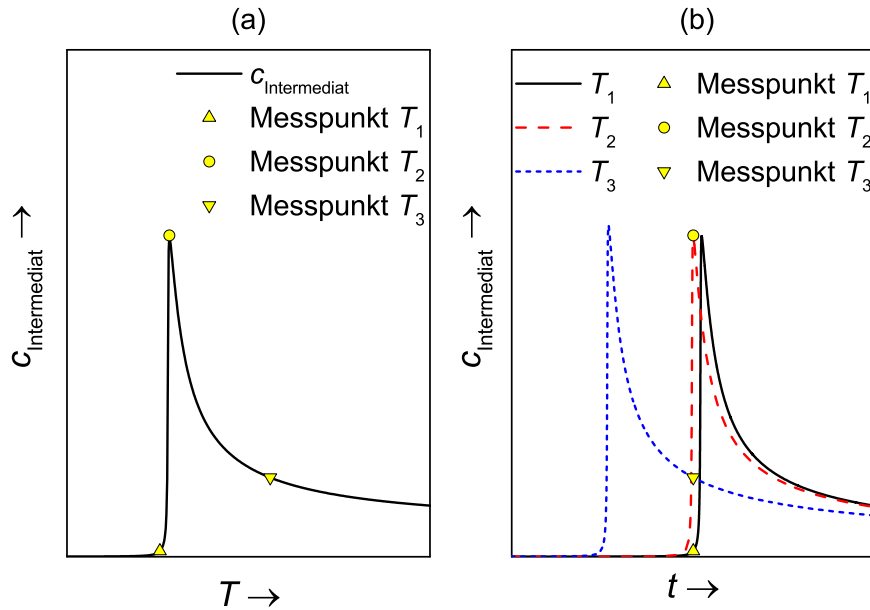


Abbildung 3.20: Vergleich des qualitativen Verlaufs von Spezies-Temperatur- und Spezies-Zeit-Profil eines Strömungsreaktors [35]

3.5 Bestimmung eines globalen Sensitivitätskoeffizienten für Reaktionen

Die fundamentale Annahme des linearen Zusammenhangs zwischen Parameter und Zielwert des linTM in Gleichung (3.11) ist im Grunde auch für die Arrhenius-Parameter $\Delta \ln(A)$ und Δb gültig. Doch wegen der größeren Unabhängigkeit der Parameter und deren Vertrauensgrenzen untereinander sind die Parametervariationen k_3 und E_{kk} vorteilhaft. Der Hauptvorteil der entkoppelten Parameter ist die Bildung eines robusten globalen Sensitivitätskoeffizienten für Reaktionen. Die Grundidee des Sensitivitätskoeffizienten ist das Finden eines maximalen Anstiegs einer Distanz für einen Parametervektor τ_r für eine jeweilige Reaktion r mit ihren dazugehörigen P_r Parametern τ_m :

$$\tau_r = \begin{pmatrix} \tau_m \\ \tau_{m+1} \\ \vdots \\ \tau_{m+P_r-1} \end{pmatrix}. \tag{3.14}$$

Die Länge dieses Vektors $\boldsymbol{\tau}_r$ beträgt 1:

$$|\boldsymbol{\tau}_r| = 1. \quad (3.15)$$

Im linTM wird die aufgrund des Vektors resultierende Distanz berechnet mit:

$$d_j(\boldsymbol{\tau}_r) = \sum_{i=m}^{m+P_r-1} \frac{\partial d_j}{\partial \tau_i} \tau_i. \quad (3.16)$$

Um einen maximalen Anstieg der Distanz $d_{j,\max}$ zu finden, muss mit den Randbedingungen in Gleichungen (3.15) und (3.16) die Extremwertaufgabe gelöst werden:

$$\frac{\partial (d_{j,\max}(\boldsymbol{\tau}_r))}{\partial \tau_i} = 0. \quad (3.17)$$

Die Lösung für $d_{j,\max}$ in dem System der normalisierten Parameter $\boldsymbol{\tau}$ ist die Wurzel der Summe der Quadrate der Gradienten (s. Anhang B):

$$S_{r,j} = d_{j,\max} = \left(\sum_{i=m}^{m+P_r-1} \left(\frac{\partial d_j}{\partial \tau_i} \right)^2 \right)^{0.5}. \quad (3.18)$$

Dabei wird dieser Anstieg als spezifischer Sensitivitätskoeffizient $S_{r,j}$ des spezifischen charakteristischen Punkts j definiert. Der globale Sensitivitätskoeffizient S_r wird aus der Summe der spezifischen Sensitivitätskoeffizienten aller Distanzen gebildet:

$$S_r = \sum_{j=1}^D (w_j S_{r,j}). \quad (3.19)$$

Dabei können ggf. die Sensitivitätskoeffizienten der charakteristischen Punkte durch einen Gewichtungsfaktor w gewichtet werden, um z. B. die Bedeutung von charakteristischen Punkten mit hohen experimentellen Unsicherheiten zu reduzieren.

Die globale Sensitivität S_r ist dabei ein sehr robuster Parameter, der die quantitativen Aussagen zum Zusammenhang zwischen Eingabeparameter und Zielwert beinhaltet. Die Robustheit des Parameters wird in Kapitel 4.2 demonstriert.

3.6 Optimierung von chemisch-kinetischen Reaktionsmodellen

Durch die Adaption chemisch-kinetischer Modelle an experimentelle oder numerische Daten z. B. an Speziesprofilen können chemisch-kinetische Modelle optimiert werden. Ziel der Optimierung ist die Reduzierung der Differenzen d zwischen Ausgabeparameter der Modellsimulation und Zielwert:

$$d_{j,c,n} = w_{j,c} \ln \left(\frac{c_{j,n}}{c_{j,\text{Ziel}}} \right), \quad (3.20a)$$

$$d_{j,t,n} = w_{j,t} \ln \left(\frac{t_{j,n}}{t_{j,\text{Ziel}}} \right). \quad (3.20b)$$

Im Fall des linTM sind die Differenzen die entsprechenden Distanzen zwischen den charakteristischen Punkten. Dabei können die Distanzen wie im vorherigen Kapitel mit einem Gewichtungsfaktor w für die Optimierung erweitert werden. Die Linearität zwischen Ein- und Ausgabeparameter (Zielparameter) im linTM ist besonders für die Optimierung geeignet, da die Fitnesslandschaft im linTM durch die Gradienten relativ genau approximiert wird. Da die Parametergradienten nicht exakt linear und vollständig unabhängig von den Parametern sind, verläuft der Optimierungsprozess über mehrere Iterationen n .

Die konkrete Zielgröße der Optimierung ist die Fitness F , welche durch die Summe der absoluten Distanzen definiert ist:

$$F_n = \sum_{j=1}^D |d_{j,n}|. \quad (3.21)$$

Entsprechend der Notation in Kapitel 3.2 entspricht die Bezeichnung $d_{j,n}$ der Bedeutung $d_{j,c,n}$ und/oder $d_{j,t,n}$.

In einem ersten Schritt muss ein Startparametervektor $\boldsymbol{\tau}_0$ eines chemisch-kinetischen Startmodells mit seinen P Parametern festgelegt werden:

$$\boldsymbol{\tau}_n = \begin{pmatrix} \tau_{1,n} \\ \tau_{2,n} \\ \vdots \\ \tau_{P,n} \end{pmatrix}. \quad (3.22)$$

Die Auswahl der zu optimierenden Reaktionen kann dabei über den globalen Sensitivitätskoeffizienten S_r (vgl. Kapitel 3.5) bestimmt werden. In einem Folgeschritt müssen der Start-

distanzvektor \mathbf{d}_0 bestehend aus D Distanzen:

$$\mathbf{d}_n = \begin{pmatrix} d_{1,n} \\ d_{2,n} \\ \vdots \\ d_{D,n} \end{pmatrix}, \quad (3.23)$$

sowie die Startgradientenmatrix \mathbf{A}_0 :

$$\mathbf{A}_n = \begin{pmatrix} \frac{\partial d_{1,n}}{\partial \tau_1} & \frac{\partial d_{1,n}}{\partial \tau_2} & \dots & \frac{\partial d_{1,n}}{\partial \tau_P} \\ \frac{\partial d_{2,n}}{\partial \tau_1} & \frac{\partial d_{2,n}}{\partial \tau_2} & \dots & \frac{\partial d_{2,n}}{\partial \tau_P} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial d_{D,n}}{\partial \tau_1} & \frac{\partial d_{D,n}}{\partial \tau_2} & \dots & \frac{\partial d_{D,n}}{\partial \tau_P} \end{pmatrix}, \quad (3.24)$$

mit dem chemisch-kinetischen Startmodell berechnet werden. Um die Distanzen zu minimieren, muss ein entsprechender Verschiebevektor $\Delta\boldsymbol{\tau}_n$ bestimmt werden:

$$\Delta\boldsymbol{\tau}_n = \begin{pmatrix} \Delta\tau_{1,n} \\ \Delta\tau_{2,n} \\ \vdots \\ \Delta\tau_{P,n} \end{pmatrix}. \quad (3.25)$$

Zur Lösung von $\Delta\boldsymbol{\tau}_n$ kann folgende Gleichung mittels der Methode der kleinsten Quadrate gelöst werden:

$$\mathbf{A}_n \Delta\boldsymbol{\tau}_n + \mathbf{d}_n = 0. \quad (3.26)$$

Mit dem Verschiebevektor kann dann mit folgender Gleichung iterativ eine Lösung für die Lösung des Parametervektors $\boldsymbol{\tau}_n$ gefunden werden:

$$\boldsymbol{\tau}_{n+1} = \boldsymbol{\tau}_n + \alpha \Delta\boldsymbol{\tau}_n \quad \{\alpha \in \mathbb{R} | 0 < \alpha \leq 1\}. \quad (3.27)$$

Hierbei ist es vorteilhaft, in Gleichung (3.27) einen Relaxationsfaktor α der Schrittweite zu verwenden, da aufgrund der nicht exakten Konstanz der Gradienten ein voller Schritt $\Delta\boldsymbol{\tau}_n$ die Fitness weniger reduzieren kann als der Schritt eines skalierten Relaxationsfaktor.

Die Berechnung des Verschiebevektors $\Delta\boldsymbol{\tau}_n$ kann dazu führen, dass einige Parameter $\tau_{i,n}$ außerhalb ihrer Vertrauensgrenzen verschoben werden. Um dies zu verhindern, könnte der Betrag des Relaxationsfaktors α reduziert werden. Diese Reduzierung würde dazu führen,

dass der Optimierungsprozess verlangsamt wird. Um den Optimierungsprozess zu beschleunigen, ist es in diesem Fall vorteilhaft, die Matrix \mathbf{A}_n und den Parametervektor $\boldsymbol{\tau}_n$ um die betroffenen Parameter $\tau_{i,n}$ zu reduzieren und einen neuen, reduzierten Lösungsvektor über die Gleichungen (3.26) und (3.27) zu berechnen. Folglich muss der Betrag von α weniger reduziert werden und alle Parameter $\tau_{i,n}$ bleiben innerhalb ihrer Vertrauensgrenzen.

3.7 Rapide Reduktion von chemisch-kinetischen Reaktionsmodellen

Durch die Kombination der beschriebenen Methoden der Bestimmung eines globalen Sensitivitätskoeffizienten für Reaktionen und der Optimierung in Kapiteln 3.5 und 3.6 kann eine effiziente Reduktionsmethode für chemisch-kinetische Reaktionsmodelle erstellt werden. Ziel der Reduktion ist es, Spezies und Reaktionen eines detaillierten chemisch-kinetischen Reaktionsmodells zu eliminieren, um den Aufwand numerischer Simulationen zu verringern. Das dabei entstehende reduzierte chemisch-kinetische Reaktionsmodell soll zum detaillierten Modell ähnliche chemischen Zeitskalen und quantitative Speziesprofile bei vorgegebenen Randbedingungen reproduzieren. Wobei die chemischen Zeitskalen von Auf- und Abbau von Spezies ebenfalls über Speziesprofile beschrieben werden. Aus diesem Grund werden als Zielwerte für das reduzierte Modell simulierte Speziesprofile homogener Zündprozesse des detaillierten Modells vorgegeben. Die Zielwerte können ggf. durch weitere Kenngrößen wie z. B. laminaren Flammgeschwindigkeiten ergänzt werden. Dieses Vorgehen inklusive einer Nachoptimierung des reduzierten Modells wurde bereits mit etablierten Methoden angewandt (z. B. [27]), jedoch wird hierbei mit den Methoden des linTM der numerische Aufwand signifikant reduziert.

Das Modell der rapiden Reduktion wird mit folgenden Schritten durchgeführt:

- (1) Durch die Auswahl verschiedener Randbedingungen wie Temperatur, Druck, Brennstoffzusammensetzung und Äquivalenzverhältnis werden mittels der Simulation homogener Reaktionsprozesse mit dem detaillierten Modell Speziesprofile erstellt. Für die Speziesprofile der relevanten Edukte, Produkte und Intermediate werden charakteristische Punkte gemäß Kapitel 3.2 gebildet. Ggf. können die Zieldaten durch Profile laminarer Flammgeschwindigkeiten gemäß Kapitel 3.3 ergänzt werden. Die charakteristischen Punkte bilden die Grundlage für die Sensitivitätsanalyse und für die Optimierung.

- (2) Alle Parameter τ_i des detaillierten Modells werden mit gleichen bzw. vergleichbaren oberen und unteren Grenzen erstellt.
- (3) Gemäß Kapitel 3.5 werden die globalen Sensitivitäten berechnet. Reaktionen mit geringer Sensitivität werden reduziert, dabei können gleichzeitig Spezies reduziert werden, die in den übrigen Reaktionen nicht mehr auftauchen.
- (4) Da der numerische Aufwand bei Berechnungen durch ein chemisch-kinetische Modell hauptsächlich durch die Anzahl der Spezies bestimmt wird, können ggf. reduzierte Reaktionen, die nur zwischen nicht reduzierten Spezies stattfinden wieder zum reduzierten Modell hinzugefügt werden. Dadurch werden die Anzahl der Eingabeparameter bzw. die Freiheitsgrade der Optimierung erhöht. (optional)
- (5) Das reduzierte Modell wird mit der Optimierungsmethode aus Kapitel 3.6 und den Speziesprofilen aus Schritt (1) optimiert.

Diese Methodik kann automatisiert ablaufen, ersetzt aber keine tiefgehende Analytik des Reaktionsmodells. So kann z. B. das Reduzieren der Reaktionen zu einem gewollten oder ungewollten Abschneiden und folglich zu einer Isolation verschiedener Reaktionspfade führen. Ist das Abschneiden gewollt, können eventuell die restlichen Reaktionen des isolierten Reaktionspfades reduziert werden. Ist das Abschneiden ungewollt, muss der isolierte Reaktionspfad durch zusätzliche Reaktionen und eventuell zusätzlichen Spezies wieder mit dem Gesamtreaktionssystem verbunden werden. Weiterhin erkennt die Methodik der rapiden Reduktion nicht die Möglichkeit, z. B. mehrere Spezies oder Reaktionen durch Lumping-Methoden zusammenzufassen (s. z. B. [25, 26]).

3.8 Numerikgestützte Analyse experimenteller Daten

Die Annahme der konstanten Gradienten $\partial d_j / \partial \tau_i$ und die Entkopplung der Definitionsbereiche der Parameter τ_i im linTM eröffnen verschiedene Möglichkeiten der Analyse experimenteller Daten. Zum einen kann mit Hilfe der Optimierung chemisch-kinetischer Modelle auf experimentelle Daten die durchschnittliche Standardabweichung des Fehlers dieser experimentellen Daten geschätzt werden (s. Kapitel 4.2). Dabei ist der lineare Zusammenhang zwischen Ein- und Ausgangsparameter des linTM besonders für statistische Analysen vorteilhaft. Dies soll an einem Beispiel einer im Intervall von -1 bis $+1$ uniformen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $f_{D,0}(x)$ (Abbildung 3.21) verteilten Zufallsvariable x_0 und der

dazugehörigen kumulativen Verteilungsfunktion $F_{V,0}(x)$ (Abbildung 3.22) erläutert werden. y_1 und y_2 in Abbildung 3.23 sind abhängige Zufallsvariablen, die über eineindeutige Funktionen von x_0 definiert sind:

$$y_1 = f_1(x_0) = 0,5x_0, \quad (3.28)$$

$$y_2 = f_2(x_0) = 0,5(\exp(x_0) - 1). \quad (3.29)$$

Dabei sei y_1 linear und y_2 nicht linear abhängig von x_0 . Durch die Eineindeutigkeit der Funktionen $f_1(x_0)$ und $f_2(x_0)$ sind die jeweiligen Umkehrfunktionen $g_1(y_1)$ und $g_2(y_2)$ gegeben durch:

$$x_0 = g_1(y_1) = 2y_1, \quad (3.30)$$

$$x_0 = g_2(y_2) = \ln(2y_2 + 1). \quad (3.31)$$

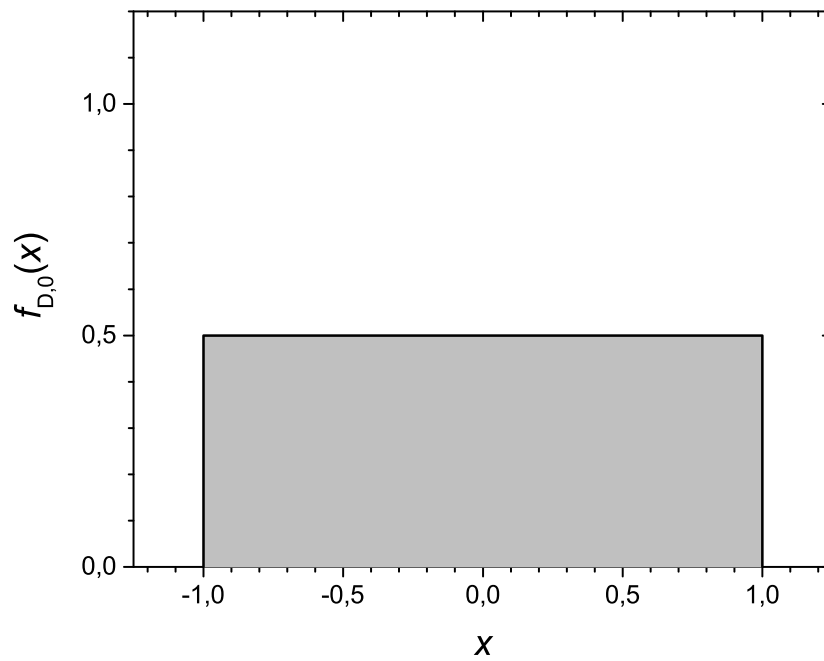
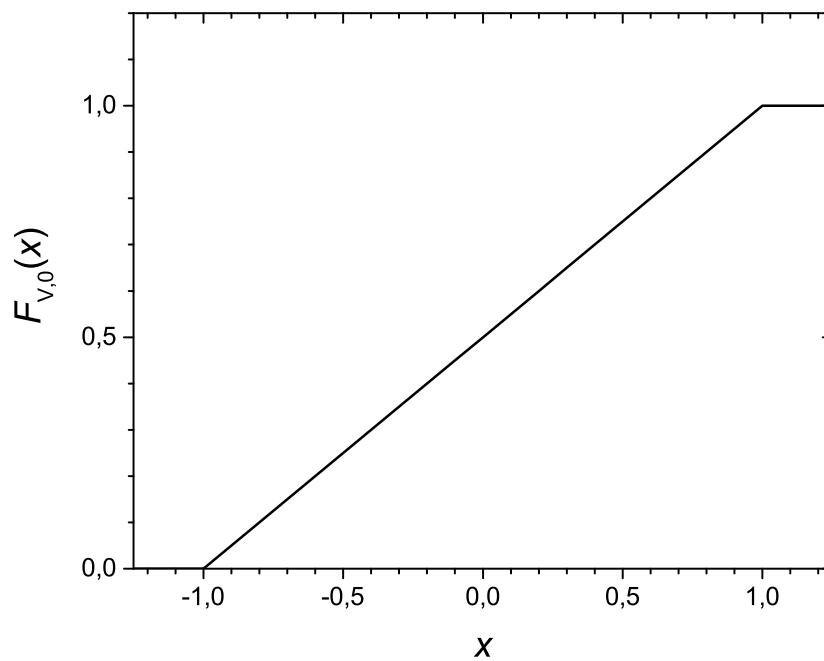
Durch die Eineindeutigkeit der Funktionen ist die Verteilungsfunktion von y_1 bzw. y_2 gleich der Verteilungsfunktion von x an der Stelle der jeweiligen Umkehrfunktionen (s. Anhang C) und es gilt:

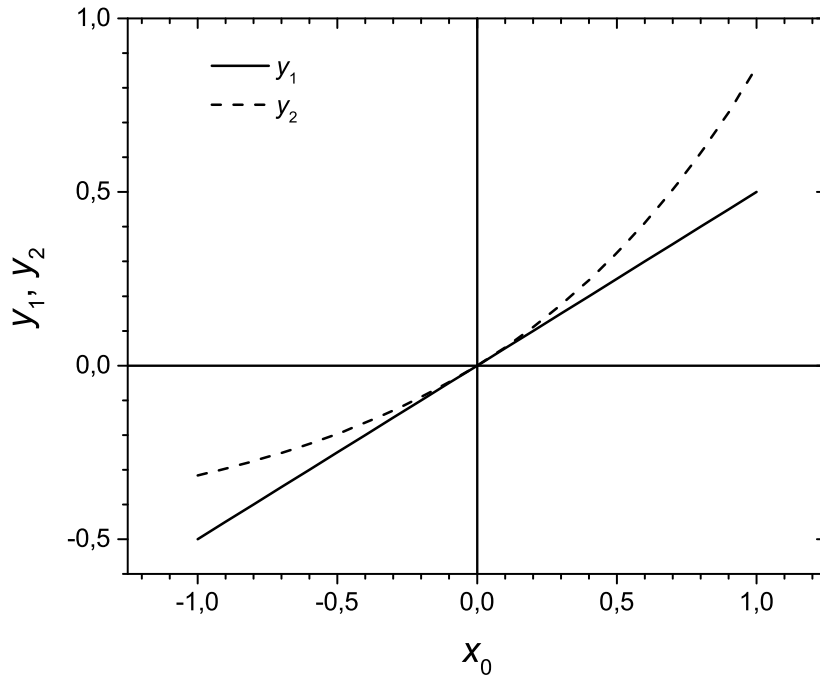
$$F_{V,1}(y) = F_{V,0}(x = g_1(y)), \quad (3.32)$$

$$F_{V,2}(y) = F_{V,0}(x = g_2(y)). \quad (3.33)$$

In Abbildungen 3.24 und 3.25 sind die Dichtefunktionen der abhängigen Zufallsvariablen y_1 und y_2 dargestellt, welche in Anhang C hergeleitet werden. Da x_0 linear abhängig von y_1 ist, ist somit $F_{V,1}(y)$ eine lineare Transformation von $F_{V,0}(x)$ und folglich ist die Dichtefunktion $f_{D,1}(y)$ in Abbildung 3.24 eine lineare Transformation von $f_{D,0}(x)$ und symmetrisch. Der Erwartungswert von Variable y_1 ist somit gleich 0. $F_{V,2}(y)$ ist hingegen eine nicht lineare Transformation von $F_{V,0}(x)$ und folglich ist $f_{D,2}(y)$ in Abbildung 3.25 nicht ähnlich zu $f_{D,0}(x)$ und sogar schief. Entsprechend ist der Erwartungswert der Variable y_2 ungleich 0 und beträgt in diesem Fall 0.09.

Übertragen auf die linearen Zusammenhänge zwischen Ein- und Ausgabeparameter im linTM bedeutet das, dass bei einer symmetrischen Verteilung des Fehlers der Eingabeparameter auch die Fehler der Ausgabeparameter symmetrisch verteilt sind. Folglich ist der Erwartungswert des zufälligen Fehlers der Eingabeparameter 0, wenn auch der Erwartungswert des zufälligen Fehlers der Ausgabeparameter 0 ist und umgekehrt. Sind hingegen die

Abbildung 3.21: Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Zufallsvariable x_0 Abbildung 3.22: Kumulative Verteilungsfunktion der Zufallsvariable x_0

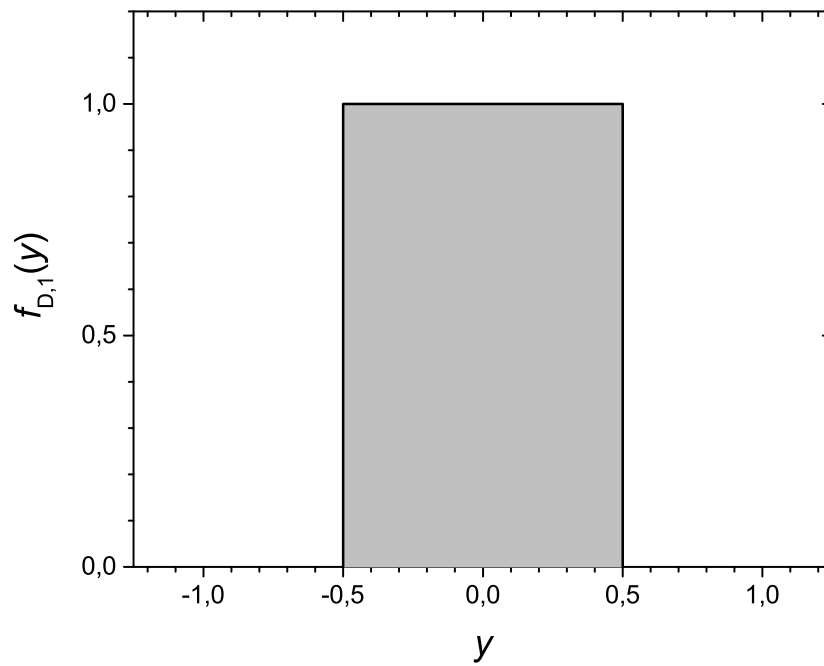
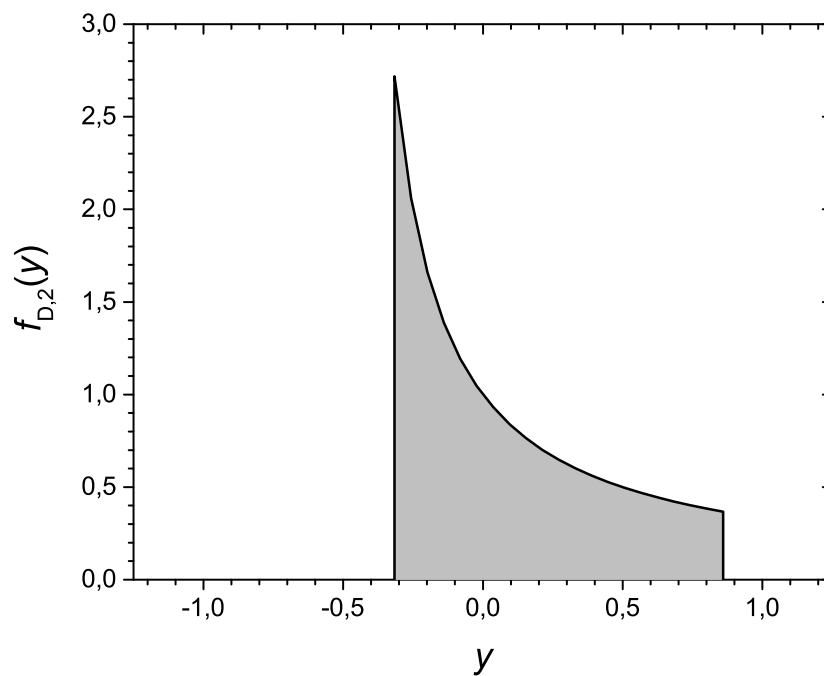
Abbildung 3.23: Funktionen y_1 und y_2 von x_0

Zusammenhänge zwischen Ein- und Ausgabeparameter nicht linear wie z. B. bei Polynomansätzen größer der Ordnung 1 bei Response-Surface-Approximationen, können der Verteilung des Fehlers der Ausgabeparameter schiefe Dichtefunktionen zugrunde liegen. Somit können zusätzliche systematische Fehler zwischen Ein- und Ausgabeparameter aufgrund der schiefen Dichtefunktionen entstehen und z. B. die Ergebnisse von statistischer Analyse oder die Schätzung der Eingabeparameter mit der Optimierung beeinflussen. Folglich werden diese zusätzlichen systematischen Fehler im linTM vermieden.

Eine zweite Analysemethode, die das linTM ermöglicht, ist die statistische Analyse und Bewertung der einzelnen charakteristischen Punkte mit Hilfe der stärker entkoppelten Eingabeparameter des linTM. Mit der Annahme der konstanten Gradienten im linTM gilt zwischen der Standardabweichung der Unsicherheit $\sigma_{\tau,i}$ eines Parameter τ_i und Standardabweichung der Unsicherheit $\sigma_{d,j,i}$ einer Distanz d_j aufgrund von τ_i der Zusammenhang:

$$\sigma_{d,j,i} = \frac{\partial d_j}{\partial \tau_i} \sigma_{\tau,i}. \quad (3.34)$$

Für ein System entkoppelter bzw. unabhängiger Eingabeparameter kann die Varianz der

Abbildung 3.24: Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der abhängigen Zufallsvariable y_1 Abbildung 3.25: Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der abhängigen Zufallsvariable y_2

Ausgabeparameter mit der Gleichung von Bienaymé [50] geschätzt werden:

$$\sigma_{d,j}^2 = \sigma_{T,j}^2 + \sigma_{p,j}^2 + \sum_{i=1}^P \sigma_{d,j,i}^2. \quad (3.35)$$

Somit schätzt Gleichung (3.35) die Varianz bzw. Standardabweichung der Unsicherheit $\sigma_{d,j}$ von d_j aufgrund der Parameter des Gesamtmodells – inkl. experimenteller Unsicherheit bzw. Standardabweichung des Fehlers von Temperatur $\sigma_{T,j}$ und Druck $\sigma_{p,j}$ (vgl. Kapitel 3.2).

Die Varianzanalyse ist besonders interessant für die Bestimmung von z. B. Konzentrationen von instabilen Intermediaten wie z. B. Radikalen, die nur mit starken Unsicherheiten gemessen werden können. Unter der Voraussetzung, dass alle Reaktionen und damit alle Eingabeparameter bekannt sind, können mit dieser Schätzung die Grenzen von experimentellen Daten ermittelt und Daten mit hoher experimenteller Unsicherheit durch das numerische Modell genauer bestimmt werden (vgl. Kapitel 4.2 und 5.1).

4 Validierung der Methoden des linearen Transformationsmodells

Anhand der Optimierung chemisch-kinetischer Modelle sollen die neu entwickelten Methoden validiert werden. Durch den Optimierungsprozess kann die Optimierungsmethode selbst, aber auch die Analysefähigkeiten von numerischen Modell und experimentellen Daten validiert werden. Die Validierung der Methode der rapiden Reduktion findet im Ergebnisteil in Kapitel 5.2 statt.

Für die Validierung der Optimierung werden zunächst mit einem chemisch-kinetischen Originalmodell θ Speziesprofile erstellt, die als pseudoexperimentelle Zieldaten verwendet werden. Durch eine zufällige Variation von Eingabeparametern des Originalmodells wird dann ein chemisch-kinetisches Startmodell für den Optimierungsprozess erstellt. Um die Qualität des optimierten chemisch-kinetischen Modells zu evaluieren, wird der quadratische Mittelwert (QMW) der stetigen Funktion der Differenz der Geschwindigkeitskoeffizienten zwischen originalen und optimierten Modell $\Delta_\theta \lg(k(T))$ gebildet:

$$\Delta_\theta \lg(k(T))_{\text{QMW}} = \sqrt{\frac{\int_{T_1}^{T_2} \Delta_\theta \lg^2(k(T)) dT}{T_2 - T_1}} = \sqrt{\frac{\int_{T_1}^{T_2} \lg^2(k(T)/k_\theta(T)) dT}{T_2 - T_1}}. \quad (4.1)$$

Dieser Parameter gibt in etwa die durchschnittliche Abweichung der errechneten Funktion $\lg(k(T))$ zur Originalfunktion $\lg_\theta(k(T))$ zwischen den Temperaturen T_1 und T_2 wieder. Als Temperaturen T_1 und T_2 werden 1000 K und 2000 K gewählt, die das Temperaturintervall der pseudoexperimentellen Daten abbilden.

Verglichen wird $\Delta_\theta \lg(k(T))_{\text{QMW}}$ mit dem QMW des jeweils maximalen Reaktionskoeffizienten $\Delta_\theta \lg(k_+(T))_{\text{QMW}}$ (vgl. Abbildung 4.1):

$$\Delta_\theta \lg(k_+(T))_{\text{QMW}} = \sqrt{\frac{\int_{T_1}^{T_2} \Delta_\theta \lg^2(k_+(T)) dT}{T_2 - T_1}} = \sqrt{\frac{\int_{T_1}^{T_2} \lg^2(k_+(T)/k_\theta(T)) dT}{T_2 - T_1}}. \quad (4.2)$$

Die Vertrauensintervalle der Reaktionskoeffizienten wie z. B. aus Baulch *et al.* [17] werden für

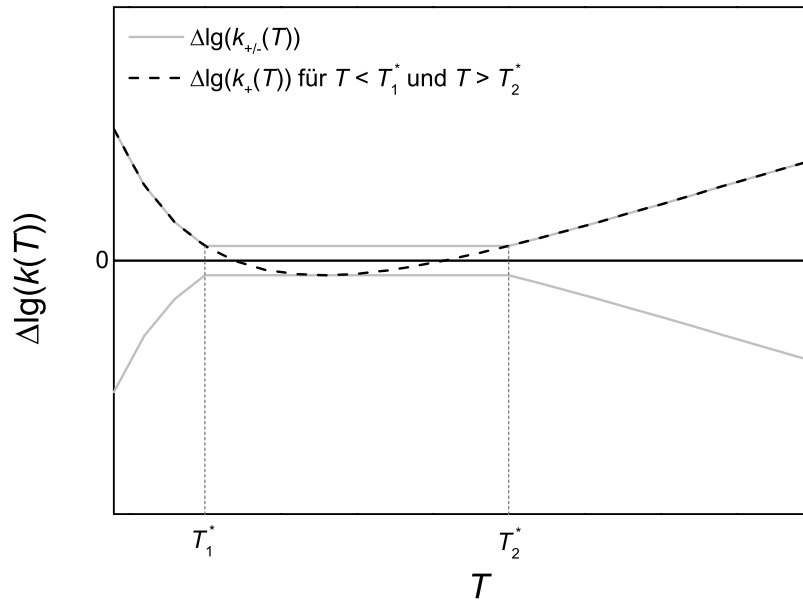


Abbildung 4.1: Logarithmische Differenz von Vertrauensgrenzen in Abhängigkeit von T

bestimmte Temperaturbereiche gegeben. Ist das Vertrauensintervall des Temperaturbereichs in Abbildung 4.1 z. B. zwischen den Temperaturen T_1^* und T_2^* gegeben und T_1 und/oder T_2 sind außerhalb dieses Intervalls, wird $k_+(T)$ außerhalb dieses Intervalls mit Hilfe der Variationsmethoden $k3$ oder Ekk ermittelt. Sind T_1 und/oder T_2 deutlich außerhalb dieses Intervalls, kann $\Delta_{\theta} \lg(k_+(T))_{\text{QMW}}$ für einige Reaktionen im Vergleich zu anderen Reaktionen relativ groß werden.

4.1 Mechanismusoptimierung mit pseudoexperimentellen Daten ohne zufälligen experimentellen Fehlern

Die Optimierungsmethode konnte in einem ersten Schritt validiert werden [35], diese Validierung soll hier detailliert betrachtet werden. Die Grundlage für Validierung sind OH(A)-Konzentrationsprofile von 120 homogenen, isochoren Verbrennungsprozessen, die mit dem GRI 3.0 Mechanismus [8] erstellt werden, der mit dem OH(A)-Submodell von [51] erweitert wurde. Die Konzentrationsprofile werden mit charakteristischen Punkten (vgl. Kapitel 3.2) versehen, so dass 573 charakteristische Punkte die Zielgrößen der Optimierung bilden. Die 50 sensitivsten Reaktionen des chemisch-kinetischen Modells mit insgesamt 137 Parametern τ werden zufällig variiert und somit ein Startmechanismus erstellt. Der Startmechanismus

wird dann mit der Methode der kleinsten Quadrate (MKQ) im linTM optimiert (s. Kapitel 3.6). Um die Leistungsfähigkeit der neuen Methode zu vergleichen wird der gleiche Startmechanismus mit einem genetischen Algorithmus (GA) optimiert, ein etabliertes Verfahren zur Optimierung chemisch-kinetischer Modelle (vgl. Kapitel 1). Mit jedem Iterationsschritt des GA werden 137 neue Mechanismen durch Cross-over und Mutation erstellt, wodurch die Rechenzeit pro Iterationsschritt zur MKQ gleich gehalten wird (137 Brute-Force-Sensitivitäten müssen bestimmt werden). Mehr Informationen zu genetischen Algorithmen können der Literatur entnommen werden (z. B. [52]).

Abbildung 4.2 zeigt, dass die Approximation der konstanten Gradienten des linTM sehr geeignet für die Optimierung ist und verdeutlicht die Leistungsfähigkeit der neuen Optimierungsmethode. Die MKQ ist sowohl deutlich schneller als auch deutlich exakter als der GA. Mit dem GA ist die durchschnittliche Distanz \bar{d}_j der 573 charakteristischen Punkte zwischen Zielgröße und dem Ergebnis des optimierten chemisch-kinetischen Modells 0,013. Der größte Abstand d_{\max} eines Einzelpunktes beträgt 0,11. Mit der MKQ beträgt \bar{d}_j hingegen nur 0,00008; d_{\max} eines Einzelpunktes beträgt 0,00078.

Zum Leistungsvergleich der Optimierungsmethoden muss keine weitere Optimierung mit einer Response-Surface-Approximation (s. Kapitel 1) durchgeführt werden, da der Rechenaufwand zwischen Response-Surface-Approximationen und der Optimierung mit dem linTM durch eine Analyse verglichen werden kann. Mit dem linTM kann das System bzw. das Systemverhalten mit den Gradienten $\partial d_j / \partial \tau_i$ sehr exakt beschrieben werden. Für jeden Zusammenhang zwischen Ein- und Ausgabeparameter muss genau ein Gradient durch die Ermittlung der Brute-Force-Sensitivität bestimmt werden, der vergleichbar ist mit einer Stützstelle eines Response-Surface. Für etablierte Response-Surface-Approximationen hingegen werden für die Zusammenhänge zwischen Ein- und Ausgabeparameter wegen des Polynomansatzes und der stärkeren Kopplung der Eingabeparameter untereinander deutlich mehr Stützstellen benötigt.

So wurden für die Optimierung in diesem Kapitel mit dem linTM 6 Iterationsschritte n benötigt, um eine Fitness von 0,7 zu erreichen (Abbildung 4.2). Da bei dieser Validierung die Matrix \mathbf{A} der Brute-Force-Sensitivitäten mit jeweils 137 Stützstellen (Anzahl der Parameter) berechnet wurde, wurden in diesem Fall insgesamt 822 Stützstellen benötigt. Dagegen benötigten Varga *et al.* [19] mit einer Response-Surface-Approximation z. B. 10 000 Stützstellen für die Optimierung von 30 Parametern der Wasserstoff-Chemie. Bei einer Folgestudie [24] der Optimierung eines Synthesegassystems wurden 20 000 Stützstellen für die Optimierung von 54 Parametern benötigt. Diese beiden Optimierungen sind nicht direkt mit dem Opti-

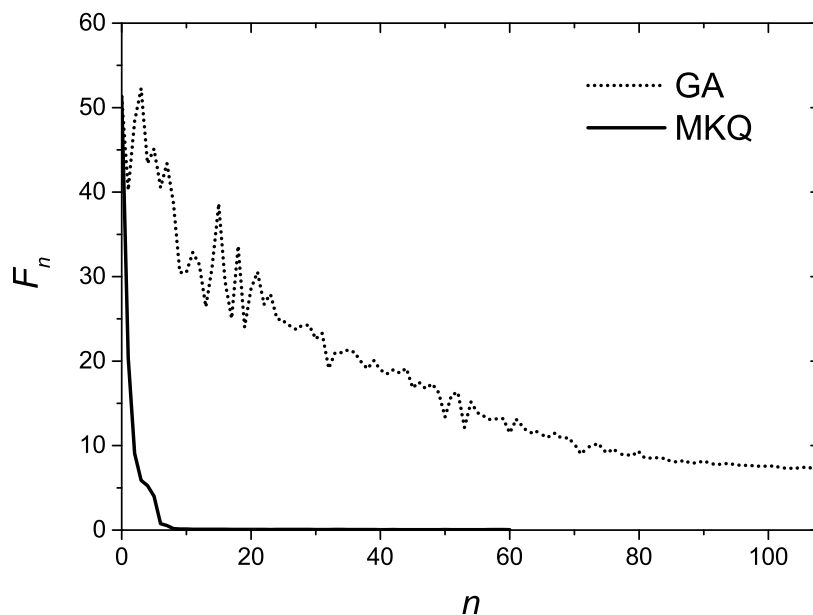


Abbildung 4.2: Vergleich der Optimierungsläufe von GA und der MKQ [35]

mierungsprozess dieses Kapitels vergleichbar, da bei Varga *et al.* [19, 24] z. B. die Anzahl der Experimente deutlich höher ist und die Zieldaten entsprechend experimentelle Unsicherheiten aufweisen. Jedoch zeigt die Validierung im folgenden Kapitel, dass durch die Erhöhung der Anzahl der Experimente (Faktor 2,5) bzw. Erhöhung der Anzahl der Zielwerte (Faktor 3,3) und Hinzufügen eines zufälligen Fehlers zu den pseudoexperimentellen Daten kein Geschwindigkeitsverlust der Optimierung auftritt.

In Tabelle 4.1 ist die Vorhersagegenauigkeit wichtiger sensibler Reaktionen – gekennzeichnet mit den globalen Sensitivitätskoeffizienten S_r – mit dem QMW $\Delta_{\theta} \lg(k_r(T))_{\text{QMW}}$ zwischen der Originalfunktion von $k_{\theta}(T)$ und der Funktion des Optimierungsergebnisses von $k(T)$ dargestellt. Im Vergleich zu den maximal möglichen QMW $\Delta_{\theta} \lg(k_{r,+}(T))_{\text{QMW}}$ aufgrund der Vertrauensgrenzen können die Reaktionskoeffizienten der sensiblen Reaktionen mit einer extrem hohen Genauigkeit vorhergesagt werden. Weniger sensitive Reaktionskoeffizienten können stärker vom Originalwert abweichen. Die Abweichung kann mit den hohen Unterschied der quantitativen globalen Sensitivitäten S_r begründet werden. So ist z. B. der Einfluss bzw. Sensitivität von Reaktion $\text{H} + \text{O}_2 + \text{AR} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{AR}$ im Vergleich zu Reaktion $\text{OH}(\text{A}) + \text{CO} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{CO}$ um etwa ein Zwanzigfaches größer. Entsprechend können leichte Abweichung der sehr sensiblen Reaktionen durch stärkere Abweichungen weniger sensibler Reaktionen ggf. ausgeglichen werden, um Zielwerte mit dem optimierten Modell wiedergeben zu können.

4.1 MECHANISMUSOPTIMIERUNG MIT PSEUDOEXPERIMENTELLEN DATEN OHNE
ZUFÄLLIGEN EXPERIMENTELLEN FEHLERN

Die erreichte Genauigkeit der vorhergesagten Reaktionskoeffizienten ist zwar herausragend, doch in der Realität wird die Genauigkeit der Vorhersage stark von Ungenauigkeiten der Experimente beeinflusst. Dieser Einfluss soll im folgenden Kapitel weiter gehend untersucht werden.

Tabelle 4.1: Genauigkeit der vorhergesagten $k(T)$ des optimierten Modells im Vergleich zu den Originalwerten $k_{\theta}(T)$

Reaktion	S_r	$\Delta_{\theta} \lg(k_r(T))_{\text{QMW}}$	$\Delta_{\theta} \lg(k_{r,+}(T))_{\text{QMW}}$
$\text{H}+\text{O}_2+\text{Ar} \rightleftharpoons \text{HO}_2+\text{Ar}$	161,8	0,0012	0,18
$\text{HO}_2+\text{CO} \rightleftharpoons \text{OH}+\text{CO}_2$	79,2	0,0071	0,50
$\text{H}+\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}+\text{OH}$	78,8	0,0009	0,05
$\text{H}+\text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2+\text{H}_2$	62,4	0,0100	0,99
$\text{H}+\text{O}_2+\text{M} \rightleftharpoons \text{HO}_2+\text{M}$	60,7	0,0268	0,55
$\text{H}+\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2+\text{H}_2$	56,9	0,0372	0,94
$2\text{OH}(+\text{M}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2(+\text{M})$	50,0		
Hochdruckbereich	20,1	0,0574	0,96
Niederdruckbereich	45,2	0,0035	1,05
$\text{O}+\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}+\text{OH}$	46,3	0,0050	0,20
$\text{H}+\text{HO}_2 \rightleftharpoons 2\text{OH}$	43,3	0,0162	0,49
$\text{OH}+\text{CO} \rightleftharpoons \text{H}+\text{CO}_2$	34,8	0,0003	0,20
$\text{O}_2+\text{CO} \rightleftharpoons \text{O}+\text{CO}_2$	26,1	0,0175	0,50
$\text{OH}+\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}+\text{H}_2\text{O}$	23,1	0,0036	0,25
$\text{O}+\text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{OH}+\text{O}_2$	20,6	0,0043	0,66
$\text{H}+2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2+\text{O}_2$	16,8	0,0193	0,50
$\text{OH}+\text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$	15,7	0,0050	0,54
$\text{HCO}+\text{M} \rightleftharpoons \text{H}+\text{CO}+\text{M}$	15,2	0,0533	1,27
$\text{O}+\text{CO}(+\text{M}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(+\text{M})$	10,0		
Hochdruckbereich	5,5	0,0148	0,50
Niederdruckbereich	7,1	0,0022	0,50
$\text{OH}(\text{A})+\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{OH}+\text{CO}_2$	9,4	0,0485	0,50
$\text{OH}(\text{A})+\text{CO} \rightleftharpoons \text{OH}+\text{CO}$	8,8	0,1410	0,50
$2\text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2+\text{H}_2\text{O}_2$	8,2	0,0476	0,60

4.2 Mechanismusoptimierung mit pseudoexperimentellen Daten mit zufälligen experimentellen Fehlern

Als zweite Validierung wird die Optimierung auf pseudoexperimentelle Daten mit künstlichen experimentellen Fehlern durchgeführt. Als experimentelle Grundlage wird ein Datensatz mit 312 nachgestellten Stoßwellenrohrexperimenten verwendet, der ähnlich zu dem Datensatz des Ergebnisteils ist (s. Kapitel 5.1). Dabei werden im Vergleich zum vorherigen Kapitel zusätzlich die Profile des angeregten Radikals CH(A) erstellt und als Zielwerte verwendet. Zusätzlich werden exemplarisch Profile der O- und CH-Radikale betrachtet. Diese Profile sind keine Zielwerte der Optimierung sondern dienen der Validierung der Methode numerikgestützten Analyse experimenteller Daten aus Kapitel 3.8. Um den numerischen Aufwand der Optimierungsrechnung zu reduzieren, werden Druckprofile der Experimente zu konstanten Profilen vereinfacht. Das chemisch-kinetische Basismodell zur Erstellung der pseudoexperimentellen Daten kann der Datei *DLR_SyNG_val2.tom* [53] entnommen werden, das ähnlich zum optimierten Modell der Ergebnisse in Kapitel 5.1 ist. Die Erläuterung des Mechanismusformats ist in Anhang D gegeben.

Die mit Abstand größte Fehlerquelle bei der Genauigkeit von Stoßrohrexperimenten ist die Bestimmung der Temperatur T_5 nach der reflektierten Stoßwelle (vgl. Kapitel 2.1.2). Aufgrund des nahezu linearen Zusammenhangs zwischen der Temperatur T_5 nach der reflektierten Stoßwelle und den Distanzen der charakteristischen Punkte (vgl. Kapitel 3.8), wird bei der Erstellung der pseudoexperimentellen Daten diese Starttemperatur variiert. Der Temperaturfehler ist bei den nachgestellten Experimenten normalverteilt. Für die Normalverteilung beträgt die Standardabweichung der Temperatur 10 K oder die Temperatur bei der die Distanz der Konzentrationsspitzen der OH(A)- oder CH(A)-Konzentration (Zündverzugszeit) zwischen Originalwert und fehlerhaften Wert maximal 0,15 beträgt (vgl. Kapitel 2.1.2). Die so erstellten pseudoexperimentellen Daten weisen einen maximalen zeitlichen Fehler der Konzentrationsspitzen von 0,35 (Differenz der natürlichen Logarithmen) auf. Die Fitness (s. Kapitel 3.6) des chemisch-kinetischen Basismodells bezogen auf die pseudoexperimentellen Daten mit 1 899 charakteristischen punkten beträgt 147,6. Die Details zu den verwendeten experimentellen Daten und deren Temperaturfehlern können der Datei *char_points_val2.ods* [53] entnommen werden.

Vor der Optimierung werden im Gegensatz zur ersten Validierung des vorherigen Kapitels alle Reaktionen des chemisch-kinetischen Modells bzw. Eingabeparameter τ mit einer Gauß-Verteilung ($\sigma_\tau = 1/3$) zufällig variiert, um ein Startmodell zu generieren. Durch die

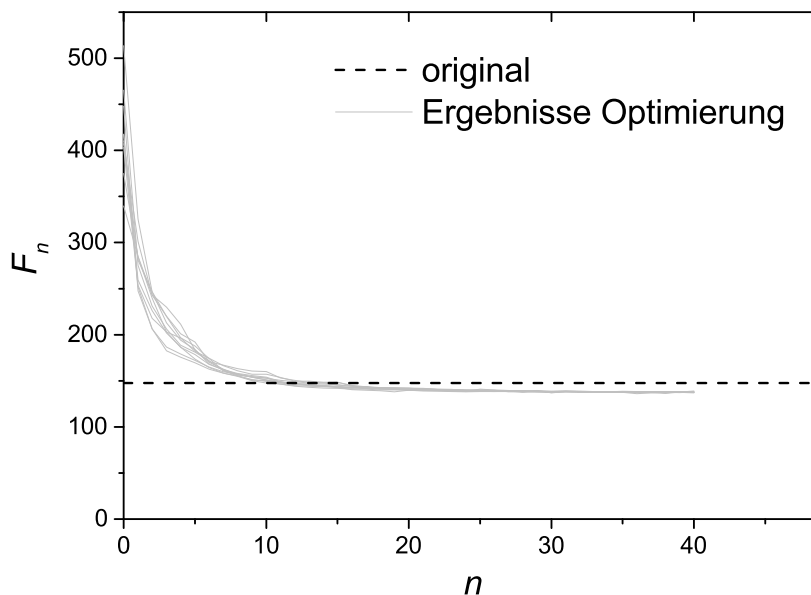


Abbildung 4.3: Vergleich der Optimierungsläufe mit den verschiedenen Startmodellen der Validierung

Variation aller Reaktionsparameter wird die Validierung stärker an die Realität angepasst, da auch Reaktionen des Startmodells vom Originalmodell abweichen, die nicht optimiert werden. Die thermodynamischen Daten werden nicht variiert. Das Startmodell ist mit der Datei *randommech_v1.tom* [53] gegeben. Optimiert werden die gleichen Reaktionen wie in der Optimierung des Ergebnisteils in Kapitel 5.1.1. Die Gesamtzahl deren Eingabeparameter τ beträgt 168. Vor der eigentlichen Optimierung werden durch eine Monte-Carlo-Simulation 100 Modelle durch die Variation der zu optimierenden Reaktionen erstellt. Von diesen 100 Modellen wird die Fitness gemäß Kapitel 3.6 gebildet und 10 verschiedene Startmodelle mit niedrigster Fitness ausgewählt. Die verschiedenen Startmodelle werden nach Kapitel 3.6 optimiert und 10 verschiedene optimierte chemisch-kinetische Modelle gebildet. Bei der Optimierung wird die Sensitivitäten-Matrix \mathbf{A} nach maximal 5 Iterationen n neu berechnet.

Abbildung 4.3 zeigt die erfolgreiche Minimierung der Fitness für alle 10 Startmodelle. Nach etwa 10 Iterationen n erreichen alle Modelle in etwa die Fitness des Originalmodells. Dabei muss für diese 10 Iterationen die Sensitivitäten-Matrix \mathbf{A} jeweils nur zweimal berechnet werden, wodurch der numerische Aufwand der Optimierung mit jeweils 336 Stützstellen (zweimal Anzahl Eingabeparameter) relativ klein ist. Somit konnte durch das längere Beibehalten der Matrix \mathbf{A} eine Beschleunigung des Optimierungsprozesses erreicht werden, trotz Erhöhung der Experimente und des künstlichen Hinzufügens eines zufälligen Fehlers zu den

Zielwerten der pseudoexperimentellen Daten im Vergleich zur Validierung im vorherigen Kapitel. Somit kann mit dieser Validierung ebenfalls die hohe Leistungsfähigkeit gegenüber Response-Surface-Approximationen bestätigt werden (vgl. vorheriges Kapitel).

Bei der Minimierung der Fitness konvergieren alle Modelle in etwa auf den gleichen Wert der Fitness, der leicht geringer ist als die Fitness des Originalmodells (Abbildung 4.3). Dadurch kann in diesem Fall gezeigt werden, dass mit der Optimierung experimenteller Sets die experimentelle Unsicherheit ähnlich wiedergegeben wird und damit die Optimierung für die Bewertung experimenteller Sets genutzt werden kann.

In jedem Optimierungsschritt der 10 Optimierungen, in welchem die Matrix der Brute-Force-Sensitivitäten \mathbf{A} gebildet wird, wird die Matrix ausgewertet und die globalen Sensitivitätskoeffizienten S_r bestimmt. In Abbildung 4.4 sind die durchschnittlichen globalen Sensitivitätskoeffizienten \bar{S}_r und deren Standardabweichung zusammengefasst. In Abbildungen 4.5 und 4.6 werden die einzelnen Ergebnisse der globalen Sensitivitätskoeffizienten für vier Beispielreaktionen detailliert dargestellt.

Die globalen Sensitivitätskoeffizienten sind für einen Großteil der Reaktionen sehr robust und weisen geringe Standardabweichungen auf wie z. B. für R23 und R180. Dagegen weist der bei dieser Optimierung größte globale Sensitivitätskoeffizient S_{45} der Reaktion R45 eine sehr hohe Standardabweichung auf. Doch trotz der hohen Varianz sind alle berechneten Koeffizienten von R45 signifikant groß, so dass die Reaktion durch eine Analyse stets als sensitiv erkannt wird. Eine deutliche Ausnahme in Bezug auf die Robustheit des globalen Reaktionskoeffizienten stellt in diesem Fall R55 in Abbildung 4.6 dar, deren Verteilung eine starke Streuung von relativ großen und kleinen Werten im Vergleich zu den anderen Sensitivitätskoeffizienten aufweist. Eine Ursache für die hohen Varianzen von R45 und R55 sind die sehr breiten Vertrauensintervallen der Geschwindigkeitskoeffizienten (vgl. Abbildungen 4.8 und 4.9), da dadurch starke Variationen der Geschwindigkeitskoeffizienten möglich sind, wodurch die Annahme der konstanten Gradienten des linTM für diese Reaktionen eine zu starke Vereinfachung ist. Zusammenfassend kann gezeigt werden, dass der globale Sensitivitätskoeffizient des linTM sehr robust ist und im Vergleich zu etablierten statistischen Methoden, für die eine deutlich größere Zahl an zufälligen Stützstellen benötigt wird [11, 12], numerisch effizient verwendet werden kann.

Um zu vermeiden, dass Reaktionen mit einer hohen Varianz wie z. B. R55 bei einer Analyse unterschätzt bzw. vernachlässigt werden, könnten hybride Methoden als Mischung aus etablierten statistischen Methoden und der Methode des linTM verwendet werden. So könnten z. B. durch eine relativ kleine Monte-Carlo-Simulation eine geringe Anzahl an Startmodel-

4.2 MECHANISMUSOPTIMIERUNG MIT PSEUDOEXPERIMENTELLEN DATEN MIT ZUFÄLLIGEN EXPERIMENTELLEN FEHLERN

len erstellt werden, die dann mit der Methode des linTM untersucht werden kann, womit ein Kompromiss zwischen numerischen Aufwand und Umfang der Analyse gebildet werden kann. Weiterhin sollten Vertrauensintervalle von Reaktionen mit starker Varianz des globalen Sensitivitätskoeffizienten wie R55 mit weiteren Methoden genauer bestimmt werden (z. B. direkte Messung oder quantenchemische Berechnungen), um diese Varianzen zu reduzieren.

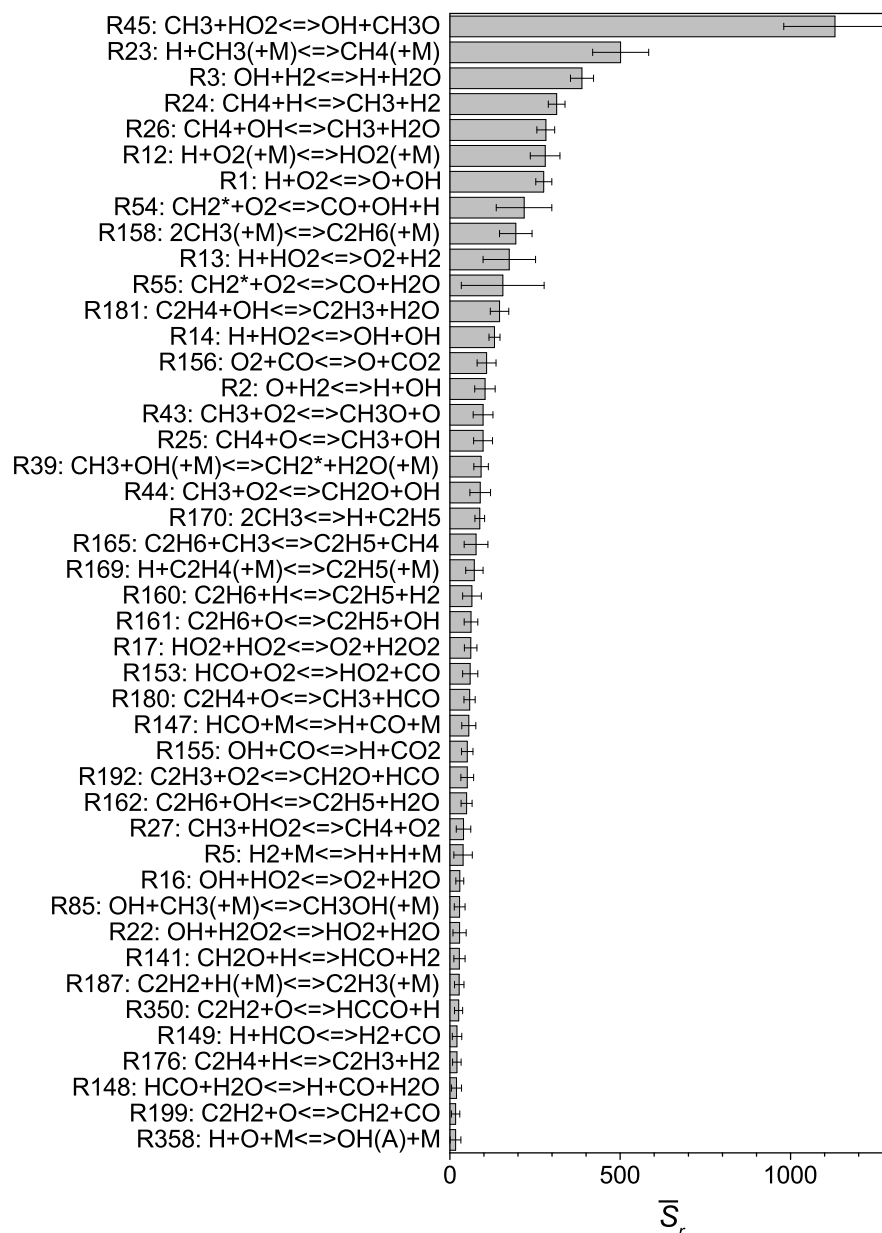


Abbildung 4.4: Mittelwerte und Standardabweichung der globalen Sensitivitätskoeffizienten der optimierten Reaktionen während der Optimierungsläufe

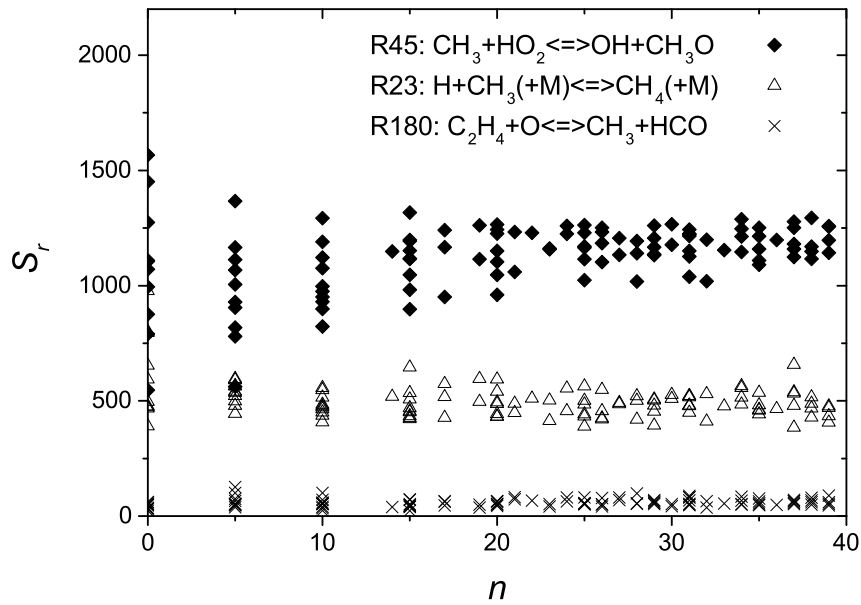


Abbildung 4.5: Ergebnisse des globalen Sensitivitätskoeffizienten ausgewählter Reaktionen während der Optimierungsläufe

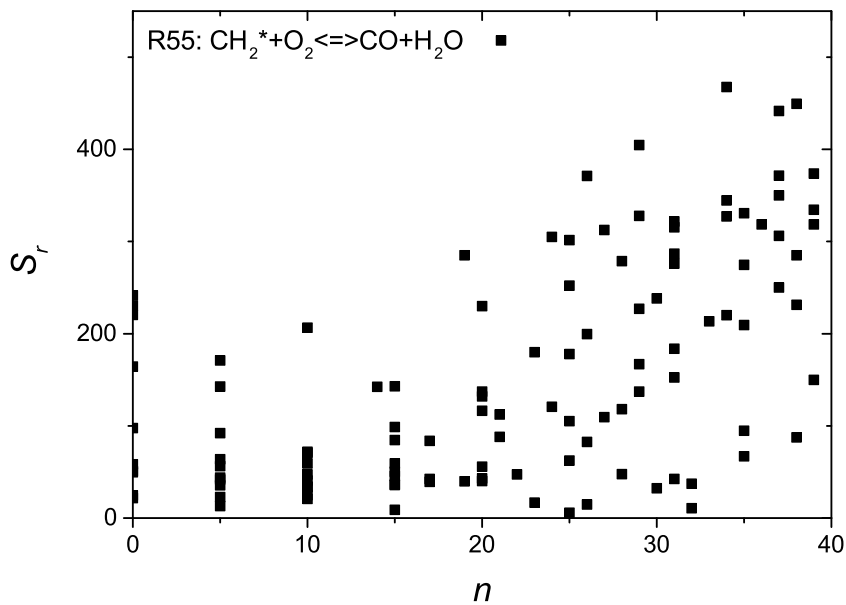


Abbildung 4.6: Ergebnisse des globalen Sensitivitätskoeffizienten von R55 während der Optimierungsläufe

Obwohl die Fitness der 10 verschiedenen Optimierungen in etwa auf den gleichen Wert konvergiert, weisen die Ergebnisse der bestimmten Eingabeparameter bzw. Geschwindigkeitskoeffizienten $k(T)$ in Abbildungen 4.7 bis 4.10 Varianzen auf. Somit existieren verschiedene Ergebnisse $k(T)$, deren Qualität bei der Wiedergabe der Zielgrößen (Fitness) vergleichbar ist. Die Ergebnisse in Abbildungen 4.7 bis 4.10 zeigen, dass $k(T)$ der verschiedenen Lösungen bzw. der Mittelwert dieser jeweiligen Lösungen $\bar{k}(T)$, der definiert ist durch:

$$\ln(\bar{k}_r(T)) = \sum_{m=1}^{10} \frac{\ln(k_{r,m}(T))}{10}, \quad (4.3)$$

im Vergleich zu den Vertrauensgrenzen z. T. den originale Funktion $k_\theta(T)$ sehr genau schätzen. Weiterhin zeigen die Ergebnisse der Geschwindigkeitskoeffizienten von z. B. R23 um 1000 K und bei R55 im betrachteten Temperaturbereich, dass der zufällige experimentelle Fehler den Eingabeparametern ggf. einen signifikanten Fehler auftragen kann.

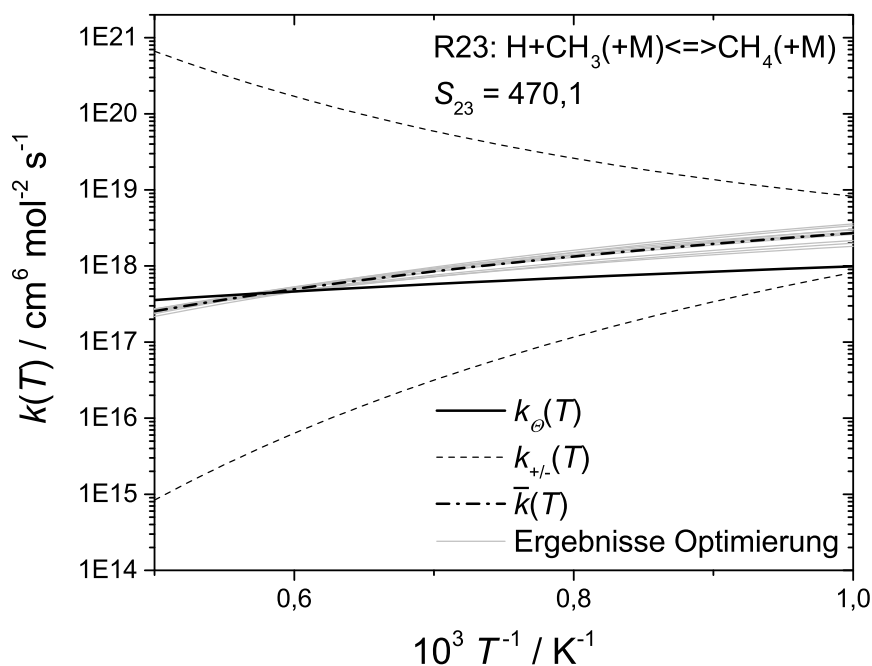


Abbildung 4.7: Vergleich der Verläufe von $k_{23,\text{low}}(T)$ der verschiedenen chemisch-kinetischen Modelle der Validierung der Reaktion R23 mit Vertrauensgrenzen aus [17]

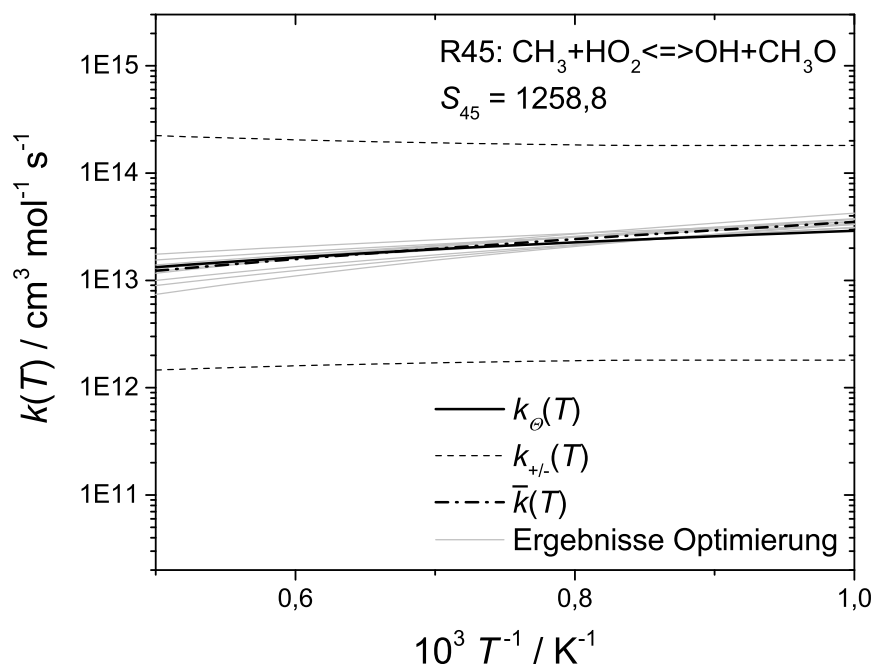


Abbildung 4.8: Vergleich der Verläufe von $k_{45}(T)$ der verschiedenen chemisch-kinetischen Modelle der Validierung der Reaktion R45 mit Vertrauensgrenzen aus [17]

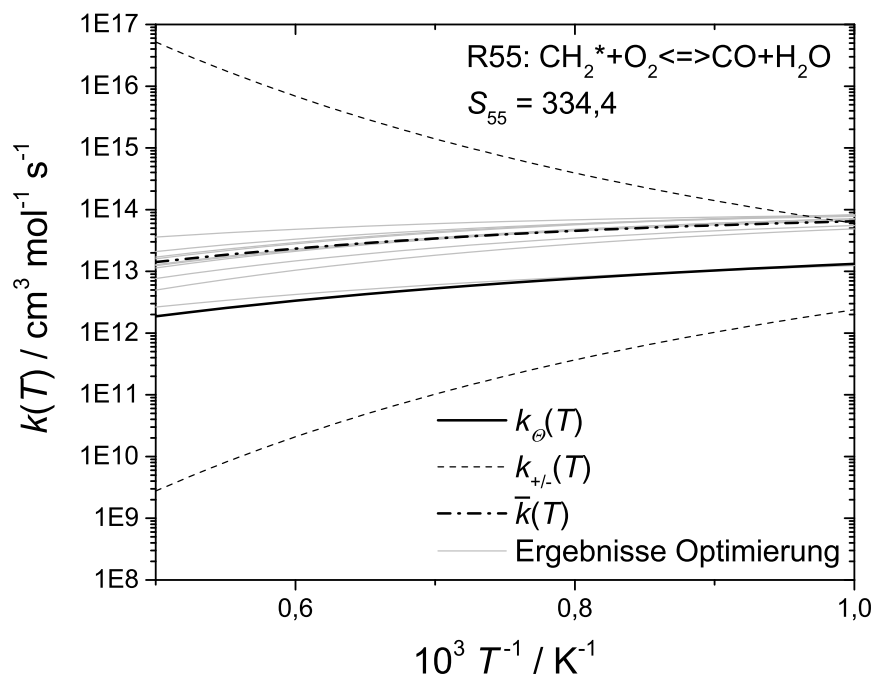


Abbildung 4.9: Vergleich der Verläufe von $k_{55}(T)$ der verschiedenen chemisch-kinetischen Modelle der Validierung der Reaktion R55 mit Vertrauensgrenzen aus [17]

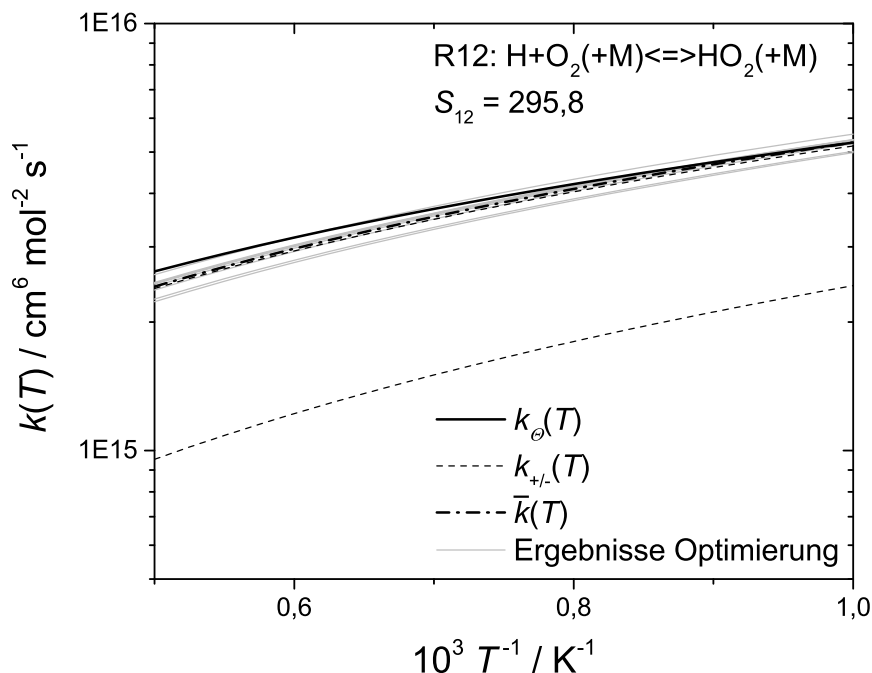


Abbildung 4.10: Vergleich der Verläufe von $k_{12,\text{low}}(T)$ der verschiedenen chemisch-kinetischen Modelle der Validierung der Reaktion R12 mit Vertrauensgrenzen aus [38]

Eine Zusammenfassung der Genauigkeit zweier exemplarischer Lösungen von $k(T)$ der optimierten Modelle der jeweiligen Reaktion und des Mittelwerts $\bar{k}(T)$ ist in Tabelle 4.2 mit den quadratischen Mittelwert (QMW) dargestellt. Tabelle 4.2 zeigt, dass die Genauigkeit der Einzellösungen von $k(T)$ stark variieren kann, der jeweilige Mittelwert $\bar{k}(T)$ aber die meisten Originalwerte im Vergleich zum QMW der jeweiligen Maximalwerte $k_{+}(T)$ sehr genau wiedergibt. Dies gilt ähnlich wie im vorherigen Kapitel besonders für Reaktionen mit einem vergleichsweise hohen globalen Sensitivitätskoeffizienten S_r . Während $k(T)$ der sensitivsten Reaktion R45 hoch genau durch die optimierten Modelle wiedergegeben wird, wird z. B. $k(T)$ für den Hochdruckbereich der Reaktion R12 mit einem vergleichsweise sehr niedrigen S_r sehr ungenau wiedergegeben. Die Ursache ist – wie im vorherigen Kapitel diskutiert – das Verhältnis der quantitativen globalen Sensitivitätskoeffizienten untereinander. Diese Verhältnisse führen dazu, dass kleine Abweichungen zwischen Ausgabewert und Zielwert durch starke Verschiebungen von $k(T)$ weniger sensibler Reaktionen ausgeglichen werden können, die zu hohen Unsicherheiten führen.

Für eine genaue Evaluation und ggf. eine Verkleinerung der Vertrauensintervalle sollten weiterführende Unsicherheitsanalysen durchgeführt werden und die Anwendbarkeit von Unsicherheitsanalysen im linTM tiefer gehend untersucht werden.

Tabelle 4.2: Genauigkeit der vorhergesagten $k(T)$ des optimierten Modells im Vergleich zu den Originalwerten $k_{\theta}(T)$

Reaction	S_r	$\Delta_{\theta} \lg(k_{r,m}(T))_{\text{QMW}}$			$\Delta_{\theta} \lg(\bar{k}_r(T))_{\text{QMW}}$	$\Delta_{\theta} \lg(k_{r,+}(T))_{\text{QMW}}$
		m=1	m=2	...		
R45: $\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{CH}_3\text{O}$	1258.8	0.054	0.069		0.035	1.037
R23: $\text{H} + \text{CH}_3(+\text{M}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(+\text{M})$	470.1					
Hochdruckbereich	85.6	0.080	0.084		0.077	0.300
Niederdruckbereich	441.4	0.231	0.222		0.211	1.919
R3: $\text{OH} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	406.4	0.210	0.258		0.161	0.255
R55: $\text{CH}_2^* + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	334.4	0.788	0.912		0.745	2.398
R54: $\text{CH}_2^* + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{OH} + \text{H}$	323.5	0.354	0.324		0.284	2.014
R24: $\text{CH}_4 + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2$	308.1	0.075	0.065		0.074	0.268
R12: $\text{H} + \text{O}_2(+\text{M}) \rightleftharpoons \text{HO}_2(+\text{M})$	295.8					
Hochdruckbereich	21.9	0.897	1.003	...	0.900	0.500
Niederdruckbereich	249.9	0.016	0.009		0.022	0.184
R26: $\text{CH}_4 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	279.9	0.222	0.223		0.218	0.256
R1: $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{OH}$	267.1	0.034	0.034		0.033	0.048
R13: $\text{H} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2$	177.0	0.221	0.320		0.277	0.988
R14: $\text{H} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{OH}$	156.3	0.269	0.319		0.226	0.494
R158: $2\text{CH}_3(+\text{M}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6(+\text{M})$	154.9					
Hochdruckbereich	131.0	0.175	0.196		0.170	0.300
Niederdruckbereich	66.3	0.036	0.030		0.021	0.300
R181: $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$	150.9	0.064	0.119		0.061	0.500
R170: $2\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{H} + \text{C}_2\text{H}_5$	124.6	0.151	0.184		0.167	0.310
R165: $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_4$	119.2					
Duplikat	42.0	0.285	0.112		0.231	0.256

Reaction	S_r	$\Delta_{\theta} \lg(k_{r,m}(T))_{\text{QMW}}$			$\Delta_{\theta} \lg(\bar{k}_r(T))_{\text{QMW}}$	$\Delta_{\theta} \lg(k_{r,+}(T))_{\text{QMW}}$
		m=1	m=2	...		
Duplikat	84.8	0.314	0.384		0.281	0.256
R156: $\text{O}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{O} + \text{CO}_2$	98.3	0.208	0.100		0.200	0.500
R25: $\text{CH}_4 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{OH}$	96.4	0.022	0.033		0.046	0.300
R43: $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{O}$	95.9	0.172	0.150		0.143	0.239
R39: $\text{CH}_3 + \text{OH} (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{CH}_2^* + \text{H}_2\text{O} (+\text{M})$	92.4					
Hochdruckbereich	80.0	0.012	0.013		0.030	0.300
Niederdruckbereich	22.8	0.187	0.098		0.112	0.300
R169: $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 (+\text{M})$	90.1	0.140	0.547		0.144	0.458
R180: $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{HCO}$	88.6	0.357	0.355	...	0.287	0.500
R2: $\text{O} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H} + \text{OH}$	86.3					
Duplikat	61.5	0.151	0.214		0.048	0.200
Duplikat	52.6	0.055	0.151		0.019	0.200
R17: $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	86.2					
Duplikat	59.3	0.100	0.198		0.070	0.615
Duplikat	35.6	0.148	0.175		0.829	0.971
R192: $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{HCO}$	75.2	0.056	0.054		0.056	0.388
R44: $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	70.0	0.183	0.169		0.178	0.239
R161: $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH}$	67.8	0.101	0.166		0.149	0.332
R160: $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	67.3	0.377	0.334		0.352	0.435
R147: $\text{HCO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H} + \text{CO} + \text{M}$	48.0	0.067	0.103		0.062	0.300
R155: $\text{OH} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{H} + \text{CO}_2$	47.8					
Duplikat	36.4	0.320	0.308		0.308	0.200
Duplikat	29.8	0.058	0.022		0.036	0.200

Reaction	S_r	$\Delta_\theta \lg(k_{r,m}(T))_{\text{QMW}}$			$\Delta_\theta \lg(\bar{k}_r(T))_{\text{QMW}}$	$\Delta_\theta \lg(k_{r,+}(T))_{\text{QMW}}$
		m=1	m=2	...		
R162: $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	45.1	0.127	0.146		0.174	0.207
R153: $\text{HCO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{CO}$	44.5	0.105	0.186		0.132	0.352
R16: $\text{OH} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	43.9	0.095	0.103		0.087	0.076
R350: $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{HCCO} + \text{H}$	39.7	0.036	0.037		0.055	0.377
R176: $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	39.2	0.357	0.377		0.051	0.400
R358: $\text{H} + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{OH}(\text{A}) + \text{M}$	36.8	0.009	0.046		0.014	0.170
R149: $\text{H} + \text{HCO} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}$	35.5	0.220	0.291	...	0.115	0.300
R187: $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 (+\text{M})$	34.0					
Hochdruckbereich	15.7	0.338	0.311		0.304	0.300
Niederdruckbereich	27.6	0.054	0.276		0.226	0.300
R141: $\text{CH}_2\text{O} + \text{H} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}_2$	33.1	0.234	0.523		0.281	0.352
R5: $\text{H}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{H} + \text{H} + \text{M}$	29.4	0.188	0.495		0.231	1.479
R85: $\text{OH} + \text{CH}_3 (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} (+\text{M})$	27.4					
Hochdruckbereich	15.6	0.420	0.434		0.345	0.368
Niederdruckbereich	20.5	0.128	0.193		0.171	0.316
R27: $\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{O}_2$	26.0	0.438	0.281		0.361	0.500
R22: $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	25.6					
Duplikat	19.6	0.475	0.468		0.549	0.528
Duplikat	15.2	0.047	0.066		0.057	0.158
R199: $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2 + \text{CO}$	24.5	0.288	0.189		0.011	0.377
R148: $\text{HCO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	21.3	0.196	0.545		0.075	0.500

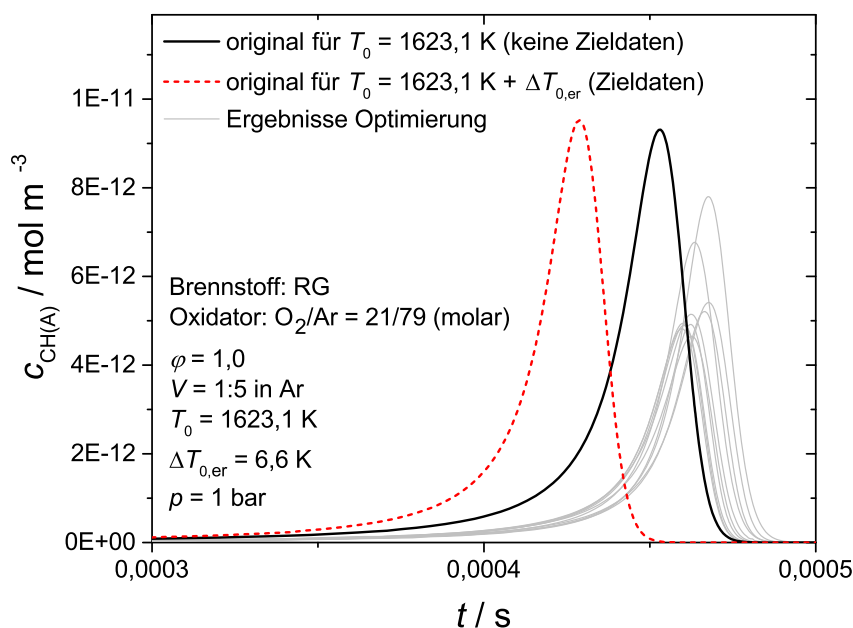


Abbildung 4.11: Vergleich simulierter Speziesprofile eines homogenen Reaktors der verschiedenen chemisch-kinetischen Modelle

Eine Konsequenz der Varianz der Geschwindigkeitskoeffizienten der verschiedenen optimierten Modelle sind signifikante Varianzen von Kenngrößen die nicht Zielgrößen der Optimierung sind. Dies wird z. B. durch Abbildung 4.11 verdeutlicht. Dargestellt sind die Zieldaten des Optimierungsprozesses, die durch die Simulation des homogenen Reaktors mit Temperaturfehler durch das Originalmodell erstellt wurden (rote, gestrichelte Linie). Die schwarze, durchgezogene Linie zeigt die entsprechende Simulation durch das Originalmodell ohne Temperaturfehler (keine Zieldaten). Die grauen Linien sind die verschiedenen Ergebnisse der 10 optimierten Modelle. Die Vorhersagen der optimierten Modelle sind bei der Simulation mit $T_0 = 1623,1$ K wie die Vorhersage des Originalmodells langsamer als die Zieldaten, da wie bereits beschrieben die Modellparameter der optimierten Modelle nahe an den Parametern des Originalmodells sind. Der zeitliche Verlauf der Speziesprofile weist eine geringe Varianz auf (entlang der t -Achse), da die zeitlichen Verläufe entsprechende *Zielgrößen* der Optimierung sind. Dagegen weist die quantitative Konzentration der Spezies eine hohe Varianz auf (entlang der c -Achse), da diese Größe bei dieser Optimierung *keine Zielgröße* ist bzw. bei der realen Anwendung unbekannt wäre. Folglich wäre eine Maßnahme zur Reduktion Varianz der Eingabeparameter und Erhöhung der Qualität der Modellvorhersage eine Erhöhung der Anzahl experimenteller Daten für die Optimierung. Dabei sind besonders quantitative Speziesverläufe von z. B. Strömungsreaktoren von Bedeutung.

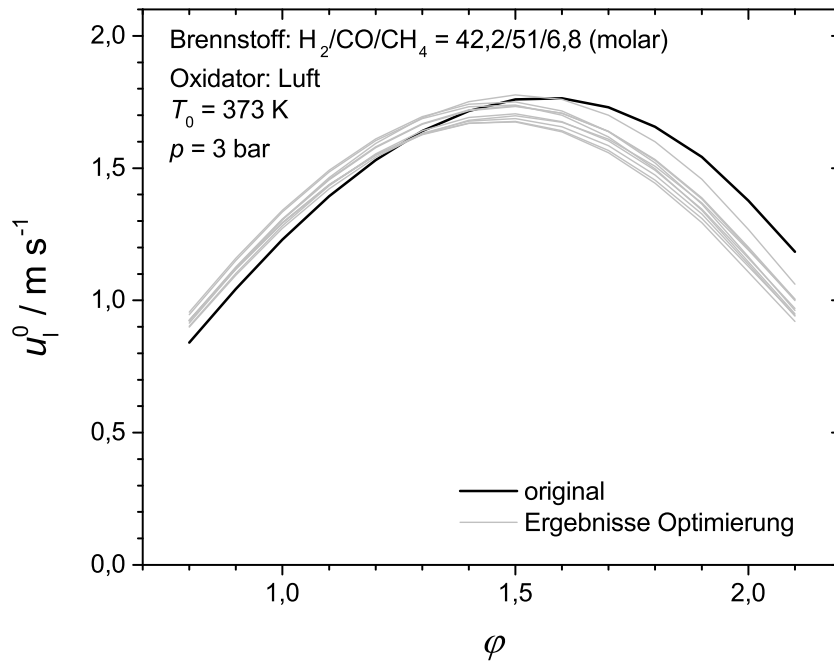


Abbildung 4.12: Vergleich simulierter laminarer Flammgeschwindigkeiten einer Brennstoffmischung von H_2 , CO und CH_4 der verschiedenen optimierten chemisch-kinetischen Modelle der Validierung

Um zu untersuchen, ob die Optimierung auf Stoßwellenrohrdaten genügt, um laminare Flammgeschwindigkeiten akkurat vorherzusagen, werden mit den verschiedenen optimierten chemisch-kinetischen Modellen für verschiedene Brenngase mit dem Oxidator Luft in Abbildungen 4.12 und 4.13 laminare Flammgeschwindigkeiten berechnet. Die Randbedingungen der laminaren Flammgeschwindigkeiten entsprechen den gleichen Randbedingungen der untersuchten experimentellen Daten in Kapitel 5.1. Dabei kann festgestellt werden, dass in Abbildung 4.12 der Maximalwert der Flammgeschwindigkeit mit einer geringen Varianz und in Abbildung 4.13 mit einer höheren Varianz wiedergegeben wird. Gleichzeitig führt die Optimierung mit Experimenten mit zufälligen experimentellen Fehlern in diesem Validierungsfall zu einer Verschiebung der maximalen Flammgeschwindigkeit in Richtung kleinerer φ in Abbildung 4.12.

Die Beobachtungen der Varianz der vorhergesagten laminaren Flammgeschwindigkeiten der verschiedenen optimierten chemisch-kinetischen Modelle können helfen, die vorge-sagten Flammgeschwindigkeiten (der identischen Flammen) der optimierten Modelle der Anwendung der Optimierung mit realen Daten in Kapitel 5.1.2 zu bewerten. Dabei sind die Ergebnisse dieser Validierung mit denen der Anwendung überaus vergleichbar, da bei der

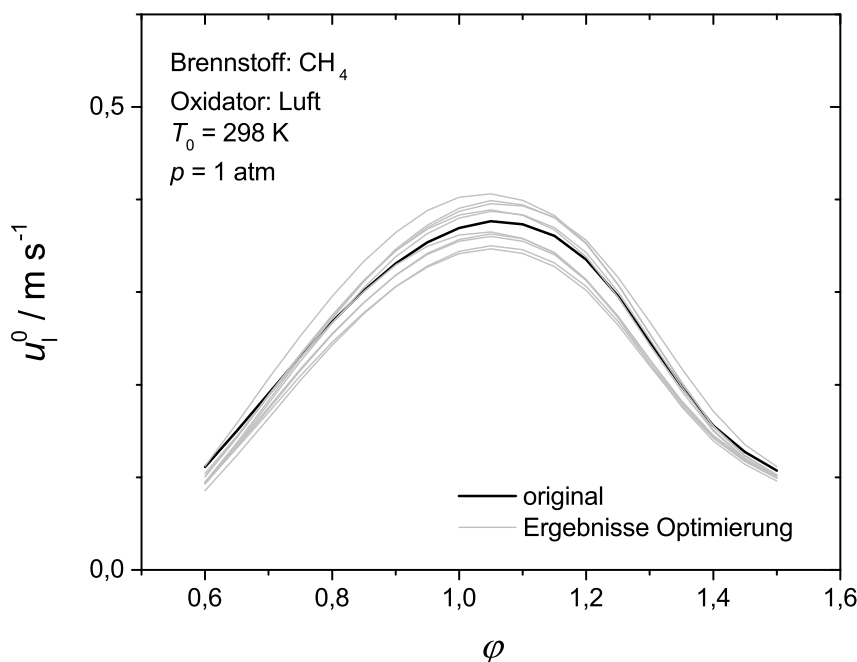


Abbildung 4.13: Vergleich simulierter laminarer Flammgeschwindigkeiten von CH₄ der verschiedenen optimierten chemisch-kinetischen Modelle der Validierung

Anwendung in Kapitel 5.1 eine fast identische Optimierungsconfiguration (Zieldaten und chemisch-kinetisches Basismodell) verwendet wird. Somit sind die Ergebnisse der niedrigen Varianz in Abbildung 4.12 und hohen Varianz in Abbildung 4.13 auf die Ergebnisse in Kapitel 5.1.2 tendenziell übertragbar. Hierbei ist bei einer Optimierung mit lediglich homogenen Experimenten und exkl. der Flammen als Zieldaten (Optimierungsschritt 1 in Kapitel 5.1) eine relativ genaue Schätzung der maximalen laminaren Flammgeschwindigkeit der identischen Flamme der Brennstoffmischung aus H₂, CO und CH₄ durch das optimierte chemisch-kinetische Modell zu erwarten. Dagegen ist eine ungenaue Vorsagefähigkeit der laminaren Flammgeschwindigkeit der identischen CH₄-Flamme des Kapitels 5.1.2 durch das in diesem 1. Schritt optimierten Modell möglich. Die Ursachen für diese Beobachtungen werden in Kapitel 5.1.2 detailliert untersucht und erläutert.

Mit Hilfe der Methode aus Kapitel 3.8 werden die Standardabweichungen der Distanzen der Maxima (charakteristische Punkte) $\sigma_{d,j}$ für die Konzentrationsprofile der O-Radikale $c_{O,\max}$ und CH-Radikale $c_{CH,\max}$ geschätzt. Damit soll untersucht werden, ob mit dieser Methode die Maximalkonzentrationen der Experimente – die in der realen Anwendung unbekannt wären – mit dem chemisch-kinetischen Modell geschätzt werden können. Für die Schätzung werden nur die Standardabweichungen aufgrund der Eingabeparameter τ berücksichtigt und

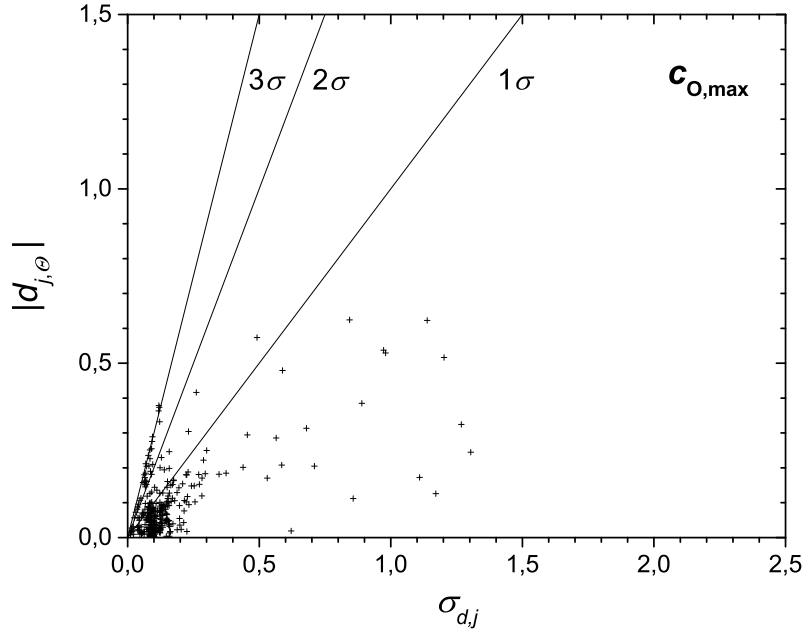


Abbildung 4.14: Vergleich der geschätzten $\sigma_{d,j}$ und der tatsächlichen Distanz der maximalen Konzentration der O-Radikale aller charakteristischen Punkte

die Anteile der Standardabweichung des Temperaturfehlers $\sigma_{T,j}$ und des Drucks $\sigma_{p,j}$ werden vernachlässigt. Dadurch wird Gleichung (3.35) aus Kapitel 3.8 vereinfacht zu:

$$\sigma_{d,j}^2 = \sum_{i=1}^P \sigma_{d,j,i}^2 = \sum_{i=1}^P \left(\frac{\partial d_j}{\partial \tau_i} \sigma_{\tau,i} \right)^2. \quad (4.4)$$

Die Standardabweichung der normalisierten Parameter σ_{τ} in Gleichung (4.4) wird entsprechend der Generierung der Parameter in diesem Kapitel auf $1/3$ geschätzt. Die bestimmten Standardabweichungen werden in Abbildungen 4.14 und 4.15 mit den tatsächlichen Distanzen $d_{j,\theta}$ der jeweiligen Konzentrationsmaxima zwischen den Ergebnissen des optimierten Modells und den pseudoexperimentellen Daten verglichen. Abbildungen 4.14 und 4.15 zeigen, dass die tatsächlichen Distanzen zum Großteil innerhalb des 1σ -Bereichs der so geschätzten Standardabweichungen liegen und lediglich eine Distanz knapp außerhalb an der Grenze des 3σ -Bereichs liegt, wodurch die Anwendbarkeit der Schätzungsmethode der Standardabweichung aus Kapitel 3.8 bestätigt wird.

Der Vergleich der geschätzten Standardabweichungen aufgrund der Modellparameter $\sigma_{d,j}$ in Abbildungen 4.14 zeigt, dass $c_{O,max}$ wegen der kleineren Werte von $\sigma_{d,j}$ deutlich weniger von Modellparametern des chemisch-kinetischen Modells beeinflusst wird als $c_{CH,max}$. Somit

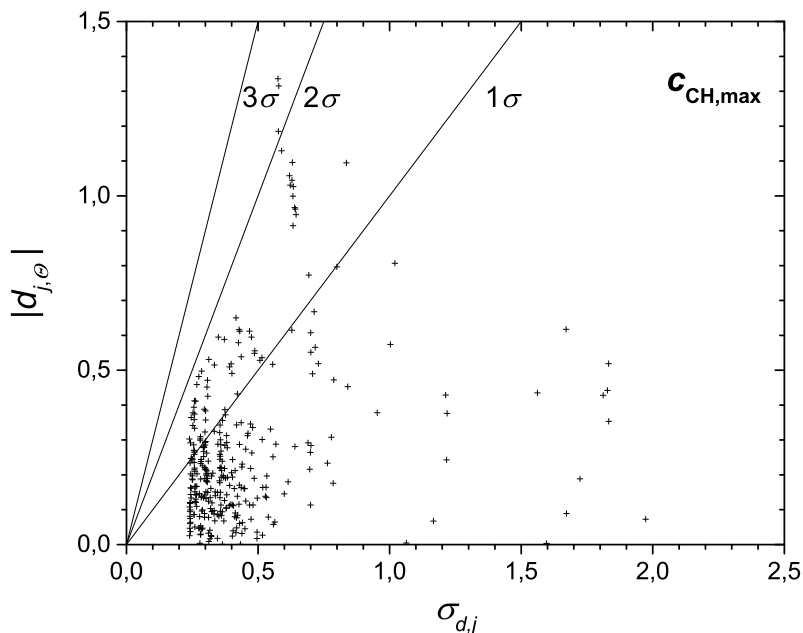


Abbildung 4.15: Vergleich der geschätzten $\sigma_{d,j}$ und der tatsächlichen Distanz der maximalen Konzentration der CH-Radikale aller charakteristischen Punkte

können generell bestimmte Spezies – wie hier exemplarisch das O-Radikal – mit dieser Modellanalyse bzw. Parameteranalyse identifiziert werden, deren tatsächlichen, experimentellen Maximalkonzentrationen mit geringen Abweichungen durch das numerische Modell vorhergesagt werden können. Diese Schätzung bzw. Information könnte zum Beispiel zur Kalibrierung experimenteller Daten dienen. So könnten evtl. sogar physikalische Größen wie Wirkungsquerschnitte verschiedener instabiler Spezies bei Molekularstrahl-Massenspektrometrie (vgl. Kapitel 2.1.1) genauer bestimmt werden, die für die experimentelle Auswertung der Konzentration benötigt werden [7].

Zusammenfassend ist die Validierung der Methoden durch die Optimierung sehr erfolgreich. Dabei wird die Eignung und Leistungsfähigkeit der Optimierung zur Modellentwicklung [13, 18, 19] weiter bestätigt. Die Optimierung innerhalb von Vertrauensgrenzen der Geschwindigkeitskoeffizienten, die hauptsächlich auf direkte Messungen oder quantenchemische Modellierungen basieren, zeigt, dass innerhalb dieser Vertrauensgrenzen verschiedene Lösungen existieren. Wenn dabei die hohe Anzahl an Parametern bedacht wird, wird deutlich, dass eine manuelle Entwicklung chemisch-kinetischer Modelle die Grenzen des Handhabbaren überschreitet und die Optimierung auf eine Vielzahl von Experimenten für eine elaborierte Modellentwicklung unverzichtbar ist. Verstärkt wird diese Aussage mit der Entwicklung hoch umfangreicher Modelle wie aus Sarathy *et al.* [54], die tausende Spezies und

zehntausende Reaktionen enthalten. Die Optimierung mit 312 nachgestellten Experimenten bzw. 1899 Zielwerten dieser Validierung, zeigt die Notwendigkeit, die experimentelle Datengrundlage für die Optimierung weiter zu erhöhen, um genauere Modelle zu erstellen. Dabei kann der geringe numerische Aufwand der Analyse und Optimierung mit dem linTM im Vergleich zu konventionellen Methoden eine wichtige Grundlage der zukünftigen, chemisch-kinetischen Modellentwicklung bilden.

5 Erstellung chemisch-kinetischer Modelle für die Verbrennung biogener Brennstoffe

Unterstützt durch die neu entwickelten Methoden sollen chemisch-kinetische Modelle anhand realer Daten erstellt werden. Dabei ist die Anwendung der Methoden in zwei Schwerpunkte unterteilt. Zum einen wird mit der Optimierungsmethode ein hoch konsistentes chemisch-kinetisches Modell erstellt, um die in Kapitel 1 beschriebenen Abweichungen zwischen Experiment und Simulation bei der Verbrennung biogener Gase zu untersuchen und ggf. zu reduzieren. Zum anderen soll die Methode der rapiden Reduktion angewandt und damit gleichzeitig validiert werden. Die Methode wird für die Reduktion eines chemisch-kinetischen Modells für die Verbrennung von Ethylenglycol angewandt und bewertet.

5.1 Optimierung eines chemisch-kinetischen Modells für die Verbrennung biogener Gase

Mit Hilfe der Optimierungsmethode des linTM soll ein chemisch-kinetisches Reaktionsmodell für die Verbrennung von biogenen Gasen bzw. Brennstoffgemischen von H_2 , CO und CH_4 erstellt werden. Die Grundlage der Optimierung bilden ein chemisch-kinetisches Basismodell und eine Reihe experimenteller Daten von Strömungsreaktor, Stoßwellenrohr und laminarem Brenner (Brenn- und Flammengeschwindigkeiten), die in Kapitel 2.1 beschrieben werden. Es werden drei unabhängige Optimierungsschritte durchgeführt. Mit dem ersten Schritt wird das Basismodell nur mit den Speziesprofilen der Experimente der homogenen Reaktoren (Strömungsreaktor, Stoßwellenrohr) als Zielparаметer optimiert und die Brenn- und Flammengeschwindigkeiten dienen als Validierungsdaten. In einem zweiten Schritt findet die Optimierung des Basismodells inklusive eines Teils der Geschwindigkeitsprofile der Flammen als Zielgrößen statt. Im dritten Schritt wird die Optimierung des zweiten Schritts

mit 4 Startverbrennungsmodellen wiederholt, die durch eine Monte-Carlo-Variation des Basismodells erstellt werden. Dadurch werden insgesamt 5 verschiedene Modelle erstellt, die mit den gleichen experimentellen Daten optimiert werden, um zu prüfen, ob eine eindeutige Lösung für dieses Optimierungsproblem existiert. Obwohl die Fitness dieser Modelle in etwa gleich ist (s. Kapitel 5.1.1), weisen die Modelle untereinander Unterschiede auf, die in den folgenden Kapiteln untersucht werden. Die Ergebnisse der optimierten Modelle werden mit den etablierten chemisch-kinetischen Modellen GRI3.0 [8] und DLR-RG [9] verglichen, die primär für die Erdgas- bzw. Methanverbrennung ausgelegt wurden.

5.1.1 Auswahl experimenteller Daten und Erstellung der chemisch-kinetischen Modelle

Die experimentelle Basis zur Bildung der charakteristischen Punkte bzw. Zielparameter bilden eine Reihe von Stoßwellenrohrexperimenten in Tabelle 5.1 und eine Messreihe der Methanverbrennung eines Hochtemperaturströmungsreaktors [7] in Tabelle 5.2. Die Mischungsnummern in Tabelle 5.1 entsprechen der internen Nummerierung der Gaszusammensetzungen, die für verschiedene Versuche am DLR-Institut für Verbrennungstechnik verwendet werden. Die Messungen der OH(A)- und CH(A)-Emissionen der Stoßwellenrohrversuche werden mit einem Savitzky-Golay-Filter [55] geglättet. Die Gasmischungen im Strömungsreaktor wurden mit Sauerstoff als Oxidator durchgeführt und mit Argon verdünnt. Für die numerische Simulation der gemessenen Speziesprofile des Strömungsreaktors [7] werden aktualisierte, reevaluierte Temperaturprofile dieses Strömungsreaktors aus Oßwald *et al.* [56] verwendet.

Zusätzlich werden Profile von Messungen laminarer Flammen- und Brenngeschwindigkeiten aus Tabelle 5.3 als Zielwerte und aus Tabelle 5.4 zur Validierung des chemisch-kinetischen Modells verwendet. Das in den Experimenten von Herzler *et al.* [3] verwendete Referenzgas (RG) ist ein Erdgas-Ersatzgemisch, welches molar aus 92% Methan und 8% Ethan besteht. Bei allen Flammenmessungen war der Oxidator Luft.

Aufgrund der hohen Anzahl der Stoßwellenrohrexperimente wird die Gewichtung der charakteristischen Punkte von Strömungsreaktor- und Flammenexperimenten erhöht, Details zu den insgesamt 1887 charakteristischen Punkten können der Datei *char_points.ods* [53] entnommen werden.

Tabelle 5.1: Liste der Stoßwellenrohrversuche mit der Verdünnung V in Argon, die für die Optimierung verwendet werden;
 RG (molar): $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6 = 92/8$

Mischungs-Nr.	Brennstoff (molar)	Oxidator (molar)	φ	V	p_5 / bar	Anzahl Π_j	Quelle
M154	RG	$\text{O}_2/\text{Ar} = 21/79$	1,0	1:5	1–16	189	[28]
M156	$\text{H}_2/\text{RG} = 40/60$	$\text{O}_2/\text{Ar} = 21/79$	0,5	1:5	1–16	265	[28]
M157	$\text{H}_2/\text{RG} = 80/20$	$\text{O}_2/\text{Ar} = 21/79$	0,5	1:5	1–16	209	[28]
M160	$\text{H}_2/\text{RG} = 80/20$	$\text{O}_2/\text{Ar} = 21/79$	1,0	1:5	1–16	245	[28]
M162	$\text{H}_2/\text{RG} = 40/60$	$\text{O}_2/\text{Ar} = 21/79$	1,0	1:5	1–16	275	[28]
M197	$\text{H}_2/\text{CO} = 5/95$	$\text{O}_2/\text{Ar} = 21/79$	1,0	1:5	1–16	23	[29]
M198, M199	$\text{H}_2/\text{CO} = 50/50$	$\text{O}_2/\text{Ar} = 21/79$	1,0	1:5	1–16	20	[29]
M201	$\text{CO}/\text{RG}/\text{CO}_2 = 25,3/11,4/63,3$	$\text{O}_2/\text{Ar} = 15,6/84,4$	1,0	–	16	30	[30]
M205	$\text{H}_2/\text{CO}/\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 5/31/38/26$	$\text{O}_2/\text{Ar} = 21/79$	1,0	1:5	4	54	[3]
M206	$\text{H}_2/\text{CO}/\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 5/31/38/26$	$\text{O}_2/\text{Ar} = 21/79$	0,5	1:5	4	83	[3]
M207	$\text{H}_2/\text{CO}/\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 5/31/38/26$	$\text{O}_2/\text{Ar} = 21/79$	1,0	1:10	4	107	[3]
M209	$\text{H}_2/\text{CO}/\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 5/31/38/26$	$\text{O}_2/\text{Ar} = 21/79$	0,5	1:20	4	86	[3]
M211	CH_4	$\text{O}_2/\text{Ar} = 21/79$	0,5	1:5	1–16	110	[31]
M212	CH_4	$\text{O}_2/\text{Ar} = 21/79$	1,0	1:5	4–16	136	[3]

Tabelle 5.2: Liste der Experimente des Hochtemperaturströmungsreaktors [7], die für die Optimierung verwendet werden

Exp.-Nr.	φ	T / K	p / bar	Anzahl Π_j
1	2,0	1349,0	1	1
2	2,0	1312,0	1	6
3	2,0	1310,0	1	2
4	2,0	1307,0	1	4
5	2,0	1302,0	1	6
6	1,0	1251,5	1	10
7	1,0	1248,5	1	3
8	0,5	1203,5	1	4
9	0,5	1200,0	1	6

Tabelle 5.3: Liste der Profile der laminaren Flammgeschwindigkeiten u_1^0 und Brenngeschwindigkeiten u_1 , die für die *Optimierung* verwendet werden; RG (molar): $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6 = 92/8$

Flammen-Nr.	Brennstoff (molar)	T_0 / K	p / bar	Zielgröße	Quelle
1	$\text{H}_2/\text{CO}/\text{CH}_4 = 42/51/7$	373	3	u_1	[3]
2	$\text{H}_2/\text{RG} = 65/35$	373	1	u_1	[3]
3	$\text{CH}_4 = 100$	298	1	u_1^0	[32]
4	$\text{H}_2/\text{CO} = 50/50$	298	1	u_1^0	[33]
5	$\text{H}_2 = 100$	298	1	u_1^0	[33]

Eine Zusammenfassung und Einordnung, welche Gasmischungen aus H_2 , CO und CH_4 die experimentelle Basis der Optimierung bilden, ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Die Koordinaten sind dabei normierte Molenbrüche X_{norm} , die jeweils mit den Molenbrüchen X von H_2 , CO und CH_4 definiert sind:

$$X_{\text{norm,H}_2/\text{CO}/\text{CH}_4} = \frac{X_{\text{H}_2/\text{CO}/\text{CH}_4}}{X_{\text{H}_2} + X_{\text{CO}} + X_{\text{CH}_4}}. \quad (5.1)$$

Die Basis des chemisch-kinetische Modells für die Optimierung bildet das Modell DLR-RG [9]. Das Modell wird mit den Subsystemen der angeregten Radikale $\text{OH}(\text{A})$ und $\text{CH}(\text{A})$ von Kathrotia *et al.* [51, 57] erweitert, um die im Stoßwellenrohr gemessenen Radikalprofile (vgl. Kapitel 2.1) numerisch abbilden zu können.

Optimiert werden nur die Geschwindigkeitskoeffizienten der Hinreaktionen. Die Geschwin-

Tabelle 5.4: Liste der Profile der laminaren Brenngeschwindigkeiten u_1 , die zur *Modellvalidierung* verwendet werden; RG (molar): $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6 = 92/8$

Flammen-Nr.	Brennstoff (molar)	T_0 / K	p / bar	Zielgröße	Quelle
6	RG = 100	373	1	u_1	[3]
7	$\text{H}_2/\text{RG} = 25/75$	373	1	u_1	[3]
8	$\text{H}_2/\text{RG} = 50/50$	373	1	u_1	[3]
9	$\text{H}_2/\text{RG} = 80/20$	373	1	u_1	[3]
10	$\text{H}_2/\text{CH}_4 = 50/50$	303	1	u_1^0	[34]
11	$\text{H}_2/\text{CH}_4 = 80/20$	303	1	u_1^0	[34]

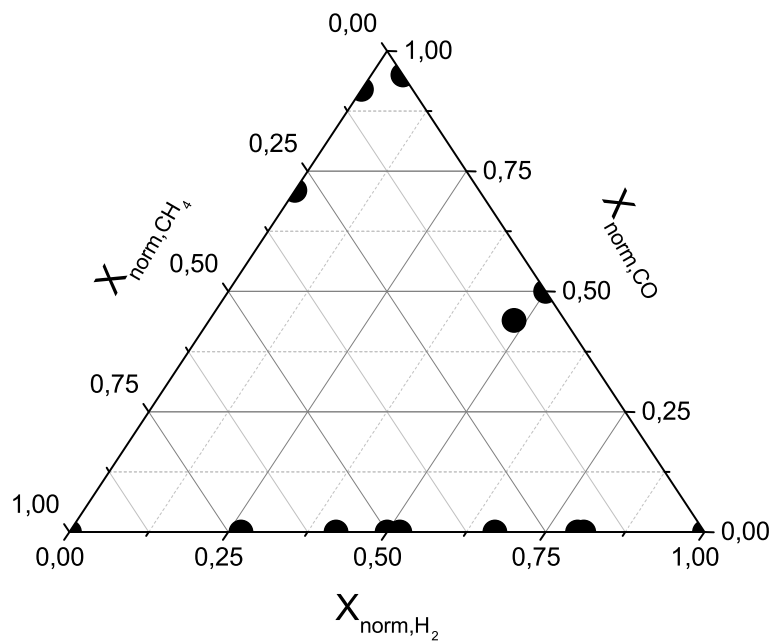


Abbildung 5.1: Normierte, molare Brennstoffzusammensetzung der Experimente, die zur Optimierung und Validierung verwendet werden

digkeitskoeffizienten der Rückreaktionen sind über das thermodynamische Gleichgewicht bestimmt. Die Speziesdaten zur Bestimmung der thermodynamischen Parameter und zur Bestimmung von Stoff- und Wärmetransport werden nicht optimiert.

Um die zu optimierenden Reaktionen auszuwählen, werden zunächst für alle Arrhenius-Parameter mit der Variationsmethode *k3* verwendet und die entsprechenden normierten Eingabeparameter τ gebildet (vgl. Kapitel 3.1). In einem ersten Schritt werden zur Identifizierung der sensitiven Reaktionen die maximalen Abweichungen aller Geschwindigkeitskoeffizienten mit $\Delta \lg(k_{r,+}(T_{r,m})) = 0,5$ festgelegt und die globalen Sensitivitäten S_r nach Kapitel 3.5 bestimmt. In einem zweiten Schritt werden dann die Grenzwerte der Eingabeparameter der als sensitiv bestimmten Reaktionen mit den Vertrauensintervallen aus Baulch *et al.* [17] und ggf. aus anderen Quellen [18, 19, 38] angepasst und S_r neu berechnet.

Bei Reaktionen mit kleinen Aktivierungsenergien E_A wird die Variationsmethode *Ek* gewählt, da anderenfalls die Änderung von E_A durch die Methode *k3* zu groß werden kann (s. Kapitel 3.1). Für Reaktionen für die zur Zeit der Anfertigung dieser Arbeit keine Vertrauensintervalle recherchiert werden können, werden die Randbedingungen des ersten Schritts zur Bestimmung von S_r beibehalten. Da genaue Informationen der Vertrauensintervalle der Geschwindigkeitskoeffizienten (z. B. Verteilungsfunktion, Standardabweichung) in den Quellen oft nicht angegeben wurden, wird bei der Optimierung eine Überschreitung der τ -Werte von 20 % zugelassen. Eine Zusammenfassung der Optimierungseinstellung ist mit der Datei des Eingabemechanismus *DLR_SyNG_tolin_v3i3.tom* gegeben. Die Erklärung des Formats ist in Anhang D gegeben. Die optimierten Reaktionen und deren globalen Sensitivitäten sind in Abbildung 5.2 dargestellt, wobei die globalen Sensitivitäten für das Basismodell und das Modell, das im 2. Optimierungsschritt inkl. der Flammen als Zieldaten erstellt wurde. Die optimierten Dateien [53] der hier beschriebenen Optimierungsschritte sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

Tabelle 5.5: Liste der Dateien [53] der optimierten chemisch-kinetischen Modelle

Optimierungsschritt	Datei
1 (exkl. Flammen)	<i>DLR_SyNG_v0.tom</i>
2 (inkl. Flammen)	<i>DLR_SyNG_v1_0.tom</i>
3 (inkl. Flammen)	<i>DLR_SyNG_v1_1.tom</i>
3 (inkl. Flammen)	<i>DLR_SyNG_v1_2.tom</i>
3 (inkl. Flammen)	<i>DLR_SyNG_v1_3.tom</i>
3 (inkl. Flammen)	<i>DLR_SyNG_v1_4.tom</i>

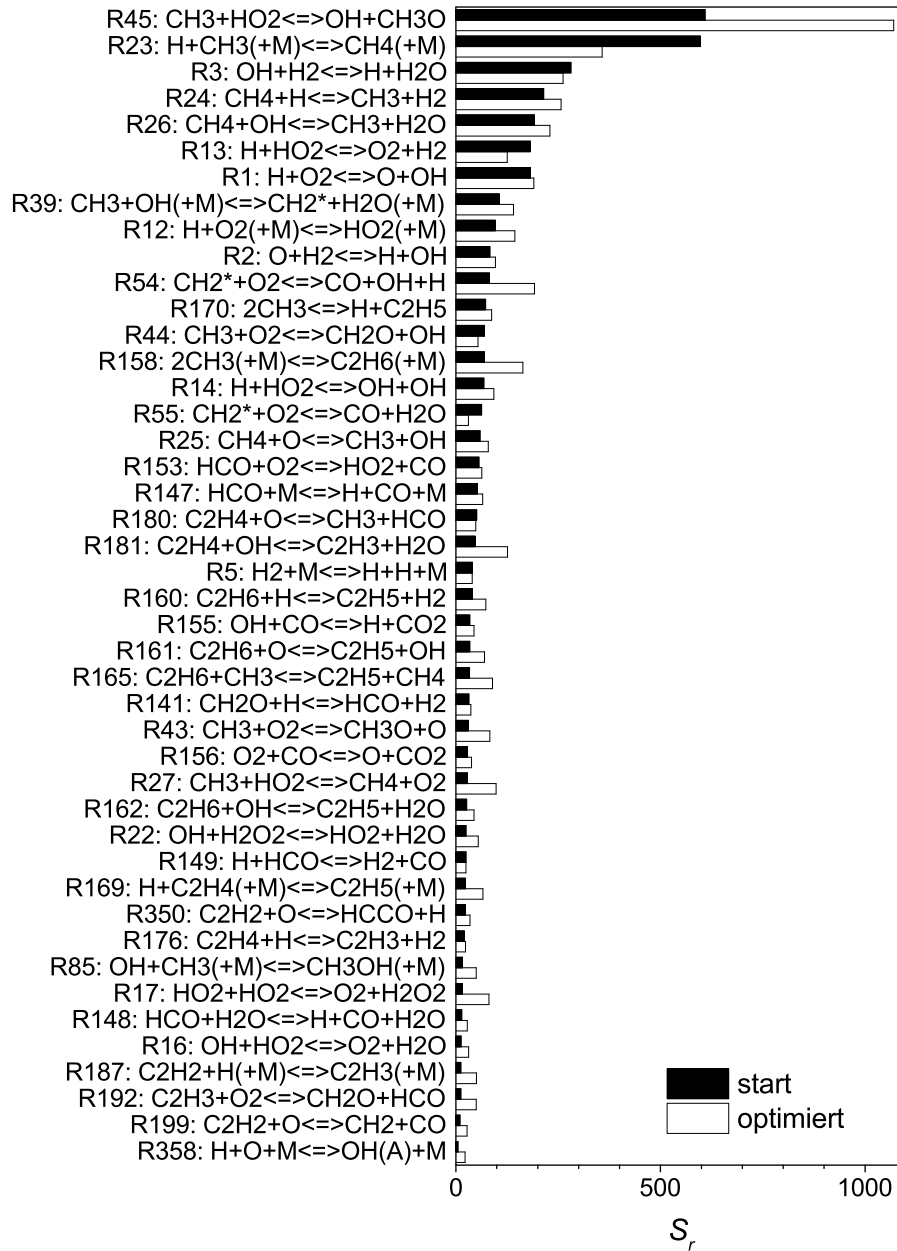


Abbildung 5.2: Globaler Sensitivitätskoeffizienten der optimierten Reaktionen vor und nach der Optimierung (inkl. Flammen)

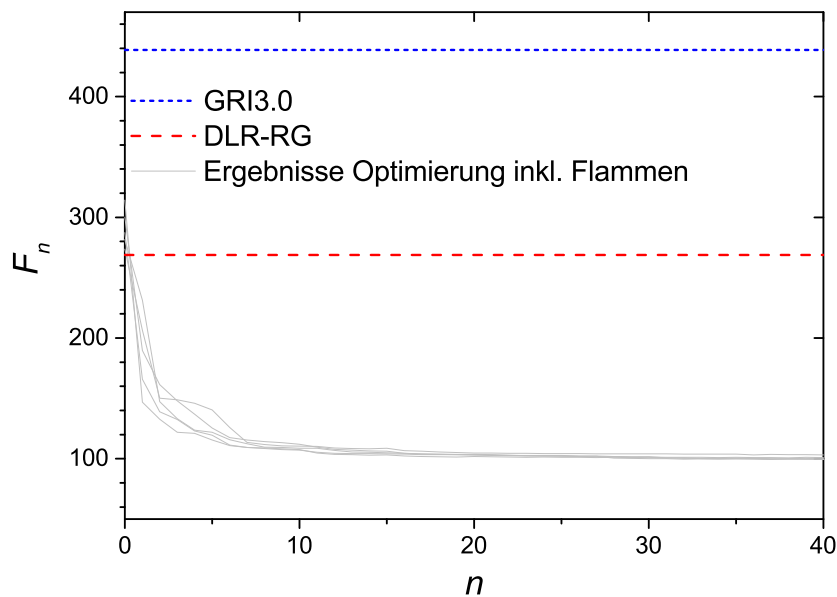


Abbildung 5.3: Vergleich der Optimierungsläufe der optimierten Modelle inkl. der Flammen mit der Fitness der etablierten Modelle

Die Effizienz der neuen Optimierungsmethode wird mit dem Verlauf der Fitness mit den Iterationen in Abbildung 5.3 weiter bestätigt. Dabei ist die jeweilige Fitness der optimierten Modelle ähnlich und im Vergleich zu den etablierten Modellen deutlich geringer, so dass die Modelle die experimentellen Daten deutlich genauer wiedergeben. Die vergleichsweise hohe Fitness des GRI3.0 und damit verbundene geringe Wiedergabegenauigkeit des Modells ist in der Entstehung des GRI3.0 und der Brennstoffwahl dieser Optimierung begründet. Das Modell GRI3.0 wurde primär für die Verbrennung von Erdgas ausgelegt und entsprechend mit Hilfe verschiedener Experimente mit Methan als Brennstoff optimiert [8]. Während die Qualität der Abbildung von Zielgrößen der Methanverbrennung sehr hoch ist, konnte gezeigt werden, dass die Qualität der Wiedergabe für die Wasserstoff- [19] oder Synthesegasverbrennung [24] lediglich eingeschränkt ist.

5.1.2 Vergleich der laminaren Brenn- und Flammengeschwindigkeiten

Der Vergleich experimenteller, laminarer Brenn- und Flammengeschwindigkeiten mit den Simulationsergebnissen der laminaren Flammengeschwindigkeit der etablierten und optimierten Modelle ist in Abbildungen 5.4 bis 5.15 zusammengefasst. Dabei sind Flammen 1 bis 4 Bestandteil der Optimierungsschritte, die – wie im vorherigen Kapitel beschrieben – inklu-

sive der Flammen als Zielwerte durchgeführt werden. Unterstützend für die Analyse dieser Ergebnisse wurden für Flammen 1, 2 und 3 in Abbildungen 5.16 bis 5.17 spezifische Sensitivitätskoeffizienten bestimmt (vgl. Kapitel 3.5). Der Vergleich der Flammgeschwindigkeiten zeigt, dass mit der Optimierung die Wiedergabegenauigkeit der chemisch-kinetischen Modelle signifikant gesteigert werden kann. Dabei sollen *drei bedeutende Ergebnisse* der Optimierung herausgestellt werden.

Das *erste bedeutende Ergebnis* ist die Vorhersage der maximalen laminaren Flammgeschwindigkeit der jeweiligen Brennstoff-Oxidator-Mischungen. Bereits bei der Optimierung exklusive der Flammen kann eine deutliche Steigerung der Vorhersagegenauigkeit der Maximalgeschwindigkeit besonders bei den Flammen 1, 2 sowie 6 bis 9 festgestellt werden, bei denen hohe Abweichungen zwischen Vorhersage der etablierten Modelle GRI3.0 und DLR-RG und Experiment auftreten. Mit der Optimierung inkl. Flammen kann ein konsistentes Modell erstellt werden, dessen vorhergesagte Maximalgeschwindigkeiten innerhalb aller experimentellen Unsicherheiten liegen. Signifikante Abweichungen zwischen den Flammen verschiedener Methan-Wasserstoff-Mischungen von Herzler *et al.* [3] sind zu erwarten, da bei den Experimenten nur die laminaren Brenngeschwindigkeiten ermittelt wurden und keine Korrektur zur Bestimmung der laminaren Flammgeschwindigkeiten möglich war (vgl. Kapitel 2.1.3). Dass die etablierten Modelle zu niedrige Flammgeschwindigkeiten für Methan-Wasserstoff-Mischungen wiedergeben, wird aber auch bei Messungen der laminaren Flammgeschwindigkeit von Flamme 10 in Abbildung 5.14 bestätigt.

Deutliche Unterschiede der vorhergesagten Flammgeschwindigkeiten zwischen den optimierten Modellen exklusive und inklusive der Flammen sind bei den Flammen 3, 5, 6 und 10 zu erkennen. Eine Ursache könnten die unterschiedlichen Trägergase sein. Während die Gaszusammensetzungen der Experimente im Stoßwellenrohr und Strömungsreaktor mit Argon verdünnt sind, befindet sich bei der Flammenverbrennung mit Luft sehr viel Stickstoff im Reaktionssystem. Entsprechend sind für Reaktionen mit nicht reagierendem Stoßpartner bei den Experimenten unterschiedliche Stoßeffizienzen – die größtenteils nicht optimiert werden – von Bedeutung und können einen entsprechenden Einfluss auf die Optimierung haben.

Bereits die Validierung in Kapitel 4.2 hat gezeigt, dass die Optimierung lediglich auf Daten von Stoßrohrexperimenten z. T. zu einer hohen Varianz der vorhergesagten laminaren Flammgeschwindigkeit der optimierten Modelle führen kann. Hierbei ist die Validierung mit den Ergebnissen dieser Optimierung sehr gut vergleichbar, da die pseudoexperimentellen Zieldaten der Validierung von den Zieldaten dieses Kapitels abgeleitet wurden und die chemisch-kinetischen Basismodelle fast identisch sind. So weisen die Ergebnisse der lami-

naren Flammengeschwindigkeit der verschiedenen optimierten Modelle der Validierung in Kapitel 4.2 für Flamme 1 eine geringe und für Flamme 3 eine hohe Varianz auf. Entsprechend führen diese Varianzen dazu, dass die Flammengeschwindigkeiten von Flamme 1 mit geringerer Abweichung vorhergesagt werden als von Flamme 3.

Der Grund für die unterschiedlichen Varianzen kann mit der Untersuchung der spezifischen Sensitivitätskoeffizienten in Abbildungen 5.16 und 5.18 erläutert werden. So hat Reaktion R54 von Methylen im Singulett-Zustand mit Sauerstoff des optimierten chemisch-kinetischen Modells einen sehr starken Einfluss auf die maximale laminare Flammengeschwindigkeit. Mit einem Betrag von 0,74 zeigt $S_{54,1877,\varphi}$ einen signifikant hohen Einfluss von R54 auf die Flammengeschwindigkeit von Flamme 3 im Vergleich zu den anderen Reaktionen aber auch im Vergleich zu den anderen Flammen in Abbildungen 5.16 und 5.17. Dieser quantitative Wert bedeutet, dass eine Verschiebung aller Eingabeparameter dieser Reaktionen durch einen bestimmten Parametervektor eine Änderung der Zielgröße (in diesem Fall der maximalen Flammengeschwindigkeit) um einen Faktor $\exp(0,74) = 2,10$ erfolgt (vgl. Kapitel 3.5). Die globale Sensitivität von R54 in Abbildung 5.2, die hauptsächlich von der Vielzahl der Stoßwellenrohrexperimente geprägt ist, ist im Vergleich zur maximalen Sensitivität relativ gering. Entsprechend können leichte Abweichungen der Eingabeparameter dieser Reaktion zu starken Abweichungen, wie in Abbildung 5.7 oder zu einer hohen Varianz der Ergebnisse in Kapitel 4.2 der Validierung führen, wenn die laminare Flammengeschwindigkeit keine Zielgröße der Optimierung ist.

Diese hohe Sensitivität der Reaktion von Methylen im Singulett-Zustand mit Sauerstoff ist das *zweite bedeutende Ergebnis*. Während der quantitative spezifische Sensitivitätskoeffizient $S_{54,1873,u}$ des optimierten Modells (inkl. Flammen) 0,74 beträgt, beträgt diese Sensitivität für das Basismodell nur 0,10. Diese starken Schwankungen eines Sensitivitätskoeffizienten konnten bereits in der Validierung in Kapitel 4.2 für R55 festgestellt werden, welche ebenfalls eine Reaktion der gleichen Edukte ist. Eine Ursache dieser Schwankungen können die relativ großen Vertrauensintervalle dieser Reaktionen sein (vgl. Kapitel 4.2 und 5.1.5).

Der mögliche hohe Einfluss der Methylen-Reaktion mit Sauerstoff sollte tief gehend untersucht werden, um den Einfluss genau bewerten zu können und ggf. Vertrauensintervalle der Eingabeparameter einzuschränken. Dabei ist eine direkte experimentelle Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten wegen der Reaktivität des Methylen nur bei starker Verdünnung und niedrigen Temperaturen möglich [58] und daher limitiert. Um die Vertrauensgrenzen der Geschwindigkeitskoeffizienten zu reduzieren, könnte eine größere experimentelle Grundlage für die Optimierung gebildet werden. Generell könnten Optimierungen dabei

durch quantenchemische Rechnungen zur Reaktion von Methylen im Singulett-Zustand mit Sauerstoff unterstützt werden, um die Vertrauensintervalle bereits vor der Optimierung weiter zu konkretisieren.

Das *dritte bedeutende Ergebnis* und dessen Analyse sind die Abweichungen zwischen den Maxima von Brenn- und Flammengeschwindigkeit in φ -Richtung. Die Ursachen der Abweichungen sind wahrscheinlich auf experimentelle Unsicherheiten bzw. auf systematische Abweichungen zwischen Brenn- und Flammengeschwindigkeit zurückzuführen. So zeigt der Vergleich der verschiedenen Lösungen der Optimierung in Abbildung 5.6 eine geringe Varianz in φ -Richtung, die ein Indikator sein kann, dass keine verschobene Lösung in φ -Richtung existiert. Unterstützt wird diese Aussage durch die Sensitivitätsanalyse des Profils der laminaren Flammengeschwindigkeiten in Abbildung 5.17, welche einen sehr geringen Einfluss der spezifischen Sensitivitätskoeffizienten $S_{r,1877,\varphi}$ und $S_{r,1878,\varphi}$ in φ -Richtung zeigt.

Eine Ursache für diese experimentellen Abweichungen kann die Streckung der Kegelflamme und entsprechend die Markstein-Länge darstellen (vgl. Kapitel 2.1). Die Markstein-Länge kann bei verschiedenen Randbedingungen hohe Gradienten in Bezug auf φ aufweisen und dabei von einer positiven zu einer negativen Größe werden (vgl. z. B. [43]). Bei diesen hohen Gradienten wird bei der Korrektur der Brenngeschwindigkeit zur Flammengeschwindigkeit mit Gleichung (2.1) in Kapitel 2.1.3 eine Verschiebung des Maximums in x -Richtung bzw. φ -Richtung erzeugt. Zum besseren Verständnis ist dieser Sachverhalt in Abbildung 5.19 dargestellt. Dabei ist die quadratische Funktion f_1 vergleichbar mit dem Brenngeschwindigkeitsprofil und die lineare Funktion f_2 entspricht der Korrektur über die Markstein-Länge mit Gleichung (2.1). Die Addition einer quadratischen Funktion und einer linearen Funktion führt folglich zu einer Verschiebung des Maximums der Quadratischen Funktion in y - und x -Richtung.

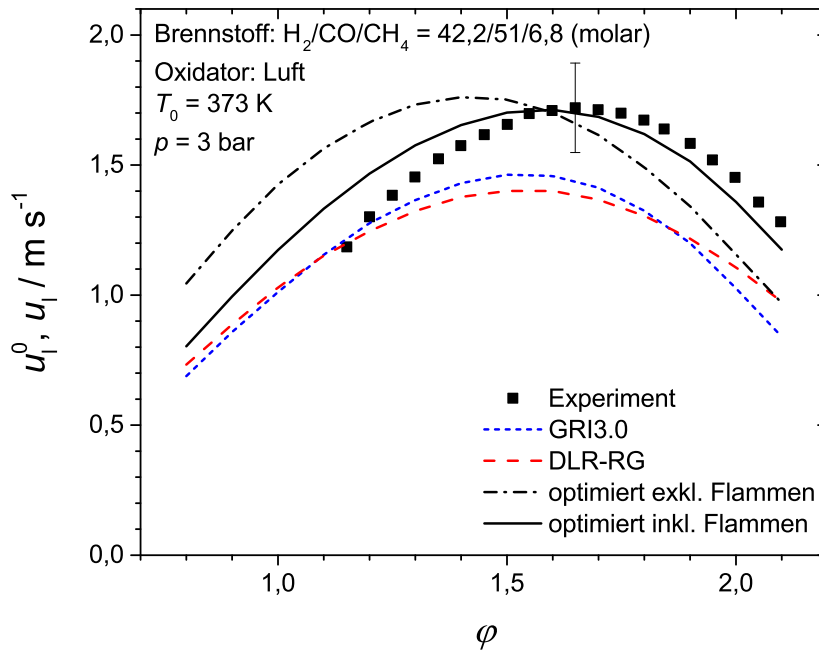


Abbildung 5.4: Vergleich von Messungen der laminaren Brenngeschwindigkeit [3] und numerischen laminaren Flammengeschwindigkeit von Flamme 1

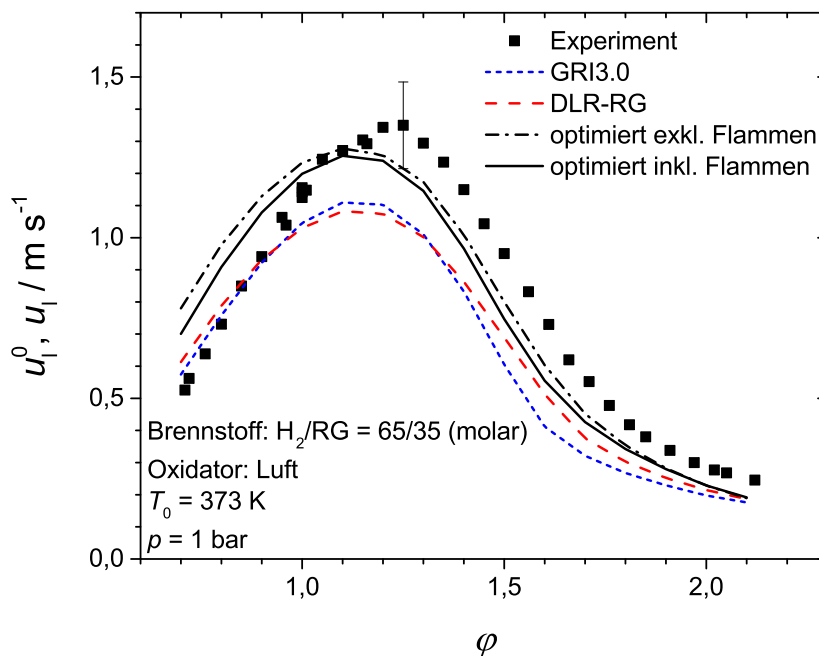


Abbildung 5.5: Vergleich von Messungen der laminaren Brenngeschwindigkeit [3] und numerischen laminaren Flammengeschwindigkeit von Flamme 2

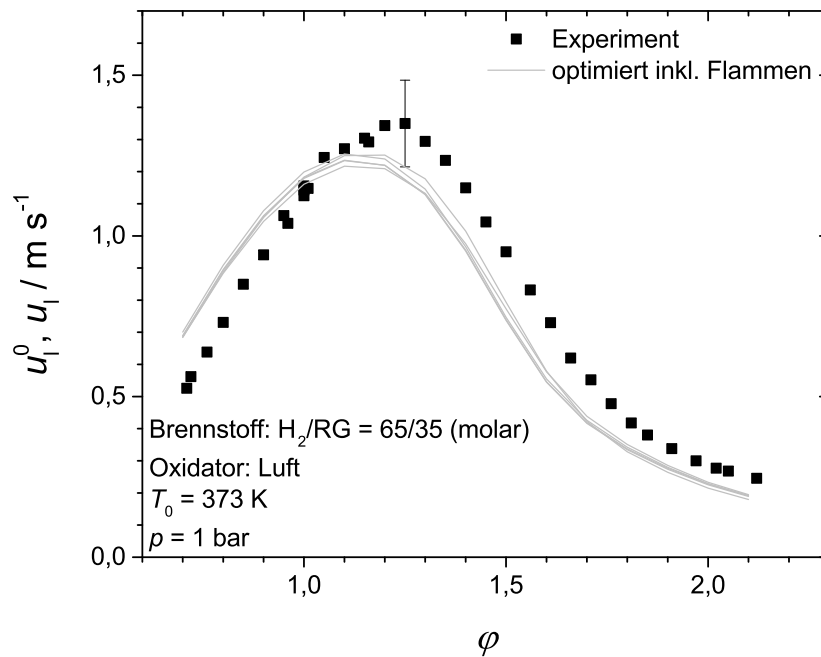


Abbildung 5.6: Vergleich von Messungen der laminaren Brenngeschwindigkeit [3] und der verschiedenen Lösungen der numerischen laminaren Flammgeschwindigkeit von Flamme 2

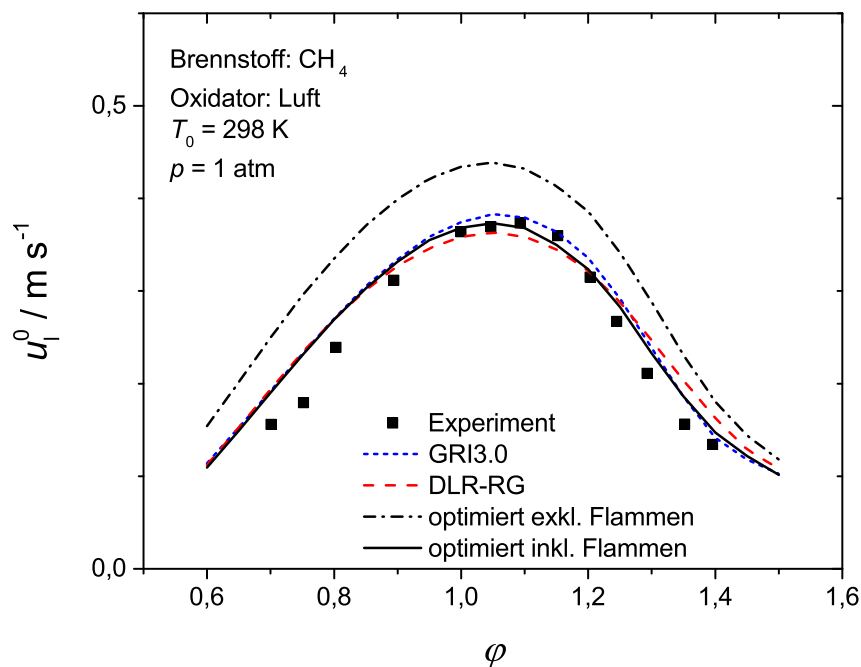


Abbildung 5.7: Vergleich von Messungen der laminaren Flammgeschwindigkeit [32] und numerischen laminaren Flammgeschwindigkeit von Flamme 3

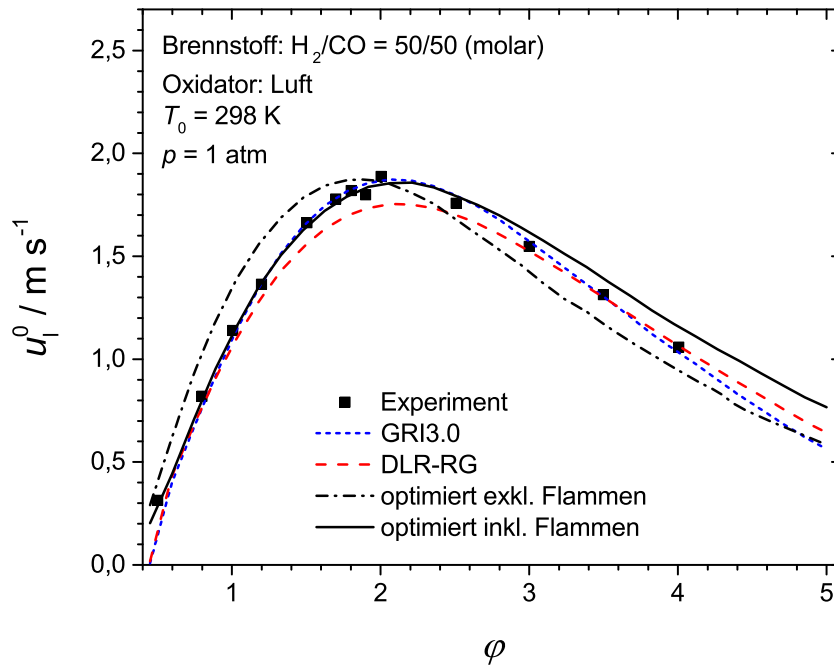


Abbildung 5.8: Vergleich von Messungen der laminaren Flammgeschwindigkeit [33] und numerischen laminaren Flammgeschwindigkeit von Flamme 4

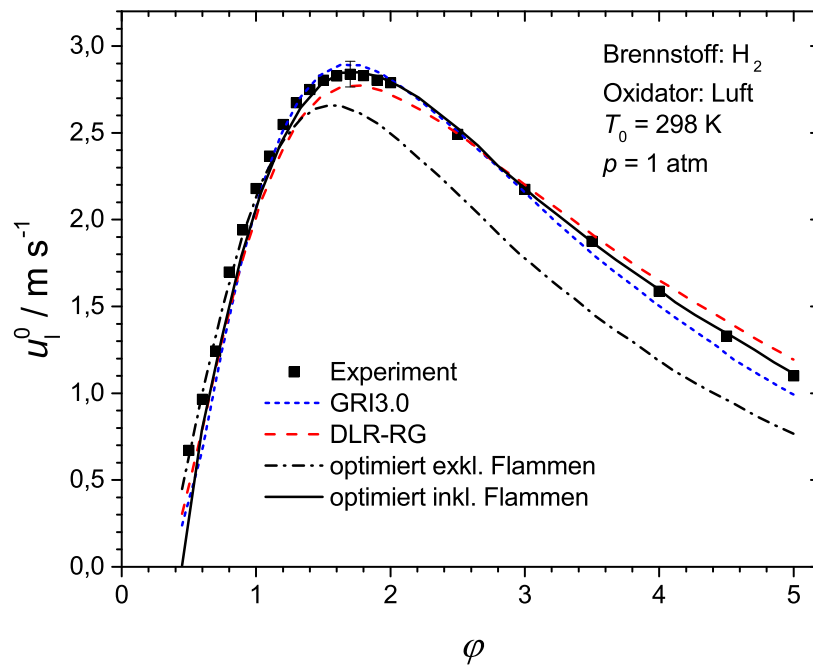


Abbildung 5.9: Vergleich von Messungen der laminaren Flammgeschwindigkeit [33] und numerischen laminaren Flammgeschwindigkeit von Flamme 5

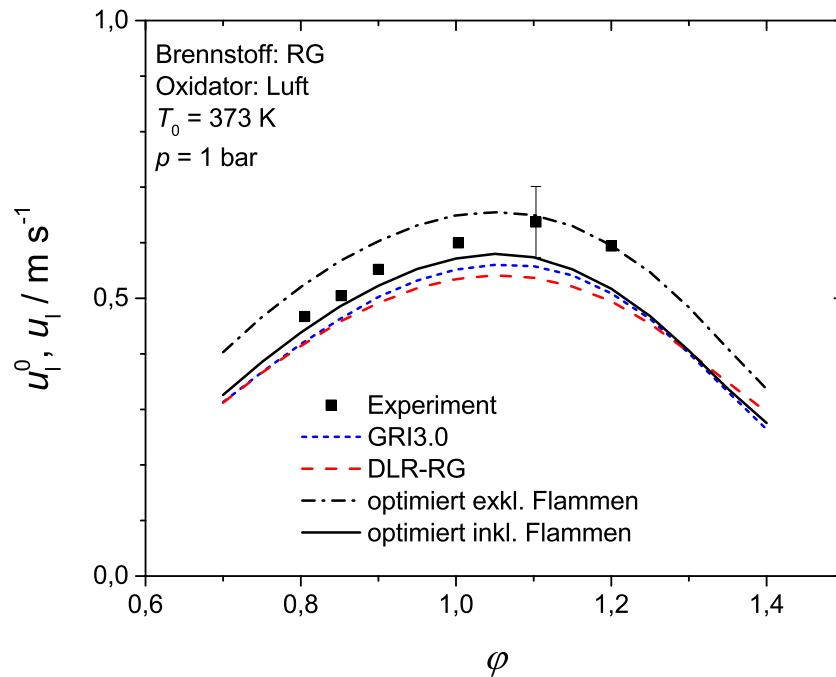


Abbildung 5.10: Vergleich von Messungen der laminaren Brenngeschwindigkeit [3] und numerischen laminaren Flammgeschwindigkeit von Flamme 6

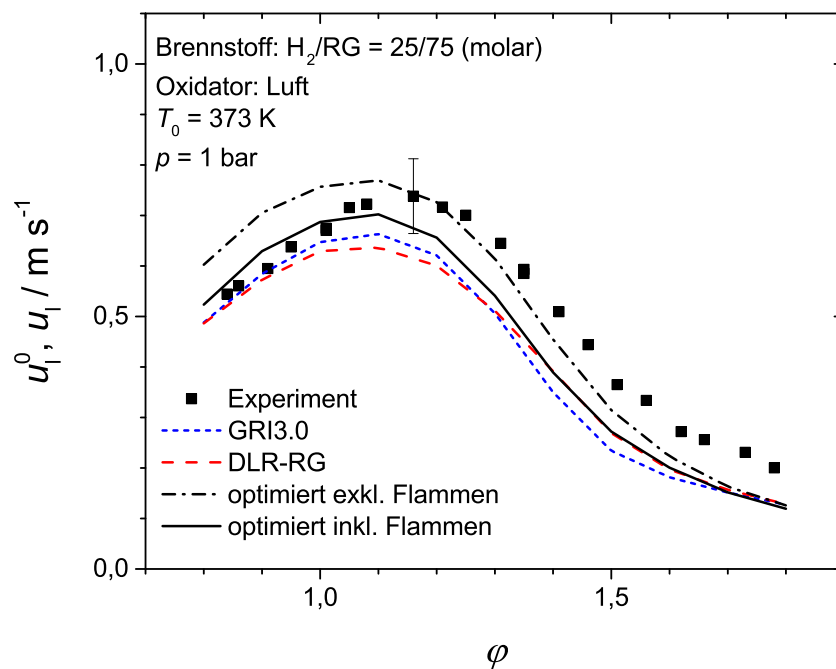


Abbildung 5.11: Vergleich von Messungen der laminaren Brenngeschwindigkeit [3] und numerischen laminaren Flammgeschwindigkeit von Flamme 7

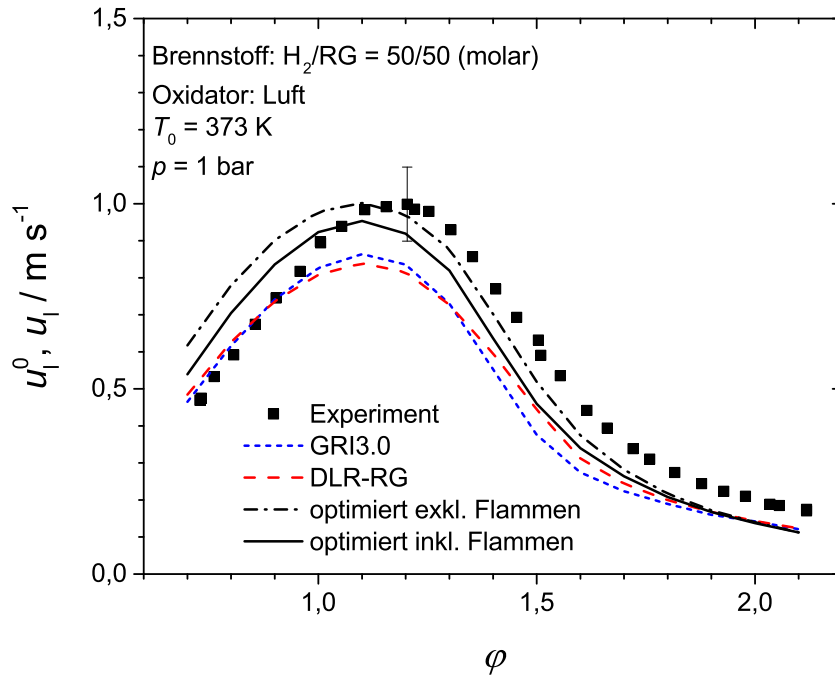


Abbildung 5.12: Vergleich von Messungen der laminaren Brenngeschwindigkeit [3] und numerischen laminaren Flammengeschwindigkeit von Flamme 8

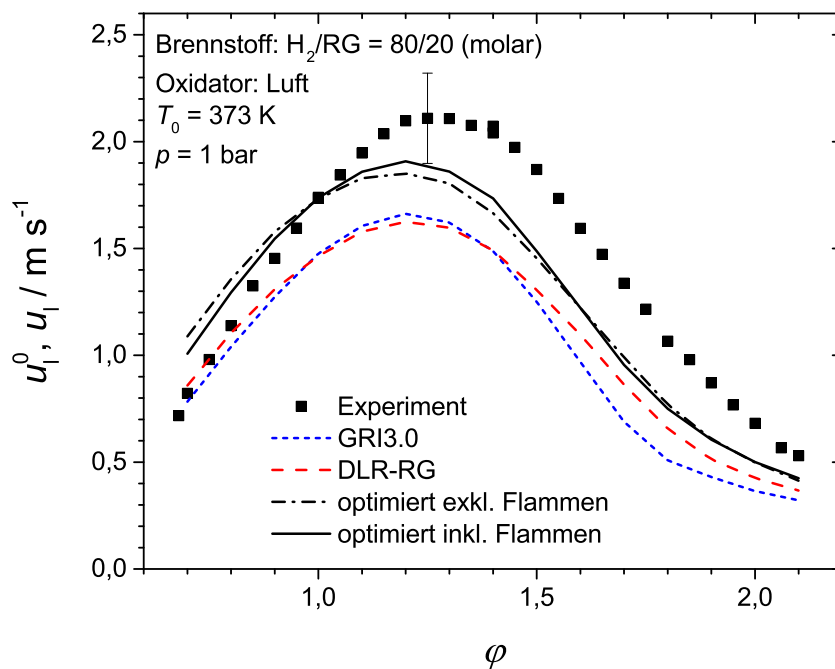


Abbildung 5.13: Vergleich von Messungen der laminaren Brenngeschwindigkeit [3] und numerischen laminaren Flammengeschwindigkeit von Flamme 9

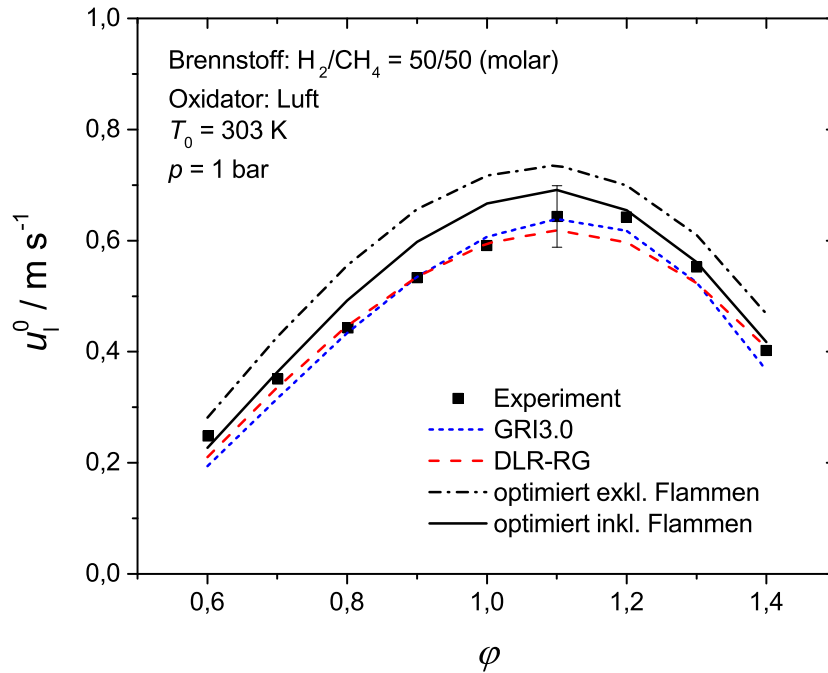


Abbildung 5.14: Vergleich von Messungen der laminaren Flammgeschwindigkeit [34] und numerischen laminaren Flammgeschwindigkeit von Flamme 10

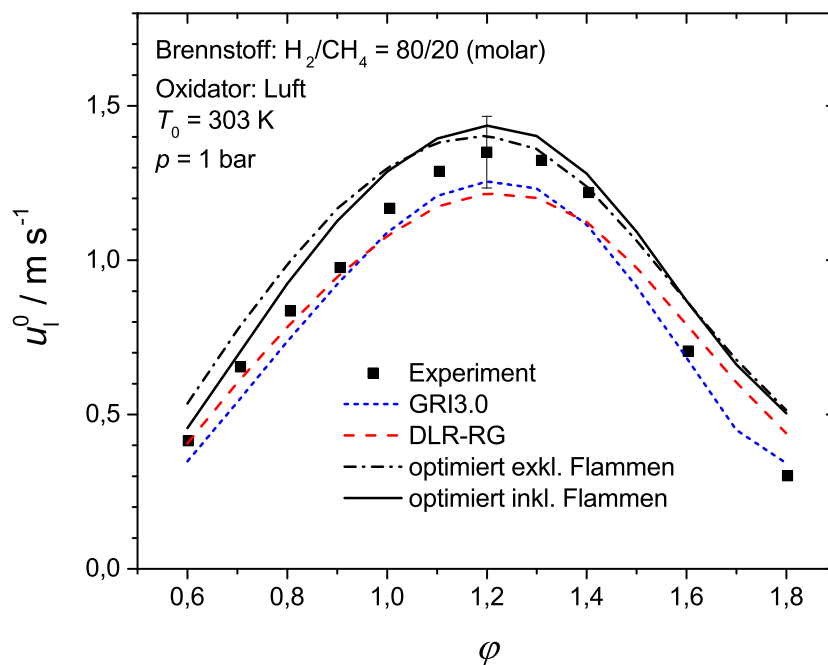


Abbildung 5.15: Vergleich von Messungen der laminaren Flammgeschwindigkeit [34] und numerischen laminaren Flammgeschwindigkeit von Flamme 11

5 ERSTELLUNG CHEMISCH-KINETISCHER MODELLE

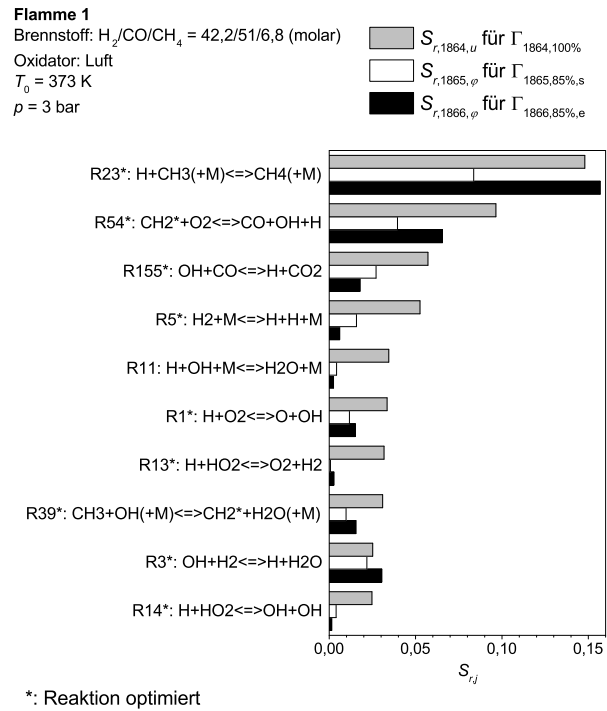


Abbildung 5.16: Spezifische Sensitivitätskoeffizienten sensibler Reaktionen für Flamme 1

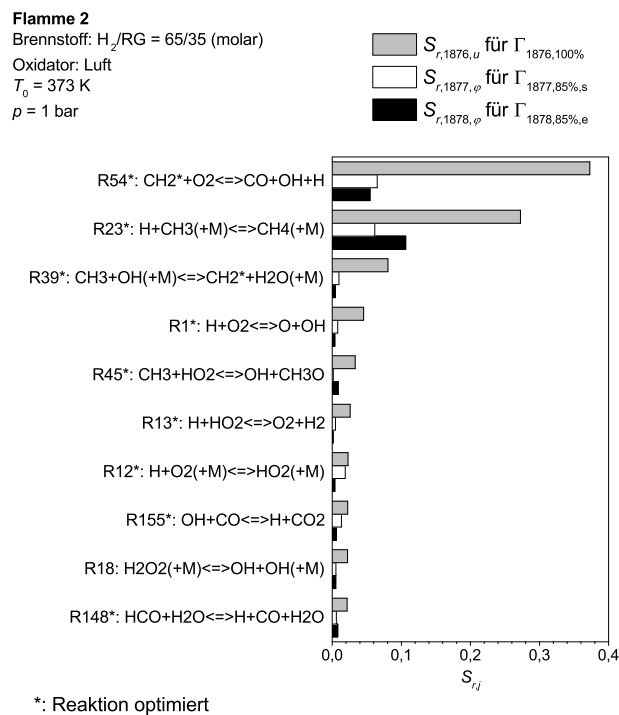


Abbildung 5.17: Spezifische Sensitivitätskoeffizienten sensibler Reaktionen für Flamme 2

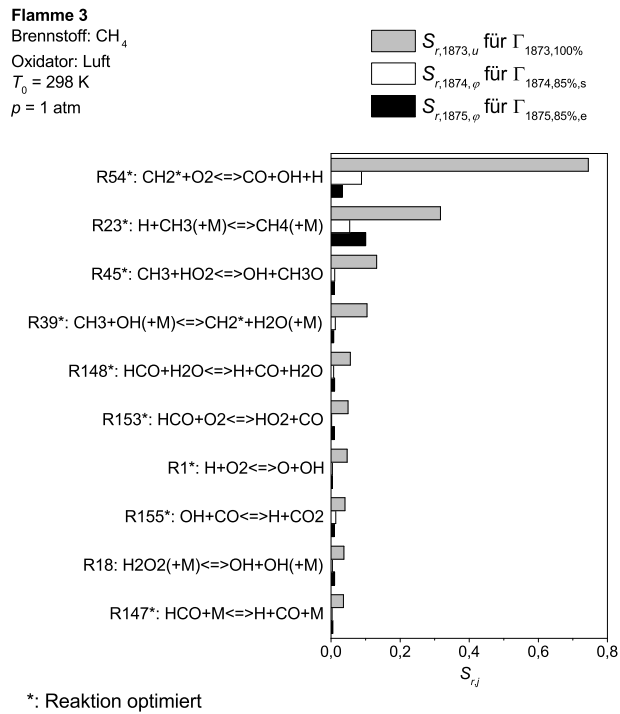


Abbildung 5.18: Spezifische Sensitivitätskoeffizienten sensibler Reaktionen für Flamme 3

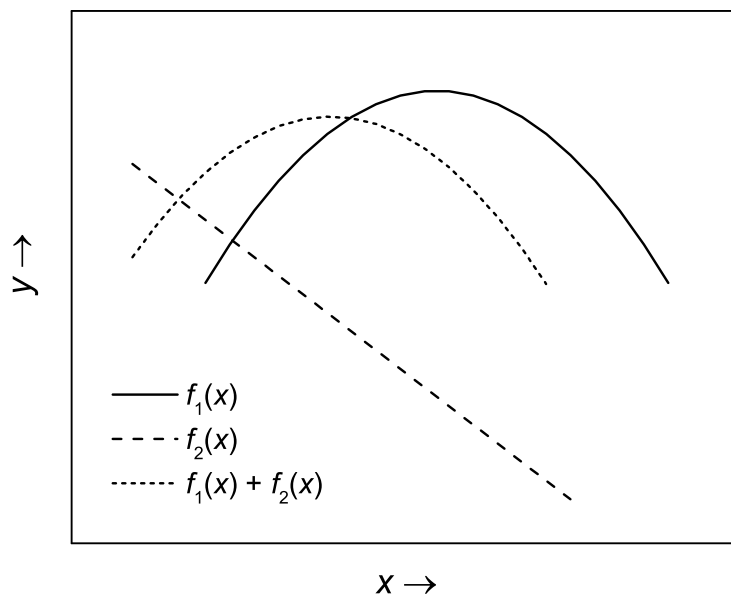


Abbildung 5.19: Qualitative Darstellung einer Verschiebung des Maximums bei der Addition einer quadratischen Funktion mit einer linearen Funktion zur Veranschaulichung des Einflusses der variierenden Markstein-Länge

5.1.3 Vergleich der Speziesprofile des Hochtemperaturströmungsreaktors

Der Vergleich experimenteller Ergebnisse und der Simulationen mit den etablierten und optimierten Modellen ist in Abbildungen 5.20 bis 5.30 zusammengefasst. Unterstützend für die Analyse dieser Ergebnisse werden für verschiedene charakteristische Punkte der Strömungsreaktorexperimente in Abbildungen 5.32 und 5.33 spezifische Sensitivitätskoeffizienten bestimmt (vgl. Kapitel 3.5).

Mit den beiden optimierten Verbrennungsmodellen kann die Wiedergabegenauigkeit im Vergleich zu den etablierten Modellen GRI3.0 und DLR-RG deutlich gesteigert werden. Dabei werden Auf- und Abbau der Hauptedukte und -produkte von den optimierten Modellen sehr genau wiedergegeben und diese finden – im Gegensatz zu den etablierten Modellen – bei allen Randbedingungen innerhalb der experimentellen Unsicherheiten von 20 K statt. Stellvertretend für diese Edukte und Produkte ist in Abbildungen 5.20 bis 5.22 der Abbau von Methan bei den verschiedenen φ dargestellt. Im Gegensatz zu den laminaren Flammgeschwindigkeiten kann zwischen den Simulationsergebnissen der optimierten Modelle exklusive und inklusive der Flammgeschwindigkeiten als Zielgrößen keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden. Dadurch erscheint der Fehler auf das chemisch-kinetische Modell durch die Optimierung auf laminare Brenn- statt Flammgeschwindigkeiten gering.

Unterschiede zwischen Experiment und Simulation zeigen sich bei einigen Intermediaten. Der Auf- und Abbau von Ethan in Abbildungen 5.23 bis 5.25 werden hinreichend wiedergegeben und die Höhe der Maxima der untersuchten Modelle ist ähnlich. Jedoch werden Auf- und Abbau von Ethen und Ethin von den untersuchten Modellen in Abbildungen 5.26 bis 5.30 teilweise nicht hinreichend wiedergegeben. Die Abweichungen können verschiedene Ursachen haben. So könnte der experimentelle Fehler des Experiments unterschätzt worden sein. Wobei ein signifikanter systematischer Fehler bei z. B. der Messung der C_2H_2 -Profile unwahrscheinlich erscheint, da die Wiedergabe der optimierten Modelle die Konzentrationen bei $\varphi = 1$ höher und bei $\varphi = 2$ niedriger ist als die experimentellen Werte. Somit ist bei diesem Vergleich der Fehler zwischen Modellergebnis und Experiment nicht konsistent bzw. systematisch.

Um die Abweichung zwischen Experiment und Simulation zu bewerten, wird mit der Methode der numerikgestützten Analyse aus Kapitel 3.8 die Unsicherheit der numerisch bestimmten Konzentration aufgrund des chemisch-kinetischen Modells mit der Standardabweichung σ_d geschätzt (Abbildung 5.30). Dabei müssen verschiedene Annahmen getroffen werden. In vielen Veröffentlichungen wie z. B. in Baulch *et al.* [17] werden zwar Vertrau-

ensintervalle der Geschwindigkeitskoeffizienten angeben, aber keine Informationen zur Art der Wahrscheinlichkeitsverteilung dieser Parameter wie z. B. deren Standardabweichung innerhalb dieses Vertrauensintervalls dazu ergänzt. Daher wird innerhalb dieser Arbeit eine Standardabweichung der Parameter σ_τ von 1/2 angenommen. Diese Annahme ist konservativer als die erfolgreiche Schätzung von $\sigma_\tau = 1/3$ der Validierung in Kapitel 4.2 und liegt leicht unterhalb der Standardabweichung einer stetigen Gleichverteilung zwischen $\tau = -1$ und $\tau = 1$ (s. Anhang E).

σ_d wird mit den σ_τ aller Eingabeparameter bestimmt inkl. derer, die nicht Teil der Optimierung sind. Somit behalten ein Teil der Parameter entsprechend der Annahme in Kapitel 5.1.1 die konservative Schätzung der Vertrauensgrenzen aus $\Delta \lg(k_{r,+}(T_{r,m})) = 0,5$ mit der Variationsmethode *k3*. Jedoch ist der Einfluss dieser konservativen Annahme als gering anzunehmen, da Abbildung 5.31 zeigt, dass die sensitivsten Reaktion Teil der Optimierung sind. Daher wurden den Parametergrenzen dieser sensitivsten Reaktionen Schätzungen aus der Literatur und nicht die konservative Annahme zugewiesen (vgl. Kapitel 5.1.1). Schließlich liegt die experimentell ermittelte Konzentration in Abbildung 5.30 am Rand des $2\sigma_d$ -Bereichs und innerhalb des möglichen $3\sigma_d$ -Bereichs (vgl. Kapitel 4.2), wodurch die Wahrscheinlichkeit eines starken systematischen Fehlers von Experiment oder Modell zusätzlich gering erscheint.

Ein weiterer Grund für die Abweichungen zwischen Experiment und Simulation der Maximalkonzentrationen eines Teils der Intermediate können eventuell unzureichende Qualitäten eines Teils des chemisch-kinetischen Modells sein. Dabei können drei mögliche Effekte des Modells auf die Ergebnisse betrachtet werden.

So sind zum einen Reaktionen für den Auf- und Abbau von Ethan, Ethen und Ethin für die hier betrachteten Strömungsreaktorexperimente sensitiv (z. B. R15 und R105 in Abbildung 5.32 oder R144 in Abbildung 5.33), haben aber im Vergleich zu anderen Reaktionen einen geringe globale Sensitivität des Optimierungssystems und sind nicht Teil der Optimierung (vgl. Kapitel 5.1.1). Folglich sollten bei zukünftigen Optimierungen mehr experimentelle Daten der Verbrennung von Ethan, Ethen und/oder Ethin verwendet werden, um die globale Sensitivität der entsprechenden Reaktionen zu erhöhen.

Einen weiterer Effekt auf die Abweichungen können Reaktionen haben, die evtl. unterschätzt wurden, da sie einen sehr volatilen globalen Sensitivitätskoeffizienten besitzen wie z. B. R55 in Kapitel 4.2. Diese Reaktionen können folglich wichtig für den Auf- und Abbauprozess der Intermediate sein, ohne Bestandteil dieser Optimierung zu sein.

Der dritte Effekt des Modells können systematische Fehler aufgrund eventuell falscher Grenzen der Vertrauensintervalle der Geschwindigkeitskoeffizienten sein (vgl. Kapitel 5.1.5).

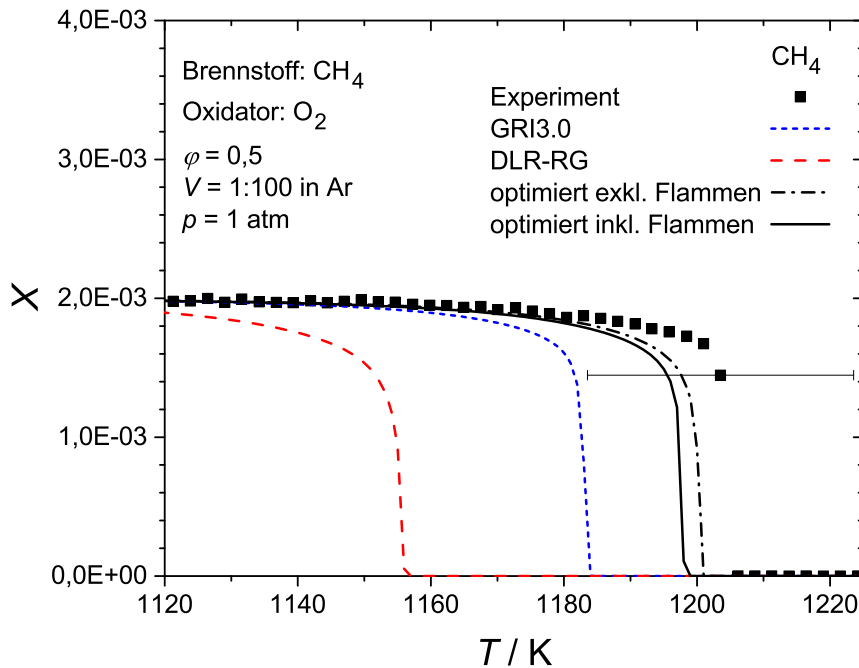


Abbildung 5.20: Vergleich von Messungen [7] und Simulation des CH₄-Speziesprofils des Strömungsreaktors bei $\varphi = 0,5$

Dadurch könnten mögliche starke Abweichungen zwischen Modellwert und Realwert der Geschwindigkeitskoeffizienten zu Abweichungen der Modellergebnisse führen.

Der Auf- und Abbau von C₂H₆, C₂H₄ und C₂H₂ sind wichtige Zwischenschritte bei der Oxidation von Methan [59]. Im Vergleich zu den Hauptspezies erreichen diese Intermediate quantitativ einen relativ geringen Molenbruch (vgl. Abbildungen 5.23 bis 5.25). Somit tragen diese Intermediate einen geringen Anteil zur Enthalpie bei und daher hat deren quantitatives Maximum einen geringen Einfluss auf die Wärmefreisetzung. Folglich gibt das optimierte Modell trotz Abweichungen zwischen Experiment und Simulation die Wärmefreisetzung adäquat wieder und das Modell ist damit trotzdem sehr geeignet für die Anwendung bei dieser Art von Reaktionssystemen. Dennoch sollte für zukünftige Weiterentwicklungen und Optimierungen des Modells ein Fokus auf die chemische Kinetik der Systeme von C₂H₆, C₂H₄ und C₂H₂ gesetzt werden. So sind Kohlenwasserstoffe entscheidend bei der Bildung von prompten Stickoxiden und insbesondere Ethin hat einen starken Effekt auf die Rußbildung [10]. Folglich ist die korrekte Wiedergabe der Bildung dieser Kohlenwasserstoffe essentiell bei der numerisch gestützten Brennkammerauslegung neuer Verbrennungsmaschinen, um geringe Schadstoffemissionen zu erreichen.

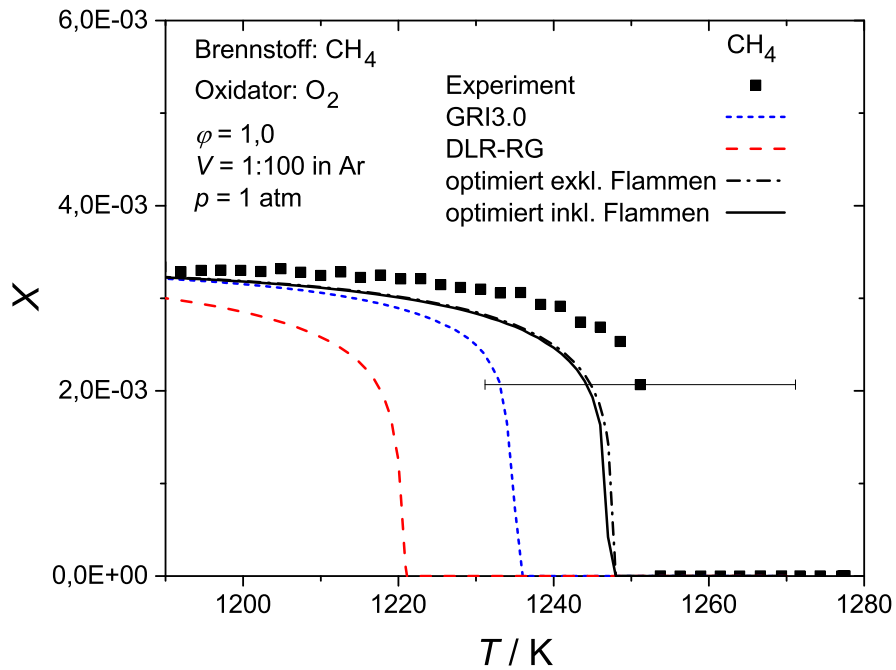


Abbildung 5.21: Vergleich von Messungen [7] und Simulation des CH₄-Speziesprofils des Strömungsreaktors bei $\varphi = 1,0$

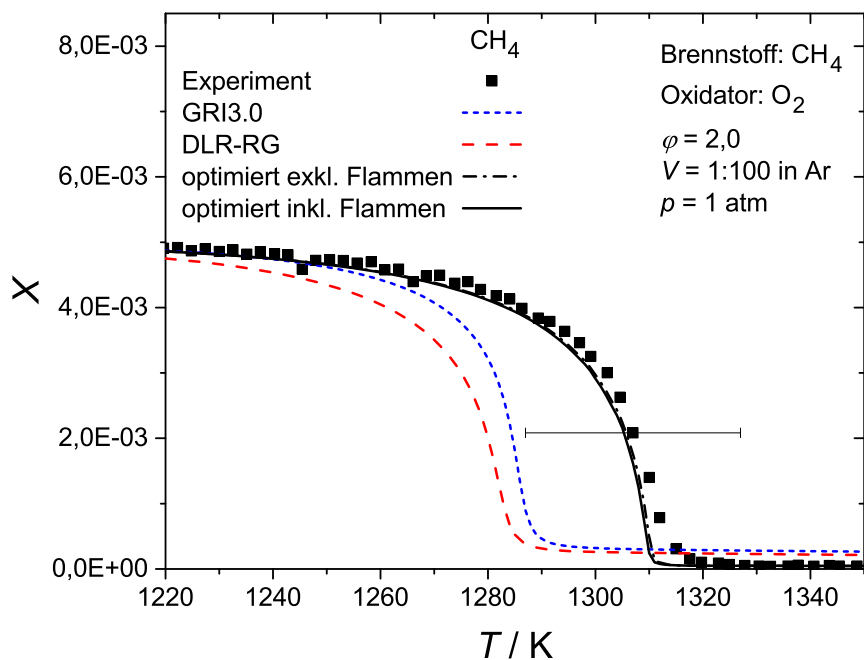


Abbildung 5.22: Vergleich von Messungen [7] und Simulation des CH₄-Speziesprofils des Strömungsreaktors bei $\varphi = 2,0$

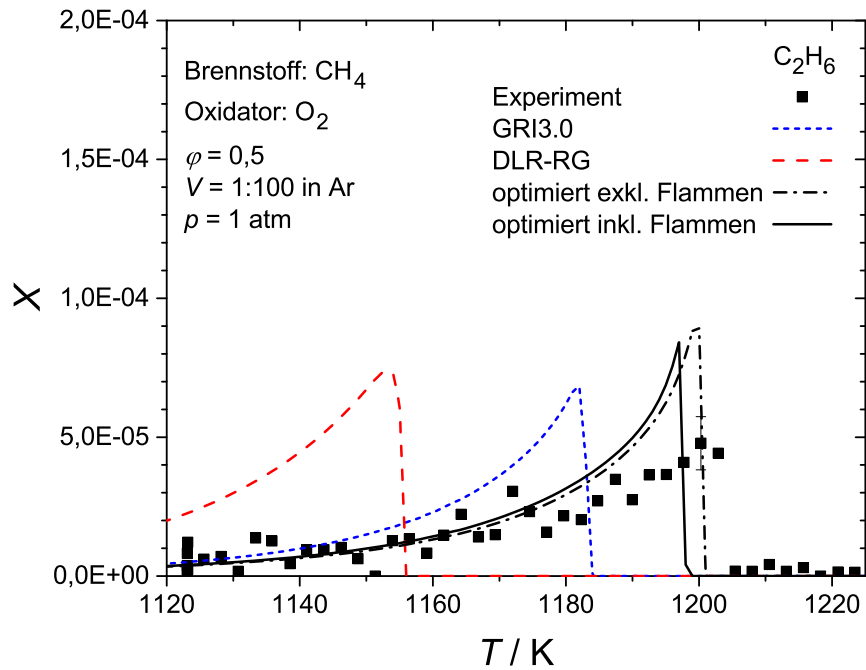


Abbildung 5.23: Vergleich von Messungen [7] und Simulation des C₂H₆-Speziesprofils des Strömungsreaktors bei $\varphi = 0,5$

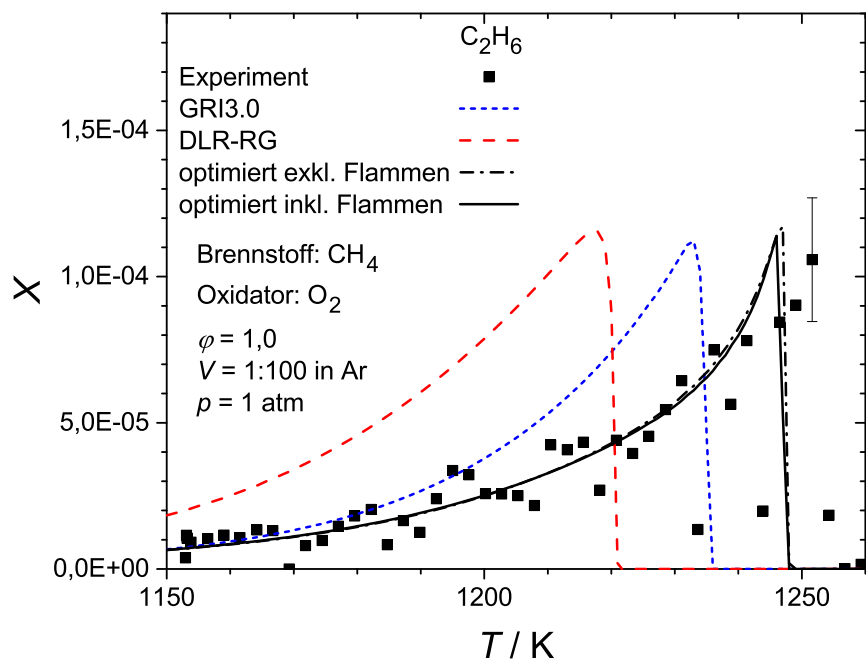


Abbildung 5.24: Vergleich von Messungen [7] und Simulation des C₂H₆-Speziesprofils des Strömungsreaktors bei $\varphi = 1,0$

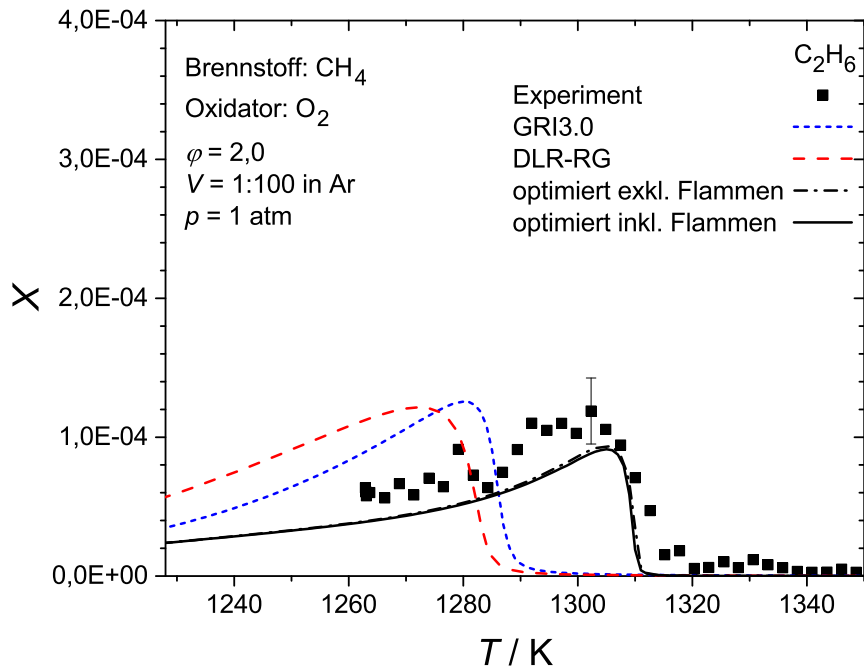


Abbildung 5.25: Vergleich von Messungen [7] und Simulation des C_2H_6 -Speziesprofils des Strömungsreaktors bei $\varphi = 2,0$

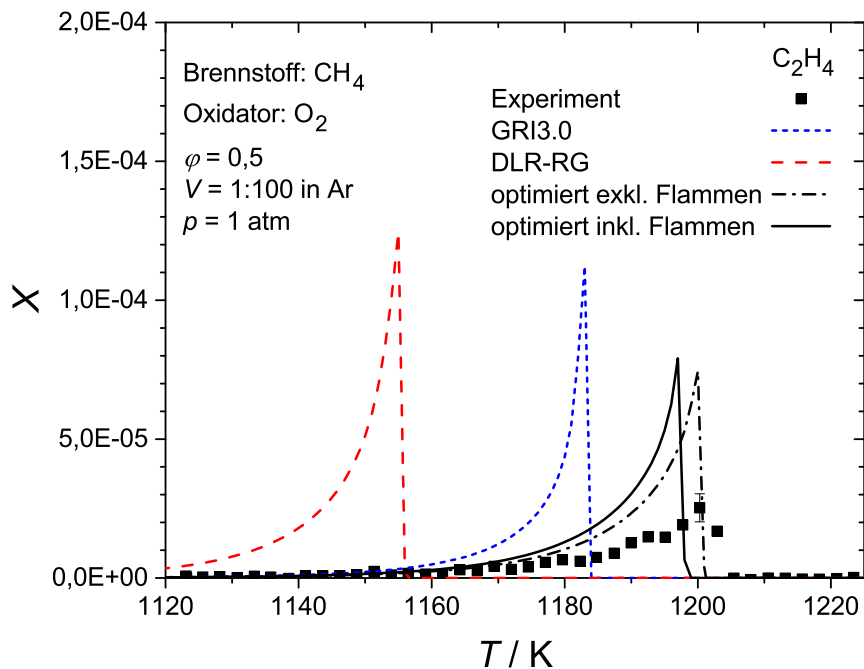


Abbildung 5.26: Vergleich von Messungen [7] und Simulation des C_2H_4 -Speziesprofils des Strömungsreaktors bei $\varphi = 0,5$

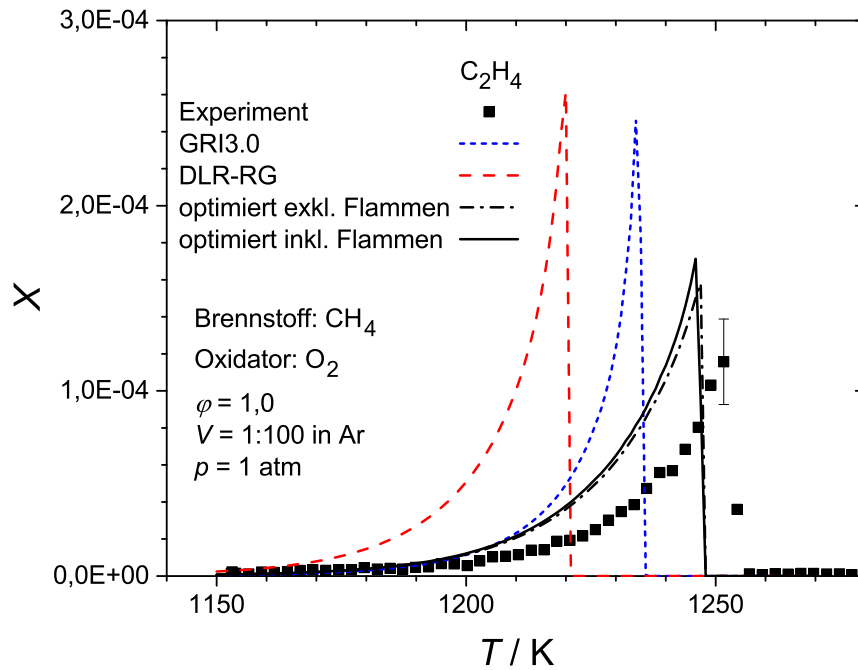


Abbildung 5.27: Vergleich von Messungen [7] und Simulation des C_2H_4 -Speziesprofils des Strömungsreaktors bei $\varphi = 1,0$

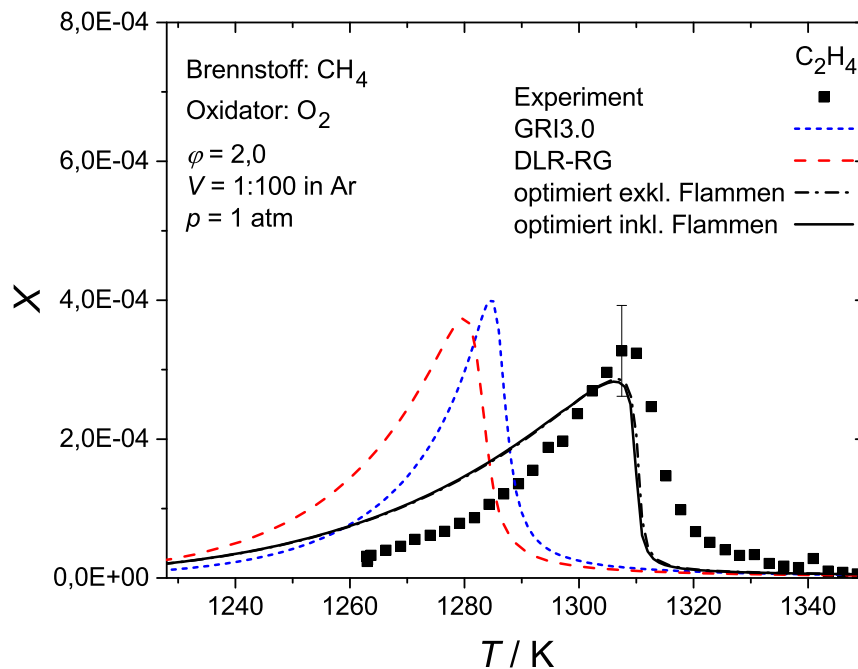


Abbildung 5.28: Vergleich von Messungen [7] und Simulation des C_2H_4 -Speziesprofils des Strömungsreaktors bei $\varphi = 2,0$

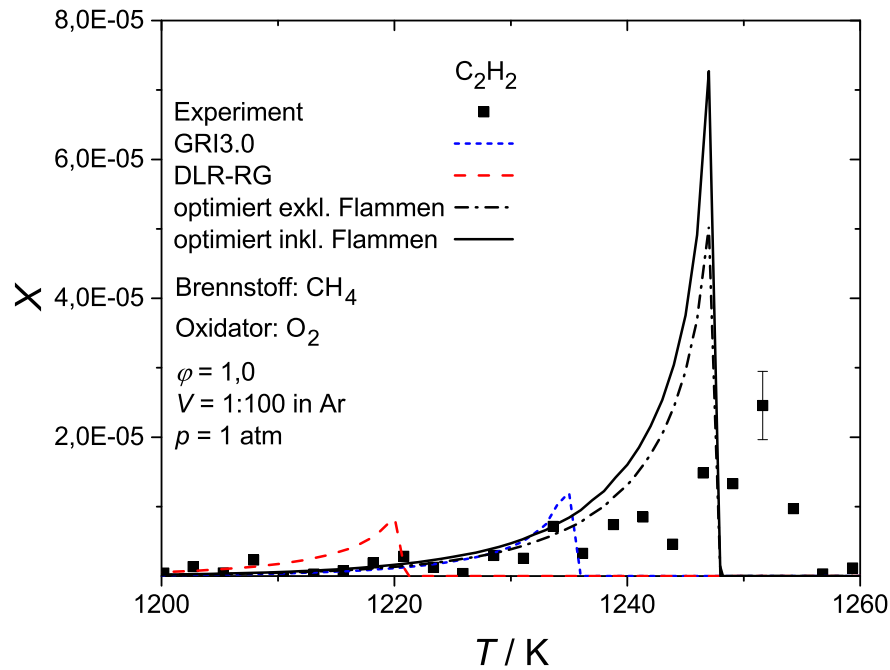


Abbildung 5.29: Vergleich von Messungen [7] und Simulation des C_2H_2 -Speziesprofils des Strömungsreaktors bei $\varphi = 1,0$

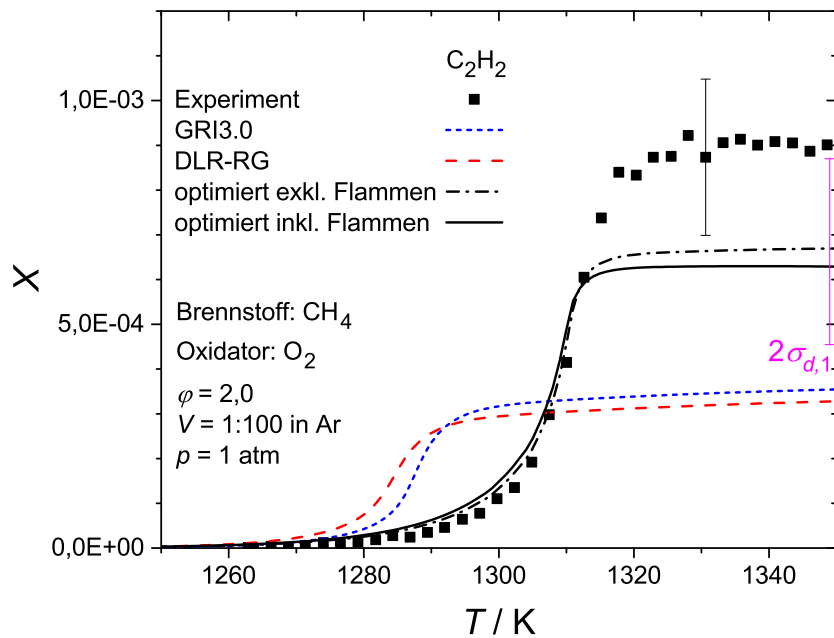


Abbildung 5.30: Vergleich von Messungen [7] und Simulation des C_2H_2 -Speziesprofils des Strömungsreaktors bei $\varphi = 2,0$ inklusive $2\sigma_{d,j}$ aufgrund der Eingabeparameter des numerischen Modells

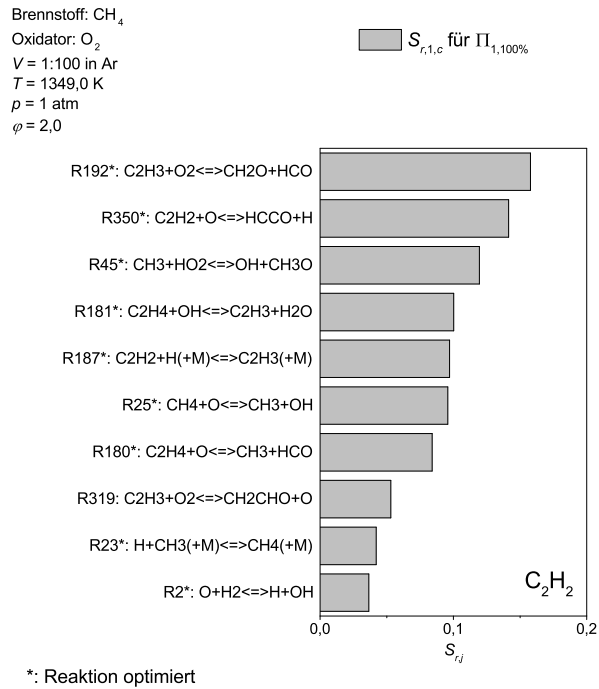


Abbildung 5.31: Spezifische Sensitivitätskoeffizienten sensitiver Reaktionen für die maximale C₂H₂-Konzentration im Strömungsreaktor bei φ = 2,0

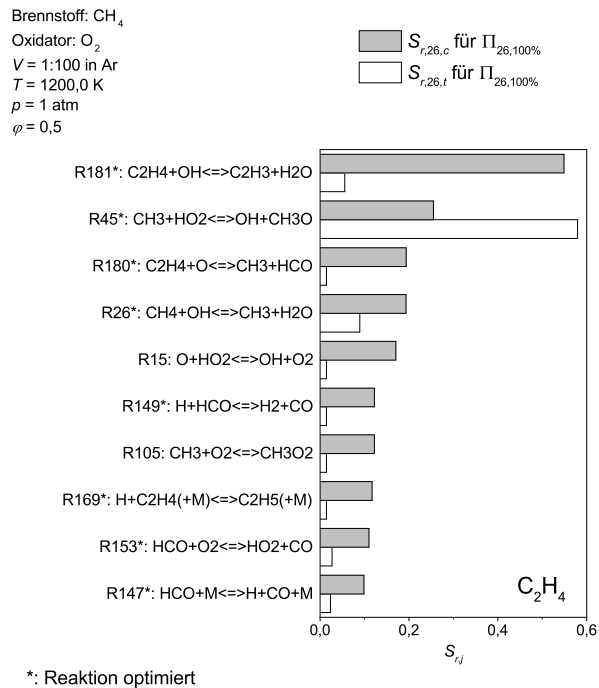


Abbildung 5.32: Spezifische Sensitivitätskoeffizienten sensitiver Reaktionen für die maximale C₂H₄-Konzentration im Strömungsreaktor bei φ = 0,5

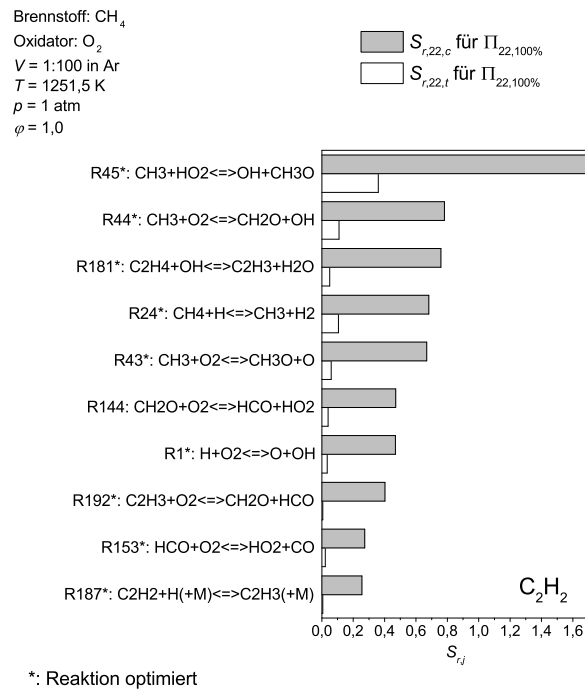


Abbildung 5.33: Spezifische Sensitivitätskoeffizienten sensibler Reaktionen für die maximale C₂H₂-Konzentration im Strömungsreaktor bei φ = 1,0

5.1.4 Vergleich der Zündverzugszeiten des Stoßwellenrohrs

Um die große Datenmenge der Stoßwellenrohrversuche zu bewerten, wird die Standardabweichung $\sigma_{d,\text{shock}}$ der Abstände der charakteristischen Punkte zwischen Experiment und Simulation der Stoßwellenrohrversuche in Tabelle 5.6 gebildet. Ebenfalls in der Tabelle 5.6 abgebildet sind die maximalen, absoluten Werte dieser Distanzen $|d|_{\text{shock,max}}$. Die optimierten Modelle inkl. Flammen mit der Nummerierung 1 bis 4 entsprechen den Ergebnismodellen aus dem dritten Optimierungsschritt, der Optimierung verschiedener Startmodelle. Tabelle 5.6 zeigt, dass die Wiedergabegenauigkeit der experimentellen Daten mit den optimierten Modellen gegenüber den etablierten Modellen ebenfalls für die Stoßwellenrohrversuche deutlich gesteigert werden kann. Zwischen den verschiedenen optimierten Modellen können keine signifikanten Unterschiede der statistischen Daten festgestellt werden.

Der hohe maximale Abstand $|d|_{\text{shock,max}}$ der optimierten Modelle von etwa 0,5 ist bei dem Abbau von CH(A) des Experiments in Abbildung 5.34 abgebildet. Diese relativ hohe Distanz zwischen Experiment und Simulation ist wahrscheinlich auf experimentelle Unsicherheiten zurückzuführen. So sagt zum einen keines der etablierten und optimierten chemisch-kinetischen Modelle einen solch langsamen Abbau vorher. Zum anderen kann eine solche,

Tabelle 5.6: Liste der Experimente des Hochtemperaturströmungsreaktors [7], die für die Optimierung verwendet wurden

Modell	$\sigma_{d,\text{shock}}$	$ d _{\text{shock,max}}$
GRI3.0	0,290	1,21
DLR-RG	0,173	2,46
optimiert exkl. Flammen	0,068	0,50
optimiert inkl. Flammen	0,068	0,55
optimiert inkl. Flammen 1	0,070	0,58
optimiert inkl. Flammen 2	0,069	0,53
optimiert inkl. Flammen 3	0,068	0,54
optimiert inkl. Flammen 4	0,069	0,54

relativ lange Reaktionszeit nicht bei dem Abbau von OH(A) desselben Experiments in Abbildung 5.35 beobachtet werden. Zusätzlich unterstützt wird die Annahme eines experimentellen Fehlers durch die Analyse der spezifischen Sensitivitätskoeffizienten für den charakteristischen Punkt $I_{j,30\%,e}$ des CH(A)-Profils in Abbildung 5.36. So zeigt Abbildung 5.36, dass fast alle bedeutenden Reaktionen, die einen relativ großen globalen Sensitivitätskoeffizienten haben, Teil der Optimierung sind (vgl. Kapitel 5.1.1). Folglich ist der Fehler des numerischen Modells als wahrscheinlich gering einzuschätzen.

Ansonsten sind die höchsten Abweichungen zumeist im Niedertemperaturbereich zu verzeichnen, für welchen vergleichsweise die längsten Zündverzugszeiten gemessen werden. Diese beobachteten Abweichungen sind zu erwarten, da für lange Zündverzugszeiten die höchsten Messungenauigkeiten anzunehmen sind (vgl. Kapitel 2.1.2).

Der beispielhafte Vergleich experimenteller Ergebnisse und der Simulationen verschiedener Zündverzugszeiten mit den etablierten und optimierten Modellen ist in Abbildungen 5.37 bis 5.44 zusammengefasst. Für die vereinfachte Analyse und den Vergleich der Zündverzugszeiten von Experiment und den verschiedenen Modellen werden in diesem Kapitel alle Simulationen der Zündverzugszeit bei konstantem Druck durchgeführt. Der Effekt der Druckabhängigkeit ist beispielhaft in Abbildung 5.37 gezeigt.

Abbildungen 5.37 bis 5.44 verdeutlichen zusätzlich die bereits erwähnten geringen Unterschiede zwischen den Wiedergaben der verschiedenen optimierten, chemisch-kinetischen Modelle, die z. T. deckungsgleich sind. Die geringen Unterschiede zwischen den simulierten Zündverzugszeiten der optimierten Modelle exkl. und inkl. der Flammen als Zielgrößen, zeigt ebenfalls den geringen systematischen Einfluss des systematischen Fehlers – aufgrund der fehlenden Korrektur durch die Markstein-Länge – bei der Verwendung von laminaren Brenn-

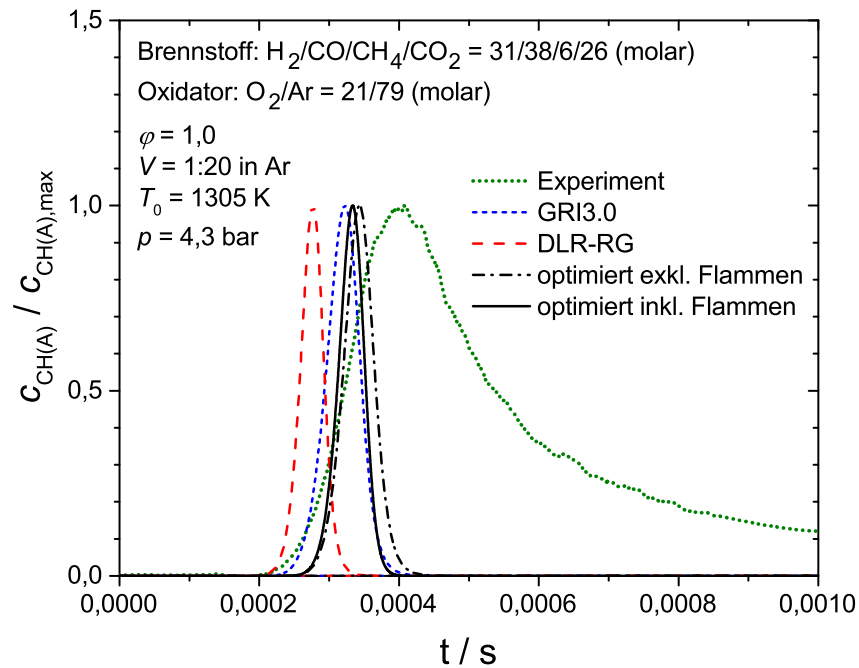


Abbildung 5.34: Vergleich von Messungen [3] und Simulation eines normierten CH(A)-Speziesprofils des Stoßwellenrohrs

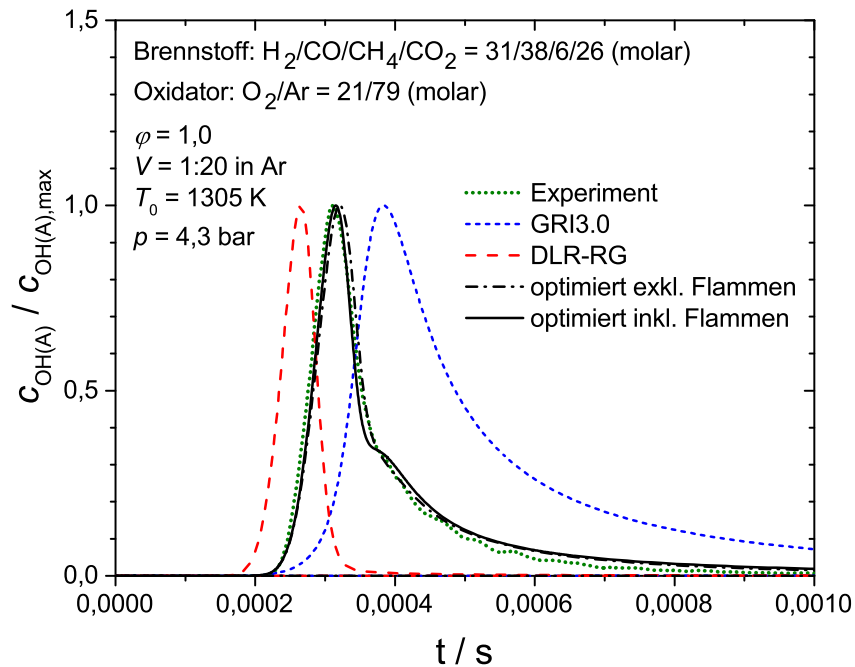


Abbildung 5.35: Vergleich von Messungen [3] und Simulation eines normierten OH(A)-Speziesprofils des Stoßwellenrohrs

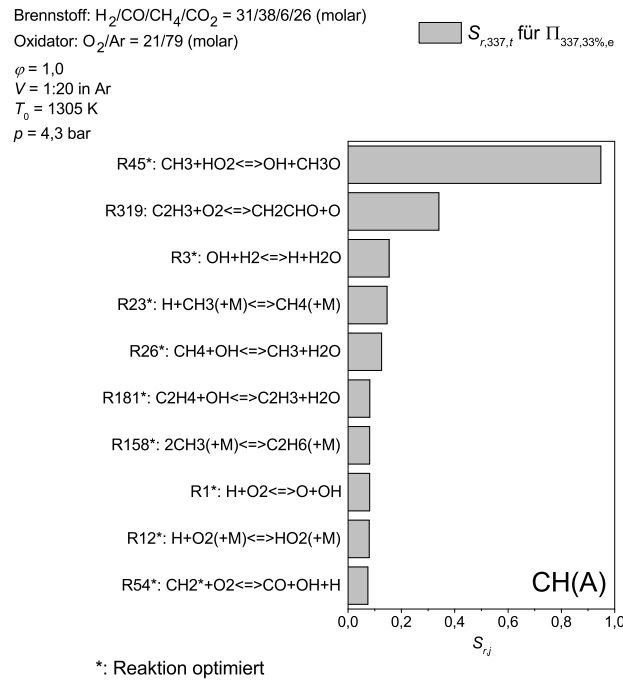


Abbildung 5.36: Spezifische Sensitivitätskoeffizienten sensitiver Reaktionen für ein CH(A)-Speziesprofil des Stoßwellenrohrs

statt Flammgeschwindigkeiten von Flammen 1 und 2 als Zielgrößen (vgl. Kapitel 5.1.2).

In Abbildungen 5.37 bis 5.42 wird die Konsistenz der optimierten Modelle für einen breiten Bereich von Drücken und Äquivalenzverhältnissen verdeutlicht. Da die experimentellen Daten der Methanmischungen bei $\varphi = 1$ und dem Druckbereich von 1 bar zum Zeitpunkt des Optimierungsprozess nicht vorlagen, bilden diese Daten keine Zielwerte der Optimierung und dienen hingegen zur Validierung. Die sehr genaue Wiedergabe der Daten dieser Experimente durch die optimierten Modelle ist ein weiteres Indiz einer hohen Konsistenz dieser Modelle.

Die Ergebnisse der Simulation zeigen signifikante Unterschiede zwischen den Wiedergaben der optimierten und etablierten chemisch-kinetischen Modelle im Hochdruckbereich von 16 bar. Bei diesem Druck werden besonders im Hochtemperaturbereich die Zündverzugszeiten von den optimierten Modellen sehr genau wiedergegeben, während im Niedertemperaturbereich die etablierten Modelle die Experimente genauer wiedergeben. Allerdings sind wie bereits beschrieben bei den relativ langen Zündverzugszeiten des Niedertemperaturbereichs die höchsten experimentellen Unsicherheiten zu erwarten, die durch die ungenauere Messung der Initialisierungstemperatur T_5 bei hohen Druck weiter erhöht wird (vgl. Kapitel 2.1.1).

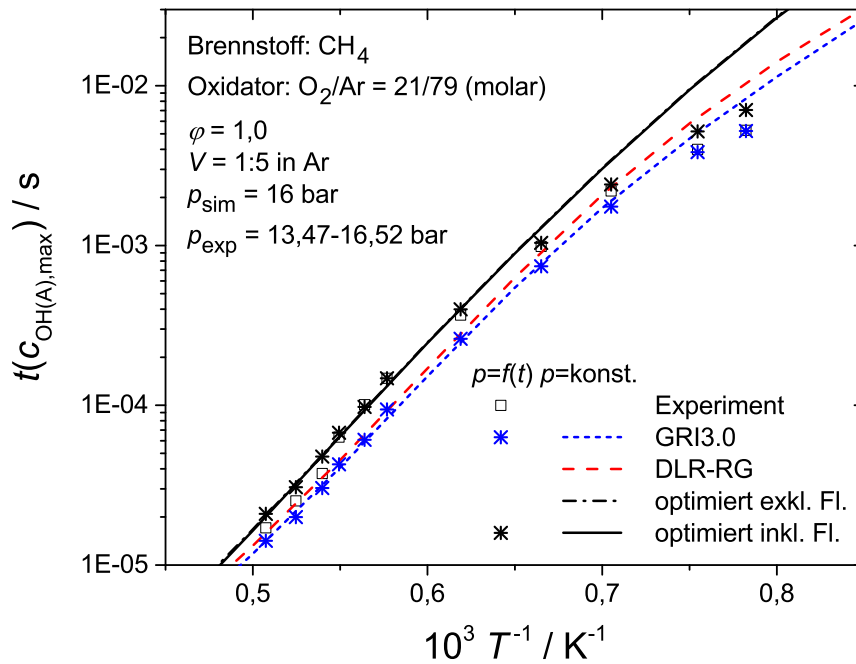


Abbildung 5.37: Vergleich von Messungen [3] und Simulation der Zündverzugszeiten von Methan bei $p = 16$ bar und $\varphi = 1,0$

Ähnlich zu den Ergebnissen der laminaren Flammgeschwindigkeiten werden durch die optimierten Modelle Zündverzugszeiten von Methan-Wasserstoff-Mischungen mit gesteigerter Genauigkeit wiedergegeben. Dabei wird wie in Abbildungen 5.43 und 5.44 gezeigt besonders eine Steigerung der Genauigkeit gegenüber dem Modell GRI3.0 erreicht.

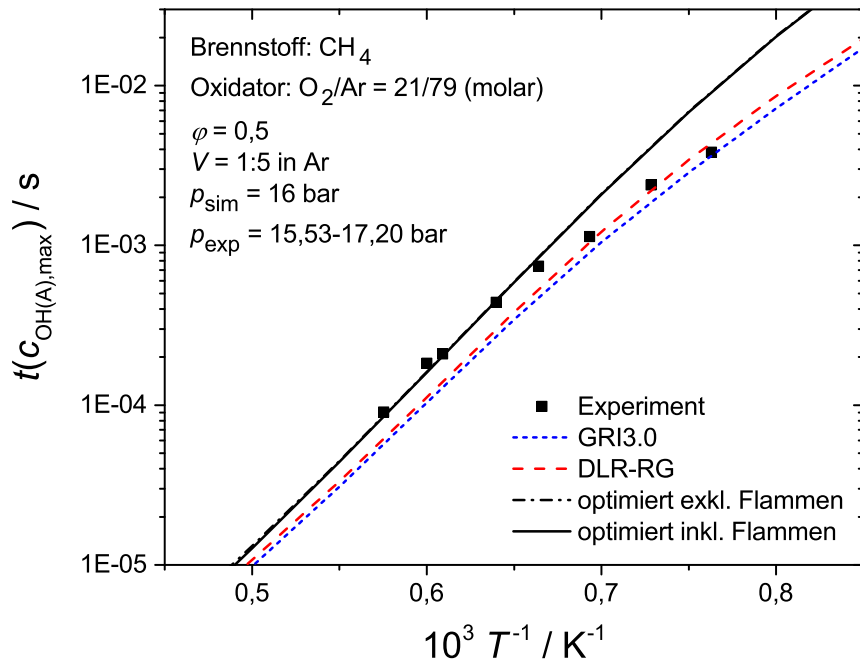


Abbildung 5.38: Vergleich von Messungen [3] und Simulation der Zündverzugszeiten von Methan bei $p = 16$ bar und $\varphi = 0,5$

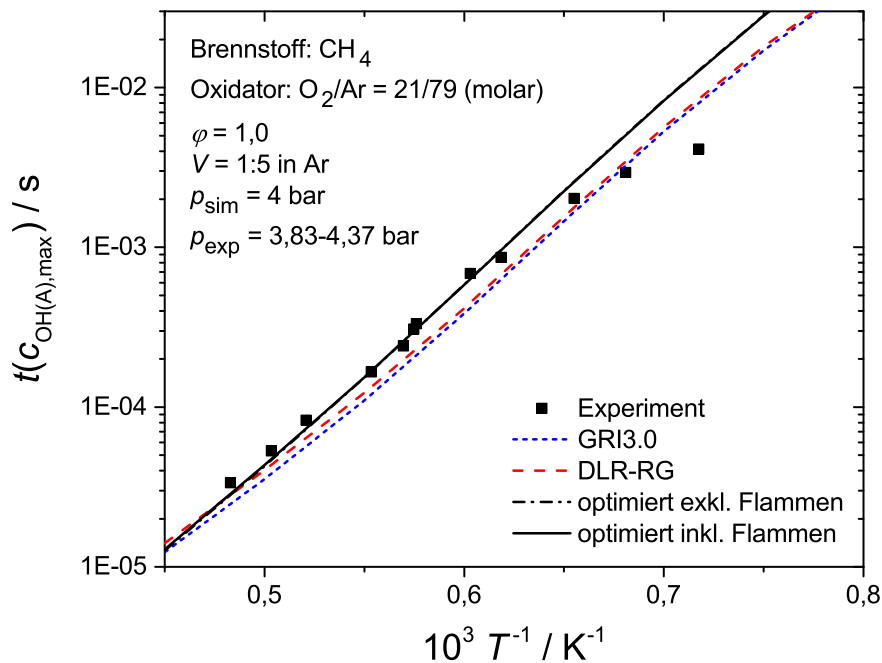


Abbildung 5.39: Vergleich von Messungen [3] und Simulation der Zündverzugszeiten von Methan bei $p = 4$ bar und $\varphi = 1,0$

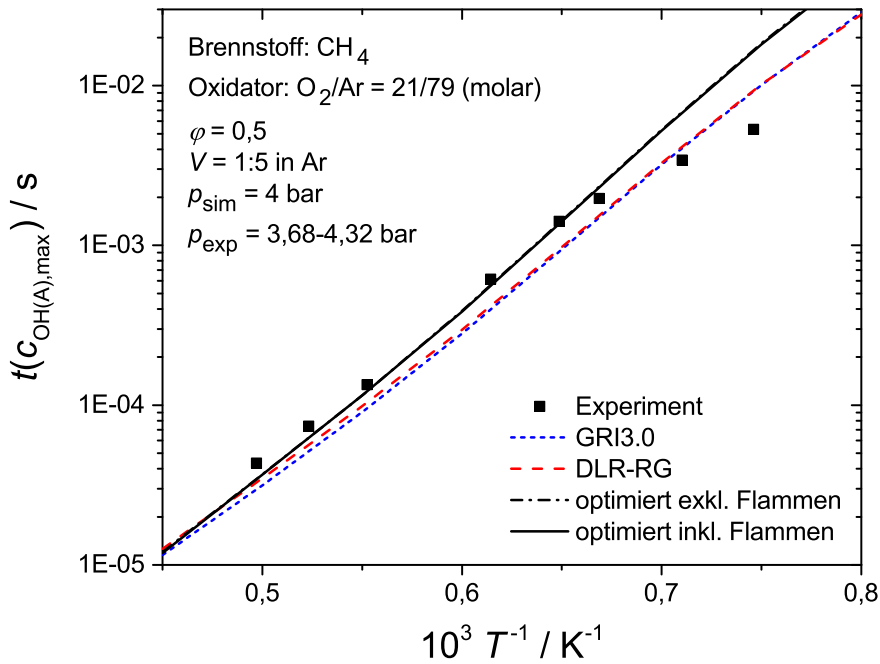


Abbildung 5.40: Vergleich von Messungen [3] und Simulation der Zündverzugszeiten von Methan bei $p = 4$ bar und $\varphi = 0,5$

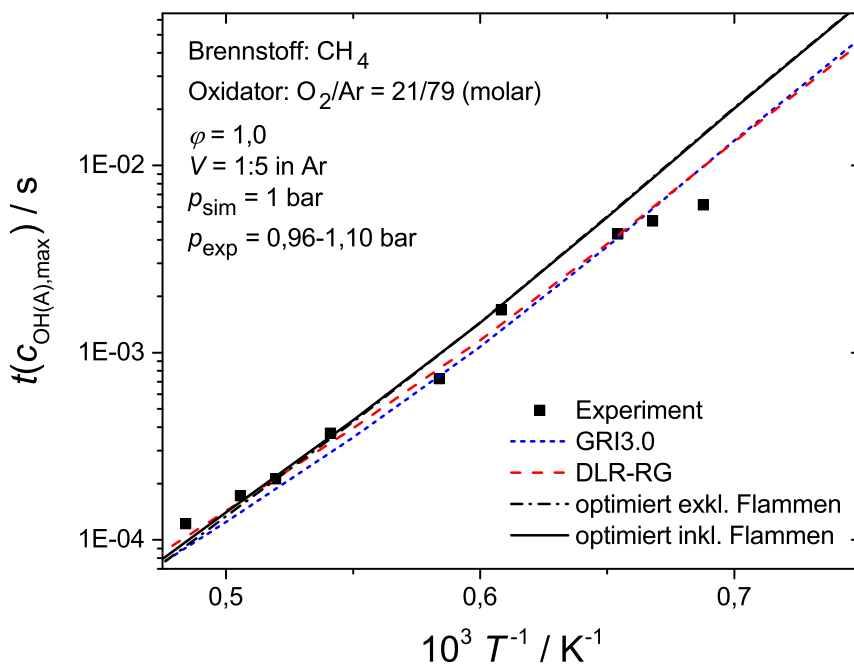


Abbildung 5.41: Vergleich von Messungen [3] und Simulation der Zündverzugszeiten von Methan bei $p = 1$ bar und $\varphi = 1,0$

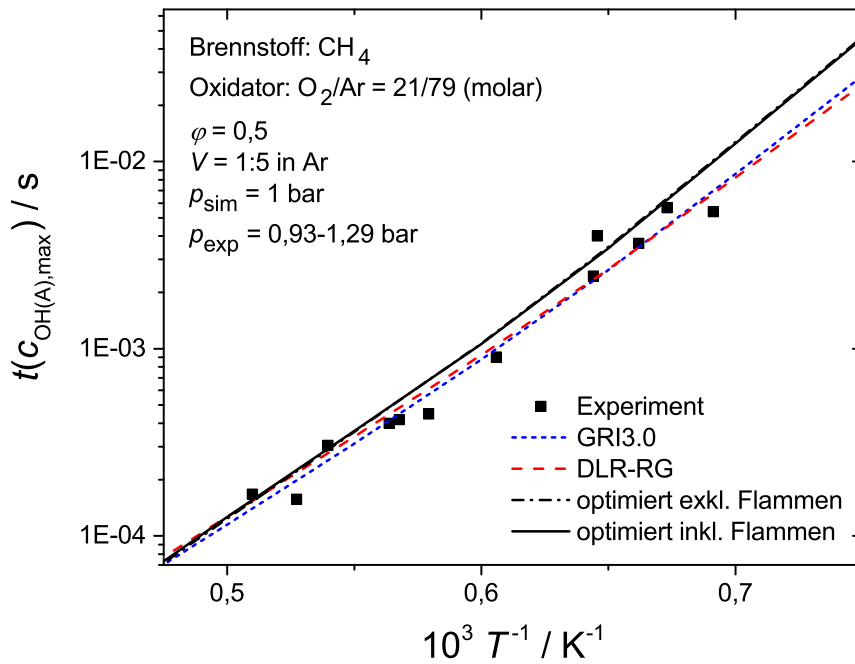


Abbildung 5.42: Vergleich von Messungen [3] und Simulation der Zündverzugszeiten von Methan bei $p = 1$ bar und $\varphi = 0,5$

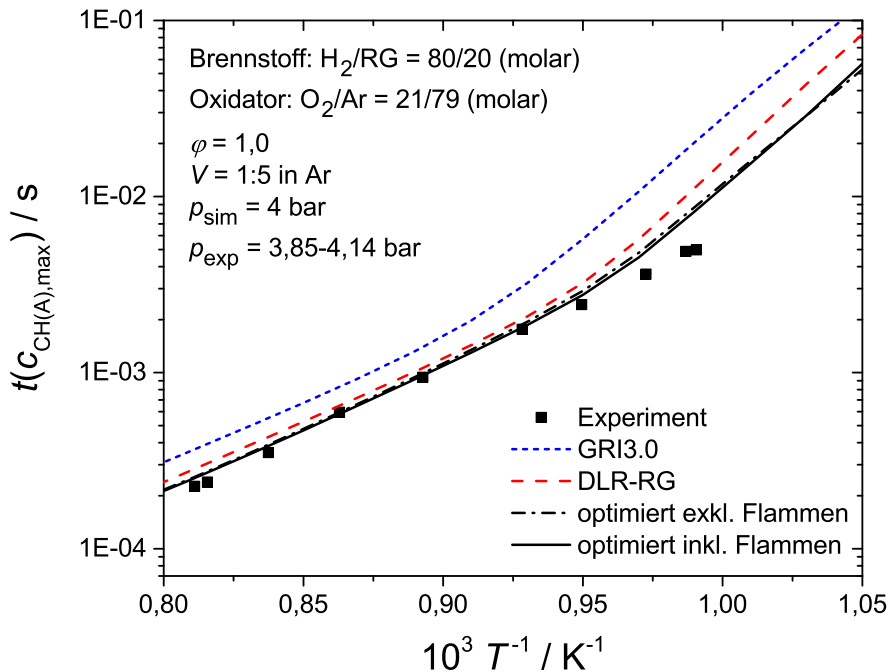


Abbildung 5.43: Vergleich von Messungen [3] und Simulation der Zündverzugszeiten einer Wasserstoff-RG-Mischung bei $p = 4$ bar und $\varphi = 1,0$

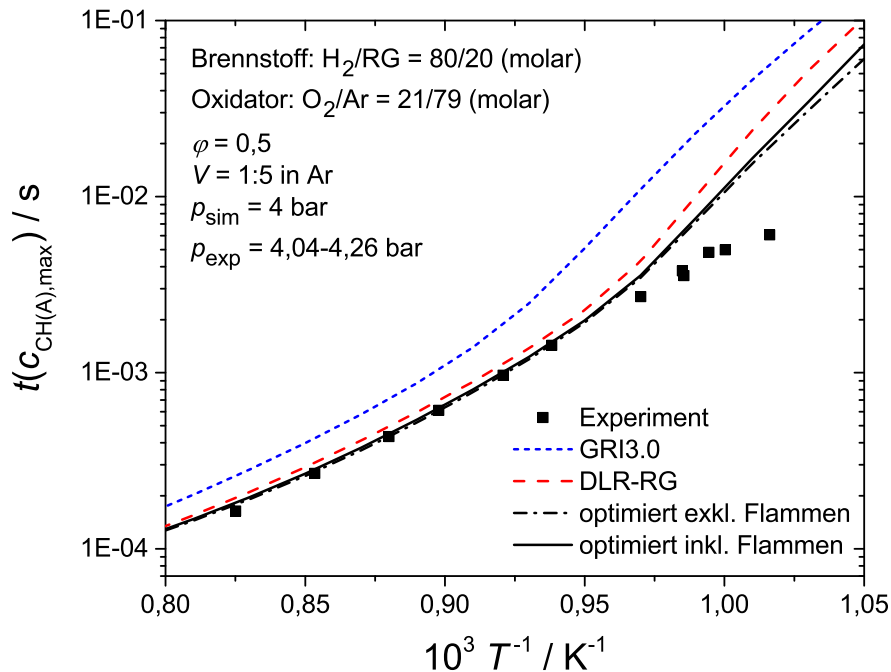


Abbildung 5.44: Vergleich von Messungen [3] und Simulation der Zündverzugszeiten einer Wasserstoff-RG-Mischung bei $p = 4$ bar und $\varphi = 0,5$

5.1.5 Analyse der Geschwindigkeitskoeffizienten und Bewertung der optimierten chemisch-kinetischen Modelle

In Abbildungen 5.45 bis 5.49 werden beispielhaft die Ergebnisse der Geschwindigkeitskoeffizienten der optimierten chemisch-kinetischen Modelle mit den etablierten Modellen verglichen. Dabei sind für die druckabhängigen Reaktionen R23 und R12 jeweils die Geschwindigkeitskoeffizienten des Niederdruckbereichs abgebildet für eine Stoßeffizienz von N₂ gleich 1.

Mit der Vielzahl der unterschiedlichen Ergebnisse kann gezeigt werden, dass wie bei der Validierung in Kapitel 4.2 die experimentelle Datengrundlage nicht genügt, um eine eindeutige Lösung des Optimierungsproblems zu finden, obwohl die Fitness der Modelle ähnlich ist (s. Kapitel 5.1.1). Es kann bei den Reaktionen in Abbildungen 5.45 bis 5.49 kein signifikanter Unterschied zwischen den chemisch-kinetischen Modellen festgestellt werden, die exklusive und inklusive der Flammen optimiert wurden. Somit scheint der Effekt des systematischen Fehlers auf das Optimierungssystem bei der Verwendung laminarer Brenngeschwindigkeiten statt laminarer Flammgeschwindigkeiten in diesem Fall gering zu sein.

Die sensitivsten Reaktionen R23 und R45 werden im Vergleich mit den etablierten Modellen bzw. bisherigen Untersuchungen konsistent wiedergegeben. Eine höhere Varianz von

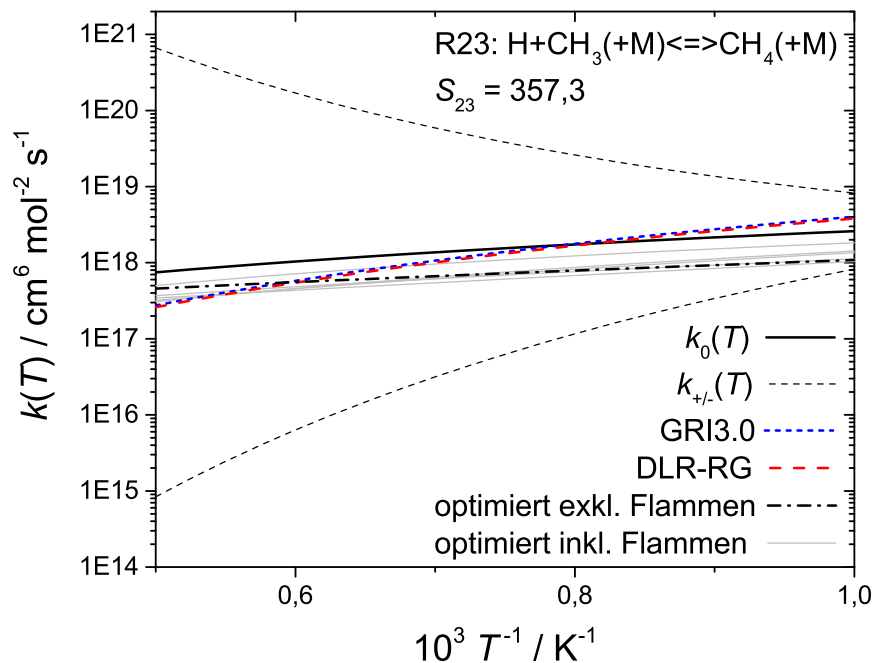


Abbildung 5.45: Vergleich der Verläufe von $k_{23,\text{low}}(T)$ der verschiedenen chemisch-kinetischen Modelle der Reaktion R23 mit Vertrauensgrenzen aus [17]

R23 ist bei einer Temperatur von 1000 K festzustellen. Bei 1700 K können bei R23 sehr gute Übereinstimmungen mit den etablierten Modellen GRI3.0 und DLR-RG festgestellt werden, die leicht unterhalb des Basiswerts k_0 liegen, der von Baulch *et al.* [17] evaluiert wurde. R45 ist bei 1000 K dicht an GRI3.0 bei höheren Temperaturen eher am evaluierten Wert von Baulch *et al.* [17]. Die Ergebnisse der Geschwindigkeitskoeffizienten der optimierten Modelle weisen bei höheren Temperaturen aber eine höhere Varianz auf.

Signifikante Abweichungen von k der optimierten Modelle gegenüber vorherigen Untersuchungen von k sind bei den relativ sensitiven Reaktionen R3 und R54 festzustellen. Aber wie bereits die vergleichbare Validierung in Kapitel 4.2 gezeigt hat, können diese Abweichungen auch Ursache des zufälligen experimentellen Fehlers sein. Besonders für R54 sind weitere Untersuchungen essentiell, da die Varianz der Lösungen sehr hoch ist und die Varianz der globalen Sensitivität der Reaktion von Methylen im Singulett-Zustand mit Sauerstoff sehr hoch ist (vgl. Kapitel 4.2 und 5.1.2). Daher kann mit den Optimierungen und Untersuchungen hier nicht endgültig geklärt werden, ob diese Reaktion tatsächlich den starken Einfluss auf das Verbrennungssystem hat.

Bei allen optimierten Modellen liegt die relativ sensitive Reaktion R12 am Rand ihres Vertrauensintervalls (Abbildung 5.49). Das Parameter an den Rand ihrer Vertrauensintervalle

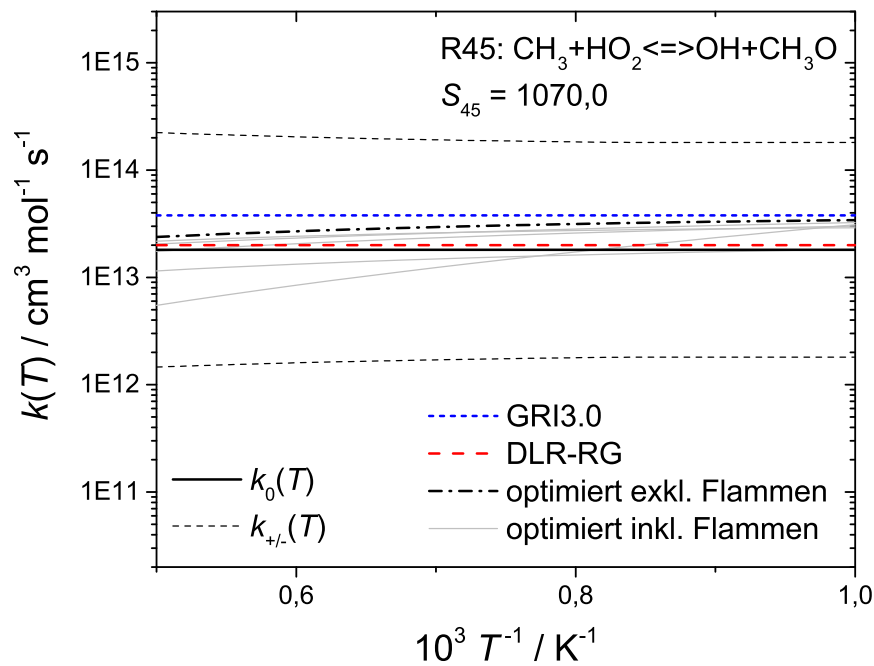


Abbildung 5.46: Vergleich der Verläufe von $k_{45}(T)$ der verschiedenen chemisch-kinetischen Modelle der Reaktion R45 mit Vertrauensgrenzen aus [17]

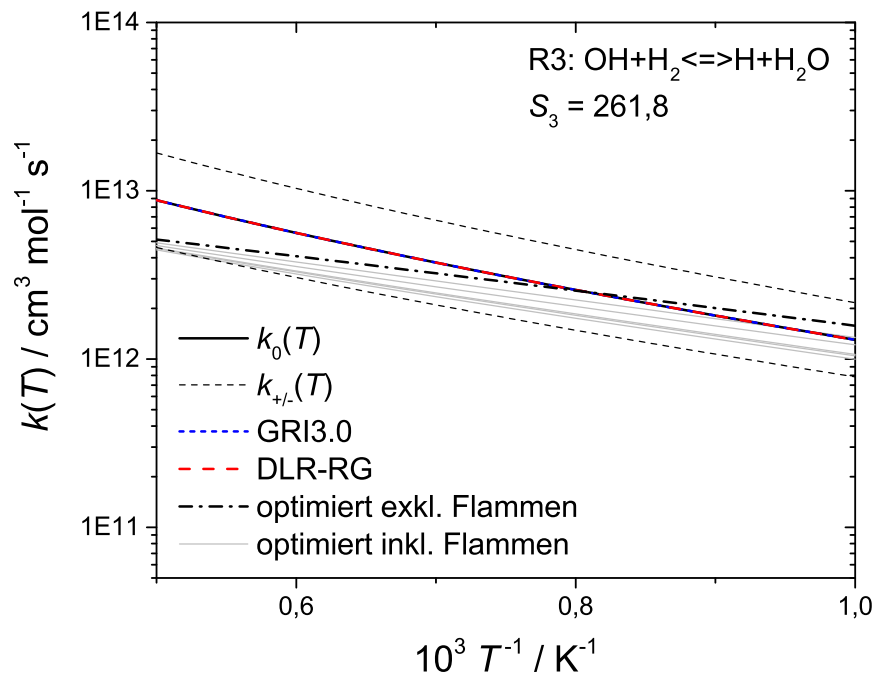


Abbildung 5.47: Vergleich der Verläufe von $k_3(T)$ der verschiedenen chemisch-kinetischen Modelle der Reaktion R3 mit Vertrauensgrenzen aus [17]

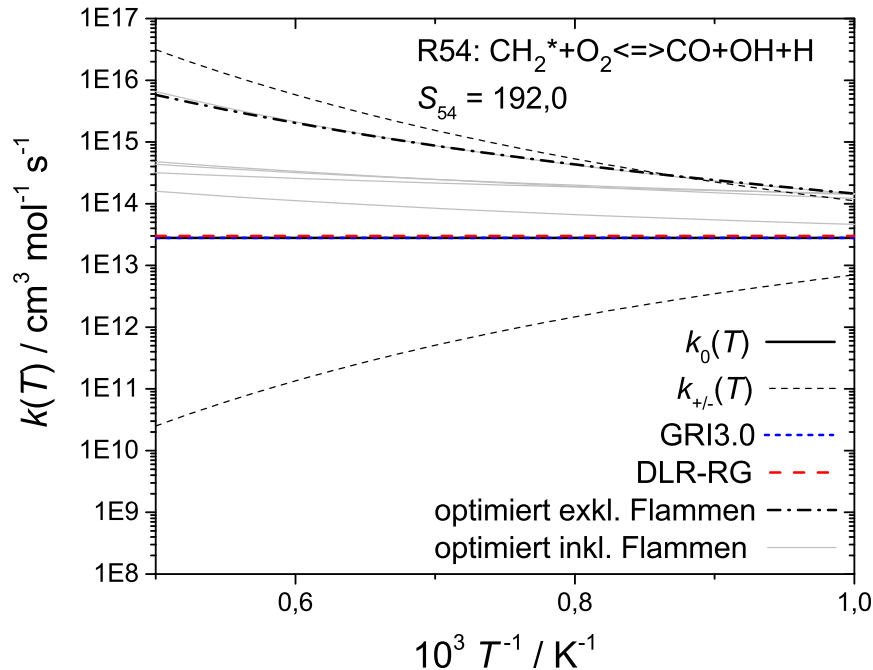


Abbildung 5.48: Vergleich der Verläufe von $k_{54}(T)$ der verschiedenen chemisch-kinetischen Modelle der Reaktion R54 mit Vertrauensgrenzen aus [17]

durch die Optimierung verschoben werden, konnte schon bei anderen Optimierungsansätzen beobachtet werden [19]. Im Fall von R12 stimmen die optimierten Modelle mit den Ergebnissen des GRI3.0 [8] von 1999 überein. Hingegen sind die Abweichungen zu den Ergebnissen neuerer Untersuchungen aus Kéromnès *et al.* [38] in Abbildung 5.49 – hier k_0 – deutlich, welche z. B. ebenfalls in etwa mit neueren Untersuchungen aus Varga *et al.* [19] übereinstimmen.

Der Vergleich der Ergebnisse zeigt, dass tiefer gehende Untersuchungen nötig sind. Dabei können auch verschiedene Einflüsse im Optimierungsprozess Ursachen dieser Abweichungen sein. So kann ebenfalls der zufällige experimentelle Fehler Ursache für die Abweichungen sein (vgl. Kapitel 4.2). Auch ein systematischer experimenteller Fehler kann nicht ausgeschlossen werden, der entsprechend die Ergebnisse der optimierten Geschwindigkeitskoeffizienten beeinflussen kann. Weiterhin können auch systematische Fehler im chemisch-kinetischen Modell nicht ausgeschlossen werden. So können evtl. Vertrauensgrenzen dieser oder anderer Reaktionen zu klein gewählt worden sein, so dass z. B. Korrelationen der Parameter untereinander zu entsprechenden Abweichungen der optimierten Parameter führen können. Weiterhin kann nicht ausgeschlossen werden, dass die globale Sensitivität von Reaktionen unterschätzt wird, die ähnlich R54 oder R55 sehr volatile Sensitivitätskoeffizienten haben. Diese Reaktionen sind dann nicht Teil dieser Optimierung, obwohl sie möglicherweise sehr sensitiv bzw. be-

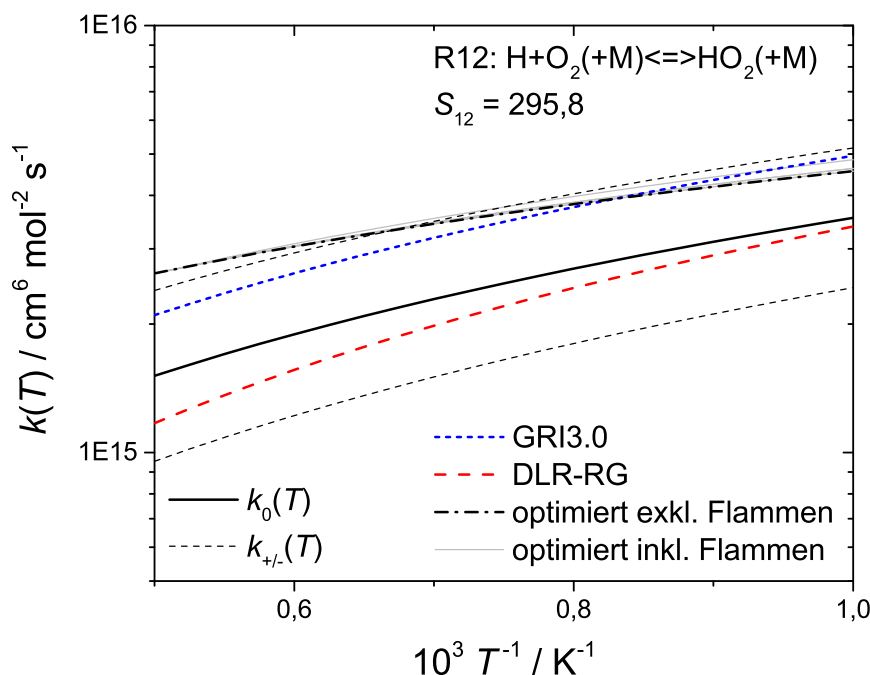


Abbildung 5.49: Vergleich der Verläufe von $k_{12,\text{low}}(T)$ der verschiedenen chemisch-kinetischen Modelle der Reaktion R12 mit Vertrauensgrenzen aus [38]

deutend für das gesamte Verbrennungssystem sein können.

Um die optimierten chemisch-kinetischen Modelle zusammenfassend zu bewerten, kann in den vorherigen Kapiteln gezeigt werden, dass verschiedene hoch konsistente Modelle ähnlicher Güte (Fitness) zur Wiedergabe experimenteller Daten erstellt werden konnten. Dabei übertreffen die optimierten Modelle die etablierten Modelle deutlich in der Wiedergabefähigkeit der Ergebnisse der untersuchten Versuche von Stoßwellenrohr, Strömungsreaktor und Bestimmungen der laminaren Flammgeschwindigkeiten. Weiterhin zeigen die Untersuchungen, dass weiterer Forschungsbedarf für die Modellentwicklung vorhanden ist. So wird diese Aussage generell durch die Erstellung einer Vielzahl von Modellen mit unterschiedlichen Modellparametern unterstützt, deren Modellfitness ähnlicher Güte ist und somit keine eindeutige Lösung für dieses Optimierungsproblem gefunden wird.

Dabei existiert ein deutlicher Forschungsbedarf für die Untersuchung der Reaktion des Methylens im Singulett-Zustand mit Sauerstoff, deren realer Einfluss auf Verbrennungsgrößen wegen der stark schwankenden Sensitivität nicht abschließend in dieser Arbeit geklärt und bewertet werden kann. Weiterer Forschungsbedarf ist z. B. für den Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion R12 gegeben, für die starke Abweichungen zwischen Modellergebnis der Optimierung und vorherigen Untersuchungen [19, 38] auftreten. Zusätzlich sind z. T. signi-

fikante Abweichungen der Ergebnisse zwischen Experiment und Simulation bei den Speziesprofilen von Ethan, Ethen und Ethin im Strömungsreaktor zu verzeichnen, deren Ursachen es weiter zu untersuchen gilt.

Um die Qualität eines chemisch-kinetischen Verbrennungsmodells für Mischungen von H_2 , CO und CH_4 zu bestätigen oder weiter zu steigern, wird empfohlen, bei einer zukünftigen Optimierung die Anzahl der Experimente weiter zu erhöhen. Durch die Erhöhung der Anzahl der Experimente und deren Vielfalt der experimentellen Randbedingungen kann die Anzahl der zu optimierenden Eingabeparameter des chemisch-kinetischen Modells erhöht werden und evtl. Einschränkungen der Eingabeparametergrenzen reduziert werden. Dabei kann eine zukünftige Optimierung z. B. durch gezielte quantenchemische Rechnungen unterstützt werden, um Geschwindigkeitskoeffizienten von Reaktionen wie die von Methylen mit Sauerstoff zu konkretisieren und somit das Optimierungsgebiet genauer einzuschränken. Mit einer deutlichen Erhöhung der Anzahl der Experimente bzw. Zielgrößen der Optimierung können dann ggf. Parametergrenzen von Parametern vergrößert werden, deren Optimierungsergebnis an die jeweilige Parametergrenze verschoben wird (z. B. R12), um die Gefahr systematischer Fehlerfortpflanzungen des chemisch-kinetischen Modells zu reduzieren. Zusätzlich sollten generell Methoden zur Unsicherheitsanalyse der Parameter im linTM weiter entwickelt werden, um die Modellbewertung zu unterstützen.

5.2 Rapide Reduktion eines chemisch-kinetischen Modells für die Verbrennung von Ethylenglycol

Mit der Anwendung der Methode der rapiden Reduktion (vgl. Kapitel 3.7) soll diese an einem im Vergleich zum optimierten Modell der vorherigen Kapitel größeren chemisch-kinetischen Modell validiert und bewertet werden. Für die Anwendung wird als Basismodell ein Modell für die Oxidation von Ethylenglycol – als Referenzbrennstoff für Pyrolyseöl – verwendet, welches zur Zeit der Anfertigung dieser Arbeit in der Entwicklung am DLR-Institut für Verbrennungstechnik ist [60]. Das Basismodell umfasst 81 Spezies inkl. der nicht reagierenden Stoßpartner N_2 und Ar und enthält 643 Reaktionen.

Die Zieldatenbasis in Schritt (1) der rapiden Reduktion bilden 12 Simulationen homogener Reaktoren (0D) mit dem Basismodell bei konstantem Druck von 1 atm als Randbedingung. Bei den Simulationen ist der Brennstoff Ethylenglycol und der Oxidator synthetische Luft ($O_2/N_2 = 21/79$). Die Simulationen werden bei φ von 0,9, 1,5 und 2,1 jeweils mit den Starttemperaturen 1300 K, 1600 K, 2000 K sowie 2400 K durchgeführt. Alle Spezies bzw. de-

ren Profile, die bei den jeweiligen Simulationen einen Mindestwert des Molenbruchs von 0,001 überschreiten, bilden die Zielprofile der Optimierung. Die Anzahl der daraus gebildeten charakteristischen Punkte beträgt 1250. Für eine weitere Reduktion wird ebenfalls ein Profil der laminaren Flammgeschwindigkeit (1D) mit gleicher Brennstoff-Oxidator-Kombination als Zielprofil erstellt. Die Temperatur des unverbrannten Gases T_u beträgt 500 K und der Druck beträgt 1 atm. Das Profil der laminaren Flammgeschwindigkeit dient ebenfalls zur Validierung der Reduktionsmethode.

In Schritt (2) werden als Eingabeparameter nur die Arrhenius-Parameter der jeweiligen Reaktionen r verändert. Zur Analyse und Optimierung wird bei allen Parametern als Variationsmethode $k3$ verwendet (vgl. Kapitel 3.1). Die maximale logarithmische Differenz der jeweiligen Reaktionskoeffizienten k_r an den jeweiligen Temperaturen $\Delta \lg(k_{r,+}(T_{r,m}))$ beträgt 0,5. Die drei jeweiligen Temperaturen $T_{r,m}$ werden bei 298 K, 2000 K und 666,7 K gewählt, um $k(T)$ variieren zu können. Insgesamt ergibt sich daraus eine Gesamtmenge von 2043 Eingabeparametern des chemisch-kinetischen Modells, die analysiert werden.

Durch die Bestimmung der globalen Sensitivitätskoeffizienten S_r der jeweiligen Reaktionen r und entsprechende Reduzierung der Reaktionen in Schritt (3) der rapiden Reduktion konnte die Anzahl der Spezies auf 29 reduziert werden (inklusive der nicht reagierenden Stoßpartner N_2 und Ar). Dabei wird der optionale Schritt (4) angewandt und Reaktionen werden wieder hinzugefügt, die in Schritt (3) reduziert wurden, aber in denen nur Spezies involviert sind, die nicht reduziert wurden. Das so reduzierte chemisch-kinetische Modell enthält 132 Reaktionen mit insgesamt 447 Eingabeparametern. Die Dauer der Analyse beträgt parallelisiert auf 32 CPU auf dem Stand der Technik des Jahres 2015 etwa 15 min.

Vor der Optimierung in Schritt (5) der rapiden Reduktion beträgt die maximale absolute Distanz aller Distanzen der charakteristischen Punkte d_j der homogenen Reaktoren 1,17 (vgl. Kapitel 3.2). Die Standardabweichung aller Distanzen d_j beträgt 0,19. Mit der Optimierung (exkl. Flammen) in Schritt (5) kann die Wiedergabegenauigkeit des reduzierten Modells in Bezug auf das detaillierte Modell signifikant gesteigert werden und die maximale Distanz beträgt 0,28 und die Standardabweichung aller Distanzen beträgt 0,04. Die Rechendauer der Optimierung in Schritt (5) beträgt auf den 32 CPU etwa 12 min.

Der Vergleich der numerischen laminaren Flammgeschwindigkeiten der verschiedenen Modelle in Abbildung 5.50 zeigt, dass die Wiedergabefähigkeit des reduzierten und optimierten Modells (exkl. Flammen) im Vergleich zum lediglich reduzierten Modell gesteigert werden kann. Diese Vorhersagegenauigkeit des lediglich mit den homogenen Reaktoren optimierten Modells hat verschiedene Ursachen.

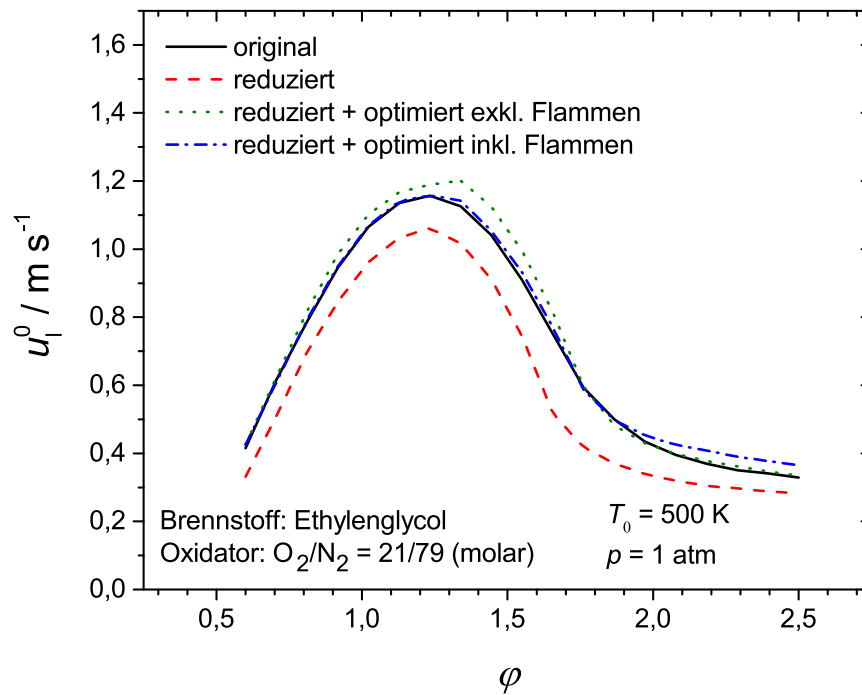


Abbildung 5.50: Vergleich der numerischen laminaren Flammgeschwindigkeiten der reduzierten chemisch-kinetischen Modelle mit dem Originalmodell

Die Haupteinflussgröße laminarer Flammgeschwindigkeiten ist der Wärmetransport. Der Wärmetransport wird durch die Temperaturgradienten entlang der Strömung bestimmt. Der Temperaturgradient ist dabei abhängig von der Reaktionsenthalpie (adiabatische Flammtemperatur) und den chemischen Zeitskalen bzw. den Geschwindigkeiten, mit denen die Edukte abgebaut und die Produkte aufgebaut werden. Da die chemischen Zeitskalen über die Speziesprofile der homogenen Reaktoren repräsentiert werden, zielt die Optimierung des reduzierten Modells entsprechend auf die Zeitskalen des detaillierten Modells.

Eine weitere wichtige Einflussgröße laminarer Flammgeschwindigkeiten ist der Stofftransport bzw. die Diffusion in der Flamme. Die Diffusion ist durch den Konzentrationsgradienten bestimmt und somit abhängig von chemischen Zeitskalen und Konzentrationsmaxima. Da die Optimierung des reduzierten Modells als Zieldaten auch die Konzentrationsmaxima verwendet, sind die Maxima von reduzierten und detaillierten Modell tendenziell ähnlich. Die Thermodiffusion (Soret-Effekt), die den Stofftransport aufgrund des Temperaturgradienten definiert, ist ebenfalls abhängig von Temperaturgradient und maximalen Stoffkonzentrationen und somit tendenziell ähnlich zwischen reduzierten und detaillierten Modell.

Da zusammenfassend die Optimierung indirekt die chemischen Zeitskalen und die quanti-

tativen Konzentrationsmaxima des reduzierten Modells an das detaillierte Modell anpasst, bildet das optimierte Modell die Stoff- und Wärmetransportprozesse tendenziell ähnlich zum detaillierten Modell ab und entsprechend wird die Wiedergabefähigkeit in Abbildung 5.50 gesteigert.

Die Wiedergabefähigkeit kann durch die direkte Verwendung des Profils der laminaren Flammengeschwindigkeiten als Zielgröße in Schritt (5) der rapiden Reduktion weiter gesteigert werden. Das inkl. Flammen optimierte Modell weist eine maximale Distanz von 0,28 sowie eine Standardabweichung von 0,04 auf. Die Ergebnisse der laminaren Flammengeschwindigkeiten des optimierten Modells inkl. der Flammenprofile sind ebenfalls in Abbildung 5.50 dargestellt. Während die Dauer der Optimierung exkl. der Flammen 12 min auf den 32 CPU beträgt, beträgt die Dauer der Optimierung inkl. der Flammen 18 min.

Abbildungen 5.51 bis 5.57 zeigen, dass bereits die Optimierung auf die Speziesprofile der 0D-Zieldaten einen deutlichen Effekt auf die Speziesprofile der Flammen hat, die keine direkten Zielgrößen der Optimierung darstellen. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde als Abszisse die Temperatur in der Flamme gewählt. Durch die Optimierung wird die Wiedergabefähigkeit nach der Reduzierung z. T. signifikant gesteigert. Bei einem Äquivalenzverhältnis von $\varphi = 1,0$ kann die Wiedergabefähigkeit von H_2 , CO , CH_4 und C_2H_2 in Abbildungen 5.51 bis 5.54 gesteigert werden, wobei die Wiedergabefähigkeit des reduzierten, nicht optimierten Modells teilweise bereits vergleichbar mit dem detaillierten Modell ist.

Im Vergleich zur Optimierung exkl. Flammen führt die Optimierung inkl. Flammen bei der Simulation des Speziesprofils von CH_4 bei $\varphi = 1,0$ zu keiner Verbesserung der Wiedergabe-genauigkeit. Ein Grund könnte der relativ geringe maximale Molenbruch in Abbildung 5.53 sein, wodurch CH_4 einen geringen Beitrag zur Gesamtenthalpie hat und folglich einen relativ geringen Einfluss auf die laminare Flammengeschwindigkeit hat.

Eine deutliche Steigerung der Wiedergabequalität konnte bei der fetten Verbrennung (ähnlicher zu Pyrolysereaktor-Bedingungen) für die Bildung der Hauptspezies H_2 in Abbildung 5.55 erzielt werden. Somit ist das reduzierte und optimierte Modell deutlich geeigneter für z. B. die Auslegung von Pyrolysereaktoren als das lediglich reduzierte Modell. Während die Wiedergabequalität der optimierten Modelle des C_2H_2 -Profils in der Flamme bei $\varphi = 1,0$ deutlich gesteigert werden kann, genügt die Optimierung auf 0D-Speziesprofile nicht um das C_2H_2 -Profil in der Flamme bei $\varphi = 2,0$ zu steigern wie in Abbildung 5.57 gezeigt, in welcher die Ergebnisse der optimierten Modelle nahezu deckungsgleich sind. Allerdings sind die Molenbrüche von C_2H_2 in der Flamme im Promillebereich und daher für z. B. einen Pyrolyse-Prozess von geringer Bedeutung.

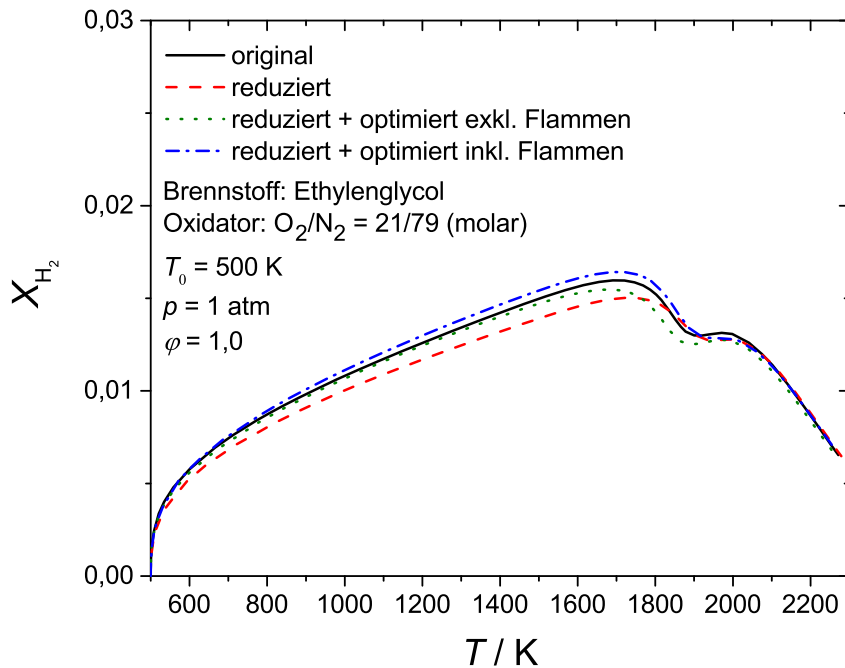


Abbildung 5.51: Vergleich der numerischen H₂-Speziesprofile in der freien laminaren Flamme der verschiedenen chemisch-kinetischen Modelle bei $\varphi = 1,0$

Zusammenfassend kann gezeigt werden, dass die Nachoptimierung in Schritt (5) der rapiden Reduktion die Wiedergabegenauigkeit des reduzierten chemisch-kinetischen Modells signifikant steigert. Dabei genügt in diesem Fall schon Optimierung auf Zielparameter homogener Reaktoren (0D), um die Wiedergabegenauigkeit deutlich zu steigern. Die Ergänzung der Optimierung durch Zielparameter laminarer Flammengeschwindigkeiten (1D) steigert die Wiedergabequalität weiter. Der numerische Mehraufwand durch die Optimierung auf 1D-Daten ist dabei annehmbar. Generell ermöglicht die hohe Effizienz der leicht zu automatisierenden Analyse und Optimierung des linTM eine schnelle Generierung reduzierter chemisch-kinetischer Modelle bei geringem numerischem Aufwand. Sollen gezielt Konzentrations-Ort-Profile verschiedener Spezies in der laminaren Flamme (1D) optimiert werden, sollte der Einfluss der Modell- bzw. Eingabeparameter auf diese Profile in laminaren, reaktiven Strömungen untersucht und das linTM ggf. erweitert werden.

5.2 RAPIDE REDUKTION EINES CHEMISCH-KINETISCHEN MODELLS FÜR DIE
 VERBRENNUNG VON ETHYLENGLYCOL

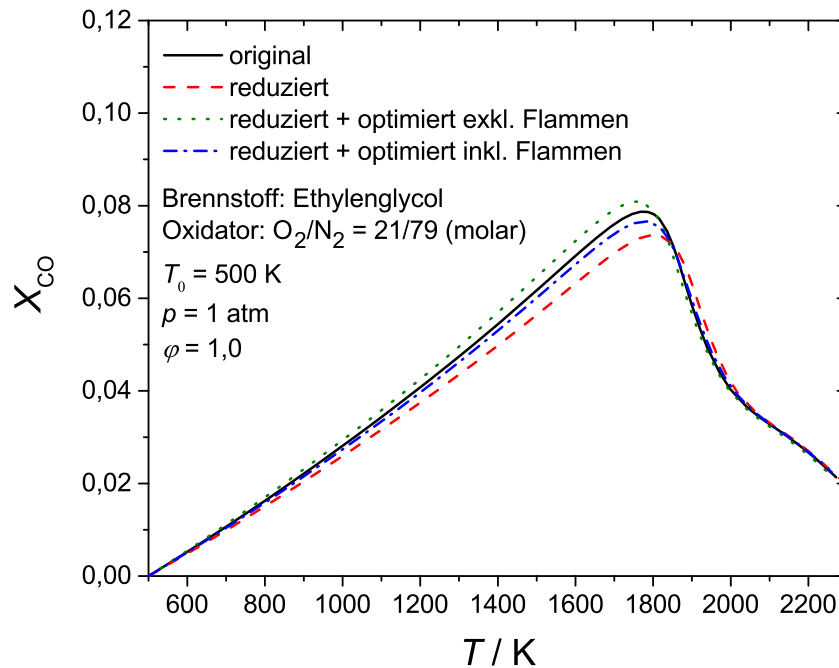


Abbildung 5.52: Vergleich der numerischen CO-Speziesprofile in der freien laminaren Flamme der verschiedenen chemisch-kinetischen Modelle bei $\varphi = 1,0$

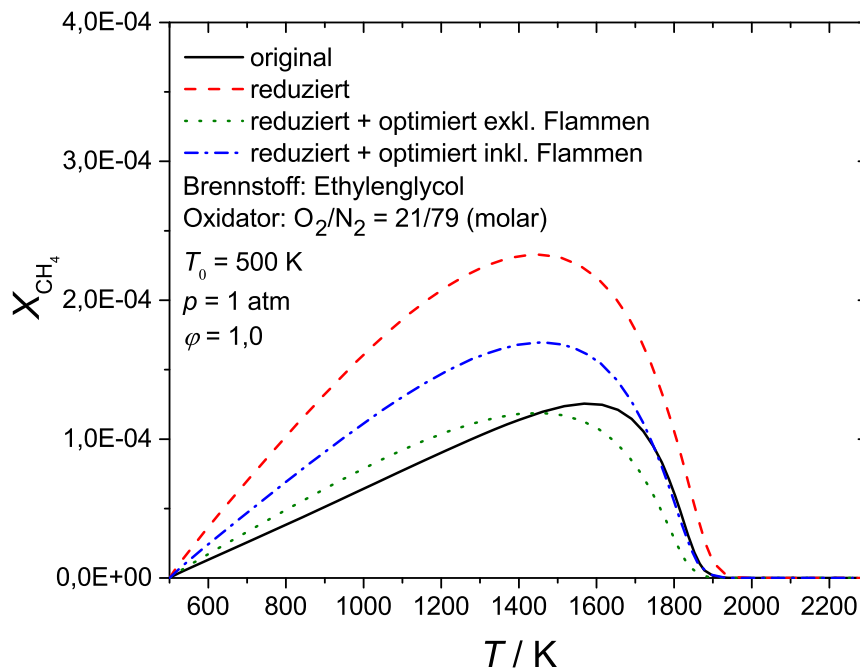


Abbildung 5.53: Vergleich der numerischen CH₄-Speziesprofile in der freien laminaren Flamme der verschiedenen chemisch-kinetischen Modelle bei $\varphi = 1,0$

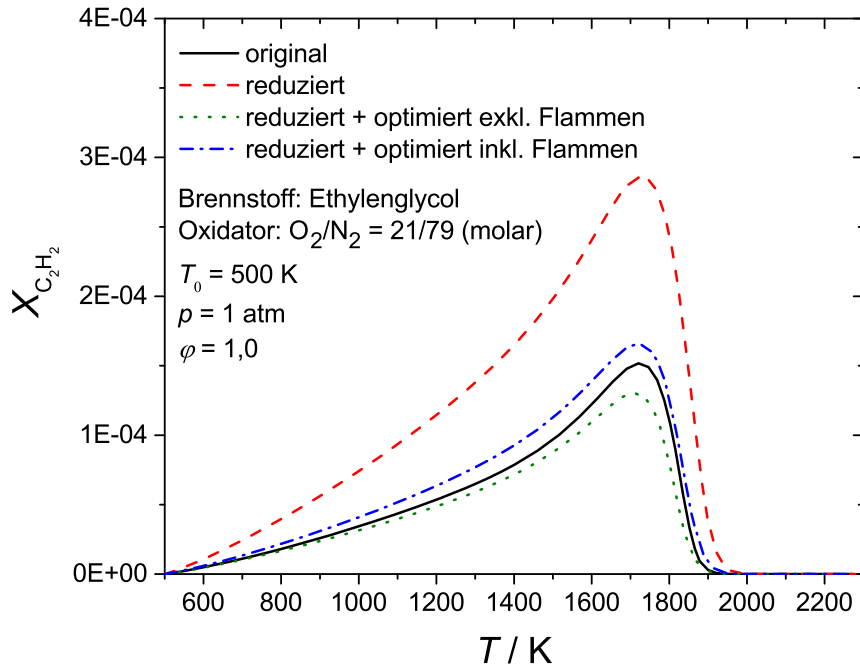


Abbildung 5.54: Vergleich der numerischen C_2H_2 -Speziesprofile in der freien laminaren Flamme der verschiedenen chemisch-kinetischen Modelle bei $\varphi = 1,0$

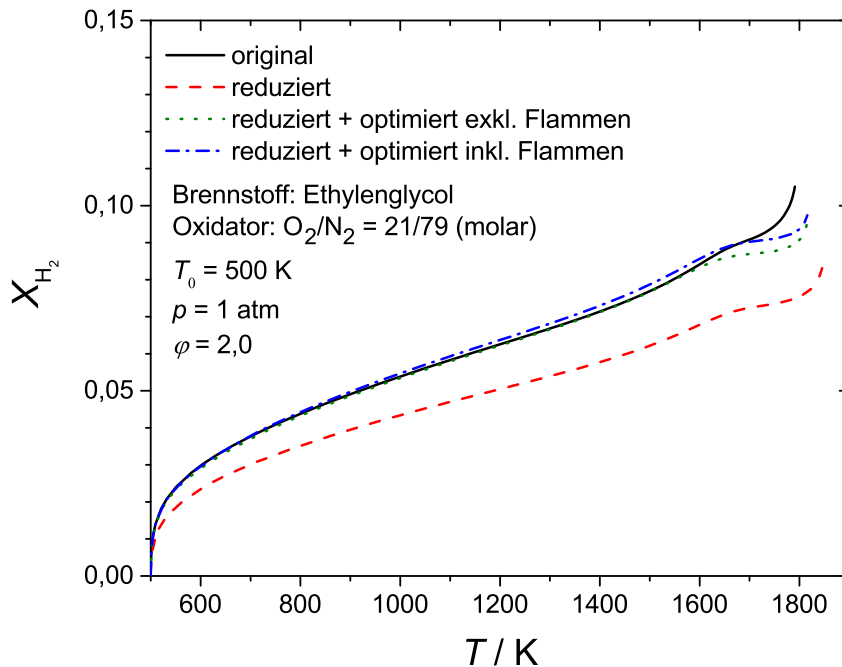


Abbildung 5.55: Vergleich der numerischen H_2 -Speziesprofile in der freien laminaren Flamme der verschiedenen chemisch-kinetischen Modelle bei $\varphi = 2,0$

5.2 RAPIDE REDUKTION EINES CHEMISCH-KINETISCHEN MODELLS FÜR DIE
 VERBRENNUNG VON ETHYLENGLYCOL

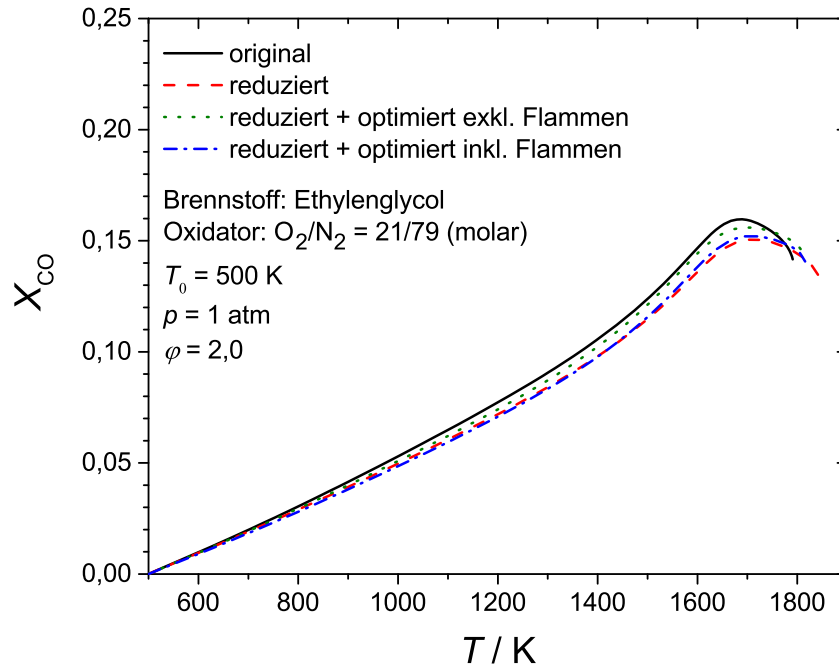


Abbildung 5.56: Vergleich der numerischen CO-Speziesprofile in der freien laminaren Flamme der verschiedenen chemisch-kinetischen Modelle bei $\varphi = 2,0$

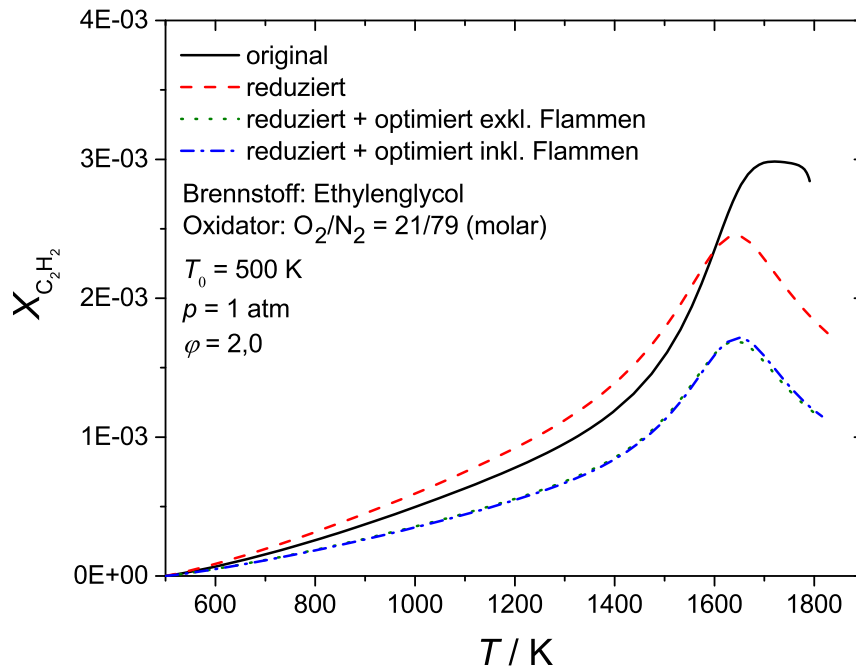


Abbildung 5.57: Vergleich der numerischen C_2H_2 -Speziesprofile in der freien laminaren Flamme der verschiedenen chemisch-kinetischen Modelle bei $\varphi = 2,0$

6 Zusammenfassung

Mit einer einfachen Änderung bzw. Transformation der Betrachtungsweise von Ein- und Ausgabeparametern homogener und laminarer Verbrennungsprozesse konnten nahezu lineare Zusammenhänge zwischen den Parametern aufgedeckt werden und das lineare Transformationsmodell (linTM) wurde erstellt. Im Rahmen dieser Arbeit konnte daher eine Reihe von Analyse- und Optimierungsmethoden auf Basis des neuen linearen Transformationsmodells entwickelt werden, um chemisch-kinetische Prozesse – sowohl numerisch als auch experimentell – zu untersuchen und zu modellieren. Zusätzlich kann durch die Kombination der Analyse- und Optimierungsfähigkeiten des linTM eine neue Methode der rapiden Reduktion erstellt werden. Mit dieser hoch effizienten und leicht zu automatisierenden Methode können chemisch-kinetische Modelle effektiv reduziert werden – unter Beibehaltung der hohen Vorhersagegenauigkeit des detaillierten chemisch-kinetischen Modells.

Mit der Validierung kann die Leistungsfähigkeit der neu entwickelten Analyse- und Optimierungsmethoden demonstriert werden. Die Linearität des linTM kann dabei genutzt werden, um einen quantitativen Sensitivitätskoeffizienten für Reaktionen zu erstellen, der für den Großteil der Reaktionen sehr robust ist.

Als herausragendes Ergebnis kann gezeigt werden, dass der numerische Aufwand der Optimierung mit dem linTM gegenüber konventionellen Methoden um mindestens eine Größenordnung reduziert werden kann. Weiterhin zeigt die Validierung die Eignung der optimierten Modelle für die Analyse experimenteller Daten. So entspricht die durchschnittliche Abweichung zwischen den Simulationsergebnissen der optimierten Modelle und Zielgrößen der Experimente der Validierung dem tatsächlichen durchschnittlichen experimentellen Fehler. Die Unsicherheit von experimentellen Messungen kann numerisch durch ein detailliertes chemisch-kinetisches Modell aufgrund der Linearität zwischen Modellparametern und Zielgrößen geschätzt und ggf. reduziert werden. Diese numerikgestützten Analysen experimenteller Daten können helfen, experimentelle Daten zu bewerten und evtl. genauer zu bestimmen. Durch eine genauere Bestimmung experimenteller Daten könnten z. B. Experimente kalibriert werden oder evtl. physikalische Größen genauer bestimmt werden.

Mit der Anwendung der neuen Methoden des linTM durch Erstellung bzw. Optimierung eines chemisch-kinetischen Verbrennungsmodells mit Hilfe einer umfangreichen, realen experimentellen Grundlage konnte die Leistungsfähigkeit der neuen Methoden erfolgreich, tiefergehend demonstriert werden. Es konnte eine Vielzahl hoch konsistenter chemisch-kinetischer Modelle erstellt werden, die für hoch genaue Verbrennungssimulation von Brennstoffmischungen von Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und Methan geeignet sind. Hierbei kann mit den neuen chemisch-kinetischen Modellen gegenüber etablierten Modellen eine deutliche Steigerung der Vorhersagefähigkeit von verschiedenen experimentellen Kenngrößen wie von Speziesprofilen in homogenen Reaktoren, Zündverzugszeiten oder laminaren Flammgeschwindigkeiten der Verbrennung dieser Mischungen erreicht werden, wodurch die neuen Modelle gleichzeitig für einen umfangreichen Bereich von Randbedingungen validiert werden.

Die Vielzahl der Modelle bzw. Lösungen dieses Optimierungsproblems zeigt auch, dass die Modellentwicklung weiter fortgeführt werden muss und Bewertungsmethoden für die Unsicherheitsanalyse der Geschwindigkeitskoeffizienten weiterentwickelt werden müssen. Dabei zeigen die Ergebnisse der Optimierung, dass besonders für die Reaktionssysteme des Methylen im Singulett-Zustand und des Ethins tiefer gehender Forschungsbedarf vorhanden ist. So ist der globale Sensitivitätskoeffizient der Reaktion des Methylen im Singulett-Zustand mit Sauerstoff sehr volatil und somit kann der quantitative Einfluss dieser Reaktion auf das Optimierungsproblem nicht abschließend konkretisiert werden. Für das Methylen-System sollte die tatsächliche quantitative Sensitivität weiter untersucht werden, um dessen reale Bedeutung für den Verbrennungsprozess biogener Gase festzustellen und zu bewerten. Untersuchungen zur Bildung von Ethin sind von hoher Bedeutung in Bezug auf die Schadstoffbildung in der Verbrennung, da Ethin ein wichtiger Rußvorläufer ist und zusätzlich zur Bildung von prompten Stickoxiden beiträgt. Um beide Reaktionssysteme weiter zu untersuchen, könnte die Optimierung mit weiteren experimentellen Daten ergänzt werden. Zusätzlich könnten besonders für das Methylen-System quantenchemische Berechnungen helfen, die aktuell sehr großen Vertrauensintervalle weiter einzuschränken und folglich die Optimierung zu unterstützen.

Zur weiteren Optimierung der Anwendbarkeit der chemisch-kinetischen Modelle in komplexen Rechnungen (z. B. CFD) konnte die leicht zu implementierende und automatisierbare Methode der rapiden Reduktion entwickelt, angewandt und mit der erfolgreichen Anwendung gleichzeitig validiert werden. Mit der rapiden Reduktion wurde auf Basis eines chemisch-kinetischen Modells für die Verbrennung von Ethylenglycol – als Referenzbrennstoff für Pyrolyseöl – ein reduziertes Modell für typische Randbedingungen eines Pyrolysereaktors

erstellt. Durch die Optimierung des reduzierten Modells auf die Simulationsdaten des detaillierten Modells konnte die Genauigkeit bei der Vorhersagefähigkeit für die vorgegebenen Randbedingungen im Vergleich zum nicht optimierten Modell signifikant gesteigert werden. Dabei ist der numerische Aufwand der leicht zu automatisierenden Methode relativ gering.

Die neuen Analyse- und Optimierungsmethoden sind vielseitig anwendbar und können in Zukunft für die Analyse, Optimierung sowie Modellierung chemisch-kinetischer numerischer und experimenteller Prozesse verschiedener Brennstoffe eingesetzt werden. Die hoch effiziente Optimierungsmethode kann dazu beitragen, chemisch-kinetische Modelle komplexer Brennstoffe effektiv mit einer Vielzahl verschiedener chemisch-kinetischer Grundlagenexperimente zu optimieren und ggf. zu reduzieren. Dabei ist besonders der Geschwindigkeitsvorteil der neuen Optimierungsmethode gegenüber z. B. genetischen Algorithmen oder Methoden der Response-Surface-Approximationen entscheidend, wenn komplexe Modelle erstellt werden sollen, die hunderte oder gar tausende Spezies und entsprechend eine Vielzahl an Reaktionen enthalten.

Die Methoden des linTM haben das Potential für zusätzliche Erweiterungen, die nicht in dieser Arbeit untersucht wurden. So sollte die Anwendbarkeit von Unsicherheitsanalysen untersucht und z. B. Methoden zur Bewertung der Unsicherheit der optimierten Geschwindigkeitskoeffizienten erstellt werden. Weiterhin sollte die Erweiterung des linTM auf Speziesprofile in laminaren, reaktiven Strömungen untersucht werden, um das komplette Spektrum chemisch-kinetischer Grundlagenexperimente abbilden und optimieren zu können. Generell können die in dieser Arbeit neu entwickelten Methoden des linTM helfen, Verbrennungsprozesse detaillierter zu verstehen. Die abgeleiteten, akkuraten chemisch-kinetischen Modelle können die Unsicherheiten numerischer Simulationen reduzieren und dazu beitragen Verbrennungsmaschinen für konventionelle und neuartige Brennstoffe zu optimieren. Die mit Hilfe des linearen Transformationsmodells erstellten detaillierten und reduzierten chemisch-kinetischen Modelle können dabei einen wichtigen Beitrag für einen zuverlässigen, sicheren und schadstoffarmen Betrieb von Verbrennungsmaschinen leisten, um zukünftige Herausforderungen bei möglichst nachhaltiger Sicherung unseres Primärenergiebedarfs zu bewältigen.

Literatur

- [1] International Energy Agency. *2014 Key World Energy Statistics*. International Energy Agency, Paris, 2014.
- [2] E. M. Smeets, A. P. Faaij, I. M. Lewandowski und W. C. Turkenburg. „A bottom-up assessment and review of global bio-energy potentials to 2050“. In: *Progress in Energy and combustion science* 33.1 (2007), S. 56–106.
- [3] J. Herzler, J. Herbst, T. Kick, C. Naumann, M. Braun-Unkhoff und U. Riedel. „Alternative fuels based on biomass: An investigation of combustion properties of product gases“. In: *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* 135.3 (2013), S. 031401.
- [4] T. Methling, M. Braun-Unkhoff und U. Riedel. „A chemical-kinetic investigation of combustion properties of alternative fuels – A step towards more efficient power generation“. In: *Proceedings of the ASME Turbo Expo: Turbine Technical Conference and Exposition, 2013*. GT2013-94994. American Society of Mechanical Engineers. San Antonio, USA: American Society of Mechanical Engineers, 2013.
- [5] T. Methling, N. Armbrust, T. Haitz, M. Speidel, N. Poboss, M. Braun-Unkhoff, H. Dieter, B. Kempter-Regel, G. Kraaij, U. Schliessmann, Y. Sterr, A. Wörner, T. Hirth, U. Riedel und G. Scheffknecht. „Power generation based on biomass by combined fermentation and gasification – A new concept derived from experiments and modelling“. In: *Bioresour. Technol.* 169 (2014), S. 510–517.
- [6] T. Methling, T. Kathrotia, M. Braun-Unkhoff, U. Riedel, J. Kiecherer und M. Olzmann. „The pyrolysis of ethanol: Kinetic modeling of shock tube experiments“. In: *Proceedings of the European Combustion Meeting - 2015*. P1-51. European Combustion Meeting. Budapest, Hungary, 2015. ISBN: 978-963-12-1257-0.
- [7] P. Oßwald und M. Köhler. „An atmospheric pressure high-temperature laminar flow reactor for investigation of combustion and related gas phase reaction systems“. In: *Review of Scientific Instruments* 86.10, 105109 (2015).

- [8] G. P. Smith, D. M. Golden, M. Frenklach, N. W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C. T. Bowman, R. K. Hanson, S. Song, W. C. Gardiner Jr., V. V. Lissianski und Z. Qin. *GRI 3.0 mechanism*. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/. Mai 2015.
- [9] M. Braun-Unkhoff, N. Slavinskaya und M. Aigner. „A detailed and reduced reaction mechanism of biomass-based syngas fuels“. In: *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* 132.9 (2010), S. 091401.
- [10] J. Warnatz, U. Maas und R. W. Dibble. *Verbrennung-Physikalisch-Chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstofferkennung*. 3. Springer-Verlag, Berlin, 2001. ISBN: 3-540-42128-9.
- [11] T. Turányi und A. S. Tomlin. *Analysis of Kinetic Reaction Mechanisms*. Springer Berlin Heidelberg, 2014. ISBN: 9783662445624.
- [12] M. J. Davis, R. T. Skodje und A. S. Tomlin. „Global sensitivity analysis of chemical-kinetic reaction mechanisms: construction and deconstruction of the probability density function“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 115.9 (2011), S. 1556–1578.
- [13] X. You, T. Russi, A. Packard und M. Frenklach. „Optimization of combustion kinetic models on a feasible set“. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 33.1 (2011), S. 509–516.
- [14] H. Wang und D. A. Sheen. „Combustion kinetic model uncertainty quantification, propagation and minimization“. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 47 (2015), S. 1–31.
- [15] X. You, H. Wang, E. Goos, C.-J. Sung und S. J. Klippenstein. „Reaction kinetics of $\text{CO} + \text{HO}_2 \rightarrow$ products: ab initio transition state theory study with master equation modeling“. In: *J. Phys. Chem. A* 111.19 (2007), S. 4031–4042.
- [16] I. G. Zsély, T. Varga, T. Nagy, M. Cserhádi, T. Turányi, S. Peukert, M. Braun-Unkhoff, C. Naumann und U. Riedel. „Determination of rate parameters of cyclohexane and 1-hexene decomposition reactions“. In: *Energy* 43.1 (2012), S. 85–93.
- [17] D. L. Baulch, C. T. Bowman, C. J. Cobos, R. Cox, T. Just, J. A. Kerr, M. J. Pilling, D. Stocker, J. Troe, W. Tsang, R. W. Walker und J. Warnatz. „Evaluated kinetic data for combustion modeling: Supplement II“. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 34.3 (2005), S. 757–1397.

- [18] S. G. Davis, A. V. Joshi, H. Wang und F. Egolfopoulos. „An optimized kinetic model of H₂/CO combustion“. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 30.1 (2005), S. 1283–1292.
- [19] T. Varga, T. Nagy, C. Olm, I. G. Zsély, R. Pálvölgyi, É. Valkó, G. Vincze, M. Cserhádi, H. Curran und T. Turányi. „Optimization of a hydrogen combustion mechanism using both direct and indirect measurements“. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 35.1 (2015), S. 589–596.
- [20] S. G. Davis, A. B. Mhadeshwar, D. G. Vlachos und H. Wang. „A new approach to response surface development for detailed gas-phase and surface reaction kinetic model optimization“. In: *International journal of chemical kinetics* 36.2 (2004), S. 94–106.
- [21] L. Elliott, D. Ingham, A. Kyne, N. Mera, M. Pourkashanian und C. Wilson. „Incorporation of physical bounds on rate parameters for reaction mechanism optimization using genetic algorithms“. In: *Combustion Science and Technology* 175.4 (2003), S. 619–648.
- [22] F. Perini, J. L. Brakora, R. D. Reitz und G. Cantore. „Development of reduced and optimized reaction mechanisms based on genetic algorithms and element flux analysis“. In: *Combustion and Flame* 159.1 (2012), S. 103–119.
- [23] N. Sikalo, O. Hasemann, C. Schulz, A. Kempf und I. Wlokas. „A Genetic Algorithm–Based Method for the Optimization of Reduced Kinetics Mechanisms“. In: *International Journal of Chemical Kinetics* 47.11 (2015), S. 695–723.
- [24] T. Varga, C. Olm, T. Nagy, I. G. Zsély, É. Valkó, R. Pálvölgyi, H. J. Curran und T. Turányi. „Development of a Joint Hydrogen and Syngas Combustion Mechanism Based on an Optimization Approach“. In: *International Journal of Chemical Kinetics* 48.8 (2016), S. 407–422.
- [25] A. S. Tomlin, T. Turányi und M. J. Pilling. „Mathematical tools for the construction, investigation and reduction of combustion mechanisms“. In: *Comprehensive Chemical Kinetics* 35 (1997), S. 293–437.
- [26] P. Pepiot-Desjardins und H. Pitsch. „An automatic chemical lumping method for the reduction of large chemical kinetic mechanisms“. In: *Combustion Theory and Modelling* 12.6 (2008), S. 1089–1108.
- [27] W. Polifke, W. Geng und K. Döbbeling. „Optimization of rate coefficients for simplified reaction mechanisms with genetic algorithms“. In: *Combustion and Flame* 113.1 (1998), S. 119–134.

- [28] J. Herzler und C. Naumann. „Shock-tube study of the ignition of methane/ethane/hydrogen mixtures with hydrogen contents from 0% to 100% at different pressures“. In: *Proceedings of the combustion institute* 32.1 (2009), S. 213–220.
- [29] G. Özüylasi. *Validierung von Reaktionsmechanismen für die Synthesegasverbrennung*. Studienarbeit, Universität Stuttgart, Institut für Verbrennungstechnik der Luft- und Raumfahrt. 2010.
- [30] J. Herzler und C. Naumann. *Oxy-fuel ignition delay time Measurements for validation of reaction mechanisms*. Techn. Ber. D1.4.1003. Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Institut für Verbrennungstechnik, 2010.
- [31] C. Naumann, J. Herzler, T. Panne, Y. Sterr, J. Herbst, T. Kick und J. H. Starcke. *Abschlussbericht DedeBio*. Techn. Ber. A 283 09. Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Institut für Verbrennungstechnik, 2011.
- [32] C. M. Vagelopoulos und F. N. Egolfopoulos. „Direct experimental determination of laminar flame speeds“. In: *Symposium (International) on Combustion* 27.1 (1998). Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion Volume One, S. 513–519.
- [33] M. C. Krejci, O. Mathieu, A. J. Vissotski, S. Ravi, T. G. Sikes, E. L. Petersen, K. Alan, W. Metcalfe, H. J. Curran *et al.* „Laminar flame speed and ignition delay time data for the kinetic modeling of hydrogen and syngas fuel blends“. In: *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* 135.2 (2013), S. 021503.
- [34] E. Hu, Z. Huang, J. He, J. Zheng und H. Miao. „Measurements of laminar burning velocities and onset of cellular instabilities of methane-hydrogen-air flames at elevated pressures and temperatures“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 34.13 (2009), S. 5574–5584.
- [35] T. Methling, M. Braun-Unkhoff und U. Riedel. „A novel linear transformation model for the analysis and optimisation of chemical kinetics“. In: *Combustion Theory and Modelling* 21.3 (2017), S. 503–528.
- [36] M. Frenklach, A. Packard, P. Seiler und R. Feeley. „Collaborative data processing in developing predictive models of complex reaction systems“. In: *International Journal of Chemical Kinetics* 36.1 (2004), S. 57–66.
- [37] H.-P. S. Shen. *Shock tube ignition delay studies of hydrocarbon components found in jet fuels*. Ann Arbor, Michigan: ProQuest, 2008. ISBN: 9781109141566.

- [38] A. K romn s, W. K. Metcalfe, K. A. Heufer, N. Donohoe, A. K. Das, C.-J. Sung, J. Herzler, C. Naumann, P. Griebel, O. Mathieu, M. C. Krejci, E. L. Petersen, W. J. Pitz und H. J. Curran. „An experimental and detailed chemical kinetic modeling study of hydrogen and syngas mixture oxidation at elevated pressures“. In: *Combustion and Flame* 160.6 (2013), S. 995–1011.
- [39] O. Mathieu, M. Kopp und E. Petersen. „Shock-tube study of the ignition of multi-component syngas mixtures with and without ammonia impurities“. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 34.2 (2013), S. 3211–3218.
- [40] G. Markstein. *Non-steady combustion propagation*. The Macmillan Company, Pergamon Press, Oxford, 1964.
- [41] F. Halter, C. Chauveau, N. Djeb ili-Chaumeix und I. G kalp. „Characterization of the effects of pressure and hydrogen concentration on laminar burning velocities of methane-hydrogen-air mixtures“. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 30.1 (2005), S. 201–208.
- [42] B. Rogg und N. Peters. „The asymptotic structure of weakly strained stoichiometric methane-air flames“. In: *Combustion and Flame* 79.3 (1990), S. 402–420.
- [43] J. Bechtold und M. Matalon. „The dependence of the Markstein length on stoichiometry“. In: *Combustion and Flame* 127.1-2 (2001), S. 1906–1913.
- [44] R. J. Kee, M. E. Coltrin und P. Glarborg. *Chemically reacting flow: theory and practice*. John Wiley & Sons, 2005.
- [45] D. G. Goodwin, H. K. Moffat und R. L. Speth. *Cantera: An Object-oriented Software Toolkit for Chemical Kinetics, Thermodynamics, and Transport Processes*. <http://www.cantera.org>. Version 2.2.0. 2015.
- [46] H. Li, Z. Owens, D. Davidson und R. Hanson. „A simple reactive gasdynamic model for the computation of gas temperature and species concentrations behind reflected shock waves“. In: *Int. J. Chem. Kinet.* 40.4 (2008), S. 189–198.
- [47] R. G. Gilbert, K. Luther und J. Troe. „Theory of Thermal Unimolecular Reactions in the Fall-off Range. II. Weak Collision Rate Constants“. In: *Berichte der Bunsengesellschaft f r physikalische Chemie* 87.2 (1983), S. 169–177.
- [48] S. Weisberg. *Applied Linear Regression*. 3. Aufl. Wiley Series in Probability and Statistics. Hoboken, New Jersey: Wiley & Sons, 2013. ISBN: 9781118386088.

- [49] S. Liao, D. Jiang und Q. Cheng. „Determination of laminar burning velocities for natural gas“. In: *Fuel* 83.9 (2004), S. 1247–1250.
- [50] A. Klenke. *Wahrscheinlichkeitstheorie*. Springer-Lehrbuch Masterclass. Springer Berlin Heidelberg, 2013. ISBN: 9783642360183.
- [51] T. Kathrotia, M. Fikri, M. Bozkurt, M. Hartmann, U. Riedel und C. Schulz. „Study of the $H + O + M$ reaction forming OH^* : Kinetics of OH^* chemiluminescence in hydrogen combustion systems“. In: *Combust. Flame* 157.7 (2010), S. 1261–1273.
- [52] H. Pohlheim. *Evolutionäre Algorithmen: Verfahren, Operatoren und Hinweise für die Praxis*. VDI-Buch. Springer Berlin Heidelberg, 2013. ISBN: 9783642571374.
- [53] Torsten Methling. *Archive Dissertation Torsten Methling 2017*. <https://drive.google.com/open?id=0BxWgEdZHepRWdmQyaVVNUW51S0U>. Okt. 2017.
- [54] S. Sarathy, C. Westbrook, M. Mehl, W. Pitz, C. Togbe, P. Dagaut, H. Wang, M. Oehlschlaeger, U. Niemann, K. Seshadri, P. Veloo, C. Ji, F. Egolfopoulos und T. Lu. „Comprehensive chemical kinetic modeling of the oxidation of 2-methylalkanes from C_7 to C_{20} “. In: *Combustion and Flame* 158.12 (2011), S. 2338–2357.
- [55] A. Savitzky und M. J. Golay. „Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures.“ In: *Analytical chemistry* 36.8 (1964), S. 1627–1639.
- [56] P. Oßwald, R. Whitside, J. Schäffer und M. Köhler. „An experimental flow reactor study of the combustion kinetics of terpenoid jet fuel compounds: Farnesane, p-menthane and p-cymene“. In: *Fuel* 187 (2017), S. 43–50.
- [57] T. Kathrotia, U. Riedel und J. Warnatz. „A numerical study on the relation of OH^* , CH^* , and C_2^* chemiluminescence and heat release in premixed methane flames“. In: *Proceedings of the European Combustion Meeting - 2009*. P809002. European Combustion Meeting. Vienna, Austria, 2009.
- [58] M. Ashfold, M. Fullstone, G. Hancock und G. Ketley. „Singlet methylene kinetics: Direct measurements of removal rates of \tilde{a}^1A_1 and \tilde{b}^1B_1 CH_2 and CD_2 “. In: *Chemical Physics* 55.2 (1981), S. 245–257.
- [59] W. Gardiner, A. Burcat, G. Dixon-Lewis, M. Frenklach, R. Hanson, S. Salimian, J. Troe, J. Warnatz und R. Zellner. *Combustion Chemistry*. Hrsg. von W. Gardiner. Springer New York, 1984. ISBN: 9781468401868.
- [60] T. Kathrotia. *DLR-Institut für Verbrennungstechnik, persönliche Mitteilung*. Mai 2016.

- [61] R. J. Kee, F. M. Rupley und J. A. Miller. *Chemkin-II: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics*. Techn. Ber. Sandia National Labs., Livermore, CA (USA), 1989.
- [62] P. Ruge, C. Birk und M. Wermuth. *Das Ingenieurwissen: Mathematik und Statistik*. Springer Berlin Heidelberg, 2013. ISBN: 9783642404740.

Anhang

A Die Bestimmung der dritten Temperatur für die Variationsmethode *k3*

Bei der Verwendung der Variationsmethode *k3* kann die Wahl der Temperatur T_3 weiter eingeschränkt werden, um die Entkopplung der Parameter untereinander zu erhöhen. Dies soll mit Abbildung A.1 erläutert werden. Dabei seien die Temperaturen T_1 und T_2 die untere und obere Temperatur eines Definitionsbereichs eines oberen Vertrauensintervalls $\Delta \ln(k_+(T))$ eines Geschwindigkeitskoeffizienten, so dass T_3 zwischen diesen Temperaturen liegt. $\Delta \ln(k_+(T))$ sei konstant 0,23 innerhalb des Temperaturbereichs zwischen T_1 und T_2 . $\Delta \ln(k(T_1))$ und $\Delta \ln(k(T_2))$ betragen 0 und damit sind zwei Verschiebungen des Geschwindigkeitskoeffizienten an zwei Temperaturen der Variationsmethode *k3* festgelegt. Nun wird $\Delta \ln(k(T_3))$ an der Temperatur T'_3 in Abbildung A.1 variiert und $\Delta \ln(k_+(T'_3))$ entspricht 0,23. T'_3 ist so gewählt, dass $\Delta \ln(k(T))$ an der Stelle T'_3 die Grenze des Vertrauensintervalls berührt, aber nicht schneidet. Würde hingegen $\Delta \ln(k(T_3))$ an der Temperatur T''_3 in Abbildung A.1 eine Verschiebung $\Delta \ln(k(T''_3))$ von 0,23 gewählt werden, würde wie in Abbildung A.1 dargestellt die Vertrauensgrenze geschnitten werden und ein ungültiges Parameterset erstellt werden. Um die ideale Temperatur T_3 festzulegen, wird zunächst Variationsmethode *Ek3* betrachtet werden, da die Variation von ΔE_A unabhängig von T_3 ist. Durch Elimination der Arrhenius-Parameter A und b in Gleichung (3.1) durch Gleichung (3.3) wird folgende Gleichung gebildet:

$$\Delta \ln(k(T)) = \Delta \ln(k(T_1))f_1(T) + \Delta \ln(k(T_2))f_2(T) + \frac{\Delta E_A}{R_m}f_3(T). \quad (\text{A.1})$$

In Gleichung (A.1) ist $\Delta \ln(k(T))$ als Funktion der Differenzen $\Delta \ln(k(T_1))$, $\Delta \ln(k(T_2))$ und ΔE_A sowie den temperaturabhängigen Funktionen $f_1(T)$, $f_2(T)$ und $f_3(T)$ dargestellt, welche

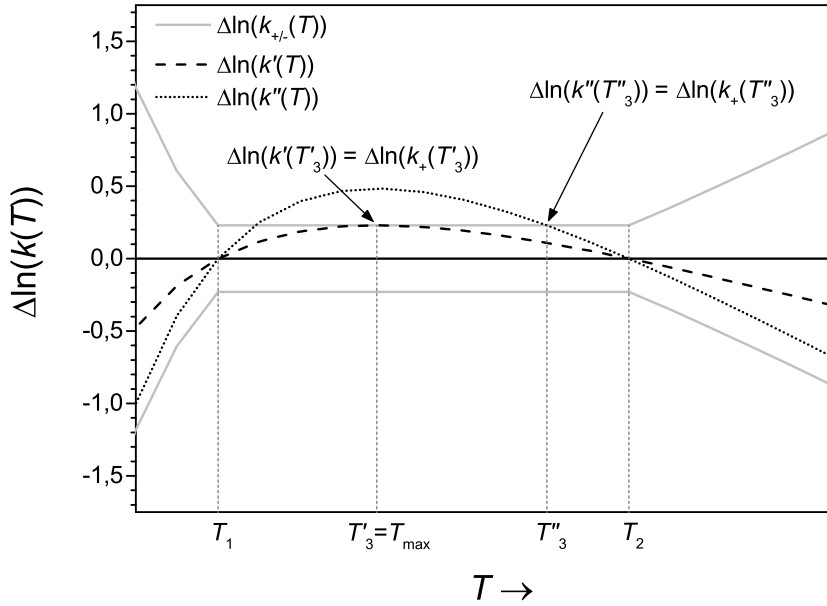


Abbildung A.1: Variation von $\Delta \ln(k(T))$ an den Temperaturen T'_3 und T''_3 mit der Variationsmethode k_3

definiert sind über:

$$f_1(T) = 1 - \frac{\ln(T) - \ln(T_1)}{\ln(T_2) - \ln(T_1)}, \quad (\text{A.2})$$

$$f_2(T) = \frac{\ln(T) - \ln(T_1)}{\ln(T_2) - \ln(T_1)}, \quad (\text{A.3})$$

$$f_3(T) = \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \frac{\ln(T) - \ln(T_1)}{\ln(T_2) - \ln(T_1)} + \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T}. \quad (\text{A.4})$$

Sind $\Delta \ln(k(T_1))$ und $\Delta \ln(k(T_2))$ wie in diesem Beispiel gleich, erhält man:

$$\Delta \ln(k(T)) = \frac{\Delta E_A}{R_m} f_3(T). \quad (\text{A.5})$$

Nun kann die Temperatur T_{\max} bestimmt werden durch die Ableitung von Gleichung (A.5) nach der Temperatur:

$$\frac{d\Delta \ln(k(T))}{dT} = f'_3(T_{\max}) = \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \frac{1}{\ln(T_2) - \ln(T_1)} \frac{1}{T_{\max}} + \frac{1}{T_{\max}^2} = 0, \quad (\text{A.6})$$

bei welcher $\Delta \ln(k(T))$ bei der Variation von ΔE_A ein Maximum bildet. Somit ergibt die analytische Lösung von T_{\max} bzw. T'_3 (Abbildung A.1):

$$T_3 = T'_3 = T_{\max} = \frac{\ln(T_2) - \ln(T_1)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}. \quad (\text{A.7})$$

Die getroffene Vereinfachung, dass $\Delta \ln(k(T_1))$ und $\Delta \ln(k(T_2))$ gleich sind, führt dazu, dass ein geringer Anteil der Funktionen $k(T)$, die mit der Variationsmethode $k\mathcal{B}$ erstellt werden, nicht innerhalb der vorgegebenen Grenzwerte liegen. Da dieser Anteil sehr gering ist und da zugrunde liegende Verteilungsfunktionen der Vertrauensgrenzen zumeist nicht konkret beschränkt sind (z. B. Normalverteilung), hat diese Vereinfachung geringe Auswirkungen auf Ergebnisse der Methoden des linearen Transformationsmodells.

B Herleitung des maximalen Anstiegs im linearen Transformationsmodell

In diesem Kapitel soll die Bestimmung des maximalen Anstiegs eines Vektors $\boldsymbol{\tau}$ definiert in Kapitel 3.5 über Gleichungen (3.14) und (3.15) hergeleitet werden. Dazu wird zunächst der Maximale Anstieg für einen Vektor $\boldsymbol{\tau}$ bestimmt, der mit den zwei Parametern τ_1 und τ_2 definiert wird:

$$\boldsymbol{\tau} = \begin{pmatrix} \tau_1 \\ \tau_2 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.1})$$

Dieser Vektor wird mit der Distanz d_j des linearen Transformationsmodell (linTM) aus Kapitel 3 erweitert, so dass ein dreidimensionaler Raum gebildet wird. In diesem Raum wird eine Ebene \mathbf{E}_{ABO} definiert (Abbildung B.1), die d_j als Funktion von τ_1 und τ_2 mit Gleichung (3.16) abbildet (vgl. Abbildung 3.10):

$$\mathbf{E}_{ABO} = \begin{pmatrix} \tau_1 \\ \tau_2 \\ d_j \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tau_1 \\ \tau_2 \\ \frac{\partial d_j}{\partial \tau_1} \tau_1 + \frac{\partial d_j}{\partial \tau_2} \tau_2 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.2})$$

Zur Vereinfachung der Notation werden im Folgenden die Gradienten durch die variable x_i substituiert:

$$x_i = \frac{\partial d_j}{\partial \tau_i}. \quad (\text{B.3})$$

Durch das Kreuzprodukt der Vektoren \mathbf{A} und \mathbf{B} :

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ x_1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{B} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ x_2 \end{pmatrix}, \quad (\text{B.4})$$

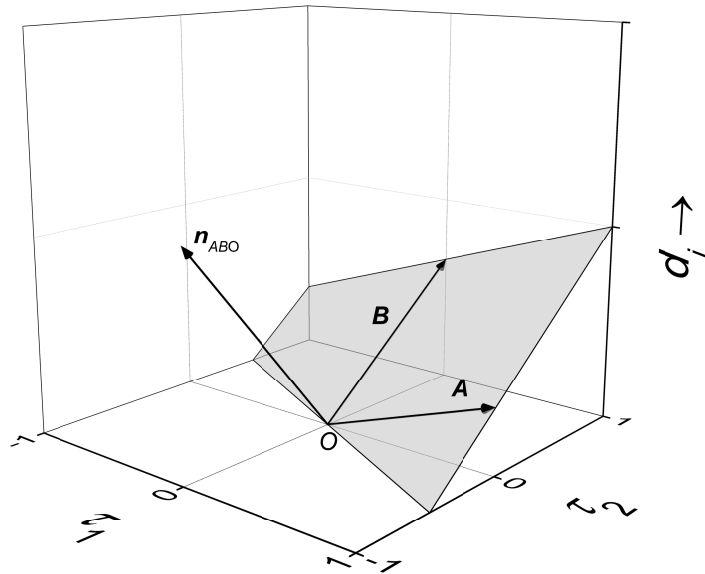


Abbildung B.1: Ebene E_{ABO} und ihr Normalenvektor n_{ABO}

die in in der Ebene E_{ABO} liegen, wird der Normalenvektor dieser Ebene n_{ABO} gebildet:

$$\mathbf{n}_{ABO} = \mathbf{A} \times \mathbf{B} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ x_1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x_1 \\ -x_2 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.5})$$

Um den gesuchten maximalen Anstieg zu ermitteln, muss zunächst ein Schnittvektor \mathbf{C} in Abbildung B.2 zwischen der Ebene E_{ABO} und der Ebene, für die gilt $d_j = 0$, mit dem Normalenvektor \mathbf{Z} bestimmt werden. Dieser Schnittvektor wird aus dem Kreuzprodukt dieser beiden Normalenvektoren gebildet:

$$\mathbf{C} = \mathbf{n}_{ABO} \times \mathbf{Z} = \begin{pmatrix} -x_1 \\ -x_2 \\ 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x_2 \\ x_1 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.6})$$

Nun kann Vektor \mathbf{D} (Abbildung B.3) durch das Kreuzprodukt des Schnittvektors \mathbf{C} mit

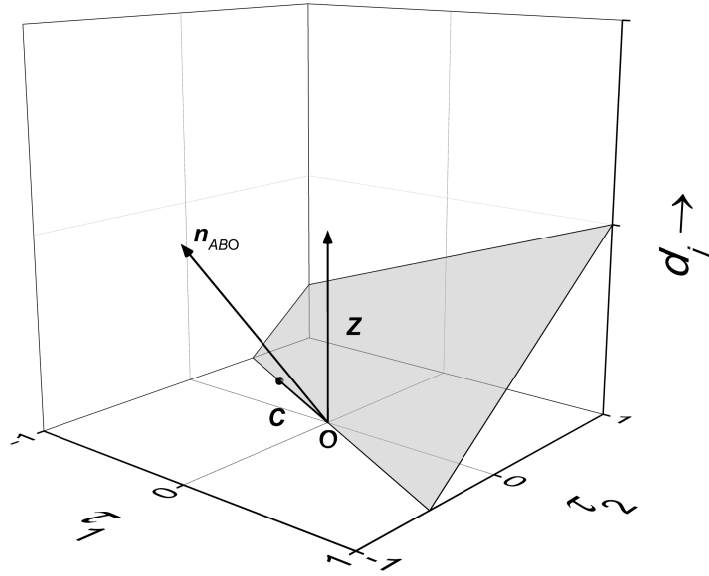


Abbildung B.2: Veranschaulichung des Schnittvektors \mathbf{C}

dem Normalenvektor \mathbf{n}_{ABO} gebildet werden:

$$\mathbf{D} = \mathbf{C} \times \mathbf{n}_{ABO} = \begin{pmatrix} -x_2 \\ x_1 \\ 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} -x_1 \\ -x_2 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_1^2 + x_2^2 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.7})$$

Vektor \mathbf{D} in Abbildung B.3 liegt senkrecht zum Schnittvektor \mathbf{C} sowie innerhalb von Ebene \mathbf{E}_{ABO} und zeigt somit in die Richtung des maximalen Anstiegs. Um den gesuchten Vektor $\boldsymbol{\tau}$ zu ermitteln, muss der Unterraum der ersten beiden Dimensionen des Vektors \mathbf{D} – entspricht Raum des Vektors $\boldsymbol{\tau}$ – zu Vektor \mathbf{D}_{norm} mit der Länge 1 des Unterraums normiert werden:

$$\mathbf{D}_{\text{norm}} = \begin{pmatrix} x_1 / \sqrt{x_1^2 + x_2^2} \\ x_2 / \sqrt{x_1^2 + x_2^2} \\ \sqrt{x_1^2 + x_2^2} \end{pmatrix}. \quad (\text{B.8})$$

Der gesuchte maximale Anstieg $d_{j,\text{max}}$ entspricht dabei der letzten Dimension des Vektors \mathbf{D}_{norm} :

$$d_{j,\text{max}} = \sqrt{x_1^2 + x_2^2} = \left(\sum_{i=1}^2 \left(\frac{\partial d_j}{\partial \tau_i} \right)^2 \right)^{0.5}. \quad (\text{B.9})$$

Nun soll das gleiche Problem um einen dritten Parameter τ_3 erweitert werden. Dabei muss

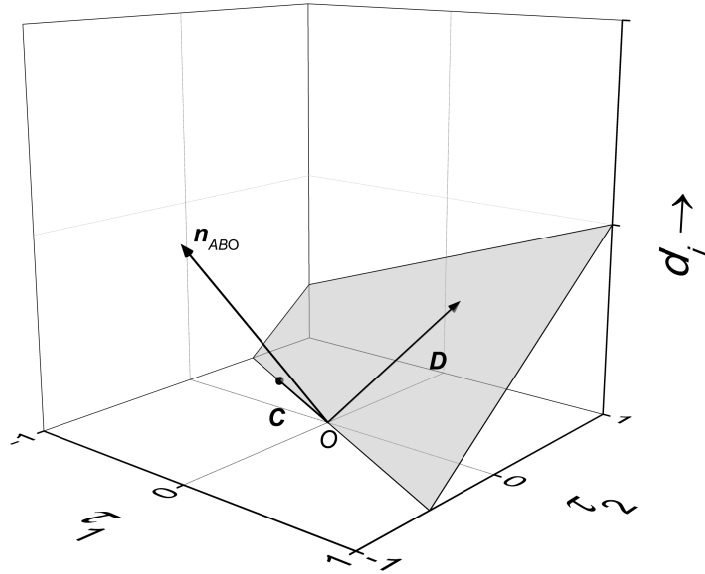


Abbildung B.3: Veranschaulichung des größten Anstiegs der Ebene zum Schnittvektor \mathbf{C}

die Lösung der ersten beiden Parameter τ_1 und τ_2 immer noch auf dem Lösungsvektor \mathbf{D} der Ebene \mathbf{ABO} liegen. Folglich kann das System transformiert und eine Dimension substituiert werden, so dass wieder der gleiche Ansatz wie für das dreidimensionale System verwendet werden kann. Dabei ist Vektor \mathbf{A}' der transformierte Vektor \mathbf{D}_{norm} und der Vektor \mathbf{B}' der entsprechende Vektor des neuen Parameters τ_3 :

$$\mathbf{A}' = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \sqrt{x_1^2 + x_2^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ x'_1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{B}' = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ x_3 \end{pmatrix} \quad (\text{B.10})$$

Die Vektoren \mathbf{A}' und \mathbf{B}' spannen eine Ebene $\mathbf{E}_{\mathbf{A}'\mathbf{B}'\mathbf{O}}$ auf, wobei sämtliche Punkte der Ebene auf Vektor \mathbf{D} liegen. Durch die Anwendung des gleichen Lösungswegs wie in Gleichungen (B.5) bis (B.9) erhält man den maximalen Anstieg:

$$d_{j,\text{max}} = \sqrt{x_1'^2 + x_3^2} = \sqrt{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2} = \left(\sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial d_j}{\partial \tau_i} \right)^2 \right)^{0.5} \quad (\text{B.11})$$

Dieses Vorgehen mit der Substitution des Vektors \mathbf{D} und Transformation in den dreidimensionalen Raum kann für jeden weiteren Parameter wiederholt werden, wodurch die allgemeine Formel (3.18) gebildet wird.

C Herleitung der Dichtefunktion einer abhängigen Zufallsvariable

Dieses Kapitel beschreibt die Herleitung der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen abhängiger Zufallsvariablen, die über eindeutige Funktionen einer Zufallsvariable mit definierten Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen definiert sind. Dabei nimmt dieses Kapitel Bezug auf die von x_0 abhängigen Zufallsvariablen y_1 und y_2 in den Gleichungen (3.28) und (3.29) aus Kapitel 3.8. Dabei werden y_1 und y_2 durch eine eindeutige Funktion einer Zufallsvariable x_0 bestimmt und x_0 sei uniform zwischen -1 und $+1$ verteilt. Die dazugehörige Verteilungsfunktion $F_{V,0}(x)$ ist definiert mit:

$$F_{V,0}(x) = \begin{cases} 0 & x < -1 \\ 0,5x + 0,5 & -1 \leq x \leq 1 \\ 1 & x > 1 \end{cases} . \quad (\text{C.1})$$

$F_{V,0}(x)$, dargestellt in Abbildung 3.22, gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der Zufallsvariable x_0 zwischen $-\infty$ bzw. in diesem Fall der unteren Grenze -1 und x liegt.

Der Zusammenhang der Verteilungsfunktionen von der von x_0 abhängigen Zufallsvariable y_2 kann mit Abbildung C.1 dargestellt werden. Die Wahrscheinlichkeit, dass x_0 zwischen -1 und $-0,6$ liegt beträgt beispielsweise $0,2$. Folglich muss die Wahrscheinlichkeit ebenfalls $0,2$ betragen, dass y_2 zwischen $f_2(x_0 = -1) = -0,32$ und $f_2(x_0 = -0,6) = -0,23$ liegt (vgl. Abbildung C.1). Somit muss die Verteilungsfunktion $F_{V,2}(y = -0,23)$ gleich dem Wert $F_{V,0}(x = -0,6)$ entsprechen, wobei $x = -0,6$ dem Wert der Umkehrfunktion $g_2(y)$ an der Stelle $y = -0,23$ entspricht (vgl. Abbildung C.2). In Abbildung C.2 ist dieser Sachverhalt verallgemeinernd an einer beliebigen Stelle y^* der Verteilungsfunktion $F_{V,2}(y)$ dargestellt. An dieser Stelle y^* muss $F_{V,2}(y)$ den Wert von $F_{V,0}(x)$ an der Stelle $x = g_2(y = y^*)$ betragen. Aus diesem Zusammenhang ergeben sich folglich die Gleichungen (3.32) und (3.33) in Kapitel 3.8.

Werden die Gleichungen (C.1), (3.30) und (3.31) in Gleichungen (3.32) und (3.33) einge-

setzt, erhält man:

$$F_{V,1}(y) = \begin{cases} 0 & y < -0,5 \\ y + 0,5 & -0,5 \leq y \leq 0,5 \\ 1 & y > 0,5 \end{cases}, \quad (\text{C.2})$$

$$F_{V,2}(y) = \begin{cases} 0 & y < 0,5(\exp(-1) - 1) \\ 0,5(\ln(2y + 1) + 1) & 0,5(\exp(-1) - 1) \leq y \leq 0,5(\exp(1) - 1) \\ 1 & y > 0,5(\exp(1) - 1) \end{cases}. \quad (\text{C.3})$$

Die Funktionen $F_{V,2}(y)$ und $F_{V,1}(y)$ sind in Abbildungen C.2 und C.3 dargestellt. Durch die Ableitung der kumulativen Verteilungsfunktionen in den Gleichungen (C.2) und (C.3) werden die Verteilungsdichtefunktionen gebildet:

$$f_{D,1}(y) = \begin{cases} 0 & y < -0,5 \\ 1 & -0,5 \leq y \leq 0,5 \\ 0 & y > 0,5 \end{cases}, \quad (\text{C.4})$$

$$f_{D,2}(y) = \begin{cases} 0 & y < 0,5(\exp(-1) - 1) \\ \frac{1}{2y+1} & 0,5(\exp(-1) - 1) \leq y \leq 0,5(\exp(1) - 1) \\ 0 & y > 0,5(\exp(1) - 1) \end{cases}. \quad (\text{C.5})$$

Diese Herleitung ist auch generell auf alle abhängigen Zufallsvariablen übertragbar, die über eindeutigen Funktionen definiert sind. Da eindeutige Funktionen in Abschnitte eindeutiger Funktionen unterteilt werden können, ist die hier gezeigte Methode entsprechend für diese jeweiligen eineindeutigen Abschnitte folglich anwendbar.

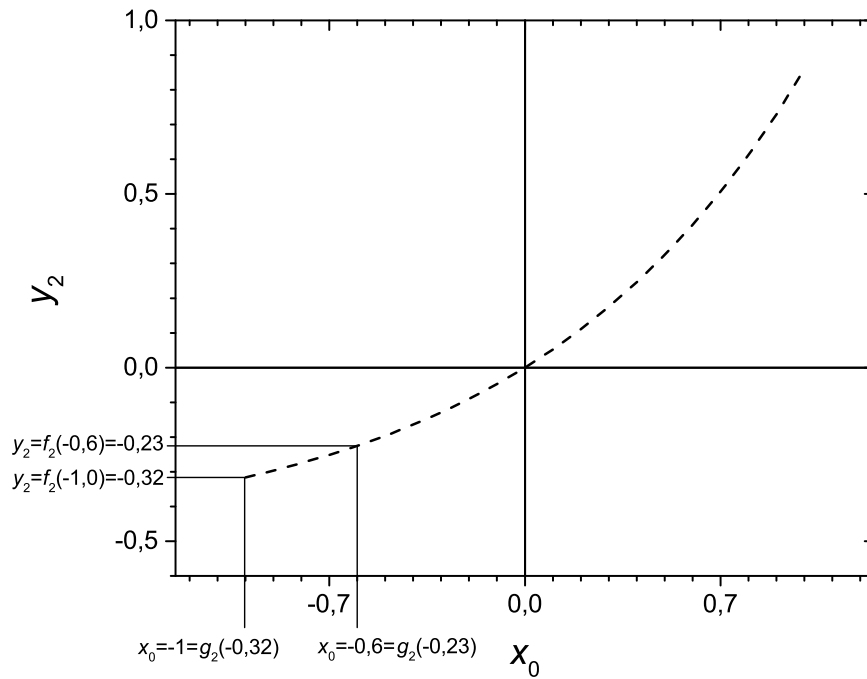


Abbildung C.1: y_2 als Funktion von x_0

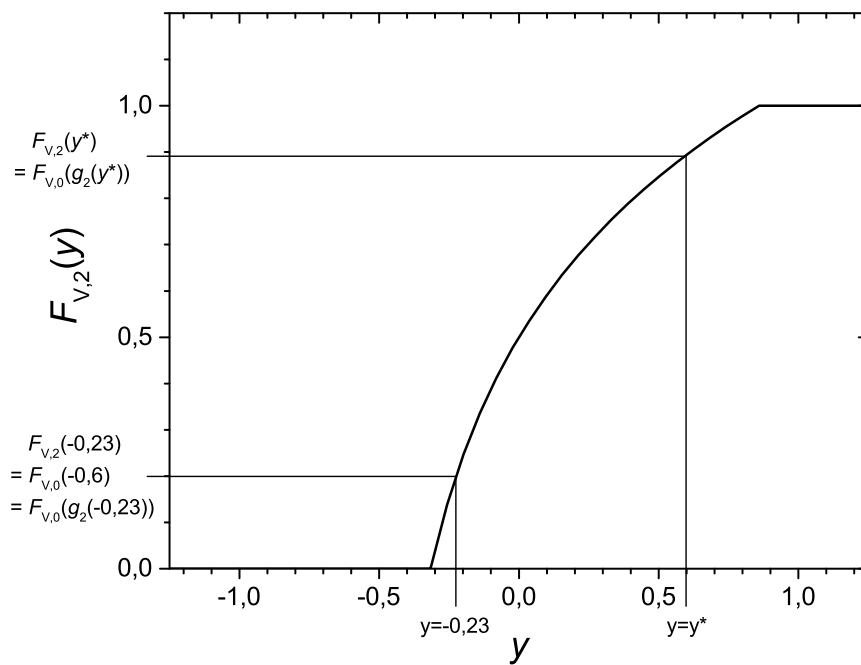


Abbildung C.2: Kumulative Verteilungsfunktion der Zufallsvariable y_2

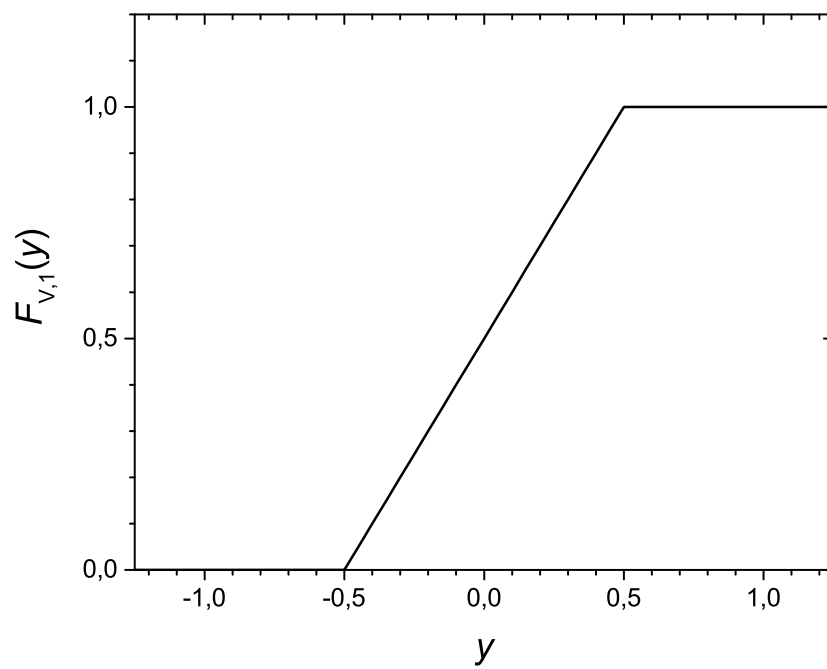


Abbildung C.3: Kumulative Verteilungsfunktion der Zufallsvariable y_1

D Das to-Format zur Beschreibung chemisch-kinetischer Modelle

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neues digitales Format für die Beschreibung chemisch-kinetischer Reaktionsmechanismen für die Optimierung erstellt, da mit dem etablierten Chemkin-Format [61] für die Optimierung wichtige Größen wie z. B. Parametervertrauensgrenzen nicht abgebildet werden können. Das neue to-Format dient dabei als eine Steuerungsnotation für die Optimierung. Das Reaktionsformat kann entsprechend eingelesen werden, ggf. Parameter angepasst werden und folglich können die Reaktionen in verschiedenen Formaten, wie z. B. dem Chemkin-Format, ausgegeben werden, um als Eingabe für chemisch-kinetische Löser wie in Cantera [45] implementiert zu dienen. Beispiele für die Formatnotation sind in Abbildungen D.1 bis D.3 gegeben, die im Folgenden näher erläutert werden. Der Inhalt des to-Formats wird durch Schlüsselwörter zu Beginn jeder Zeile gefolgt von einem Doppelpunkt angegeben. Entsprechend des angelsächsischen Gebrauchs wird als Dezimalstelle für Zahlen der Punkt gewählt. Das to-Format mit den Schlüsselwörtern kann in 3 Hauptteile unterteilt werden, diese sind die „Reaktionsinformationen“, „Modellparameter“ und „Ausgabedetails“.

Die „Reaktionsinformationen“ geben die allgemeinen Daten zur Reaktion an. Die Schlüsselwörter der „Reaktionsinformationen“ haben folgende Bedeutung:

REACTION: Hinter diesem Schlüsselwort folgt die Reaktionsgleichung, die der gleichen Notation des Chemkin-Formats entspricht [61]. Mit diesem Schlüsselwort beginnt ein neuer Reaktionseintrag, alle folgenden Schlüsselwörter bis zu den nächsten Schlüsselwörtern „REACTION“ oder „END“ oder bis zum Dateiende gehören zu diesem Reaktionseintrag.

- STATUS:** Hinter diesem Schlüsselwort folgen 3 Statusinformationen, die durch Semikola getrennt sind. Die erste Statusinformation ist der Überprüfungszustand eines Nutzers, diese kann z. B. mit „UNCHECKED“ oder „CHECKED“ angegeben werden. Die zweite Statusinformation gibt an, an welchem Datum die letzte Änderung oder Überprüfung am Eintrag der Reaktion getätigt wurde. Die dritte Statusinformation gibt an, welche Referenz die Quelle der Daten der Reaktion bildet.
- COMMENT:** (optional) Nach diesem Schlüsselwort können Kommentare eingefügt werden. Das Schlüsselwort „COMMENT“ kann mehrmals pro Reaktion verwendet werden.

Die „Modellparameter“ sind alle Parameter der Reaktion, die gebraucht werden, um die Geschwindigkeitskoeffizienten k zu bilden. Die Notation orientiert sich am linearen Transformationsmodell (linTM) in Kapitel 3.1. Generell folgt den dreibuchstabigen Schlüsselwörtern der Modellparameter der Name oder die Namen der Parameter, die vom Benutzer beliebig gewählt werden können und der Identifikation der Parameter für den Nutzer dienen. Mehrere Parameter werden durch Kommata getrennt. Hinter den Namen kann durch ein Leerzeichen getrennt in eckigen Klammern eine Einheit für den Parameter angegeben werden. Die Potenz der Einheit wird direkt als Zahl nach der Einheit angegeben. Die verschiedenen Einheiten sollten mit Leerzeichen getrennt werden. Nach den Parameternamen folgt ein Gleichheitszeichen und die Werte für die jeweiligen Parameter werden in gleicher Reihenfolge angegeben, die ebenfalls durch Kommata getrennt werden. Zu einem Parameterset (z. B. Arrhenius-Parameter) gehören Basiswerte („BAS“) und τ -Werte („TAU“) die den entsprechenden Eingabewerten des LinTM entsprechen (vgl. Kapitel 3.1). Optional können dem Parameterset Hilfwerte („AUX“) und Parameterfunktionen („RES“), die Basiswerte und τ -Werte verknüpfen, hinzugefügt werden. Der Zusammenhang eines Parametersets wird durch eine gemeinsame Zahl hinter den dreibuchstabigen Schlüsselwörtern gekennzeichnet. Die Schlüsselwörter der „Modellparameter“ haben folgende Bedeutung:

- AUX:** (optional) Diese Werte sind Hilfwerte, die Eingabewerte der Ausgabefunktion der RES-Werte darstellen. So können AUX-Werte z. B. Temperaturen für die spezifischen Verschiebungen der Geschwindigkeitskoeffizienten der Variationsmethoden $k\beta$ oder Ekk sein (vgl. Kapitel 3.1).
- BAS:** Diese Werte sind Basiswerte des Verbrennungsmodells von denen die Verschiebungen mit den τ ausgehen (vgl. Kapitel 3.1). Beispiele von Basiswerten sind z. B. Arrhenius-Parameter oder Stoßeffizienzen.

-
- TAU: Diese Werte entsprechen den τ -Werten des linTM und sind die Eingabeparameter Verbrennungsmodells bzw. die Steuerwerte für numerische Methoden. Als Besonderheit dieser Werte werden zusätzlich zu den aktuellen Werten des jeweiligen τ die Grenzen des Parameters zum Basiswert in Klammern angegeben. So sind z. B. in Abbildung D.1 alle τ -Werte auf 0 gesetzt, so dass die Eingabeparameter alle unverändert zu den Basiswerten bleiben. Die Parametergrenzen werden als Differenzen zu einem Basiswert angegeben, dabei geben verschiedene Schlüsselwörter innerhalb der Klammer die Art der Differenz an. So bedeutet „dlg“ die logarithmische Differenz zur Basis 10. Weitere Schlüsselwörter sind: „dln“ die logarithmische Differenz zur Basis der Eulerschen Zahl; „drel“ die relative Differenz; „dabs“ die absolute Differenz.
- RES: (optional) Diese Werte definieren die Parameterfunktionen und deren Ausgabewerte, die Basiswerte und τ -Werte verknüpfen. So erfolgt die Angabe der Parameterfunktion durch Schlüsselwörter dieser Funktion hinter dem Gleichheitszeichen. Wird dieses Schlüsselwort „BAS“ weggelassen werden die Basiswerte direkt über die τ -Werte mit der dazugehörigen Differenz variiert. Folgende Schlüsselwörter für die Parameterfunktionen wurden implementiert: „direct“ entspricht der direkten Variation äquivalent zum Weglassen der Zeile mit dem Schlüsselwort „BAS“; „Arr_k3_Arr“ entspricht einer Variation mit der Methode *k3*, dabei müssen die drei Temperaturen, bei denen die *k*-Werte verschoben werden sollen (vgl. Kapitel 3.1), als Hilfwerte in einer Zeile mit dem Schlüsselwort „AUX“ angegeben werden. Im Beispiel der Abbildung D.1 werden z. B. die *k*-Werte bei den Temperaturen 250 K, 2400 K und 631 K variiert; „Arr_Ekk_Arr“ entspricht der Variationsmethode *Ekk*, für die ebenfalls zwei Temperaturen als Hilfwerte angegeben werden müssen.

Die Ausgabe der „Modellparameter“ der Reaktion für z. B. das Chemkin-Format wird über die „Ausgabedetails“ und deren Schlüsselwort „OUT“ definiert. Hinter dem Schlüsselwort „OUT“ folgen verschiedene Ausgabefunktion, mit denen den jeweiligen Parametersets der „Modellparameter“ die Bedeutung zugewiesen wird. Die Verknüpfung erfolgt über die Angabe der Ausgabewerte der Parameterfunktion „RES“ in Klammern hinter der Ausgabefunktion (vgl. Abbildungen D.1 bis D.3). Benötigt die Ausgabefunktion mehrere Parameterfunktionen als Funktionsargumente, werden diese mit Kommata getrennt. Dabei wurden

verschiedene Ausgabefunktionen implementiert:

Arrhenius:	Ausgabewerte entsprechen erweiterten Arrhenius-Parametern in der Reihenfolge A , b und E_A (Funktionsargumente: 1 Parameterset).
Arrhenius_fall_off:	Ausgabewerte entsprechen erweiterten Arrhenius-Parametern einer Reaktion mit Fall-off-Bereich in der Reihenfolge A_{high} , b_{high} und $E_{A,\text{high}}$ sowie A_{low} , b_{low} und $E_{A,\text{low}}$ (Funktionsargumente: 2 Parametersets).
Arrhenius_chem_activated:	Ausgabewerte entsprechen erweiterten Arrhenius-Parametern einer chemisch aktivierten, bimolekularen Reaktion in der Reihenfolge A_{low} , b_{low} und $E_{A,\text{low}}$ sowie A_{high} , b_{high} und $E_{A,\text{high}}$ (Funktionsargumente: 2 Parametersets).
Troe:	Ausgabewerte entsprechen den Troe-Koeffizienten in der Reihenfolge α^* , T^{***} , T^* und T^{**} (Funktionsargumente: 1 Parameterset).
collision_efficiencies:	Ausgabewerte entsprechen Stoßeffizienzen (Funktionsargumente: 1 Parameterset).
reaction_heading:	Ausgabeinformation zur Angabe, dass eine weitere Reaktion wie z. B. eine Duplikatreaktion durch ein Parameterset dieses Eintrags abgebildet wird. Dabei können z. B. Duplikatreaktionen optional in einen Reaktionseintrag zusammengefasst werden (keine Funktionsargumente).
duplicate:	Kennzeichnung einer Duplikatreaktion (keine Funktionsargumente).

Mit diesen Information sollen beispielhaft die Reaktionseinträge in den Abbildungen D.1 bis D.3 erläutert werden. Abbildung D.1 stellt eine einfache bimolekulare Reaktion dar, die mit Informationen aus Baulch *et al.* [17] ergänzt wurde. Die Reaktion hat ein Parameterset von Arrhenius-Parametern und wird an den Temperaturen 250 K, 2400 K und 631 K mit der Variationsmethode k_3 („Arr_k3_Arr“) variiert. $\Delta \lg(k_{r,+}(T_{r,m}))$ beträgt dabei jeweils 0,15. Abbildung D.2 ist ebenfalls eine einfache bimolekulare Reaktion, die über 2 Duplikatreaktionen wiedergegeben wird. Dabei sind beide Parametersets Arrhenius-Parameter. Der Unterschied zur Reaktion in Abbildung D.1 sind die angepassten „Ausgabedetails“ für Duplikatreaktionen. In Abbildung D.3 ist eine Reaktion mit Fall-off-Bereich dargestellt. Dabei sind

```

REACTION: OH+OH<=>O+H2O
STATUS: CHECKED;jun 26th 2015;Baulch et al. 2005
COMMENT: dErel_max is 0.75
AUX1: T1 [K], T2 [K], T3 [K] = 250.0, 2400.0, 631.1897
BAS1: A [cm3 mol-1 s-1], b, E [cal mol-1] = 33480.0, 2.42, -1926.301175
TAU1: dk1, dk2, dk3 = 0.0 (dlg = 0.15), 0.0 (dlg = 0.15), 0.0 (dlg = 0.15)
RES1: A [cm3 mol-1 s-1], b, E [cal mol-1] = Arr_k3_Arr
OUT: Arrhenius(RES1)

```

Abbildung D.1: Beispiel der Schreibweise im to-Format für Reaktionsmechanismen für eine einfache bimolekulare Reaktion

```

REACTION: O+H2<=>H+OH
STATUS: CHECKED;feb 13th 2014;Baulch et al. 2005
AUX1: T1 [K], T2 [K], T3 [K] = 298.0, 3300.0, 787.7
BAS1: A [cm3 mol-1 s-1], b, E [cal mol-1] = 3.828e+12, 0.0, 7943.51
TAU1: dk1, dk2, dk3 = 0.0 (dlg = 0.2), 0.0 (dlg = 0.2), 0.0 (dlg = 0.2)
RES1: A [cm3 mol-1 s-1], b, E [cal mol-1] = Arr_k3_Arr
AUX2: T1 [K], T2 [K], T3 [K] = 298.0, 3300.0, 787.7
BAS2: A [cm3 mol-1 s-1], b, E [cal mol-1] = 8.792+14, 0.0, 19163.718
TAU2: dk1, dk2, dk3 = 0.0 (dlg = 0.2), 0.0 (dlg = 0.2), 0.0 (dlg = 0.2)
RES2: A [cm3 mol-1 s-1], b, E [cal mol-1] = Arr_k3_Arr
OUT: Arrhenius(RES1)
OUT: duplicate()
OUT: reaction_heading()
OUT: Arrhenius(RES2)
OUT: duplicate()

```

Abbildung D.2: Beispiel der Schreibweise im to-Format für Reaktionsmechanismen für eine bimolekulare Duplikatreaktion

die ersten beiden Parametersets Arrhenius-Parameter, die jeweils mit der Variationsmethode *Ekk* („Arr_Ekk_Arr“) variiert werden. Parameterset 1 sind dabei die Arrhenius-Parameter des Hochdruckbereichs und Parameterset 2 sind die Arrhenius-Parameter des Niederdruckbereichs. Parameterset 3 sind die Troe-Koeffizienten und Parameterset 4 die Stoßeffizienzen. Da bei beiden Parametersets keine „RES“-Werte angegeben werden, werden hier die „BAS“-Werte direkt (ohne Zwischenfunktion) über die „TAU“-Werte variiert.

```
REACTION: H+O2(+M)<=>HO2(+M)
STATUS: CHECKED;mar 04th 2016;Keromnes et al. 2013
COMMENT: TAU-values from Baulch et al. 2005
AUX1: T1 [K], T2 [K] = 250.0, 1500.0
BAS1: Ai [cm3 mol-1 s-1], bi, Ei [cal/mol] = 4.65e+12, 0.44, 0.0
TAU1: dEi, dki1, dki2 = 0.0 (drel = 0.0), 0.0 (dlg = 0.5), 0.0 (dlg = 0.5)
RES1: Ai [cm3 mol-1 s-1], bi, Ei [cal/mol] = Arr_Ekk_Arr
AUX2: T1 [K], T2 [K] = 250.0, 2000.0
BAS2: A0 [cm6 mol-2 s-1], b0, E0 [cal/mol] = 1.737e+19, -1.23, 0.0
TAU2: dE0, dk01, dk02 = 0.0 (drel = 0.0), 0.0 (dlg = 0.1), 0.0 (dlg = 0.2)
RES2: A0 [cm6 mol-2 s-1], b0, E0 [cal/mol] = Arr_Ekk_Arr
BAS3: alpha, T*** [K], T* [K] = 0.67, 1-30, 1e+30
TAU3: dalpha, dT***, dT* = 0.0 (drel = 0.0), 0.0 (drel = 0.0), 0.0 (drel = 0.0)
BAS4: H2, Ar, H2O = 1.4837, 0.5396, 12.034
TAU4: dH2, dAr, dH2O = 0.0 (drel = 0.0), 0.0 (dlg = 0.0), 0.0 (dlg = 0.0)
OUT: Arrhenius_fall_off(RES1,RES2)
OUT: Troe(RES3)
OUT: collision_efficiencies(RES4)
```

Abbildung D.3: Beispiel der Schreibweise im to-Format für Reaktionsmechanismen für eine Reaktion mit Fall-off-Bereich

E Vergleich verschiedener Verteilungen

In Abbildung E.1 werden die Verteilungsdichtefunktionen f_D einer stetigen Verteilung eines Parameters τ zwischen -1 und +1 und einer Normalverteilung mit einer Standardabweichung von 0,5 verglichen. Die Standardabweichung einer stetigen Gleichverteilung zwischen den Werten τ_{\min} und τ_{\max} ist gegeben mit [62]:

$$\sigma_\tau = \frac{\tau_{\max} - \tau_{\min}}{2\sqrt{3}} \quad (\text{E.1})$$

Folglich beträgt die Standardabweichung der hier betrachteten stetigen Gleichverteilung 0,58 und ist größer als die Standardabweichung der hier betrachteten Normalverteilung.

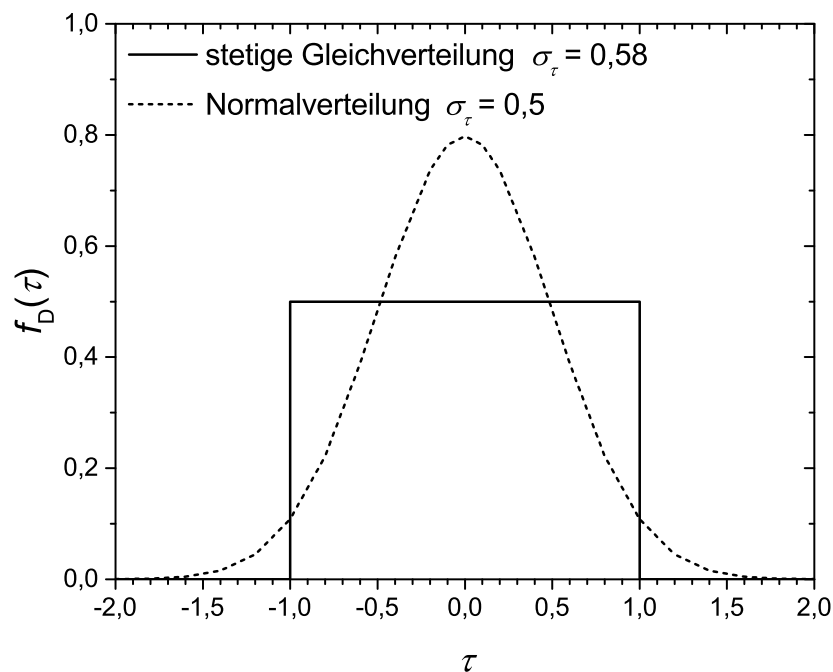


Abbildung E.1: Vergleich einer stetigen Gleichverteilung zwischen $\tau = 1$ und $\tau = -1$ mit einer Normalverteilung mit $\sigma_\tau = 0,5$

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Torsten Methling
Geburtsdatum	19. Januar 1986
Geburtsort	Rostock
Staatsangehörigkeit	Deutsch

Ausbildung

2005–2011	Technische Universität München <i>Diplom Luft- und Raumfahrt</i>
2009	Kungliga Tekniska högskolan Stockholm <i>Austauschstudium</i>
1996–2004	Gymnasium CJD Rostock <i>Abitur</i>

Berufliche Tätigkeit

2011–2017	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e. V. (DLR), Institut für Verbrennungstechnik, Stuttgart <i>Wissenschaftlicher Mitarbeiter</i>
2010–2011	MTU Aero Enginges, München <i>Praktikum und Diplomarbeit</i>
2008–2009	MTU Aero Enginges, München <i>Studienarbeit</i>