

**Mathematische Reduktion
der detaillierten chemischen Kinetik
von Verbrennungsprozessen mittels eines
Fortschrittsvariablen-Ansatzes**

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

der Fakultät für Maschinenbau

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Ing. Christian Hofrath

aus Speyer

Tag der mündlichen Prüfung: 10. November 2014

Hauptreferent: Prof. Dr. rer. nat. habil. U. Maas

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. U. Spicher



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung -
Weitergabe unter gleichen Bedingungen 3.0 Deutschland Lizenz.

(CC BY-SA 3.0 DE): <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/de/>

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	V
Tabellenverzeichnis	XI
Abstract	XIII
Kapitel 1 – Einleitung	1
Kapitel 2 – Grundlagen	7
2.1 Grundlagen der Simulation reaktiver Strömungen	7
2.2 Reaktionskinetik	10
2.3 Simulation homogener Reaktoren	12
Kapitel 3 – Reduktionsstrategien	17
3.1 Vorbemerkungen	17
3.2 Reduktion detaillierter Reaktionsmechanismen	18
<i>3.2.1 Lumping</i>	19
<i>3.2.2 Sensitivitäts- und Reaktionsflussanalyse</i>	20
<i>3.2.3 Zeitskalenanalyse</i>	21

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 4 – Das Fortschrittsvariablenmodell (PVM)	27
4.1 Reduzierte Beschreibung der chemischen Kinetik	28
4.2 Definition der Fortschrittsvariablen	31
4.3 Vergleich mit anderen PVM	36
4.4 Trajektoriengenerierte niedrigdimensionale Mannigfaltigkeiten	37
Kapitel 5 – Störungsanalyse	49
5.1 Vorgehensweise	49
5.2 Störung des Mischungsbruchs	52
5.3 Störung des chemischen Fortschritts	66
5.4 Störung des Drucks	70
5.5 Störung der inneren Energie	73
5.6 Störung des Drucks und der Enthalpie	80
5.7 Zusammenfassung Kapitel 5	86
Kapitel 6 – Mathematische Behandlung der Transportterme	89
Kapitel 7 – Implementierung und Tabellierungsstrategie	99
7.1 CFD-Interface und Tabellierung	99
7.2 Untersuchung des Interpolationsfehlers	106
7.2.1 Interpolationsfehler für T_0	107
7.2.2 Interpolationsfehler für p_0	110
7.2.3 Interpolationsfehler für Z_0	111
7.2.4 Interpolationsfehler für ein einfaches Motormodell	115
Kapitel 8 – Gewährleistung der Masse- und Energieerhaltung	119
Kapitel 9 – Modellerweiterung für Mischungsbruchverteilung	125
Kapitel 10 – Zusammenfassung	133
Literaturverzeichnis	137

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung der physikalischen Prozesse im motorischen Brennraum	4
3.1	Vergleich der typischen Zeitskalen der chemischen und physikalischen Prozesse [STA07].....	23
4.1	Schematische Darstellung der zeitlichen Entwicklung des CO ₂ -Massenbruchs für die Burke-Schumann-Lösung und für einen beispielhaften, realen Verlauf.....	32
4.2	Detaillierter chemischer Fortschritt in der Kohlendioxid-Kohlenmonoxid-Ebene für n-Heptan (homogener, adiabater, isobarer Reaktor) bei einem Gesamtdruck von 5 bar und der Anfangstemperatur 800 K	33
4.3	Vollständige Trajektorie vom unverbrannten zum verbrannten Zustand im CO-CO ₂ -Formaldehyd-Raum.....	35
4.4	Schematische Darstellung der Zerlegung der Bewegung eines Zustandes in eine senkrechte und tangential Komponente bezüglich der Mannigfaltigkeit \mathcal{M}	39
4.5	Schematische Darstellung von Trajektorien homogener Reaktoren für unterschiedliche Mischungsbrüche	42
4.6	Darstellung der Bewegung verschiedener Reaktoren auf der tabellierten Mannigfaltigkeit	44

5.1	Schematische Darstellung der instantanen Mischung zweier Reaktoren mit den Mischungsbrüchen Z und Z^+	54
5.2	Trajektorien des ungestörten und der bei χ_0^d gemischten Reaktoren in der $\text{CO}_2\text{-H}_2$ -Massenbruch-Ebene für stöchiometrische Gemischzusammensetzung für n-Heptan (Mechanismus mit 57 Spezies und 290 Reaktionen [GOLO]).....	55
5.3	Vergleich des absoluten Fehlers $\psi_i^d(\tau) - \psi_i^T(\tau_j^0 + \tau)$ (rechte Skala) und des relativen Fehlers $\Delta\psi_{i,j}(\tau)$ des Massenbruchs von CO für die Projektion des gestörten Anfangszustandes auf die ungestörte Mannigfaltigkeit in Richtung konstanten Massenbruchs von CO_2 für $z_v = 50\%$	58
5.4	Relaxationszeiten (rel. Fehler $< 5\%$) für Mischungsbruchstörungen mit $z_v = 20\%$ für die Projektion des gestörten Anfangszustandes in Richtung des CO_2 -Massenbruchs auf die Mannigfaltigkeit ($p_0 = 1$ bar, $T_0 = 700$ K)	59
5.5	Relaxationszeiten (rel. Fehler $< 5\%$) für Mischungsbruchstörungen mit $z_v = 20\%$ für die Projektion des gestörten Anfangszustandes in Richtung der Temperatur auf die Mannigfaltigkeit ($p_0 = 1$ bar, $T_0 = 700$ K).....	59
5.6	Darstellung des Gleichgewichtswertes und des Maximalwertes der ungestörten Mannigfaltigkeit für den Massenbruch von CO_2 und des Anfangswertes desselben Massenbruchs bei instantaner Mischung bei $\chi_0^d = 1$ ($p_0 = 1$ bar, $T_0 = 700$ K).....	60
5.7	Zeitliche Entwicklung des relativen Fehlers bei CO_2 -Projektion für Mischungsbruchstörung ($z_v = 20\%$) bei $\chi_0^d = 0,02$ und $Z_0 = Z_{\text{stoi}}$ ($p_0 = 1$ bar, $T_0 = 700$ K)	62
5.8	Schematische Darstellung des zeitlichen Fortschritts zweier Reaktoren	63
5.9	Relaxationszeiten (5%-Grenze) für T-Projektion bei $T_0 = 800$ K, $p_0 = 10$ bar und $z_v = 20\%$	64
5.10	Relaxationszeiten (5%-Grenze) für T-Projektion bei $T_0 = 1000$ K, $p_0 = 20$ bar und $z_v = 20\%$	65

Abbildungsverzeichnis

5.11	Relaxationszeiten (5%-Grenze) für T-Projektion bei $T_0 = 1000$ K, $p_0 = 20$ bar und $z_v = 80\%$	65
5.12	Relaxationszeiten (5%, CO ₂ -Projektion) für χ -Störungen als Funktion des Mischungsbruchs und des arithmetischen Fortschritts für $T_0 = 800$ K, $p_0 = 10$ bar	68
5.13	Relaxationszeiten (5%, CO ₂ -Projektion) für χ -Störungen als Funktion des Mischungsbruchs und des arithmetischen Fortschritts für $T_0 = 1000$ K, $p_0 = 10$ bar	69
5.14	Relaxationszeit (5%, CO ₂ -Projektion) bei Störung des Drucks um $\Delta p = 10$ bar als Funktion des Mischungsbruchs und des chemischen Fortschritts für die Anfangsbedingungen $T_0 = 800$ K, $p_0 = 5$ bar	71
5.15	Relaxationszeit (5%, CO ₂ -Projektion) bei Störung des Drucks um $\Delta p = 10$ bar als Funktion des Mischungsbruchs und des chemischen Fortschritts für die Anfangsbedingungen $T_0 = 1000$ K, $p_0 = 5$ bar	72
5.16	Zeitlicher Verlauf der inneren Energie in Abhängigkeit von α für $p_0 = 25$ bar, $T_0 = 900$ K, $Z = 0,062$, $T_u = 3100$ K.....	75
5.17	Trajektorien der u-gestörten Reaktoren im Vergleich zur ungestörten Mannigfaltigkeit im u-w _{CO₂} -T-Unterraum, $p_0 = 25$ bar, $T_0 = 900$ K, $Z = 0,062$, $T_u = 3100$ K, $\alpha = 10$ bis 10^{12} W · m ⁻² · K ⁻¹	76
5.18	Schematische Darstellung der Projektion einzelner Zustände einer Trajektorie entlang konstanter Werte für ψ_1 auf eine Ebene im $\psi_1 - \psi_2 - \psi_3$ -Raum	78
5.19	Vergleich der Trajektorien der gestörten Chemie in der w _{CO₂} -T-Ebene mit deren Projektion auf die Mannigfaltigkeit in Richtung des Massenbruchs von CO ₂ für verschiedene Werte von α , $p_0 = 25$ bar, $T_0 = 900$ K, $Z = 0,062$, $T_u = 3100$ K	79
5.20	Beispiel für einen Druckverlauf	80
5.21	Beispiel für Trajektorien druckgestörter Reaktoren im p, h, w_{CO_2} -Raum ($dp/dt = 1$ bar/s bis $dp/dt = 10^9$ bar/s).....	83

5.22	Vergleich der CO-Massenbrüche zwischen der gestörten, detaillierten Chemie und den bei gleichem Massenbruch von CO ₂ auf der Mannigfaltigkeit korrespondierenden Punkten ($p_0 = 5$ bar, $p_{max} = 150$ bar, $T_0 = 700$ K, $Z = 0,062$)	84
5.23	Vergleich der Temperatur zwischen der gestörten, detaillierten Chemie und den bei gleichem Massenbruch von CO ₂ auf der Mannigfaltigkeit korrespondierenden Punkten ($p_0 = 5$ bar, $p_{max} = 150$ bar, $T_0 = 700$ K, $Z = 0,062$)	85
6.1	Symbolische Darstellung des Verhältnisses zwischen der Mannigfaltigkeit \mathcal{M} , dem Tangentenraum \mathcal{T} und dem Tangentennormalraum \mathcal{T}^\perp	91
6.2	Symbolische Darstellung der Bewegung weg von der Mannigfaltigkeit aufgrund physikalischer Störung und orthogonaler Zerlegung der Störung	92
6.3	Symbolische Darstellung der Projektion entlang einer vorgegebenen konstanten Quantität	94
7.1	Schematische Darstellung der Interaktion zwischen CFD und PVM.....	101
7.2	Simulationsergebnis der adiabaten Flammentemperatur für n-Heptan ($p_0 = 10$ bar, $T_0 = 1000$ K, $Z_{stoi} = 0,0622$)	103
7.3	Zusammenhang zwischen Mischungsbruch Z_0 und η	104
7.4	Vergleich der zeitlichen Entwicklung der Fortschrittsvariablen vor und nach der Substitution.....	106
7.5	Arrhenius-Diagramm für stöchiometrisches Mischungsverhältnis bei verschiedenen Drücken (n-Heptan, Linien = Lösung der detaillierten Chemie, Kreise = Integration für T_0 -Stützstelle, Rauten = Integration für Punkte in T_0 zwischen Stützstellen)	108
7.6	Arrhenius-Diagramm für stöchiometrisches Gemisch, 6 Stützstellen für $\log_{10} p$ von 1 - 316 bar (graue Linien), Lösung der detaillierten Chemie für Zwischenwerte (schwarze Linien), Lösung der interpolierten Tabelle (Punkte).....	110

Abbildungsverzeichnis

7.7	Arrhenius-Diagramm für stöchiometrisches Gemisch, 11 für $\log_{10} p$ von 1 - 316 bar (nicht eingetragen), Lösung der detaillierten Chemie für Zwischenwerte (durchgezogene Linien), Lösung der interpolierten Tabelle (Punkte)	111
7.8	Trajektorien der detaillierten Lösung (blau) und der interpolierten (rot) für $T_0 = 1000$ K, $p_0 = 3,61$ bar	113
7.9	Trajektorien der detaillierten Lösung (blau) und der interpolierten (rot) für $T_0 = 800$ K, $p_0 = 31,6$ bar	113
7.10	Gleichgewichtstemperaturen für verschiedene Mischungsbrüche und verschiedene Anfangstemperaturen bei 10 bar für die detaillierte Lösung (Linie) und die interpolierten (Punkte)	114
7.11	Gleichgewichtsmassenbrüche von CO_2 (unten) für verschiedene Mischungsbrüche und verschiedene Anfangstemperaturen bei 10 bar für die detaillierte Lösung (Linie) und die interpolierten (Punkte)	114
7.12	Zündverzugszeiten für verschiedene Temperaturen in Abhängigkeit vom Mischungsbruch bei 1 bar, detaillierte Lösungen (Linien) und interpolierte Lösungen (Punkte)	115
7.13	Temperaturverläufe für verschiedene Drehzahlen, $p_0 = 20$ bar, $T_0 = 800$ K, $\lambda = 1,5$	117
8.1	Vergleich der detaillierten und der korrigierten Massenbrüche.....	122
9.1	Darstellung der zeitlichen Entwicklung isochroner Linien in der Z - χ -Ebene (grüne Linien), die grauen Linien entsprechen Linien konstanter Rate $\dot{\chi}$	126
9.2	Schematische Darstellung einer tabellierten Linie konstanter Zeit	128
9.3	Mittlere Rate $\bar{\chi}$ als Funktion des Mischungsbruchs Z und des mittleren chemischen Fortschritts $\bar{\chi}$ für verschiedene normierte Varianzen	131
9.4	Vergleich zwischen den Integrationsergebnissen für einen nicht gemittelten Reaktor und über den Mischungsbruch gemittelte Reaktoren unterschiedlicher Varianz, aber gleichen mittleren Mischungsbruchs.....	132

Tabellenverzeichnis

1.1	Übersicht über die durch die EU-Normen EURO 4, EURO 5 und EURO 6 festgeschriebenen Schadstoffgrenzwerte [VEG07]	2
5.1	Werte für χ^- , χ^+ und deren arithmetischer Mittelwert.....	67
7.1	Tabelle der Abhängigkeit zwischen dem Mischungsbruch Z_0 , der Substitutionsvariablen η und dem Verbrennungsluftverhältnis λ	112

Abstract

In spite of the enormous efficiency of modern computers regarding CPU speed, storage capacity and access time the numerical simulation of reactive flow fluid dynamics will remain one of the most challenging problems in the foreseeable future. From a general point of view research focusses on the necessity to find sufficiently accurate, numerically applicable models to describe chemical kinetics source terms beside molecular transport processes and the interaction between turbulence and chemistry for turbulent combustion processes.

Due to the size and the stiffness of the underlying ordinary differential equation systems defined by a considerable number of reacting species and reaction equations even for single component fuels it is necessary to find mathematical models that make it possible to implement the chemical kinetics data in fluid dynamics simulations without the time consuming computation needed for numerical solution of the chemical kinetics ODE system. Therefore most of the well-known reduction models base on the reduction of the number of necessary information like the concentration of all species and / or the reduction of the number of equation to be solved and / or the simplification of the type of equations to be solved.

This dissertation presents an approach which is based on the tabulation of the detailed chemical kinetics solutions of homogeneous, isobaric, isenthalp reactors covering the application relevant range regarding pressure, initial temperature, initial fuel-air mixture fraction and chemical progress starting with the unburned state and continuing until chemical equilibrium is reached. As this tabulation is parameterized in contrast to the natural full state space vector by a so called re-

duced state vector, which is defined by pressure, initial mixture temperature, initial air-fuel mixture fraction and an artificial progress variable, the model is called *progress variable model (PVM)*. The presented progress variable is given by the arc length of the trajectory defined by the evolution of the mass fractions of formaldehyde, carbon monoxide and carbon dioxide in the state space normalized by the value of the arc length at the corresponding chemical equilibrium. Using more than one species which is characteristic of the individual phases of the chemical progress and covers the entire process from the unburned state to the chemical equilibrium a high sensitivity of the progress variable for all the relevant reaction phases (ignition delay, ignition and combustion) is achieved. In contrast to other more natural variables like the current gas temperature or the concentration of carbon monoxide the usage of the trajectory arc length guarantees an injective correlation between the progress variable and the chemical state.

A methodic analysis of the system behavior relating to external perturbations of the chemical state as it is caused by the interaction with the physical processes inside a reacting flow has shown that for technically relevant perturbations the deviation of the chemical state from the tabulated states is compensated back to the tabulated manifold by the attractive properties of the chemical processes. For a wide range of instantaneous perturbations of the chemical state the time scale of the relaxation movement back to the tabulated solution was quantified to be much smaller than the average time scale of the relevant physical processes.

A mathematical formulation was devised to implement the additional differential equation for the progress of the reduced state space vector on one hand and to modify the conservation equation for the full state space vector expressed in terms of the reduced state space vector on the other hand considering the chemical and physical processes in a CFD simulation. In addition using the intrinsic information of the Jacobian matrix a modification of the above mentioned conservation equations was suggested to treat the physical perturbations by using an oblique projection method to identify a corresponding state on the tabulated manifold, which is related to the correlating chemical and physical progress.

To take into account the fact, that the dependency of chemical kinetics on pressure, temperature and mixture fractions is non-linear, substitute variables which

Abstract

are more adaptive to the dependencies, were introduced to define the discrete state space vector grid on which the detailed chemical progress is tabulated.

To achieve this adaptive gridding the pressure is equidistantly tabulated for its logarithm and the temperature for its inverse value, while for the mixture fraction a substitute variable is introduced, that assigns to the rich and stoichiometric mixture range a higher number of grid points than to the leaner range. These measurements make it possible to reduce the interpolation error to a minimum, as investigated in this work.

For a user friendly way to implement the progress variable model into a CFD application a Fortran based interface was developed, which covers the interpolation of an output of the progress variable rate as well as that of the gas temperature, the values of the species mass fraction, which are tabulated as a function of the reduced state space vector and additional properties of state like the heat capacity or the thermal enthalpy of the mixture. The interface also returns – if intended – the projection matrices used in the conservation equations mentioned above to handle the influence of the transport terms on the chemical kinetics.

In case of a reduced state space vector handling in the CFD code (e.g. 7-main-species-model) an optimization procedure was implemented as a work step during the generation of the table based on a quadratic programming algorithm to guarantee the fulfillment of the enthalpy and mass conservation by the reduced gas mixture without an undesirable change of the gas temperature. The unavoidable adjustment of the mass fraction values can be controlled by a weighting factor, which allows the algorithm to change the minor kinetics influencing species mass fraction (e.g. nitrogen) stronger than the more important ones (e.g. fuel, CO,...).

For the consideration of a local mixture fraction distribution a model version was elaborated, which takes this distribution into account by tabulating the mean chemical progress variable rate as a function of the mean progress variable value and the mean value and variance of the local mixture fraction assuming a β -PDF.

Kapitel 1

Einleitung

Trotz der absehbaren Endlichkeit fossiler Energieträger und der CO₂-Problematik auch bei alternativen Brennstoffen werden Maschinen, deren Wirkungsweise auf der Nutzung von Verbrennungswärme basiert, in naher Zukunft nicht vollständig ersetzbar sein. Umso wichtiger ist es, die etablierten Systeme hinsichtlich des Verbrauchs und des Schadstoffausstoßes zu optimieren. Eine Erschwernis bildet hierbei die steigende Anzahl an alternativen Kraftstoffen, deren physikalisches Verhalten nur noch bedingt mittels herkömmlicher Kenngrößen wie Oktan- oder Cetan-Zahl beschreibbar ist [JAN10] und deren chemische Zusammensetzung aufgrund ihrer teilweise biogenen Herkunft neue Herausforderungen an die Entwicklung stellt [HAR08].

Deutlich wird der Handlungsbedarf hinsichtlich niedrigerer Verbräuche und Schadstoffausstöße, betrachtet man die Entwicklung der gesetzlichen Vorgaben für Kraftfahrzeuge. Seit 1970 zum ersten Mal für den europäischen Wirtschaftsraum Richtlinien und Grenzwerte für den Schadstoffausstoß von Kraftfahrzeugen festgelegt wurden, haben sich diese Grenzwerte sukzessive abgesenkt [RIC70], [FAT12].

Bemerkenswert an der Entwicklung der Grenzwerte ist neben der stetigen Absenkung der zulässigen Mengen auch die Einführung neuer Grenzwerte, die etwa den Anteil der Nichtmethankohlenwasserstoffe oder der Partikelmasse bei Ottomotoren betreffen. Letzteres ist der Tatsache geschuldet, dass neue Brennverfah-

Kapitel 1 - Einleitung

ren, die Kraftstoffdirekteinspritzung nutzen, zu einem signifikanten Anstieg der Rußbildung bei ottomotorischer Verbrennung geführt haben [BAS13].

Grenzwerte für Ottomotoren (in mg/km)			
Norm	EURO 4	EURO 5	EURO 6
CO	1000	1000	wie EURO 5
NO _x	80	60	
HC	100	100	
davon NMHC	-	68	
PM		5	

Grenzwerte für Dieselmotoren (in mg/km)			
Norm	EURO 4	EURO 5	EURO 6
CO	500	500	500
HC+NO _x	300	230	170
NO _x	250	180	80
PM	25	5	5

Legende:	
CO	- Kohlenmonoxid
NO _x	- Stickoxide
HC	- unverbrannte Kohlenwasserstoffe
NMHC	- Nichtmethankohlenwasserstoffe
PM	- Partikelmasse

Tab. 1.1: Übersicht über die durch die EU-Normen EURO 4, EURO 5 und EURO 6 festgeschriebenen Schadstoffgrenzwerte [VEG07]

Neben den Schadstoffen wurden von der Europäischen Union 2007 erstmals auch verbindliche Richtlinien bezüglich der CO₂-Emission veröffentlicht, die eine stufenweise Minimierung des Kohlendioxidausstoßes und die Verpflichtung der Automobilhersteller zur Senkung des Flottenverbrauchs vorschreiben [VEG09], [MEH03].

Trotz neuer Brennverfahren und immer komplexer werdender Abgasnachbehandlungssysteme bewegt sich die Motorenentwicklung immer stärker auf einen Zielkonflikt zu. Exemplarisch sei hierfür die Tendenz zu hochaufgeladenen Motoren

genannt. Diese Maßnahme führt zwar zur Wirkungsgradsteigerung und mithin zu einer möglichen Kraftstoffeinsparung, bewirkt allerdings auch, dass sich höhere Verbrennungstemperaturen ungünstig auf den Schadstoffausstoß auswirken oder dass bisher technisch irrelevante Probleme wie die Kraftstoffvorentflammung in den Fokus der Entwickler rücken [DAH10].

Dringliches Ziel bei der Entwicklungsarbeit moderner Verbrennungskraftmaschinen ist deshalb das tiefgreifendere Verständnis der physikalischen Vorgänge bei Verbrennungsprozessen, die als Strömungsvorgänge mit Stoffumwandlung, sog. *reaktive Strömungen*, verstanden werden können. Unter dem Begriff der *reaktiven Strömung* subsumiert man allgemein jene Art von Vorgängen, bei denen neben der reinen Fluidodynamik, die auf den physikalischen Prinzipien der Masse-, Impuls- und Energieerhaltung unter dem Einfluss von Reibung, Wärmeübergang, Phasenübergängen usw. beruhen, chemischer Stoffumsatz stattfindet. Grundlegend lassen sich dabei stationäre und instationäre reaktive Strömungen unterscheiden. Gängige Beispiele für stationäre Anwendungen sind Gas- oder Flüssigbrennstoffturbinen oder Kesselbrenner in Kraftwerken oder Heizungsanlagen. Die motorische Verbrennung – sowohl diesel- als auch ottomotorische – zählt zu den instationären, da hier der Brennraum - was Geometrie und thermodynamische Randbedingungen anbelangt - einer zeitlichen Änderung unterworfen ist. Fast alle technisch relevanten Verbrennungsvorgänge weisen allerdings aufgrund auftretender Turbulenz instationäres Verhalten auf [WAR01].

Bei der Beschreibung reaktiver Strömungen spielen numerische Verfahren eine zentrale Rolle. Steigende Rechnerleistungen einerseits und verstärkte Grundlagenforschung im Bereich der Strömungsmechanik und Physikochemie andererseits haben dafür gesorgt, dass simulative Methoden in der Verbrennungsmaschinenforschung unersetzlich sind. Neben der Beschreibung von Einzelaspekten wie der Tröpfchenverbrennung, der Stickoxid- und Rußbildung oder der Vorentflammung liegt eine große Herausforderung in der Modellierung ihrer Interaktion im turbulenten Strömungsfeld [MER09].

In Abb. 1.1 sind schematisch die wichtigsten Einflüsse und Phänomene, die bei der motorischen Verbrennung eine Rolle spielen, zusammengetragen. Es sind dabei globale Einflüsse, wie etwa Änderungen der Zustandsgrößen Druck, Ent-

Kapitel 1 - Einleitung

halpie oder Temperatur aufgrund von Kompression/Expansion oder Wandwärmeeübergang oder Sprayausbreitung und –verbrennung bei Motoren mit Direktein-spritzung zu nennen.

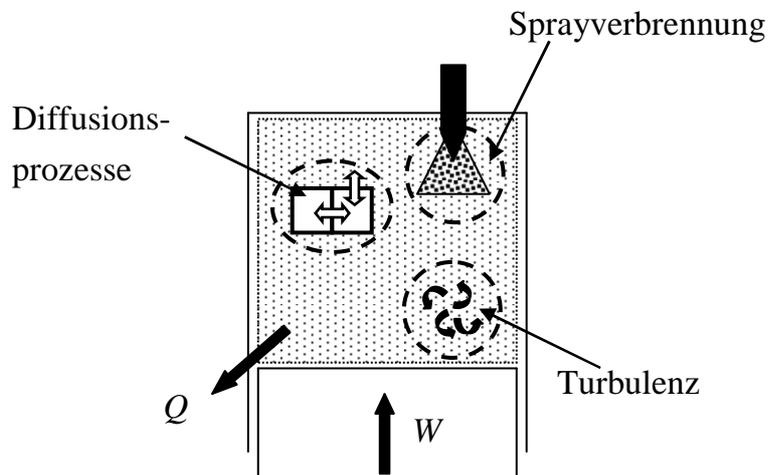


Abb. 1.1: Schematische Darstellung der physikalischen Prozesse im motorischen Brennraum

Irreversibilitäten und Inhomogenitäten im Brennraum führen zur Ausbildung mikroskopischer Phänomene wie Turbulenz und Diffusion aufgrund von Konzentrations- oder Temperaturgradienten, die einen erheblichen Einfluss auf die Kinetik der Verbrennung ausüben. Bei der CFD (Computational Fluids Dynamics) werden durch die Notwendigkeit, lokal immer kleinere Strukturen auflösen zu müssen, die numerischen Modelle immer komplexer. Die meisten Strömungslöser basieren auf den reynoldsgemittelten Navier-Stokes-Gleichungen (RANS – Reynolds Averaged Navier Stokes), bei denen auch der Detaillierungsgrad der verwendeten Turbulenzmodelle zur Schließung der Erhaltungsgleichungen steigt [MER09].

Auf der chemischen Seite führen immer genauere, aber auch größere Reaktionsmechanismen für reale Kraftstoffe – d.h. Spezies- und Reaktionsanzahl nehmen dem wachsenden Kenntnisstand entsprechend zu – und die Implementierung detaillierter Submechanismen zur Beschreibung von NO_x - und Rußbildung zu einer vergleichbaren Entwicklung. Beide Tendenzen erhöhen die Detaillierung und die numerische Komplexität von Verbrennungsmodellen, so dass selbst bei steigender Rechnerleistung eine Berechnung der vollständig gekoppelten physikalischen

und chemischen Prozesse in absehbarer Zukunft nicht mit vertretbarem Zeitaufwand zu bewältigen sein wird.

Das entscheidende Ziel dieser Arbeit war es deshalb, eine Strategie zu entwickeln, um durch Tabellierung der detaillierten chemischen Kinetik - d.h. der zeitliche Fortschritt des Verbrennungsprozesses wird für sehr einfache Randbedingungen ohne physikalischen Transport im Vorfeld und genau einmal berechnet und als Tabelle abgelegt - in Verbindung mit einer effizienten Schnittstellenstrategie zum CFD-Code den durch die Stoffumwandlung verursachten numerischen Aufwand erheblich zu reduzieren.

Dabei waren die folgenden Fragen, deren Abfolge der Gliederung dieser Arbeit entspricht, zu klären:

1. Wie kann der chemische Fortschritt mittels eines reduzierten Zustands eindeutig charakterisiert und wie kann die detaillierte Kinetik tabelliert werden?
Ziel: Einführung einer Variablen zur eindeutigen Identifizierung des chemischen Fortschritts (Kap. 4)
2. In welchen Grenzen ist die Verwendung der kinetischen Informationen von Reaktoren einfacher und von der CFD unabhängig gewählter Randbedingungen zur Beschreibung physikalisch gestörter Reaktoren zulässig?
Ziel: Analyse des zeitlichen Konvergenzverhaltens bzw. der Relaxation gestörter Reaktoren auf die ungestörte Lösung (Kap. 5)
3. Wie müssen die durch die physikalischen Prozesse bedingten Störungen der chemischen Kinetik behandelt werden?
Ziel: Modifikation der Erhaltungsgleichungen, um eine realistische Behandlung der physikalischen Störungen in einem reduzierten Chemiemodell zu ermöglichen (Kap. 6)
4. Wie kann eine effiziente Schnittstellen- und Interpolationsstrategie zur Implementierung der detaillierten Kinetik mittels einer Tabelle aussehen?
Ziel: Auswahl einer einfachen Interpolationsstrategie und Untersuchung der Genauigkeit der Interpolation (Kap. 7)

5. Welche zusätzlichen Maßnahmen sind bei der Kopplung mit dem CFD-Code notwendig und welche Erweiterungen sind möglich?

Die genaue Zielsetzung dieses Punktes ergibt sich allerdings erst im Laufe bzw. nach Klärung der vorangegangenen Fragen.

Kapitel 2 Grundlagen

2.1 Grundlagen der Simulation reaktiver Strömungen

Grundlage jeder Simulation reaktiver Strömungen bildet ein Satz von Erhaltungsgleichungen. Diese Erhaltungsgleichungen werden in der Fachliteratur häufig mittels einer Bilanzraumbetrachtung für verschiedene extensive Zustandsgrößen hergeleitet. Auf eine ausführliche Herleitung wird im Folgenden verzichtet und stattdessen auf die einschlägige Fachliteratur verwiesen. Die hier verwendeten Formulierungen halten sich im Besonderen an [WAR01].

Der Wert einer extensiven zu bilanzierenden Zustandsgröße $F(t)$ und ihre zeitliche Änderung zum Zeitpunkt t eines gedachten Volumenelements Ω lässt sich mittels der zu F gehörigen Dichte $f(\vec{r}, t) = dF / dV$ am Ort \vec{r} durch Integration von f über das Volumen V für ganz Ω bestimmen:

$$F(t) = \int_{\Omega} f(\vec{r}, t) dV \quad (2.1)$$

und

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \int_{\Omega} \frac{\partial f}{\partial t} dV. \quad (2.2)$$

Durch Integration aller Quellterme von F in Ω und aller Flüsse von F über den Rand $\partial\Omega$ von Ω und des anschließenden Grenzübergangs $\Omega \rightarrow 0$ zu einem infinitesimal kleinen Volumenelement lässt sich eine Bilanzgleichung für f folgendermaßen formulieren:

Kapitel 2 - Grundlagen

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{\Phi}_f + q_f + s_f. \quad (2.3)$$

Die linke Seite beschreibt dabei die zeitliche Änderung von f im Kontrollvolumen, während auf der rechten Seite die Divergenz der Stromdichte $\vec{\Phi}_f$ von f die Flüsse über die Kontrollraumgrenze beschreibt. Außerdem müssen im Allgemeinen eine mögliche Fernwirkung s_f auf f und ein möglicher Quellterm q_f berücksichtigt werden. Für konservative Zustandsgrößen ist dieser Quellterm Null [HIR49], [BIR60].

Für nichtreaktive Strömungen, also solche ohne Stoffumwandlung, genügt die Bilanzierung der skalaren Erhaltungsgrößen Energie und Masse sowie des Impulsvektors (Navier-Stokes-Gleichungen).

Die aus dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik folgende Erhaltung der Gesamtenergie eines geschlossenen Systems lässt sich dann für ein infinitesimal kleines Volumen so schreiben, dass für die innere volumenbezogene Energie (Energiedichte) gilt:

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} = -\operatorname{div}(\rho u \vec{v} + \vec{j}_q) - P : \operatorname{grad} \vec{v} + q_r. \quad (2.4)$$

Dabei steht ρ für die Dichte, u für die innere Energie, \vec{v} für den Geschwindigkeitsvektor der Strömung (Schwerpunktschwindigkeit), \vec{j}_q für die Wärmestromdichte, P für den Drucktensor und q_r für den Wärmeübertragungsterm aufgrund von Strahlung. Der Term $\operatorname{div}(\rho u \vec{v} + \vec{j}_q)$ bildet dabei den Energietransport durch Konvektion, d.h. aufgrund der Bewegung des Schwerpunktsystems, und durch Wärmeleitung, Teilchendiffusion und Dufour-Effekt ab, während $P : \operatorname{grad} \vec{v}$ den Einfluss von Druck- und Reibungskräften auf den Energiehaushalt wiedergibt. Der Operator „:“ steht dabei für die doppelte Verjüngung der beiden Tensoren P und $\operatorname{grad} \vec{v}$ [HIR49], [BIR60].

Die u.a. aus dem 2. Newtonschen Gesetz folgenden Navier-Stokes-Gleichungen geben die Impulserhaltung des Systems wieder. Sie lassen sich als Vektorgleichung in der Form

$$\frac{\partial(\rho \vec{v})}{\partial t} = -\operatorname{div}(\rho \vec{v} \otimes \vec{v}) - \operatorname{div} P + \rho \vec{g} \quad (2.5)$$

schreiben. $\text{div}(\rho \vec{v} \otimes \vec{v})$ entspricht dem konvektiven Impulstransport und $\text{div} P$ der Änderung des Impulses aufgrund von Druck- und Reibungskräften. Als Fernwirkung muss der Einfluss der Gravitation berücksichtigt werden, was durch den Term $\rho \vec{g}$ geschieht. \vec{g} ist dabei der Vektor der Erdbeschleunigung. Abhängig von der Dimensionalität des gewählten Modells liefert das Prinzip der Impulserhaltung eine Anzahl von Gleichungen, die der Anzahl der verwendeten Raumkoordinaten entspricht [HIR49], [BIR60].

Aus dem Prinzip der Massenerhaltung folgt die entsprechende Erhaltungsgleichung für die Massendichte:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{v}) = 0. \quad (2.6)$$

$\text{div}(\rho \vec{v})$ ist der konvektive Anteil des Massenstroms [HIR49], [BIR60].

Die bisher aufgeführten Gleichungen bilanzieren tatsächliche Erhaltungsgrößen in dem Sinne, dass sie quellfrei sind. Tritt nun auch chemische Stoffumwandlung auf, lassen sich analog zur Bilanzierung der Gesamtmasse zusätzliche Bilanzgleichungen für die Massen der an der Reaktion beteiligten Spezies aufstellen, die durch die Umwandlung bedingt allerdings quelltermbehaftet sind:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\text{div}(\rho_i \vec{v}) - \text{div} \vec{j}_i + M_i \dot{\omega}_i \quad (2.7)$$

Dabei ist ρ_i die partielle Dichte der Spezies i , $\text{div}(\rho_i \vec{v})$ der konvektive Anteil des Speziesmassenstroms, $\text{div} \vec{j}_i$ der Massentransport von i aufgrund von Diffusion mit der Diffusionsstromdichte \vec{j}_i und $M_i \dot{\omega}_i$ die Bildungsgeschwindigkeit von i mit der molaren Masse M_i und der molaren volumenbezogenen Bildungsgeschwindigkeit $\dot{\omega}_i$ [HIR49], [BIR60]. Gleichung 2.7 definiert dabei eine der Anzahl der betrachteten Spezies entsprechende Anzahl an Gleichungen.

Zur Schließung des durch die Gleichungen 2.4 bis 2.7 definierten Gleichungssystems werden zusätzliche funktionale Abhängigkeiten benötigt, die die Stromdichten \vec{j}_i und \vec{j}_q sowie den Drucktensor P in Abhängigkeit von den übrigen Zustandsgrößen beschreiben. Da die genaue Vorgehensweise dabei nicht ausschlaggebend für die Problematik der Implementierung detaillierter Chemie mittels des Fortschrittsvariablenmodells ist, wird an dieser Stelle auf weitere Erläuterungen

verzichtet. Für eine ausführliche Diskussion der empirischen Gesetze zur Schließung siehe z.B. [WAR01] oder [HIR64].

2.2 Reaktionskinetik

Um zu verstehen, warum es in der Berechnung reaktiver Strömungen sinnvoll ist, das Problem der chemischen Quellterme mathematisch von den Strömungsvorgängen zu entkoppeln und separat zu behandeln, ist es notwendig, die mathematischen Eigenschaften des Gleichungssystems, das die chemische Kinetik beschreibt, näher zu betrachten.

Um die tatsächlichen Vorgänge bei der chemischen Umwandlung komplexer Verbindungen, wie es Kraftstoffe, die aus einer Vielzahl unterschiedlicher Kohlenwasserstoffverbindungen bestehen, sind, zeitaufgelöst beschreiben zu können, muss die Kinetik jeder Elementarreaktion vom unverbrannten Zustand zum stationären Gleichgewichtszustand bekannt sein. Die Elementarreaktion wird grundsätzlich dadurch definiert, dass sie die tatsächlichen Stoffumwandlungsvorgänge beschreibt. Darin unterscheidet sie sich von der globalen Reaktionsgleichung, die für Kraftstoffe dem Schema



entspricht.

In der Realität läuft die Umwandlung eines komplexen Kohlewasserstoffs allerdings über sehr viele kleine Teilschritte wie Wasserstoffabstraktion, β -Zerfall,... usw. ab [WAB01]:



Das aufgeführte Beispiel für eine Abspaltung eines Wasserstoffatoms stellt einen in der Realität genau so ablaufenden Stoffumwandlungsprozess dar. Dabei ist RH ein Kohlenwasserstoff beliebiger Größe, der sich durch Stoß mit einem OH-Radikal unter Abspaltung eines H-Atoms in ein Radikal $\text{R}\bullet$ unter Bildung von Wasser umwandelt. Selbst für die vereinfachte Annahme, dass sich ein realer

Kraftstoff als Reinstoff (z.B. n-Okтан) darstellen lässt, setzt sich die Umwandlung des Kraftstoffs aus vielen tausend Elementarreaktionen zusammen (siehe z.B. [WAR01]).

Für die allgemeine Elementarreaktion r lässt sich schreiben:



Summiert wird in Gl. 2.6 über alle n_s Spezies A_s mal ihrer stöchiometrischen Faktoren $\nu_{rs}^{(E)}, \nu_{rs}^{(P)}$ für die Produkt- (P) und Eduktseite (E) in Reaktion r . k_r repräsentiert den Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion.

Für die Änderung der Konzentration der Spezies i durch Ablaufen der Reaktion r lässt sich ein Zeitgesetz der Form

$$\left(\frac{\partial c_i}{\partial t} \right)_r = k_r \cdot (\nu_{ri}^{(P)} - \nu_{ri}^{(E)}) \cdot \prod_{s=1}^{n_s} c_s^{\nu_{rs}^{(E)}} \quad (2.9)$$

in Abhängigkeit von den Konzentrationen c_s aller n_s Spezies formulieren. Für alle n_r Reaktionen ergibt sich dann aus Gl. 2.9:

$$\left(\frac{\partial c_i}{\partial t} \right) = \sum_{r=1}^{n_r} k_r \cdot (\nu_{ri}^{(P)} - \nu_{ri}^{(E)}) \cdot \prod_{s=1}^{n_s} c_s^{\nu_{rs}^{(E)}} \quad (2.10)$$

Gleichung 2.10 definiert also ein n_s -dimensionales Gleichungssystem gewöhnlicher Differentialgleichungen. Die stöchiometrischen Faktoren bilden dabei einen wesentlichen Bestandteil des zugrundeliegenden Mechanismus und werden in Tabellenform zur Berechnung der Kinetik abgespeichert. Wie man aus 2.10 erkennen kann, müssen zur Lösung des Gleichungssystems ebenfalls die n_r Geschwindigkeitskoeffizienten bekannt sein.

Diese sind im Allgemeinen jedoch nicht konstant, sondern hängen von den Zustandsgrößen Druck und Temperatur ab. Ein relativ einfacher Ansatz zu Beschreibung der Temperaturabhängigkeit ist im erweiterten Arrhenius-Ansatz [WAB01]

$$k_r(T) = A_r \cdot T^{b_r} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,r}}{R \cdot T}\right) \quad (2.11)$$

gegeben. Dabei stellt $A_r \cdot T^{b_r}$ die Temperaturabhängigkeit des präexponentiellen Faktors der Reaktion r in Abhängigkeit von den reaktionsspezifischen Parame-

tern A_r und b_r und der Temperatur T dar. $E_{a,r}$ ist die Aktivierungsenergie derselben Reaktion. Neben den stöchiometrischen Faktoren sind $A_r, b_r, E_{a,r}$ die üblicherweise in einer Mechanismustabelle enthaltenen Daten.

Der Vollständigkeit halber muss ebenfalls erwähnt werden, dass es verschiedene Ansätze zur Berücksichtigung der Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten gibt, von denen stellvertretend der Lindemann-Ansatz und dessen Erweiterung als Troe-Formalismus genannt sein sollen. [GIL83]

Das Differentialgleichungssystem, das die chemische Kinetik beschreibt, ist aufgrund der großen Unterschiede in den Zeitskalen der verschiedenen Reaktionen normalerweise sehr steif. Die Steifheit des Gleichungssystems stellt besondere Anforderungen an den verwendeten Gleichungslöser oder zwingt zu sehr kleinen Zeitschrittweiten. Implizite Verfahren erlauben bei steigendem Rechenaufwand pro Zeitschritt eine Vergrößerung der Schrittweite und damit in vielen Fällen eine Verkürzung der Rechenzeit im Vergleich zu expliziten Verfahren [WAR01]. Allerdings reicht der Rechenzeitgewinn durch die Verwendung impliziter Verfahren bei gekoppelter Berechnung im Rahmen einer reaktiven Strömungssimulation, bei der neben der chemischen Kinetik auch andere komplexe Phänomene wie Turbulenz oder Phasenübergänge berücksichtigt werden müssen, nicht aus, um auf modernen Rechensystemen tolerable Zeitaufwände zu erreichen.

Nur für extrem vereinfachte Systeme wie homogene Reaktoren, bei denen von einer zu jedem Zeitpunkt vollkommenen Durchmischung aller Spezies ausgegangen wird, lassen sich die Erhaltungsgleichungen verhältnismäßig einfach und effizient lösen [MAA88]. Auf die Besonderheiten dieser Reaktoren wird im folgenden Unterkapitel eingegangen.

2.3 Simulation homogener Reaktoren

An dieser Stelle soll kurz auf die Vereinfachung der Erhaltungsgleichungen für homogene, isobare und isenthalpe Reaktoren eingegangen werden, da im vorgestellten Fortschrittsvariablen-Modell die detaillierte Kinetik solcher Reaktoren tabelliert wird.

Legt man den Erhaltungsgleichungen 2.4 bis 2.7 ein homogenes System zugrunde, d.h. ein System in dem von der räumlichen Gleichverteilung aller Zustandsgrößen ausgegangen werden darf, entfallen die Ortsabhängigkeit und somit alle Terme, die den Einflüssen von Wärmeleitung, Konvektion, Diffusion und Dissipation entsprechen. Eine detaillierte Unterscheidung und die daraus folgenden Vereinfachungen findet man zum Beispiel bei [MAA88]. Im Hinblick auf das hier diskutierte Fortschrittsvariablen-Modell interessiert vor allem der Sonderfall eines adiabaten Rührreaktors konstanten Gesamtdrucks. Daraus ergibt sich die Möglichkeit einer erheblichen Vereinfachung der Erhaltungsgleichungen.

Für die Masseerhaltung folgt

$$\frac{\partial(\rho \cdot V)}{\partial t} = 0, \quad (2.12)$$

was der Konstanz der Gesamtmasse im System entspricht; aufgrund des Fehlens konvektiver und diffusiver Vorgänge im ideal homogenen System wird die Erhaltung des Impulses durch Gl. 2.12 alleine implizit gewährleistet [MAA88].

Für die Speziesmassen vereinfacht sich die entsprechende Erhaltungsgleichung zu

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = M_i \dot{\omega}_i. \quad (2.13)$$

Die Energieerhaltung in der Enthalpieformulierung, die sich des konstanten Reaktordrucks wegen anbietet, führt zu:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = 0. \quad (2.14)$$

Um das Gleichungssystem zu schließen, kann man zudem voraussetzen, dass sich alle an der Reaktion beteiligten Stoffe wie ideale Gase verhalten. Diese Annahme ist im Besonderen für Verbrennungsreaktionen hinreichend genau und üblich [MAA88].

Des Weiteren gelten die thermische Zustandsgleichung

$$p = \frac{\rho}{M_M} \cdot \bar{R} \cdot T \quad (2.15)$$

mit der mittleren molaren Masse M_M der Mischung und die Zusammenhänge

Kapitel 2 - Grundlagen

$$dh = c_{p,M} \cdot dT = \left(\sum_{i=1}^{n_s} w_i \cdot c_{p,i} \right) \cdot dT \quad (2.16)$$

und

$$h = \sum_{i=1}^{n_s} w_i \cdot h_i, \quad (2.17)$$

wobei $c_{p,M}$ die spezifische Wärmekapazität der Mischung bei konstantem Druck und $c_{p,i}$ bzw. h_i die massespezifische Wärmekapazität bzw. die Enthalpie der Spezies i sind [MAA88].

Setzt man nun die Gleichungen 2.15 bis 2.17 in die Erhaltungsgleichungen ein, lässt sich das Differentialgleichungssystem der Erhaltungsgleichungen in ein gewöhnliches DGL-System überführen. Das so entstehende Anfangswertproblem für vorgegebene Enthalpie, Druck und Anfangszusammensetzung hat dann die Dimension $n_s + 1$.

In den Spezieskonzentrationen c_i ausgedrückt lässt sich deren zeitlicher Fortschritt durch die Gleichungen

$$\frac{dc_i}{dt} = \dot{\omega}_i + \frac{c_i \cdot \bar{R}}{p} \cdot \left(\frac{\sum_{i=1}^{n_s} \dot{\omega}_i \cdot \bar{H}_i}{\bar{C}_{p,M}} - T \cdot \sum_{i=1}^{n_s} \dot{\omega}_i \right) \quad (2.18)$$

und die Änderung der Temperatur durch

$$\frac{dT}{dt} = - \frac{\bar{R} \cdot T}{p \cdot \bar{C}_{p,M}} \cdot \sum_{i=1}^{n_s} \dot{\omega}_i \cdot \bar{H}_i \quad (2.19)$$

mit den Anfangsbedingungen $T(t=0) = T_0$, $c_i(t=0) = c_{i,0}$ bei konstant gehaltenem Anfangsdruck $p = p_0 = \text{konst.}$ beschreiben. \bar{H}_i steht für die molare Enthalpie der Spezies i und $\bar{C}_{p,M}$ für die mittlere molare Wärmekapazität der Mischung [MAA88].

Für homogene Reaktoren im Allgemeinen entfällt die Notwendigkeit, geeignete Ansätze für Stromdichten und die Reibungsterme in den allgemeinen Erhaltungsgleichungen zu finden. Allerdings müssen geeignete Datensätze zur Beschreibung der thermodynamischen stoffspezifischen Eigenschaften bekannt sein. Das in dieser Arbeit verwendete Programm HOMREA verwendet hierfür

einen teilweise auf Messdaten und teilweise auf theoretischen Berechnungen der thermodynamischen Größen basierenden Polynomansatz [WAR01], [KEE80].

Für ideale Gase ist die Wärmekapazität nur Funktion der Temperatur. Es ist bei Verbrennungsprozessen üblich und hinreichend genau, von dieser Annahme auszugehen [WAR01]. Unter Verwendung eines Polynomansatzes vierten Grades lassen sich dann die Idealanteile $\bar{C}_{p,i}^0$ der molaren Wärmekapazität bei konstantem Druck für jede Spezies i mittels der tabellierten Polynomkoeffizienten $a_{i,j}$ berechnen:

$$\bar{C}_{p,i}^0(T) = \sum_{j=0}^4 a_{i,j} \cdot T^j \quad (2.20)$$

Unter Verwendung des Zusammenhangs für die Änderung der Enthalpie eines idealen Gases

$$\bar{H}_i(T) = \bar{H}_i^{298K} + \int_{298K}^T \bar{C}_{p,i}^0(T') \cdot dT' \quad (2.21)$$

lässt sich nun das Gleichungssystem zur Beschreibung der Kinetik eines homogenen Reaktors schließen. Die molare Standardbildungsenthalpie \bar{H}_i^{298K} der Spezies i bei Standardtemperatur ist ebenfalls im thermodynamischen Datensatz enthalten.

Auch aus den Daten bestimmbar ist die molare Entropie $\bar{S}_i(T)$ der Spezies i mit der molaren Standardbildungsentropie \bar{S}_i^{298K} :

$$\bar{S}_i(T) = \bar{S}_i^{298K} + \int_{298K}^T \frac{\bar{C}_{p,i}^0(T')}{T'} dT' \quad (2.22)$$

Die exakte Konvention zur Bestimmung der thermodynamischen Stoffwerte aus den Datensätzen ist bei [KEE80] oder [WAR01] nachzulesen.

Kapitel 3

Reduktionsstrategien

Im vorangegangenen Kapitel wurden die Grundlagen zur detaillierten Simulation eines Systems mit reaktiver Strömung und die eines stark vereinfachten Systems eines homogenen, isobaren und adiabaten Reaktors dargestellt. In diesem soll eine kurze Zusammenfassung der gängigsten Reduktionsmethoden gegeben werden, um das in dieser Arbeit vorgestellte Fortschrittsvariablenmodell in den entsprechenden Kontext setzen zu können und mit anderen Verfahren vergleichbar zu machen. Außerdem werden einige wichtige Grundbegriffe, die beim Fortschrittsvariablenmodell eine Rolle spielen, eingeführt.

3.1 Vorbemerkung

An dieser Stelle soll eine angepasste Formulierung der Bilanzgleichungen vorangestellt werden, die eine übersichtlichere Betrachtung der Problematik ermöglicht und in dieser Form konsistent weiter verwendet wird.

Es sei der Zustandsvektor ψ so definiert, dass er die Kinetik der auftretenden chemischen Reaktionen thermodynamisch geschlossen vollständig charakterisiert. Ein solcher Vektor ergibt sich mit Enthalpie und Druck formuliert durch

$$\psi = \left(p, h, w_1, \dots, w_{n_s} \right)^T, \quad (3.1)$$

Kapitel 3 - Reduktionsstrategien

mit den n_s Speziesmassenbrüchen w_i und den beiden Zustandsgrößen Druck p und spezifische Enthalpie h . Folglich ist ψ von der Dimension n_s+2 .

Analog zu den Erhaltungsgleichungen aus Kapitel 2 lässt sich nun die zeitliche Entwicklung des durch ψ definierten Skalarfelds mittels der Gleichung

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = F(\psi) + G(\psi, \nabla \psi, \nabla^2 \psi) \quad (3.2)$$

beschreiben [BYK07B]. $F(\psi)$ repräsentiert dabei die Änderung des Zustands ψ durch chemische Reaktion, während $G(\psi, \nabla \psi, \nabla^2 \psi)$ die physikalischen Prozesse beschreibt. Gleichung 3.2 zeigt, dass die beiden Terme G und F bereits mathematisch entkoppelt sind und somit eine getrennte Behandlung der chemischen und physikalischen Vorgänge möglich ist.

Die exakte Berechnung von $F(\psi)$ ist, wie schon erwähnt, aufgrund der Größe und Steifigkeit des Gleichungssystems relativ zeitaufwändig. Abgesehen von direkter numerischer Simulation (DNS), die das vollständige Gleichungssystem 3.2 löst, allerdings selbst bei sehr einfachen Strömungsfällen extrem hohe Rechenzeiten erfordert (siehe z.B. [REY89], [WAR01]), bleibt folglich die Frage, wie der numerische Aufwand durch den Term $F(\psi)$ reduziert werden kann.

In den nachfolgenden Unterkapiteln wird in erster Linie auf Reduktionsmodelle eingegangen, die sich ebenso wie das Fortschrittsvariablenmodell direkt mit der Vereinfachung der chemischen Kinetik detaillierter Reaktionsmechanismen beschäftigen. Deshalb werden andere Ansätze, wie etwa phänomenologische - genannt seien beispielhaft das Flamelet-Modell ([WIL75], [PET00]) oder das Eddy-Break-Up-Modell [SPA71] – hier nicht näher erläutert.

3.2 Reduktion detaillierter Reaktionsmechanismen

Die tatsächliche Verbrennungskinetik realer Kraftstoffe, die aus Hunderten verschiedener Kohlenwasserstoffverbindungen bestehen können, die selbst in weit über tausend chemische Verbindungen zerfallen, ist in ihrer Komplexität selbst durch detaillierte Reaktionsmechanismen nur näherungsweise zu beschreiben. Schon für einfache Ersatzkraftstoffe wie Heptane, Oktane oder Dekane mit we-

nigen Additivspezies (Beispiel: n-Dekan/ α -Methylnaphtalin als Dieselerkraftstoff) umfassen teilweise experimentell und teilweise theoretisch gesicherte detaillierte Mechanismen mehrere Tausend Elementarreaktionen. Die zusätzliche Berücksichtigung von Schadstoffbildungsprozessen vergrößert die Komplexität und die Steifigkeit des DGL-Systems weiter. Beispielhaft hierfür seien die NO-Bildung, die über mehrere Reaktionspfade möglich ist (u.a. thermisches NO [ZEL46] oder promptes NO [FEN79]) und die Rußbildung (siehe z.B. [SOJ01], [BOC94]) genannt.

Der wachsende Detaillierungsgrad der Reaktionsmechanismen hat zur Folge, dass sich eine Vielzahl von Verfahren etabliert hat, die eine mathematische Reduktion der detaillierten Reaktionsmechanismen unter Beibehaltung der anwendungsrelevanten kinetischen Informationen anstreben.

Der Vorschlag einer prinzipiellen Kategorisierung der verschiedenen Reduktionsverfahren stammt von *Okino* und *Mavrovouniotis* [OKI98], die als Unterscheidungskriterium die der Reduktion zugrundeliegenden Vorgehensweisen und die verwendeten mathematischen Methoden verwenden. Sie schlugen eine Dreiteilung in Lumping, Sensitivitätsanalyse und Zeitskalenanalyse vor, von denen jede im Folgenden kurz umrissen werden soll. Auf diese Arbeit sei auch hinsichtlich eines ausführlichen Überblicks über die bisher veröffentlichten Arbeiten anderer Autoren auf den verschiedenen Gebieten der Mechanismusreduktion verwiesen.

3.2.1 Lumping

Das Lumping-Verfahren verfolgt das Ziel, die Anzahl der Spezies eines detaillierten Verbrennungsmechanismus und somit die Anzahl der zu berücksichtigenden Reaktionen zu reduzieren, indem sich ähnlich verhaltende Spezies zu einer Speziesfamilie, sog. *lumps* (Pseudospezies) zusammengefasst werden. Diese Herangehensweise ist bereits sehr früh etwa 1953 von *Blanding* [BLN53], 1966 von *Aris* und *Gavalas* [ARI66] oder 1969 von *Wei* und *Kuo* [WEI69] verwendet worden. In die Bildung solcher *lumps* fließen sowohl theoretische Betrachtungen als auch experimentelle Ergebnisse und mathematische Methoden ein ([FOU00],

[BAHM07]), die das Ziel haben, solche Ähnlichkeiten zu finden. Das Lumping von Reaktionsmechanismen bedarf allerdings einer großen physikochemischen Fachkenntnis, so dass es meist von Fachgruppen, die sich auch mit der Entwicklung von detaillierten Reaktionsmechanismen beschäftigen, angewandt wird.

3.2.2 Sensitivitäts- und Reaktionsflussanalyse

Die Sensitivitätsanalyse beruht ebenso wie die Reaktionsflussanalyse in erster Linie auf der mathematischen Methode der Sensitivitätsanalyse und der Identifizierung der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen ([RAB83], [NOW88]).

Neben anderen auf der Sensitivitätsanalyse basierenden Reduktionsansätzen soll hier kurz der von *Turányi* in [TUR90] unter anderen vorgestellte diskutiert werden, da er das Grundprinzip der Methode stellvertretend verdeutlicht.

Es lässt sich ein Maß B_i im Sinne einer Sensitivität folgendermaßen definieren:

$$B_i = \sum_{n=1}^N \left(\frac{\partial \ln f_n}{\partial \ln c_i} \right)^2. \quad (3.3)$$

Dabei entspricht der Ausdruck in der Klammer einem Element der normierten Jacobi-Matrix, mit den zeitlichen Änderungen $f_n = dc_n / dt$ der Konzentration der Spezies n und der Spezieskonzentration c_i von Spezies i . Es wird die Quadratsumme aller 1 bis N als relevant identifizierten Spezies gebildet und somit eine relative Maßzahl definiert, die Auskunft darüber gibt, inwieweit eine Änderung der Spezieskonzentration von Spezies i Einfluss auf die Bildungsraten der N Hauptspezies hat. Die Möglichkeit einer automatisierten Reduktion ergibt sich gemäß *Turányi* dadurch, dass ausgehend von einer Anfangslösung, d.h. einer anfänglich gewählten Menge von Hauptspezies, für alle zunächst nicht als relevant betrachteten Spezies die Werte von B_i berechnet werden. Durch das Hinzunehmen der bisher als irrelevant erachteten Spezies mit dem höchsten Wert B_i zu den relevanten Spezies und das erneute Berechnen der B_i ergibt sich nach einer endlichen Anzahl an Iterationsschritten eine konvergente Lösung und damit eine definierte Menge an relevanten Spezies [TUR90].

Möglich ist auch die Analyse der Sensitivitäten der einzelnen Spezieskonzentrationen c_i im Gemisch bezüglich der Änderung des Geschwindigkeitskoeffizienten k_r in der Reaktion r , um so Reaktionen zu eliminieren, deren Einfluss vernachlässigbar ist [VAJ85]. Eine noch stärkere Vereinfachung des Reaktionsmechanismus lässt sich auch durch Kombination der beiden Verfahren erreichen. Näheres dazu findet man in [WAR01] oder [TUR89].

Eine weitere Möglichkeit der Mechanismenreduktion ergibt sich aus der Analyse der Reaktionsflüsse. Dort werden die Reaktionspfade, die bei der Berechnung des chemischen Fortschritts mittels detaillierter Reaktionsmechanismen beschrieben werden, analysiert, um die Pfade zu finden, die vernachlässigt werden können. Es lassen sich integrale Verfahren, d.h. solche, die Reaktionspfade im Hinblick auf den gesamten Verbrennungsprozess gewichten [WAR81], und lokale Verfahren, die die Gewichtung zu einem beliebigen, aber festen Zeitpunkt durchführen [WAR01], unterscheiden.

3.2.3 Zeitskalenanalyse

Während beim Lumping und der Sensitivitätsanalyse ein hohes Maß an Expertenwissen vonnöten ist, zeigen die Modelle, die auf der Zeitskalenanalyse der chemischen Reaktionen beruhen, entscheidende Schritte in Richtung automatisierter Mechanismenreduktion auf.

Durch die Analyse der Zeitskalen lässt sich die Frage beantworten, welche Prozesse zu welchem Zeitpunkt wie schnell ablaufen. Im Anbetracht der Tatsache, dass die physikalischen Prozesse im Vergleich zu den chemischen in einem erheblich kleineren Zeitfenster ablaufen, lässt sich dieses Wissen zur Modellreduktion nutzen.

Einerseits können die erheblich langsameren Prozesse als stillstehend angesehen werden. Die deutlich schnelleren andererseits legitimieren die Annahme, dass sich einzelne Spezies in einem quasi-stationären Zustand (QSSA, quasi-steady-state-assumption, [BOD24]) bzw. einzelne Reaktionen im partiellen Gleichgewicht befinden.

Kapitel 3 - Reduktionsstrategien

Die QSSA nutzt aus, dass bei Mehrschrittreaktionen Reaktionspfade



existieren, bei denen die Lebensdauer der Zwischenspezies S_2 sehr kurz ist. Sie wird, sobald sie mit der Geschwindigkeit k_{12} aus S_1 gebildet wurde, mit einer erheblich größeren Geschwindigkeit $k_{23} \gg k_{12}$ zu Spezies S_3 umgewandelt.

Unter der Annahme, dass sich die Konzentration von S_2 aufgrund der großen Unterschiede zwischen den Geschwindigkeitskoeffizienten in einem stationären Zustand befindet, kann näherungsweise für das Zeitgesetz der Konzentration $[S_2]$ von Spezies S_2 geschrieben werden:

$$\frac{d[S_2]}{dt} = k_{12} \cdot [S_1] - k_{23} \cdot [S_2] \approx 0 \quad (3.5)$$

Für Spezies S_3 lautet das entsprechende Zeitgesetz mit der Annahme konstanter Konzentration von S_2 dann

$$\frac{d[S_3]}{dt} = k_{23} \cdot [S_2] = k_{12} \cdot [S_1], \quad (3.6)$$

was nichts anderes bedeutet, als dass die Lösung der Differentialgleichung zur Beschreibung der zeitlichen Entwicklung von Spezies S_3 gleich dem k_{12} -fachen der Lösung für S_1 entspricht. Somit werden, insofern man an der Konzentration $[S_2]$ nicht interessiert ist, weder der Geschwindigkeitskoeffizient k_{23} noch die Konzentration S_2 benötigt. Die Bildung von S_2 kann folglich vernachlässigt werden.

Ähnlich verhält es sich mit partiellen Gleichgewichten (PGA). Für eine einfache reversible Reaktion



die eine Elementarreaktion repräsentieren kann, ergibt sich unter der Voraussetzung, dass Hin- und Rückreaktion gleich schnell sind, die Konsequenz, dass sich Produkte und Edukte dieser Reaktion im Gleichgewichtszustand befinden, der jedoch nur partiell ist, da daraus nicht folgt, dass das gesamte System im Gleichgewicht ist. Numerisch führt dieses partielle Gleichgewicht jedoch zu einer vereinfachten Behandlung des DGL-Systems, da die Konzentrationen der Edukte

über die Gleichgewichtskonstante der Reaktion mit denen der Produkte verknüpft sind (siehe z.B. [WAR01]).

Reaktionen, die diesen Annahmen genügen, können mathematisch vereinfacht betrachtet werden, da sich die eigentliche Reaktion durch die Bestimmung einer Gleichgewichtskonstanten für diese Reaktion als algebraische Gleichung im Gegensatz zur Differentialgleichung des zugehörigen Zeitgesetzes vereinfachen lässt. Wie *Maas* in [MAA93] erläutert, entspricht dies der Vorstellung, dass die Bewegung des Zustandsvektors im Zustandsraum nicht mehr durch das ursprüngliche, durch alle n_r Reaktionen bestimmte DGL-System, sondern durch ein um die Anzahl n_p der sich im partiellen Gleichgewicht befindlichen Reaktionen reduziertes beschrieben wird.

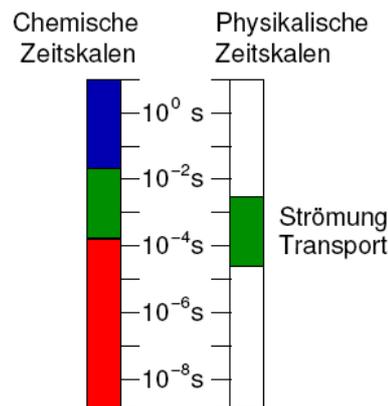


Abb. 3.1: Vergleich der typischen Zeitskalen der chemischen und physikalischen Prozesse (Quelle: R. Stauch [STA07])

Das ILDM-Verfahren (**I**ntrinsic **L**ow **D**imension **M**anifolds, [MAA92], [MAA93]) erzielt die Identifizierung der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen mittels der Analyse der lokalen Jacobi-Matrix des Systems. Durch die lokale Eigenwertanalyse der Jacobi-Matrix werden langsame und schnelle Reaktionen in einem beliebigen Punkt im Zustandsraum bestimmt. Unter der Annahme, dass die lokale Bewegung des Systems im Zustandsraum nur durch die langsamen geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen bedingt wird, wird die eigentliche Bewegung des Systemzustands auf eine nur durch die langsamen Reaktionen beschriebene reduziert. Die ILDM stellt folglich sicher, dass eine in der Dimension reduzierte, lokal linearisierte Bewegung im Zustandsraum (was nichts ande-

Kapitel 3 - Reduktionsstrategien

res ist, als der Fortschritt des Reaktionsprozesses) erlaubt ist, solange sich diese Bewegung im lokalen, durch die Jacobi-Matrix beschriebenen und um die schnellen Reaktionsrichtungen reduzierten, tangentialen Unterraum bewegt. Diese Bewegung entspricht also der auf einer intrinsischen, weil einer durch die lokale Jacobi-Matrix beschriebenen, niedrigdimensionalen, weil um die Anzahl der schnellen Reaktionen in der Dimension reduzierten, Mannigfaltigkeit.

Weiterentwicklungen der ILDM-Methode ermöglichen heute eine Online-Generierung der Mannigfaltigkeit [KOE08]. Eine Erweiterung der ILDM-Methode stellt das ebenfalls von *Bykov* und *Maas* entwickelte REDIM-Modell [BYK07A] dar, das neben den chemischen Reaktionen den Einfluss durch molekularen Transport (Diffusion) und somit den teilweisen Einfluss physikalischer Transportprozesse auf die Reaktionskinetik berücksichtigt.

Die von *Lam* [LAM85] und *Lam* und *Goussis* [LAM88] vorgeschlagene CSP-Methode (Computational Singular Perturbation) basiert auf der Anwendung der singulären Störungstheorie und führt zu einer lokalen Analyse der charakteristischen Zeitskalen. Aus dieser Analyse wird eine Zuordnung der verschiedenen Prozesse zu sogenannten Gruppen abgeleitet, denen jeweils eine charakteristische Zeitskala zugewiesen wird. Prinzipiell wird dabei zwischen *active groups*, *exhausted groups* und *dormant groups* unterschieden, von denen die aktiven die geschwindigkeitsbestimmenden sind. Die *exhausted groups* betreffen Reaktionen, die nichts mehr zur Dynamik des Systems beitragen, während die *dormant groups* die Reaktionen zusammenfassen, die extrem langsam ablaufen. Die CSP reduziert nicht im eigentlichen Sinne die Dimension des Problems, sondern ermöglicht eine separierte mathematische Behandlung der Reaktionen in Abhängigkeit von ihrer Gruppenzugehörigkeit. Zusätzlich müssen für eine effiziente Reduktion des Rechenaufwands Annahmen wie die QSSA oder die PGA für einzelne Zeitskalengruppen verwendet werden.

Während IDLM- und REDIM lokale Methoden sind, wird eine globale Strategie der Zerlegung des Zustandsraums in langsame und schnelle Unterräume mittels der GQL (Global Quasi Linearization, [BYK08]) verfolgt.

Zu nennen ist ebenfalls noch die MEPT-Methode (**M**inimal **E**ntropy **P**roduction **T**rajectory) der minimalen Entropieproduktion von *Lebiedz* [LEB10], bei der die langsame invariante Mannigfaltigkeit, die den chemischen Fortschritt charakterisiert, im Sinne des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik als jener Unterraum des Zustandsraums verstanden wird, der im Vergleich zu allen makroskopisch möglichen Zuständen durch die lokal bevorzugten Zustände beschrieben wird. Ausgenutzt wird dabei die Tatsache, dass die erzeugte Entropie pro Zeiteinheit bei schnellen Reaktionen (= Bewegung hin zur Mannigfaltigkeit) erheblich größer ist als bei langsamen (= Bewegung auf der Mannigfaltigkeit). Somit kann anhand der Entropieproduktion einzelner Reaktionen, wie zum Beispiel auch bei der ILDM-Methode, eine Identifikation der schnellen und der langsamen Prozesse erreicht werden.

Allen mathematischen Reduktionsverfahren ist zu eigen, dass sie die große Anzahl an unabhängigen Variablen und damit das Problem sehr großer Gleichungssysteme dadurch lösen, dass sie eine deutlich geringere Anzahl an unabhängigen Ersatzvariablen bzw. Fortschrittsvariablen liefern, bezüglich derer der vollständige Zustandsvektor selbst nur noch als abhängige Variable betrachtet werden kann. Diese Leistung wird jedoch vom Reduktionsmodell selbst erbracht, die Reduktion kann automatisiert durchgeführt werden und ist somit vom Fachwissen des Anwenders unabhängig.

Kapitel 4

Das Fortschrittsvariablen-Modell (Progress Variable Model - PVM)

Das im Folgenden vorgestellte Fortschrittsvariablenmodell zur Reduktion der detaillierten chemischen Kinetik ist ein globales, den gesamten chemischen Fortschritt vom unverbrannten Zustand bis hin zum Gleichgewicht beschreibendes Verfahren. Daneben bietet es den Vorteil, dass es die Möglichkeit ausnutzt, aus einer verhältnismäßig geringen Anzahl von Lösungen der chemischen Kinetik detaillierter Reaktionsmechanismen für geeignete, vorab gewählte Rand- und Anfangsbedingungen Informationen über die geschwindigkeitsbestimmenden Prozesse zu erhalten. Außerdem sind die anschließend notwendigen mathematischen Operationen und die Modifikationen der Bilanzgleichungen für eine reaktive Strömungssimulation von verhältnismäßig einfacher Natur, so dass die Verwendung des PVM im Gegensatz zur Laufzeitlösung der detaillierten Kinetik keinen signifikanten Einfluss auf die Rechenzeit der Strömungssimulation hat.

Probleme entstehen bei den meisten Reduktionsansätzen in den Bereichen der Verbrennung, bei denen sich die Zeitskalen der geschwindigkeitsbestimmenden Prozesse sehr schnell ändern. Dies betrifft vor allem die Zündkinetik, die bei motorischen Anwendungen eine zentrale Rolle spielt, um valide Aussagen zur Motorcharakteristik (z. B. Leistung, Moment, Schadstoffbildung, ...) machen zu können. Aktuell ist es Stand der Forschung, dass in diesen Anwendungen auf mehrere Submodelle für die verschiedenen Verbrennungsphasen zurückgegriffen

werden muss. Viele dadurch entstehende Probleme werden durch ein globales Modell behoben, da dann neben der Einbindung mehrerer Submodelle auch der Aufwand entfiel, die Konsistenz der Lösung beim Umschalten zwischen diesen zu gewährleisten.

Das in dieser Arbeit vorgestellte Fortschrittsvariablen-Modell macht sich die von *Pope* und *Maas* im Jahr 1993 untersuchte attraktive Eigenschaft einer Mannigfaltigkeit zunutze, die durch die Lösungen der detaillierten Reaktionskinetik verschiedener geeignet gewählter Reaktoren definiert wird [POP93]. Diese Mannigfaltigkeit wurde von *Pope* und *Maas* *trajektoriangenerierte niedrigdimensionale Mannigfaltigkeit* genannt. Das PVM erweitert diesen Ansatz durch die Definition einer einzigen geeigneten Fortschrittsvariablen zur Parametrisierung solcher Mannigfaltigkeiten. Mit dieser Variablen ist es möglich, den chemischen Fortschritt bis hin zum Gleichgewicht zu beschreiben. Im Folgenden wird ein Überblick über die einzelnen Aspekte gegeben, deren Kombination zum vorliegenden Modell führt.

4.1 Reduzierte Beschreibung der chemischen Kinetik

In Kapitel 3 wurde der folgende Zusammenhang in Form einer allgemeinen Erhaltungsgleichung für das den Zustand eines reagierenden Systems charakterisierende Skalarfeld eingeführt [BYK07B]:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = F(\psi) + G(\psi, \nabla \psi, \nabla^2 \psi) \quad (4.1)$$

Um zu einer reduzierten Beschreibung, d.h. einer Erhaltungsgleichung geringerer Dimension zu gelangen, ist es sinnvoll, zunächst die durch F beschriebenen chemischen Prozesse isoliert zu betrachten.

Stellt man sich ein einfaches System vor, wie es etwa der aus der Verfahrenstechnik bekannte ideale, wärmeisolierte Rührreaktor beschreibt, darf man Gl. 4.1 aufgrund des Fehlens dissipativer, konvektiver, diffusiver und konduktiver Prozesse zu

$$\frac{d\psi}{dt} = F(\psi) \quad (4.2)$$

vereinfachen. Gleichung 4.2 lässt sich für gegebene Reaktionsmechanismen relativ einfach lösen (siehe Kap. 2.3).

Der Zustandsvektor ψ kann in allgemeiner thermodynamisch geschlossener Formulierung angegeben werden als

$$\psi = (p, h, w_1, \dots, w_{n_s})^T \quad (4.3)$$

mit dem Druck p , der Enthalpie h und den n_s Speziesmassenbrüchen w_i . Der zeitliche Fortschritt eines chemischen Prozesses hängt von den die Reaktion beschreibenden Zeitgesetzen, den Anfangskonzentrationen bzw. -massenbrüchen und den thermodynamischen Randbedingungen ab. Eine eindeutige Charakterisierung des Zustands ist deshalb auch in der Form

$$\psi = \psi(t, p, h, Y_0) \quad (4.4)$$

mit der Zeit t , dem absoluten Druck p , der Enthalpie h und dem Anfangsmassenbruch Y_0 möglich (siehe auch Kapitel 2). Im Folgenden wird statt des Massenbruchvektors des Einsatzgemischs der Mischungsbruch Z des unverbrannten Luft-Kraftstoff-Gemischs verwendet, der dem Massenbruch des Kraftstoffs in diesem Gemisch entspricht. Der Vorteil daran ist, dass der Mischungsbruch mit einem einzigen Wert die chemische Zusammensetzung des Einsatzgemischs festlegt, während der Vektor Y_0 dasselbe Gemisch mit n_s Komponenten beschreibt.

Führt man nun eine Fortschrittsvariable χ zur eindeutigen Identifikation des chemischen Fortschritts ein, so muss sich eine Abhängigkeit der Form

$$\chi = \chi(t, p, h, Z) \quad (4.5)$$

$$\text{bzw. } \dot{\chi} = \dot{\chi}(\chi, p, h, Z) \quad (4.6)$$

finden lassen.

Ist ein eineindeutiger Zusammenhang bei gegebenem Druck, gegebener Enthalpie und Einsatzgemischzusammensetzung zwischen der Fortschrittsvariablen und der Zeit gegeben, so darf für Gl. 4.4

$$\psi = \psi(\chi, p, h, Z) \quad (4.7)$$

Kapitel 4 – Das Fortschrittsvariablen-Modell

geschrieben werden.

Für eine einfachere Schreibweise wird nun analog zum vollständigen Zustandsvektor ein sogenannter reduzierter Zustandsvektor α mit

$$\alpha = (\chi, p, h, Z)^T. \quad (4.8)$$

definiert.

Unter Zuhilfenahme des reduzierten Zustandsvektors ist es dann möglich, analog zu Gl. 4.2 eine Erhaltungsgleichung der Dimension n_α für den reduzierten Zustandsvektor zu formulieren:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha). \quad (4.9)$$

Da außerdem der Zusammenhang $\psi = \psi(\alpha)$ aus Gl. 4.7 bekannt ist, lässt sich für eine reduzierte Betrachtung die Erhaltungsgleichung für den vollständigen Zustandsvektor ausdrücken als

$$\frac{d\psi}{dt} = F(\psi(\alpha)). \quad (4.10)$$

Somit ist zunächst eine Aufspaltung des Problems der Lösung des gewöhnlichen DGL-Systems von Gl. 4.2 in die Lösung zweier Differentialgleichungssysteme für den reduzierten Zustandsvektor α und den vollständigen mit α parametrisierten Zustandsvektor $\psi(\alpha)$ gelungen.

Eine grundlegende Idee des hier vorgestellten Modells basiert darauf, dass sich die Lösung von Gleichung 4.2 für den ungestörten homogenen Reaktor in Abhängigkeit vom reduzierten Zustandsvektor α tabellieren lässt. Enthält diese Tabelle dann sowohl $\dot{\alpha}(\alpha)$ als auch $\dot{\psi}(\alpha)$, lässt sich durch Lösung der Erhaltungsgleichung für den reduzierten Zustandsvektor (Gl. 4.9) und Interpolation der Tabelle die vollständige Lösung der detaillierten Chemie eines physikalisch ungestörten Reaktors bis auf Interpolationsfehler genau reproduzieren.

Es bleiben nun noch drei wichtige Fragen zu klären:

1. Wie lässt sich eine Fortschrittsvariable definieren, die eine Beschreibung des gesamten Reaktionsverlaufs ermöglicht?

2. Welches Verfahren muss zur Tabellierung der detaillierten chemischen Kinetik angewendet werden und welche mathematischen Eigenschaften hat die so erzeugte Tabelle, die sich zur Beschreibung der Chemie-Physik-Interaktion in reaktiven Strömungen ausnutzen lassen?
3. Wie muss der physikalische Transportterm G bei der Simulation reaktiver Strömungen unter Verwendung eines reduzierten Chemiemodells behandelt werden?

4.2 Definition der Fortschrittsvariablen

Der eigentliche Grundgedanke des Fortschrittsvariablenmodells geht auf eine Idee von *Bray* und *Moss* [BRA77] zurück, die zur Identifizierung des chemischen Fortschritts in turbulenten Vormischflammen – wo der Mischungsbruch keine geeignete Größe zur Beschreibung der Zündfähigkeit des Gemischs darstellt – die Einführung einer sogenannten *Progress Variable* vorschlugen. Diese Variable soll für das unverbrannte Gemisch den Wert Null und für das verbrannte Gemisch im Gleichgewicht den Wert Eins annehmen. *Bray* hat dann die Fortschrittsvariable χ konkretisiert [BRA80], indem er die Formulierung

$$\chi = \frac{w_p}{w_p^\infty} \quad (4.11)$$

vorschlug. w_p ist der Massenbruch einer Spezies der Produktseite zu einem beliebigen Zeitpunkt und w_p^∞ der Massenbruch derselben Spezies im Gleichgewicht.

Unter der Annahme, dass der Stoffumsatz bis ins chemische Gleichgewicht der Burke-Schumann-Annahme [BUR28] genügt, wonach sich das reaktive System gemäß der globalen Reaktionsgleichung



immer in den Punkt maximalen Reaktionsumsatzes von der Edukt- zur Produktseite bewegt, wäre es auch tatsächlich vernünftig, einen Produktmassenbruch wie etwa den des Kohlendioxids als eindeutigen Parameter zur Beschreibung des chemischen Fortschritts zu verwenden.

Kapitel 4 – Das Fortschrittsvariablen-Modell

Wie in Abbildung 4.1 für den maximalen Stoffumsatz ersichtlich, ließe sich jedem Wert des Massenbruchs von CO_2 und damit jedem Wert einer auf dem CO_2 -Massenbruch basierenden Fortschrittsvariablen ein eindeutiger Zeitpunkt zwischen dem unverbrannten Zustand ($t = 0$) und dem Gleichgewichtszustand (EQ für $t \rightarrow \infty$) zuordnen.

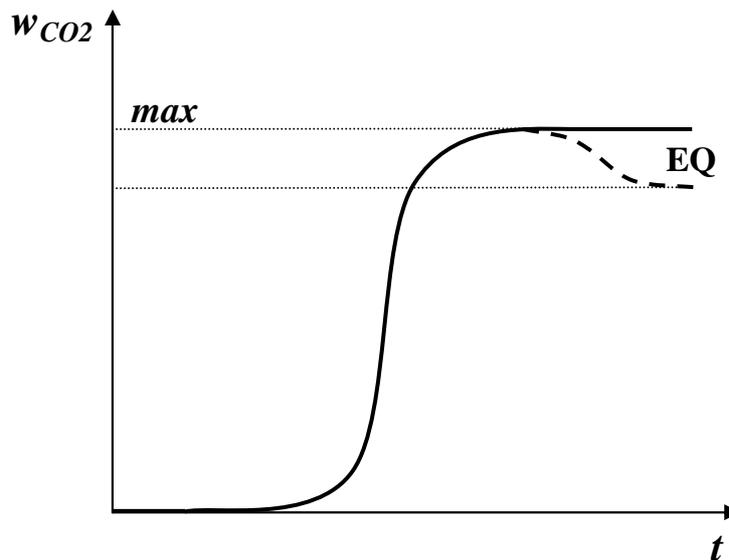


Abb. 4.1: Schematische Darstellung der zeitlichen Entwicklung des CO_2 -Massenbruchs für die Burke-Schumann-Lösung (durchgezogene Linie) und für einen beispielhaften realen Verlauf (gestrichelte Linie)

In Abb. 4.2 wird anhand der detaillierten Simulation der ungestörten Verbrennungskinetik von n-Heptan deutlich, dass unter Berücksichtigung realer detaillierter Kinetik eine Monotonie im Allgemeinen für eine bestimmte Spezies nicht gegeben ist. Es ist hier absichtlich ein sehr fettes Einsatzgemisch berechnet, um zu zeigen, dass sich im globalen Gleichgewicht aufgrund der Verschiebung des Gleichgewichtszustands einzelner Elementarreaktionen durch hohe Temperaturen und deutlichen Kraftstoffüberschuss eine von der Burke-Schumann-Lösung erheblich nach unten abweichende Kohlendioxidmenge einstellt. Für den stöchiometrienahen Fall ($Z = 0,06$) ist der Massenbruch des Kohlendioxids jedoch eine eindeutig monoton steigende Größe, während hier das Kohlenmonoxid im Gegensatz zum fetten Fall erwartungsgemäß zurückgebildet wird.

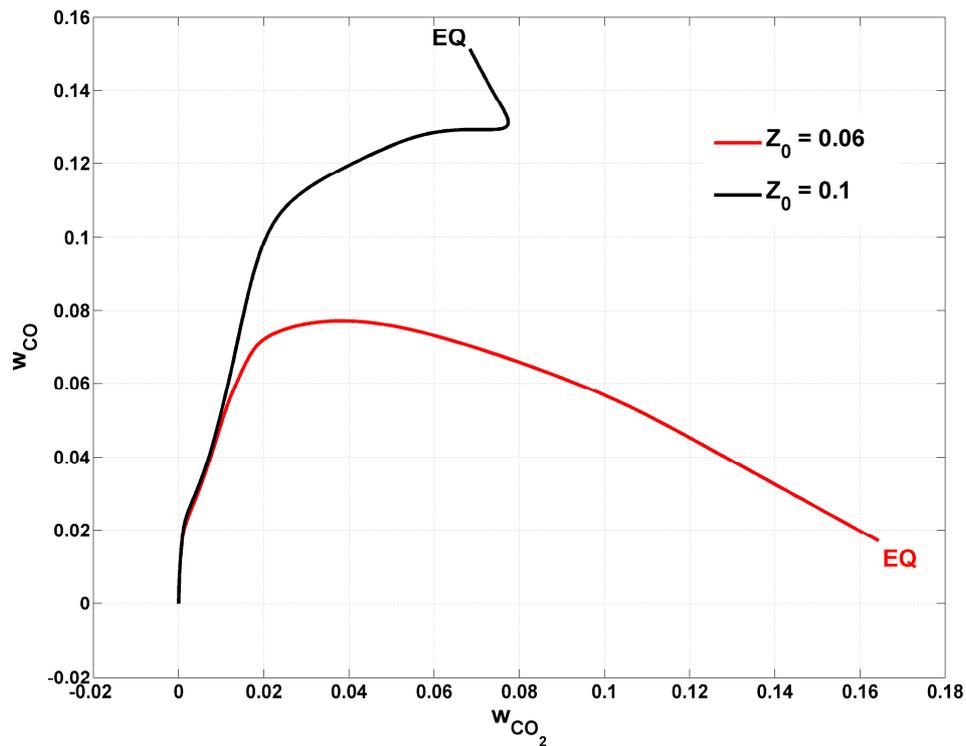


Abb. 4.2: Detaillierter chemischer Fortschritt in der CO_2 - CO -Ebene für *n*-Heptan (homogener, adiabater, isobarer Reaktor) beim einem Gesamtdruck von 5 bar und der Anfangstemperatur 800 K

Anhand dieses Beispiels lässt sich direkt folgende für eine globale Fortschrittsvariable notwendige Bedingung ableiten:

- Für die Fortschrittsvariablen muss über den gesamten chemischen Fortschritt ein streng monotonen Verhalten mathematisch garantiert sein.

Diesem Anspruch genügt die in Gl. 4.11 vorgeschlagene Fortschrittsvariable offenkundig nicht. Darüber hinaus ist eine weitere Forderung:

- Die Fortschrittsvariable muss bezüglich der wichtigsten Reaktionsphasen sensitiv sein.

Die Erfüllung dieser Bedingung stellt sicher, dass die bei der Anwendung des PV-Modells notwendige numerische Integration der Gleichungen 4.9 und 4.10 effizient zu exakten Ergebnissen führt. Da weder $f(\alpha)$ noch $F(\psi(\alpha))$ als Funktion, sondern als diskrete Werte vorliegen und somit eine Interpolation notwen-

Kapitel 4 – Das Fortschrittsvariablen-Modell

dig machen, ist es sinnvoll, die zeitliche Änderung des reduzierten Zustandsvektors an die zeitliche Änderung des vollständigen Zustandsvektors zu koppeln. Auch diese Forderung erfüllt der Massenbruch von Kohlendioxid nicht. In Bild 4.2 ist deutlich zu erkennen, dass er erst bei deutlichem Anstieg des Kohlenstoffmonoxids von Null verschiedene Werte annimmt. Zwischen unverbranntem Zustand und Bildung von CO liegen jedoch alle Prozesse, die die komplizierte Zündkinetik beschreiben.

Im hier vorgestellten Modell wird nun eine Fortschrittsvariable

$$\chi(t) = \frac{\int_0^t \sqrt{\sum_{i=1}^{n_\chi} \left(\frac{\dot{w}_i}{g_i} \right)^2} dt'}{\int_0^\infty \sqrt{\sum_{i=1}^{n_\chi} \left(\frac{\dot{w}_i}{g_i} \right)^2} dt'} \quad (4.12)$$

vorgeschlagen, die beide Anforderungen erfüllt, wobei n_χ einer Anzahl ausgewählter Massenbrüche w_i , g_i deren beliebig wählbaren, aber konstanten Gewichtungsfaktoren und \dot{w}_i den Raten der Massenbrüchen entsprechen. Formell sind die Integralausdrücke in Gleichung 4.14 Bogenlängen. Sie entsprechen der einer Kurve in einem durch die n_χ Massenbrüche w_i definierten Zustandsraum, entlang der sich das System zeitlich entwickelt. Im Reaktionskontext ist dies also die Trajektorie, die alle im w_i -Unterraum durchlaufenen Zustände vom unverbrannten Gemisch bis zum Gleichgewicht hin umfasst. Im Zähler des Ausdrucks wird die Bogenlänge zwischen den Zuständen, die den Zeitpunkten $t_0 = 0$ und t zugeordnet sind (siehe Abb. 4.3), gemessen. Der Nenner ist die vollständige Bogenlänge derselben Trajektorie bis zum Gleichgewicht, womit diese Gleichgewichtsbogenlänge die Bogenlänge zum Zeitpunkt t auf das Gleichgewicht normiert, wo sie den Wert 1 annimmt.

Ferner ist die Rate der Fortschrittsvariablen durch den Ausdruck

$$\dot{\chi}(t) = \frac{1}{\chi_\infty} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^{n_\chi} \left(\frac{\dot{w}_i}{g_i} \right)^2} \quad (4.13)$$

bestimmt, weshalb die Änderung der Fortschrittsvariablen proportional zum Betrag der Raten der ausgewählten Massenbrüche und positiv ist. Durch die Aus-

wahl der n_χ Spezies lässt sich die Sensitivität von χ bezüglich des chemischen Fortschritts in den verschiedenen Phasen der Verbrennungsreaktion beeinflussen und neben der mathematisch garantierten Monotonie der Trajektorienbogenlänge die strenge Monotonie der Fortschrittsvariablen forderungsgemäß sicherstellen.

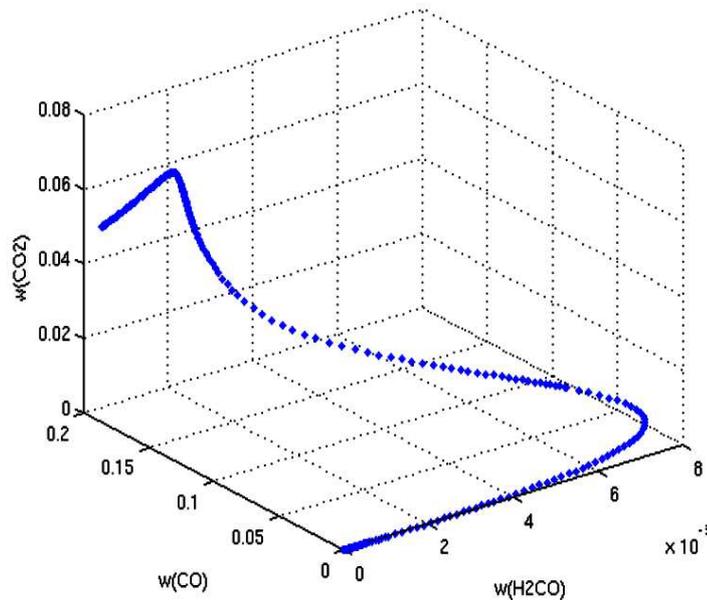


Abb. 4.3: *Vollständige Trajektorie vom unverbrannten zum verbrannten Zustand im CO-CO₂-Formaldehyd-Raum*

In Abbildung 4.3 ist bereits die Trajektorie, die durch eine geeignete Spezieswahl definiert wird, dargestellt:

- Formaldehyd wird sehr früh beim Einsetzen der Zündprozesse gebildet. Es wird häufig seiner starken Chemilumineszenz wegen als Indikatorspezies auch in laseroptischen Versuchen zur Bestimmung des Zündverzugs benutzt [GRA03].
- Kohlenmonoxid, das in signifikanten Mengen sowohl als intermediäre Spezies auf dem Weg zur Kohlendioxidbildung als auch als wichtige Gleichgewichtsspezies, die durch den Zerfall von CO₂ vor allem bei hohen Temperaturen und fetten Gemischen gebildet wird, eine wichtige Rolle spielt, ist charakteristisch für den „mittleren“ chemischen Fortschritt.

- Die Elementarreaktionen mit Kohlendioxidbeteiligung sind charakteristisch für die späten chemischen Prozesse bis zum Gleichgewicht und für einen Großteil der reaktionsbedingten Wärmefreisetzung.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass durch die Wahl dreier für einzelne aufeinanderfolgende Verbrennungsphasen charakteristischer Spezies sichergestellt wird, dass in allen Phasen die zeitliche Änderung der Fortschrittsvariablen deutlich größer als Null ist, was für die numerische Integration der reduzierten Erhaltungsgleichung wichtig ist (s. auch Kap. 7.1).

4.3 Vergleich mit anderen PVM

An dieser Stelle soll ein kurzer Überblick über andere häufig verwendete Ansätze gegeben werden, um den Unterschied zu der in dieser Arbeit vorgestellten Fortschrittsvariablen herauszustellen.

Im Kontext von Flamelet-Modellen schlugen *Zhang et al.* [ZHA95] eine *Ignition Time Variable* vor, die im Gegensatz zu der von *Bray* definierten (s. Gl. 4.11) ein zeitlich monotonen Verhalten garantieren kann:

$$c^+ = \frac{\Phi(t) - \Phi_0}{\Phi_\infty - \Phi_0} \quad (4.14)$$

mit

$$\Phi(t) = \int_0^1 w_p(Z, t) dZ. \quad (4.15)$$

Diese Fortschrittsvariable bewegt sich stets zwischen den Werten 0 (unverbrannt) und 1 (Gleichgewicht). Die von *Zhang et al.* definierte *time variable* eliminiert jedoch durch die Integration über den gesamten Mischungsbruchraum die Abhängigkeit der Fortschrittsvariablen vom Mischungsbruch selbst.

Diese Tatsache stellen *Lehtiniemi et al.* [LEH06] wegen des Entfalls der Berechnung eines mittleren chemischen Fortschritts für eine Verteilung im Mischungsbruchraum mittels eines PDF-Ansatzes in seinem dem von *Zhang et al.* nahe verwandten Ansatz als Vorteil heraus. Sie schlagen statt des Produktmassen-

bruchs w_p eine analoge Verwendung der *sensible enthalpy* h_s , also der Enthalpie des reaktiven Gemischs bezogen auf die desselben Gemischs bei Standardtemperatur, vor.

Diese Einschränkung wurde in dieser Arbeit bewusst vermieden. Stattdessen ermöglicht die in Gl. 4.12 definierte Variable eine Berechnung und Tabellierung der vollen instationären Lösung in Abhängigkeit vom Mischungsbruch. Die Erweiterung auf die Behandlung verteilter Mischungsbrüche und deren Implementierung wird in Kapitel 9 noch ausführlich erörtert.

In vielen Verbrennungsmodellen findet zumindest während der Verbrennungsphasen, in denen die chemischen Prozesse geschwindigkeitsbestimmend sind, ein Fortschrittsvariablen-Ansatz häufig Verwendung. R. Steiner [STE04B] verdeutlicht diese Strategie in seiner Arbeit sehr übersichtlich, indem er für die Simulation der dieselmotorischen Verbrennung verschiedene Fortschrittsvariablen in Abhängigkeit von den Verbrennungsphasen und die Übergänge zwischen den Submodellen diskutiert. Als Indikatorspezies für die Zündung wird der Kohlenmonoxidmassenbruch vorgeschlagen, da Kohlenmonoxid im Gegensatz zu Kohlendioxid schon früh bei Einsetzen der Zündung gebildet wird. Daneben wird ebenfalls die normalisierte Temperatur analog zu Gl. 4.10 betrachtet.

4.4 Trajektoriengenerierte niedrigdimensionale Mannigfaltigkeiten (TGLDM)

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Wahl einer global verwendbaren Fortschrittsvariablen zur Beschreibung der vollständigen Kinetik eines Reaktionssystems erörtert. Die zweite wichtige Frage auf dem Weg zu einer validen Tabellierungsstrategie der detaillierten chemischen Kinetik muss allerdings noch geklärt werden: Ist es möglich, die Reaktionskinetik in einer allgemeinen reaktiven Strömung durch die Reaktionskinetik ungestörter homogener Reaktoren unter Ausnutzung mathematischer Eigenschaften der ungestörten Lösungen hinreichend genau darzustellen?

Kapitel 4 – Das Fortschrittsvariablen-Modell

Bevor der Begriff der trajektoriangenerierten niedrigdimensionalen Mannigfaltigkeit eingeführt wird, sollen an dieser Stelle einige Überlegungen aufgezeigt werden, die als Grundgedanken allen reduzierten Kinetikmodellen, die auf der Zeitskalenanalyse detaillierter Reaktionsmechanismen beruhen, zu eigen sind.

1. Der Zustand eines Systems lässt sich in Form eines thermodynamisch geschlossenen, d.h. vollständigen Zustandsvektors ψ in einem Zustandsraum \mathcal{V} der Dimension $n_\psi = \dim(\psi)$ beschreiben.
2. Nicht alle Zustände im Zustandsraum sind erlaubt. Verboten sind solche, die physikalischen Axiomen widersprechen. Beispiel: Die Summe der Speziesmassen muss gleich der Gesamtmasse sein. Die physikalisch möglichen Zustände sind also auf einen Unterraum des Zustandsraums beschränkt.
3. Die chemischen Umwandlungsprozesse in einer reaktiven Strömung werden lokal nur durch die lokale Enthalpie, den lokalen Druck bzw. die lokale Dichte und die Zusammensetzung des lokalen Speziesgemischs bestimmt, d.h. beispielhaft durch einen Vektor der Form $\psi = (p, h, w_1, \dots, w_{n_s})^T$. Die lokale zeitliche Entwicklung des Reaktionssystems ist also allein Funktion des lokalen Zustandsvektors [MAA93].
4. Für homogene Reaktoren mit vorgegebenen Anfangs- und Randbedingungen ergibt sich eine Abfolge der durch den Zustandsvektor beschriebenen Zustände in Form einer Trajektorie durch den Zustandsraum. Abb. 4.3 verdeutlicht diese Vorstellung für einen 3-dimensionalen Unterraum. Auf der im Punkt (0,0,0) (entspr. unverbranntes Gemisch) beginnenden blauen Trajektorie liegen dabei alle in zeitlicher Abfolge durchlaufenen Zustände für die 3 dargestellten Spezies im Massenbruchraum bis hin zum Gleichgewicht, das dem Endpunkt der Trajektorie entspricht.
5. Jede Elementarreaktion definiert eine zustandsabhängige Bewegung, d.h. Richtung und Geschwindigkeit in \mathcal{V} .
6. Aufgrund der stark unterschiedlichen Zeitskalen der durch den Term $F(\psi)$ beschriebenen chemischen Prozesse – auf diese Tatsache wurde bereits in Kapitel 3 bei der Diskussion der auf Zeitskalenanalyse beruhenden Redukti-

onsverfahren hingewiesen – lässt sich die Bewegung eines Zustands im Zustandsraum in sehr schnelle und langsamere Bewegungen zerlegen.

Auf die Dynamik der Bewegung des Zustandsvektors im Zustandsraum bezogen lässt sich diese Sichtweise so deuten, dass die Bewegung eines Zustands quasi unendlich schnell bezüglich bestimmter, durch sehr schnelle Reaktionen hervorgerufene Richtungen abläuft, während die in andere Richtungen langsam ablaufen. In Abb. 4.4 soll dies schematisch anhand einer einfachen 2-dimensionalen Betrachtung verdeutlicht werden.

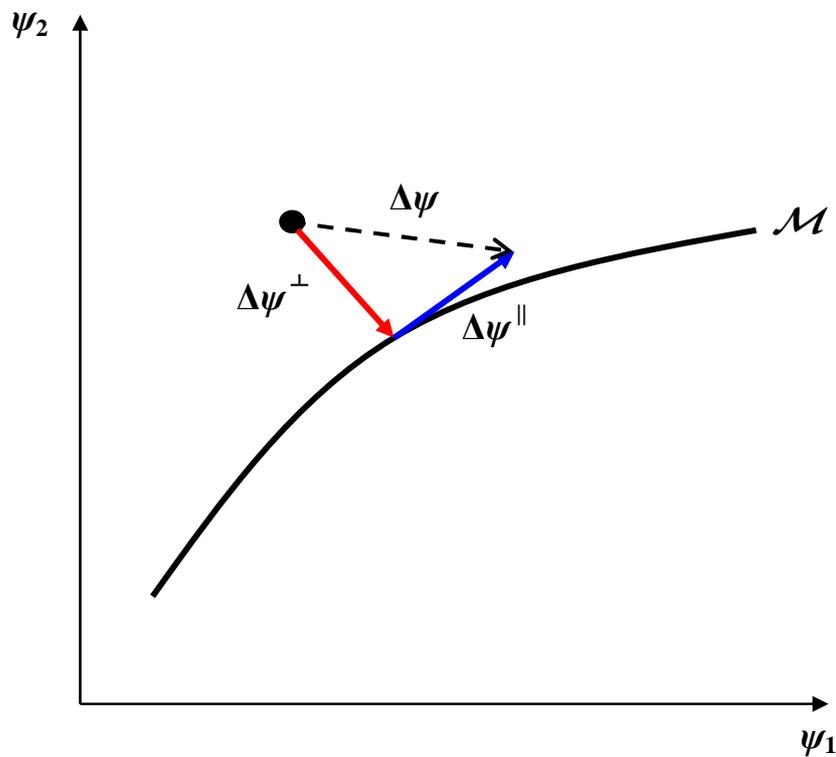


Abb. 4.4: Schematische Darstellung der Zerlegung der Bewegung eines Zustands (Punkt) in eine senkrechte und tangentielle Komponente bezüglich der Mannigfaltigkeit \mathcal{M}

Die Bewegung eines Zustands (schwarzer Kreis) aufgrund chemischer Reaktionen soll durch den Vektor $\Delta\psi$ dargestellt werden. Diese Bewegung kann sich im Allgemeinen aus dem gleichzeitigen Zusammenwirken sehr schneller und langsamer Teilprozesse (Reaktionen) ergeben. Zerlegt man nun die tatsächliche Bewegung $\Delta\psi$ in einen Anteil $\Delta\psi^\perp$, der der Richtung aufgrund sehr schneller Pro-

Kapitel 4 – Das Fortschrittsvariablen-Modell

zesse entspricht und in einen Anteil $\Delta\psi^{\parallel}$, der die langsamen Prozesse repräsentiert, und macht dies gedanklich für weitere Zustände, dann lässt sich eine Kurve \mathcal{M} finden, entlang der die jeweiligen langsamen Anteile $\Delta\psi^{\parallel}$ tangential liegen. Somit repräsentiert diese Kurve, oder besser die Mannigfaltigkeit \mathcal{M} , jene Bewegungen im Zustandsraum, die den langsamen, geschwindigkeitsbestimmenden Prozessen entsprechen.

Dass sich diese Mannigfaltigkeiten für chemische Reaktionen durch eine lokale Analyse der Eigenvektoren der Jacobi-Matrix finden lassen, haben bereits *Maas* und *Pope* [MAA92], [MAA93] im Rahmen ihrer Untersuchungen der Eigenschaften *intrinsischer niedrigdimensionaler Mannigfaltigkeiten* (ILD_M) gezeigt. Die Eigenvektoren mit den betragsmäßig größten negativen Eigenwerten entsprechen dabei genau jener durch die schnellsten chemischen Prozesse hervorgerufenen Bewegungen. Reduziert man nun die Menge aller Eigenvektoren der Jacobi-Matrix um diejenige mit den betragsmäßig größten negativen Eigenwerten, dann definieren die verbleibenden eine auf einen niedrigdimensionaleren Unterraum beschränkte Bewegung im vollständigen Zustandsraum. Lokal ist dies der tangentielle Unterraum an die Mannigfaltigkeit. Somit lassen sich die Bewegungen im vollen Zustandsraum auf eine durch einen Unterraum beschränkte Bewegung verstehen. Dabei entspricht die Zahl der vernachlässigten großen Eigenwerte dem Maß der Reduktion der Dimension des vollständigen Zustandsraums auf die Dimension der Mannigfaltigkeit.

Darüber hinaus haben *Maas* und *Pope* gezeigt, dass die ILDM attraktive Eigenschaften besitzen, d.h. bis zu einem bestimmten Grad sorgen schnelle Relaxationsprozesse dafür, dass ein Zustand auf der Mannigfaltigkeit, der aufgrund von Störung durch physikalische Prozesse von ihr wegbewegt wird, sehr schnell wieder auf die Mannigfaltigkeit zurückfällt. Beispielhaft kann man sich eine Veränderung der lokalen Mischung aufgrund von Diffusionsprozessen vorstellen.

Das Finden solcher Mannigfaltigkeiten und die Behandlung von Störungen, die dauerhaft von einer Mannigfaltigkeit weg, aber dafür auf eine andere hinführen, sollen hier nicht näher erläutert werden. Dazu sei auf folgende Veröffentlichungen hingewiesen: [MAA92], [MAA93], [KOE08], [NAF03] und [BYK07A]. Im

Rahmen des PVM stellen sich diese Probleme tatsächlich in einem anderen Kontext und unter anderen Voraussetzungen, wie im Folgenden gezeigt werden soll.

Pope und Maas [POP93], auf deren wissenschaftliche Arbeit auch das Konzept der ILDM zurückgeht, haben außerdem untersucht, inwieweit die Lösungen der Erhaltungsgleichungen für homogene Reaktoren für einen Satz von verschiedenen Anfangsbedingungen einen Lösungsunterraum mit attraktiven Eigenschaften beschreiben. Weil diese Mannigfaltigkeiten durch einzelne, den chemischen Fortschritt homogener Reaktoren repräsentierende Trajektorien definiert sind, nennt man diese *Trajektorien generierte Niedrigdimensionale Mannigfaltigkeiten (Trajectory Generated Low Dimensional Manifolds – TGLDM)*.

Diese Herangehensweise unterscheidet sich grundlegend von denen, die auf mathematischen Methoden zur Identifizierung niedrigdimensionaler Unterräume beruhen, da bei den TGLDM gerade nicht die langsamen und die schnellen Prozesse separiert werden, sondern sämtliche Prozesse und Zeitskalen eines detaillierten Mechanismus eingeschlossen sind, dies allerdings für sehr einfache Systeme.

Zur Verdeutlichung soll Abbildung 4.5 für den einfachen Fall einer Mischungsbruchvariation dienen. Die blauen Linien stellen dabei die Lösungen der detaillierten chemischen Kinetik eines homogenen, isobaren und adiabaten Reaktors dar. Im Folgenden soll der Einfachheit halber nur von „ungestörten“ Reaktoren gesprochen werden. Es sind in Abb. 4.5 schematisch Reaktoren verschiedener, aber konstanter Gemischzusammensetzung mit gleichem Druck und gleicher Enthalpie dargestellt. Die Darstellung der Lösung für diese Reaktoren ist als Projektion in den Raum zu verstehen, der durch den Mischungsbruch, den Kohlendioxidmassenbruch und die Reaktortemperatur aufgespannt wird. Die Bewegung erfolgt dabei in Abhängigkeit von der Einsatzgemischzusammensetzung parallel zur w_{CO_2} - T -Ebene.

Was den Gleichgewichtszustand anbelangt, ist die Attraktivität einsichtig, da die Gleichgewichtszusammensetzung für gegebenen Druck, Enthalpie und Mischungsbruch fest ist, d.h. unabhängig vom Prozess muss ein reaktives System, in dem keine physikalischen Störungen mehr auftreten, schlussendlich eine nied-

rigdimensionale, das Gleichgewicht beschreibende Mannigfaltigkeit erreichen, was sich als attraktive Eigenschaft des Gleichgewichts verstehen lässt. Da Druck und Enthalpie in Abb. 4.5 nicht variiert werden sollen, ist diese Gleichgewichtsmannigfaltigkeit durch eine Linie eindeutig bestimmt.

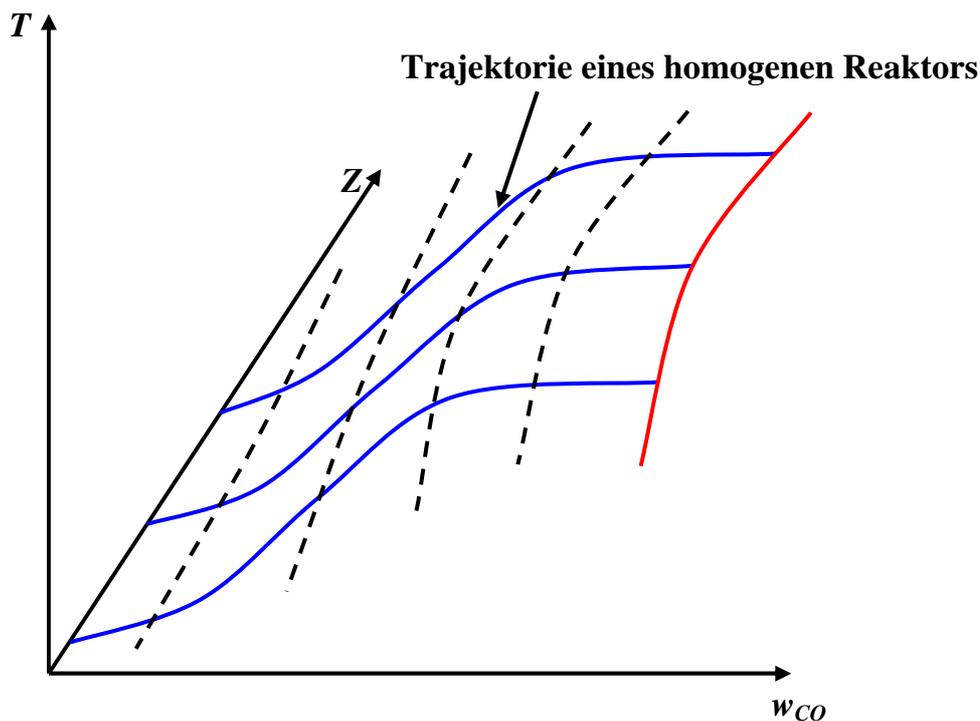


Abb. 4.5: Schematische Darstellung von Trajektorien homogener Reaktoren für unterschiedliche Mischungsbrüche (durchgezogene Linien); die gestrichelten Linien deuten die Möglichkeit der Generierung einer Mannigfaltigkeit durch eine Interpolationsvorschrift an

Für eine zusätzliche Variation z.B. des Drucks bei gleicher Enthalpie entspräche dies einer Gleichgewichtsebene, bei zusätzlicher Variation der Enthalpie einer 3-dimensionalen Hyperfläche im Zustandsraum und so fort.

Die Frage, ob trajektoriangenerierte Mannigfaltigkeiten auch außerhalb des Gleichgewichts attraktive Eigenschaften besitzen, haben *Maas* und *Pope* in [MAA93] grundsätzlich untersucht und für einfache Reaktionssysteme nachgewiesen. Ein wichtiges Ziel dieser Arbeit ist nun neben der Untersuchung der Möglichkeit einer sinnvollen Parametrisierung der TGLDM mit der vorgeschla-

genen Fortschrittsvariablen die Diskussion, ob und in welchen Grenzen die Mannigfaltigkeit für physikalisch gestörte Zustände attraktiv ist.

Zunächst ist festzustellen, dass die hier verwendete TGLDM a priori durch die Anfangsbedingungen und zusätzlich durch den Fortschritt quasi natürlich parametrisiert ist. Wäre die Fortschrittsvariable anhand der durch den Massenbruch des CO₂ und der Temperatur beschriebenen Trajektorie bestimmt, könnte man sie sich anhand von Abb. 4.5 leicht als Bogenlänge der blauen Linien vorstellen.

Ein einfaches Gedankenexperiment soll nun dazu dienen, sich verschiedene einfache Fälle für den chemischen Fortschritt gedachter Reaktoren im Zustandsraum vorzustellen und diese in Beziehung zur TGLDM zu setzen. Damit ist eine prinzipielle Charakterisierung verschiedener Fälle und der damit verknüpften offenen Fragen möglich. Es werden homogene Reaktoren gleichen Drucks und gleicher Enthalpie betrachtet, während drei Fälle für jeweils verschiedenen Mischungsbruch diskutiert werden. Entsprechende Überlegungen für die anderen Komponenten des reduzierten Zustandsvektors, nämlich den Druck p und die Enthalpie h , ergeben sich analog zu den Mischungsbruchvariationen.

Bewegung a: Der chemische Fortschritt auf Basis der detaillierten chemischen Kinetik soll für einen isobaren, isenthalpen und homogenen Reaktor für den Mischungsbruch Z_a gelöst werden. Die Bewegung dieses Reaktors im Zustandsraum muss physikalisch einer Bewegung auf der Mannigfaltigkeit entsprechen, da sie identisch mit einer die TGLDM definierenden Trajektorie ist. Da die reale TGLDM im Fortschrittsvariablen-Modell in einer durch den reduzierten Zustandsvektor α parametrisierten Form vorliegt, muss darüber hinaus der Vergleich mit der Lösung für die reduzierte Zustandsgleichung angestellt werden. Die Lösung $\alpha(t)$ der reduzierten Zustandsgleichung Gl. 4.9 für α stellt sich gemäß den geforderten Randbedingungen folgendermaßen dar:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \begin{pmatrix} \dot{\chi}(\chi, p, h, Z_a) \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.16)$$

mit $G = 0$, da keine physikalischen Störungen auftreten.

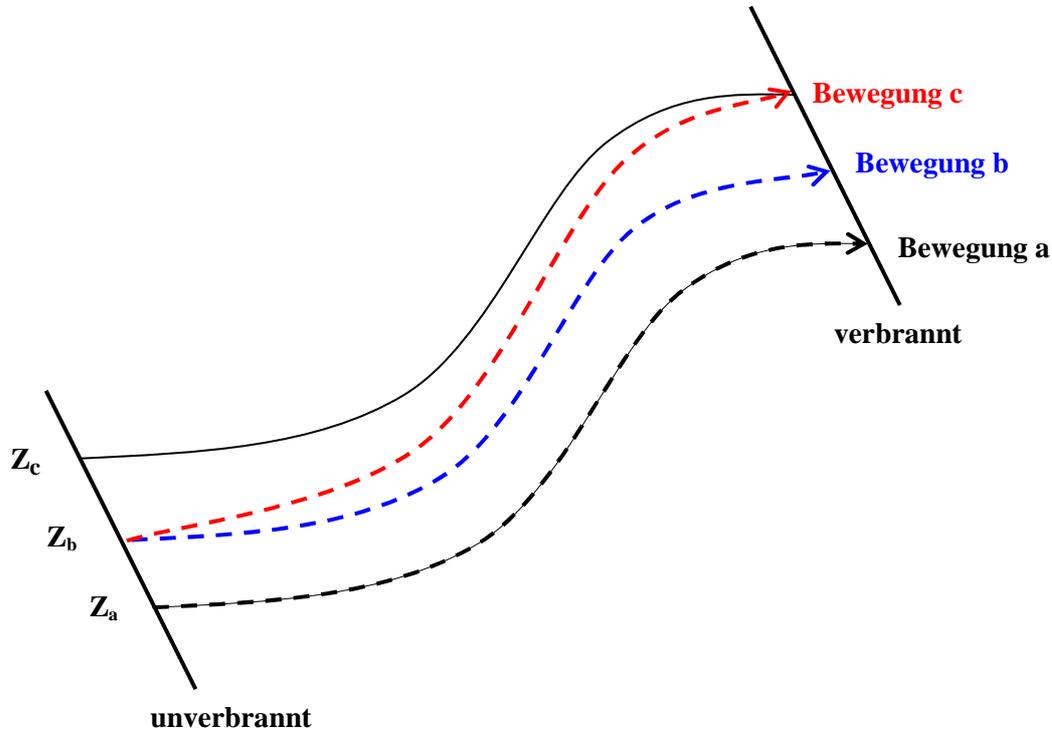


Abb. 4.6: Darstellung der Bewegung verschiedener Reaktoren auf der tabellierten Mannigfaltigkeit

Das Fortschrittsvariablen-Modell umfasst nicht nur die Definition einer geeigneten Fortschrittsvariablen, sondern auch die Tabellierung der Daten der detaillierten Chemie in reduzierter Beschreibung und die Interpolation. Der Term $\dot{\chi}(\chi, p, h, Z_a)$ ist also bei der numerischen Lösung von Gl. 4.13 Resultat einer Interpolation diskreter Werte für $\dot{\chi}$ in Abhängigkeit von χ , p , h , und Z .

Da nun $\alpha(t)$ vorliegt und $\psi(\alpha)$ tabelliert wurde, lässt sich der aus der reduzierten Beschreibung folgende Zustandsvektor $\psi_R(t, p, h, Y_0)$ durch Interpolation rekonstruieren. Wie groß dabei die Übereinstimmung ist, hängt von der Wahl der Fortschrittsvariablen und der Interpolationsmethode der Tabellenwerte ab. Dies wird wie auch der folgende Fall der Bewegung b im Rahmen dieser Arbeit in Kapitel 7 ausführlicher diskutiert.

Bewegung b entspricht der Bewegung a bei konstantem Mischungsbruch mit dem Unterschied, dass der homogene Reaktor bei gleichem Druck und gleicher Enthalpie eine Gemischzusammensetzung Z_b besitzt, deren Wert zwischen zwei detailliert gelösten Reaktoren der Mischungsbrüche Z_a und Z_c liegt. Der Fortschritt des Reaktors wird analog durch die DGL der Bewegung a (Gl. 4.15) beschrieben. Auch hier muss die detaillierte Lösung auf der wirklichen TGLDM liegen, da diese Lösung eine von denen ist, die die Mannigfaltigkeit definieren. Da die tabellierten Daten jedoch diese Lösung nicht exakt enthalten, muss neben der unter der Bewegung a beschriebenen Interpolation in χ zusätzlich eine in Z vorgenommen werden. Gleiches gilt natürlich ebenso für den Druck und die Enthalpie.

Bewegung c: Während die Bewegungen a und b ausschließlich durch die chemischen Prozesse eines homogenen, isobaren und isenthalpen Reaktors beschrieben werden, kann der Fall c als Fortschritt eines Reaktors unter dem Einfluss theoretischer, physikalischer Prozesse verstanden werden, die zu einer Änderung des Mischungsbruchs während der chemischen Reaktion führen. Ohne diesen Term physikalisch sinnvoll modellieren zu wollen, soll sich für den reduzierten Zustandsvektor ergeben:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \begin{pmatrix} \dot{\chi}(\chi, p, h, Z) \\ 0 \\ 0 \\ \dot{Z} \end{pmatrix}, \quad (4.17)$$

wobei \dot{Z} für den Fall $Z_c > Z_b$ beliebige positive Werte annehmen soll. Ferner soll er verschwinden, wenn der Mischungsbruchwert Z_c erreicht ist, so dass die Gleichgewichtslösung dieses Reaktors mit der des homogenen Reaktors gleichen Mischungsbruchs zusammenfällt.

Diese Art der Störung führt allgemein zwangsläufig weg von der TGLDM, da aufgrund des zusätzlichen Terms für \dot{Z} ein anderes DGL-System als für einen konstanten Mischungsbruch gelöst werden muss. Dies ist einsichtig, stellt man sich den beliebig wählbaren Term für \dot{Z} so vor, als mische man zu einem ebenfalls beliebigen Zeitpunkt während der chemischen Reaktion unendlich schnell

genauso viel Kraftstoff zu, dass sich Z unendlich schnell von Z_b nach Z_c ändert. Der ursprüngliche Kraftstoff zerfällt bei Verbrennungsprozessen schon sehr früh in andere Spezies, so dass der Wert des Kraftstoffmassenbruchs sehr schnell auf null sinkt. Durch die unendlich schnelle Zumischung würde er allerdings ebenfalls unendlich schnell von null auf einen endlichen Wert größer null steigen. Dieser Zustand jedoch kann, wie dieses Extrembeispiel zeigt, nicht auf der Mannigfaltigkeit liegen, da sich kein homogener, isobarer und isenthalper Reaktor finden lässt, der in irgendeinem Punkt seines Fortschritts einen solchen Zustand erreicht.

Im anderen Extremfall - nämlich dem einer unendlich langsamen Änderung unseres zu Beispielzwecken herangezogenen Mischungsbruchs - kann davon ausgegangen werden, dass die chemischen Prozesse für ein Zurückfallen dieses Zustands auf einen solchen auf der Mannigfaltigkeit sorgen. Zu klären ist folglich, wie weit eine beliebige Störung von der Mannigfaltigkeit wegführt, wie groß sie sein darf, damit die Attraktivität der TGLDM ausreicht, um eine Vernachlässigung dieser Abweichung zu erlauben und wie eine nichtvernachlässigbare Abweichung von der Mannigfaltigkeit sinnvoll behandelt werden kann, um eine Verwendung des Fortschrittsvariablenmodells dennoch zu ermöglichen. Diese Probleme sind jedoch nicht TGLDM-spezifisch, sondern generell Modellen, die auf der Zeitskalenseparation beruhen, zueigen.

Die Verfahrensweise in solchen Fällen, wie sie im Umfeld etwa der ILDM bereits implementiert wurde (siehe [BLA98]), resultiert aus der Annahme, dass innerhalb der Grenzen der Attraktivität der Mannigfaltigkeit durch Projektion des gestörten Zustands auf die Mannigfaltigkeit ein physikalisch sinnvoller Ersatzzustand bestimmt werden kann.

Für eine zunächst frei wählbare, allgemeine Projektion lässt sich die reduzierte Erhaltungsgleichung mittels des Projektionsoperators P modifizieren [POP93]:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \hat{F}(\alpha) + P(\alpha) \hat{G}(\psi(\alpha), \nabla \psi(\alpha), \nabla^2 \psi(\alpha)). \quad (4.18)$$

Die exakte Herleitung von Gleichung 4.18 folgt in Kapitel 6. Bevor eine sinnvolle Definition der Projektionsvorschrift erörtert wird, soll im nachfolgenden

Kapitel jedoch zunächst das Relaxationsverhalten bzw. die Attraktivität der ungestörten Mannigfaltigkeit untersucht werden.

Kapitel 5

Störungsanalyse

5.1 Vorgehensweise

Die Anwendbarkeit des im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Fortschrittsvariablenmodells zur Implementierung detaillierter Chemie in Strömungssimulationen steht und fällt mit der Frage, welcher Art und Größe auftretende Störungen des Zustandsvektors sein dürfen, um den Einfluss der chemischen Kinetik mittels eines PVM abbilden zu können.

In diesem Kapitel soll das besondere Augenmerk auf der systematischen Untersuchung von Störungen, die vor allem in innermotorischen Anwendungen von Bedeutung sind, liegen. Typischerweise sind dies während eines Motorzyklus Störungen des Drucks und der Enthalpie, etwa durch Kompression und Expansion sowie durch Wandwärmeübergänge, und der Gemischzusammensetzung durch Kraftstoffeinspritzung. Dem entsprechen Störungen des lokalen Zustands durch mikroskopische Transportprozesse wie Konvektion und Diffusion oder Druckwellen bzw. Wärmeübertragung.

Der Frage der Anwendungsgrenzen des Fortschrittsvariablenmodells soll sich nun durch die Untersuchung des Relaxationsverhaltens des chemischen Systems aufgrund von Störungen des Zustandsvektors genähert werden, um eine Aussage treffen zu können, welche Arten von Störungen unproblematisch, welche problematisch und welche unzulässig für die Verwendung des PV-Ansatzes sind.

Kapitel 5 - Störungsanalyse

Zum Behuf dessen werden im Folgenden verschiedene Arten von Störungen untersucht. Die Basis dieser Untersuchungen bildet die numerische Lösung des Gleichungssystems, das den zeitlichen Fortschritt des vollständigen Zustandsvektors im Zustandsraum eines reagierenden Systems vom unverbranntem Zustand bis zum Gleichgewicht für einen gegebenen Reaktionsmechanismus beschreibt.

Es wird von einem räumlich homogenen System ausgegangen. Somit ist der Zustandsvektor zu jeder Zeit keine Funktion des Ortes. Mit allen räumlichen Gradienten verschwinden die Terme, die den molekularen Transport von Teilchenmasse, Energie und Impuls beschreiben. Weiterhin wird angenommen, dass das reagierende Gemisch gegenüber der Umgebung perfekt wärmeisoliert und dass zur Schließung des Gleichungssystems der Gesamtdruck zu jedem Zeitpunkt bekannt und konstant ist.

Unter diesen Voraussetzungen lässt sich der chemische Fortschritt mittels der in Kapitel 2 verwendeten Gleichungen 2.18 und 2.19 berechnen. Die n_s gewöhnlichen Differentialgleichungen der Form 2.18 beschreiben dabei Bildung und Verbrauch aller n_s beteiligten Spezies und die ebenfalls gewöhnliche Differentialgleichung 2.19 die zeitliche Änderung der Temperatur aufgrund des chemischen Stoffumsatzes im gewählten System. Zusammen mit der Kenntnis des Drucks und der Wahl des Anfangszustands (Gemischzusammensetzung und Anfangstemperatur) ergeben sich zu jedem Zeitpunkt alle Komponenten eines thermodynamisch geschlossenen Zustandsvektors [MA88]. Auf diese Art und Weise lässt sich für einen weiten, anwendungsbezogenen Bereich verschiedener Anfangsbedingungen eine Datenbasis erstellen, die für die folgenden Untersuchungen hinsichtlich der Anwendungsgrenzen des Fortschrittsvariablenmodells nutzbar ist.

Ziel des weiteren Vorgehens ist nun nicht, den Einfluss der physikalischen Prozesse auf das reaktive System durch ihre möglichst exakte Modellierung zu untersuchen, sondern stattdessen artifizielle Prozesse zu betrachten, die eine erheblich einfachere mathematische Beschreibung ermöglichen, in ihrer Art jedoch als extreme Grenzfälle der realen Vorgänge angesehen werden können.

Im Folgenden werden prinzipiell zwei Arten der Beeinflussung des Zustands untersucht:

1. Singulär auftretende, unendlich schnelle Änderungen entweder der Gemischzusammensetzung oder des Druckes
2. Kontinuierliche Änderungen des Zustandes durch Änderung der inneren Energie mittels eines einfachen Wandwärmeübergangsansatzes für verschiedene Wandwärmeübergangskoeffizienten und kontinuierliche Änderung des Zustandes durch Änderung des Systemdrucks (und damit auch der Enthalpie) für verschiedene Werte der Druckänderungsrate dp/dt .

Bei den instantanen Mischungsprozessen werden jeweils zwei Zustände, die sich auf der Mannigfaltigkeit befinden, gemischt, während bei der instantanen Druckänderung ein Zustand auf der Mannigfaltigkeit ausgewählt und dessen Druck um ein bestimmtes Δp erhöht wird. Für diese neuen Zustände werden dann die Erhaltungsgleichungen 2.18 und 2.19 neuerlich bis zum Erreichen des chemischen Gleichgewichts gelöst. Wie in Kapitel 5.2 noch näher erläutert werden wird, sind die durch die künstlichen Prozesse entstandenen Anfangszustände im Allgemeinen nicht mehr Element der Mannigfaltigkeit. Wenn diesen Zuständen jedoch ein Mischungsbruch, eine Enthalpie und ein Druck zugeordnet werden können, für die der Gleichgewichtszustand bekannt ist und auf der Mannigfaltigkeit liegt, wird sich der Zustand der aus den instantanen Prozessen hervorgegangenen Reaktoren mit der Zeit auf die Mannigfaltigkeit zubewegen. Die Analyse dieser Bewegung in einem sinnvollen Bezug zur Mannigfaltigkeit und die Ableitung einer Aussage bezüglich den Anwendungsgrenzen wird in den Kapitel 5.2 bis 5.4 ausführlich dargestellt.

Bei der zweiten Art der untersuchten Prozesse wirken die Vorgänge, die der chemischen Kinetik überlagert werden, kontinuierlich, so dass die Erhaltungsgleichungen, die diese Systeme beschreiben, modifiziert werden müssen.

Die Modifikationen werden in den Kapiteln 5.5 und 5.6 näher erläutert. Der Fokus der Untersuchung bei diesen Vorgängen unterscheidet sich von dem der unendlich schnellen, singulären Prozesse, da die Frage beantwortet werden kann, wie schnell die überlagerten Prozesse maximal sein dürfen, damit die attraktiven Eigenschaften der Mannigfaltigkeit ausreichen, das Wegbewegen aufgrund von

Energietransport über die Wand oder aufgrund von Kompression zu kompensieren.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse wurden mittels eines detaillierten Reaktionsmechanismus für n-Heptan (57 Spezies, 290 Reaktionen [GOLO]) in einem Druckbereich von 1 bis 316 bar, für Anfangstemperaturen von 600 bis 2000 K und für Kraftstoff-Luft-Gemische in einem Mischungsbruchbereich von 0,025 bis 0,124, was einer Luftzahl λ von 2,587 bis 0,469 entspricht, untersucht.

An dieser Stelle sei für die weitere Arbeit folgende Konvention zur Verkürzung der Begrifflichkeiten eingeführt: Der Begriff *ungestört* soll künftig für Reaktoren bzw. Mannigfaltigkeiten verwendet werden, die auf die Lösung der detaillierten Chemie eines homogenen Reaktors konstanter Randbedingungen (z.B. isobar und adiabat) zurückzuführen sind, während *gestört* jene Lösungen charakterisiert, die zu einem bestimmten Zeitpunkt oder kontinuierlich einer Änderung der Randbedingungen unterworfen wurden oder die aus der Mischung zweier *ungestörter* Reaktoren hervorgegangen sind.

5.2 Störung des Mischungsbruchs

Zunächst werden Störungen des Mischungsbruchs Z , wie sie bei Mischung zweier homogener Reaktoren unterschiedlichen Mischungsbruchs aber gleichen Drucks, gleicher Enthalpie und gleichen chemischen Fortschritts auftreten, untersucht. Diese Störungen können in reaktiven Systemen vorkommen, wenn sich zum Beispiel lokal fette und magere Bereiche aufgrund von Diffusion mischen.

Zur Untersuchung des Einflusses solcher Störungen wird im Folgenden das Verhalten von homogenen Reaktoren untersucht, deren Zustand zu einem beliebigen Zeitpunkt zwischen dem unverbrannten Zustand und dem chemischen Gleichgewicht unendlich schnell geändert wird. Diese artifiziellen Eingriffe entsprechen unendlich schnellen Grenzfällen einer Zustandsänderung des reagierenden Systems, die nicht aus dem System selbst, d.h. aufgrund der chemischen Kinetik,

sondern durch Wechselwirkung des homogenen Systems mit der Umgebung in Form von Stoff- oder Energieaustausch verursacht werden.

Das bedeutet, dass aufgrund dieser Eingriffe im ersten Moment ein Zustand entsteht, der im Allgemeinen keinem entspricht, der durch einen isolierten chemischen Prozess (z.B. Umwandlungsprozesse in isobaren, isenthalpen, homogenen Reaktoren) erreicht oder durchlaufen werden kann. Andererseits ist es möglich, jedem dieser Zustände einen Satz von Zustandsgrößen beispielsweise der Form (p, h, Z) zuzuordnen, mit dem gleichzeitig der Zustand des chemischen Gleichgewichts eines solchen Systems festgelegt ist [WAR01]. Den selben Gleichgewichtszustand besitzt allerdings auch ein reaktives System in Form eines homogenen Reaktors, dessen Anfangszustand durch die selben Werte für Druck, Enthalpie und Mischungsbruch festgelegt wird.

Es sei angemerkt, dass sich diese Überlegungen auch auf andere Sätze von Zustandsgrößen anwenden lassen, solange sie den thermodynamischen Zustand eines Systems vollständig beschreiben. Im Folgenden wird sich die Argumentation allerdings bis auf wenige Ausnahmen auf die Beschreibung mittels Druck, Enthalpie und Mischungsbruch beschränken.

Um eine eindeutige Unterscheidung zwischen einem zu einem beliebigen Zeitpunkt artifiziell gestörten reaktiven System und einem solchen, das einem idealen homogenen Reaktor gleicher Enthalpie, gleichen Drucks und gleichen Mischungsbruchs entspricht, zu unterscheiden, sollen folgende Bezeichnungen verwendet werden:

$$h_{\infty}^d = h_0^M \tag{5.1a}$$

$$p_{\infty}^d = p_0^M \tag{5.1b}$$

$$Z_{\infty}^d = Z_0^M \tag{5.1c}$$

$p_{\infty}^d, h_{\infty}^d, Z_{\infty}^d$ entsprechen den Zustandsgrößen des gestörten Systems vom Augenblick nach der Störung bis zum Gleichgewicht, während p_0^M, h_0^M, Z_0^M den Anfangswerten eines ungestörten homogenen Reaktors entsprechen, dessen Zustände auf einer Mannigfaltigkeit liegen, die durch den chemischen Fortschritt isobarer, isenthalper homogener Reaktoren beschrieben wird.

Kapitel 5 - Störungsanalyse

Die Vorschrift für die instantane Änderung des Zustandsvektors aufgrund einer künstlichen Änderung der Gemischzusammensetzung soll so gewählt werden, dass gilt:

$$h_0^d = h_\infty^d = \textit{konst.} \quad (5.2a)$$

$$p_0^d = p_\infty^d = \textit{konst.} \quad (5.2b)$$

$$Z_0^d = Z_\infty^d = 0.5 \cdot (Z^+ + Z^-) = \textit{konst.} \quad (5.2c)$$

p_0^d, h_0^d, Z_0^d sei dabei der fiktive, aber thermodynamisch konsistente Anfangszustand, der dem System nach der Störung zugeordnet werden kann. Durch die Störung soll keine Änderung der Enthalpie und des Drucks verursacht werden. Die Mischungsbrüche Z^+ und Z^- entsprechen den Mischungsbrüchen zweier ungestörter Reaktoren. Damit ergibt sich die Störungsvorschrift der unendlich schnellen Mischung zweier Reaktoren gleichen Drucks und gleicher Enthalpie aber unterschiedlicher Mischungsbrüche.

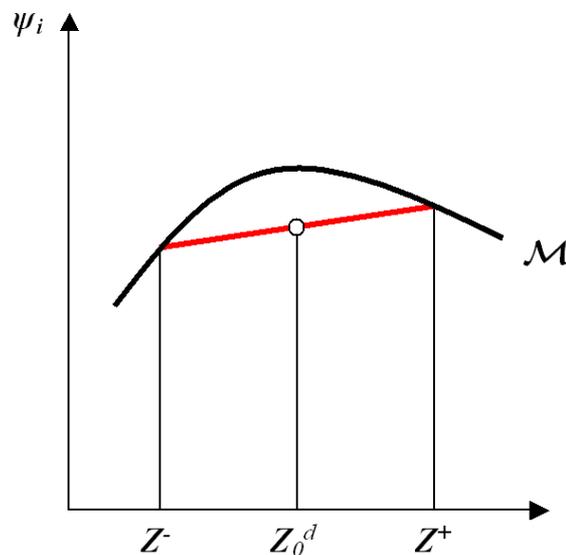


Abb. 5.1: Schematische Darstellung der instantanen Mischung zweier Reaktoren mit den Mischungsbrüchen Z^- und Z^+

Aus den vorangegangenen Überlegungen folgt, dass ein dergestalt erzeugtes System in mindestens dem Gleichgewicht mit dem Zustand eines isobaren, isenthal-

pen homogenen Reaktors der tatsächlichen Anfangsbedingungen p_0^d, h_0^d, Z_0^d übereinstimmt.

Abbildung 5.1 soll verdeutlichen, warum eine solche Mischung im Allgemeinen zu einem Zustand führt, der nicht auf der Mannigfaltigkeit liegt, die durch die Lösungen der ungestörten chemischen Kinetik beschrieben wird.

Um Gleichung 5.2c zu erfüllen, wird die Anfangszusammensetzung des Massenbruchvektors $Y_0^d = (w_{1,0}^d, w_{2,0}^d, \dots, w_{n_s,0}^d)^T$ für beliebige, aber feste Werte der Fortschrittsvariablen χ_0^d so gewählt, dass gilt:

$$Y_0^d = \frac{Y^+(\chi_0^d, h_0^d, p_0^d, Z^+) + Y^-(\chi_0^d, h_0^d, p_0^d, Z^-)}{2}. \quad (5.3)$$

Daraus ergibt sich der Anfangszustand $\psi_0^d = (h_0^d, p_0^d, Y_0^d)^T$ des gestörten Reaktors.

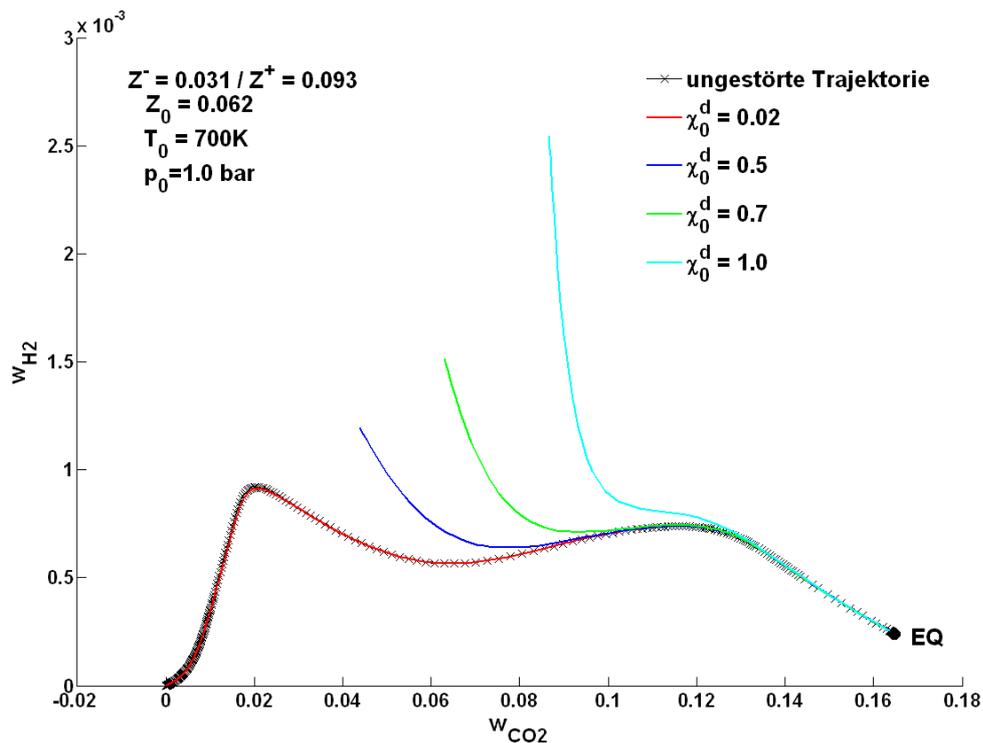


Abb. 5.2: Trajektorien des ungestörten und der bei χ_0^d gemischten Reaktoren in der CO_2 - H_2 -Massenbruch-Ebene für stöchiometrische Gemischzusammensetzung für *n*-Heptan (Mechanismus mit 57 Spezies und 290 Reaktionen [GOLO])

Abb. 5.2 zeigt repräsentativ das Relaxationsverhalten der in verschiedenen Phasen der Chemie gestörten Reaktoren auf die Lösung des korrespondierenden Reaktors der Mannigfaltigkeit in die Kohlenstoffdioxid-Wasserstoff-Ebene projiziert. Bei der Störung $\chi_0^d = 0,02$ handelt es sich um eine Störung der Chemie in der Vorzündungsphase, in der weder CO_2 noch H_2 gebildet wurden, so dass Mischungsprozesse in diesem frühen Bereich nicht von der Mannigfaltigkeit wegführen. Für Störungen in späteren Phasen des Reaktionsfortschritts können sich jedoch deutliche Abweichungen ergeben.

Entscheidend für die Anwendbarkeit des Fortschrittsvariablenmodells ist jedoch nicht alleine die Frage nach der Größe der anfänglichen Abweichung, sondern diejenige nach der Dynamik der Bewegung zurück auf die Mannigfaltigkeit. So kann anhand von Projektionen wie in Abb. 5.2 nicht entschieden werden, welche Störungen problematisch sind und welche nicht, da sie nur einen Einblick geben, wie weit eine instantane Störung den Zustand von der Mannigfaltigkeit wegbeugt. So wäre es denkbar, dass für Störungen in sehr frühen Phasen, die das System nicht weit von der Mannigfaltigkeit wegführen, die Bewegung auf der Trajektorie des instantan gestörten Reaktors deutlich schneller oder langsamer ist, als die Bewegung auf der ungestörten Mannigfaltigkeit, während für späte Störungen die anfängliche Abweichung zwar groß ist, die Relaxation auf die Mannigfaltigkeit allerdings in sehr kleinen Zeitskalen erfolgt.

Für die Beurteilung der Dynamik der Relaxation ist es notwendig, eine geeignete Vorschrift zu formulieren, die jedem Zustand auf der gestörten Trajektorie einen korrespondierenden auf der Mannigfaltigkeit zuordnet. Hierfür bieten sich die Projektion des gestörten Anfangszustands auf die ungestörte Mannigfaltigkeit und der Vergleich der weiteren zeitlichen Entwicklung beider Zustände an.

Da im hier behandelten Fall instantan gemischt wurde und im weiteren Fortschritt keine Störung mehr auftritt, reduziert sich das Problem auf die Projektion des gestörten Anfangszustands ψ_0^d auf eine einzelne Trajektorie $\mathcal{T} \in \mathcal{M}$ gleicher Enthalpie h , gleichen Drucks p und gleichen Mischungsbruchs Z .

Der anfängliche relative Fehler zwischen dem Wert der Zustandsgröße $\psi_{i,0}^d$ zum Zeitpunkt $t = 0$ des gestörten Zustands und dem Wert des auf die ungestörte Tra-

jektorie projizierten korrespondierenden Zustands ψ_i^T für eine Projektion in Richtung der Komponente $\psi_{j,0}^d$ des vollständigen Zustandsvektors ψ_0^d lässt sich wie folgt definieren:

$$\Delta\psi_{i,j}^0 = \frac{\psi_{i,0}^d - \psi_{i,j}^T}{\psi_{i,j}^T} \quad (5.4)$$

mit:

$$\psi_{i,j}^T = \psi_i^T \Big|_{\psi_j^T = \psi_{j,0}^d} \cdot \quad (5.5)$$

$\psi_{i,j}^T$ ist der Wert der Komponente i im vollständigen Zustandsvektor, für den die Komponente j den gleichen Wert besitzt wie der Anfangswert derselben Komponente j des Zustandsvektors des aus der Mischung hervorgegangenen Zustands.

Wobei sich durch Projektion in Richtung eines konstanten Wertes von $\psi_{j,0}^d$ die dem Projektionspunkt auf der ungestörten Trajektorie zugeordnete Reaktionszeit τ_j^0 zu

$$\tau_j^0 = t \Big|_{\psi_j^T = \psi_{j,0}^d} \quad (5.6)$$

ergibt.

Dies führt zur Beschreibung der zeitlichen Entwicklung der relativen Anfangsabweichung $\Delta\psi_{i,j}^0$:

$$\Delta\psi_{i,j}(\tau) = \frac{\psi_i^d(\tau) - \psi_i^T(\tau_j^0 + \tau)}{\psi_i^T(\tau_j^0 + \tau)} \cdot \quad (5.7)$$

$\Delta\psi_{i,j}(\tau)$ ist somit sowohl geeignet, die Fehlerfortpflanzung durch Annäherung des tatsächlichen gestörten Zustandsvektors mittels eines durch Projektion generierten entsprechenden Zustands auf der ungestörten Mannigfaltigkeit zu beurteilen, als auch die Relaxationszeit, d.h. der Zeit, nach der der anfängliche Annäherungsfehler unter eine vorgegebene Fehlergrenze gefallen ist, zu definieren.

Im Folgenden wird die Größe der Mischungsbruchstörung der Einfachheit halber durch die Größe z_v so charakterisiert, dass gilt:

$$Z^+ = (1 + z_v) \cdot Z_0 \quad \text{bzw.} \quad Z^- = (1 - z_v) \cdot Z_0 \cdot \quad (5.8)$$

Kapitel 5 - Störungsanalyse

Abbildung 5.3 stellt für verhältnismäßig großes z_v den relativen Fehler bei der oben beschriebenen CO_2 -Projektion des gestörten Anfangszustands auf die Mannigfaltigkeit für Mischung auf den stöchiometrischen Mischungsbruch dar. Es zeigt sich, dass der anfängliche Fehler in einem Zeitfenster von $2,0-3,0 \cdot 10^{-6}$ Sekunden unter 5% Prozent gefallen ist und wie zu erwarten war, für größere Zeiten gegen den Wert 0 konvergiert.

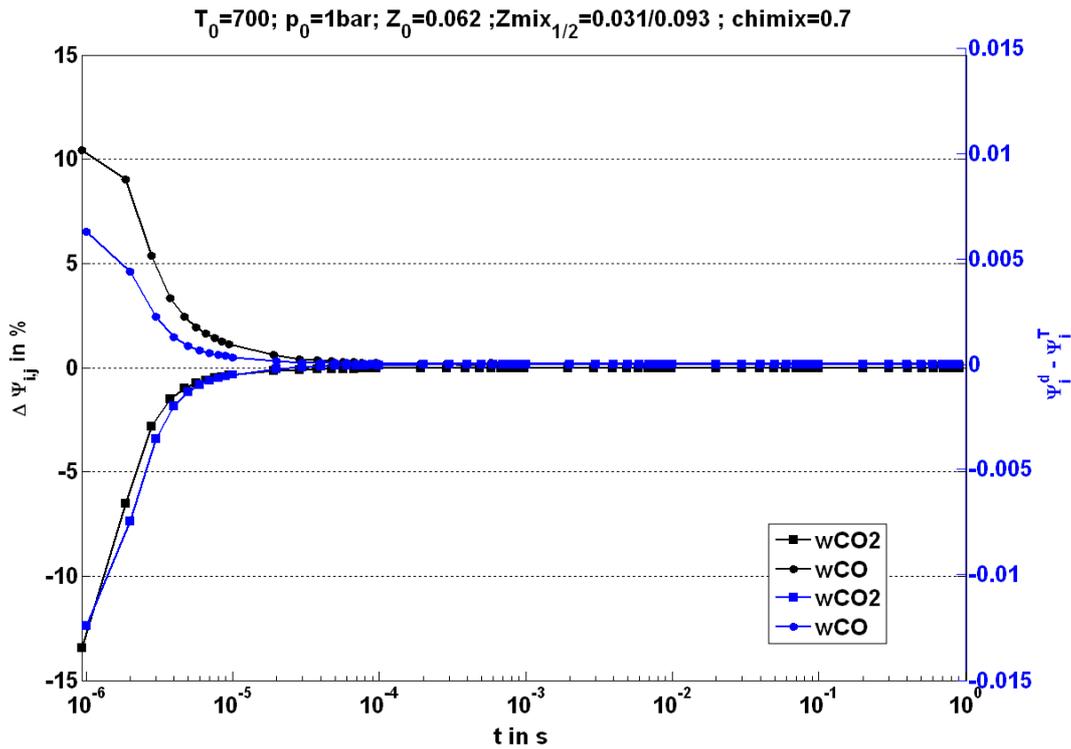


Abb. 5.3: Vergleich des absoluten Fehlers $\Psi_i^d(\tau) - \Psi_i^T(\tau_j^0 + \tau)$ (rechte Skala) und des relativen Fehlers $\Delta \Psi_{i,j}(\tau)$ des Massenbruchs von CO für die Projektion des gestörten Anfangszustands auf die ungestörte Mannigfaltigkeit in Richtung konstanten Massenbruchs von CO_2 für $z_v = 50\%$

Abb. 5.4 und 5.5 zeigen die Relaxationszeiten für Störungen bei verschiedenen Mischungsbrüchen und bei unterschiedlichem Reaktionsfortschritt für verschiedene Größen, bei denen der relative Fehler kleiner als 5% ist. Die Relaxationszeit der Komponente $\Psi_{j,0}^d$ ist jeweils rechts unten zu sehen. Es sind die Ergebnisse für die Projektion des gestörten Anfangszustands in Richtung konstanter Kohlendioxidmassenbruchs und konstanter Temperatur gegenübergestellt.

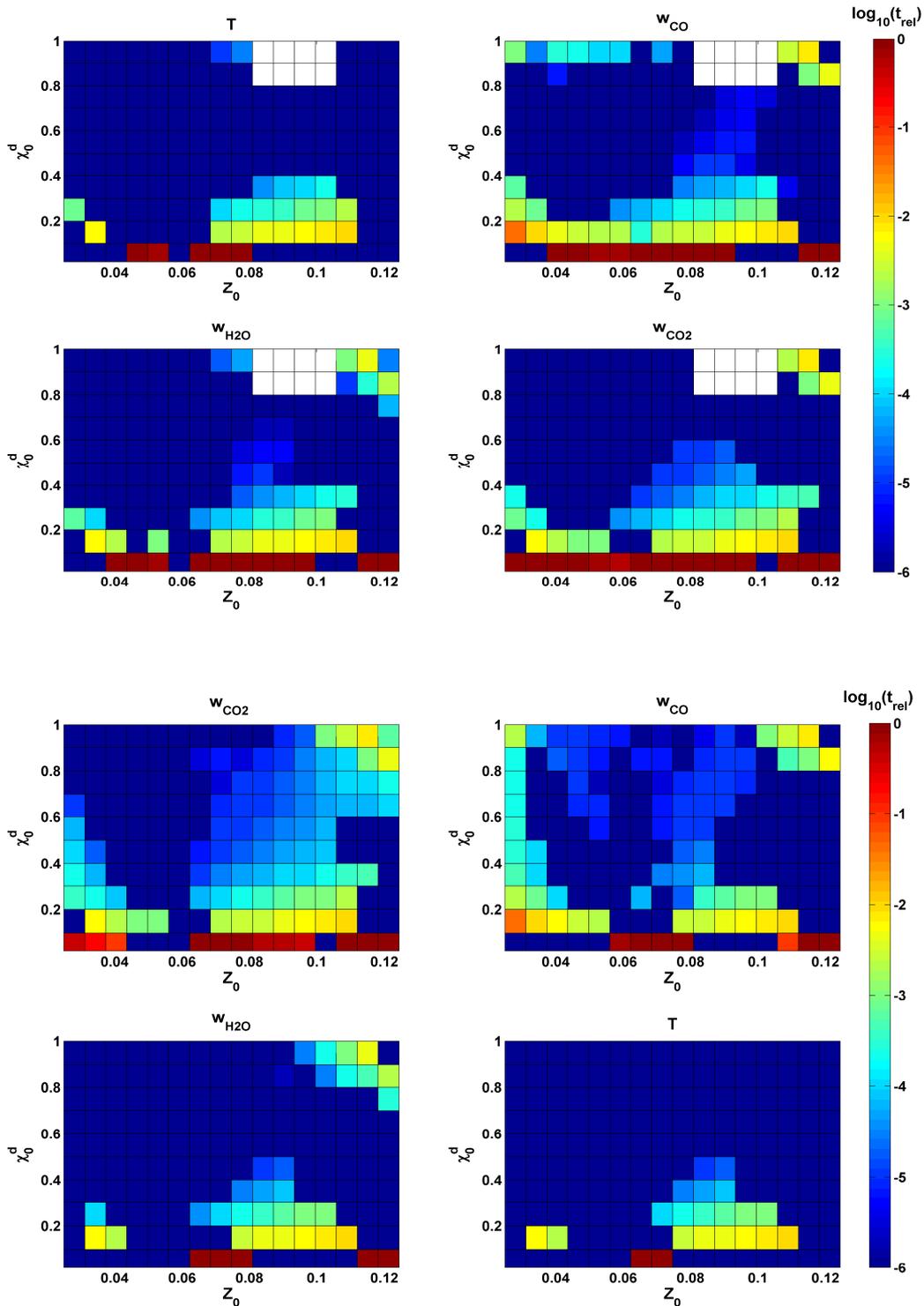


Abb. 5.4 u. 5.5: Relaxationszeiten (rel. Fehler < 5 %) für Mischungsbruchstörungen mit $z_v=20\%$ für die Projektion des gestörten Anfangszustands in Richtung des CO_2 -Massenbruchs (oben) und der Temperatur (unten) auf die Mannigfaltigkeit ($p_0 = 1 \text{ bar}$, $T_0 = 700 \text{ K}$)

Kapitel 5 - Störungsanalyse

Es ist dabei deutlich erkennbar, dass in weiten Bereichen bei der aufgeprägten 20%-Störung des Mischungsbruchs, die Größenordnung der Relaxationszeit nicht größer als 10^{-6} bis 10^{-5} s ist, womit die lokalen Störungen in diesen Bereichen so schnell abklingen, dass ihr Einfluss auf die physikalischen Zeitskalen vernachlässigt werden kann.

Die weißen Bereiche bei der CO_2 -Projektion rühren daher, dass dort eine Projektion nicht möglich ist, da die Mischung zu einem Mischungsmassenbruch führt, der größer als der maximale Wert der zugehörigen ungestörten Trajektorie ist.

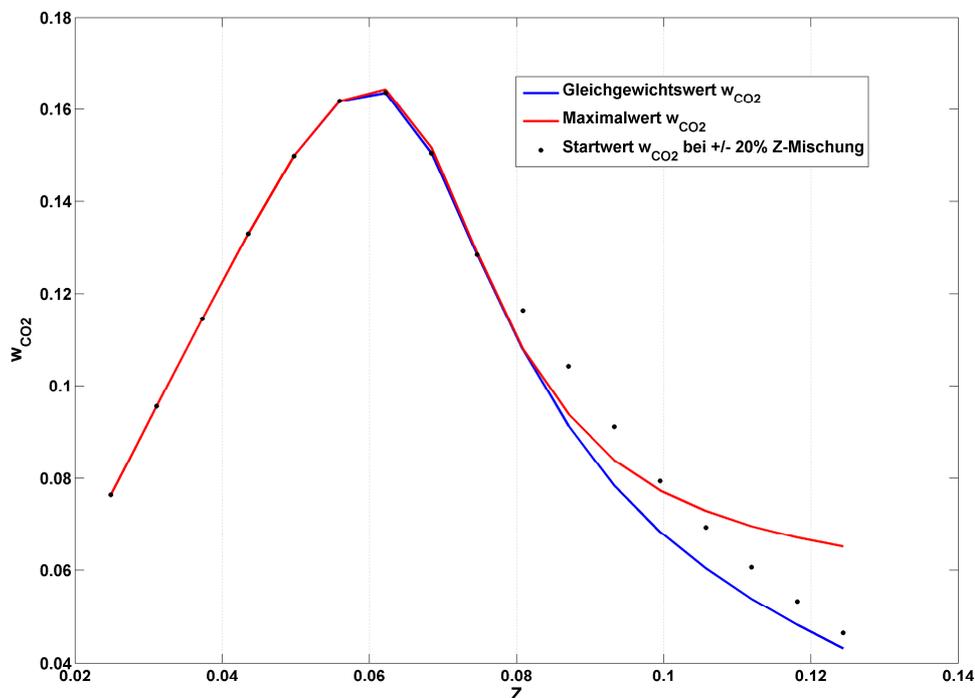


Abb. 5.6: Darstellung des Gleichgewichtswertes und des Maximalwertes der ungestörten Mannigfaltigkeit für den Massenbruch von CO_2 und des Anfangswertes desselben Massenbruchs bei instantaner Mischung bei $\chi_0^d = 1$ ($p_0 = 1$ bar, $T_0 = 700$ K)

Eine Projektion in diese Richtung führt also quasi an der Mannigfaltigkeit vorbei. Zum besseren Verständnis kann man Abb. 5.6 heranziehen.

Im Bereich um $Z=0,08$ sieht man, dass die schwarzen Punkte, die dem Anfangswert des gestörten Reaktors entsprechen, über den Maxima des CO_2 -Massenbruchs liegen. Dies zeigt, dass die frei wählbare Komponente $\psi_{j,0}^d$ in Randbereichen zu keinem Ergebnis hinsichtlich der Relaxationszeiten führt, verwendet man lokal ungeeignete Zustandsgrößen wie den CO_2 -Massenbruch. Abb. 5.5 zeigt, dass bei Verwendung der Temperatur als Projektionsparameter das Problem nicht auftritt, so dass auch für die in Abb. 5.4 sichtbaren weißen Bereiche eine vernünftige Relaxationszeit gefunden werden kann.

Zunächst ist festzustellen, dass beide Projektionen keine vollkommen unterschiedlichen Ergebnisse liefern, was aufgrund der thermodynamischen Korrelation zwischen CO_2 -Bildung und Wärmehaushalt der Reaktion nicht verwunderlich ist. Die augenfällig erhöhten Zeiten beim Kohlenmonoxid für die kleinsten Werte von Z_0 bei der T -Projektion (unten) beruhen darauf, dass der Fehler, der zwar spät unter 5% fällt, zu Beginn jedoch bei maximal 6 bis 7% liegt und folglich von Anfang an sehr klein ist.

Interessant sind zwei weitere Bereiche mit erhöhter Relaxationszeit, die bei beiden Projektionen sichtbar sind. Grob lassen sich die beiden vermeintlichen Problembereiche wie folgt charakterisieren:

- I. Störungen bei sehr kleinen Werten der Fortschrittsvariablen
- II. Störungen in einem breiten Streifen über alle Werte der Fortschrittsvariablen im Mischungsbruchbereich zwischen $Z_0 = 0,07 - 0,10$

Bei näherer Betrachtung des relativen Fehlers im Fall (I) zeigt sich, dass sich dessen zeitliche Entwicklung anders verhält, als es im Hinblick auf Abb. 5.3 zu erwarten ist. Abb. 5.7 zeigt den relativen Fehler des Massenbruchs von Kohlenmonoxid bei stöchiometrischen Bedingungen für $\chi_0^d = 0,02$, d.h. zu einem Zeitpunkt deutlich vor der Zündung.

Es ist zu erkennen, dass in diesem Fall die Störung kaum von der Mannigfaltigkeit wegführt (Fehler $\sim 2\%$), allerdings ein Fehlerpeak im Zehntelsekundenbereich auftritt. Für die gewählten Anfangsbedingungen liegt jedoch die Breite des Ausschlags im Bereich der Zeitskala der Zündverzugszeit.

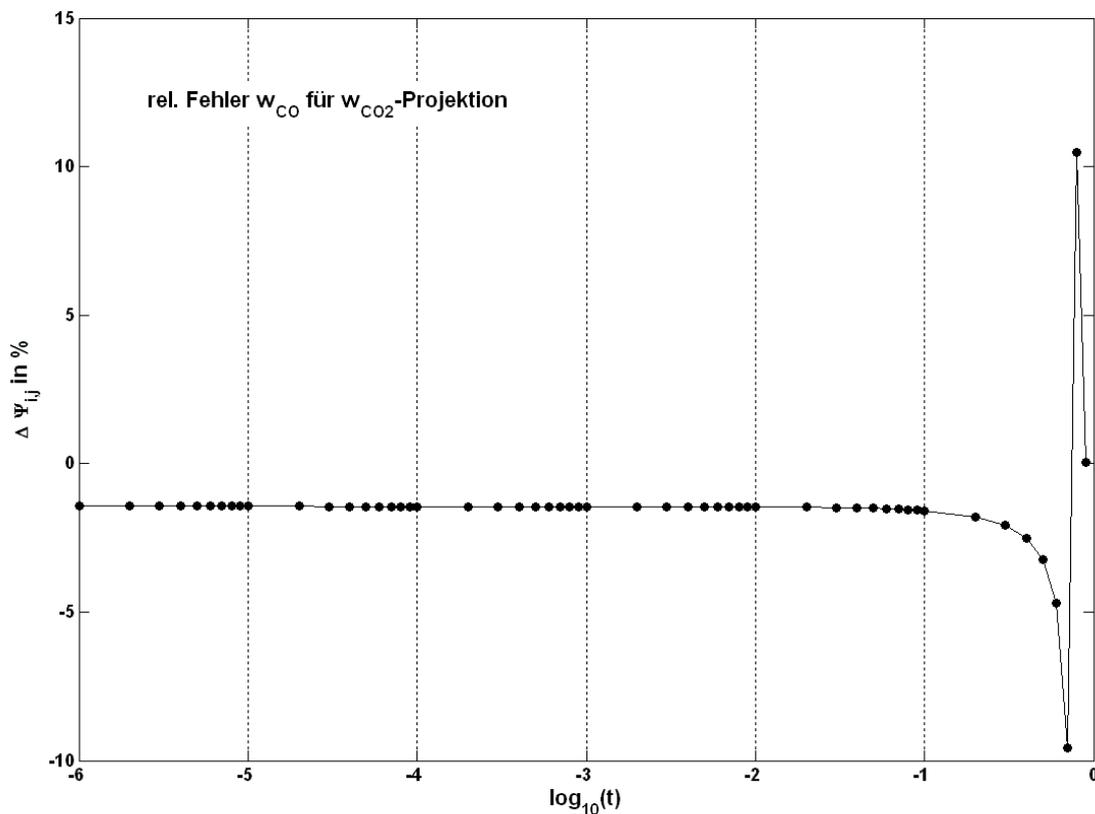


Abb. 5.7: Zeitliche Entwicklung des relativen Fehlers bei CO_2 -Projektion für Mischungsbruchstörung ($z_v = 20\%$) bei $\chi_0^d = 0,02$ und $Z_0 = Z_{stoi}$ ($p_0 = 1$ bar, $T_0 = 700$ K)

Dies soll schematisch in Abb. 5.8 verdeutlicht werden. Zum Zeitpunkt t_1 liegen beide Zustände in der durch ψ_1 und ψ_2 beschriebenen ebenen Unterraum nahezu aufeinander. Zum Zeitpunkt t_2 jedoch hat der Reaktor, dessen Dynamik durch eine Trajektorie auf der Mannigfaltigkeit exakt beschrieben wird, den Übergang von langsamer zu schneller Chemie bereits vollzogen, so dass er dem aus unendlich schneller Mischung hervorgegangenen Reaktor stark vorausseilt.

Der Fehler $\Delta\psi_{2,1}$ ist folglich gemäß Gl. 5.7 negativ, während er zum Zeitpunkt t_3 positiv wird, da jetzt auch der aus Mischung hervorgegangene Reaktor von langsamer zu schneller Bewegung übergegangen ist. Die Größe des relativen Fehlers beruht demzufolge nicht auf der Relaxation auf die Mannigfaltigkeit, sondern darauf, dass die beiden zu vergleichenden Zustände mit zeitlichem Versatz einander „nacheilen“. Aus diesem Grund können diese im eigentlichen Sinne nur

scheinbaren Relaxationszeiten, die nicht auf der Relaxation des gestörten Zustands auf die Mannigfaltigkeiten beruhen, als unproblematisch angesehen werden.

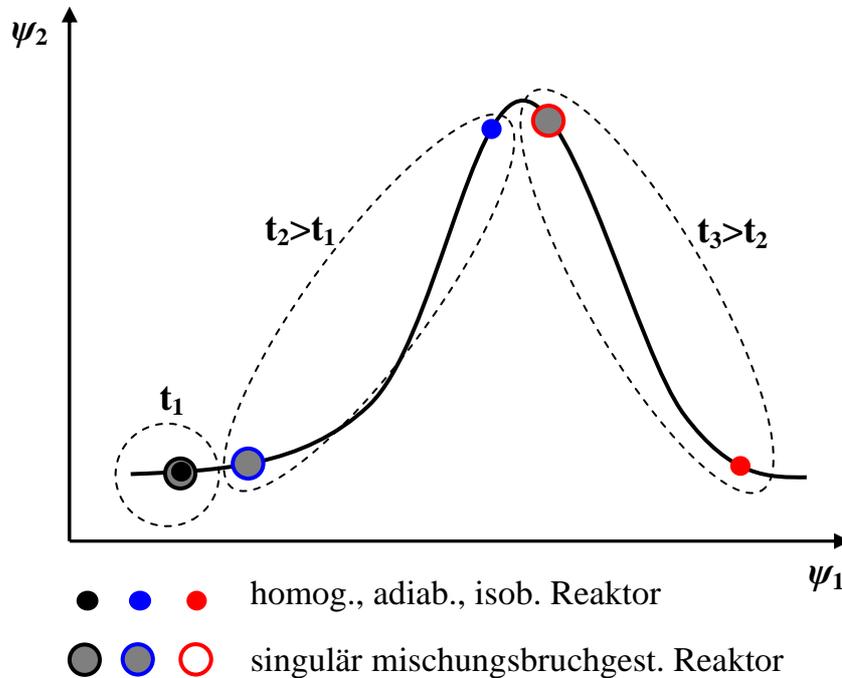


Abb. 5.8: Schematische Darstellung des zeitlichen Fortschritts zweier Reaktoren

Der zweite Bereich, der näher betrachtet werden muss, ist der in Punkt II (s.o.) beschriebene. Die längeren Relaxationszeiten in diesem Fall erklären sich dadurch, dass dort die Mannigfaltigkeit hochgradig nichtlinear ist. Die hier durchgeführten instantanen Mischungen führen folglich zu einem gestörten Anfangszustand, der weiter von der Mannigfaltigkeit weggeführt als in den Bereichen, in denen die Mannigfaltigkeit ein nahezu lineares Verhalten aufweist. Insgesamt ist auch dieser Bereich unproblematisch, weil die Relaxationszeiten immer noch relativ kurz sind und es sich um den Extremfall der Vermischung vollständig oder fast vollständig verbrannter Reaktoren im sehr fetten Bereich handelt.

Mit den bis hierher gemachten Betrachtungen wurde eine grundsätzliche Systematik des Störungseinflusses erarbeitet. Das beschriebene Relaxationsverhalten ist jedoch nur unter den Randbedingungen relativ niedriger Temperatur und niedrigen Drucks derartig stark ausgeprägt. Für motorische Anwendungen sind jedoch vor allem Bereiche höheren Drucks und höherer Temperatur interessant.

Kapitel 5 - Störungsanalyse

Bereits bei wenig höheren Anfangstemperaturen liegt die maximale Relaxationszeit der gestörten Trajektorie für den ganzen Bereich deutlich unter 10^{-4} Sekunden.

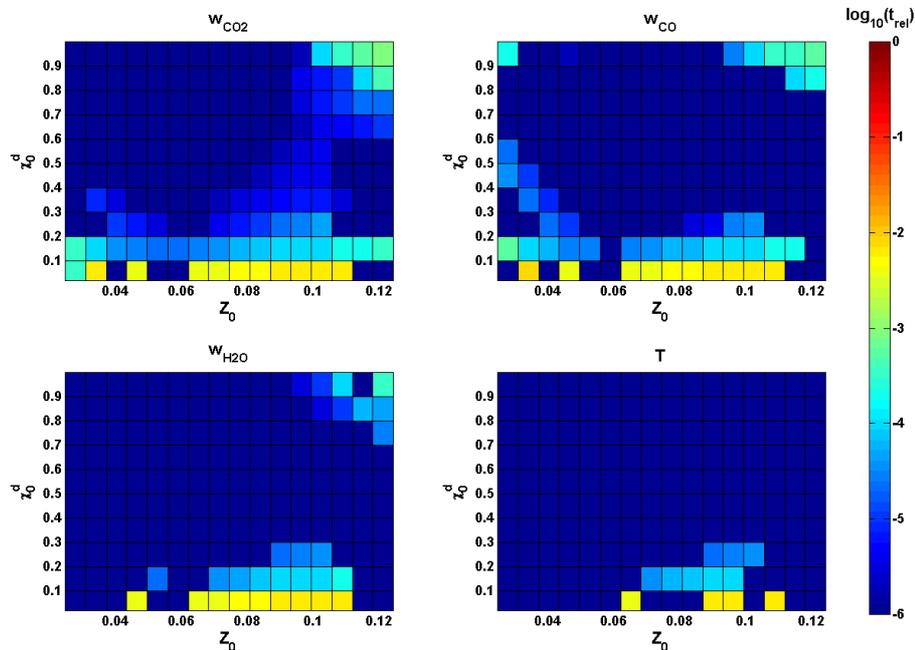


Abb. 5.9: Relaxationszeiten (5 %-Grenze) für T -Projektion bei $T_0 = 800$ K, $p_0 = 10$ bar und $z_v = 20$ %

In den Abb. 5.9 und 5.10 wird dies der besseren Vergleichbarkeit wegen unter Beibehaltung der Farbskala für die Relaxationszeit bei höherem Druck und höherer Temperatur deutlich. Die Tendenz zu einer mit steigenden Anfangstemperaturen verkürzten Relaxationszeit über den gesamten χ - Z -Bereich ist offensichtlich. Auch hier zeigt sich für sehr frühe Störungen eine verlängerte Zeit, die aber aus den oben diskutierten Gründen ebenfalls als unproblematisch anzusehen ist.

Abb. 5.11 zeigt schließlich die Relaxationszeiten für erheblich größere Störungen ($z_v = 80\%$). Es muss daraus geschlossen werden, dass Temperatur und Druck einen erheblich größeren Einfluss bei Mischungsbruchstörungen haben, als die Größe der Störung selbst. Solche Untersuchungen wurden für einen breiten Variationsbereich von T_0 , p_0 und z_v gemacht und ergaben keine prinzipiellen Abweichungen von den hier diskutierten Fällen.

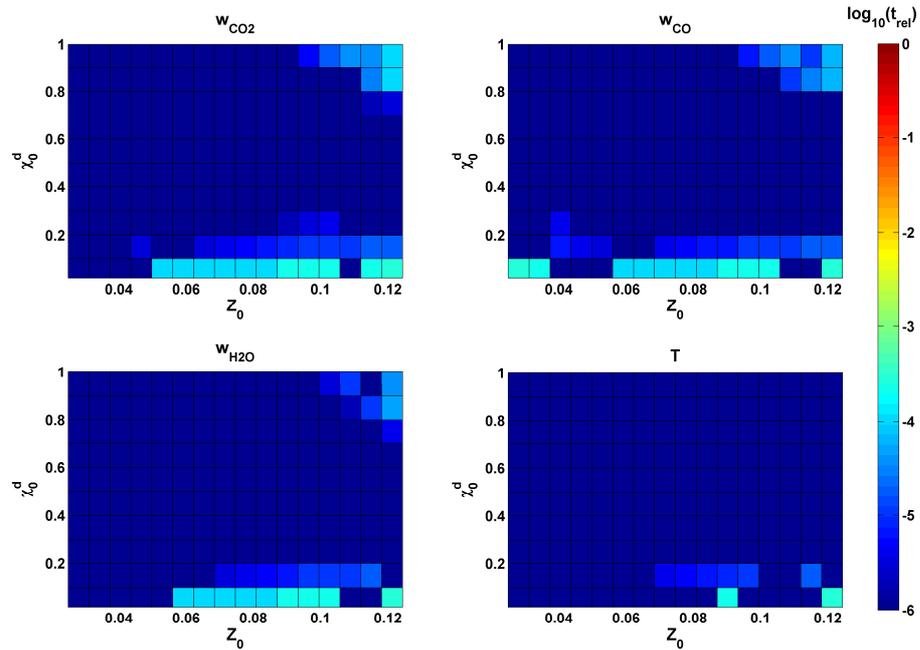


Abb. 5.10: Relaxationszeiten (5 %-Grenze) für T-Projektion bei $T_0 = 1000$ K, $p_0 = 20$ bar und $z_v = 20$ %

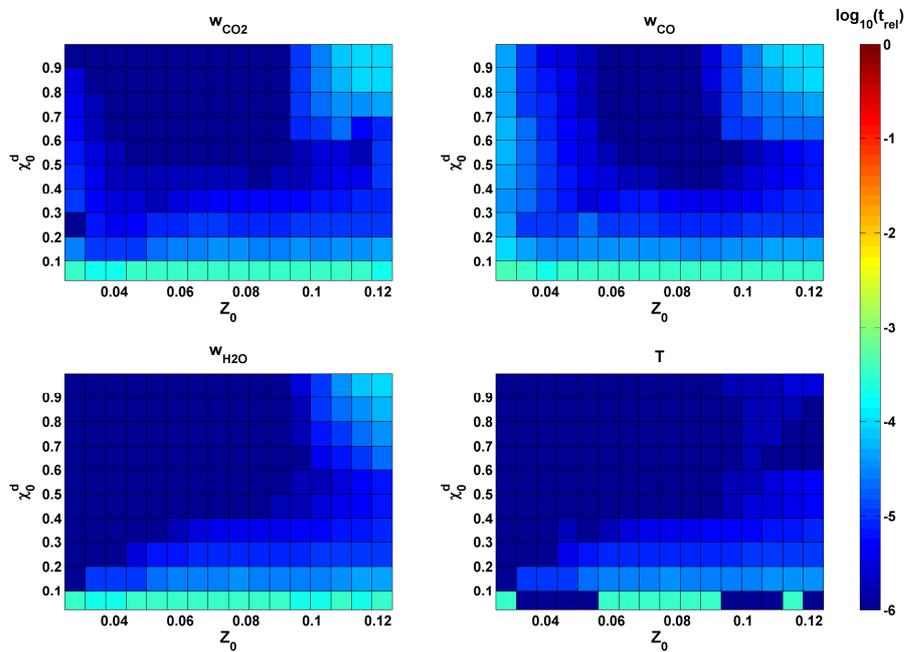


Abb. 5.11: Relaxationszeiten (5 %-Grenze) für T-Projektion bei $T_0 = 1000$ K, $p_0 = 20$ bar und $z_v = 80$ %

5.3 Störung des chemischen Fortschritts

Bei der Störung der Zusammensetzung eines reagierenden Systems aufgrund von Mischungsphänomenen kommt es im Allgemeinen nicht nur zur Störung des Mischungsbruchs Z , sondern auch zur Störung des chemischen Fortschritts. Dies wäre etwa der Fall, wenn sich zwei Zustände gleichen Mischungsbruchs, aber unterschiedlichen chemischen Fortschritts miteinander mischten.

Aus diesem Grund muss auch diese Art der Störung, die im reduzierten Zustandsvektor einer Störung der Fortschrittsvariablen χ entspricht, untersucht werden. Es bietet sich dabei eine ähnliche Vorgehensweise wie bei den Mischungsbruchstörungen an.

Die Vorschrift für die Simulation einer instantanen Störung des Fortschritts ist gegeben durch:

$$h_0^d = h_0^M = \textit{konst.} \quad (5.9a)$$

$$p_0^d = p_0^M = \textit{konst.} \quad (5.9b)$$

$$Z_0^d = Z_0^M = \textit{konst.} \quad (5.9c)$$

Dies entspricht den Randbedingungen, die mathematisch garantieren, dass die gestörten Trajektorien mindestens im Gleichgewicht auf die ungestörte Mannigfaltigkeit relaxieren.

Die Mischungsvorschrift für den Massenbruchvektor $Y_0^d = (w_{1,0}^d, w_{2,0}^d, \dots, w_{n_s,0}^d)^T$ zum Zeitpunkt $t = 0$ ergibt sich dann analog zu:

$$Y_0^d = \frac{Y^+(\chi^+, h_0^d, p_0^d, Z_0^d) + Y^-(\chi^-, h_0^d, p_0^d, Z_0^d)}{2}. \quad (5.10)$$

Der Anfangszustand des gestörten Reaktors ist dann durch $\psi_0^d = (h_0^d, p_0^d, Y_0^d)^T$ definiert.

Zur Beurteilung des Relaxationsverhaltens des so gestörten Reaktors auf die ungestörte Mannigfaltigkeit bietet sich auch hier die zeitliche Entwicklung des relativen Fehlers $\Delta\psi_{i,j}(\tau)$, wie er in Gl. 5.4 definiert wurde, bzw. die Relaxationszeit, für die der relative Fehler dauerhaft unter einen festgelegten Fehlergrenz-

wert gefallen ist, an. Diese Störungen werden nun als lokale Störungen des chemischen Fortschritts untersucht, d.h. in Abhängigkeit von verschiedenen Mischungsbrüchen Z_0^d werden Reaktoren gemäß Tabelle 5.1 gemischt.

	χ^-	χ^+	$\bar{\chi} = \frac{(\chi^- + \chi^+)}{2}$
1	0,0	0,1	0,05
2	0,1	0,2	0,15
3	0,2	0,3	0,25
4	0,3	0,4	0,35
5	0,4	0,5	0,45
6	0,5	0,6	0,55
7	0,6	0,7	0,65
8	0,7	0,8	0,75
9	0,8	0,9	0,85
10	0,9	1,0	0,95

Tab. 5.1: Werte für χ^- , χ^+ und deren arithmetischer Mittelwert

Anzumerken ist, dass der in Tabelle 5.1 ebenfalls enthaltene arithmetische Mittelwert lediglich als Hilfsgröße verstanden werden darf, um eine graphische Darstellung der Relaxationszeiten in der bereits genutzten Form zu erleichtern.

Selbst bei moderaten Anfangstemperaturen und -drücken zeigt sich, wie in Abb. 5.12 zu sehen ist, dass lokale Störungen des chemischen Fortschritts über große Bereiche hinweg unproblematisch sind. Deutlich größer sind jedoch die Relaxationszeiten im Bereich kleiner Werte von χ , also im Bereich nahe des unverbrannten Gemischs und in der Region der Zündung.

Im Hinblick auf das vorangegangene Kapitel, in dem ebenfalls deutlich erhöhte Relaxationszeiten für Störungen im Bereich kleiner Werte von χ festgestellt wurden, diese aber nach genauerer Betrachtung als unproblematisch identifiziert werden konnten, muss auch an dieser Stelle die Dynamik der Relaxation für die vorliegende Störungsart näher betrachtet werden.

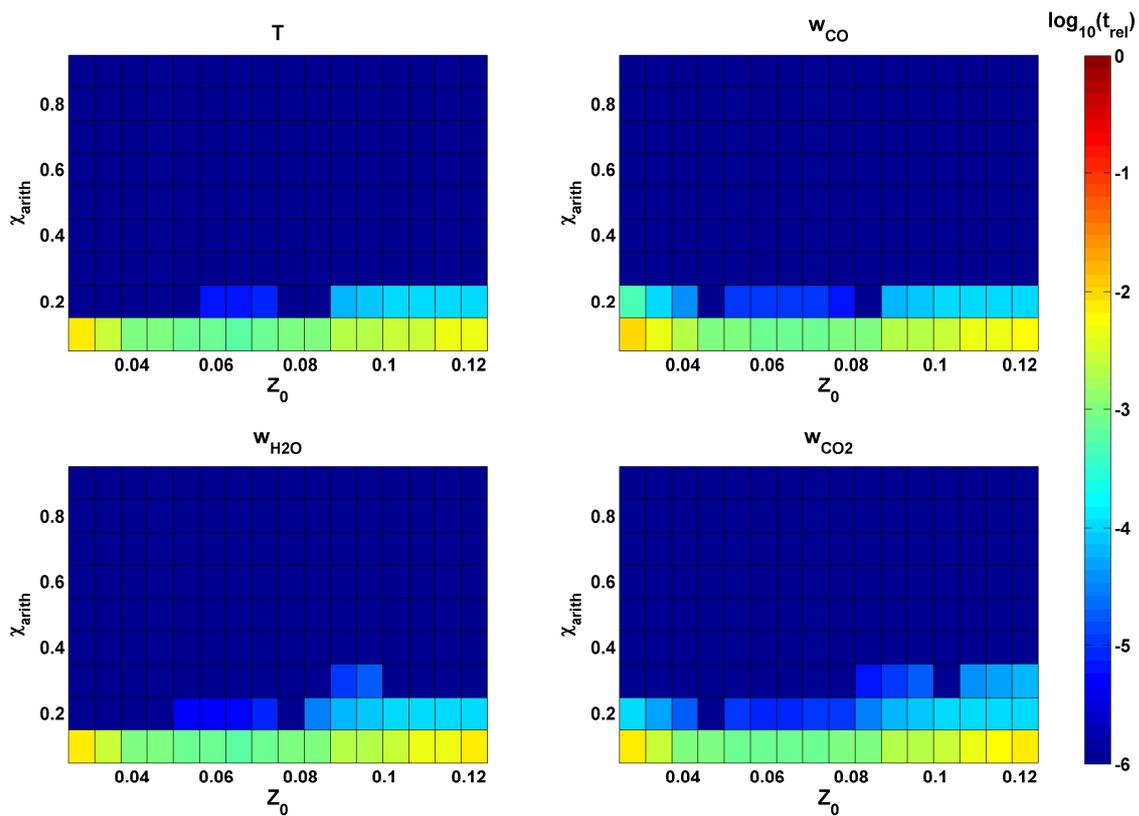


Abb. 5.12: Relaxationszeiten (5 %, CO_2 -Projektion) für χ -Störungen als Funktion des Mischungsbruchs und des arithmetischen Fortschritts für $T_0 = 800$ K, $p_0 = 10$ bar

Untersucht man die zeitliche Entwicklung des relativen Fehlers, zeigt sich, dass kein eigentliches Relaxationsverhalten vorliegt, sondern dass ein anfänglich kleiner Fehler in der Größenordnung der Zündverzugszeit einen Peak aufweist. Die Erklärung hierfür entspricht also der aus dem vorangegangenen Kapitel analog zu den Mischungsbruchstörungen (zur Verdeutlichung siehe Abb. 5.8). Obwohl der gestörte Anfangszustand bezüglich der Hauptspezies nicht oder kaum von der Mannigfaltigkeit abweicht, kommt es zu einem zeitlich versetzten Übergang von langsamer zu schneller Chemie.

Für verbrennungsmotorisch Anwendungen, bei denen typischerweise höhere Temperaturen und Drücken vorliegen, stellt dies keine Beschränkung dar. Vergleicht man nämlich die Relaxationszeiten für Störungen des chemischen Fort-

schritts bei etwas höherer Temperatur (siehe Abb. 5.13), zeigt sich eine erhebliche Verschiebung in Richtung niedriger Relaxationszeiten.

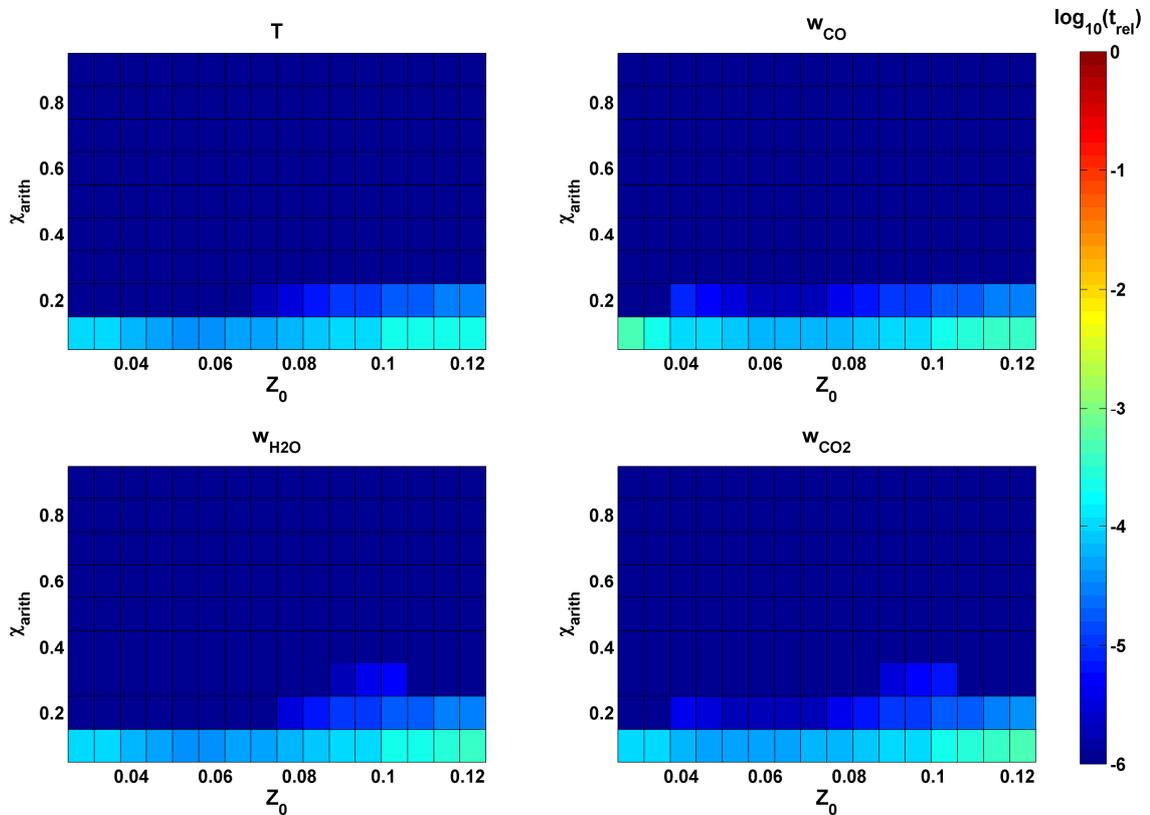


Abb. 5.13: Relaxationszeiten (5 %, CO_2 -Projektion) für χ -Störungen als Funktion des Mischungsbruchs und des arithmetischen Fortschritts für $T_0 = 1000$ K, $p_0 = 10$ bar

Zudem wird im folgenden Kapitel ein Verfahren vorgeschlagen, das sich – analog zu dem hier zur Bestimmung der Relaxationszeiten angewandten – den Umstand zunutze macht, dass bestimmte Projektionen durch Minimierung der Relaxationszeit als gute Näherung des physikalisch gestörten Zustands auf der TGLDM verwendet werden können.

Es lässt sich bezüglich der Störungen des Mischungsbruchs und des chemischen Fortschritts feststellen, dass in den Bereichen, in denen die Chemie aufgrund der hohen Reaktionstemperaturen und damit großer Reaktionsgeschwindigkeiten schnell ist, die Größe der Störung quasi keinen Einfluss auf die Größe der Relaxationszeiten besitzt, die in diesem Bereich generell im Bereich zwischen 10^{-6} bis

10^{-5} Sekunden liegen. Störungen in der Nähe des unverbrannten Zustands allerdings haben hauptsächlich Einfluss auf den Transitionsbereich zwischen langsamer und schneller Chemie, was der hohen Sensitivität der Zündprozesse bzw. der Zündverzugszeiten bezüglich der Anfangsbedingungen wegen zu erwarten war.

5.4 Störung des Drucks

Eine weitere Zustandsgröße, die bei verbrennungsmotorischen Anwendungen aufgrund der Kolbenbewegung und der chemischen Reaktion nicht konstant bleibt, ist der Druck. Analog zu den vorangegangenen Störungen lässt sich nun ebenfalls das Relaxationsverhalten druckgestörter Reaktoren untersuchen, indem instantane Druckstörungen in verschiedenen Phasen der Verbrennung homogener Reaktoren mit unterschiedlichen Anfangsbedingungen aufgeprägt werden.

Der Reaktor wird dabei so gestört, dass analog zu den Kapiteln 5.1 und 5.2 ebenfalls die Randbedingungen

$$h_0^d = h_0^M = \textit{konst.} \quad (5.11a)$$

$$p_0^d = p_0^M = \textit{konst.} \quad (5.11b)$$

$$Z_0^d = Z_0^M = \textit{konst.} \quad (5.11c)$$

erfüllt sind.

Die Anfangszusammensetzung $Y_0^d = (w_{1,0}^d, w_{2,0}^d, \dots, w_{n_s,0}^d)^T$ des gestörten Reaktors zum Zeitpunkt $t = 0$ ergibt sich dann zu:

$$Y_0^d = Y(\chi_0^d, h_0^d, p_0^d + \Delta p, Z_0^d). \quad (5.12)$$

Das heißt, dass sich die Anfangszusammensetzung aus der Zusammensetzung eines Reaktors beim Fortschritts χ_0^d ergibt, dessen Druck sich um Δp vom Druck des gestörten Reaktors unterscheidet. Daraus folgt der Anfangszustand des gestörten Reaktors $\psi_0^d = (h_0^d, p_0^d, Y_0^d)^T$. Die in Abb. 5.14 dargestellten Relaxationszeiten weisen ähnliche Eigenschaften auf, wie sie schon bei den Mischungsbruch- und Fortschrittsstörungen zu beobachten waren.

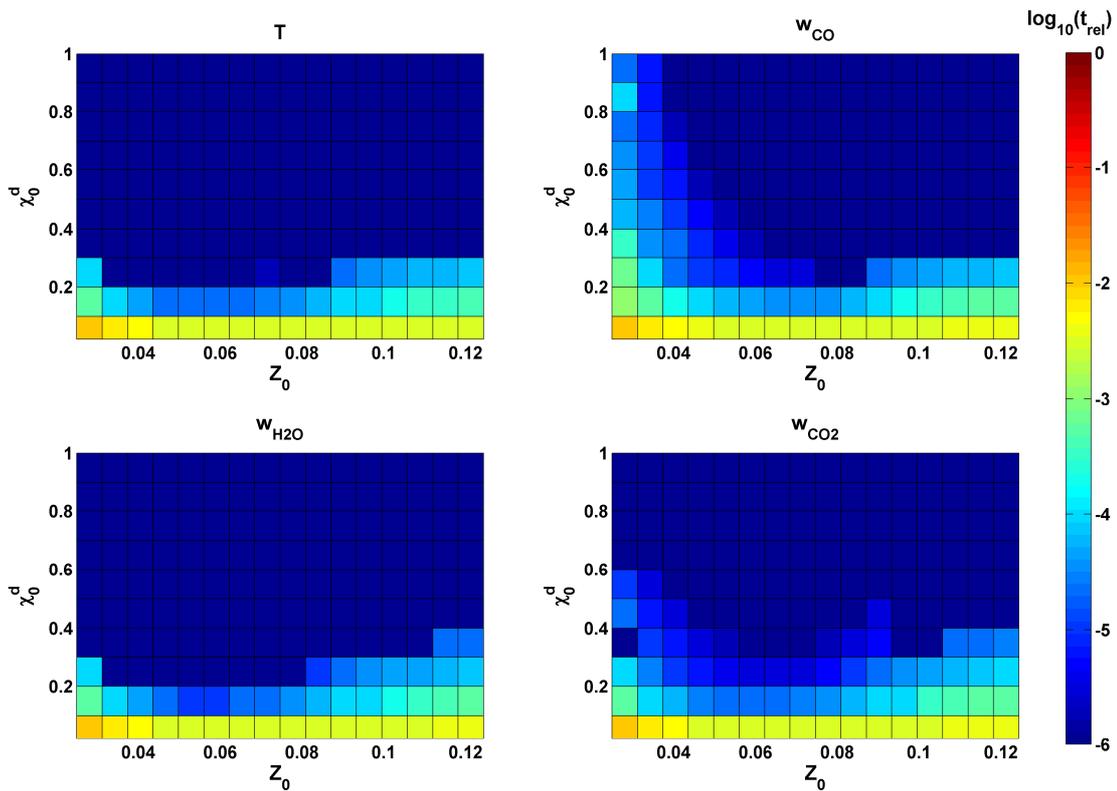


Abb. 5.14: Relaxationszeit (5 %, CO_2 -Projektion) bei Störung des Drucks um $\Delta p = 10$ bar als Funktion des Mischungsbruchs und des chemischen Fortschritts für die Anfangsbedingungen $T_0 = 800$ K, $p_0 = 5$ bar

Die durch Drucksprünge induzierte Abweichung von der Mannigfaltigkeit klingt für Störungen kurz nach der Zündung bis hin zum Gleichgewicht in einer Zeitskala der Größenordnung 10^{-6} Sekunden ab. Auch hier zeigt sich eine scheinbar verlängerte Relaxation auf die Mannigfaltigkeit für sehr frühe Störungen. Ebenso wie bei den vorangegangenen Störungen rührt dies jedoch nicht von einer verlangsamteten Bewegung hin zur Mannigfaltigkeit her, sondern ist dem Umstand geschuldet, dass der Übergang von der langsamen zur schnellen Chemie verzögert stattfindet. Die zeitliche Entwicklung des relativen Fehlers weist im Bereich der Relaxationszeit einen einzelnen Peak auf, der wiederum in der Größenordnung der Zündverzugszeit liegt.

Dieses Verhalten klingt allerdings mit zunehmender Temperatur stark ab, so dass die Relaxationszeit für $T_0 = 1000$ K schon im Bereich 10^{-6} bis 10^{-5} Sekunden liegt (siehe Abb. 5.15).

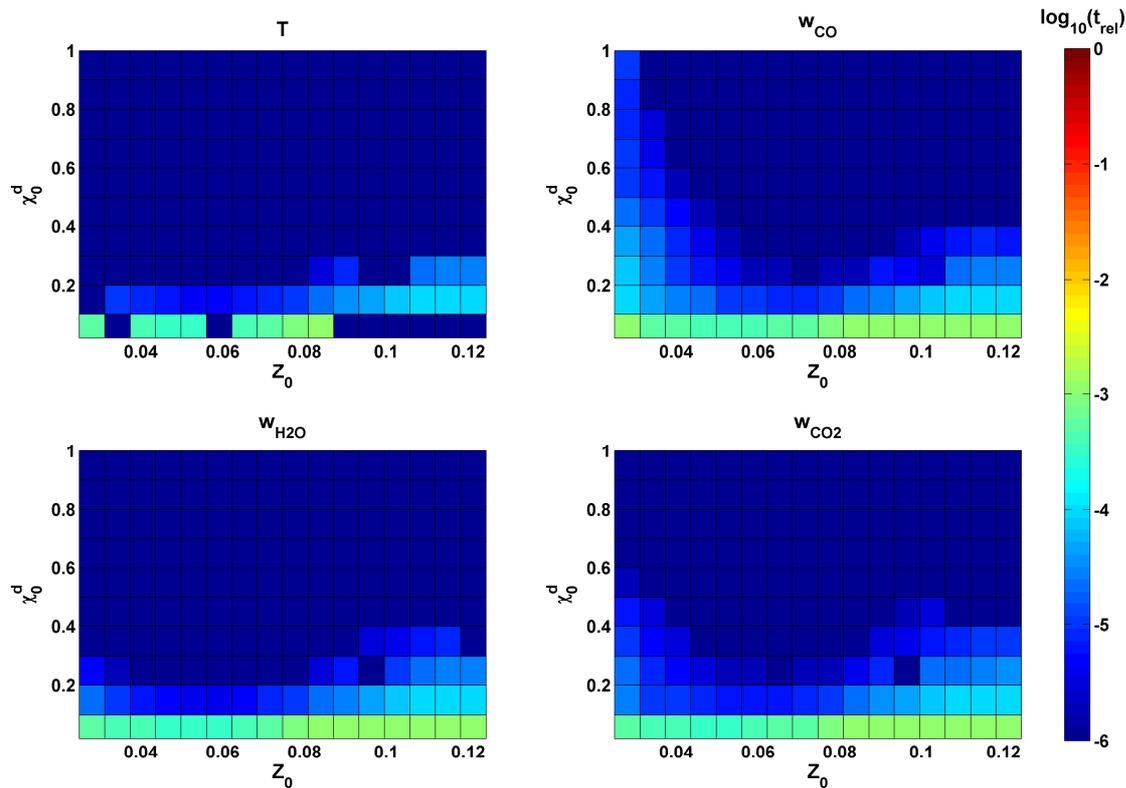


Abb. 5.15: Relaxationszeit (5 %, CO_2 -Projektion) bei Störung des Drucks um $\Delta p = 10$ bar als Funktion des Mischungsbruchs und des chemischen Fortschritts für die Anfangsbedingungen $T_0 = 1000$ K, $p_0 = 5$ bar

Bei dem hier simulierten instantanen Drucksprung ist es sofort einsichtig, dass in realen Anwendungen niemals Sprünge dieser Größenordnung auftreten. Stattdessen ist zu erwarten, dass Störungen endlicher Geschwindigkeit zwar von der Mannigfaltigkeit wegführen, allerdings auch während des Auftretens der Störung beständig von der Mannigfaltigkeit attrahiert werden. Um dies zu untermauern, wird in den folgenden Kapiteln der Einfluss von kontinuierlichen Störungen des homogenen Reaktors untersucht. Im Rahmen dieser Untersuchung soll dann ebenfalls der Einfluss von Störungen des Energiehaushalts in Form von Störungen der Enthalpie bzw. der inneren Energie untersucht werden.

5.5 Störung der inneren Energie

Eine motortypische Art der Störung ist neben der Kompression bzw. Expansion auch der Einfluss durch Wärmeübergang an die Brennraumwände. Um die Belastbarkeit des hier vorgestellten Fortschrittsvariablenmodells zu untersuchen, wird ein vereinfachter Fall behandelt. Durch Wahl geeigneter Randbedingungen wird hierfür unter Verwendung eines einfachen Modells zur Beschreibung des Einflusses des Wärmeübergangs mit dem Programm HOMREA [MAA88] zur Simulation der detaillierten chemischen Kinetik eines homogenen Reaktors eine Reihe von Lösungen für verschiedene Werte des Wärmeübergangskoeffizienten erzeugt. Diese Ergebnisse werden dann mit denen der detaillierten Chemie für den adiabaten Fall verglichen.

Um eine isolierte Störung der spezifischen inneren Energie u eines homogenen Reaktors durch Wärmeübergang zu simulieren, wird zunächst eine für die Güte der daraus gewonnenen Aussagen zur Validität des Modells unerhebliche Transformation der die Mannigfaltigkeit definierenden Unabhängigen vorgenommen.

Die bisher betrachteten Mannigfaltigkeiten wurden durch den reduzierten Zustandsvektor $\alpha = (\chi, h_0, Z_0, p_0)^T$ parametrisiert. Diese Wahl bietet sich aufgrund einer verbrennungsmotorischen Anwendung des Modells an. Es ist jedoch ebenso möglich, die Mannigfaltigkeit mit $\alpha^* = (\chi, u_0, Z_0, V_0)^T$ zu parametrisieren. Dies ist von Vorteil, nimmt man bei konstantem Volumen des homogenen Reaktors eine Störung durch Wärmeübergang an. Gemäß dem 1. Hauptsatz folgt dann für die zeitliche Änderung von u_0 :

$$\dot{u}_0 = \dot{u} = \dot{q}. \quad (5.13)$$

Zur Modellierung des spezifischen Wärmestroms \dot{q} wird als Ansatz das angepasste Newtonsche Gesetz [POL05] verwendet:

$$\dot{q} = \alpha \cdot \frac{V}{\rho} \cdot A \cdot (T - T_u) \quad (5.14)$$

mit α = Wärmeübergangskoeffizient in $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, V = Volumen des Reaktors, ρ = Dichte, A = Oberfläche, über die Wärme übertragen wird, T = Reaktortemperatur, T_u = Temperatur des umgebenden Wärmereservoirs.

Kapitel 5 - Störungsanalyse

Für die innere Energie eines Gasgemischs gilt unter Zuhilfenahme des Zusammenhangs

$$u = \sum_i w_i \cdot u_i \quad (5.15)$$

und unter der Annahme idealer Gase

$$du_i = c_{v,i} \cdot dT \quad (5.16)$$

mit w_i = Speziesmassenbrüchen, $c_{v,i}$ = spez. Wärmekapazität von Spezies i , u_i = spezifische innere Energie von Spezies i .

Daraus folgt für die zeitliche Änderung von u :

$$\dot{u} = \sum_i \dot{w}_i \cdot u_i + \sum_i w_i \cdot c_{v,i} \cdot \dot{T} \quad (5.17)$$

und unter Verwendung von Gl. 5.13 und des Zusammenhangs $c_{v,M} = \sum w_i \cdot c_{v,i}$ für die spezifische Wärmekapazität $c_{v,M}$ der Mischung für die zeitliche Änderung der Temperatur:

$$\dot{T} = \frac{\dot{q} - \sum_i \dot{w}_i \cdot u_i}{c_{v,M}}. \quad (5.18)$$

Mit Gl. 5.14 ergibt sich daraus die Bilanzgleichung für die Temperatur des hier betrachteten Reaktionssystems. Es muss darauf hingewiesen werden, dass diese Gleichungen in der konzentrationsabhängigen Formulierung von HOMREA gelöst werden (siehe [MAA88]). Auf diese Darstellung wird an dieser Stelle der Einfachheit halber verzichtet.

Zur Simulation verschiedener Störungen durch Wärmeübergang lässt sich nun durch Variation des Wärmeübergangskoeffizienten α eine ganze Reihe von gestörten Reaktoren erzeugen, deren Verhalten mit demjenigen verglichen werden kann, das durch eine mit α^* parametrisierte ungestörte Mannigfaltigkeit definiert wird.

Abb. 5.16 zeigt die zeitliche Entwicklung der inneren Energie vom unverbrannten Zustand zum Gleichgewicht hin unter Einfluss von Wärmeübertragung mit verschiedenen Wärmeübergangskoeffizienten.

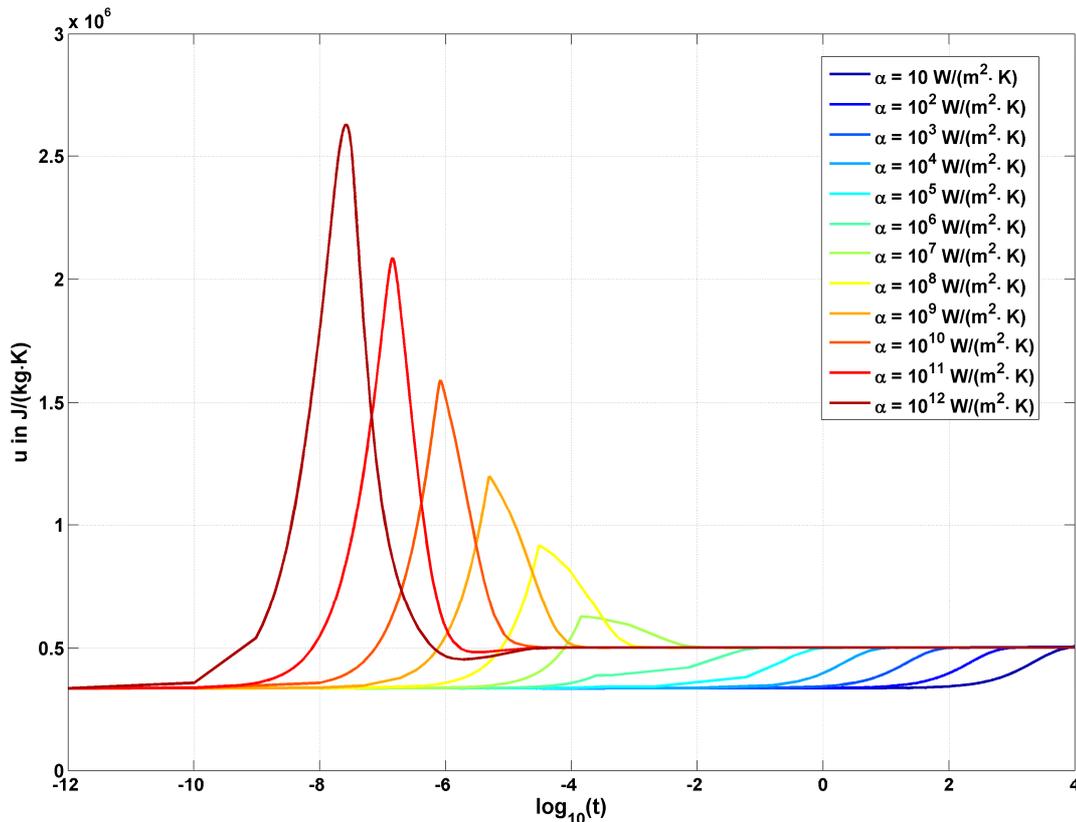


Abb. 5.16: Zeitlicher Verlauf der inneren Energie in Abhängigkeit von α für $p_0 = 25 \text{ bar}$, $T_0 = 900 \text{ K}$, $Z = 0,062$, $T_u = 3100 \text{ K}$

Dabei sind die beiden Extremfälle besonders niedriger und besonders hoher Werte von α typisch. Beispielhaft soll deshalb ein Fall angenommen werden, bei dem die Anfangstemperatur des unverbrannten Gemischs T_0 deutlich kleiner sein soll als die Wandtemperatur T_u . Für sehr kleine Werte von α und damit stark gehemmten Wärmeübergang erwärmt die heißere Wand das zunächst noch sehr langsam reagierende kältere Gemisch kaum. Die innere Energie bleibt deshalb gemäß Gl. 5.13 nahezu konstant. Laufen nun Zündung und Ausbrand des reaktiven Gemischs ab, steigt die Temperatur der Gase im Reaktor aufgrund der chemischen Umwandlungen sehr stark an. Da Masse und Volumen des Reaktors konstant bleiben sollen und der Wärmeübergang weiterhin im Vergleich zu den Reaktionsprozessen sehr langsam stattfindet, bleibt die innere Energie weiterhin konstant.

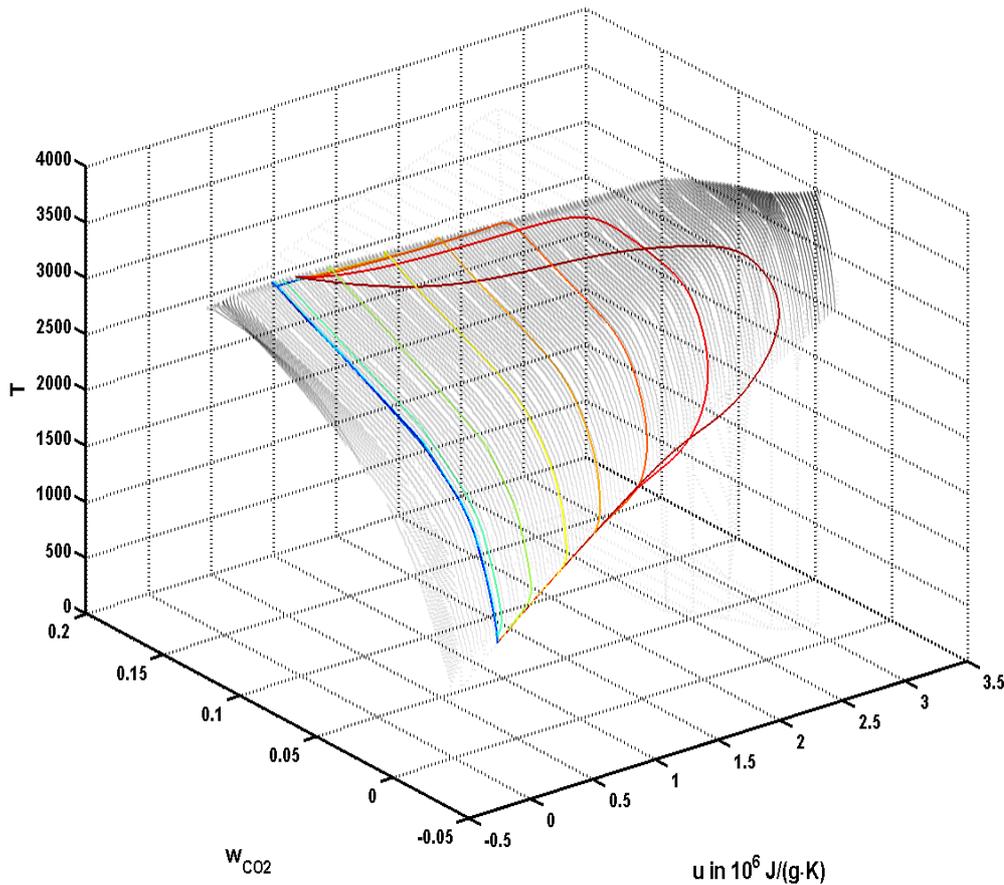


Abb. 5.17: Trajektorien der u -gestörten Reaktoren im Vergleich zur ungestörten Mannigfaltigkeit im u - w_{CO_2} - T -Unterraum, $p_0 = 25 \text{ bar}$, $T_0 = 900 \text{ K}$, $Z = 0,062$, $T_u = 3100 \text{ K}$, $\alpha = 10$ (blau) bis 10^{12} (dunkelrot) $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$

Im in den Abb. 5.16 und 5.17 dargestellten Beispiel liegt außerdem die Gleichgewichtstemperatur T_{EQ} des Reaktors bei der gewählten, noch nahezu konstanten Anfangsenergie unter der Wandtemperatur T_u . Aufgrund der immer noch höheren Wandtemperatur fließt also weiterhin Wärme von der Wand in das Reaktorgemisch. Dieser Fall ist in Abb. 5.16 anhand der dunkelblauen Linie zu erkennen. Das Anheben der Reaktortemperatur auf die Wandtemperatur und somit der Anstieg der inneren Energie aufgrund der Wärmeübertragung bei konstantem Volumen läuft dabei im Zeitbereich von 10^3 bis 10^4 Sekunden ab. In Abb. 5.17 sieht man, dass die dazugehörige Trajektorie gleicher Farbe entlang des Randes der dargestellten Mannigfaltigkeit, die durch homogene, adiabate und isochore Reaktoren gleichen Volumens, gleicher Gemischzusammensetzung und ver-

schiedener Anfangstemperaturen T_0 definiert wird, verläuft. Das bedeutet, dass die im Vergleich zur langsamen Aufwärmung durch die Wand schnelleren chemischen Reaktionen dafür sorgen, dass sich das Gasgemisch entlang der Gleichgewichtszustände für verschiedene Temperaturen bewegt.

Im Fall des anderen Extremes eines sehr großen Wärmeübergangskoeffizienten heizt das umgebende Wärmereservoir den Reaktor bei gleichen Temperaturen T_0 und T_u sofort stark auf. Temperatur und innere Energie erhöhen sich dabei innerhalb eines Zeitbereichs von 10^{-10} bis 10^{-8} Sekunden. Dies entspricht dem Anstieg der dunkelroten Linie in Abb. 5.16. Dass sich der Temperaturanstieg schneller vollzieht als die Bildung von Kohlenstoffdioxid sieht man in Abb. 5.17 anhand der Tatsache, dass sich die dunkelrote Trajektorie entlang des unteren Randes der Mannigfaltigkeit bewegt.

Die Temperaturerhöhung ist also hauptsächlich auf den Wandwärmeübergang und nicht die Wärmefreisetzung durch chemische Umwandlung zurückzuführen. Ab einem bestimmten Zustand kommt jedoch auch die Temperaturerhöhung aufgrund von Reaktionen zum Tragen, was dadurch erkennbar wird, dass sich die dunkelrote Trajektorie in Richtung des Inneren der Mannigfaltigkeit bewegt. Der Maximalwert der inneren Energie in Abb. 5.16 kennzeichnet gerade den Punkt, an dem die chemische Wärmefreisetzung und der Wandwärmestrom betragsmäßig gleich groß sind. Ab diesem Punkt ist die Temperaturerhöhung durch die chemische Reaktion jedoch so groß, dass die Reaktortemperatur über der Wandtemperatur liegt, so dass sich das Vorzeichen des Wärmestroms zwischen Wand und Gas umkehrt und folglich Wärme abgeführt wird.

Für Wärmeübergangskoeffizienten ab dem Wert $10^{11} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ oder größer ist außerdem interessant, dass die innere Energie nach Erreichen des Maximums noch einmal unter den Wert der inneren Energie für das thermische Gleichgewicht mit der Wand fällt (siehe Abb. 5.16). Dies ist so zu erklären, dass die chemischen Prozesse so schnell ablaufen, dass sie zunächst in Richtung einer Gleichgewichtstemperatur laufen, die kleiner als die Wandtemperatur ist. Das Vorzeichen des Wärmeübergangs dreht sich also ein zweites Mal um. Im Zeitbereich von 10^{-6} bis 10^{-4} Sekunden wird dann das chemische Gleichgewicht durch

Wärmefluss von der Wand zum Gas in Richtung höherer Gleichgewichtstemperatur und somit höherer innerer Energie verschoben.

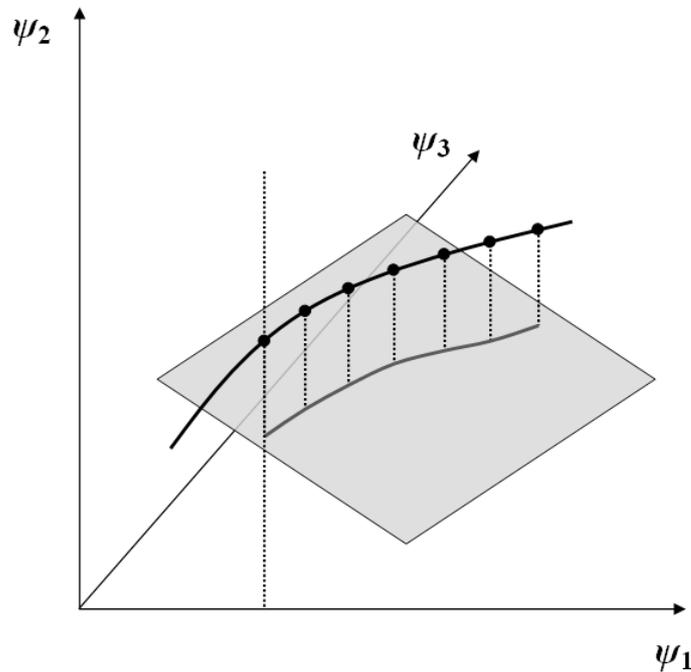


Abb. 5.18: Schematische Darstellung der Projektion einzelner Zustände einer Trajektorie entlang konstanter Werte für ψ_1 im $\psi_1 - \psi_2 - \psi_3$ - Raum

Um nun entscheiden zu können, inwieweit sich die Trajektorie mit Störung der inneren Energie durch Wandwärmeübergang von der Mannigfaltigkeit der adiabaten Reaktoren wegbewegt, ist es notwendig, zunächst festzulegen, bezüglich welcher Größe der Abstand zur Mannigfaltigkeit untersucht wird. Durch die Projektion der Trajektorie, die der Lösung der detaillierten Chemie eines homogenen Reaktors konstanten Volumens mit Wandwärmeübergang entspricht, in Richtung konstanter Werte einer Komponente des vollständigen Zustandsvektors ψ auf die Lösungsmannigfaltigkeit adiabater Reaktoren entsteht eine Projektion der ursprünglichen Kurve, die geeignet ist, Abstände bezüglich der anderen Komponenten zur Mannigfaltigkeit zu definieren (siehe Abb. 5.18).

Wie in den vorangegangenen Kapiteln bei den Relaxationszeiten ist diese Vorgehensweise nicht invariant bezüglich der Wahl der Projektionsrichtung. Allerdings ist einsichtig, dass, wenn bei gewählter Projektionsrichtung die Werte der Abstände bezüglich aller anderen Komponenten des vollständigen Zustandsvektors

klein sind, davon ausgegangen werden kann, dass auch die ursprüngliche Trajektorie sehr nahe der Mannigfaltigkeit verläuft. Dies ist in Abb. 5.19 veranschaulicht. Dort werden für verschiedene Wärmeübergangskoeffizienten die detaillierten Lösungen der Reaktoren mit Wärmeübertragung mit der Projektion dieser Trajektorie in Richtung konstanten Massenbruchs von CO_2 verglichen.

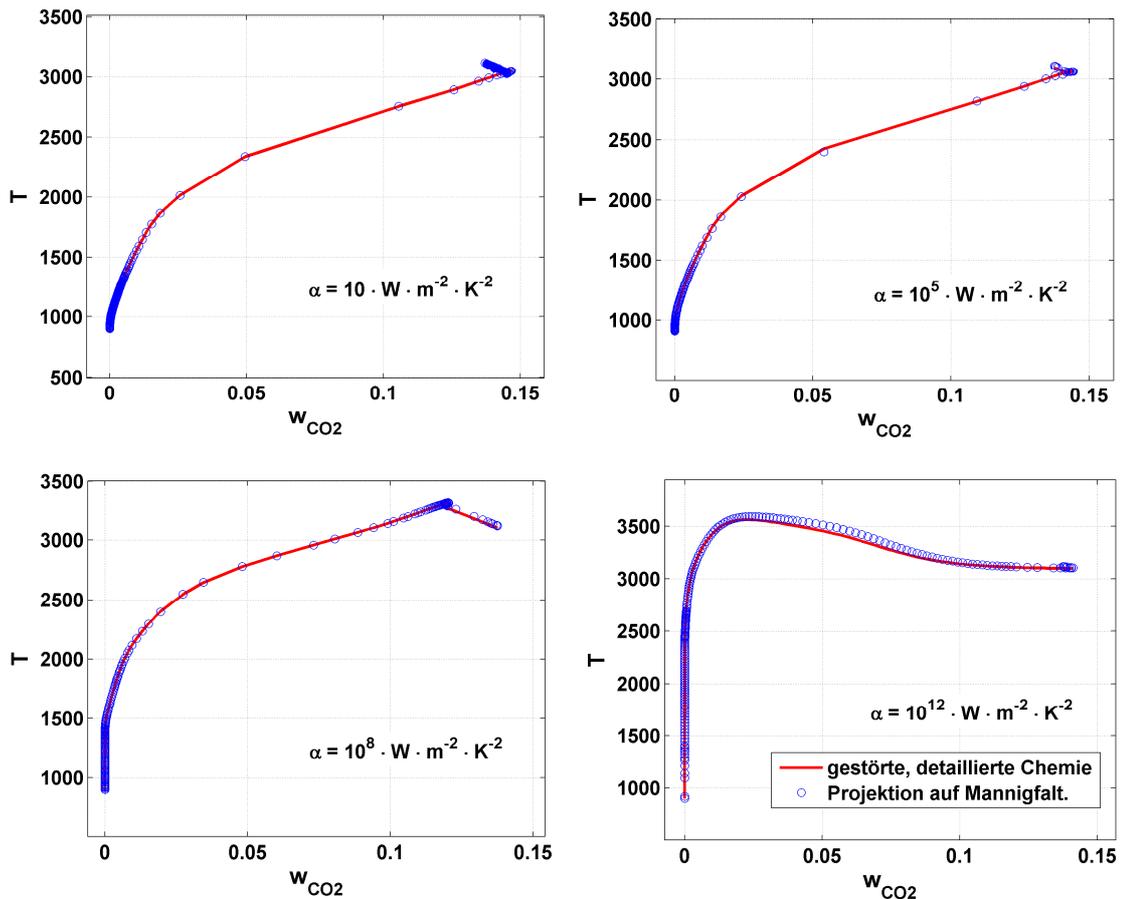


Abb. 5.19: Vergleich der Trajektorien der gestörten Chemie in der w_{CO_2} - T -Ebene mit deren Projektion auf die Mannigfaltigkeit in Richtung konstanten Massenbruchs von CO_2 für verschiedene Werte von α , $p_0 = 25 \text{ bar}$, $T_0 = 900 \text{ K}$, $Z = 0,062$, $T_u = 3100 \text{ K}$

Lediglich bei der maximalen Störung ($\alpha = 10^{12} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$) lässt sich im Bereich mittlerer Werte des Massenbruchs von CO_2 ein leichtes Abheben von der Mannigfaltigkeit feststellen. Bei kleinen Wärmeübergangskoeffizienten ist auch hier deutlich zu erkennen, dass die Trajektorie einen Knick aufweist. In diesem

Knickpunkt hat der Reaktor kurzfristig das Gleichgewicht bereits erreicht. Danach schließt sich die Phase des thermischen Ausgleichs auf die Wandtemperatur T_u an.

In diesem Bereich, der je nach Lage des lokalen Gleichgewichts einer Aufheizung bei kleinem α oder einer Abkühlung bei größerem α entspricht, ist die Trajektorie nahezu linear. Dies liegt daran, dass sich der Reaktor nur noch entlang der Gleichgewichtslinie der Mannigfaltigkeit bewegt, wie man es auch in Abb. 5.17 erkennen kann. Es bleibt folglich festzuhalten, dass die Störung des Energiehaushalts für anwendungsrelevante Werte von α keine signifikante Bewegung weg von der Mannigfaltigkeit induziert.

5.6 Störung des Drucks und der Enthalpie

Eine weitere im Hinblick auf die Anwendung des hier vorgestellten Modells interessante Art der Störung ist die, die durch kontinuierliche Änderung des Reaktordrucks auftritt. Dabei verursachen Druckstörungen thermodynamisch gekoppelt ebenfalls Änderungen der Enthalpie. In der Realität sind gleichzeitige Änderungen mehrerer Zustandsgrößen der Normalfall. Aus diesem Grund soll dieser Art der Störung ein gesondertes Kapitel gewidmet werden.

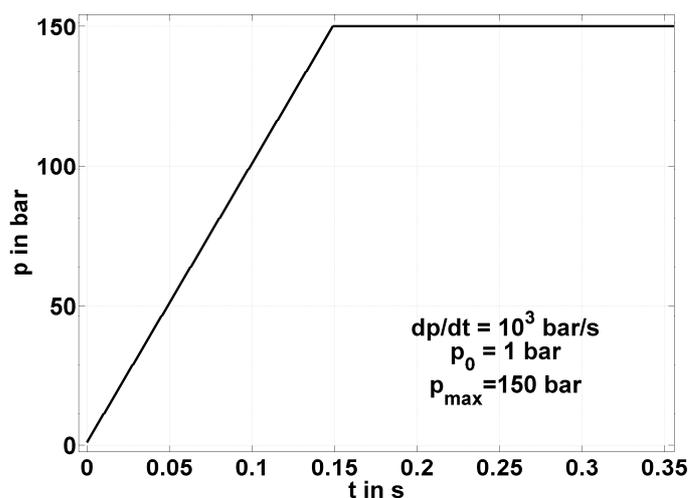


Abb. 5.20: Beispiel für einen Druckverlauf

Als einfache Art einer solchen Störung wird ein linearer Druckanstieg simuliert, dessen Gradient so variiert wird, dass alle motortypischen Zeitskalen abgedeckt werden. Es sollen dafür Druckprofile vorgegeben werden, die aus einem linearen Druckanstieg von $p_0(t_0) = 1$ bar bis $p_{\max} = 150$ bar und verschiedenen Steigungen dp/dt bestehen (siehe Abb. 5.20).

Damit lässt sich die Gleichung für $\dot{p} = dp/dt$ in der Form schreiben:

$$\dot{p} = \dot{p}_0 = \begin{cases} c \text{ für } p < p_{\max} \\ 0 \text{ für } p \geq p_{\max} \end{cases} \quad (5.19)$$

Für einen adiabaten Reaktor konstanter Gesamtmasse ergibt sich aus dem ersten Hauptsatz mit dem spezifischen Volumen v für die Änderung der spezifischen Enthalpie h_0 :

$$dh_0 = v \cdot dp \quad (5.20a)$$

bzw. für die zeitliche Änderung von h_0

$$\dot{h}_0 = v \cdot \dot{p}. \quad (5.20b)$$

Mit der Annahme eines idealen Gasverhaltens gemäß dem Zusammenhang

$$dh_0 = c_{p0} \cdot dT_0 \quad (5.21)$$

muss für die Änderungsgeschwindigkeit der Anfangstemperatur aufgrund der Kompression gelten:

$$\dot{T}_0 = \frac{1}{c_{p0}} \cdot v \cdot \dot{p} \quad (5.22a)$$

bzw. mit der Zustandsgleichung eines idealen Gases ($p \cdot v = R \cdot T$)

$$\dot{T}_0 = \frac{R \cdot T}{c_{p0}} \cdot \frac{\dot{p}}{p}. \quad (5.22b)$$

c_{p0} ist dabei die spezifische Wärmekapazität des unverbrannten Gemischs. Die Werte der spezifischen Gaskonstanten der Mischung

$$R = \sum_{i=1}^{n_s} w_i \cdot R_i \quad (5.23)$$

mit den Massenbrüchen w_i und den spezifischen Gaskonstante R_i für alle n_s Komponenten i und die Temperatur T entsprechen Zustandsgrößen des Reaktors

Kapitel 5 - Störungsanalyse

aufgrund der Kompression und der chemischen Reaktionen. Dies bedeutet also, dass die Lösung der Differentialgleichungen 5.22a bzw. 5.22b jedem Zustand des Reaktors aufgrund der aufgeprägten Druckänderung und der gleichzeitig ablaufenden Reaktionen eine thermodynamisch konsistente Temperatur des unverbrannten Gemischs nur aufgrund von Kompression zuordnet.

Die Reaktortemperatur lässt sich mit Hilfe des Zusammenhangs für die spezifische Enthalpie h

$$dh = d\left(\sum_{i=1}^{n_s} w_i \cdot h_i\right) \quad (5.24a)$$

bzw. deren zeitliche Änderung

$$\dot{h} = \sum_{i=1}^{n_s} \dot{w}_i \cdot h_i + \sum_{i=1}^{n_s} w_i \cdot \dot{h}_i \quad (5.24b)$$

bestimmen. Aus der Annahme idealen Gasverhaltens

$$dh_i = c_{p,i} \cdot dT \quad (5.25a)$$

mit der spezifischen Wärmekapazität $c_{p,i}$ der Komponenten i ergibt sich die zeitliche Änderung der spezifischen Enthalpie der einzelnen Komponente zu

$$\dot{h}_i = c_{p,i} \cdot \dot{T}. \quad (5.25b)$$

Somit lässt sich der 2. Term auf der rechten Seite von Gl 5.24b folgendermaßen umformen:

$$\dot{h} = \sum_{i=1}^{n_s} \dot{w}_i \cdot h_i + \sum_{i=1}^{n_s} w_i \cdot c_{p,i} \cdot \dot{T}. \quad (5.26a)$$

Der zweite Term enthält die spezifische Wärmekapazität des Gemischs:

$$c_{p,M} = \sum_{i=1}^{n_s} w_i \cdot c_{p,i}. \quad (5.26b)$$

Mit dem ersten Hauptsatz analog zu Gl. 5.20b

$$\sum_{i=1}^{n_s} \dot{w}_i \cdot h_i + c_{p,M} \cdot \dot{T} = v \cdot \dot{p} \quad (5.27a)$$

ergibt sich somit entsprechend der Gl. 5.22b unter Zuhilfenahme der Zustandsgleichung des idealen Gases die Differentialgleichung für die Reaktortemperatur:

$$\dot{T} = \frac{1}{c_{p,M}} \cdot \left(R \cdot T \cdot \frac{\dot{p}}{p} - \sum_{i=1}^{n_s} \dot{w}_i \cdot h_i \right). \quad (5.27b)$$

In Abb. 5.21 sind die Projektionen der Trajektorien druckgestörter Reaktoren in den (p, h, w_{CO_2}) -Raum zu sehen. Alle Reaktoren haben den gleichen Anfangszustand und unterscheiden sich nur im Wert für c aus Gl. 5.19. Die rechte Seitenfläche beschreibt die Gleichgewichtsfläche für CO_2 in Abhängigkeit von Druck und Enthalpie.

Der Lösungsunterraum, der durch h_0, Z, p_0 und p_{max} definiert ist, wird dabei von den beiden Extremfällen unendlich langsamer und unendlich schneller Kompression aufgespannt. Bei einer Druckänderungsrate von 1 bar/s ist erkennbar, dass Druckanstieg und Verbrennung vollständig entkoppelt voneinander ablaufen.

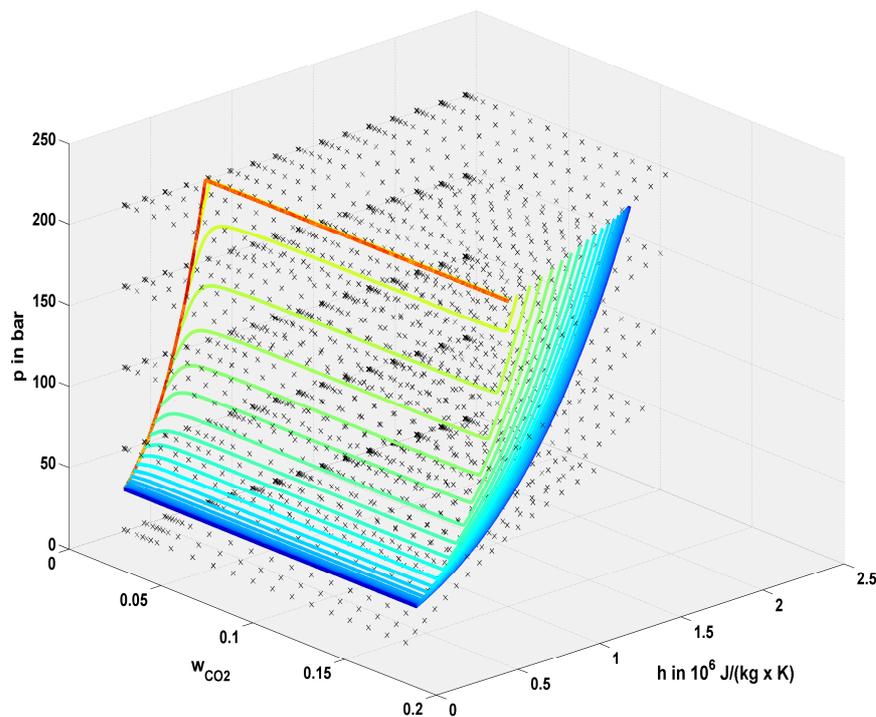


Abb. 5.21: Beispiel für Trajektorien druckgestörter Reaktoren im p, h, w_{CO_2} -Raum (Dunkelblau: $dp/dt = 1 \text{ bar/s}$ bis Rot: $dp/dt = 10^9 \text{ bar/s}$)

Die dunkelblaue Trajektorie verläuft deshalb zunächst bei konstantem Druck und konstanter Enthalpie bis zum Gleichgewichtswert des Massenbruchs von CO_2 bei p_0 und h_0 , woran sich dann die deutlich langsamere Kompressionsphase anschließt, die das chemische System auf der CO_2 -Gleichgewichtsebene zum end-

gültigen, durch den Maximaldruck und die dazugehörige Enthalpie bestimmten Gleichgewichtspunkt bewegt. Gegenteilig verhält sich dazu der Reaktor mit dem größten zeitlichen Druckgradienten. Hier bewegt sich die korrespondierende rote Trajektorie zunächst ohne chemische Reaktion in der Ebene des unverbrannten Gemischs bis zum Maximaldruck. An diese Bewegung schließt sich dann die chemische Umsetzung bei konstantem Druck und konstanter Enthalpie an.

Betrachtet man Abb. 5.21 genauer, stellt man fest, dass der Großteil der Bildung des Kohlenstoffdioxids unbeeinflusst von den aufgeprägten Störungen stattfindet, da die gestörten Trajektorien quasi waagerecht und bei konstantem Druck verlaufen.

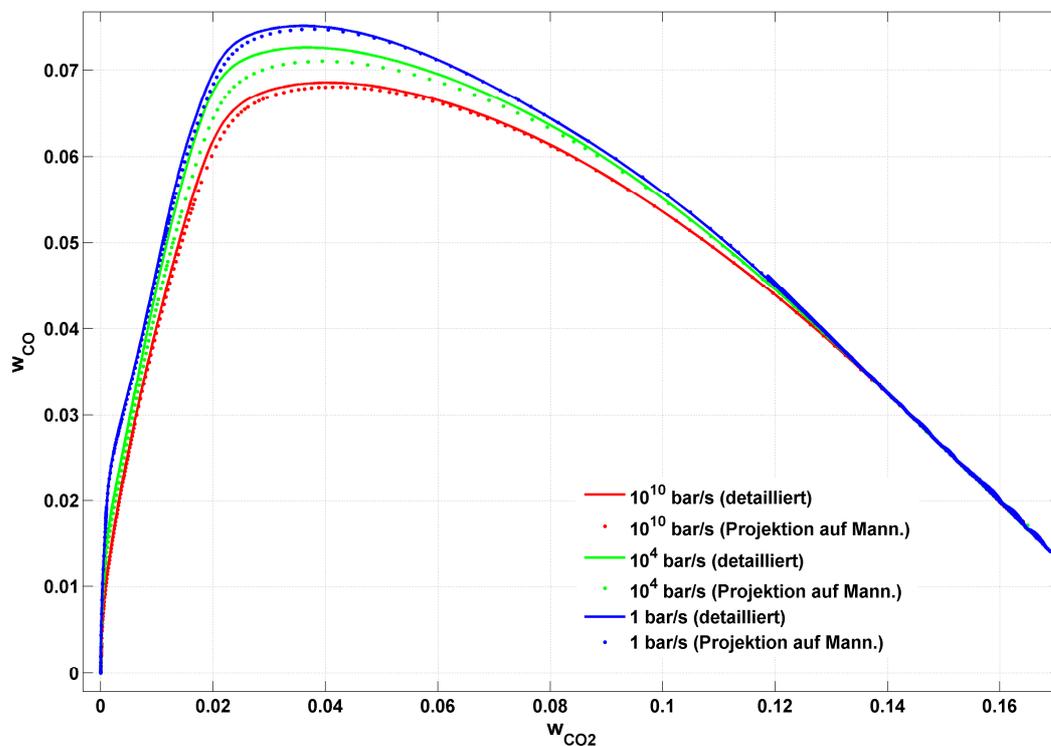


Abb. 5.22: Vergleich der CO-Massenbrüche zwischen der gestörten detaillierten Chemie und den bei gleichem Massenbruch von CO₂ auf der Mannigfaltigkeit korrespondierenden Punkte ($p_0 = 5$ bar, $p_{max} = 150$ bar, $T_0 = 700$ K, $Z = 0,062$)

Diese Vermutung kann untermauert werden, indem man den Abstand der gestörten Trajektorien bezüglich des Massenbruchs von CO₂ von der Mannigfaltigkeit untersucht. In Abb. 5.22 wird dies stellvertretend für sehr langsame, mittlere und sehr schnelle Störungen dargestellt. Auch hier werden wie im vorangegangenen

Unterkapitel die Lösungen der detaillierten Chemie für vorgegebene Druckverläufe auf die Mannigfaltigkeit, die den Lösungen isobarer Reaktoren verschiedener Anfangsdrücke entspricht, projiziert. Dabei werden die einzelnen Zustände so projiziert, dass entlang der Projektion der dem jeweiligen Zustand zugehörige Wert des CO_2 -Massenbruchs konstant gehalten wird.

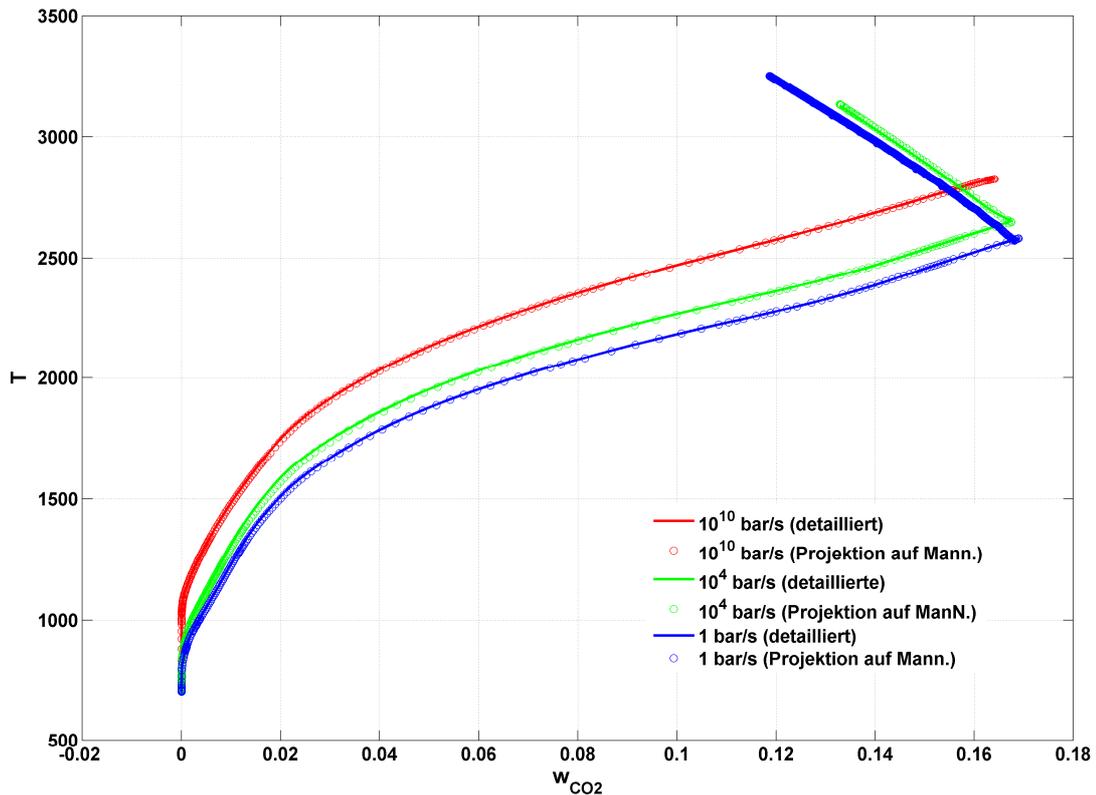


Abb. 5.23: Vergleich der Temperatur zwischen der gestörten detaillierten Chemie und den bei gleichem Massenbruch von CO_2 auf der Mannigfaltigkeit korrespondierenden Punkte ($p_0 = 5 \text{ bar}$, $p_{\text{max}} = 150 \text{ bar}$, $T_0 = 700 \text{ K}$, $Z = 0,062$)

Eine merkliche Abweichung, die einem Wegbewegen des gestörten Systems von der Mannigfaltigkeit entspricht, tritt nur im Bereich der schnellen Chemie auf. Diese Abweichungen sind in allen Fällen kleiner als 5% bezogen auf den Wert der detaillierten Berechnungen.

Im Hinblick auf die bereits in den vorangegangenen Kapiteln verwendete Argumentation kann also davon ausgegangen werden, dass die hier simulierten Stö-

rungen klein sind und in einem Bereich auftreten, in dem die Chemie selbst extrem schnell ist (maximales CO).

Für keine der Hauptspezies und der wichtigen Minoritätenspezies (z.B. OH, H und CH₂O) ist ein davon abweichendes Verhalten zu beobachten, was den Bereich des Auftretens der Störung und die Größe des Fehlers angeht, so dass die bei CO gemachten Aussagen vollständig übertragbar sind. Bei der Temperatur (s. Abb. 5.23) sind die relativen Fehler überall kleiner oder gleich 1%.

5.7 Zusammenfassung Kapitel 5

In den vorangegangenen Kapitel wurden Größe und Abklingdauer von Anfangsstörungen untersucht, die durch instantane Änderung einzelner Komponenten des reduzierten Zustandsvektors, durch kontinuierliche Änderung der inneren Energie mittels eines einfachen Wandwärmeübergangsmodells und durch gekoppelte, kontinuierliche Störung des Drucks und der Enthalpie verursacht wurden. Dabei wurde jeweils die zeitliche Entwicklung des gestörten Zustands mit der eines durch geeignete Projektion auf die Mannigfaltigkeit identifizierten Zustands verglichen.

Für die instantanen Störungen lassen sich die folgenden zusammenfassenden Aussagen machen:

- Die Relaxationszeit nimmt mit steigenden Anfangsbedingungen für Druck und Temperatur signifikant ab. Die motorisch relevanten Randbedingungen zeichnen sich durch kurze Relaxation im Bereich 10^{-6} bis 10^{-4} Sekunden für die 5%-Fehlertoleranz aus.
- Mischungsbruchstörungen in der Vorzündphase (gleicher Fortschritt und unterschiedlicher Mischungsbruch) und Mischungen mit Reaktoren vor der Zündung (gleicher Mischungsbruch und unterschiedlicher Fortschritt) führen kaum von der Mannigfaltigkeit weg. Diese Fälle unterscheiden sich stattdessen im Zeitpunkt des Übergangs von langsamer zu schneller Chemie (Abweichung bei der Zündverzugszeit).

- Druck- und Enthalpiestörungen sind der kürzeren Relaxationszeiten wegen unproblematischer als solche des Mischungsbruchs und des Fortschritts.

Die letzte Aussage wird durch die Untersuchung kontinuierlicher Störungen für Druck und Enthalpie in den Kapiteln 5.5 und 5.6 belegt.

Ein weiteres wichtiges Ergebnis resultiert implizit aus der Erkenntnis, dass zur Definition der Relaxationszeiten die Frage von Bedeutung ist, welchen anfänglichen Bezugszustand man auf der Mannigfaltigkeit wählt, ab dem man die Zeit bis zum Unterschreiten einer vordefinierten Fehlergrenze misst, wobei die Bewegung durch die Dynamik der Prozesse entlang der Mannigfaltigkeit selbst bestimmt wird. In einem reduzierten Modell wie dem PV-Modell ist a priori die Bewegung des Zustands auf die Mannigfaltigkeit beschränkt. Trotzdem lässt sich durch die Betrachtung der Relaxationsprozesse eine im folgenden Kapitel sinnvolle Behandlung physikalischer Störungen im Rahmen eines reduzierten Kinetikmodells herleiten.

Kapitel 6

Mathematische Behandlung der Transportterme

Im Kapitel 5 wurde ausführlich diskutiert, inwieweit die Annahme gerechtfertigt ist, dass der chemische Fortschritt gestörter Zustandsvektoren durch die Dynamik der tabellierten ungestörten Mannigfaltigkeit aufgrund schneller Relaxation der gestörten Zustände auf die Mannigfaltigkeit beschrieben werden kann. Zumindest in den anwendungsrelevanten Bereichen der Mannigfaltigkeit ist die Validität dieser Annahme die *conditio sine qua non* dafür, dass das Fortschrittsvariablenmodell bei der numerischen Simulation reaktiver Strömungen verwendet werden kann, da nur dann davon ausgegangen werden darf, dass gestörte Zustände aufgrund Ihrer schnellen Relaxation auf die Mannigfaltigkeit durch korrespondierende Zustände auf der Mannigfaltigkeit angenähert werden können.

Festzuhalten ist, dass die Zustände, die bei einer späteren Implementierung der detaillierten Chemie basierend auf dem PV-Modell in einer CFD-Berechnung an den Strömungscode übergeben werden können, nur solche Zustände sind, die auf der Mannigfaltigkeit liegen. Ziel muss es also bei der Einbindung des PV-Modells sein, dass einem gestörten Zustand ein physikalisch sinnvoll entsprechender auf der Mannigfaltigkeit zugeordnet werden kann.

Grundsätzlich können zwei Arten von physikalischen Prozessen in Strömungsproblemen charakterisiert werden: Die diffusiven und die konvektiven Prozesse. Wie *Maas* in [MAA93] gezeigt hat, können die konvektiven Prozesse den Zu-

Kapitel 6 – Mathematische Behandlung der Transportterme

stand eines reaktiven strömenden Systems nicht von der Mannigfaltigkeit wegbewegen. Sehr wohl ist dies jedoch bei der Diffusion möglich, da sich zeigen lässt, dass die Diffusionsterme sowohl in solche zerlegt werden können, die eine Bewegung tangential zur Mannigfaltigkeit beschreiben, als auch solche, die von ihr wegführen können.

Ein einfaches Beispiel für einen solchen Vorgang ist die unendlich schnelle Mischung zweier Zustände auf der Mannigfaltigkeit im Zustandsraum. Unter der Voraussetzung gleicher Diffusivitäten für alle Spezies entsteht ein Mischungszustand, der sich aus einer Linearkombination der beiden Ausgangszustände ergibt. Dies bedeutet jedoch, dass dieser Prozess nur dann nicht von der Mannigfaltigkeit wegführt, wenn die Mannigfaltigkeit selbst in diesem Bereich linear ist. Für die instantane Mischung zweier Anfangszustände, d.h. zwei Zustände, bei denen noch keine chemischen Reaktionen eingesetzt haben, ist diese Bedingung per se erfüllt. Wie in den vorangegangenen Kapiteln bei der Untersuchung von Störeinflüssen des chemischen Zustands gezeigt wurde, ist die Mannigfaltigkeit allerdings im Allgemeinen nicht-linear.

Die Behandlung einer Bewegung des Zustands von der Mannigfaltigkeit weg durch die Zerlegung der Bewegung in einen lokal tangentialen Anteil entlang der Mannigfaltigkeit und einen in Richtung der schnellen Relaxationsprozesse hin zur Mannigfaltigkeit, wie er bei der ILDM-Methode (siehe z.B. [BLA98] oder [MAA93]) angewendet wird, ist im Falle des Fortschrittsvariablenmodells nicht identisch übertragbar. Dies liegt daran, dass die durch eine lokale Zeitskalenseparation gewonnene Information der Richtung der schnellen Prozesse - anders als bei der ILDM - beim PVM nicht explizit zur Generierung der Mannigfaltigkeit genutzt wird.

Im Folgenden soll eine auf das PV-Modell angepasste Vorgehensweise vorgeschlagen werden:

Die im PVM tabellierten Daten entsprechen einer Mannigfaltigkeit \mathcal{M} der Dimension n_α im $(n_\psi = n_s + 2)$ - dimensionalen Zustandsraum \mathcal{V} . n_α ist dabei die Dimension des reduzierten Zustandsvektors, n_ψ die des detaillierten oder vollen Zustandsvektors, der sich aus dem n_s - dimensionalen Mischungsbruchvektor und

den beiden zusätzlichen Zustandsgrößen Druck und Enthalpie zusammensetzt. Der globalen Bewegung auf der Mannigfaltigkeit entspricht lokal die Bewegung im Tangentialraum \mathcal{T} von \mathcal{M} der Dimension n_α . \mathcal{T} wird dabei von der lokalen Jacobi-Matrix Ψ_α des Zustandsvektors $\psi = \Psi(\alpha)$ bezüglich des reduzierten Zustandsvektors α aufgespannt.

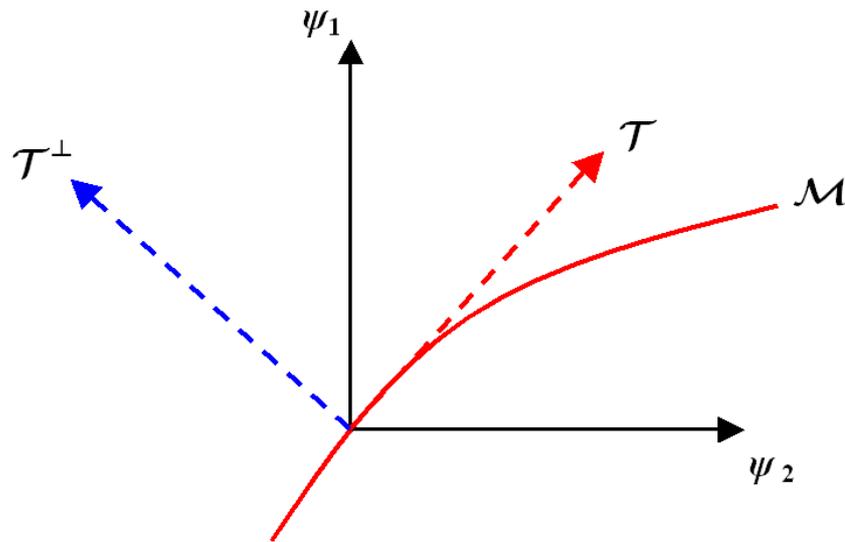


Abb. 6.1: Symbolische Darstellung des Verhältnisses zwischen der Mannigfaltigkeit \mathcal{M} , dem Tangentialraum \mathcal{T} und dem Tangentialnormalraum \mathcal{T}^\perp

Die Jacobi-Matrix ist dabei von der Dimension $n_\psi \times n_\alpha$ und kann während der Interpolation der Tabelle einfach berechnet werden. Das orthogonale Komplement \mathcal{T}^\perp von \mathcal{T} entspricht dabei einem $n_\psi - n_\alpha$ -dimensionalen Unterraum von \mathcal{V} , der durch das orthogonale Komplement Ψ_α^\perp von Ψ_α aufgespannt wird.

Sei nun $\Delta\psi$ der Vektor, der das Abheben des Zustands von der ungestörten Mannigfaltigkeit aufgrund einer beliebigen physikalischen Störung charakterisiert. Diese Störung kann in zwei orthogonale Komponenten zerlegt werden:

$$\Delta\psi = \Delta\psi^\parallel + \Delta\psi^\perp \quad (6.1)$$

$\Delta\psi^\perp$ ist dabei die in Richtung von \mathcal{T}^\perp und $\Delta\psi^\parallel$ die in Richtung von \mathcal{T} weisende Komponente (siehe Abb. 6.2). Auf die Anwendung des PV-Modells bezogen beschreibt die tangential-parallele Richtung $\Delta\psi^\parallel$ global die der Störung durch Projektion entsprechende Bewegung auf der Mannigfaltigkeit. Unter der Annah-

Kapitel 6 – Mathematische Behandlung der Transportterme

me einer orthogonalen Projektion lässt sich die $n_\psi \times n_\psi$ -dimensionale Projektionsmatrix P für die orthogonale Projektion von ψ auf den lokalen Tangentenraum mittels des Zusammenhangs

$$P = \Psi_\alpha \Psi_\alpha^+ \quad (6.2)$$

formulieren. Ψ_α^+ ist die $n_\alpha \times n_\psi$ -dimensionale Moore-Penrose-Pseudoinverse der $n_\psi \times n_\alpha$ -dimensionalen Jacobi-Matrix Ψ_α , was der verallgemeinerten Inversen einer nicht-quadratischen Matrix entspricht [GOL89]. Er beschreibt die Projektion in Richtung des kleinsten Abstands zum Tangentenraum. Beide Matrizen sind bezogen auf die tabellierte Mannigfaltigkeit intrinsische Größen und lassen sich einfach berechnen.

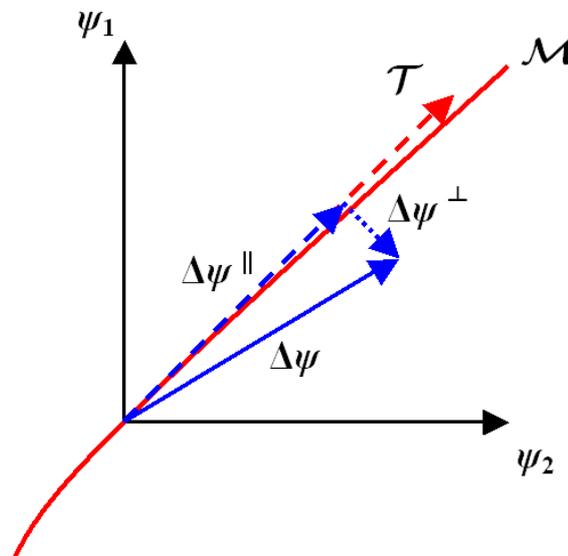


Abb. 6.2: Symbolische Darstellung der Bewegung weg von der Mannigfaltigkeit aufgrund physikalischer Störung und orthogonaler Zerlegung der Störung

Vor dem Hintergrund der Ergebnisse aus den vorangegangenen Kapiteln bezüglich der Bestimmung einer charakteristischen Relaxationszeit ist es jedoch einsichtig, dass die Wahl eines anderen Projektionsoperators sinnvoll ist, welcher der Bedingung genügt, dass sich in Projektionsrichtung die Größe eines oder mehrerer Parameter nicht ändern.

Gewählt werde nun der Ansatz, der einer n_ψ -dimensionalen Abbildung des Zustandsraums auf einen n_α -dimensionalen Unterraum durch eine $n_\alpha \times n_\psi$ -dimensionale Matrix C der folgenden Form

$$c = C \cdot \psi \quad (6.3)$$

entspricht.

Gesetzt den Fall, dass sich mittels der Matrix C ein Projektionsoperator definieren lässt, ermöglichen die Elemente von C die Definition von n_α Parametern, die den n_α Elementen des Vektors c entsprechen und aus n_α Linearkombinationen der n_ψ Elemente des Zustandsvektors hervorgehen.

Soll nun eine Projektion auf den tangentialen Unterraum unter der Voraussetzung definiert werden, dass sich n_α Parameter in Projektionsrichtung nicht ändern, müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

1. Die Projektion eines Zustands im Tangentialraum muss dem Zustand selbst entsprechen:

$$P \Psi_\alpha = \Psi_\alpha \quad (6.4a)$$

2. Die n_α Parameter ändern sich durch die Projektion auf den Tangentialraum nicht:

$$C P = C \quad (6.4b)$$

Durch Einsetzen von 6.4a und 6.4b kann leicht gezeigt werden, dass der Projektionsoperator

$$P = \Psi_\alpha (C \Psi_\alpha)^{-1} C \quad (6.5)$$

diese Bedingungen erfüllt.

Diese Projektion wird in Abb. 6.3 geometrisch dargestellt. Man kann die ursprüngliche Bewegung des Zustands $\Delta \psi$ folgendermaßen zerlegen:

$$\Delta \psi = \Delta \psi_c^\parallel + \Delta \psi_c^\perp. \quad (6.6)$$

$\Delta\psi_c^{\parallel}$ entspricht der Bewegung parallel zur Mannigfaltigkeit und $\Delta\psi_c^{\perp}$ der in Richtung von C^{\perp} , dem orthogonalen Komplement von C . Dies folgt direkt aus der Überlegung, dass sich in Richtung der Projektion die durch c definierten Parameter nicht ändern dürfen, so dass in Projektionsrichtung gelten muss, dass

$$dc = 0 \quad (6.7a)$$

ist, womit unter Verwendung von Gl. 6.3 ebenfalls

$$Cd\psi = 0 \quad (6.7b)$$

sein muss. Dies ist genau dann erfüllt, wenn die Projektionsrichtung durch das orthogonale Komplement C^{\perp} von C beschrieben wird.

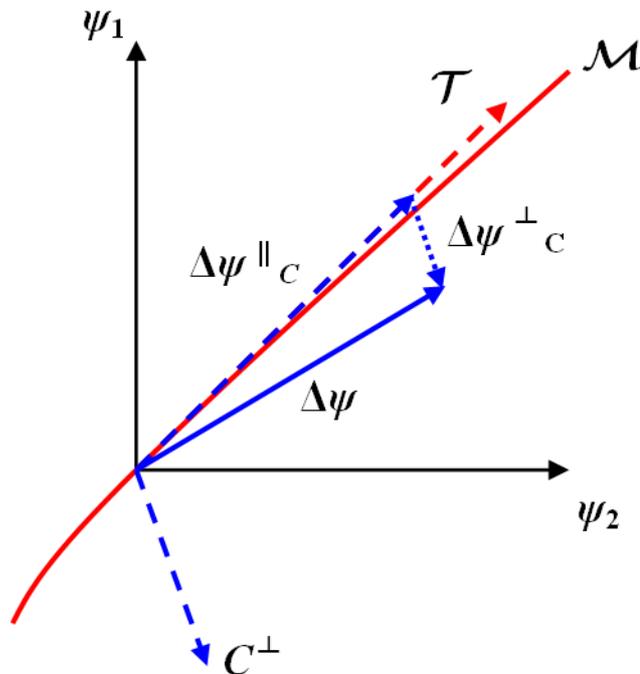


Abb. 6.3: Symbolische Darstellung der Projektion entlang einer vorgegebenen konstanten Quantität

In der mit Abschluss dieser Arbeit vorliegenden Version des CFD-Interfaces/Interpolators ist es möglich, durch Übergabe einer vom Benutzer definierten Matrix C die gemäß Gl. 6.5 zu berechnende lokale Projektionsmatrix zurückgeben zu lassen. Durch Wahl der Elemente von C kann der Benutzer somit die Art der Projektionsparameter festlegen. Dafür bieten sich, wie bereits in den

vorangegangenen Kapiteln gezeigt, beispielsweise der Massenbruch von Kohlendioxid oder die Temperatur an. Dass dies sinnvoll ist, wurde bereits anhand der Darstellung des Einflusses dieser Wahl auf die Relaxationszeiten geklärt. Werden die Projektionsparameter nämlich so gewählt, dass bezüglich dieser Projektion von sehr schneller Relaxation ausgegangen werden kann, ist auch die Näherung günstig, dass die reale Bewegung des Systems im Zustandsraum durch eine dergestalt auf die Mannigfaltigkeit projizierte ersetzt werden kann.

Es muss nun noch gezeigt werden, wie sich die Verwendung der Projektionsmethode auf die Erhaltungsgleichungen der reaktiven Strömung auswirken, da dieser Eingriff in den CFD-Code vor Verwendung des erweiterten PVM notwendig ist.

Mittels der Aufspaltung der Quellterme des vollständigen Zustandsvektors ψ in die der physikalischen und chemischen Prozesse lassen sich die Erhaltungsgleichungen in der Form

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \underbrace{F(\psi)}_{\text{Chemie}} - \underbrace{v \cdot \text{grad } \psi}_{\text{Konvektion}} - \underbrace{\frac{1}{\rho} \text{div } D \text{ grad } \psi}_{\text{Diffusion}} \quad (6.8)$$

schreiben [BAU06]. $F(\psi)$ sind die chemischen Quellterme (s. Gl. 4.2), v ist der Vektor der lokalen Strömungsgeschwindigkeit, ρ die Dichte und D die Matrix der Transportkoeffizienten. Dieses Gleichungssystem geht für den vollständigen Zustand für eine auf die ungestörte Mannigfaltigkeit beschränkte Bewegung durch Projektion in die Form

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = F(\psi) - v \cdot \text{grad } \psi - \frac{1}{\rho} P \text{div } D \text{ grad } \psi \quad (6.9)$$

über. Da sowohl die chemischen Quellterme F als auch die konvektiven Anteile den Zustand des Systems nicht von der Mannigfaltigkeit wegbewegen können, muss die Projektion nur auf den diffusiven Anteil der Erhaltungsgleichung angewendet werden.

Um die rechte Seite der Gleichung in den reduzierten Zustandskoordinaten auszudrücken, ergibt sich unter der Verwendung der Aufspaltung

Kapitel 6 – Mathematische Behandlung der Transportterme

$$\frac{\partial \psi}{\partial r} = \frac{\partial \psi}{\partial \alpha} \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial r} \quad (6.10)$$

mit dem Ortsvektor r die modifizierte Erhaltungsgleichung zu

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = F(\psi(\alpha)) - v \cdot \Psi_\alpha \operatorname{grad} \alpha - \frac{1}{\rho} P \operatorname{div} D \Psi_\alpha \operatorname{grad} \alpha \quad (6.11)$$

Die durch 6.7 beschriebenen Gleichungen entsprechen dabei den Gleichungen, die im CFD-Code zu lösen sind. Neben den Quelltermen $F(\alpha)$ werden die Jacobi-Matrix und die Projektionsmatrix vom PV-Interface ebenfalls dem CFD-Löser übergeben.

Um das Gleichungssystem schließen zu können, müssen zusätzlich Erhaltungsgleichungen für die zeitliche Entwicklung des reduzierten Zustandsvektors gelöst werden. Durch Zerlegung der linken Seite von Gleichung 6.11 in ergibt sich

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{\partial \psi}{\partial \alpha} \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial t} = \Psi_\alpha \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial t} \quad (6.12)$$

und analog für

$$F(\psi) = \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} \right)_{chem} = \left(\frac{\partial \psi}{\partial \alpha} \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial t} \right)_{chem} = \Psi_\alpha \cdot \dot{\alpha}_{chem} = \Psi_\alpha \cdot f(\alpha) \quad (6.13)$$

Multipliziert man nun von links Gleichung 6.11 mit der Moore-Penrose-Pseudoinversen Ψ_α^+ unter Zuhilfenahme der Beziehung

$$\Psi_\alpha^+ \Psi_\alpha = I \quad (6.14)$$

mit der Einheitsmatrix I , so ergibt sich die Erhaltungsgleichung für den reduzierten Zustandsvektor zu:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = f(\alpha) - v \cdot \operatorname{grad} \alpha - \frac{1}{\rho} \Psi_\alpha^+ P \operatorname{div} D \Psi_\alpha \operatorname{grad} \alpha. \quad (6.15)$$

Da zu keinem Zeitpunkt dieser Herleitung eine Annahme bezüglich der Projektion selbst gemacht wurde, gelten Gl. 6.11 und 6.15 unabhängig davon, ob in Richtung des kleinsten Abstands zur Mannigfaltigkeit oder unter der Bedingung vorgegebener konstanter Parameter projiziert wird.

Abschließend bleibt zu bemerken, dass die hier beschriebene Behandlung von physikalischen Störungen und deren Rückkopplung auf die Chemie mittels einer vom Benutzer vorgegebenen Projektionsrichtung in Form der Matrix C , die dem

Tabelleninterface übergeben wird, und mittels einfacher Modifikation der Erhaltungsgleichungen eine einfache und schnelle Möglichkeit bietet, die Simulationsergebnisse vollkommen ungestörter homogener Reaktoren nutzbar zu machen.

Es sei noch einmal ausdrücklich darauf hingewiesen, dass das hier vorgestellte Verfahren durch die Vorgehensweise bei der Untersuchung des Relaxationsverhaltens physikalisch gestörter Reaktoren motiviert ist, für den Anwender im Rahmen einer reaktiven Strömungssimulation aber keine Aussage über den tatsächlichen Fehler macht. Vor allem im Bereich des Brennendes und der Prozesse während der späten Expansionsphase ist es möglich, dass sich kein physikalisch sinnvoller Zustand auf der Mannigfaltigkeit finden lässt und das Fortschrittsvariablenmodell in der vorliegenden Version nicht mehr anwendbar ist.

Die notwendigen Validierungsuntersuchungen im Rahmen einer reaktiven Strömungssimulation konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht geleistet werden; mit Abschluss der Arbeit waren jedoch entsprechende Untersuchungen für die hier vorgestellte Vorgehensweise durch Kopplung des Fortschrittsvariablenmodells mit einem kommerziellen CFD-Code Gegenstand von Untersuchungen. Die vorläufigen Ergebnisse bestätigen die Anwendbarkeit des Fortschrittsvariablenmodells bei der dieselmotorischen Verbrennung während der Zünd- und Ausbrandphase [WEN07].

Kapitel 7

Implementierung und Tabellierungsstrategie

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die Möglichkeit und die prinzipiellen Beschränkungen der Charakterisierung des chemischen Fortschritts anhand eines reduzierten Zustandsvektors diskutiert und aufgezeigt, wie durch die geschickte Nutzung intrinsischer Informationen wie der Jacobi-Matrix eine physikalisch vernünftige Näherung derjenigen Zustände, die aufgrund physikalischer Prozesse wie Mischung oder Diffusion von der Mannigfaltigkeit wegbewegt werden, umgesetzt werden kann. In diesem Kapitel soll nun näher darauf eingegangen werden, wie genau die detaillierte Chemie basierend auf der Idee der TGLDM tabelliert und die Schnittstelle bzw. das verwendete Interpolationsverfahren bei der Implementierung der PV-Tabelle in eine Strömungssimulation definiert werden kann, welche numerischen Probleme bei der Lösung der Erhaltungsgleichungen durch Verwendung der tabellierten Zustandsgrößen auftreten und wie solche Probleme bereits bei der Tabellenerstellung berücksichtigt und somit vermieden werden können.

7.1 CFD-Interface und Tabellierung

Um eine für die Simulation reaktiver Strömungen notwendige Kopplung zwischen Strömungslöser und PV-Modell während der Laufzeit zu ermöglichen, ist

eine dreigeteilte Vorgehensweise notwendig. Zum einen muss der Strömungslöser dergestalt vorbereitet werden, dass in den entsprechenden Erhaltungsgleichungen alle für das reduzierte Modell notwendigen Quellterme Berücksichtigung finden. Bei der Vielzahl an verschiedenen CFD-Programmen und einer ebenso großen Anzahl an Abstufungen hinsichtlich der Berechtigung des Anwenders, Modifikationen an diesen Programmen vorzunehmen, – die Bandbreite reicht hier von völliger Freiheit des Benutzers in einem Open-Source-Code bis hin zu restriktiver Beschränkung der Eingriffsmöglichkeit auf herstellerspezifische Schnittstellen – ist es an dieser Stelle verständlicherweise nicht möglich, eine allgemeingültige Vorgehensweise detailliert anzugeben. Prinzipiell muss der Anwender dafür Sorge tragen, dass die vorgenommenen Eingriffe dazu führen, dass die im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Erhaltungsgleichungen für den vollständigen und reduzierten Zustandsvektor (s. Gl. 6.24 und 6.25) konsistent eingebunden werden. Diese Vorarbeit ist in jedem Falle notwendig.

Das benötigte Programmpaket selbst besteht aus zwei Komponenten: Der Tabelle mit den aufbereiteten und geeignet diskretisierten Daten aus den Berechnungen der detaillierten Chemie und einem Schnittstellenprogramm, das in erster Linie durch Interpolation der Tabelle dem Strömungslöser die zum reduzierten Zustandsvektor gehörigen Werte des vollständigen Zustandsvektors zurückgibt und die Berechnung der Jacobi-Matrix leistet. Im Folgenden wird der Abgrenzung zum vollständigen Zustandsvektor wegen die Nomenklatur ψ^R eingeführt, um zu verdeutlichen, dass die tabellierten Daten und somit die Ausgabe des Interfaces von den tatsächlich im jeweiligen CFD-Code gelösten Erhaltungsgleichungen für den Zustandsvektor abhängen.

Aus Gründen der CFD-seitigen Recheneffizienz ist es meist üblich, nicht für alle am Verbrennungsprozess beteiligten Spezies eine Erhaltungsgleichung zu lösen. Wie bereits erwähnt, liegt die Größenordnung der Speziesanzahl im detaillierten Mechanismus bei mehreren Hundert bis Tausend. Stattdessen wird oft nur eine sehr kleine Anzahl an sog. Hauptspezies berücksichtigt, deren Bedeutung daran gemessen wird, wie groß ihr Masseanteil oder ihr Beitrag zur Energiefreisetzung während des Reaktionsprozesses ist. Beispielhaft sei hier das 7-Spezies-Modell (s. [STE04A]) genannt. Vorgeschlagen wird hier eine Beschränkung auf die Spe-

zies Sauerstoff (O₂), Stickstoff (N₂), Brennstoff, Wasser (H₂O), Kohlenmonoxid (CO), Kohlendioxid (CO₂) sowie Wasserstoff (H₂). Diese Beschränkung führt dazu, dass sich die Dimension der Tabelle für den chemischen Fortschritt ebenfalls erheblich verkleinert, da nur noch die Raten für einige wenige Spezies tabelliert werden müssen.

Die Kehrseite dieses Vorgehens ist jedoch, dass sich Konsistenzprobleme hinsichtlich der Masse- und Energieerhaltung ergeben, da die entfallenden Spezies ebenfalls einen Beitrag zu beiden Erhaltungsgrößen leisten. Dies erfordert während der Erstellung der Tabelle korrektive Maßnahmen, die im Kapitel 8 dieser Arbeit noch näher erläutert werden.

Neben den Raten der transportierten Spezies und der Reaktionstemperatur werden häufig weitere Größen wie Stoffeigenschaften (Wärmekapazität, mittlere Molzahl usw.) oder spezielle problemangepasste Größen wie die thermische oder sensitive Enthalpie h_t tabelliert. Die genaue Definition zusätzlicher Ausgabegrößen erfolgt sinnvollerweise unter Berücksichtigung der programmspezifischen Gegebenheiten des Strömungslösers.

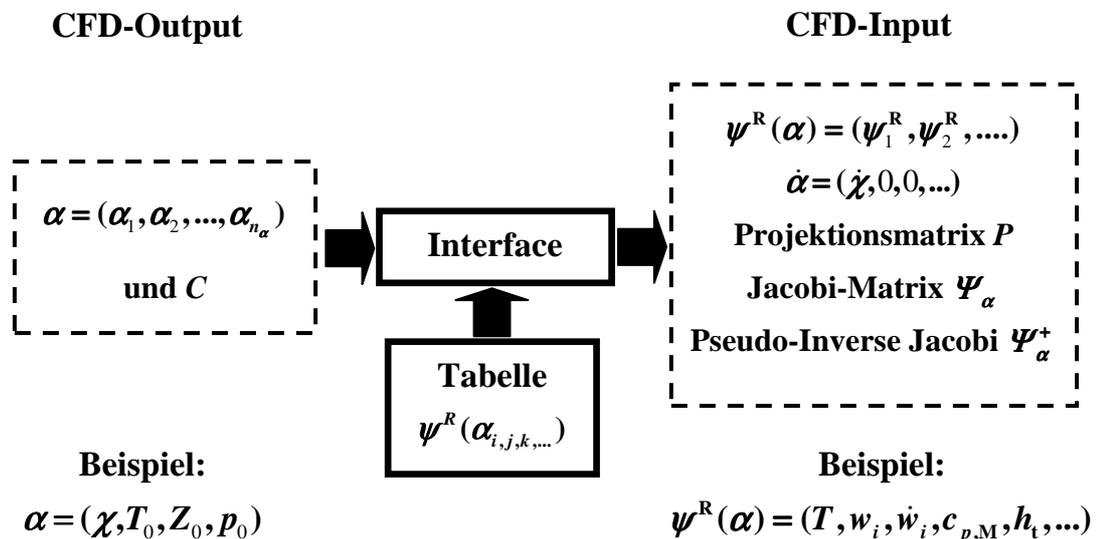


Abb. 7.1: Schematische Darstellung der Interaktion zwischen CFD und PVM

Abb. 7.1 soll verdeutlichen, wie die Interaktion mit dem Strömungslöser durch das Fortschrittsvariablen-Modell umgesetzt wird. Dabei wird der Wert des redu-

Kapitel 7 – Implementierung und Tabellierungsstrategie

zierten Zustandsvektors $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{n_\alpha})^T$ der Dimension n_α und die Projektionsmatrix C , wie im vorangegangenen Kapitel ausgeführt wurde, an das Schnittstellenprogramm übergeben. Dieses Interface interpoliert die tabellierten diskreten Werte $\psi^R = \psi(\alpha_{i,j,k,\dots})$ an den Gitterpunkten i, j, k, \dots , führt die für die Projektionsmatrix notwendigen Berechnungen durch und gibt an den CFD-Code den reduzierten Zustandsvektor $\psi^R(\alpha)$, die Matrix P , die Jacobi-Matrix Ψ_α und deren Pseudo-Inverse Ψ_α^+ zurück.

Dabei sind drei wichtige Forderungen an das Modell zu stellen:

- Die Tabellengröße sollte möglichst klein sein,
- die Interpolation möglichst schnell sein und
- die interpolierten Werte von den exakten der detaillierten chemischen Kinetik möglichst wenig abweichen (kleiner Interpolationsfehler).

Dies führt zunächst zu einem Zielkonflikt. Um eine möglichst schnelle Interpolation zu garantieren, ist die Wahl eines linearen Interpolationsalgorithmus auf einem uniformen Gitter optimal. Dem steht die Tatsache entgegen, dass die chemische Kinetik hochgradig nichtlinear vom reduzierten Zustandsvektor α abhängt, was ein uniformes Gitter vor allem für die Anfangstemperatur und den Massenbruch ausschließt oder zu einer inakzeptabel hohen Anzahl an Gitterpunkten führt. Um die Forderung nach linearer Interpolation dennoch zu erfüllen, wird im vorliegenden Modell mittels einfacher Überlegungen zur Abhängigkeit der Kinetik von den Randbedingungen ein angepasstes Gitter für α so gewählt, dass die Uniformität des Gitters gewährleistet werden kann.

Der Einfluss der Anfangstemperatur auf die chemische Kinetik bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen ist bereits hinreichend gut sowohl experimentell als auch numerisch untersucht (siehe z.B.: [FIE97], [BUC71], [WES98], [GAU04]). Wichtig ist hier vor allem der Übergang im Bereich niedriger Temperaturen ($\sim 600 \text{ K} - 800 \text{ K}$) von der Zweistufenzündung bzw. der „Cool Flame“ zur Einstufenzündung. Dies bedeutet im Hinblick auf die Tabellierung, dass die Anzahl der Stützstellen in T_0 im Niedertemperaturbereich höher sein muss. Dies

ist auch vernünftig, da die Exponenten der Geschwindigkeitskoeffizienten gemäß dem Arrhenius-Gesetz umgekehrt proportional zur Temperatur sind.

Durch die Substitution von T_0 durch

$$T_{\text{inv}} = \frac{T_{\text{fix}}}{T_0} \quad (7.1)$$

und der äquidistanten Tabellierung von T_{inv} kann in einfacher Weise dieser Tatsache Rechnung getragen werden.

Auch der Druck hat im Bereich niedriger Werte einen ähnlichen Einfluss auf die Kinetik. Der Druck geht nämlich logarithmisch in die entsprechenden kinetischen Gleichungen ein. In der Praxis hat es sich als vernünftig herausgestellt, deshalb statt des Drucks den dekadischen Logarithmus des Drucks äquidistant zu tabellieren. Diese Zusammenhänge für Temperatur und Druck werden im folgenden Unterkapitel zur Untersuchung des Interpolationsfehlers durch eine Darstellung im Arrhenius-Diagramm noch verdeutlicht.

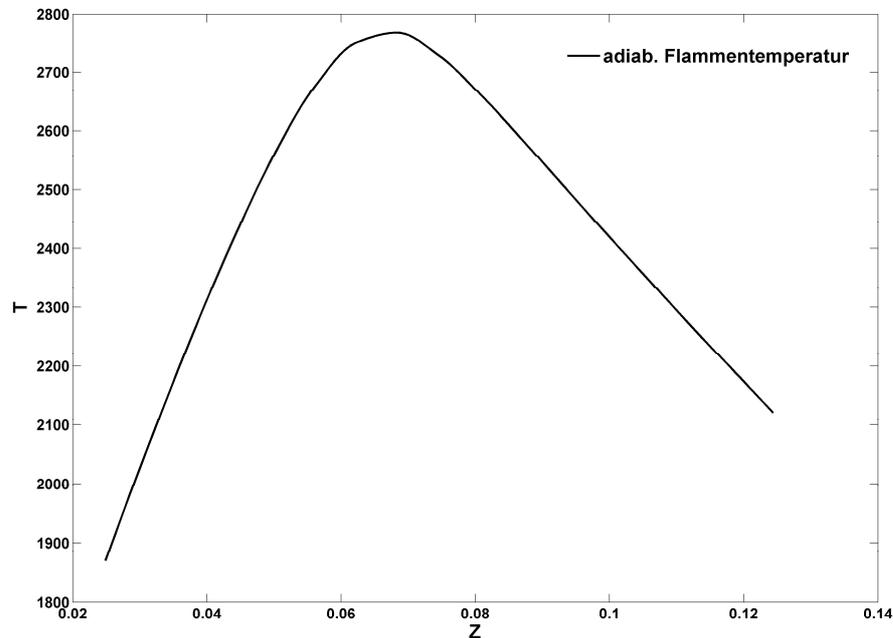


Abb. 7.2: Simulationsergebnis der adiabaten Flammentemperatur für *n*-Heptan ($p_0 = 10$ bar, $T_0 = 1000$ K, $Z_{\text{stoi}} = 0,0622$, Mechanismus mit 57 Spezies und 290 Reaktionen [GOLO])

Kapitel 7 – Implementierung und Tabellierungsstrategie

Bei der Stützstellenwahl des Mischungsbruchs treten ebenfalls lokale Gitterprobleme bei äquidistanter Tabellierung von Z_0 im Bereich der Stöchiometrie auf. Da zum einen vor allem dieser Bereich für verbrennungsmotorische Anwendungen besonders interessant ist und zum anderen um die Stöchiometrie herum Kinetik und Gleichgewichtszustand besonders sensitiv für Variationen der Gemischzusammensetzung sind, ist eine lokale Verfeinerung des Gitters dort notwendig, um die Anzahl der Stützstellen hin zu Bereichen sehr magerer und sehr fetter Gemischzusammensetzungen nicht inakzeptabel in die Höhe zu treiben.

Der Einfluss des Mischungsbruchs auf die Verbrennung soll anhand von Abb. 7.2 verdeutlicht werden. Die maximale adiabate Flammentemperatur ergibt sich für Kohlenwasserstoff-Luft-Mischungen bei leicht überstöchiometrischem Gemisch. Ein ähnliches Extremalverhalten stellt man nahe der Stöchiometrie ebenfalls für andere Spezies fest, so dass in diesem Bereich zur Verminderung von Interpolationsfehlern eine größere Anzahl an Stützstellen notwendig ist als im Bereich fetten Gemischs.

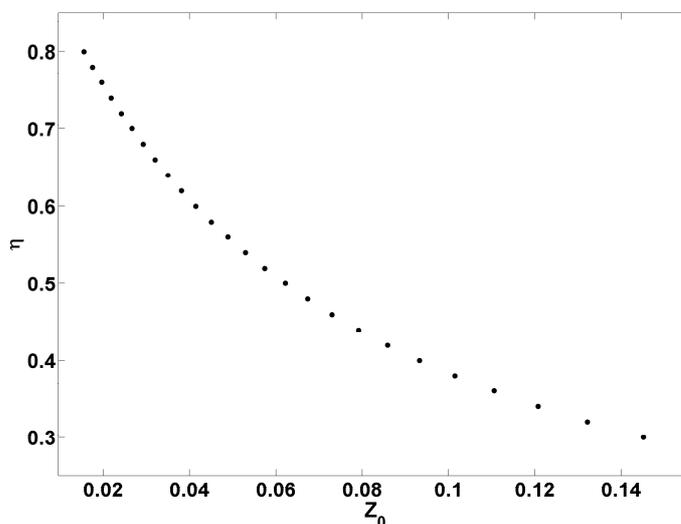


Abb. 7.3: Zusammenhang zwischen Mischungsbruch Z_0 und η

Aus diesem Grund ist es sinnvoll, analog zur Temperatur für den Mischungsbruch eine Substitutionsvariable η wie folgt zu definieren:

$$\eta(Z_0) = \frac{Z_{\text{stoi}}}{Z_{\text{stoi}} + Z_0}. \quad (7.2)$$

Der Zusammenhang zwischen η und Z ist in Abb. 7.3 verdeutlicht. Neben den thermodynamischen Variablen kann durch geschickte Modifikation des zeitlichen Verlaufs der Fortschrittsvariablen, der sich, wie im Kapitel 4 beschrieben, direkt aus den Ergebnissen der Simulation der detaillierten Chemie ergibt, die Tabellengröße erheblich reduziert werden.

Da in der Anfangsphase des Prozesses die Bildungsraten der Spezies noch sehr nahe dem Wert 0 liegen, ist dies in der Größenordnung der Rechengenauigkeit auch die Rate $\dot{\chi}$. Für sehr kleine Temperaturen und Drücke ist dieser Effekt besonders ausgeprägt, so dass es der nur unwesentlich von Null verschiedenen Raten der Fortschrittsvariablen wegen zu numerischen Problemen und damit vollkommen falschen Ergebnissen für die Zündverzugszeit kommt (siehe Abb. 7.4). Um dieses numerische Problem zu vermeiden, wird die lineare Substitution

$$\chi(t) = \begin{cases} c_{\chi} \cdot t & \text{für } 0 < t \leq t_{\text{ign}} \\ \chi_{\text{chem}}(t) & \text{für } t_{\text{ign}} < t \leq t_{\infty} \end{cases} \quad (7.3)$$

eingeführt, wobei die Konstante c_{χ} so gewählt wird, dass

$$c_{\chi} = \frac{\chi_{\text{chem}}(t_{\text{ign}})}{t_{\text{ign}}} \quad (7.4)$$

und somit

$$\dot{\chi}(\chi) = \begin{cases} c_{\chi} & \text{für } 0 \leq \chi \leq \chi_{\text{ign}} \\ \dot{\chi}_{\text{chem}}(\chi) & \text{für } \chi_{\text{ign}} < \chi \leq 1 \end{cases} \quad (7.5)$$

gilt. $\chi_{\text{chem}}(t)$ ist dabei die funktionale Abhängigkeit der Fortschrittsvariablen von der Zeit bzw. $\dot{\chi}_{\text{chem}}(\chi)$ die tatsächlich tabellierte Rate der Fortschrittsvariablen, wie sie sich aus der detaillierten Chemie für die Bogenlänge der Trajektorie der ausgewählten Spezies ergeben. χ_{ign} ist der Wert der Fortschrittsvariablen bei der Zündverzugszeit t_{ign} . Damit ist die Stetigkeit von $\chi(t)$ gewährleistet.

Es ändert sich zwar der funktionale Zusammenhang $\psi(\alpha = (\chi, \alpha_2, \dots)^T)$, jedoch nicht $\psi(t, \psi_0)$! Der Vorteil an dieser Vorgehensweise ist, dass durch die Integration einer linearen Funktion bis zur Zündverzugszeit die numerischen Fehler minimiert werden. Außerdem stellt sich heraus, dass die numerischen Eigenschaften von χ für $\chi > \chi_{\text{ign}}$ sehr gutmütig sind, so dass die Anzahl der notwendigen Stütz-

stellen selbst für Kohlenwasserstoffe mit komplexer Verbrennungschemie wie etwa n-Heptan im Vergleich zu der vor der eingeführten Substitution rapide sinkt (von ~ 500 auf ~ 20).

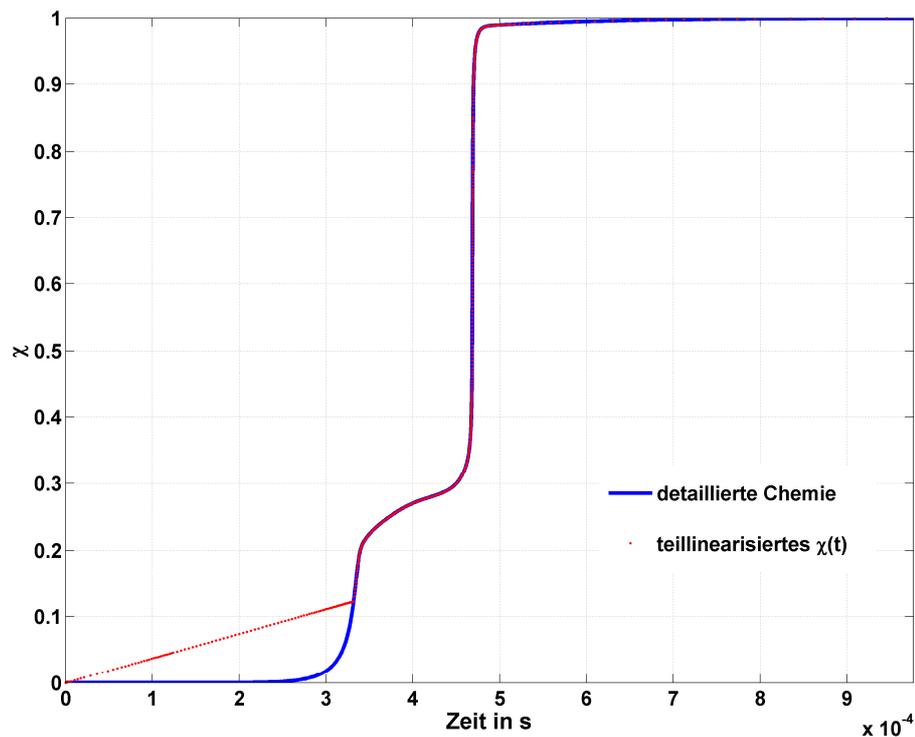


Abb. 7.4: Vergleich der zeitlichen Entwicklung der Fortschrittsvariablen vor und nach der Substitution (Mechanismus [GOLO])

7.2 Untersuchung der Interpolationsfehler

Im Folgenden wird der Fehler untersucht, der sich aufgrund der Interpolation der Fortschrittsvariablen-tabelle während einer CFD-Rechnung ergibt. Als Maß für die Güte der Ergebnisse eignet sich z.B. die Zündverzugszeit sehr gut, da sie den numerisch heikelsten Punkt bei der Tabellierung darstellt. Grund hierfür ist die Tatsache, dass bei der Zündung innerhalb einer sehr kleinen Zeitskala die Transition zwischen sehr langsamen und sehr schnellen Prozessen stattfindet. Vor und

vor allem nach der Zündung bis zum Gleichgewicht ergeben sich numerisch keine Probleme mehr, da dann die Funktion $\chi(t)$ sehr gutmütig ist (s. Abb. 7.4).

Prinzipiell wird für diese Fehlerabschätzung in einem ersten Schritt die einfache Differentialgleichung

$$\dot{\chi} = f(\chi) \Big|_{Z_0, T_0, p_0 = \text{konst.}} \quad (7.6)$$

gelöst. Daraus ergibt sich als Lösung

$$\chi = \chi(t) \Big|_{Z_0, T_0, p_0 = \text{konst.}} \quad (7.7)$$

und mit dem tabellierten Zustandsvektor $\psi(\chi, Z_0, T_0, p_0)$ der Zustandsvektor $\psi(t)$, aus dem die Zünderverzugszeit gemäß den üblichen Definitionen (siehe z. B. [WAR01]) anhand des Anstiegs der Spezieskonzentration einer geeigneten Indikatorspezies (Formaldehyd, Kohlenmonoxid,...) bestimmt und mit den Simulationsergebnissen der detaillierten Chemie bei gleichen Anfangsbedingungen verglichen werden kann. Die Interpolationen sind ausnahmslos linear und mittels des modelleigenen Schnittstellenprogramms durchgeführt. Bei den Berechnungen werden Gl. 4.9 für den zeitlichen Fortschritt des reduzierten Zustandsvektors α und Gl. 4.10 für den vollständigen Zustandsvektor für vorgegebene Anfangs- und Randbedingungen mittels des impliziten DGL-Lösers LIMEX ([DEU87], [DEU94]) gelöst. Allen Rechnungen liegt ein n-Heptan-Mechanismus mit 57 Spezies und 290 Reaktionen [GOLO] zugrunde.

7.2.1 Interpolationsfehler für T_0

In Abb. 7.5 werden die Ergebnisse der Integration der Fortschrittsvariablen-tabelle für verschiedene Anfangsdrücke- und -temperaturen dargestellt. Es sind für verschiedene Anfangsdrücke sowohl die Zündverzugszeiten aus der Integration der Tabelle für Anfangstemperaturen, die jeweils genau dem Wert einer tabellierten Temperaturstützstelle entsprechen, als auch die Ergebnisse für Temperaturen, die in der inversen Temperaturskala gemäß

$$(1000 \text{ K} / T_0)_{1/2} = \frac{(1000 \text{ K} / T_{0,i}) + (1000 \text{ K} / T_{0,i+1})}{2} \quad (7.8)$$

dem Mittelwert zweier tabellierter Stützstellen mit den Indizes i und $i+1$ entsprechen, gezeigt.

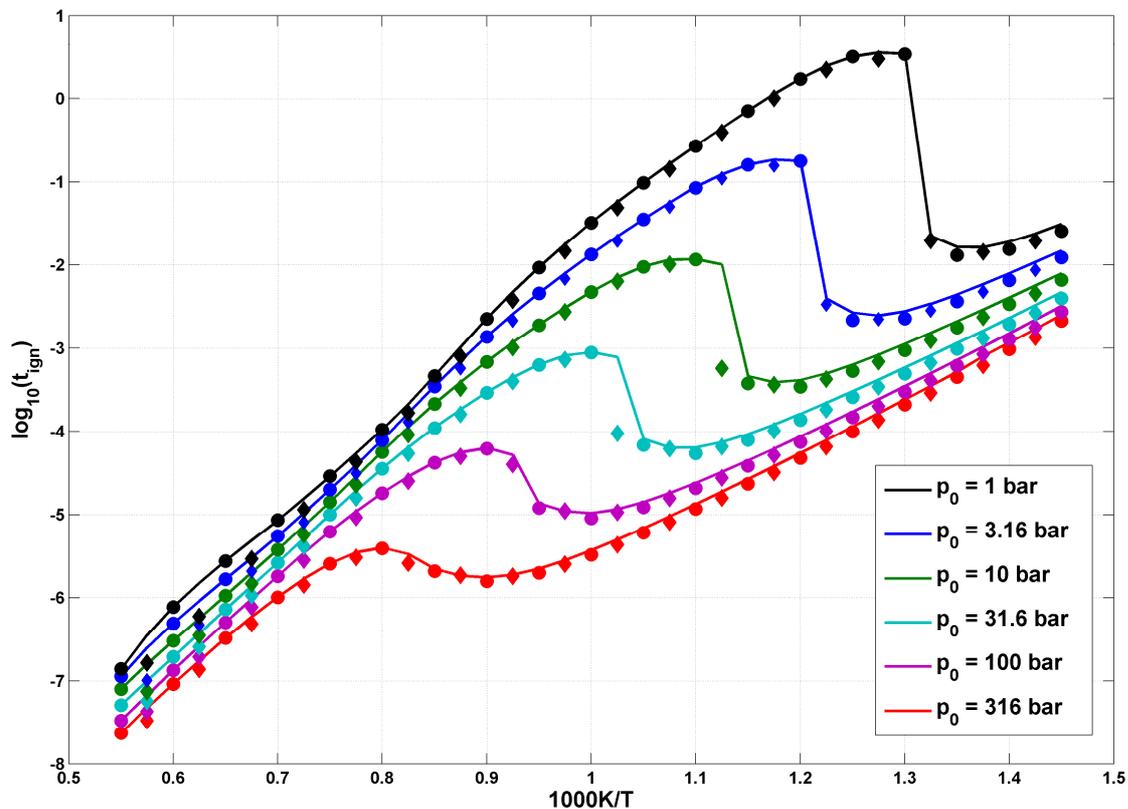


Abb. 7.5: Arrhenius-Diagramm für stöchiometrisches Mischungsverhältnis bei verschiedenen Drücken (n -Heptan, Linien = Lösung der detaillierten Chemie, Kreise = Integration für T_0 -Stützstelle, Rauten = Integration für Punkte in T_0 zwischen Stützstellen)

Die Ergebnisse für die Zündverzugszeiten sowohl bei der Interpolation entlang einer tabellierten Trajektorie als auch zwischen zwei tabellierten Trajektorien ist in Abb. 7.5 dargestellt. Die durchgezogenen Linien entsprechen den Zündverzugszeiten aus detaillierten Berechnungen.

Es ist zu erkennen, dass die Zündverzugszeiten der Kreise sehr genau die Zündverzugszeiten der detaillierten Chemie, die durch die gleichfarbigen Linien repräsentiert werden, wiedergeben. Für den Bereich höherer Temperatur bis zum

NTC-Bereich ergeben sich ausnahmslos keinerlei Abweichungen. Für Temperaturen unterhalb des NTC-Bereichs sind für alle Drücke die Abweichungen klein.

In diesem Fall wurde die Zündverzugszeit anhand des maximalen zeitlichen Gradienten von Formaldehyd bestimmt. Die Lage des NTC-Bereichs korreliert dabei mit dem Auftreten des Zweistufenzündmodus, d.h. in Abhängigkeit vom Druck dominiert rechts vom jeweiligen NTC-Bereich die Zweistufenzündung, für die die Funktion $\dot{\chi}(\chi)$ nicht so glatt ist, wodurch der numerische Fehler größer ist als bei der Einstufenzündung.

Im NTC-Bereich selbst zeigen sich im Bereich des negativen Temperaturkoeffizienten für die niedrigen Drücke teilweise deutliche Abweichungen für die nicht-tabellierten Werte von T_0 (Rauten, z.B. $p_0 = 31,6$ bar und $1000 \text{ K}/T = 1,025$). Dies ist der Tatsache geschuldet, dass der verwendete Mechanismus selbst ein problematischeres Verhalten im NTC-Bereich aufweist. Die extrem steilen Gradienten für Drücke kleiner als 30 bar sind dabei sowohl auffällig als auch im Vergleich mit verschiedenen Messergebnissen (s. z.B. [SMI05]) unrealistisch. Aus diesen ergibt sich nämlich, dass bei niedrigen Drücken der NTC-Bereich zwar zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben ist, dass aber der Bereich des Abfalls der Zündverzugszeit bei kleiner werdender Anfangstemperatur erheblich größer ist, wodurch die Funktion selbst wesentlich glatter wird, wie es auch im Bereich hoher Drücke zu sehen ist. Dort jedoch wird die Zündverzugszeit durch die lineare Interpolation auch im NTC-Bereich sehr gut wiedergegeben.

Abweichungen sind außerdem bei hohen Temperaturen und niedrigen Drücken – vor allem bei 1 und 5 bar zu erkennen. Allerdings treten hier die Abweichungen für die Temperaturen zwischen den Tabellenstützpunkten im Bereich von 10^{-6} s und kleiner auf. Der Fehler ist folglich in diesem Bereich unerheblich, da er bereits im Bereich der Zeitskalen liegt, die kleiner sind, als die Zeitskalen der physikalischen Prozesse.

7.2.2 Interpolationsfehler für p_0

Analog zur Vorgehensweise bei der Temperatur lässt sich eine Abschätzung des Interpolationsfehlers für den Druck durchführen. Wie in Kapitel 7.1 bereits erläutert, bietet sich für den Druck eine logarithmische Tabellierungsstrategie an.

Die Abschätzung für Fehler der Zündverzugszeit für tabellierte Drücke ergibt sich analog zu Abb. 7.5 in Abb. 7.6. Die für den Druck interpolierten Lösungen wurden gemäß der Vorschrift

$$(\log p_0)_{1/2} = \frac{(\log p_{0,i}) + (\log p_{0,i+1})}{2} \quad (7.9)$$

erstellt.

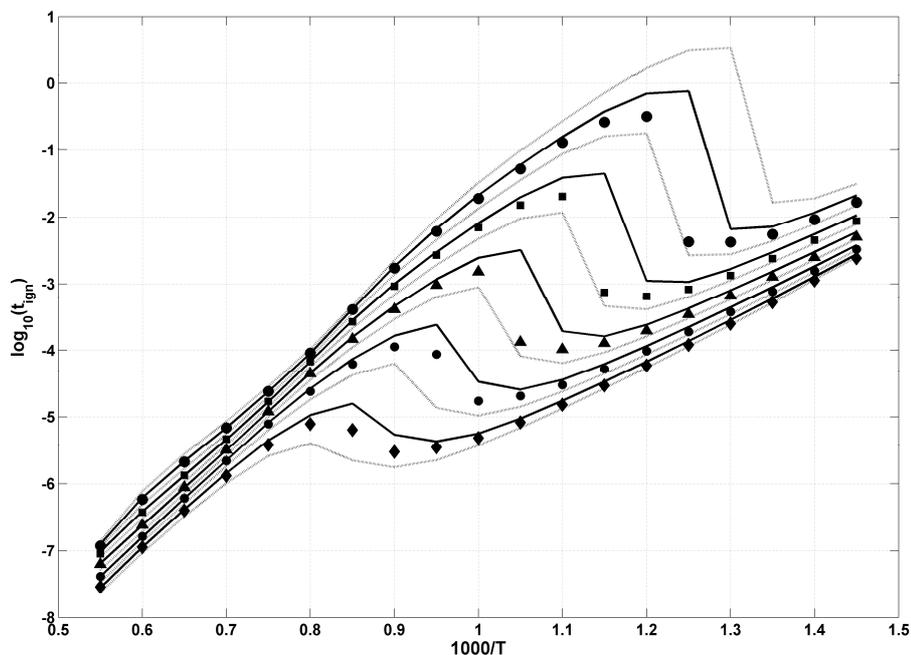


Abb. 7.6: Arrhenius-Diagramm für stöchiometrisches Gemisch, 6 Stützstellen für $\log_{10} p$ von 1 – 316 bar (graue Linien), Lösung der detaillierten Chemie für Zwischenwerte (schwarze Linien), Lösung der interpolierten Tabelle (Punkte)

Die Ergebnisse der Zündverzugszeiten für die Zwischenwerte des Drucks sind in den Abb. 7.6 und 7.7 dargestellt. In Abb. 7.6 ist die Stützstellenzahl kleiner. Für die Bereiche abseits des NTC-Bereichs ist die niedrige Anzahl an Stützstellen ausreichend.

In Abb. 7.7 wird allerdings eine erhebliche Verbesserung erzielt, indem die Anzahl der Druckstützstellen auf 11 vergrößert wird, so dass das Ergebnis qualitativ mit dem für die Temperatur (Abb. 7.5) übereinstimmt. Auch hier treten für mittlere Drücke aus den oben bereits erwähnten Gründen im NTC-Bereich Abweichungen auf. Für höhere Temperaturen ist allerdings der Fehler kleiner als der bei den temperaturinterpolierten Ergebnissen. Insgesamt ist also der Druck unproblematisch.

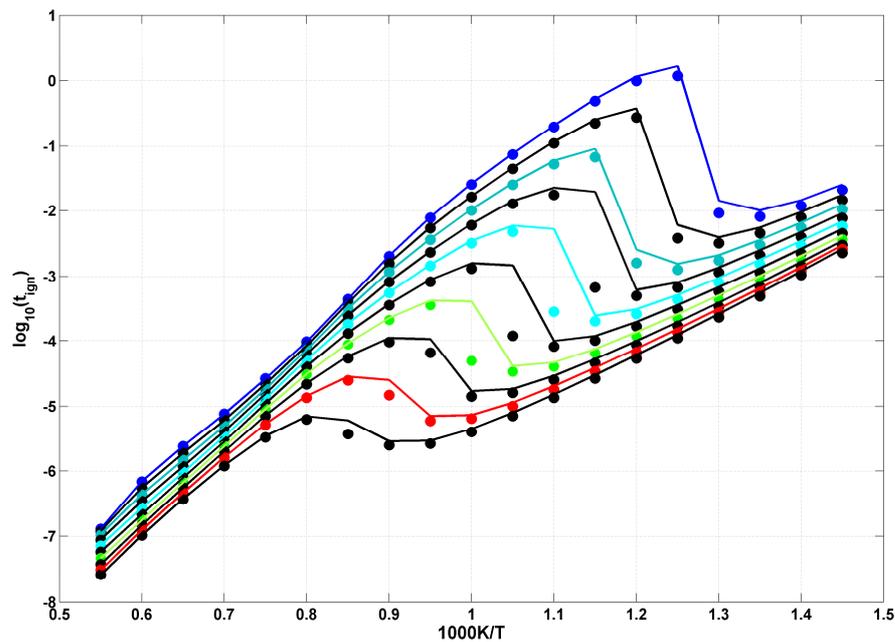


Abb. 7.7: Arrhenius-Diagramm für stöchiometrisches Gemisch, 11 Stützstellen für $\log_{10} p$ von 1 – 316 bar (nicht eingetragen), Lösung der detaillierten Chemie für Zwischenwerte (durchgezogene Linien), Lösung der interpolierten Tabelle (Punkte)

7.2.3 Interpolationsfehler für Z_0

Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln erläutert, werden auch für die Gemischzusammensetzung im adaptiven Gitter η (Z_0) für die tabellierten Werte von η und für arithmetische Mittelwerte

$$\eta_{1/2} = \frac{\eta_{0,i} + \eta_{0,i+1}}{2} \quad (7.10)$$

zwischen den Stützstellen i und $i+1$ die Ergebnisse mit denen der detaillierten Lösungen verglichen. Neben den Zündverzugszeiten als Maßstab für die Güte der Interpolation sind bezüglich des Mischungsbruchs Z bzw. η vor allem die Gleichgewichtswerte interessant, da diese stark nicht-linear von der Gemischzusammensetzung abhängen. Die Abb. 7.8 und 7.9 zeigen die Trajektorien im $\log(t)$ - η - T -Raum für verschiedene Anfangstemperaturen. Die roten Trajektorien entsprechen dabei den Integrationsergebnissen für die Zwischenwerte in η , während die blauen die Lösungen der detaillierten Chemie zeigen.

Z_0	η	λ
0,1451	0,3000	0,3907
...
0,0622	0,5000	1,0000
...
0,0155	0,8000	4,1989

Tab. 7.1: *Tabelle der Abhängigkeit zwischen dem Mischungsbruch Z_0 , der Substitutionsvariablen η und dem Verbrennungsluftverhältnis λ*

Deutlich zu erkennen sind in beiden Abbildungen die stark nichtlineare Abhängigkeit des Gleichgewichtszustands vom Mischungsbruch, der durch die Substitutionsvariable η Rechnung getragen wird. In Abb. 7.9 wird zudem erkennbar, dass auch Zweistufenzündprozesse sehr gut wiedergegeben werden können.

Die Abb. 7.10 bis 7.12 enthalten jeweils die Integrationsergebnisse für die Werte zwischen den Stützstellen in η und die detaillierten Lösungen für diese Mittelwerte. Für die Temperatur ergeben sich keine signifikanten Interpolationsfehler, während der Fehler für den Massenbruch von CO_2 nur für niedrige Temperaturen sehr kleine Abweichungen anzeigt ($< 1\%$). Auch bei den Zündverzugszeiten sind keine Abweichungen bemerkbar, wenn man von der 953 K-Isothermen absieht. Allerdings darf bei dem niedrigen Druck von 1 bar und den sehr stark mageren Randbedingungen die Validität des Mechanismus in diesem Bereich genauso angezweifelt werden wie der betragsmäßig sehr große NTC bei niedrigen Drücken.

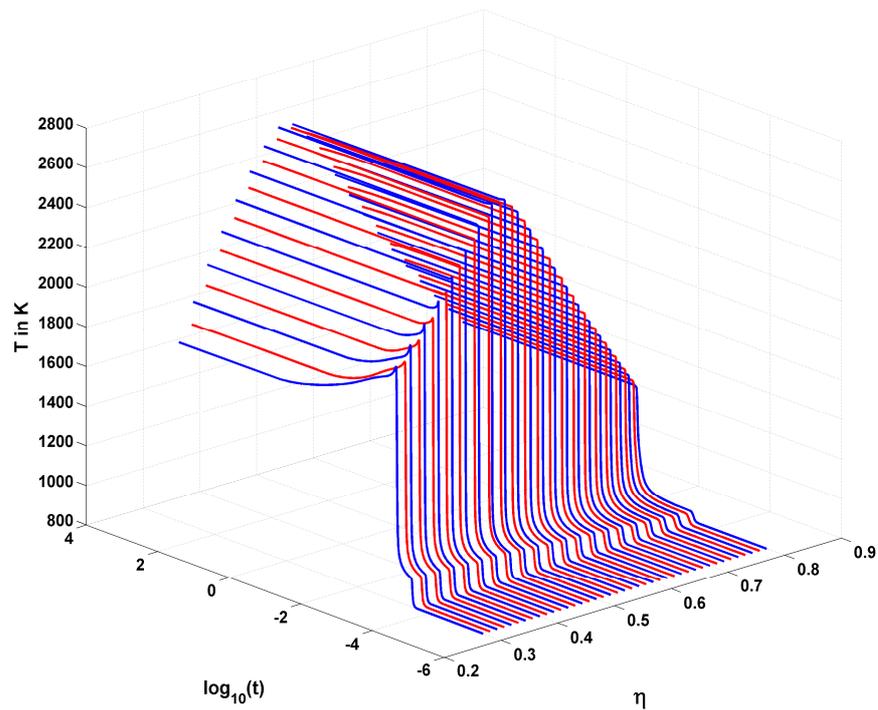
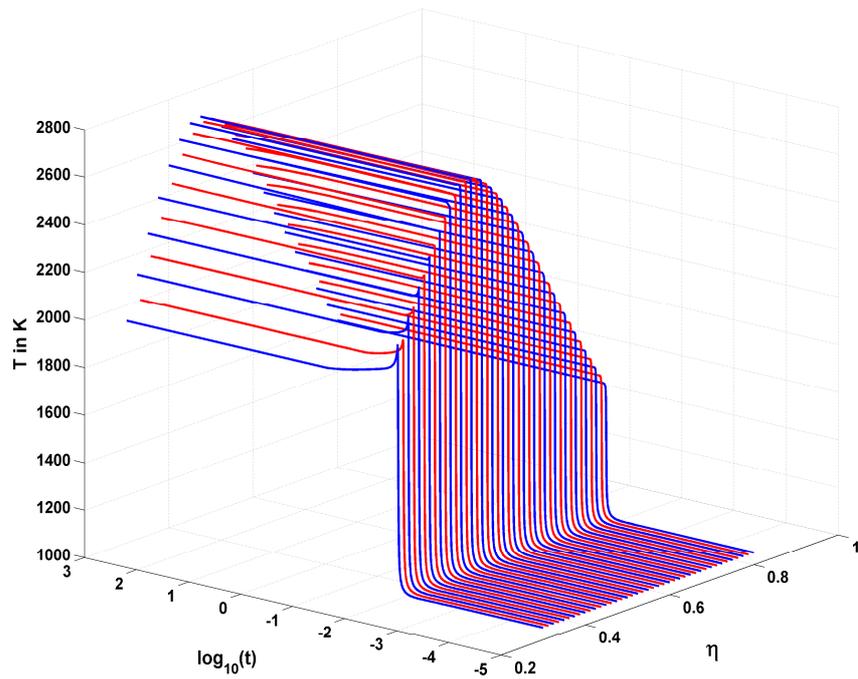


Abb. 7.8. u. 7.9: Trajektorien der detaillierten Lösung (blau) und der interpolierten (rot) für $T_0 = 1000$ K, $p_0 = 3,61$ bar (oben), $T_0 = 800$ K, $p_0 = 31,6$ bar (unten)

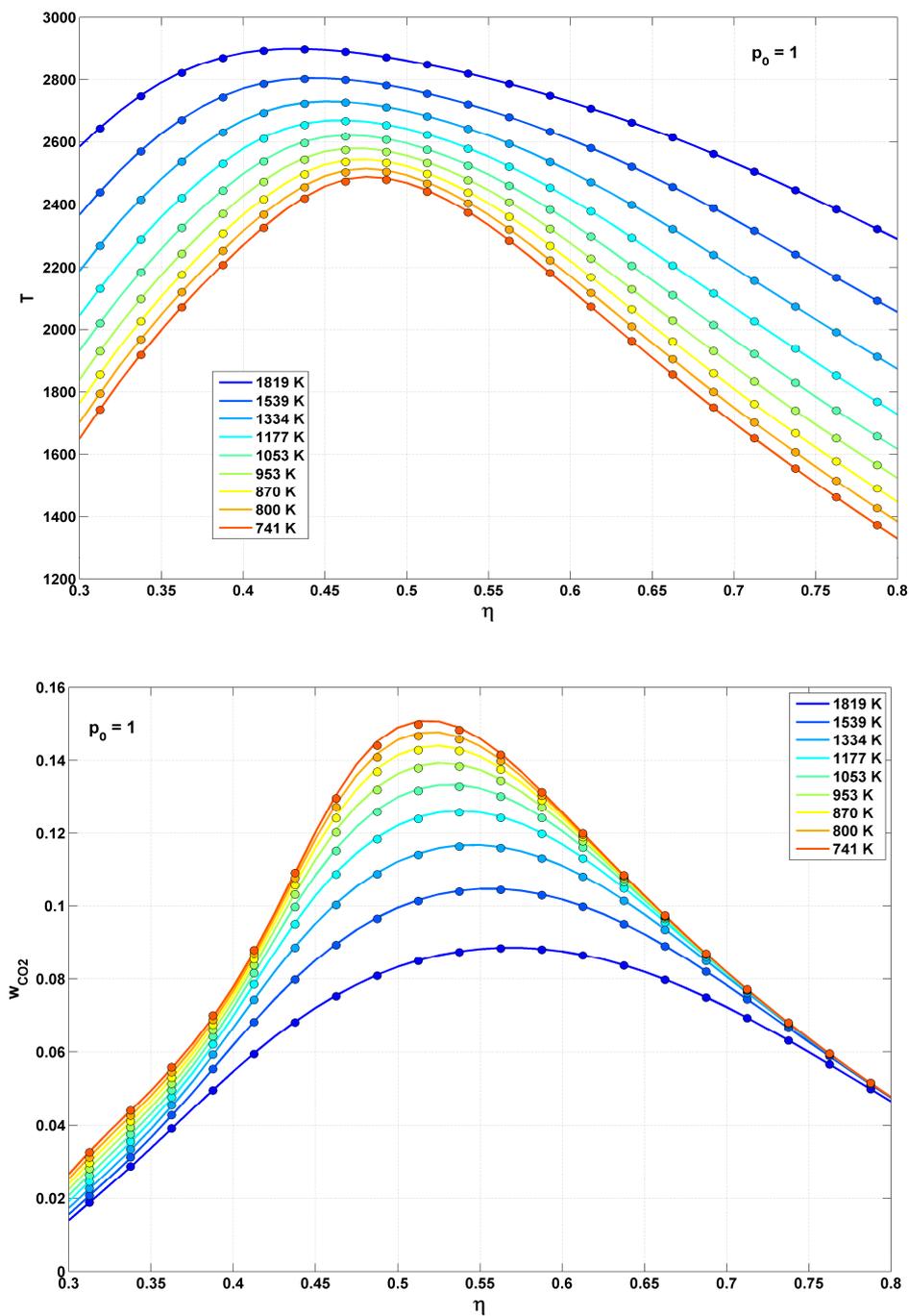


Abb. 7.10 u. 7.11: Gleichgewichtstemperaturen (oben) und Gleichgewichtsmassenbrüche von CO_2 (unten) für verschiedene Mischungsbrüche und verschiedene Anfangstemperaturen bei 10 bar für die detaillierte Lösung (Linie) und die interpolierten (Punkte)

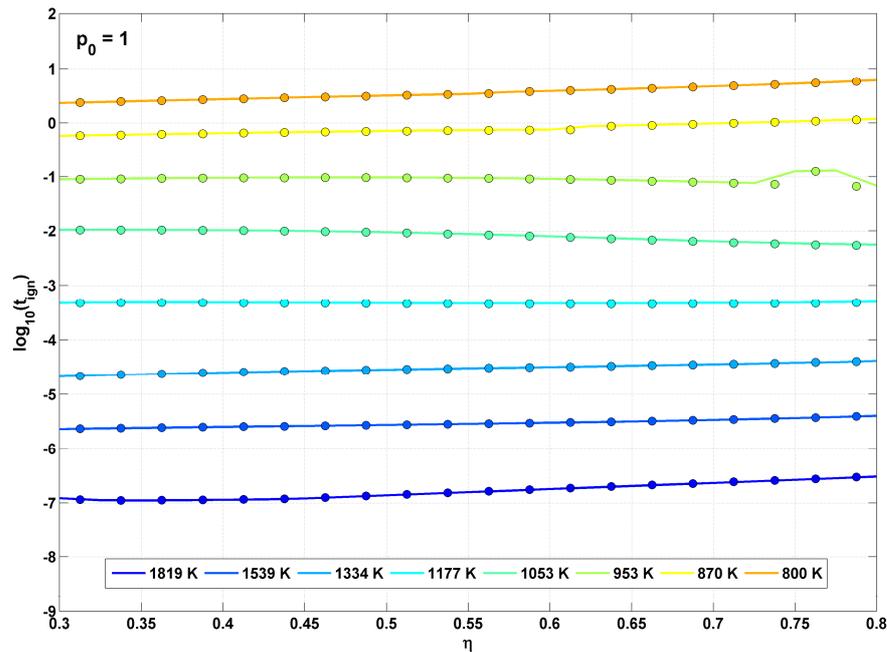


Abb. 7.12: Zündverzugszeiten für verschiedene Temperaturen in Abhängigkeit vom Mischungsbruch bei 1 bar, detaillierte Lösungen (Linien) und interpolierte Lösungen (Punkte)

7.2.4 Interpolationsfehler für ein einfaches Motormodell

Dieses Kapitel, das sich mit den Interpolationsfehlern bei der Verwendung des Fortschrittsvariablenmodells beschäftigt, soll an dieser Stelle mit der Betrachtung eines einfachen Motormodells abgeschlossen werden.

Dabei wird von einem adiabaten, vollständig homogenen System ausgegangen, für das die Volumenkurve in der Form

$$V(t) = V_{Hub} \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot (1 + \cos(2 \cdot \pi \cdot n \cdot t)) + \frac{1}{\varepsilon - 1} \right) \quad (7.11)$$

vorgegeben wird. Dabei ist V_{Hub} das Hubvolumen des Motors, n die Drehzahl in 1/s und ε das Kompressionsverhältnis. Hier wurde $\varepsilon = 13:1$ gewählt.

Das differential-algebraische Gleichungssystem, das mittels LIMEX gelöst wurde, ergibt sich dann unter Verwendung der Zustandsgleichung und des Differentials der Enthalpie eines idealen Gases zu:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & m \cdot c_{p0} & -V(t) \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \dot{\alpha}_1 \\ \dot{\alpha}_2 \\ \dot{\alpha}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dot{\chi}(\alpha) \\ 0 \\ m \cdot R_M \cdot T - p \cdot V(t) \end{pmatrix} \quad (7.12)$$

mit $\alpha_1 = \chi$, $\alpha_2 = T_0$ und $\alpha_3 = p$, der spezifischen Wärmekapazität der unverbrannten Mischung c_{p0} , der Reaktortemperatur T , der Gasmasse m und der spezifischen Gaskonstante der Mischung R_M . Die erste Zeile in Gl. 7.12 entspricht dem chemischen Fortschritt des Systems, Zeile 2 der Abhängigkeit des Drucks von der vorgegebenen Volumenkurve und Zeile 3 schließt das Problem mit der thermischen Zustandsgleichung.

Es sei erwähnt, dass bei den durchgeführten Berechnungen kein Wert darauf gelegt wurde, dass die Randbedingungen sehr nahe an modernen motorischen Anwendungsfällen liegen. Da es sich um eine Abschätzung des Interpolationsfehlers handelt, entsprechen die Beispiele nur näherungsweise realen Bedingungen.

In Abb. 7.13 sind für verschiedene Drehzahlen die Temperaturverläufe als Funktion des Kurbelwinkels aufgezeigt. Die roten Kurven entsprechen dabei dem Ergebnis aus der Integration von Gl. 7.12 anhand der tabellierten Chemie, während die schwarzen Kurven dem Ergebnis für die gleiche Volumenkurve aus den Berechnungen der detaillierten Chemie mittels HOMREA entsprechen. Über die Qualität der Übereinstimmung muss nicht viel gesagt werden, da die Temperaturverläufe für alle Drehzahlen nahezu identisch sind. Sehr schön zu erkennen ist hier auch, dass die Zweistufenzündung sehr gut wiedergegeben wird.

Kurz erwähnt werden soll noch, dass die hier vorliegenden Simulationen an einer Stelle abbrechen, an der die Interpolation den Tabellierungsbereich verlässt. Erklären lässt sich dies durch folgende Überlegung: Geht man davon aus, dass bereits wenige Grad Kurbelwinkel nach der Zündung das chemische Gleichgewicht erreicht ist und die weitere Entwicklung des Systems einer Bewegung auf der Gleichgewichtsmannigfaltigkeit entspricht, versagt die Interpolation dort, wo die aktuelle Reaktortemperatur einem Reaktor einer Anfangstemperatur entspricht, die die kleinste tabellierte Anfangstemperatur unterschreitet. Diese liegt häufig im Bereich zwischen 600 und 700 K. Da bei der Erzeugung der Tabelle allerdings immer vom Zustand des unverbrannten Gemischs aus gerechnet wird, ist

die tiefst mögliche tabellierte Anfangstemperatur durch den Reaktionsmechanismus, d.h. durch seine Validierungsgrenzen bezüglich der Temperatur nach unten, limitiert.

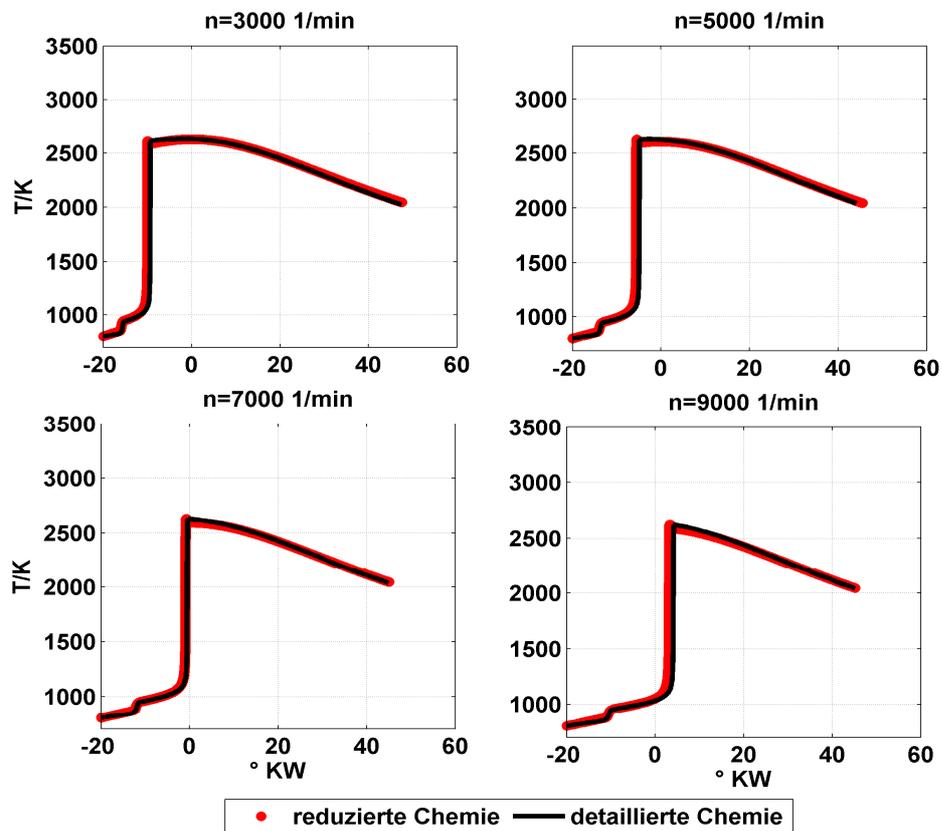


Abb. 7.13: Temperaturverläufe für verschiedene Drehzahlen, $p_0 = 20$ bar, $T_0 = 800$ K, $\lambda = 1,5$

Kapitel 8

Gewährleistung der Masse- und Energieerhaltung

Bisher wurde das PV-Modell unter dem Aspekt diskutiert, dass der vollständige chemische und physikalische Zustand, der sich aus Simulationsergebnissen der detaillierten chemischen Kinetik ergibt, tabelliert wird. Neben der Enthalpie und dem Druck ist der Zustand durch den n_s -dimensionalen Massenbruchvektor $Y = (w_1, w_2, \dots, w_{n_s})^T$ eindeutig beschrieben. Abhängig vom zugrundeliegenden Mechanismus ist dieser Vektor von sehr hoher Dimension (~ 50 - 500 Spezies). Da in reaktiven Strömungen für die Spezies jeweils separate Erhaltungsgleichungen gelöst werden müssen, ist es vielfach üblich, die Zahl der Spezies zu limitieren. Beispielhaft sei das bereits erwähnte 7-Spezies-Modell [STE04A], bei dem die Auswahl der Spezies auf diejenigen beschränkt wird, die den Großteil des Wärmehaushalts bzw. der Gesamtmasse eines reaktiven Systems ausmachen. Dies sind für die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen: Kraftstoff, Sauerstoff (O_2), Stickstoff (N_2), Kohlenmonoxid (CO), Kohlendioxid (CO_2), Wasser (H_2O) und Wasserstoff (H_2). Darüber hinaus muss während der Strömungssimulation die Massenerhaltung

$$\sum_{i=1}^{n_s} w_i^{\text{det.}} = 1 \quad (8.1a)$$

und die Energieerhaltung

$$\sum_{i=1}^{n_s} w_i^{\text{det.}} \cdot h_i(T^{\text{det.}}) = \sum_{i=1}^{n_s} w_{i0} \cdot h_i(T_0) = h_{\text{total}} \quad (8.1b)$$

Kapitel 8 – Gewährleistung der Masse- und Energieerhaltung

garantiert sein. T_0 ist die Anfangstemperatur, w_{i0} die Speziesmassenbrüche des Einsatzgemischs, $T^{\text{det.}}$ und $w_i^{\text{det.}}$ Temperatur und Speziesmassenbrüche aus den detaillierten Rechnungen und h_i die spezifischen Enthalpien der Spezies.

Es ist einsichtig, dass beide Gleichungen im Falle einer Reduktion des Zustandsvektors von der ursprünglichen Anzahl n_s aller Spezies auf eine erheblich kleinere Anzahl \hat{n}_s (z.B. nur 7 Spezies) nicht mehr erfüllt sind. Um eine tiefgreifende Modifikation des zu lösenden CFD-seitigen Gleichungssystems zu vermeiden, werden die \hat{n}_s verbleibenden Speziesmassenbrüche während der Tabellenerstellung dergestalt variiert, dass sie alleine die Gleichungen 8.1a und 8.1b garantiert erfüllen.

Aus den nun veränderten Masse- und Energieerhaltungsgleichungen für die reduzierte Speziesanzahl \hat{n}_s

$$\sum_{j=1}^{\hat{n}_s} w_j^{\text{mod.}} = 1 \quad (8.2a)$$

und

$$\sum_{j=1}^{\hat{n}_s} w_j^{\text{mod.}} \cdot h_j(T^{\text{mod.}}) = h_{\text{total}} \quad (8.2b)$$

unter den zusätzlichen Randbedingungen

$$w_j^{\text{mod.}} \geq 0 \quad (8.2c)$$

und

$$T^{\text{mod.}} = T^{\text{det.}} \quad (8.2d)$$

lässt sich mathematisch das Extremwertproblem

$$\left\| (w_j^{\text{mod.}} - w_j^{\text{det.}}) \right\| = \min \quad (8.3)$$

formulieren. Die Randbedingung 8.2c schließt dabei unphysikalische, negative Lösungen w_j aus, während die Bedingung 8.2d zusätzlich garantiert, dass die Energieerhaltung für die Reaktortemperatur der detaillierten Lösung gewährleistet bleibt. Das so definierte Extremwertproblem lässt sich dann formulieren mit $x_j = w_j^{\text{mod.}} - w_j^{\text{det.}}$ in der Form

$$f(x^*) = \min f(x), \quad (8.4a)$$

wobei

$$f(x) = \frac{1}{2}x^T Gx \quad (8.4b)$$

die zu minimierende Funktion ist. $x = (x_1, \dots, x_{n_{\text{red}}})^T$ ist gemäß Gl. 8.3 der Vektor der Fehler und x^* eine Lösung des Extremwertproblems.

Die Diagonalmatrix G in 8.4b ist definiert durch

$$G = \begin{pmatrix} g_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & g_2 & 0 & 0 \\ \vdots & & \ddots & \\ 0 & 0 & \cdots & g_{\hat{n}_s} \end{pmatrix} \quad (8.4c)$$

mit den Gewichtungsfaktoren g_j für den jeweilig korrespondierenden Massenbruch der Spezies j . Mittels der Faktoren in G lässt sich die Gewichtung der einzelnen Abweichung x_j während der Optimierung beeinflussen. Da in den meisten Anwendungsfällen für das Fortschrittsvariablenmodell unter Ausschluss der NO_x -Chemie der Stickstoff als inerte Spezies behandelt wird, wird der Gewichtungsfaktor so gewählt, dass der Massenbruch von N_2 am stärksten verändert werden darf. Das Gegenteil gilt für den Kraftstoffmassenbruch, der möglichst unverändert bleiben sollte. Gleichung 8.4a lässt sich nun mittels quadratischer Programmierung lösen. Als besonders geeignet hat sich hier der MINQ-Algorithmus von Neumaier erwiesen [NEU98].

Die Randbedingungen 8.2a – 8.2c lassen sich in der Form

$$Ax \geq b \quad (8.5a)$$

zusammenfassen. A ist eine $(\hat{n}_s + 2) \times \hat{n}_s$ -Matrix der Form

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 1 & \cdots & 1 \\ h_1 & h_2 & \cdots & h_{\hat{n}_s} \\ 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 1 \end{pmatrix} \quad (8.5b)$$

und b ein $(\hat{n}_s + 2)$ -dimensionaler Vektor der Form

$$b = \begin{pmatrix} 1 - \sum_{j=1}^{\hat{n}_s} w_j^{\text{det}} \\ h_{\text{total}} - \sum_{j=1}^{\hat{n}_s} w_j^{\text{det.}} \cdot h_j(T^{\text{det.}}) \\ -w_1^{\text{det.}} \\ \vdots \\ -w_{\hat{n}_s}^{\text{det.}} \end{pmatrix}, \quad (8.5c)$$

wobei für die ersten beiden Elemente von b die Gleichheit in Gl. 8.5a und für die restlichen \hat{n}_s Elemente das Größer erfüllt sein muss.

In Abb. 8.1 wird beispielhaft gezeigt, wie sich die detaillierten und die korrigierten Massenbrüche zueinander verhalten.

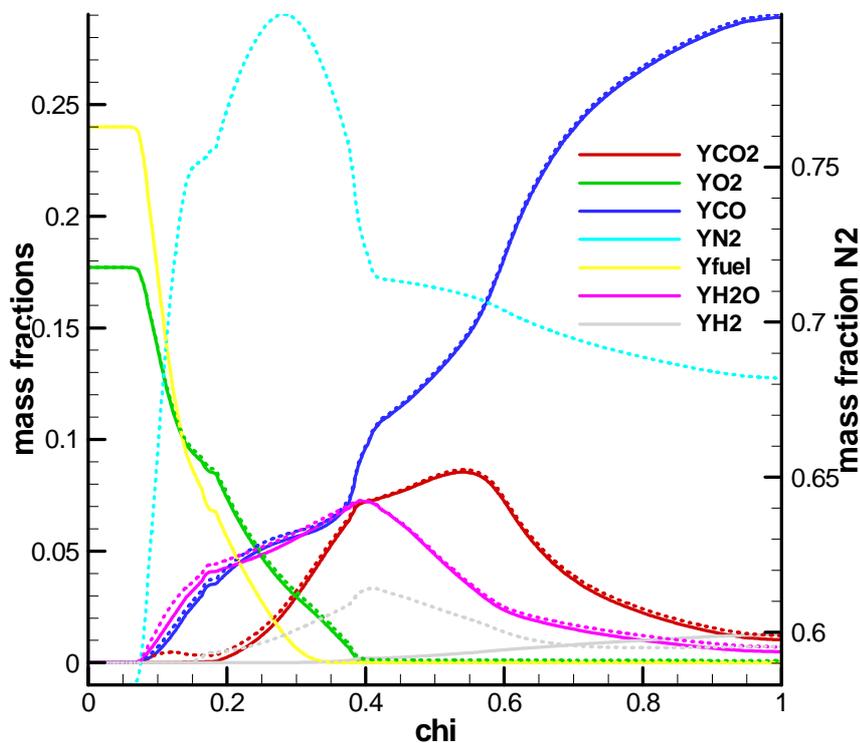


Abb. 8.1: Vergleich der detaillierten und der korrigierten Massenbrüche als Funktion des chemischen Fortschritts (n -Heptan-Mechanismus [GOLO])

Kapitel 8 – Gewährleistung der Masse- und Energieerhaltung

Für den Stickstoff wird eine große Schwankungsbreite erkennbar, während hier der Massenbruch des Kraftstoffs quasi unverändert bleibt.

Erwähnt werden muss, dass es mathematisch keine Garantie für die Existenz einer Lösung gibt, die Enthalpie- und Massenerhaltung sowie gleichzeitig positive Werte der modifizierten Massenbrüche einschließt. Mit den bisher verwendeten Mechanismen konnten allerdings keinerlei Probleme festgestellt werden, was auch darauf zurückzuführen ist, dass die Wahl der verwendeten Hauptspezies bereits unter dem Gesichtspunkt der Dominanz bezüglich ihres Beitrags zur Gesamtmasse und -enthalpie getroffen wurde.

Kapitel 9

Modellerweiterung für Mischungsbruchverteilung

Das Fortschrittsvariablenmodell in der bisher diskutierten Form geht von der Näherung aus, dass jede Rechenzelle einer reaktiven Strömung durch einen homogenen Reaktor beschrieben werden kann. Tatsächlich ist es allerdings bei CFD-Berechnungen vielfach Standard, dass Strömungsgrößen wie der Mischungsbruch als verteilt betrachtet werden, weshalb Erhaltungsgleichungen statt für diskrete Werte für Mittelwert und Varianz gelöst werden. Aufgrund dieser Tatsache ist es vernünftig, die Tabellierungsstrategie für solche PDF-Konzepte (PDF = **Probability Density Function**) zu erweitern.

In der mit Abschluss dieser Arbeit aktuellen Version des Modells können statistische Verteilungen des Mischungsbruchs berücksichtigt werden, so dass das Modell nicht mehr auf die Annahme perfekter Durchmischung beschränkt ist. Dies hat einen direkten Einfluss auf die chemische Kinetik, die im reduzierten Modell durch die zeitliche Entwicklung der Fortschrittsvariablen beschrieben wird. Statistische Korrelationen zwischen der Fortschrittsvariablen und Druck und Temperatur wurden dabei bisher ausgeklammert. Deshalb wird in den folgenden Gleichungen der Einfachheit halber die Druck- und Temperaturabhängigkeit nicht explizit erwähnt, so dass sich die Rate des chemischen Fortschritts als

$$\dot{\chi} = f(\chi, Z) \tag{9.1}$$

ausdrücken lässt.

Kapitel 9 - Modellerweiterung für Mischungsbruchverteilung

Daraus ergibt sich für die Rate des mittleren chemischen Fortschritts aufgrund einer Mischungsbruchverteilung allgemein

$$\bar{\dot{\chi}} = \int_0^1 \int_0^1 f(\chi', Z') \cdot P_{\chi, Z}(\chi', Z') d\chi' dZ'. \quad (9.2)$$

$P_{\chi, Z}(\chi', Z')$ ist dabei die Verbundwahrscheinlichkeit bezüglich χ und Z .

Für die Verbundwahrscheinlichkeit muss nun für eine einfachere Behandlung ein Ansatz gefunden werden. Dieser wird so gewählt, dass die Mittelung über alle Mischungsbrüche jeweils so durchgeführt wird, dass zu einem beliebigen aber festen Zeitpunkt t über diejenigen Zustände gemittelt wird, deren Einsatzgemisch zum exakt gleichen Anfangszeitpunkt t_0 noch unverbrannt waren.

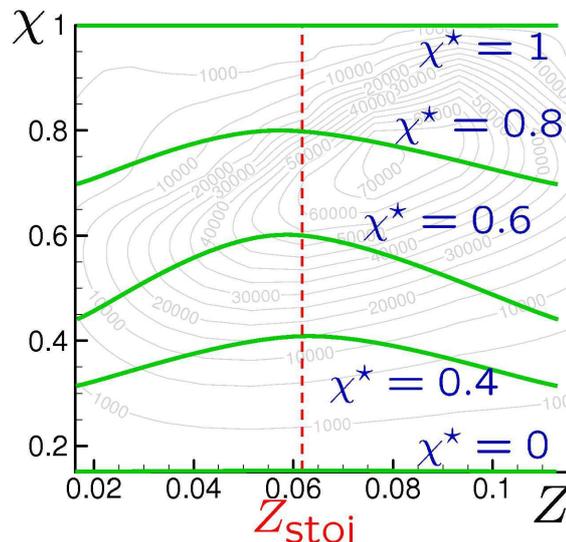


Abb. 9.1: Darstellung der zeitlichen Entwicklung isochroner Linien in der Z - χ -Ebene (grüne Linien), die grauen Linien entsprechen Linien konstanter Rate $\dot{\chi}$

Dies wird in Abb. 9.1 verdeutlicht: Die grünen Linien (Isochronen) verbinden die Punkte, die zu einem festen Zeitpunkt den Werten des chemischen Fortschritts von Reaktoren verschiedener Einsatzmischzusammensetzung entsprechen. Zum Zeitpunkt t_0 besitzen alle Reaktoren den Fortschritt Null, weshalb die entsprechende grüne Linie eine Horizontale bezüglich der Fortschrittsvariablen bildet. Auch die Linie im chemischen Gleichgewicht für $t \rightarrow \infty$ entspricht einer horizontalen Linie mit dem Wert 1 für den chemischen Fortschritt. Dazwischen sind die Linien bezüglich der Fortschrittsvariablen in Abhängigkeit vom Wert

des Mischungsbruchs gekrümmt, da die Geschwindigkeit des chemischen Fortschritts eine Funktion der Gemischzusammensetzung ist.

In der Nähe der Stöchiometrie ist dabei der chemische Fortschritt im Vergleich zu fetteren und mageren Gemischen schneller, so dass der Wert der Fortschrittsvariablen für die Isochronen bezüglich der Fortschrittsvariablen für Werte größer als Null und kleiner als Eins jeweils ein Maximum aufweisen.

Um eine zeitfreie Formulierung der Gleichungen zur Mittelung beizubehalten, wird nun die Größe χ^* eingeführt, die dem Wert der Fortschrittsvariablen zu einem beliebigen aber festen Zeitpunkt t^* für einen beliebigen aber festen Mischungsbruch entspricht: $\chi^* = \chi(Z^*, t^*)$. In Abb. 9.1 ist χ^* beispielhaft so gewählt, dass es den Werten der Fortschrittsvariablen bei $Z^* = Z_{stoi.}$ entspricht.

Es lässt sich ein eindeutiger Zusammenhang G für χ und Z der Form

$$\chi = G(Z; \chi^*) \quad (9.3)$$

herstellen, der den Parameter *Zeit* nur noch implizit enthält. Es ist dabei vernünftig, bei der Mittelung Z^* so zu wählen, dass $Z^* = \bar{Z}$ dem Mittelwert des Mischungsbruchs entspricht, da somit aufgrund des Zusammenhangs $\chi^* = \chi(Z^*, t^*)$ der zeitliche Fortschritt des Reaktors mit dem Mischungsbruch Z^* über χ^* die durchzuführende Mittelung des chemischen Fortschritts direkt beeinflusst.

Das heißt: Die Verbundwahrscheinlichkeit $P_{\chi, Z}(\chi', Z')$, die ganz allgemein die Vorschrift für die Mittelung des chemischen Fortschritts in der Z - χ -Ebene beschreibt, wird so formuliert, dass der Mittelwert von χ bzw. von $d\chi/dt$ als der durch eine Mischungsbruch-PDF gewichtete Mittelwert aller Reaktoren zu einem Zeitpunkt χ^* für alle Mischungsbrüche, die zum gleichen Zeitpunkt $\chi_0 = 0$ zu reagieren begonnen haben, verstanden werden kann. Damit lässt sich die mittlere Rate schreiben als

$$\bar{\chi} = \int_0^1 \int_0^1 f(\chi', Z') \cdot \delta(\chi' - G(\chi', Z')) \cdot P_Z(Z') d\chi' dZ' \quad (9.4a)$$

bzw. der mittlere Fortschritt als

$$\bar{\chi} = \int_0^1 \int_0^1 \chi' \cdot \delta(\chi' - G(\chi', Z')) \cdot P_Z(Z') d\chi' dZ'. \quad (9.4b)$$

Kapitel 9 - Modellerweiterung für Mischungsbruchverteilung

Die Dirac-Funktion sorgt dabei dafür, dass der Integrand nur für jene Werte von G nicht verschwindet, bei denen $\chi' = \chi(Z'; \chi^*)$ ist.

Damit lassen sich die Zweifachintegrale in einfache umwandeln:

$$\bar{\chi} = \int_0^1 \dot{\chi}(Z'; \chi^*) \cdot P_Z(Z'; \bar{Z}, \overline{Z'^2}) dZ' \quad (9.5a)$$

und

$$\bar{\chi} = \int_0^1 \chi(Z'; \chi^*) \cdot P_Z(Z'; \bar{Z}, \overline{Z'^2}) dZ' \quad (9.5b)$$

mit dem Mittelwert \bar{Z} und der Varianz $\overline{Z'^2}$ des Mischungsbruchs Z .

Die Gleichungen 9.5a und 9.5b enthalten die Vorschrift, anhand derer man auf Grundlage der tabellierten Daten der chemischen Kinetik eine neue Tabelle erstellen kann, die in Abhängigkeit von Mittelwert und Varianz des Mischungsbruchs und dem mittleren chemischen Fortschritt dessen Rate zurückliefert, die zur Lösung der Erhaltungsgleichung für den mittleren chemischen Fortschritt im CFD-Code benötigt wird.

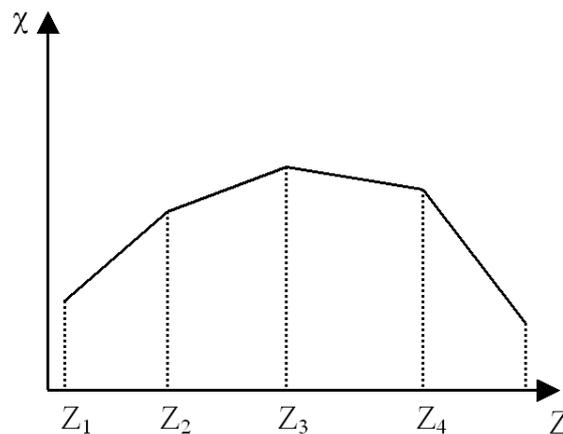


Abb. 9.2: Schematische Darstellung einer tabellierten Linie konstanter Zeit

Als Wahl für P_Z kann z.B. eine β -Verteilung gewählt werden. Da $\chi(Z'; \chi^*)$ und $\dot{\chi}(Z'; \chi^*)$ nicht als analytisch geschlossene Ausdrücke vorliegen, wird ein stückweise analytisches Verfahren zur Lösung der Gleichung 9.5a und 9.5b angewendet.

Dazu wird zwischen Stützstellen Z_i und Z_{i+1} die lineare Näherung

$$\chi_i(Z; \chi^*) = a_i(Z_i; \chi^*) + b_i(Z_i; \chi^*) \cdot Z \text{ für } Z_i < Z < Z_{i+1} \quad (9.6)$$

gemacht, d.h. $a_i(Z_i; \chi^*)$ entspricht dem Achsenabschnitt der Geraden zwischen Z_i und Z_{i+1} bei χ^* und $b_i(Z_i; \chi^*)$ deren Steigung.

Dadurch lässt sich der mittlere chemische Fortschritt in der Form

$$\bar{\chi} = \sum_{i=1}^{n_Z-1} \int_{Z_i}^{Z_{i+1}} (a_i + b_i \cdot Z') \cdot \beta(Z'; \bar{Z}, \overline{Z'^2}) dZ' \quad (9.7a)$$

bzw. die Rate

$$\bar{\dot{\chi}} = \sum_{i=1}^{n_Z-1} \int_{Z_i}^{Z_{i+1}} (c_i + d_i \cdot Z') \cdot \beta(Z'; \bar{Z}, \overline{Z'^2}) dZ' \quad (9.7b)$$

für die zu 9.7a analoge Näherung für $\bar{\chi}$ mit c_i und d_i schreiben. n_Z ist die Anzahl der Stützstellen im Mischungsbruch. Somit ist die analytische Integration über alle Mischungsbrüche in eine semianalytische überführt, d.h. das Integral wird nur zwischen den einzelnen Stützstellen für Z analytisch gelöst und dann über den gesamten Mischungsbruchbereich die analytisch gelösten Teilintegrale aufsummiert.

An dieser Stelle sei kurz erwähnt, dass es sinnvoll ist, die Tabelle statt in der Varianz des Mischungsbruchs in einem äquidistanten Gitter für den Logarithmus der normierten Varianz

$$\overline{Z'^2}_N = \frac{\overline{Z'^2}}{\bar{Z} \cdot (1 - \bar{Z})} \quad (9.8)$$

zu erstellen.

Um die Integration zwischen den jeweiligen Z_i und Z_{i+1} analytisch durchführen zu können, ist es zweckmäßig, durch eine geeignete Transformation von Mittelwert und Varianz des Mischungsbruchs die mathematischen Eigenschaften der β -PDF auszunutzen. Diese Transformationen sind durch die folgenden Gleichungen gegeben:

$$p(\bar{Z}, \overline{Z'^2}) = \frac{(1 - \bar{Z}) \cdot \bar{Z}^2}{\overline{Z'^2}} - \bar{Z} \quad (9.9)$$

und

Kapitel 9 - Modellerweiterung für Mischungsbruchverteilung

$$q(\bar{Z}, \overline{Z'^2}) = \left(\frac{1}{\bar{Z}} - 1 \right) \cdot p. \quad (9.10)$$

Unter Verwendung dieser Vorschriften ergibt sich

$$\bar{\chi} = \sum_{i=1}^{n_Z-1} \left(a_i \int_{Z_i}^{Z_{i+1}} \beta(Z'; p, q) dZ' + b_i \int_{Z_i}^{Z_{i+1}} Z' \cdot \beta(Z'; p, q) dZ' \right) \quad (9.11)$$

und unter Ausnutzung der Eigenschaften der β -Verteilung

$$\bar{\chi} = \sum_{i=1}^{n_Z-1} \left(a_i \int_{Z_i}^{Z_{i+1}} \beta(Z'; p, q) dZ' + b_i \cdot \frac{p}{p+q} \int_{Z_i}^{Z_{i+1}} \beta(Z'; p+1, q) dZ' \right) \quad (9.12a)$$

und analog

$$\bar{\chi} = \sum_{i=1}^{n_Z-1} \left(c_i \int_{Z_i}^{Z_{i+1}} \beta(Z'; p, q) dZ' + d_i \cdot \frac{p}{p+q} \int_{Z_i}^{Z_{i+1}} \beta(Z'; p+1, q) dZ' \right). \quad (9.12b)$$

Diese beiden Gleichungen lassen sich jetzt numerisch sehr einfach auswerten.

Abb. 9.3 zeigt die Ergebnisse der Anwendung der Gleichungen 9.12a und 9.12b auf eine PV-Tabelle. Es ist dabei deutlich zu erkennen, dass die Werte des mittleren chemischen Fortschritts mit größer werdender Varianz des Mischungsbruchs immer kleiner werden. Außerdem ist zu beobachten, dass sich aufgrund der Form der β -PDF die Maxima der Raten mehr in Richtung größerer Mischungsbrüche verschieben bzw. in der hier gezeigten $\bar{\chi}$ -Z-Ebene mehr in Richtung Flächenmitte.

Dieses Resultat entspricht nicht nur mathematisch den Erwartungen bezüglich des Einflusses steigender Varianz, sondern ist auch physikalisch einsichtig. Bei größerer Varianz ist nämlich der Einfluss der Reaktoren größer, die magerer bzw. fetter als der Reaktor sind, dessen Mischungsbruch dem mittleren Mischungsbruch entspricht. Folglich führt die Kinetik der früher zündenden homogenen Reaktoren zu einem insgesamt früheren Einsetzen der Zündprozesse beim inhomogenen Reaktor, während die später zündenden das Erreichen des Gleichgewichts in Richtung „Später“ verschieben. Es kommt zur einer Abflachung des Verbrennungsverlaufs.

Dieser Effekt wird vor allem in Abb. 9.4 deutlich, wo die Ergebnisse der Integration einer nicht gemittelten Tabelle mit denen einer bezüglich des Mischungs-

bruchs verteilten verglichen werden. Dabei fallen der Temperaturverlauf für den diskreten Reaktor und der des über Z gemittelten Reaktors für die kleinste Varianz quasi zusammen. Mit immer größerer Varianz beginnt der Temperaturanstieg früher und verläuft dann allerdings flacher.

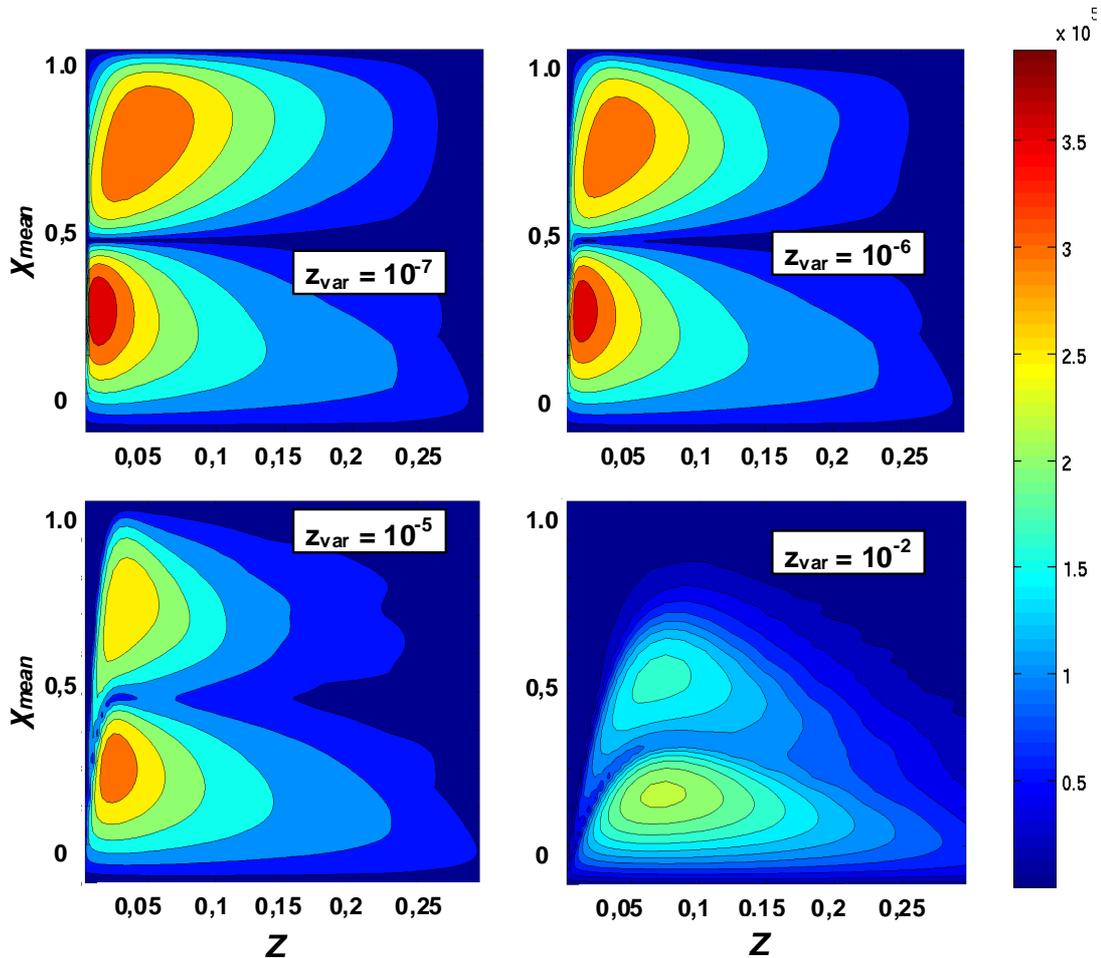


Abb. 9.3: Mittlere Rate $\bar{\chi}$ als Funktion des Mischungsbruchs Z und des mittleren chemischen Fortschritts $\bar{\chi}$ für verschiedene normierte Varianzen (*n*-Heptan-Mechanismus [GOLO])

Ergebnisse der Anwendung des Fortschrittsvariablenmodells mit Erweiterung zur Behandlung statistischer Verteilung des Mischungsbruchs in CFD-Berechnungen können der SAE-Veröffentlichung [WEN07] entnommen werden.

Kapitel 9 - Modellerweiterung für Mischungsbruchverteilung

In einem zukünftigen Schritt bietet sich eine ähnliche Behandlung für Verteilungen weiterer Zustandsgrößen an. Die dafür notwendigen theoretischen Grundlagen für eine einfache Umsetzung sind mit obigem Modell bereits vorhanden.

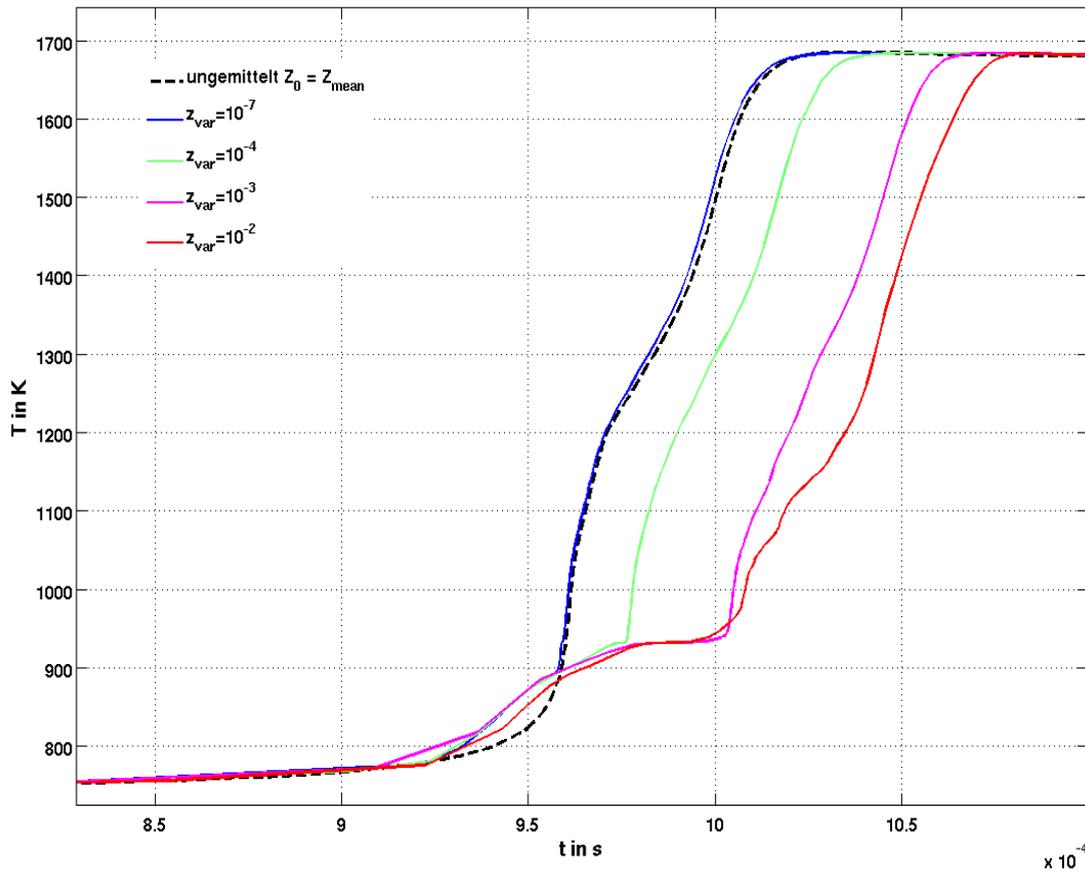


Abb. 9.4: Vergleich zwischen den Integrationsergebnissen für einen nicht gemittelten Reaktor und über den Mischungsbruch gemittelte Reaktoren unterschiedlicher Varianz, aber gleichen mittleren Mischungsbruchs (*n*-Heptan-Mechanismus [GOLO])

Kapitel 10

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Modell vorgestellt, das die Idee der Fortschrittsvariablen zur Tabellierung der detaillierten Kinetik der Verbrennung komplexer Kohlenwasserstoffe mit der trajektoriengenerierter niedrigdimensionaler Mannigfaltigkeiten verbindet. Durch die Definition einer geeigneten Fortschrittsvariablen, die mathematisch garantiert monoton und sensitiv bezüglich der wichtigsten Reaktionsphasen ist, konnte die Anwendbarkeit des Fortschrittsvariablen-Ansatzes für die Einbindung der Zündkinetik in reaktive Strömungssimulationen bis zum Gleichgewichtszustand ausgedehnt werden.

Außerdem konnte nachgewiesen werden, dass die detaillierten Lösungen der chemischen Kinetik homogener, isobarer und adiabater Reaktoren für verschiedene Anfangsbedingungen eine Mannigfaltigkeit definieren, die in den hier untersuchten Grenzen attraktive Eigenschaften besitzen. Es wurden im Hinblick auf die verbrennungsmotorische Relevanz im Besonderen instantane Störungen der einzelnen Komponenten des reduzierten Zustandsvektors isoliert simuliert und deren Relaxationsverhalten durch geeignete Projektionsverfahren quantifiziert. Zudem wurde in Abhängigkeit von der Größe des zeitlichen Gradienten einer aufgeprägten, kontinuierlichen Störung die Neigung der gestörten Trajektorien, die ungestörte Mannigfaltigkeit zu verlassen, qualitativ und quantitativ untersucht.

Kapitel 10 - Zusammenfassung

Die Ergebnisse bestätigten die ursprüngliche Vermutung, dass die meisten physikalischen Störungen durch sehr schnelle Relaxation auf die ungestörte Lösung kompensiert werden. Dies gilt insbesondere für Störungen des Drucks und der Enthalpie.

Ferner wurde ein geeignetes Verfahren vorgeschlagen, das mittels Projektion den entstehenden Fehler durch Prozesse, die den chemischen Zustand von der Mannigfaltigkeit wegbewegen, numerisch sinnvoll behandelt. Die dadurch notwendigen Eingriffe in die entsprechenden Erhaltungsgleichungen des Strömungslösers wurden aufgezeigt und die notwendigen Algorithmen zur Berechnung der Projektionsmatrix in die PV-CFD-Schnittstelle umgesetzt. Die Einbindung der so modifizierten Erhaltungsgleichungen zur Beschreibung dieselmotorischer Verbrennung ist noch Gegenstand aktueller Forschungsarbeiten, konnte allerdings bisher schon sehr gute Ergebnisse liefern, die die Validität der hier vorgeschlagenen Vorgehensweise bestätigen.

Zur Minimierung der Laufzeitverlängerung durch die Einbindung der reduzierten chemischen Kinetik im Rahmen einer Simulation einer reaktiven Strömung wurden auf physikalisch motivierten Transformationsvorschriften der Zustandsgrößen Druck, Temperatur und Mischungsbruch basierende Substitutionsvariablen definiert, die eine Tabellierung der Daten auf einem Rechteckgitter ermöglichen. Dadurch konnte die Tabellengröße erheblich verkleinert und ein lineares Interpolationsverfahren benutzt werden, was zu einer vernachlässigbar kleinen Zugriffszeit auf die Tabelle führte. Der Interpolationsfehler wurde im Hinblick auf signifikante Größen wie Zündverzugszeit und Gleichgewichtszustand untersucht und als ausreichend klein charakterisiert. Dies wurde mittels eines einfachen Modells, das die chemische Reaktion im Verdichtungs- und Entspannungstakt eines Verbrennungsmotors simuliert, bestätigt.

Es wurde durch Einsatz von Optimierungsalgorithmen ein in der Dimension reduzierter Speziestransport ermöglicht, indem unter Beibehaltung der Reaktionstemperatur zur Erhaltung von Gemischmasse und -enthalpie eine gewichtete Anpassung der transportierten Massenbrüche vorgenommen wurde. Dies führte zur Möglichkeit, eine auf die jeweilige Anwendung zugeschnittene Tabelle minimaler Größe zu erstellen.

Schließlich wurde durch die Tabellierung der mittleren Fortschrittsvariablen bzw. deren Rate in Abhängigkeit von Mittelwert und Varianz des Mischungsbruchs die Möglichkeit der Einbindung des PVM in ein PDF-Strömungsmodell aufgezeigt.

Es konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass der Fortschrittsvariablen-Ansatz ein einfaches und robustes Reduktionsverfahren ermöglicht. Dies betrifft sowohl die Erstellung der Tabelle als auch deren Implementierung. Das PV-Modell ist weniger komplex und somit numerisch weniger aufwändig als vergleichbare Modelle, die auf Zeitskalenanalyse und -separation beruhen. Gleichzeitig beinhaltet es die instationären Lösungen der chemischen Kinetik, was vor allem im Hinblick auf Zündvorgänge als Vorteil gegenüber den Verfahren zu werten ist, die sich alleine auf stationäre Lösungen beschränken.

Zu klären ist in zukünftigen Schritten inwieweit eine Erweiterung des PV-Modells notwendig und sinnvoll ist. Beispielhaft soll hier nur die Berücksichtigung der statistischen Verteilung anderer Zustandsgrößen neben der des Mischungsbruchs erwähnt werden. Außerdem werden weitere Validierungsuntersuchungen des PV-Modells in Strömungssimulationen auch für nicht-dieselmotorische Verbrennung notwendig sein.

Literaturverzeichnis

[ABR93] Abraham, J., Bracco, F.: *Simple Modelling of Autoignition in Diesel Engines for 3-D Computations*, SAE Paper 932656, 1993

[AHM07] Ahmed, S. S.; Mauß, F.; Moreac, G.; Zeuch, T.: *A comprehensive and compact n-heptane oxidation model derived using chemical lumping*, PCCP 9, S. 1107-1126, 2007

[ARI66] Aris, R.; Gavalas, G. R.: *On the Theory of Reactions in Continuous Mixtures*, Philos. Trans. R. Soc, A260, S. 351-391, 1966

[BAS14] van Basshuysen, R. (Hrsg.): *Ottomotor mit Direkteinspritzung: Verfahren, Systeme, Entwicklung, Potenzial*; 3. aktualisierte und erweiterte Auflage, Springer Fachmedien Wiesbaden, 2013

[BAU06] Bauer, J.; Bykov, V.; Maas, U.: *Implementation of ILDMs Based on a Representation in Generalized Coordinates*, in: Wesseling, P.; Onate, E.; Periaux, J. (Hrsg.), European Conference on Computational Fluid Dynamics, ECCOMAS CFD, Egmond aan Zee (The Netherlands), 2006

[BIR60] Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E. N.: *Transport Phenomena*, J. Wiley & Sons, New York, 1960

[BLA98] Blasenbrey, T.; Schmidt, D.; Maas, U.: *Automatically simplified chemical kinetics and molecular transport and its applications in premixed and non-premixed laminar flame calculations*, 27. Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, S. 505-511, 1998

Literaturverzeichnis

- [BLN53] Blanding, F. H.: *Reaction Rates in the Catalytic Cracking of Petroleum*, Ind. Eng. Chem. 45, S. 1186-1197, 1953
- [BOC94] Bockhorn, H. (Hrsg.): *Soot Formation in Combustion*, Springer Berlin, 1994
- [BOD24] Bodenstein, M.; Lütkemeyer, H.: *Die photochemische Bildung von Bromwasserstoff und die Bildungsgeschwindigkeit der Brommolekül aus den Atomen*, Zeitschrift für physikalische Chemie 114, S. 208–236, 1924
- [BRA77] Bray, K. N. C.; Moss, J. B.: *A unified statistical model of the premixed turbulent flame*, Acta Astronautica 4, S. 291-319, 1977
- [BRA80] Bray, K. N. C.: *Turbulent flows with premixed reactants*, in: Libby, P. A.; Williams F. A. (Hrsg.): *Turbulent Reacting Flows*, S. 115-183, Springer, New York, 1980
- [BUC71] Burcat, A.; Scheller, K.; Lifshitz, A.: *Shock-tube investigation of comparative ignition delay times for C₁-C₅ alkanes*, Combustion and Flame 16, S. 29-33, 1971
- [BUR28] Burke, S.P., Schumann, T. E. W.: *Diffusion Flames*, Industrial Engineering Chemistry, 1928.
- [BYK07A] Bykov, S.; Maas, U.: *The extension of the ILDM concept to reaction-diffusion manifolds*, Combustion Theory and Modelling 11, S. 839-862, 2007
- [BYK07B] Bykov, S.; Maas, U.: *Extension of the ILDM method to the domain of slow chemistry*, Proceedings of the Combustion Institute 31, S. 465-472, 2007
- [BYK08] Bykov, S.; Gol'dshtein, V.; Maas, U.: *Simple global reduction technique based on decomposition approach*, Combustion Theory and Modelling, Volume 12, No. 2, S. 389-405, 2008
- [DAH10] Dahnz, C.; Han, K. M.; Spicher, U.; Magar, M.; Schießl, R.; Maas, U.: *Investigations on Pre-Ignition in Highly Supercharged SI Engines*, SAE Int. J. Engines 3(1), S. 214–224, 2010
- [DEU87] Deuflhard, P.; Nowak, U.: *Extrapolation Integrators for Quasilinear Implicit ODE's*, in: P. Deuflhard, B. Engquist (Hrsg.): *Large Scale Scientific Computing. Progress in Scientific Computing*, Birkhaeuser 7, S. 37-50, 1987

- [DEU94] Deuflhard, P.; Bornemann, F.: *Numerische Mathematik II*, de Gruyter, 1994
- [ELS03] Elsner, N.; Dittmann, A.: *Grundlagen der Technischen Thermodynamik: Energielehre und Stoffverhalten*, 8. Aufl., Akademie Verlag-Berlin, 1993
- [FAT12] Wiartalla, A; Severin, Ch.: *Wechselwirkungen zwischen Dieselmotortechnik und -emissionen mit dem Schwerpunkt auf Partikeln*; in: *FAT-Schriftenreihe*, Band 238, VDA-FEV GmbH, Aachen, 2012
- [FEN79] Fenimore, C. P.: *Studies of fuel-nitrogen in rich flame gases*, 17. Symposium (International) on Combustion, S. 661-670, 1979
- [FIE97] Fieweger, K.; Blumenthal, R.; Adomeit, G.: *Self-ignition of S.I. engine model fuels: A shock tube investigation at high pressure*, Combustion and Flame 109, S. 599-619, 1997
- [FOU00] Fournet, R.; Warth, V.; Glaude, P. A.; Battin-Leclerc, F.; Scacchi, G.; Côme, G. M.: *Automatic reduction of detailed mechanisms of combustion of alkanes by chemical lumping*, Int. J. Chem. Kinet. 32, S. 36–51, 2000
- [GAU04] Gauthier, B.M.; Davidson, D.F.; Hanson, R. K.: *Shock tube determination of ignition delay times in full-blend and surrogate fuel mixtures*; Combustion and Flame 139, S. 300-311, 2004
- [GIL83] Gilbert, R.G.; Luther, K.; Troe, J.: *Theory of Thermal Unimolecular Reactions in the Fall-off Range. II. Weak Collision Rate Constants*, Berichte der Bunsen-Gesellschaft Physikalische Chemie 87, S. 169-177, 1983
- [GRA03] Graf, N.: *Einsatz der laserinduzierten Fluoreszenz organischer Moleküle zur Visualisierung von Gemischbildungs- und Verbrennungsprozessen*, Inaugural-Dissertation, Universität Heidelberg, 2003
- [GOL89] Golub, G. H.; Loan, C. F. van: *Matrix Computations*, The Hopkins University Press, Baltimore, 1989
- [GOLO] Golovitchev, V.: <http://www.tfd.chalmers.se/~valeri/MECH.html>

Literaturverzeichnis

- [HAR08] Harndorf, H.; Schümann, U.; Wichmann, V.; Fink, C.: *Motorprozessverhalten und Abgasemissionen alternativer Kraftstoffe im Vergleich mit Dieseldieselkraftstoff*, MTZ – Motortechnische Zeitschrift 07-08, Springer, Wiesbaden, S. 640-646, 2008
- [HIR49] Hirschfelder, J. O.; Curtiss, C. F.: *Theory of propagation of flames, Part I: General Equations*, in: 3. Symposium on Combustion and Flame, and Explosion Phenomena, S. 121-127, 1949
- [HIR64] Hirschfelder, J. O.; Curtiss, C. F.; Bird, R.B.: *Molecular theory of gases and liquids*, Wiley, New York, 1964
- [JAN10] Janssen, A.; Kremer, F.; Pischinger, S.; Heufer, A.; Olivier, H.: *Neuartige Kraftstoffkennzahlen und Zündverzugszeiten mit alternativen Kraftstoffen*, in: Tschöke, H.; Krahl, J.; Munack, A. (Hrsg.): *Innovative Automobiltechnik II*, Expert Verlag, S. 1-15, 2010
- [KEE80] Kee, R. J.; Miller, J. A.; Jefferson, T. H.: *CHEMKIN: A General-Purpose, Problem-Independent, Transportable, Fortran Chemical Kinetics Code Package*, Sandia Report SAND80-8003, Sandia National Laboratories, Livermore, 1980
- [KOE08] König, K.: *Hierarchische Implementierungsstrategien für reduzierte Reaktionsmechanismen basierend auf Intrinsischen Niedrigdimensionalen Mannigfaltigkeiten*, Dissertation, Universität Karlsruhe, 2008
- [LAM85] Lam, S. H.: *Singular Perturbation for Stiff Equations Using Numerical Methods*, in: Casci, C. (Hrsg.): *Recent Advances in the Aerospace Sciences*, S. 3-20, Plenum Press, New York, 1985
- [LAM88] Lam, S. H. ; Goussis, D. A.: *Understanding Complex Chemical Kinetics with Computational Singular Perturbation*, 22. Symposium (International) on Combustion, S. 931-941, 1988
- [LEB10] Lebedz, D.: *Entropy-Related Extremum Principles for Model Reduction of Dissipative Dynamical Systems*, Entropy 12, S. 706-719, 2010
- [LEH06] Lehtiniemi, H.; Mauß, F.; Balthasar, M.; Magnusson, I.: *Modeling diesel spray ignition using detailed chemistry with a progress variable approach*, Combustion Science and Technology 178:10, S. 1977-1997, 2006

- [MAA88] Maas, U.: *Mathematische Modellierung instationärer Verbrennungsprozesse unter Verwendung detaillierter Reaktionsmechanismen*, Inaugural-Dissertation, Universität Heidelberg 1988
- [MAA92] Maas, U.; Pope, S. B.: *Simplifying Chemical Kinetics: Intrinsic Low-Dimensional Manifolds in Composition Space*, *Combustion and Flame* 88, S. 239-264., 1992
- [MAA93] Maas, U.: *Automatische Reduktion von Reaktionsmechanismen zur Simulation reaktiver Strömungen*, Habilitation, Universität Stuttgart, 1993
- [MAU90] Mauß, F.; Keller, D.; Peters, N.: *A Lagrangian Simulation of Flamelet Extinction and Reignition in Turbulent Jet Diffusion Flames*, 22. Symposium (International) on Combustion, S. 693-698, 1990
- [MEH03] Mehlín, M.; Nobis, C.; Gühneemann, A.; Lambrecht, U.; Knörr, W.; Schade, B.: *Flottenverbrauch 2010 - Aktivierung des Reduktionspotentials und Beitrag zum Klimaschutz*; Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.; DLR-Forschungsbericht 2003-17, 2003
- [MER09] Merker, G. P.; Schwarz, Ch. (Hrsg.): *Grundlagen Verbrennungsmotoren – Simulation der Gemischbildung, Verbrennung, Schadstoffbildung, Aufladung*, 4. überarbeitete und aktualisierte Auflage, Vieweg-Teubner Verlag, 2009
- [NAF03] Nafe, J.: *Effiziente Generierung reduzierter Reaktionsmechanismen basierend auf intrinsischen niedrig-dimensionalen Mannigfaltigkeiten*, Dissertation, Stuttgart, 2003
- [NEU98] Neumaier, A.: *MINQ - General Definite and Bound Constrained Indefinite Quadratic Programming*, WWW-Dokument, 1998,
<http://www.mat.univie.ac.at/~neum/software/minq/>
- [NOW88] Nowak, U.; Warnatz, J.: *Sensitivity analysis in aliphatic hydrocarbon combustion*, in Kuhl, A. L.; Bowen, J. R.; Leyer, J.-C.; Borisov, A.: *Dynamics Reactive Systems, Part I: Flames*, AIAA, S. 87-103, New York, 1988
- [OKI98] Okino, M. S.; Mavrovouniotis, M. L.: *Simplification of mathematical models of chemical reaction systems*, *Chem. Rev.* 98, S. 391-408, 1998

Literaturverzeichnis

- [PET84] Peters, N. : *Laminar Diffusion flamelet Models in non-Premixed turbulent combustion*, Progress in Energy and Combustion Science, 1984
- [PET00] Peters, N. : *Turbulent Combustion*, Cambridge monographs on mechanics, Cambridge University Press, 2000
- [POL05] Polifke, W.; Kopitz, J. : *Wärmeübertragung – Grundlagen, analytische und numerische Methoden*, Pearson Studium, München, 2005
- [POP93] Pope, S. B.; Maas, U.: *Simplifying chemical kinetics: Trajectory-generated low-dimensional manifolds*, FDA 93-11, Cornell University, 1993
- [RAB83] Rabitz, H.; Kramer, M.; Dacol, D.: *Sensitivity Analysis in Chemical Kinetics*, Annual Review of Physical Chemistry 34, S. 419-461, 1983
- [REY89] Reynolds, W. C.: *The potential and limitations of direct and large eddy simulation*, in: *Whither turbulence? Turbulence at crossroads. Lecture notes in physics*, Springer, S. 313, New York, 1989
- [RIC70] *Richtlinie des Rates vom 20. März 1970 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Maßnahmen gegen die Verunreinigung der Luft durch Emissionen von Kraftfahrzeugen*, Richtlinie Nr. 70/220/EWG, 1970
- [SMI05] Smith, J. M.; Simmie, J. M.; Curran, H. J.: *Autoignition of Heptanes; Experiments and Modeling*, International Journal of Chemical Kinetics 37; S. 728-736, 2005
- [SOJ01] Sojka, J.: *Simulation der Rußbildung unter homogenen Verbrennungsbedingungen*, Dissertation, Universität Heidelberg, 2001
- [SPA71] Spalding, D.B.: *Mixing and chemical reaction in steady confined turbulent flames*, 13. Symposium (International) on Combustion, S.649-657, 1971
- [STA07] Stauch, R.: *Detaillierte Simulation von Verbrennungsprozessen in Mehrphasensystemen*, Dissertation, Universität Karlsruhe, 2007
- [STE04A] Steiner, R.: *Modellbildung und strömungsmechanische Simulation der dieselmotorischen Verbrennung*, Dissertation, Universität Karlsruhe, 2004

- [STE04B] Steiner, R.; Bauer, C.; Krüger, Ch.; Otto, F.; Maas, U.: *3D-Simulation of DI-Diesel Combustion applying a Progress Variable Approach accounting for Complex Chemistry*, SAE Paper 2004-01-0106, 2004
- [TUR89] Turányi, T.; Berces, T.; Vajda, S.: *Reaction Rate Analysis of Complex Kinetic Systems*, Int. J. Chem. Kinet. 21, S. 83-99, 1989
- [TUR90] Turányi, T.: *Reduction of large reaction mechanisms*, New J. Chem. 14, S. 795-803, 1990
- [VAJ85] Vajda, S.; Valko, P.; Turányi, T.: *Principal Component Analysis of Kinetic Models*, Int. J. Chem. Kinet. 17, S. 55-81, 1985
- [VEG07] *Verordnung des Europäischen Parlaments und des Rates über die Typgenehmigung von Kraftfahrzeugen hinsichtlich der Emissionen von leichten Personenkraftwagen und Nutzfahrzeugen (Euro 5 und Euro 6) und über den Zugang zu Reparatur- und Wartungsinformationen für Fahrzeuge*, Verordnung (EG) Nr. 715/2007, 20. Juni 2007
- [VEG09] *Verordnung des Europäischen Parlaments und des Rates zur Festsetzung von Emissionsnormen für neue Personenkraftwagen im Rahmen des Gesamtkonzepts der Gemeinschaft zur Verringerung der CO₂-Emissionen von Personenkraftwagen und leichten Nutzfahrzeugen*, Verordnung (EG) Nr. 443/2009, 23. April 2009
- [VIC62] Vickland, C. W.; Strange, F. M.; Bell, R. A.; Starkman, E. S.: *A consideration of the high temperature thermodynamics of internal combustion engines*, Trans. SAE 70, S. 785-793, 1962
- [WAR01] Warnatz, J.; Maas, U.; Dibble, R.W.: *Verbrennung*, 3. Aufl. Berlin, 2001
- [WEI69] Wei, J.; Kuo, J. C. W.: *A Lumping Analysis in Monomolecular Reaction Systems; Analysis of the Exactly Lumpable System*, Ind. Eng. Chem. Fundam. 8(1), S. 114-123, 1969
- [WEN07] Wenzel, P.; Steiner, R.; Krüger, Ch.; Schießl, R.; Hofrath, Ch.; Maas, U.: *3D-CFD Simulation of DI-Diesel Combustion applying a Progress Variable Approach accounting for detailed Chemistry*, SAE-Paper 2007-01-4137, 2007

Literaturverzeichnis

[WES98] Westbrook, C. K.; Curran, H. J.; Pitz, W. J.; Griffiths, J. F.; Mohamed, C.; Wo, S. K.: *The Effects of Pressure, Temperature and Concentration on the Reactivity of Alkanes: Experiments and Modeling in a Rapid Compression Machine*, 27. Symposium (International) on Combustion, S. 371-378, 1998

[WIL75] Williams, F. A.: *Recent Advances in Theoretical Description of Turbulent Diffusion Flames*, Turbulent Mixing in Non-Reactive and Reactive Flows, Plenum Press, S. 189 ff, 1975

[ZEL46] Zeldovich, Y. A.: *The Oxidation of Nitrogen in Combustion and Explosions*, Acta Physicochimica XXI, USSR, 1946

[ZHA95] Zhang, Y.; Rogg, B.; Bray, K. N. C.: *2-D Simulation of Turbulent Autoignition with Transient Laminar Flamelet Source Term Closure*, Combustion Science and Technology, 105:4, S. 211-227, 1995

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische Thermodynamik (ITT) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT). Mein herzlicher Dank gilt allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank richtet sich an Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Ulrich Maas für die Gelegenheit zur Anfertigung dieser Arbeit am ITT. Er hat mich während dieser Zeit durch fachliche Anregungen und Diskussionen stets unterstützt.

Auch Herrn Prof. Dr.-Ing. Ulrich Spicher danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats, für seine sorgsame Durchsicht des Manuskripts und seine hilfreichen Verbesserungsvorschläge.

Gedankt sei ebenfalls Herrn Dr.-Ing. Robert Schießl für seine Bereitschaft mich bei der Umschiffung manch numerischer Klippe zu unterstützen.

Bedanken möchte ich mich bei Mark Grosselj dafür, dass er mir in all den Jahren Kollege und Freund war und die undankbare Aufgabe des Korrekturlesens bereitwillig übernommen hat. Alexander Schubert, Max Magar und Florian Zieker danke ich für ihre vielfältige fachliche und menschliche Unterstützung. Stefan Lipp, Philipp Tröndle und Gerold Halmer sei darüber hinaus für die gute Zusammenarbeit bei der Bewältigung der manchmal herausfordernden Problemen der Rechneradministration am ITT gedankt.

Des Weiteren will ich Herrn Walter Billet und Herrn Dr.-Ing. Günter Bräuning für ihre Hilfe bei komplizierten thermodynamischen, didaktischen und administrativen Sachverhalten danken.

Bei Frau Karin Berwanger möchte ich mich dafür bedanken, dass sie mir über ihre Dienstverpflichtungen hinaus bei bürokratischen Hürden geholfen und durch manches aufmunternde Wort vieles erleichtert hat.

Danken will ich auch Manuel Zeise für seine gründliche und abschließende Qualitätskontrolle der Arbeit.

Allen Genannten sei außerdem dafür Dank gesagt, dass sie ihren Teil zu einem konstruktiven und freundlichen Arbeitsumfeld am ITT beigetragen haben.

Diese Arbeit ist in großen Teilen durch Mittel der Europäischen Union im Rahmen des Projekts *NICE – New Integrated Combustion Systems for future Passenger Car Engines* gefördert worden.

Abschließend möchte ich meinen Freunden für den dauerhaften Rückhalt und meinen Eltern für das Ermöglichen eines freien und selbstbestimmten Lebensweg danken.

Mainz, im Dezember 2014

Christian Hofrath