

# Von Elementarreaktionen zum technischen Verbrennungssystem

Robert Schießl, Ulrich Maas, Institut für Technische Thermodynamik, Universität Karlsruhe

## 25

### EINFÜHRUNG

Die Verbrennung repräsentiert wie kaum eine andere Technologie den Nutzen und zugleich die Gefahren, die sich der Mensch mit einer hoch technologisierten Welt geschaffen hat. Während sie durch ihre mannigfachen Nutzenwendungen in Verkehr, Transport und Energieversorgung zu einer Grundlage unserer Kultur geworden ist, sind ihre Nebeneffekte wie die Schädigung der Biosphäre durch Luftschadstoffe heute deutlich spürbar. Ist eine Nutzung der Verbrennung ohne ihre negativen Auswirkungen möglich, und wie lässt sie sich in großem Maßstab realisieren? Während die Beziehung des Menschen zur Verbrennung über eine Million Jahre lang ausschließlich in ihrer *Nutzung* bestand, ist im letzten Jahrhundert ihre systematische *Erforschung* als entscheidender Aspekt hinzugekommen. Diese ist das Arbeitsgebiet des Instituts für Technische Thermodynamik.

### PHYSIKALISCH-CHEMISCHE GRUNDLAGEN

Verbrennung ist eine typischerweise unter starker Wärmeentwicklung ablaufende chemische Reaktion, bei der Kraftstoff und Oxidator in Produkte umgewandelt werden. Ein „prominentes“ Beispiel für eine solche Reaktion stellt die Oxidation von Methan (CH<sub>4</sub>) dar:



Bei der Reaktion wird chemische Energie in thermische Energie umgewandelt, so dass das Abgas (bei gleicher Gesamtenergie) eine viel höhere Temperatur aufweist als die Ausgangsstoffe. Die resultierende hohe Temperaturdifferenz zur Umgebung kann genutzt werden, um technisch wichtige Prozesse ablaufen zu lassen.

Diese stark vereinfachte Darstellung der Verbrennung zeigt schon einige sehr wesentliche Aspekte auf: Es wird ein Brennstoff benötigt (hier repräsentiert durch CH<sub>4</sub>), also eine Substanz, die viel Energie in ihren Molekülen speichert. Solche

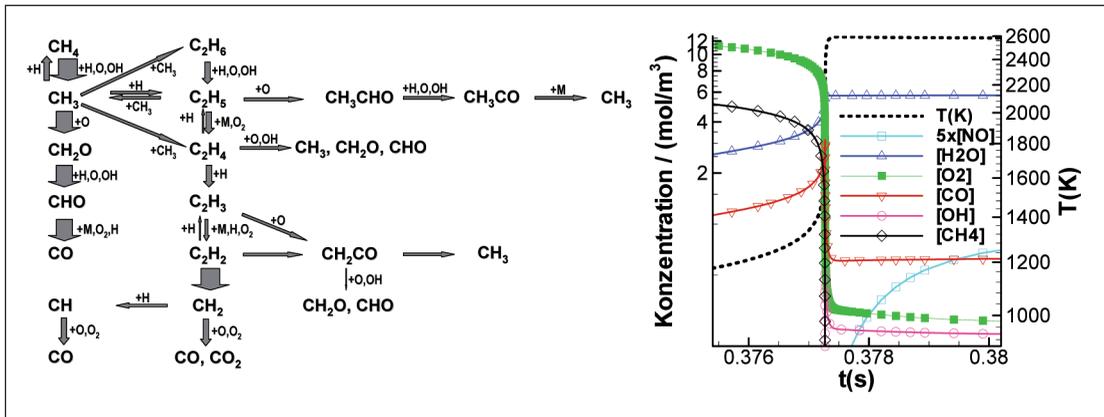
Stoffe sind, wie an den Kraftstoffpreisen deutlich spürbar wird, nicht in beliebiger Menge verfügbar. Ebenso wird Sauerstoff verbraucht, der zwar in der Luft „umsonst“ verfügbar, aber prinzipiell ebenso begrenzt und als Lebensgrundlage enorm kostbar ist. Neben der erwünschten Wärme entstehen auch „Abfallprodukte“ (Edukte, Abgas) die meist nutzlos und bisweilen schädlich sind, wie hier das Treibhausgas CO<sub>2</sub>.

Interessanterweise läuft in der Natur ein Prozess ab, der in gewisser Weise die Umkehrung der obigen Verbrennungsreaktion darstellt, nämlich die Photosynthese der Pflanzen: Aus CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O werden unter Nutzung von Sonnenlicht wieder sehr energiehaltige Stoffe, die als Brennstoffe genutzt werden können, aufgebaut. Im Prinzip können die beiden Prozesse „Verbrennung“ und „Photosynthese“ also einen geschlossenen Kreislauf bilden, auf dessen Grundlage eine dauerhafte, ökologisch verträgliche und ökonomisch sinnvolle Nutzung der Verbrennung denkbar ist.

Leider ist dieses einfache Modell aber bei weitem zu ungenau. Eines der größten Probleme der Verbrennung etwa, nämlich die Bildung von Schadstoffen wie Kohlenmonoxid (CO) und den bei Verbrennung mit Luft anfallenden Stickoxiden wie NO und NO<sub>2</sub> tritt in dieser Beschreibung überhaupt nicht auf, ebenso wenig wie die Bildung von Ruß und die bekannten Probleme der unvollständigen Verbrennung mit ihrer Emission unverbrannter Kohlenwasserstoffe. Ein Schlüssel zum Verständnis dieser Probleme liegt in der detaillierten Behandlung der chemischen Reaktionen bei einem Verbrennungsprozess.

### CHEMISCHE ELEMENTARKINETIK – EIN ENTSCHEIDENDES DETAIL

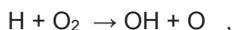
Die oben angeführte Methan-Verbrennung läuft in Wirklichkeit nicht in einem Schritt ab, sondern als Abfolge vieler hundert Elementarreaktionen, an denen eine Vielzahl (typischerweise einige hundert oder tausend) chemischer Spezies beteiligt ist. Ein



**Abbildung 1** Links: Kleiner Ausschnitt aus dem Reaktionsfluss-Schema bei der Verbrennung von Methan. Die Dicke der Pfeile repräsentiert den Anteil eines Reaktionsschritts am gesamten Verbrauch bzw. Bildung eines Stoffes. Rechts: Numerisch berechnetes räumlich homogenes Methan-Luft-Gemisch bei einem Druck von 7 bar und einer Anfangstemperatur von 900 K, dargestellt als zeitliche Entwicklung der Konzentrationen verschiedener Spezies und der Temperatur. Man beachte die logarithmische Skala auf den Ordinaten.

kleiner Ausschnitt aus dem Reaktionsschema für Methan/Luft ist in Abbildung 1 links gezeigt: Ausgehend vom Kraftstoff Methan entstehen in vielen Elementarreaktionen zahlreiche chemische Spezies, die wiederum untereinander reagieren können. Die Hauptprodukte der Verbrennung,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  (letzteres ist im Schema nicht gezeigt), stehen unten in dieser Kette.

Als entscheidendes Detail ist aus Abbildung 1 ersichtlich, dass vor allem chemische Spezies wie OH, H und O sehr oft in der Reaktionskette auftreten und daher eine wichtige Rolle spielen. Diese Stoffe sind Radikale, also Moleküle mit ungepaarten Elektronen, die deshalb sehr reaktiv sind. Gerade diese für den Reaktionsablauf eminent wichtigen Stoffe sind bei der Verbrennung meist nur in verschwindend geringen Konzentrationen vorhanden. Analysen des Reaktionsschemas zeigen, dass vor allem Schritte wie



bei denen aus einem Radikal und einem „stabilen“ Molekül zwei Radikale gebildet werden, für den weiteren Fortschritt der Verbrennungsreaktionen sehr wichtig sind.

Ein Ansatz zur Beschreibung der Verbrennung ist, sie als Abfolge chemischer Reaktionen in einem räumlich homogenen System zu betrachten. Mathematisch wird dieses Modell des homogenen chemischen Reaktors durch ein System von gewöhnlichen Differentialgleichungen beschrieben, das die zeitliche Rate der Bildung oder des Verbrauchs jeder einzelnen chemischen Spezies beschreibt. Da die zahlreichen chemischen Spezies in vielfacher Weise miteinander reagieren (Abbildung 1, links), hängt die Bildungs- oder Verbrauchsgeschwindigkeit einer Spezies in sehr komplizierter Weise von den Konzentrationen aller Spezies ab. Daher müssen die Gleichungen gewöhnlich durch numerische Verfahren auf Computern gelöst werden.

In Abbildung 1 rechts ist beispielhaft die berechnete zeitliche Entwicklung der Temperatur und der Konzentrationen einiger chemischer Spezies bei der Zündung einer Methan/Luft-Mischung gezeigt. Das Auftreten zweier „prominenter“ Schadstoffe, CO und NO wird in der Simulation richtig vorhergesagt. Es wird auch richtig wiedergegeben, dass bei der Reaktion nicht der ganze Sauerstoff verbraucht wird. Schließlich findet die Umwandlung von Edukten zu Produkten nicht instantan statt, sondern benötigt eine gewisse Zeit, die in der Rea-

lität als sogenannte Zündverzugszeit tatsächlich beobachtet wird. Am Ende befindet sich das Gasgemisch im chemischen Gleichgewicht (Abgas), das keineswegs nur  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  als Produkte aufweist, sondern eben auch Stoffe wie  $\text{CO}$  und  $\text{NO}$ . Man beachte auch, dass  $\text{OH}$  nur in sehr geringen Konzentrationen auftritt, aber dennoch eine Schlüsselspezies für den Reaktionsablauf ist. Man bemerkt auch, dass die zeitliche Änderung der Profile meist recht gering ist, mit Ausnahme des Zeitpunkts um etwa  $0.3773 \text{ s}$ , wo sich alle Größen fast sprunghaft ändern. Dieses Verhalten ist ebenfalls ein wichtiges Charakteristikum vieler Zünd- und Verbrennungsprozesse.

Die Modellierung der Verbrennung als *homogenes Reaktionssystem*, dessen Verhalten ausschließlich von chemischen Reaktionen bestimmt wird, liefert also bereits wichtige Informationen. Eine genauere Analyse zeigt jedoch, dass die Berücksichtigung der chemischen Kinetik alleine noch nicht für ein vollständiges Bild der Verbrennung ausreicht. Dies liegt an der örtlichen Inhomogenität der meisten in der Natur und Technik auftretenden Verbrennungsprozesse, die stark dissipative Prozesse (Wärmeleitung, Diffusion) bewirkt. Für eine

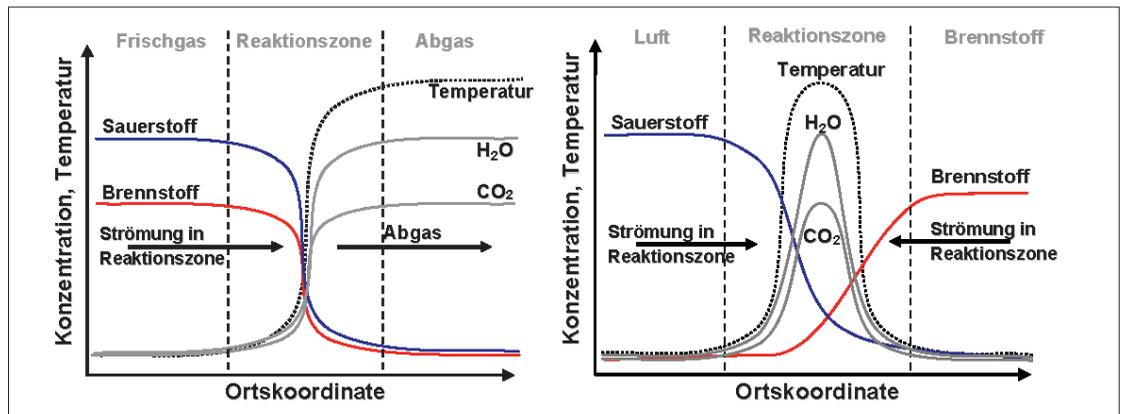
vollständige Beschreibung fehlt daher noch die Wechselwirkung zwischen chemischen Reaktionen und physikalischen Prozessen durch Transportphänomene.

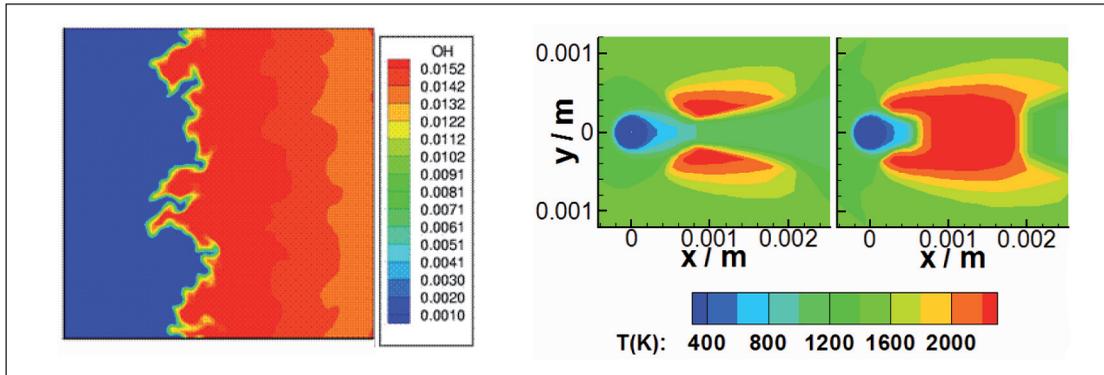
#### DAS DETAILLIERTE BILD: WECHSELWIRKUNG CHEMISCHER UND PHYSIKALISCHER PROZESSE

Als einfaches Modell eines Verbrennungsprozesses, das sowohl chemische Kinetik als auch Transportprozesse berücksichtigt, kann eine laminaire, stationäre, eindimensionale Flamme herangezogen werden.

Solche stationären Flammen sind schematisch in Abbildung 2 gezeigt. Im Falle einer Vormischflamme strömen die Ausgangsstoffe in ein Gebiet, in dem sich verbranntes Abgas mit hoher Temperatur befindet. Bei Kontakt mit diesem Gebiet beginnen, wie oben beschrieben, die zur Zündung und Verbrennung führenden chemischen Reaktionen. Bezogen auf das anströmende Gasgemisch stellt die Flamme also eine Reaktionsfront dar, die in das unverbrannte Gebiet durch Transportprozesse

**Abbildung 2** Schema einer flammenartigen Verbrennung. Links – vorgemischter Fall: Brennstoff und Oxidator sind vollständig gemischt, bevor die Reaktion einsetzt. Rechts – nicht vorgemischter Fall: Brennstoff und Oxidator werden in der Reaktionszone gemischt, Mischung und Reaktion finden simultan statt.





**Abbildung 3** Links: Resultat einer direkten numerischen Simulation (DNS) der zeitlichen Entwicklung einer turbulenten Wasserstoff/Luft-Flamme. Das in Falschfarbendarstellung gezeigte Konzentrationsfeld der Spezies OH hat eine Abmessung von  $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ . Die Simulation gibt realistisch wieder, wie die Turbulenz die Flamme auffaltet. Rechtes Bildpaar: Zeitliche Sequenz (simuliert) des Temperaturfelds bei der Zündung eines Methanoltröpfchens in einem heißen Luftstrom, der von links nach rechts führt. Das linke Bild zeigt das Temperaturfeld unmittelbar nach Zündung, die stromabwärts des Tröpfchens stattfindet. Danach wandert die Flammenfront zum Tröpfchen hin (rechtes Bild, 0,12 ms später).

hineinwandert. Bei nicht vorgemischten Flammen strömen Brennstoff und Oxidator getrennt in das verbrannte Gebiet; die Reaktion erfolgt in diesem Fall simultan mit der Mischung von Brennstoff und Oxidator. Die Reaktion findet in beiden Fällen nicht „autonom“, sondern unter dem wesentlichen Einfluss physikalischer Prozesse wie der kontinuierlichen Anströmung der Reaktionszone durch Frischgas, sowie durch Wärmeleitung und Diffusion chemischer Spezies zwischen den verschiedenen Zonen statt.

Durch diese physikalischen Prozesse wird eine explizite Ortsabhängigkeit in die mathematische Beschreibung der Verbrennung eingebracht. Die der Verbrennung zugrundeliegenden physikalisch-chemischen Gleichungen bilden daher nicht mehr ein gewöhnliches Differentialgleichungssystem, sondern ein sehr großes und schwer zu lösendes System partieller Differentialgleichungen. Die Lösung dieser Gleichungen liefert das komplette Verhalten eines Verbrennungssystems für vorgegebene Bedingungen, einschließlich der Schadstoffbildung, auch für in der Technik wichtige Prozesse.

Diese Art der Berechnung ist also anzustreben, und in der Tat werden solche sogenannten Direkten

Numerischen Simulationen (DNS<sup>1</sup>) von Verbrennungsprozessen durchgeführt. In Abbildung 3 ist links das Resultat der DNS einer turbulenten Wasserstoff/Luft-Flamme gezeigt, und zwar anhand der örtlichen Verteilung des OH-Radikals (siehe Abschnitt „chemische Elementarkinetik“). Links der Flamme befindet sich unverbranntes Wasserstoff/Luft-Gemisch, rechts davon das verbrannte Abgas; die Reaktionszone wird durch den Anstieg des OH-Radikals markiert. Da bei dieser Rechnung die physikalischen und chemischen Gleichungen in allen Details und mit voller örtlicher und zeitlicher Auflösung gelöst wurden, gibt die Simulation ein sehr realistisches Bild der Verbrennung wieder. Sie zeigt beispielsweise die typische Auffaltung der Flamme durch das turbulente Strömungsfeld und das Auftreten des OH-Radikals in der verbrannten Zone (Abgas) rechts von der Flammenfront. Die Wechselwirkung physikalischer und chemischer Prozesse, die im Falle der turbulenten Verbrennung besonders komplex ist, wird in der DNS vollständig berücksichtigt, was im Prinzip zu quantitativ exakten Resultaten führt.

<sup>1</sup> Die Abkürzung „DNS“ für Direkte Numerische Simulation ist in der Verbrennung und Strömungsmechanik weit verbreitet, trotz der offensichtlichen Verwechslungsgefahr mit der gleichlautenden Abkürzung für Desoxyribonukleinsäure.

Solche sehr detaillierten Simulationen eignen sich, um grundlegende Phänomene der Verbrennung zu studieren und um Modelle für eine vereinfachte Beschreibung zu validieren. Sie werden oft dann eingesetzt, wenn es schwierig oder unmöglich ist, die gewünschten Informationen aus Experimenten zu erhalten. Von besonderem Interesse ist hierbei die technisch sehr wichtige Verbrennung in mehrphasigen Systemen, wo flüssiger Kraftstoff in Form von Tröpfchen in heißer Luft verdampft und dann zündet und verbrennt. Detaillierte Simulations-Studien solcher Konfigurationen, wie in Abbildung 3 rechts für ein laminar von heißer Luft umströmtes Kraftstofftröpfchen gezeigt, sind wichtige Hilfsmittel bei der Entwicklung besserer Brennverfahren, zum Beispiel für Dieselmotoren und Turbinen.

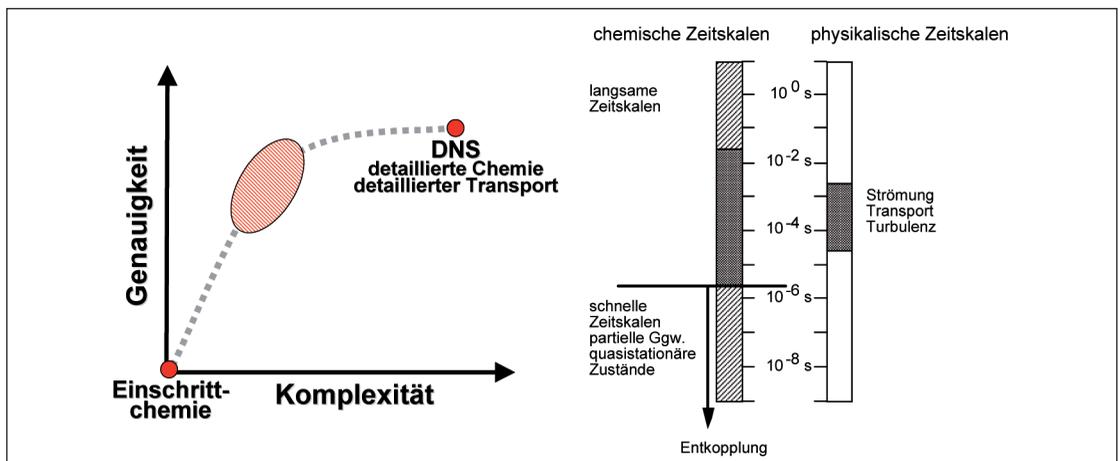
Leider stößt die Durchführung solcher DNS als Hilfsmittel zur Entwicklung realer technischer Systeme auf sehr enge praktische und methodische ~~Grenzen~~. Das Problem ist zum einen der immense Rechenzeitbedarf, durch den selbst bei dem rasanten Anstieg der Rechengeschwindigkeit und -kapazität noch für viele Jahre eine vollständige Berechnung technisch relevanter Systeme (wie

z.B. Kolbenmotoren, Gasturbinen oder Feuerungen in Kraftwerken) vollkommen unpraktikabel wird. Für die in Abbildung 3 links gezeigte *zweidimensionale* Berechnung einer turbulenten Flamme (auf einem Gebiet von  $1\text{cm}^2$ ) werden beispielsweise mehrere Tage Rechenzeit benötigt; für technisch relevante Systeme würden DNS viele Monate oder sogar Jahre dauern. Selbst wenn das Rechenzeitproblem gelöst werden könnte, wären DNS zur Modellierung technischer Verbrennungssysteme kaum geeignet, da die entstehende riesige Menge an Detailinformation nur sehr schwer handhabbar ist. Es ist daher unverzichtbar, nach Möglichkeiten für eine vereinfachte – aber dennoch hinreichend genaue – Beschreibung der Verbrennung zu suchen.

#### HIERARCHISCHE MODELLIERUNGSKONZEPTE

Um die oben angesprochenen Probleme der DNS zu lösen, müssen Modellannahmen für die chemische Reaktion, das turbulente Strömungsfeld und die Mehrphasenprozesse gemacht werden. Leider übervereinfachen die heute üblicherweise in kommerziellen Simulationsprogrammen verwende-

**Abbildung 4** Links: Darstellung der in Simulationen von Verbrennungsprozessen erreichbaren Genauigkeit als Funktion der Komplexität des zugrundeliegenden Modells. Die Komplexität braucht nicht sehr weit gesteigert werden, um der maximalen Genauigkeit (DNS) sehr nahe zu kommen. Die gegenwärtige Entwicklung neuer vereinfachter Modelle spielt sich etwa innerhalb der schraffierten Ellipse ab. Rechts: Typische Zeitskalen von Verbrennungsprozessen.



ten Modelle meist die komplexen Prozesse, zum Beispiel bei der Wechselwirkung von chemischer Reaktion mit der Turbulenz. Jede Verringerung der Komplexität der Modellierung geht mit einem gewissen Verlust an Genauigkeit einher, wie in Abbildung 4 links schematisch dargestellt ist.

Ziel ist es, eine große Modellreduktion bei einem minimalen Verlust an Genauigkeit zu erreichen. Es stellt sich daher Frage, ob die Information aus detaillierten Simulationen nicht zur Verbesserung der Modellannahmen verwendet werden kann. Im Folgenden wird gezeigt, wie eine hierarchische Vorgehensweise zur Lösung dieser Problematik eingesetzt werden kann. So lassen sich aus Detailexperimenten und detaillierten Simulationen reduzierte Modelle ableiten, die dann als Submodelle bei der Beschreibung technischer Verbrennungssysteme eingesetzt werden können. Auf diese Weise gehen Informationen über die Prozesse auf den kleinsten Zeit- und Längenskalen in die globalen Modelle ein.

## REDUKTION DER CHEMISCHEN KINETIK

Bei der Simulation technischer Verbrennungsprozesse werden aus Rechenzeitgründen üblicherweise reduzierte Reaktionsmechanismen verwendet. Solche reduzierten Reaktionsmechanismen beschreiben die chemische Kinetik in Abhängigkeit von wenigen so genannten Reaktionsfortschrittsvariablen, wobei konsequent die Tatsache ausgenutzt wird, dass schnelle chemische Prozesse zu Korrelationen der Spezieskonzentrationen im Zustandsraum führen.

Der Grund hierfür sind die stark unterschiedlichen Zeitskalen im Reaktionssystem. Während die chemischen Prozesse Zeitskalen im Bereich von ca. 10 Größenordnungen umfassen, ist der Bereich der physikalischen Zeitskalen (Zeitskalen von Turbulenz und molekularem Transport) sehr viel kleiner (siehe Abbildung 4 rechts). Betrachtet man die Dynamik der chemischen Reaktion, so stellt man fest, dass schnelle chemische Prozesse zu einer Relaxation der thermokinetischen Zustände auf nied-

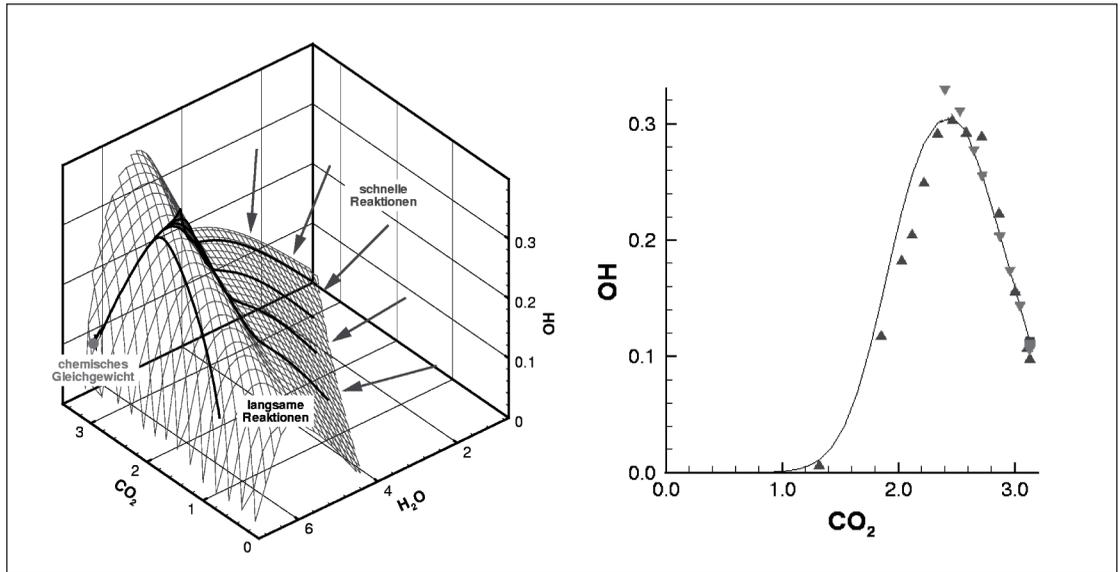
rigdimensionale Mannigfaltigkeiten führen. Dies ist in Abbildung 5 dargestellt. Es sind verschiedene Trajektorien der chemischen Kinetik für verschiedene Anfangsbedingungen gezeichnet, die nach sehr kurzer Zeit auf eine zweidimensionale Fläche relaxieren, danach auf eine eindimensionale Kurve und schließlich auf den Gleichgewichtspunkt.

Eines der am Institut für Technische Thermodynamik verwendeten Verfahren zur Identifikation der niedrigdimensionalen Mannigfaltigkeiten und damit zur automatischen Reduktion von Reaktionsmechanismen ist die Methode der intrinsischen niedrigdimensionalen Mannigfaltigkeiten („intrinsic low-dimensional manifolds, ILDM), das in Abbildung 5 schematisch dargestellt ist.

Dieses Verfahren identifiziert schnelle chemische Prozesse, die zu lokalen quasistationären Zuständen führen und entkoppelt diese, so dass sich das System der Spezieserhaltungsgleichungen auf eine sehr kleine Anzahl von Reaktionsfortschrittsvariablen reduzieren lässt. Mittels des ILDM-Verfahrens lassen sich selbst sehr komplexe chemische Reaktionssysteme durch eine geringe Anzahl von Erhaltungsgleichungen beschreiben. Für die Verbrennung z.B. von Dodekan, bei der etwa 1000 chemische Spezies am Reaktionsgeschehen beteiligt sind, erlaubt im Hochtemperaturbereich bereits ein reduziertes System mit 2 bis 3 Fortschrittsvariablen eine hinreichend genaue Beschreibung des Reaktionsprozesses.

## REDUZIERTE BESCHREIBUNG DER CHEMIE-TURBULENZ-WECHSELWIRKUNG

Turbulente Flammen sind durch ein breites Spektrum von Zeit-, Längen- und Geschwindigkeitsskalen charakterisiert. Eine direkte Lösung der Erhaltungsgleichungen für Impuls, Energie, Masse und Teilchenmassen ist prinzipiell möglich, jedoch, wie oben dargelegt, vollkommen unpraktikabel. Zusätzlich bewirkt die große parametrische Sensitivität turbulenter Prozesse, dass für praktisch relevante Größen, wie z.B. die mittlere Temperatur und



**Abbildung 5** Links: Reduktion großer Reaktionsmechanismen mittels der ILDM-Methode, gezeigt am Beispiel der Verbrennung einer Methan/Luft-Mischung. Schnelle chemische Prozesse werden identifiziert und als quasistationär betrachtet. Eine Verifikation der reduzierten Berechnung ist durch Vergleich mit einer detaillierten Berechnung möglich. Rechts: Kurve: detaillierter Mechanismus, Symbole: reduzierter Mechanismus mit drei Reaktionsfortschrittsvariablen. Gezeigt ist jeweils das Verhältnis der Stoffmenge der Spezies zur Gesamtmasse in mol/kg.

die mittlere Schadstoffkonzentration, eine Mittelung über viele solcher direkten numerischen Simulationen nötig wäre. Zu völlig falschen Ergebnissen führt jedoch wegen der starken Nichtlinearität der chemischen Kinetik eine naive Berechnung der mittleren chemischen Quellterme aus den Mittelwerten von Temperatur und Spezieskonzentrationen. Aus diesem Grund verwendet man zur Simulation technischer Verbrennungssysteme statistische Modelle, die auf einer Betrachtung der Verbundwahrscheinlichkeitsdichtefunktion („probability density function“, PDF) für Geschwindigkeiten und Skalare beruhen. Die Bestimmung der (orts- und zeitabhängigen) PDF gestaltet sich jedoch sehr schwierig. Am Institut für Technische Thermodynamik wird eine sehr genaue, aber auch sehr aufwändige Methode zur Bestimmung der PDF verwendet, die auf der Lösung einer Transportgleichung beruht. Bei diesem Verfahren wird die chemische Kinetik exakt behandelt. Die turbulenten Mischungsprozesse müssen hier jedoch modelliert werden. Neben dem

Problem der Modellierung der molekularen Transportprozesse erschwert insbesondere die hohe Dimensionalität der Transportgleichung ihre Lösung, da jede chemische Spezies neben den Geschwindigkeitskomponenten als unabhängige Variable in die Transportgleichung geht. Deshalb werden üblicherweise Monte-Carlo-Verfahren zur Lösung eingesetzt.

#### REDUZIERTER BESCHREIBUNG VON MEHRPHASENPROZESSEN

Viele technische Verbrennungsprozesse nutzen flüssige Brennstoffe (z. B. Dieselmotoren). Dies erschwert die mathematische Modellierung zusätzlich, da Mehrphasenprozesse vorliegen. Die Komplexität hängt dann entscheidend von den Eigenschaften des Kraftstoffsprays ab. Eine statistische Formulierung erhält man durch Betrachtung der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion für das Spray,

d.h. für die disperse Phase. Analog zur PDF-Transportgleichung für die Gasphase lässt sich die zugrunde liegende Spraygleichung durch Monte-Carlo-Verfahren lösen. Schwer zu bestimmen sind jedoch die Austauschterme zwischen disperser Flüssigkeitsphase und Gasphase, die durch die Verdunstungsgeschwindigkeit, die Feinstruktur der Reaktionszone um die Flamme und gegebenenfalls sogar durch Prozesse im Tropfen (Konvektion, Wärmeleitung) beeinflusst werden. Auch hier erlauben detaillierte Simulationen einen genauen Einblick in die Koppelung der Strömungs- Transport- und Reaktionsprozesse (siehe oben).

#### KOPPELUNG DER TEILMODELLE

In den vorangehenden Abschnitten wurde am Beispiel der chemischen Kinetik, der Tropfenverbrennung und der Turbulenz-Chemie-Wechselwirkung beschrieben, wie aus Detailmodellen und Detailsimulationen reduzierte Modelle für die chemische Kinetik und die Chemie-Turbulenz-Wechselwirkung abgeleitet werden können. Zur Simulation technischer Verbrennungsprozesse müssen diese Teilmodelle zu einem Gesamtmodell gekoppelt werden, das eine effiziente Simulation des Gesamtprozesses erlaubt. Dies ist in Abbildung 6 schematisch dargestellt.

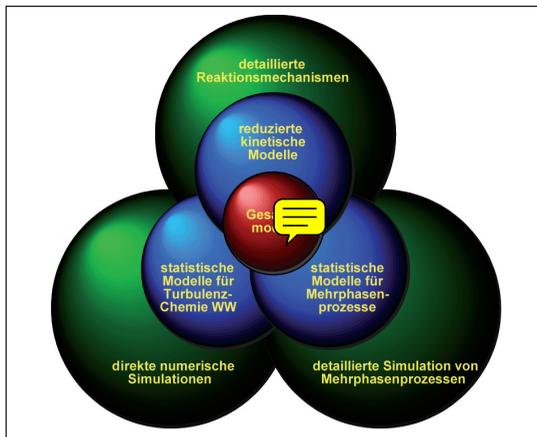


Abbildung 6 Schematische Darstellung der hierarchischen Modellierungsstrategie

#### EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNG VON VERBRENNUNGSPROZESSEN

Obwohl numerische Simulationen immer genauer, vorhersagekräftiger und durch die stetig ansteigende Rechnerleistung auch immer praktikabler werden, bleibt eine empirische Untersuchung von Verbrennungsprozessen unverzichtbar. Experimente werden durchgeführt, um die Vorhersagen der Rechenmodelle zu überprüfen, um Informationen über unbekannte Größen in den Rechenmodellen zu erhalten, oder nicht zuletzt um grundlegend neue Phänomene zu finden. Die Anwendungen reichen von der Bestimmung thermodynamischer Größen über die Messung von Zündverzugszeiten in Kraftstoff/Luft-Gemischen bis zur laserdiagnostischen Untersuchung der Verbrennung in Motoren und in turbulenten Flammen.

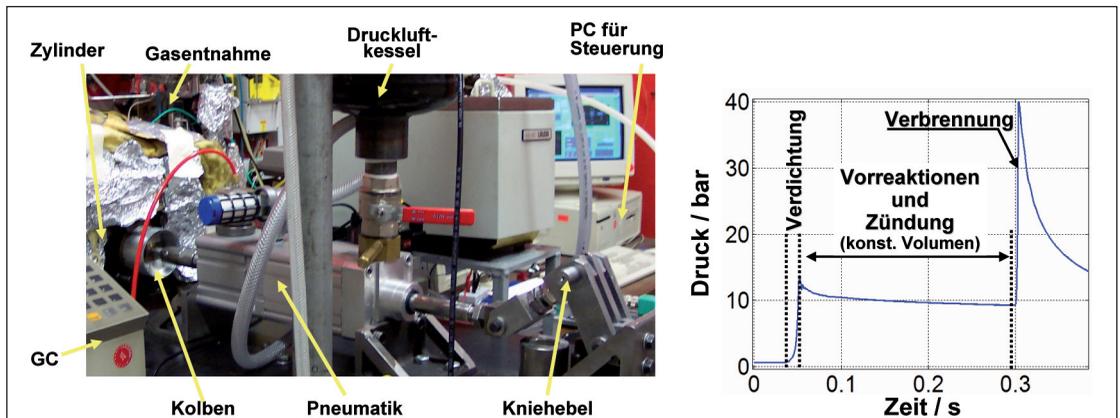
Aus der Natur der Verbrennung ergeben sich besondere Anforderungen an die Messtechniken. Es werden sehr hohe Temperaturen und Drücke erreicht (2000 °C werden regelmäßig überstiegen, in Dieselmotoren treten z.B. Drücke von über hundert bar auf). Die Messgeräte müssen auch unter solchen extremen Bedingungen zuverlässig und genau arbeiten. Zudem treten bei der technisch besonders wichtigen turbulenten Verbrennung oft sehr rasche zeitliche Transienten auf; die Temperatur an einem Messpunkt kann z.B. innerhalb von Millisekundenbruchteilen um 1000 °C ansteigen. Ein gutes Messverfahren sollte in der Lage sein, diese Zeitskalen aufzulösen. Ähnliche Anforderungen gelten auch für das räumliche Auflösungsvermögen **der Messung**: Die relevanten Skalen liegen bei vielen Verbrennungsprozessen im Submillimeterbereich, und das Messverfahren soll in der Lage sein, Bereiche dieser Größe aufzulösen. Eine weitere Besonderheit ergibt sich aus der großen Sensitivität vieler Verbrennungssysteme gegen äußere Störungen: Bei einer kleinen Veränderung der äußeren Bedingungen (die u.U. von dem Messinstrument selbst stammt) kann sich das Systemverhalten stark ändern. Die Messmethode soll also nicht intrusiv sein.

Es ist klar, dass kaum eine Methode allein dieses breite Anforderungsspektrum erfüllen kann. Es existieren mehrere Methoden, die je nach der genauen Anforderung einzeln oder in Kombination eingesetzt werden. Prinzipiell kann zwischen Grundlagenexperimenten und Experimenten an realen Systemen unterschieden werden. Erstere werden weitgehend unabhängig von konkreten technischen Systemen oder technischen Anforderungen zur Entwicklung und Validierung von Modellen oder zum ~~empirischen Studium theoretischer Grundlagen~~ eingesetzt. Dementsprechend sind die Resultate von allgemeingültigem Interesse und finden langfristig Eingang in sehr unterschiedliche technische Systeme. Letztere sind meist an konkrete technische Entwicklungen gebunden und werden an Versuchsträgern, die mit real eingesetzten Systemen identisch sind oder ihnen zumindest sehr nahe stehen, eingesetzt. Die hierbei gewonnenen Erkenntnisse sind typischerweise spezifisch für das speziell untersuchte System, und ihre Anwendung in diesem System findet meist kurzfristig statt.

#### VALIDIERUNGSEXPERIMENT FÜR DIE CHEMISCHE KINETIK

Die Frage nach den genauen Zahlenwerten gewisser Parameter, die in die Verbrennungsmodellierung eingehen, bildet einen zentralen Punkt der

Forschung. Der in Abbildung 1 gezeigte Reaktionsablauf enthält beispielsweise für jede einzelne Elementarreaktion numerische Parameter, nämlich die sogenannten Arrhenius-Parameter, insbesondere die Aktivierungsenergie, dieser Reaktion. Die genaue Kenntnis solcher Parameter ist oft entscheidend für die Genauigkeit und Vorhersagekraft der Modellierungsergebnisse. Für viele technisch relevante Kraftstoffe sind die Arrhenius-Parameter jedoch nur grob bekannt. Es ist auch oft nicht aufgeklärt, ob ein Reaktionsschema alle wesentlichen Elementarreaktionen enthält. Um die Genauigkeit des Schemas abschätzen zu können, werden Versuche an einem System durchgeführt, dessen Verhalten bei Vorliegen eines Reaktionsschemas einfach und mit hoher Genauigkeit vorausberechnet werden kann. Ein solches System ist eine Rapid Compression Machine (RCM), wie sie am Institut für Technische Thermodynamik eingesetzt wird, um Zündverzugszeiten von Kraftstoff-Luft Gemischen zu messen. Die RCM ist eine Kolben-Zylindervorrichtung, ähnlich einem Hubkolbenmotor. Der Kolben wird pneumatisch innerhalb etwa einer hundertstel Sekunde in den Zylinder gedrückt, wodurch die Zylinderladung quasi adiabatisch verdichtet wird und so auf sehr hohe Temperaturen (bis über 1000 K) kommt. Der Kolben wird im oberen Totpunkt mechanisch verriegelt, wodurch das Volumen nach der Verdichtung zeitlich konstant bleibt.



**Abbildung 7** Links: Photographie der Rapid Compression Machine des Instituts für Technische Thermodynamik. Rechts: Typischer Verlauf des Zylinderdrucks in der RCM. Der erste Druckanstieg (bei ca. 0.05 s) stammt von der Kompression des Gases durch den Kolben, der zweite (0.3 s) erfolgt nach der Selbstzündung des Gases. Der Druckabfall nach der Verdichtung und nach der Verbrennung kommt von Wärmeverlusten des Gases an die Zylinderwände.

Im Versuch wird das zu untersuchende Kraftstoff-Luft-Gemisch (in der Gasphase) in den Zylinder gefüllt, komprimiert und dann die Zeit bis zum Einsetzen der Selbstzündung gemessen (Abbildung 7). Diese Zeit kann mit der berechneten Zündverzugszeit verglichen werden, wodurch sich Aussagen über die Genauigkeit und Verbesserungsmöglichkeiten des zugrundeliegenden Reaktionsschemas ableiten lassen.

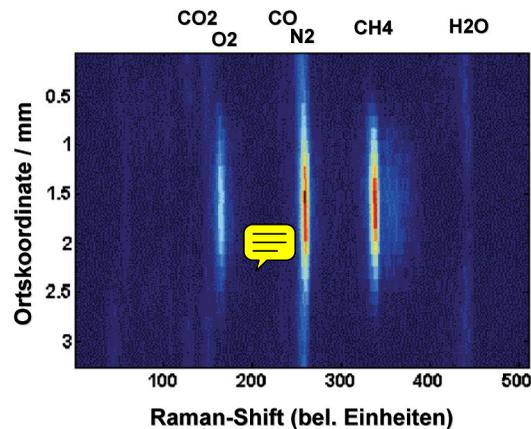
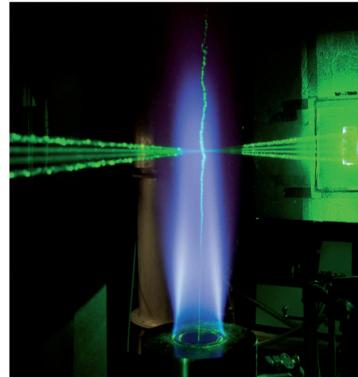
## GRUNDLAGENEXPERIMENTE ZUR MODELLENTWICKLUNG

Eine beispielhafte Grundlagenuntersuchung für die Modellentwicklung ist die Vermessung von Verbrennungsprozessen mit Hilfe der laserinduzierten Raman-Streuung. Hierbei wird in das zu untersuchende System (am Institut für Technische Thermodynamik ist dies zum Beispiel eine turbulente Erdgas-Luft-Flamme im halbtechnischen Maßstab) ein Laserpuls mit einer Dauer etwa 100 Nanosekunden eingestrahlt. Durch den Raman-Effekt entsteht dabei ein Streulichtsignal, das von der Laserstrahlachse weggestreut wird und so außerhalb der Flamme detektiert werden kann.

Dieses Raman-Streulicht hat einige für die Messung überaus wertvolle Eigenschaften: Seine Wellenlänge ist spezifisch für die Art des Moleküls, das die Streuung verursacht hat. Die in der Flamme befindlichen Gase können durch spektrale Zerlegung getrennt voneinander detektiert werden, so dass eine quantitativ genaue Vermessung von Spezieskonzentrationen möglich wird. Da das Signal aus dem Brennpunkt eines Lasers stammt, der durch geeignete Optiken sehr klein (Abmessungen wenige hundert Mikrometer) geformt werden kann, ist die Messung sehr gut ortsauflösend. Die Messung erfolgt in Mikrosekundenbruchteilen, so dass auch die Forderung nach guter Zeitauflösung hier in hohem Maß erfüllt ist.

Diesen Vorteilen stehen jedoch einige entscheidende Nachteile gegenüber, die direkt aus der äußerst geringen Signalstärke bei der Raman-Streu-

ung resultieren und die Anwendbarkeit der Technik auf wenige spezielle Ausnahmefälle einschränken. Die Anwendung der Methode erfordert sehr „saubere“ Bedingungen ohne Staub, Rußpartikel oder Kraftstofftröpfchen, sowie einen freien Zugang



**Abbildung 8** Oben: Raman-Messung an einer turbulenten Flamme (bläulich leuchtend). Die horizontalen grünen Linien sind die Laserstrahlen zur Anregung des Raman-Signals. Die vertikale grüne Linie in der Flamme stammt von Kraftstofftröpfchen, deren Verbrennung in der Flamme mit der Raman-Technik untersucht wird.

Unten: Resultat einer Raman-Messung in einer turbulenten Methan/Luft Vormischflamme. Zu sehen ist das Raman-Signal entlang des Laserstrahls (Ortsrichtung von oben nach unten), spektral aufgelöst (Wellenlängenverschiebung des Raman-Streulichts, von links nach rechts). Die spektralen Signaturen einiger chemischer Spezies in der Flamme sind zu sehen. Rot steht in der Farbskala für hohe Intensitäten, und blau für niedrige. Die hellen Bereiche um 1–2 mm zeigen unverbrannte Zonen mit hohen Anteilen von Methan und Sauerstoff, die dunkleren Zonen oben und unten entsprechen verbrannten Zonen (höherer Anteil an Kohlendioxid und Wasser).

zum System ohne feste Umgrenzung z.B. durch Zylinder oder Brennkammerwände. Die Technik ist nur mit enormen technischen und finanziellen Aufwendungen für Laser und Detektionsinstrumente realisierbar. In gewisser Hinsicht stellen die Raman-Experimente so das experimentelle Analogon zu den Direkten Numerischen Simulationen dar: Die Qualität und Aussagekraft der Resultate ist höher als ~~jene~~ bei anderen bekannten Verfahren, der Aufwand jedoch sehr groß und die Anwendbarkeit stark eingeschränkt.

Das Raman-Experiment wird daher gewöhnlich nicht zur Untersuchung technischer Verbrennungssysteme eingesetzt, sondern um Detailinformationen aus Systemen mit genau definierten Randbedingungen zu gewinnen. Diese werden genutzt, um bestehende Rechenmodelle zu überprüfen, neue Rechenmodelle zu entwickeln, und auch, um neue Phänomene bei der Verbrennung zu finden.

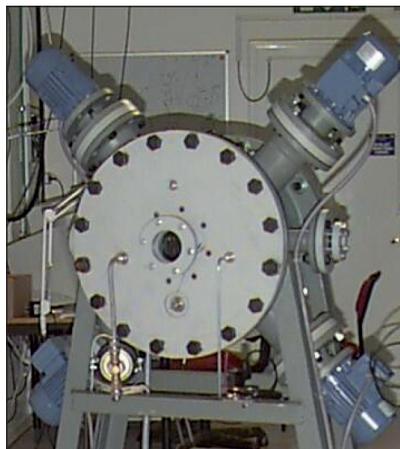
## ZWEIDIMENSIONALE LASERDIAGNOSTIK

Viele laserdiagnostische Techniken sind bildgebende Verfahren, bei denen das Laserlicht nicht in Form eines eindimensionalen Strahles, sondern

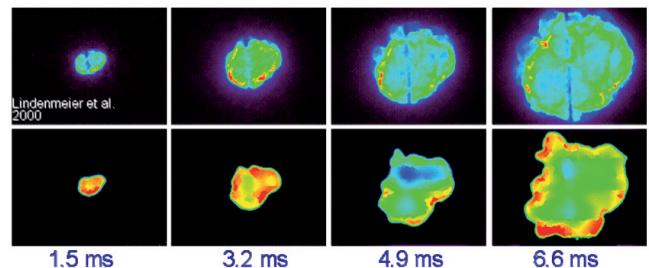
als planarer Lichtschnitt in das Messvolumen eingestrahlt wird. Das resultierende laserinduzierte Signal bildet einen dünnen, ebenen Bereich im Untersuchungsobjekt ab; dieses bildartige Signal kann mit geeigneten Detektoren (elektronischen Kameras) aufgenommen werden. Auch hier werden typischerweise gepulste Laser benutzt, so dass sehr schnelle Prozesse durch ultrakurze Momentaufnahmen untersucht werden können.

Ein Beispiel für die Anwendung eines solchen bildgebenden Verfahrens stellt die Erforschung der technisch wichtigen Funkenzündung mit laserinduzierter Fluoreszenz (LIF) dar.

entsprechendes Experiment am Institut für Technische Thermodynamik besteht aus einer gasgefüllten Zelle (Abbildung 9), in die durch große Glasfenster Laserlicht eingestrahlt wird und in der das laserinduzierte Signal detektiert werden kann. Die Zelle verfügt über eine Vorrichtung zur Erzeugung genau definierter, reproduzierbarer Zündfunken in der Zellenmitte. Ebenso sind Ventilatoren zur Erzeugung einer genau charakterisierten turbulenten Strömung in die Zelle eingebaut. Hiermit lassen sich technisch unmittelbar bedeutsame Phänomene bei der Funkenzündung, wie z.B. die



**Funkenzündung einer  $\text{CH}_4$ -Luft-Mischung**  
turbulentes Strömungsfeld



Obere Reihe: Chemolumineszenz

Untere Reihe: Laser-Induzierte Fluoreszenz (OH-Radikal)

**Abbildung 9** Links: Eine mit Glasfenstern ausgestattete Zündzelle zur Untersuchung der Funkenzündung in turbulenten Gasmischungen. Vier Elektromotoren zur Turbulenzgenerierung in der Zelle sind sichtbar. Rechts: Eine in dieser Zelle aufgenommene Hochgeschwindigkeits-Bildsequenz eines Zündvorgangs in einer turbulenten Strömung.

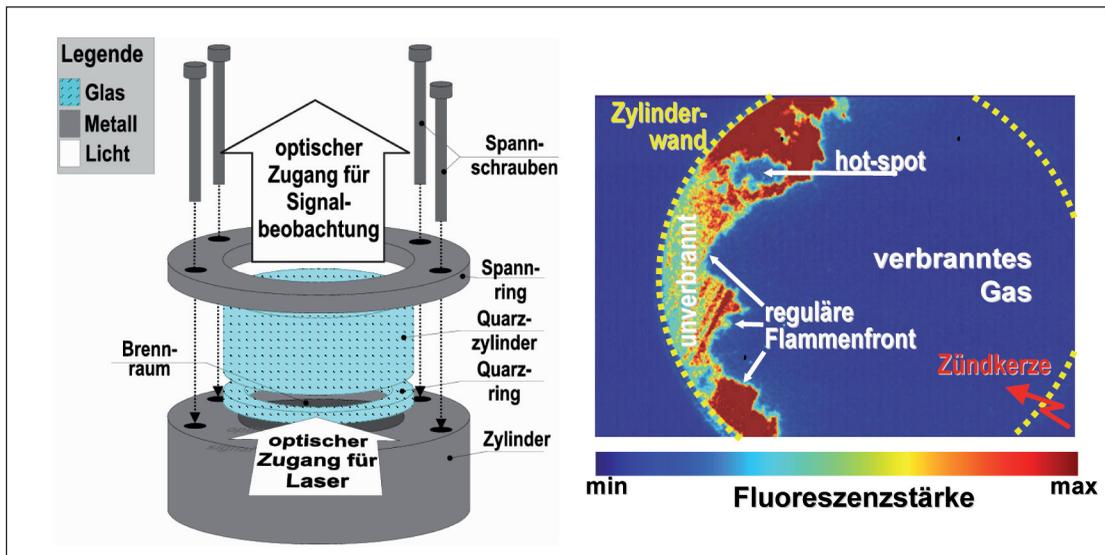
bekannte Fehlzündung in Ottomotoren, nachbilden und untersuchen.

Die Zündzelle bietet als Versuchsträger gegenüber einem realen Motor vor allem den Vorteil, dass viele Phänomene wie zum Beispiel das Strömungsfeld und die Gemischbildung, die sich im Motor in komplizierter Art und Weise überdecken, isoliert voneinander variiert und untersucht werden können. Die Untersuchung stützt sich oft auf laserdiagnostische Methoden, die eine detaillierte Untersuchung der Struktur und zeitlichen Entwicklung des Zündkerns erlauben. In Abbildung 9 sind rechts zwei zeitliche Bildsequenzen gezeigt. Die obere Reihe gibt die Lichtemission des Zündkerns aufgrund chemischer Reaktionen (Chemolumineszenz) wieder, die untere Reihe zeigt die zeitgleich gemessene laserinduzierte Fluoreszenz des OH-Radikals. An der Verteilung des OH-Radikals (siehe Abschnitt „Chemische Elementarkinetik“) wird deutlich sichtbar, dass das turbulente Strömungsfeld den Zündkern stark verformt; in manchen Bereichen ist eine deutlich verringerte

OH-Konzentration am Rand des Kerns sichtbar, was darauf schließen lässt, dass das System hier nahe der Verlöschung ist, also die Verbrennung gewissermaßen von der stark turbulenten Strömung an manchen Stellen „ausgeblasen“ wird. In den Aufnahmen der Chemolumineszenz zeigt sich dieses Phänomen nicht oder weniger deutlich, weil diese Aufnahmen das gesamte entlang der Beobachtungsrichtung emittierte Licht integrieren und die Information so „verwaschen“ wird. Den Chemolumineszenz-Aufnahmen fehlt also die Möglichkeit der gezielten örtlichen Separation eines dünnen Beobachtungsbereiches, wie sie durch die laserbasierten Methoden realisiert wird.

#### BEISPIELE FÜR TECHNISCHE SYSTEME

Hubkolbenmotoren sind die weitestverbreiteten Motoren: das wohlbekannte Arbeitsspiel eines Viertaktmotors (Ansaugen – Verdichten – Verbrennen – Ausstoßen) findet schätzungsweise täglich etwa  $10^{14}$  (100.000.000.000.000) mal auf der Erde statt.



**Abbildung 10** Links: Zeichnung eines Motors mit Glaszylinderkopf. Rechts: Laserinduziertes Fluoreszenzsignal aus dem Brennraum des Motors bei klopfendem Betrieb. Die Beobachtungsrichtung ist von oben entlang der Mittelachse des Zylinders. Die Farbskala gibt die Fluoreszenzstärke von intermediären Spezies (hier z.B. Formaldehyd) an, die beim chemischen Zerfall des Kraftstoffs vor der Zündung gebildet werden, und nach der Zündung bei der eigentlichen Verbrennung abgebaut werden.

Es ist klar, dass ein so oft hergestelltes „Produkt“ mit allen verfügbaren Mitteln zu optimieren ist. Wieder sind die hierbei ~~vor allem~~ auftretenden Fragen nach Effizienz und Schadstoffbildung letztlich nur mit einem tieferen Einblick in die Hintergründe der Verbrennung zu beantworten.

Die Untersuchung eines Verbrennungsmotors mit laserdiagnostischen Methoden ist ein Forschungsgebiet am Institut für Technische Thermodynamik. Herzstück des Experiments ist ein einfacher Verbrennungsmotor, der mit Glasfenstern ausgestattet ist, so dass ein Einblick von oben in den Brennraum möglich wird, ebenso wie das Einfädeln eines horizontalen Laserlichtschnitts von der Seite (Abbildung 10, links). Das Experiment wird beispielsweise zur Untersuchung chemischer Spezies, die über die Vorgänge bei der Zündung und Verbrennung genauen Aufschluss geben, genutzt.

In Abbildung 10 ist die örtliche Verteilung eines typischen Zwischenprodukts (Formaldehyd,  $\text{CH}_2\text{O}$ ) gezeigt, das in der langen Abfolge chemischer Reaktionen (vgl. Abbildung 1 links) gebildet und dann wieder abgebaut wird. Die Phase der Formaldehydbildung fällt hierbei mit dem Abbau des Kraftstoffs und dem Beginn der Selbstzündung zusammen; bei der eigentlichen Verbrennung wird Formaldehyd wieder sehr rasch abgebaut. Dunkle Zonen im Bild entsprechen verbranntem Abgas, da hier kein Zwischenprodukt mehr vorhanden ist. Helle Zonen entstehen unmittelbar vor der Verbrennung, wo der Kraftstoff gerade chemisch zersetzt wird und ~~dabei~~ für kurze Zeit reaktive Zwischenprodukte gebildet werden.

Das Auftreten von „hot spots“, in denen eine Selbstzündung unabhängig von der regulären Flamme (die sich von der rechts unten befindlichen Zündkerze aus in den Brennraum ausbreitet) stattfindet, wird durch dunkle Flecken in der unverbrannten Zone sichtbar. Solche Untersuchungen geben Aufschluss über Selbstzündungsprozesse in Motoren, die schon in naher Zukunft die Grundlage für neue Betriebsmodi bilden könnten, nämlich für den HCCI (homogeneous charge compression

ignition) Modus und für den CAI (compression auto ignition)-Modus.

## ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Verbrennung ist und bleibt einer der wichtigsten Prozesse für den Ablauf unserer technisierten Welt. Während ihr wesentlicher Nutzen, nämlich die hierbei entstehende Wärme, sich rein aus thermodynamischen Aspekten ergibt, sind die Ursachen für die bekannten Probleme wie etwa der Schadstoffbildung nur bei einer detaillierten Betrachtung der zugrunde liegenden chemischen und physikalischen Prozesse zu verstehen. Dies sind hauptsächlich der komplizierte Ablauf chemischer Elementarreaktionen und die Wechselwirkung dieser Reaktionen mit physikalischen Prozessen wie der turbulenten Mischung von Stoffströmen und Transportphänomenen. Während die zugrunde liegenden physikalischen und chemischen Gleichungen im Prinzip bekannt sind, ist ihre vollständige numerische Auswertung für prädiktive Simulationen technischer Verbrennungsprozesse nicht praktikabel. Außerdem hängen diese Gleichungen von zahlreichen numerischen Parametern ab, die oft noch nicht genügend genau bekannt sind.

Es werden aber jetzt und erst recht in Zukunft immer genauere Simulationsverfahren für die Entwicklung sauberer ~~Verbrennungsanlagen~~ benötigt. Zu den vordringlichsten Aufgaben der Verbrennungsforschung gehört daher die Entwicklung effizienter, aber hinreichend genauer Verfahren für die Beschreibung und Modellierung von Verbrennungsprozessen. Die Erfahrung zeigt, dass eine effiziente ~~und genaue Beschreibung~~ von Verbrennungsprozessen trotz ihrer intrinsischen Komplexität möglich ist. Paradoxiertweise ist es gerade eine wesentlich zur Komplexität der Verbrennung beitragende Eigenschaft, nämlich das Auftreten von Prozessen mit stark unterschiedlichen Zeitskalen, die eine stark vereinfachte Beschreibung ermöglicht. Daher sind hierarchische Modellierungskonzepte die Methode der Wahl, wenn technische Verbrennungssysteme durch Modelle mit Vorhersagekraft

beschrieben werden sollen. Durch die Kombination von laserdiagnostischen Methoden und modernen mathematischen Modellierungsstrategien liefert das Institut für Technische Thermodynamik einen Beitrag zur Entwicklung solcher hierarchischen Modelle.

**Literatur: Bücher zu Grundlagen der Verbrennung**

- J. Warnatz, U. Maas, R. W. Dibble, Combustion, Springer, ISBN 3-540-42128-9, (2006)
- N. Peters, Turbulent Combustion, Cambridge University Press, ISBN 0-521-66082-3, (2000)
- S. R. Turns, An Introduction to Combustion, McGraw-Hill, 2<sup>nd</sup> ed., ISBN 978-0071169103, (2000)