

Entwicklung von Reaktionsmechanismen für Systeme bei der Polygeneration

Zur Erlangung des akademischen Grades einer
DOKTORIN DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
angenommene

DISSERTATION

von

Ing. Sylvia Cristina Porras Seyler

Tag der mündlichen Prüfung: 06.11.2020

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

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Olaf Deutschmann

*„The ones who are crazy enough to think that
they can change the world, are the ones who do”*

Steve Jobs

*“All our dreams can come true, if we have the
courage to pursue them”*

Walt Disney

Vorwort

Die vorliegende Dissertation ist das Resultat gemeinschaftlicher Arbeit und vielzähliger Erfahrungen, die ich während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Technische Thermodynamik (ITT) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) sammeln durfte. Das Verfassen dieser Arbeit war nur durch die Beiträge zahlreicher Personen möglich, bei denen ich mich auf diesem Wege herzlich bedanken möchte.

Mein besonderer Dank gilt meinem wissenschaftlichen Betreuer und Hauptreferenten Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Ulrich Maas für die Möglichkeit dieses spannende Thema zu bearbeiten und diese Arbeit anfertigen zu können. Er stand mit seinen geduldigen Gesprächen und hilfreichen Diskussionen jederzeit während meiner gesamten Tätigkeit am Institut sowie bei der Anfertigung dieser Arbeit zur Verfügung. Zur Bearbeitung meines Forschungsprojekts habe ich von ihm immer die Unterstützung und die Impulse erhalten, die ich benötigt habe sowie das Vertrauen und den Freiraum meinen eigenen Weg bei der Umsetzung zu gehen. Des Weiteren bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Olaf Deutschmann für die Übernahme des Korreferates und sein Interesse an meiner Arbeit. Er begleitete mich während meines gesamten Forschungsvorhabens. Für seine Unterstützung und Zusammenarbeit bin ich sehr dankbar. Herrn Prof. Dr.-Ing. Xu Cheng danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Außerdem, möchte ich mich bei Herrn Dr.-Ing. Robert Schießl und Herrn PD. Dr. Viatcheslav Bykov für die fachliche Unterstützung meiner Arbeit am Institut herzlich bedanken. Herr Dr.-Ing. Robert Schießl stand jederzeit hilfsbereit zur Verfügung und hat sich stets Zeit für anregende Diskussionen genommen, wodurch ich einen neuen Blickwinkel und dadurch ein tieferes Verständnis erhalten habe. Herr PD. Dr. Viatcheslav Bykov hat mir viele inhaltliche Anregungen gegeben und hat beharrlich mein Verständnis und meine Kenntnisse erweitert. Bei der Deutschen Forschungsgesellschaft (DFG) bedanke ich mich sehr für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit im Rahmen der Forschergruppe 1993, Multifunktionale Stoff- und Energieumwandlung.

Ebenfalls möchte ich mich bei meinen Arbeits- und Projektkollegen für die Hilfsbereitschaft und Unterstützung bei allen möglichen Problemstellungen bedanken. Im Berufsalltag sowie bei Freizeitanlässen habe ich den freundlichen Umgang sowie die Zusammenarbeit sehr genossen.

Ein großer Dank gilt meinen Freunden für eure liebevolle Unterstützung und motivierenden Gespräche. Ganz herzlich bedanke ich mich bei meinem „partner in crime“

Florian für seine Geduld, sein Verständnis und seine grenzenlose Unterstützung. Er stand in allen Situationen immer an meiner Seite. Abschließend möchte ich mich noch bei meiner Familie bedanken, die mich unendlich viel bei allen meinen Lebensentscheidungen und Erfahrungen unterstützt und mich bedingungslos begleitet hat. Von ganzem Herzen möchte ich mich insbesondere bei meinen Eltern bedanken. Sie haben mir Flügel zum Fliegen gegeben und haben mir gezeigt, dass sie unabhängig von der Entfernung und den Umständen immer dabei sind.

Kurzfassung

Polygeneration bezeichnet die flexible Umwandlung zwischen thermischen, chemischen und mechanischen Energieformen. Bei Verbrennungsprozessen ist die Implementierung der Polygeneration eine interessante Alternative zur Erzeugung von Wärme und Arbeit sowie wertvoller Chemikalien aus der Oxidation von Kohlenwasserstoffen. Die Modellierung extrem brennstoffreicher Bedingungen, die für Polygenerationsprozesse relevant sind, erfordert Reaktionsmechanismen, die speziell für die Beschreibung der Reaktionskinetik solcher Gemische entwickelt wurden. In Rahmen dieser Arbeit wurde ein neuer detaillierter Elementarreaktionsmechanismus zur Prognose und Beschreibung der Kinetik von Methan/Additive-Gasgemischen bei derartig unkonventionellen Reaktionsbedingungen entwickelt. Der hier entwickelte Polygenerationsmechanismus (PolyMech) wurde anhand von Daten aus unterschiedlichen experimentellen Versuchsaufbauten validiert. Hierbei wurden Simulationsergebnisse der Zündverzugszeiten und der Speziesverläufe mit experimentellen Daten in einem breiten Bereich von Druck, Temperatur und Äquivalenzverhältnis verglichen. Ergebnisse haben gezeigt, dass der Mechanismus die Experimente zuverlässig beschreiben kann. Parallel zur Weiterentwicklung und Validierung des PolyMech erfolgte die Entwicklung einer effizienten numerischen Methode zur automatischen Vereinfachung von hochdimensionalen Reaktionsmechanismen. Das in dieser Arbeit verwendete Reduktionsmodell basiert auf charakteristischen Zeitskalen- und Entropieproduktionsanalysen. Dadurch werden Informationen aus komplex reagierenden Systemen automatisch erhalten, die eine Zerlegung der Dynamik des Systems in niedrigdimensionale Systeme ermöglichen. Das Reduktionsmodell kann durch die Erzeugung von Skelettmechanismen oder die direkte Integration des resultierenden Differentialgleichungssystems verwendet werden. Die Anwendbarkeit des in dieser Arbeit implementierten Reduktionsmodells bei hochdimensionalen Reaktionsmechanismen wurde überprüft, indem Simulationsergebnisse des reduzierten Modells mit Vorhersagen des detaillierten Mechanismus verglichen wurden. Hierbei zeigen die Ergebnisse aus beiden Modellen eine gute Übereinstimmung. Eine Reduktion um ca. 60% der Anzahl unabhängiger, für die Modellierung zu lösender Variablen des detaillierten Mechanismus, wird hierbei ermöglicht.

Abstract

Polygeneration describes the flexible conversion between thermal, chemical and mechanical energy. In combustion processes, the implementation of polygeneration is an interesting alternative to produce heat and work as well as valuable chemicals from the oxidation of hydrocarbons. The modeling of extremely fuel-rich conditions, relevant in polygeneration processes, requires reaction mechanisms that have been developed to describe the reaction kinetics of such mixtures. In this work a new detailed elementary reaction mechanism was developed to predict and describe the oxidation processes of methane/additive gas mixtures under these unconventional reaction conditions. The polygeneration mechanism (PolyMech) was validated by comparing simulation results with experimental data in a wide range of pressure, temperature and equivalence ratio. Experiments used for the validation of the mechanism were carried out in different experimental setups. Results shown that the new reaction mechanism can accurately describe the reaction process of the mixture. Improvements and further validations of PolyMech were performed in parallel to the development of an efficient reduction model for the automatic simplification of high-dimensional reaction mechanisms. The numerical method implemented in this work is based on the analysis of characteristic time-scale and entropy production. This automatically delivers information about complex reacting systems. The reduction model allows the decomposition of the system dynamics into low-dimensional subsystems, that can be handled separately. The results from the reduction model can be implemented by generating skeletal mechanisms, or by directly integrating the resulting differential equation system. A comparison of simulation results of the reduced model with predictions of the detailed mechanism were carried out in order to verify the applicability of the reduction method. Simulations using the reduced model are shown to be in good agreement with the results from the detailed mechanism. A reduction of approx. 60% of the number of independent variables of the detailed mechanism to be solved for the modeling was achieved.

Inhaltverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Motivation und Ziele der Arbeit	3
1.2. Organisation der Arbeit.....	5
2. Chemische Reaktionskinetik	7
2.1. Grundlagen der chemischen Kinetik	7
2.1.1. Zeitgesetz chemischer Reaktionen	8
2.1.2. Temperaturabhängigkeit von Geschwindigkeitskoeffizienten	9
2.1.3. Druckabhängigkeit von Geschwindigkeitskoeffizienten.....	12
2.2. Reaktionsmechanismen.....	15
2.2.1. Kettenreaktionen.....	16
2.2.2. Zündprozesse	18
2.2.3. Oxidation von Kohlenwasserstoffen	20
2.3. Analyse von Reaktionsmechanismen.....	25
2.3.1. Sensitivitätsanalyse.....	25
2.3.2. Reaktionsflussanalyse.....	28
2.4. Vereinfachung von Reaktionsmechanismen	29
2.4.1. Quasistationarität	30
2.4.2. Partielle Gleichgewichte.....	31
2.4.3. Andere Methoden	32
3. Entwicklung eines Reaktionsmechanismus zur Beschreibung von Polygenerationsprozessen	35
3.1. Aufbau des Mechanismus	37
3.1.1. Methan als Hauptbrennstoff für die Studie von Polygenerationsprozessen	39
3.1.2. Zugabe von Reaktionsbeschleunigern	41

3.2. Analyse des Reaktionsmechanismus	44
3.2.1. Reaktionskinetik von Methan bei $1 \leq \phi \leq 2$	44
3.2.2. Partielle Oxidation von Methan bei $\phi \geq 6$	48
3.2.3. Oxidation von Methan/Additive-Gemische bei extrem kraftstoffreichen Bedingungen	54
3.3. Anpassung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten	62
3.3.1. Methanoxidation	63
3.3.2. DME Sub-Mechanismus	68
3.3.3. Ethanol Sub-Mechanismus	69
3.3.4. Ozon Sub-Mechanismus	69
4. Validierung des Polygenerationsmechanismus (PolyMech)	71
4.1. Mathematische Modellierung von experimentellen Daten	72
4.1.1. Modellierung homogener Verbrennungssysteme	73
4.1.2. Modellierung stationärer Strömungsreaktoren	80
4.2. Methan/Additive-Gemische	82
4.2.1. Methan/Dimethylether-Gemische	83
4.2.2. Methan/Ethanol-Gemische	89
4.2.3. Methan/Ozon-Gemische	92
4.2.4. Zusammenfassung	94
4.3. Erdgas- und Erdgas/Additive-Gemische	95
4.3.1. Erdgas-Gemische	97
4.3.2. Erdgas/DME-Gemische	99
4.3.3. Erdgas/Ozon-Gemische	101
4.3.4. Zusammenfassung	104
4.4. Anwendung des PolyMech für andere Reaktionsprozesse	105
5. Reduktion von hochdimensionalen Reaktionsmechanismen ..	107
5.1. Mathematisches Modell	109
5.1.1. Jacobi-Matrix	111
5.1.2. Globale Quasi-Linearisierte-(GQL)-Matrix	112
5.1.3. Methodologie zur Erzeugung der GQL-Matrix	115
5.2. Analyse der charakteristischen Zeitskalen	119

5.2.1. Entkoppelung der Zeitskalen und langsame Mannigfaltigkeit	121
5.2.2. Störung der Zustandsvariablen und Bedeutung der Eigenwerte.	123
5.2.3. Analyse des reagierenden Systems.....	125
5.3. Analyse der Entropieproduktion	130
5.3.1. Implementierung zur Zerlegung der Dynamik des Systems	132
5.3.2. Identifizierung von Schlüsselreaktionen zur Erzeugung von Skelettmechanismen.....	135
6. Anwendung und Validierung der Reduktionsmethode	139
6.1. Implementierung für hochdimensionale Systeme	140
6.1.1. Verwendung der GQL-Matrix zur Integration des Differentialgleichungssystems	140
6.1.2. Erzeugung von Skelettmechanismen.....	142
6.1.3. Zusammenfassung	145
6.2. Validierung des Reduktionsmodells	147
6.2.1. Ergebnisse aus der Integration des Differentialgleichungssystems.....	147
6.2.2. Vergleich der Ergebnisse aus der Integration des DAGs und dem Skelettmechanismus	150
6.2.3. Vergleich der Ergebnisse aus der lokalen und globalen Analyse anhand von Skelettmechanismen	153
6.2.4. Zusammenfassung	156
7. Zusammenfassung und Ausblick.....	159
A. Zusätzliche Arrhenius Diagramme	163
B. Validierung des PolyMech für $1 < \phi < 2$	167
C. Polygenerationsmechanismus	171
Literaturverzeichnis	185

1. Einleitung

Die zunehmende Verwendung neuer und verbesserter Technologien und ihre exponentielle Entwicklung in den letzten Jahren haben zu einem erheblichen Anstieg des weltweiten Energiebedarfs geführt. Der damit verbundene Klimawandel und der besorgniserregende Anstieg bei der Erzeugung und Abgabe von Schadstoffen an die Umwelt sowie die damit einhergehende zunehmende Luftverschmutzung haben zu einem kontinuierlichen Ausbau des regenerativen Energiesektors geführt [1]. Trotz der großen Anstrengungen im Hinblick auf die effiziente Anwendung und Implementierung erneuerbarer Energien als Hauptenergiequelle, beruht der Großteil der weltweiten Energieversorgung noch auf den Verbrennungs- und Oxidationsprozessen verschiedener Arten von flüssigen (z.B. Benzin), festen (z.B. Kohle oder Holz) oder gasförmigen (z.B. Erdgas) Brennstoffen. Diese Verbrennungsprozesse werden heutzutage auf vielfältige Art eingesetzt, wie beispielsweise bei der Erzeugung von elektrischer Energie, der Mobilität oder der Wärmeerzeugung. Sie sind im Alltag eines jeden Menschen vorhanden und sind die Basis für viele technische und industrielle Prozesse. Aus diesem Grund ist die Kenntnis und das Verständnis der Verbrennungs- und Oxidationsprozesse von Kohlenwasserstoffen von großem wissenschaftlichen Interesse im Hinblick auf die Verbesserung und Weiterentwicklung von bereits existierenden Verfahren. Zusätzlich sollen neuartige Konzepte entwickelt werden, die eine weitere Minimierung der Schadstoffemission aus verbrennungsbasierten Prozessen ermöglichen und somit gleichzeitig zur Lösung des weltweiten Energieversorgungsproblems beitragen. Da die Energie jedoch lokal und zeitlich jeweils in geeigneter Form bereitgestellt bzw. gespeichert werden muss, kann dieses Versorgungsproblem auch als ein Wandlungsproblem angesehen werden. Aus diesem Grund gewinnt die Entwicklung von innovativen Technologien und Prozessen, die eine flexible Energiewandlung und eine dezentrale Energiespeicherung ermöglichen zunehmend an Bedeutung. Ein möglicher Lösungsansatz ist hierbei die Entwicklung von Polygenerationsprozessen.

Polygenerationsprozesse beschreiben die verallgemeinerte Idee eines integrierten Energiesystems, bei dem eine flexible Wandlung zwischen verschiedenen Energieformen, (thermische, chemische und mechanische Energien) dezentralisiert stattfinden kann. Hierfür können erneuerbare Energien, aber auch konventionelle Brennstoffe auf Kohlenwasserstoffbasis verwendet werden, um gleichzeitig mehrere Produkte, wie beispielsweise Elektrizität, Wärme und chemische Produkte bereitzustellen [2]. Aus diesem Grund haben Polygenerationsprozesse ein hohes Potential im Hinblick auf die Speicherung von

1. Einleitung

alternativer Energie aus Primärenergiequellen, wie z.B. Sonne oder Wind, welche eine stark fluktuierende Verfügbarkeit aufweisen. Diese haben aufgrund der Reduktion von Treibhausgasen, der zuverlässigen Energieversorgung, den wirtschaftlichen Einsparungen und der Reduktion von Netzverlusten [3-5] ähnliche Vorteile wie Multigenerationsprozesse [1, 6]. Eine ausführliche Übersicht über die Polygenerationsprozesse finden sich in [7, 8].

Bei verbrennungsbasierten Prozessen ist die Polygeneration ein attraktives Konzept, da diese eine flexible Energiewandlung und dezentrale Energiespeicherung durch die Anwendung von herkömmlichen Motoren bzw. Kolbenmaschinen als chemische Reaktoren ermöglicht. Folglich, ist es mit einer einzigen Anlage möglich Wärme und Arbeit zu erzeugen, sowie zusätzlich wertvolle chemische Spezies wie Synthesegas, Acetylen (C_2H_2) und Ethylen (C_2H_4) aus der Verbrennung günstiger Kohlenwasserstoffe (z.B. Erdgas, Methan) herzustellen [1, 9-11]. Die Produktion von solchen hochwertigen Chemikalien und Brennstoffen erfolgt unter brennstoffreichen Bedingungen durch partielle Oxidation des verwendenden Kraftstoffes. Diese Bedingungen sind weit von den konventionellen Betriebsparametern von Verbrennungsmotoren („internal combustion engines“, ICEs) entfernt. Kolbenmaschinen als Reaktor für Hochtemperaturprozesse zu nutzen, erlaubt das Einfrieren der chemischen Reaktionen durch eine schnelle Expansion und besitzt eine Fülle an Variationsparametern (Drehzahl, Reaktionszeit, Druck, Temperatur, etc.), die eine Optimierung der Prozesse ermöglichen. Trotzdem werden Kolbenmaschinen nur selten als Reaktor eingesetzt, da bisher nur ein unzureichendes Verständnis der zugrundeliegenden Prozesse (zeitabhängige Reaktionsbedingungen) bei Reaktionen fern von den typischen Einsatzbedingungen vorliegt.

Deshalb ist für eine erfolgreiche Umsetzung der Polygenerationsprozesse bei der partiellen Oxidation von Kohlenwasserstoffen ein grundlegendes Verständnis der zugrundeliegenden chemischen Kinetik sowie eine zuverlässige Modellierung der betrachteten Vorgänge erforderlich [1]. Als Basis hierfür dienen, dank der großen Fortschritte auf dem Gebiet der Reaktionskinetik (Oxidation von Kohlenwasserstoffen) [12-16] numerische Simulationen und Optimierungsverfahren von Reaktionsprozessen in Kolbenmaschinen [17]. Die Reaktionsmechanismen aus der Literatur wurden meist zur Beschreibung von Verbrennungsprozessen und der Schadstoffbildung entwickelt [16], jedoch nicht für die hier betrachteten Problemstellungen. Daher ist es notwendig detaillierte Mechanismen zu entwickeln, die die kinetischen Prozesse bei den für die Polygeneration typischen Bedingungen (extrem brennstoffreiche Gemische) im Hinblick auf eine genaue Beschreibung von Produktspektren (bzw. Ausbeute) und Kraftstoffumsätze zuverlässig beschreiben. Hierbei spielen auch numerische Simulationsverfahren eine wichtige Rolle. Diese sollen die reagierenden Prozesse so nah und physikalisch wie möglich beschreiben. Um Simulationsergebnisse zu Validierungszwecken und der Analyse des chemischen Prozesses anwenden zu können, sollen diese numerischen Verfahren für die Beschreibung der Polywandlung sowohl entwickelt als auch verbessert werden. Dies gilt gleichermaßen für

detaillierte Mechanismen als auch für reduzierte Modelle [18], die dann bei der Modellierung und bei der Optimierung zum Einsatz kommen.

Den vielen Vorteilen detaillierter Reaktionsmechanismen (Zuverlässigkeit, Extrapolierbarkeit) steht der hohe rechnerische Aufwand bei ihrer Verwendung entgegen. Deshalb ist die Entwicklung von mathematischen Modellen zur Reduktion der Reaktionsmechanismen seit vielen Jahren ein zentrales Forschungsgebiet im Bereich der Verbrennungskinetik. Diese Reduktionstechniken sind von großer Bedeutung, um die geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritte zu bestimmen, die die Gesamtreaktivität des chemischen Systems oder die Produktion von Schlüsselspezies unter bestimmten Anfangsbedingungen in einem großen Mechanismus steuern. Die Anwendung reduzierter Mechanismen ist in einigen Fällen eine Voraussetzung bei der Berechnung komplexer Reaktionsströme, parametrischer Studien oder mehrdimensionaler Prozesse, da sie die Simulationszeit beschleunigen, die Rechenbelastung verringern, und effizienter technische Optimierungen ermöglichen [19].

Verschiedene Konzepte zur Reduktion kinetischer Modelle wurden bisher eingeführt, die von der Sensitivitätsanalyse [20], Level of Importance (LOI) Index [21], CSP-Pointers [22], ILDM [23] bis hin zur Massenfluss- und Speziesflussanalyse [24] reichen. Die meisten dieser Studien haben sich dabei auf die Reduktion von Mechanismen fokussiert, die die konventionelle Verbrennung beschreiben. Reduktionsmethoden, die sich auf die für die Polygeneration wichtige Reaktionsmechanismen (z. B. Oxidationssysteme von brennstoffreichen CH_4 /Additive-Gemischen) beziehen, sind in der Literatur jedoch kaum zu finden.

1.1. Motivation und Ziele der Arbeit

Die Modellierung extrem brennstoffreicher Bedingungen, die für Polygenerationsprozesse relevant sind, erfordert Reaktionsmechanismen, die speziell für die Vorhersage der Reaktionskinetik dieser Gemisch-Zusammensetzungen entwickelt wurden. Die Reaktionskinetik von Methan (CH_4), einer geeigneten Ressource für Polygenerationsprozesse, wurde in den letzten Jahrzehnten von mehreren Autoren eingehend untersucht. Die meisten Studien wurden für stöchiometrische bis leicht brennstoffreiche Gemische durchgeführt [25-27] sowie zur Untersuchung der Thermodynamik und Kinetik der Methanpyrolyse [28, 29]. Hohe Methanumsätze unter diesen Bedingungen von Kraftstoff/Luft-Äquivalenzverhältnissen sind nur bei sehr hohen Temperaturen, außerhalb des typischen Betriebsbereichs herkömmlicher Motoren erreichbar. Da die Reaktivität bei extrem brennstoffreichen Bedingungen im Vergleich zu stöchiometrischen Kraftstoff/Luft-Gemischen im Allgemeinen niedriger ist, werden häufig kleine Mengen an Reaktionsverstärkern eingesetzt, um die Reaktion unter praktisch zugänglichen Drücken und Temperaturen zu ini-

1. Einleitung

tieren[30]. Detaillierte und validierte chemisch-kinetische Modelle, die CH_4 /Additiv-Gemische beschreiben, sind für stöchiometrische oder nahezu stöchiometrische Bedingungen (Äquivalenzverhältnisse bis zu $\phi < 2,5$) verfügbar. Es ist allerdings unklar, ob sie auch im ultrafetten Regime als Vorhersagewerkzeuge geeignet sind. Aus diesem Grund ist die Entwicklung eines neuen Reaktionsmechanismus zur Prognose und Beschreibung der Kinetik bei derartig unkonventionellen Reaktionsbedingungen erforderlich.

Die Entwicklung eines speziellen Reaktionsmechanismus für Polygenerationsanwendungen ermöglicht nicht nur eine genauere Untersuchung der Reaktionskinetik von Methan bei solchen unkonventionellen Bedingungen, sondern auch die Einbindung von mehreren Additiven oder wichtigen Spezies Sub-Mechanismen. Außerdem wird eine weitere Verarbeitung des kinetischen Modells zur automatischen Reduktion für hochdimensionale Systeme ermöglicht. Die Erzeugung von Reduktionsmodellen ist hier besonders wichtig, da eine Optimierung der Reaktionsbedingungen unter Verwendung effizienter Simulations- und Optimierungsverfahren erforderlich ist, um hinreichend große Produktausbeuten in technischen Polygenerationsreaktoren, z. B. Kolbenmotoren zu erzielen.

Die vorliegende Arbeit besteht aus zwei Hauptteilen (Abbildung 1.1), die den Aufbau des Reaktionsmechanismus und dessen Darstellung in einer reduzierten Form beschreiben. Beide Arbeitsteile sind eng miteinander verbunden und teilen wichtige Informationen, die für die erfolgreiche und vollständige Entwicklung von Relevanz sind.

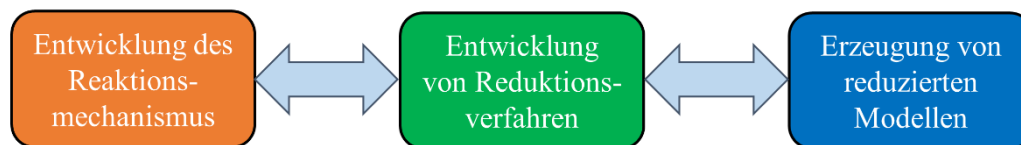


Abbildung 1.1: Darstellung der Methodik dieser Arbeit. Diese besteht aus der Entwicklung eines detaillierten Reaktionsmechanismus und Reduktionsverfahren zur Vereinfachung von hochdimensionalen Systemen. Diese beiden Hauptteile führen zur Erzeugung von angemessenen reduzierten Modellen, die bei numerischen Simulationen und Optimierungsverfahren angewendet werden können.

Das Hauptziel dieser Arbeit ist die Entwicklung von Reaktionsmechanismen zur Beschreibung der chemisch reagierenden Prozesse während der Polywandlung mit besonderem Fokus auf die Reaktionskinetik von Methan/Additiv-Gasgemischen unter extrem brennstoffreichen Bedingungen. Die Arbeit wurde im Rahmen der DFG-Projekts FOR1993 „Multifunktionale Stoff- und Energiewandlung“ durchgeführt. Dabei wurden bei der Bearbeitung des Projekts die folgenden Arbeitsziele aufgestellt:

- Entwicklung eines detaillierten Reaktionsmechanismus zur Beschreibung der brennstoffreichen Oxidation von Methan/Additiv-Gasgemischen.
- Identifizierung von Reaktionsbeschleunigern für die Oxidation von Methan.
- Charakterisierung der Reaktionskinetik von Methan/Additiv-Gemischen unter

1.1. Motivation und Ziele der Arbeit

brennstoffreichen Bedingungen

- Validierung des vorgestellten Modells anhand experimenteller Messungen.
- Entwicklung von automatischen Reduktionsverfahren für hochdimensionale Reaktionsmechanismen, basierend auf charakteristischen Zeitskalen- und Entropieproduktionsanalysen anhand lokaler und globaler Analysen des Systems.
- Bestimmung der idealen Dimension des reduzierten Modells
- Darstellung des detaillierten Reaktionsmechanismus in einer reduzierten Form.
- Vergleich der Simulationsergebnisse aus dem reduzierten Modells mit dem detaillierten Mechanismus.

1.2. Organisation der Arbeit

Die vorliegende Arbeit besteht aus sechs weiteren Kapiteln, die wie folgt gegliedert sind.

Eine ausführliche Beschreibung der theoretischen Grundlagen der Reaktionskinetik ist in Kapitel 2 zu finden. Hier werden wichtige Konzepte zur Entwicklung von Reaktionsmechanismen und kinetischer Modelle erklärt, die von der Beschreibung von Reaktionsgeschwindigkeitsparametern und Kettenreaktionen bis zu der Hoch- und Niedertemperaturoxidation und der Zündprozesse reichen. Dazu werden noch Reaktionsanalysen detailliert erläutert, die besonders relevant im Hinblick auf die Identifizierung der Schlüsselreaktionen und wichtiger Reaktionspfade sind. Zusätzlich werden einige Methoden zur Vereinfachung von Reaktionsmechanismen angewendet.

Die verwendete Methodik zur Entwicklung des Polygenerationsmechanismus ist in Kapitel 3 dargestellt. Hier wird die Vorgehensweise zum Aufbau des Reaktionsmechanismus erläutert. Dabei wird die durchgeführte Reaktionsflussanalyse für Methan-Gemische unter konventionellen und extrem brennstoffreichen Oxidationsbedingungen gezeigt und verglichen. Zusätzlich sind Sensitivitätsanalysen für die Gasgemische mit Methan und kleinen Mengen an beigemischten Additiven in diesem Kapitel beschrieben. Die Auswahl der Reaktionsbeschleuniger wird auch begründet. Nach der Identifizierung der Schlüsselreaktionen für die untersuchten Gasgemische und Reaktionsbedingungen werden die von mehreren Reaktionen angepassten Geschwindigkeitsparameter anhand von Arrhenius-Diagrammen und Studien anderer Autoren gezeigt. Im Gegensatz hierzu liegt der Fokus von Kapitel 5 auf der Reduktion von großen Reaktionsmechanismus. Die Methodik zur Durchführung der lokalen und globalen Analysen, zusammen mit der Zeitskalen- und Entropieproduktionsanalyse zur Zerlegung des Systems in niederdimensionale Subsysteme werden in diesem Kapitel detailliert erläutert. Zusätzlich ist in diesem Kapitel die Methode zur Ermittlung der GQL-Matrix sowie die mit der Anwendung der Reduktionsmethode bei hochdimensionalen Systemen verbundene Problematik beschrieben.

1. Einleitung

In Kapitel 4 und Kapitel 6 werden die Ergebnisse der beschriebenen Methodik dargestellt. Kapitel 4 befasst sich mit dem vorgestellten Reaktionsmechanismus zur Beschreibung von Polygenerationsprozessen, welcher mittels experimenteller Daten validiert ist. Kapitel 6 zeigt die Anwendung und Validierung der entwickelten Reduktionsverfahren.

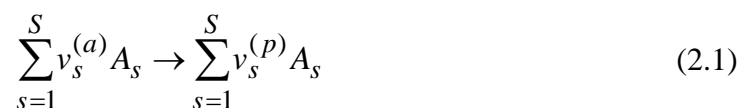
Zuletzt fasst Kapitel 7 die Arbeit zusammen und gibt einen Ausblick im Hinblick auf mögliche Verbesserungen der Reduktionsmethode und schlägt weitere Brennstoffmischungen vor, die Interessant zu untersuchen sind.

2. Chemische Reaktionskinetik

Die Reaktionskinetik beschreibt die Geschwindigkeit, mit der chemische Spezies bei einer oder mehrerer Reaktionen gebildet bzw. verbraucht werden. Hierbei wird gleichzeitig die verfügbare Energie umgewandelt. Die Vorhersage von chemischen Reaktionssystemen ist besonders zur Beschreibung von physikalischen Prozessen wichtig, bei denen die Reaktionskinetik langsamer oder mit einer vergleichbaren Geschwindigkeit wie bei anderen physikalischen Prozessen (z.B. Wärme- und Stoffübergang) abläuft [31]. Hierfür sind Informationen über den zeitlichen Ablauf der chemischen Reaktionen und über die Änderung der Systemparameter Temperatur, Druck und Zusammensetzung der Spezies erforderlich. Wichtige Konzepte der Reaktionskinetik sowie Grundlagen über Reaktionsmechanismen und Verbrennungsprozesse werden in den folgenden Abschnitten detailliert erläutert. Diese sind die Basis für das weitere Verständnis der Entwicklung und Analyse von Reaktionsmechanismen und Reduktionsmethoden, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden.

2.1. Grundlagen der chemischen Kinetik

Die Beschreibung eines chemischen Prozesses kann durch eine einzige stöchiometrische Gleichung bzw. Reaktion erfolgen, die das Molverhältnis der reagierenden Spezies und der Reaktionsprodukte definiert [19]. Diese Art von Reaktionen werden als komplexe Reaktionen bezeichnet und entsprechen in der Regel der Summe von vielen gekoppelten Reaktionsschritten oder Elementarreaktionen. Die Verwendung von komplexen Reaktionen kann sehr nützlich zur Lösung einiger numerischer Probleme (z.B. Reduktion von großen Reaktionsmechanismen) sein, bietet jedoch keine Grundlage für das Verständnis der chemischen Prozesse, die im System ablaufen [32]. Hierfür müssen Elementarreaktionen verwendet werden, die alle nötigen einzelnen Schritte zwischen Edukten und Produkten beschreiben. Elementarreaktionen laufen auf molekularer Ebene genauso ab wie es die Reaktionsgleichung beschreibt, ohne dass das Auftreten von Zwischenprodukten berücksichtigt wird [33]. Folglich ist eine detaillierte Beschreibung der Reaktionskinetik möglich. Eine allgemeine Darstellung einer Elementarreaktion ist durch Gleichung (2.1) gegeben.



2. Chemische Reaktionskinetik

Hierbei sind $v_s^{(a)}$ und $v_s^{(p)}$ die stöchiometrischen Koeffizienten der Ausgangsstoffe und der Produkte von den beteiligten Spezies $s = 1 \dots S$. A_s wird zur Bezeichnung der chemischen Spezies verwendet.

An einer Elementarreaktion können ein oder mehrere Moleküle bzw. Atome beteiligt sein. Die Menge an teilnehmenden Teilchen in einer Elementarreaktion definiert die Molekularität der Reaktion und damit ihre Reaktionsordnung [34]. Unimolekulare Reaktionen bzw. Reaktionen mit einem Zeitgesetz erster Ordnung beschreiben den Zerfall oder die Isomerisierung eines Teilchens ohne die Beteiligung von Reaktionspartnern. Bei bimolekularen Reaktionen stoßen zwei Moleküle zusammen, die eine energetische oder chemische Veränderung erfahren. Diese Reaktionen laufen nach dem Zeitgesetz zweiter Ordnung ab und sind die Reaktionen die am häufigsten in Reaktionsmechanismen auftreten [34]. Da eine gleichzeitige Kollision von drei oder mehr Molekülen höchst unwahrscheinlich ist, stellen trimolekulare Reaktionen meist Rekombinationsreaktionen dar. Hierbei wird ein energetisch angeregtes Reaktionszwischenprodukt in einer bimolekularen Reaktion gebildet. Dieses verliert durch die Kollision mit einem dritten Teilchen bzw. Stoßpartner (anderes Molekül oder Inertgas) die überschüssige Energie um Produkte zu erzeugen [19].

2.1.1. Zeitgesetz chemischer Reaktionen

Das Zeitgesetz einer Reaktion ist ein empirischer Ansatz zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit [33]. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist die Geschwindigkeit mit der eine Spezies bei einer beliebigen Reaktion gebildet oder verbraucht wird [35]. Die Geschwindigkeit mit der eine Reaktion abläuft, ist von den Systembedingungen (z.B. der Konzentration der Edukte, der Temperatur und dem Druck) abhängig [36]. Die Bildung der Spezies i in der Elementarreaktion r kann durch das allgemeine Zeitgesetz:

$$\left(\frac{\partial c_i}{\partial t} \right)_{chem,r} = k_f v_i \prod_{s=1}^S c_s^{v_s^{(a)}} \quad (2.2)$$

beschrieben werden. Hierbei ist $v_i = v_s^{(p)} - v_s^{(a)}$, c_s stellt die Konzentrationen der an der Reaktion teilnehmenden Stoffe S dar und k_f beschreibt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante.

Grundsätzlich kann jede Elementarreaktion als reversibel angesehen werden [19]. Bei umkehrbaren bzw. reversiblen Reaktionen stellt sich üblicherweise ein chemisches Gleichgewicht ein, sodass Hin- und Rückreaktionen gleichzeitig aber mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten ablaufen. Dennoch laufen im chemischen Gleichgewicht beide Reaktionen mikroskopisch gesehen mit der gleichen Geschwindigkeit ab (Gleichung (2.3)), während makroskopisch kein Umsatz der Edukte oder Produkte beobachtet wird.

$$k_f v_i \prod_{s=1}^S c_s^{v_s^{(a)}} = k_r v_i \prod_{s=1}^S c_s^{v_s^{(p)}}, \quad (2.3)$$

In Gleichung (2.3) ist k_r die Reaktionsgeschwindigkeit der Rückreaktion. Die Beziehung zwischen den Geschwindigkeitskoeffizienten von Hin- und Rückreaktion wird über die Gleichgewichtskonstante K_c definiert [19]. Diese lässt sich aus den thermodynamischen Daten der Spezies bestimmen [31]. Für eine Gasmischung mit dem idealen Gasgesetz gilt:

$$K_c = \frac{k_f}{k_r} = \left(\frac{p^0}{RT} \right)^{\Delta v} \exp \left(\frac{\Delta_r G^0}{RT} \right). \quad (2.4)$$

Hierbei entspricht Δv der Summe der v_i aller Spezies (siehe Gleichung (2.2)), R der universellen Gaskonstante, T ist die Temperatur, p^0 der Referenzdruck (in der Regel 1 bar) und $\Delta_r G^0$ die Freie-Reaktionsenthalpie von Gibbs, berechnet mit der Referenztemperatur (in der Regel 298 K). Die Änderung der Freien Enthalpie ist bei einer bestimmten Temperatur demnach durch der Beziehung $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ definiert. In diesem Fall stellen ΔH und ΔS jeweils die Reaktionsenthalpie und -entropie dar [35].

2.1.2. Temperaturabhängigkeit von Geschwindigkeitskoeffizienten

Eine typische Charakteristik von chemischen Reaktionen ist, dass die Geschwindigkeitskoeffizienten eine starke, nichtlineare Temperaturabhängigkeit aufweisen. In den meisten Fällen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zu. Die Reaktionsgeschwindigkeit k und ihre Temperaturabhängigkeit lassen sich nach Gleichung (2.5) (Arrhenius-Gleichung) bestimmen.

$$k = A' \cdot \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right) \quad (2.5)$$

Genauere Messungen von Reaktionsgeschwindigkeiten zeigen oft noch eine Temperaturabhängigkeit des präexponentiellen Faktors, welche geringer im Vergleich zum exponentiellen Faktor ist. Diese kann durch die modifizierte Form der Arrhenius-Gleichung in (2.6) beschrieben werden [19].

$$k = AT^n \cdot \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right) \quad (2.6)$$

2. Chemische Reaktionskinetik

Hierbei ist A der präexponentielle Faktor (auch Frequenzfaktor) und E_a die Aktivierungsenergie der Reaktion. Beide zusammen mit dem Exponent n werden als die Arrhenius-Parameter einer Reaktion bezeichnet.

Der präexponentielle Faktor A in Gleichung (2.6) ist näherungsweise eine Konstante, die verschiedene Informationen je nach der Molekularität der betrachtenden Reaktion enthält. Für unimolekulare Reaktionen zeigt der Kehrwert von A die mittlere Lebensdauer eines reaktiven Moleküls. Wenn die betrachtete Reaktion den Zerfall einer Spezies beschreibt, dann wird diese durch die Schwingungsfrequenz der gebundenen Atome bestimmt. Bei bimolekularen Reaktionen entspricht der Faktor nicht mehr der mittleren Lebensdauer einer Spezies, sondern einer Stoßzahl bzw. der Anzahl von Stößen zwischen zwei Molekülen in einer bestimmten Zeitperiode. Typische Zahlenwerte des präexponentiellen Faktors liegen zwischen $10^{14} - 10^{15} \text{ s}^{-1}$ für unimolekulare Reaktion und zwischen $10^{13} - 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei Reaktionen, die einem Zeitgesetz zweiter Ordnung folgen. Für trimolekulare Reaktionen können die Zahlenwerte von A nur schlecht bestimmt werden, da der Stoß von drei Molekülen sehr unwahrscheinlich ist [31].

Die Aktivierungsenergie einer Reaktion E_a kann als die Größe der Barriere entlang einer potenziellen Energieoberfläche betrachtet werden, die Reaktanten überwinden müssen damit sie miteinander reagieren und Produkte bilden können [36]. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 2.1 gezeigt.

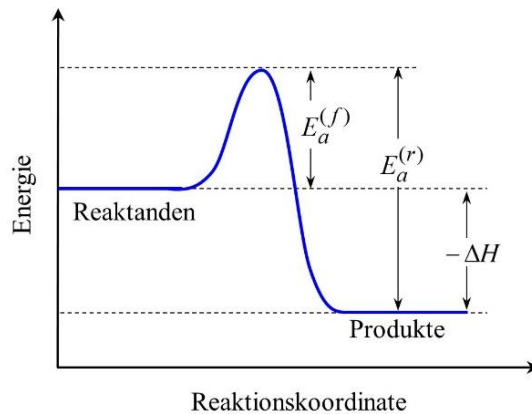


Abbildung 2.1: Energie Diagramm für eine chemische Reaktion entlang der Reaktionskoordinate. Die Beziehung zwischen der Aktivierungsenergie der Hin- und Rückreaktion (jeweils $E_a^{(f)}$ und $E_a^{(r)}$) ist eine Folge von Gleichung (2.4). Die Reaktionswärme kann durch die Reaktionsenthalpie berechnet werden. In einer exothermen Reaktion nimmt ΔH negative Zahlenwerte an (hier als $-\Delta H$ dargestellt), da Wärme freigegeben wird. Bei einer endothermen Reaktion wird Wärme aufgenommen und ΔH ist immer positiv.

Abbildung 2.1 zeigt den Verlauf einer exothermen Reaktion. Die Reaktionsenthalpie wird bei konstantem Druck als die Summe der Bildungsenthalpie von Edukten und Produkten berechnet, während diese bei Systemen mit konstantem Volumen durch die Differenz der inneren Energie bestimmt wird. Die freigegebene Energie bei exothermen Reaktionen in

Form von Wärme kann in komplexen Systemen groß genug sein um eine andere endotherme Reaktion zu unterstützen. Die Aktivierungsenergie und die Reaktionswärme einer chemischen Reaktion sind Größen die voneinander abhängen [37], sodass im Allgemeinen die Aktivierungsenergie umso geringer ist, je exothermer eine Reaktion ist. Der Maximalwert der Aktivierungsenergie entspricht in der Regel der Bindungsenergie des Moleküls (z. B. beim Zerfall einer Spezies). Diese kann aber auch niedrigere Werten aufweisen oder sogar null sein, wenn eine Bindung aufgebrochen und gleichzeitig eine neue gebildet wird [31]. Hierbei wird bei dem Maximum der Aktivierungsenergie ein Zwischenkomplex der reagierenden Spezies gebildet, der zu den Produkten führt [36]. In Abbildung 2.1 ist die Aktivierungsenergie der Vorwärts- und Rückwärtsreaktion jeweils als $E_a^{(f)}$ und $E_a^{(r)}$ angegeben.

In einem Arrhenius-Diagramm lässt sich die Temperaturabhängigkeit einer Reaktion durch unterschiedliche Kurvenformen charakterisieren (siehe Abbildung 2.2). Diese hängen von der verwendeten Methode ab, mit der die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit beschrieben wird. Abbildung 2.2 zeigt die Temperaturabhängigkeit einiger Elementarreaktion aus dem Wasserstoff Mechanismus von Kéromnès *et al.* [38]. Aufgetragen sind die Logarithmen der Geschwindigkeitskoeffizienten gegen den Kehrwert der Temperatur.

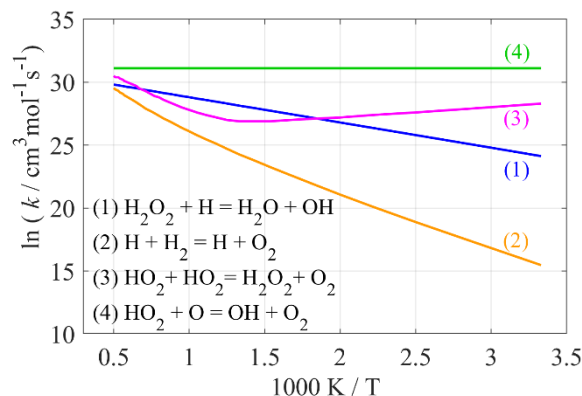


Abbildung 2.2: Arrhenius Diagramm der Temperaturabhängigkeit verschiedener Reaktionen aus dem Wasserstoff Mechanismus von Kéromnès *et al.* [38]. Die Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten von Reaktion (1) und (2) werden jeweils nach Gleichung (2.5) und Gleichung (2.6) bestimmt. Die Rekombinationsreaktion in (3) zeigt eine Temperaturabhängigkeit in der Form $k = k_1 + k_2$, während der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion (4) nur von dem präexponentiellen Faktor bestimmt wird.

Reaktionen bei denen sich die Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten nur durch (2.6) beschreiben lässt, weisen in einem Arrhenius-Diagramm eine gekrümmte Tendenz auf. Typischerweise ist dies bei der klassischen Arrhenius Form in (2.5) eine Gerade mit der Steigung $-E_a'/R$. (siehe Reaktion (1) und (2) in Abbildung 2.2). Falls die Aktivierungsenergie einer Reaktion sehr niedrig ist oder sehr hohe Temperaturen vorliegen, kann der Exponentialterm in (2.6) Werte nahe eins annehmen, sodass die

2. Chemische Reaktionskinetik

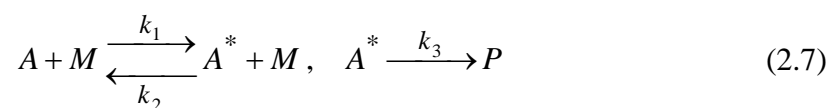
Temperaturabhängigkeit von k nur durch die Potenzfunktion $A \cdot T^n$ bzw. den präexponentiellen Faktor A bestimmt wird. Bei einigen Elementarreaktionen lassen sich die Temperaturabhängigkeiten des Geschwindigkeitskoeffizienten als die Summe von zwei Arrhenius-Ausdrücken $k = k_1 + k_2$ beschreiben. Dies ist eine ungewöhnliche Form der Temperaturabhängigkeit bei einer Reaktion, die nur verwendet wird, wenn es zwei unterschiedliche Wege von den Reaktanten zu den Produkten gibt [19] (z.B. die Rekombinationsreaktion von zwei HO_2 Moleküle zu $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$).

In einer Gasmischung finden unzählige Stöße pro Zeiteinheit statt. Jedoch führt nur ein geringer Anteil zu einer Reaktion, welche wiederum Reaktionsprodukte für Folgereaktionen bildet. Das Produkt vom präexponentiellen Faktor A (Anzahl der Stöße, unabhängig von der Energie) mit dem Exponentialfaktor beschreibt schließlich die Anzahl der Stöße deren Energie ausreichend ist, damit eine Reaktion abläuft [34]. Wie hier gezeigt, hängt der Geschwindigkeitskoeffizient einer Reaktion stark von der Temperatur ab. Dennoch weisen manche Reaktionen unter bestimmten Reaktionsbedingungen eine Druckabhängigkeit auf. Dies wird im folgenden Abschnitt erläutert.

2.1.3. Druckabhängigkeit von Geschwindigkeitskoeffizienten

Experimentelle Untersuchungen zur Bestimmung von Geschwindigkeitskoeffizienten haben gezeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von thermischen Dissoziations- und Isomerisierungsreaktionen mehrerer kleiner organischer Moleküle sowie komplexer bimolekularer Reaktionen bei einer gegebenen Temperatur druckabhängig sein kann [19]. Diese Beobachtung zeigt, dass solche Reaktionen nicht elementar sind, sondern eine komplexe Reaktionsfolge in Form von Elementarreaktionen haben [36].

Die Druckabhängigkeit der Reaktionsraten wurde erstmals von Lindemann [39] untersucht. Dieser hat ein Modell entwickelt, welches in einer einfachen Form die Interpretation der Zeitgesetz-Ordnungsänderung mit dem Druck ermöglicht [40]. Nach dem Lindemann Modell laufen Zerfallsreaktionen erster Ordnung als Ergebnis einer zweistufigen Reaktionssequenz ab. Bei diesen Prozessen wird Energie im reagierenden Molekül durch einen Stoß mit anderen Teilchen zugeführt und so ein vibrationsangeregtes Molekül erzeugt. Die aktivierte Spezies kann sich dann zu Reaktionsprodukten zersetzen oder in einer ähnlichen Weise durch eine andere Kollision deaktiviert werden [36]. Wenn A als reagierendes Molekül und M als nicht reagierender Kollisionspartner betrachtet werden, kann das Lindemann-Schema wie folgt dargestellt werden:



Nach Gleichung (2.8) ist die Geschwindigkeitsgleichungen für das angeregte Molekül A^* und das Reaktionsprodukt P gegeben durch

2.1. Grundlagen der chemischen Reaktionskinetik

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A][M] - k_2[A^*][M] - k_3[A^*] \quad (2.8)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3[A^*]$$

Mit der Annahme, dass die Konzentration des reaktiven Zwischenprodukts mit der Zeit keine signifikante Änderung zeigt bzw. sich in einem quasi-stationären Zustand befindet (Gleichung (2.9), Einzelheiten sind im Abschnitt 2.4.1 angegeben),

$$\frac{d[A^*]}{dt} \approx 0 \quad (2.9)$$

kann das Zeitgesetz vereinfacht werden. Hierbei werden zwei Extremfälle für die Reaktion in (2.7) identifiziert, nämlich Reaktionen bei sehr niedrigem und bei sehr hohem Druck. Bei niedrigem Druck wird für das Produkt P ein vereinfachtes Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung und bei höheren Drücken ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung erhalten. Bei mittleren Drücken ist die Reaktionsgeschwindigkeit unimolekularer Reaktionen weder zweiter noch erster Ordnung. Der scheinbare Geschwindigkeitskoeffizient erster Ordnung, der innerhalb dieses Druckbereichs erhalten wird, ergibt die sogenannten *fall-off-Kurven*, welche die Druckabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten für verschiedene Temperaturen beschreiben [19, 31] (siehe Abbildung 2.3).

Fall-off-Kurven können durch den Lindemann-Ansatz [34, 40, 41] berechnet werden, bei dem der hohe und niedrige Druckratenkoeffizient über die Gleichungen

$$k = k_\infty \cdot \left(\frac{P_r}{1 + P_r} \right) \cdot F \quad (2.10)$$

und

$$P_r = \frac{k_0 \cdot [M]}{k_\infty} \quad (2.11)$$

verknüpft wird, um druckabhängige Geschwindigkeitskoeffizienten zu erzeugen. Hier sind Arrhenius-Parameter sowohl für den Niederdruck- (k_0) als auch für den Hochdruckgrenzfall (k_∞) erforderlich, die ähnlich wie in Gleichung (2.6) ausgedrückt werden können. In (2.10) stellt P_r den reduzierten Druck dar. Der Wert des Faktors F hängt von der verwendeten Methode zur Bestimmung der Druckabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten ab. Für den Fall des Lindemann-Ansatz ist dieser gleich eins. Die effektive Konzentration des Stoßpartners ist durch $[M]$ gegeben, bei dem die Kollisionseffizienz von verschiedenen Molekülen berücksichtigt wird. Im Allgemeinen weisen größere Moleküle mit erregbareren Schwingungsfrequenzen größere Kollisionseffizienzfaktoren auf

2. Chemische Reaktionskinetik

[19].

Da die meisten Verbrennungsprozesse bei hohen Drücken ablaufen, während experimentelle Untersuchungen zur Reaktionskinetik häufig bei atmosphärischen Druck oder im Niederdruckbereich durchgeführt werden, ist eine genauere Behandlung von druckabhängigen Reaktionen von großer Bedeutung. Der Lindemann-Ansatz ist dabei ein vereinfachtes Modell, bei dem davon ausgegangen wird, dass die Reaktionsordnung einer komplexen Reaktion von den jeweiligen Bedingungen (z. B. Druck, Temperatur) abhängig ist. Allerdings kann das Lindemann-Modell durch die Anwendung des druck- und temperaturabhängigen Parameters F in Gleichung (2.10) präzisiert werden. Genauer lässt sich die Druckabhängigkeit unimolekularer Reaktionen mit dem F_{cent} Verfahren von Troe [41] bestimmen (siehe Abbildung 2.3). Um die *fall-off-Kurven* mittels der Troe-Parametrisierung darstellen zu können, müssen vier extra Parameter (α , T^{***} , T^{**} und T^*) definiert werden. Die Parameter werden, wie in der Gleichung (2.12) gezeigt, für die Bestimmung des F_{cent} -Werts (dieser beschreibt die Mitte des *fall-off*-Bereichs) verwendet.

$$F_{cent} = (1 - \alpha) \cdot \exp\left(-\frac{T}{T^{***}}\right) + \alpha \cdot \exp\left(-\frac{T}{T^*}\right) + \exp\left(-\frac{T^{**}}{T}\right) \quad (2.12)$$

F_{cent} wird dann für die Berechnung von Parameter F benötigt, der nun durch den komplexen Ausdruck

$$\log(F) = \log(F_{cent}) \cdot \left\{ 1 + \left[\frac{\log(P_r) + c}{n - d \cdot (\log(P_r) + c)} \right]^2 \right\}^{-1} \quad (2.13)$$

erhalten werden kann. Hierbei werden

$$\begin{aligned} c &= -0,4 - 0,67 \cdot \log(F_{cent}) \\ n &= 0,75 - 1,27 \cdot \log(F_{cent}) \\ d &= 0,14 \end{aligned} \quad (2.14)$$

definiert. In einigen Fällen wird die Druckabhängigkeit im *fall-off*-Bereich durch einen temperaturunabhängigen F_{cent} beschrieben [19]. In diesem Fall sind die Werte der Parameter T^{***} , T^{**} und T^* so definiert, dass F_{cent} nur von Parameter α abhängt und die Troe-Darstellung erhalten bleibt [19].

Abbildung 2.3 zeigt die Änderung des Geschwindigkeitskoeffizienten erster Ordnung mit dem Druck für den Zerfall von H_2O_2 in zwei OH Moleküle bei einer Temperatur von 1000 K. Aufgetragen sind die Niederdruck- und Hochdruckkoeffizienten sowie die

druckabhängigen Geschwindigkeitskoeffizienten, berechnet mit dem Lindemann-Ansatz ($F = 1$) und die Troe-Formulierung über den Druck. Beide Achsen sind logarithmisch dargestellt.

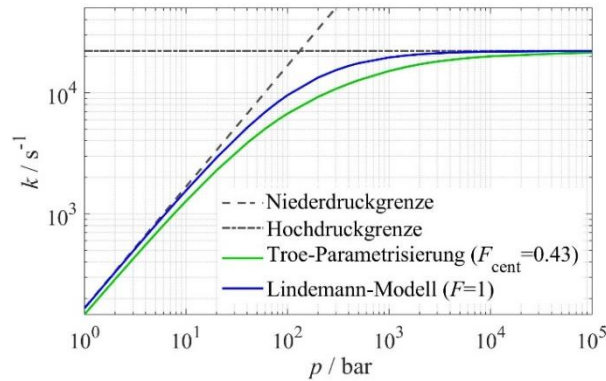


Abbildung 2.3: Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten für die Reaktion $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} = 2\text{OH} + \text{M}$ mit $\text{M} = \text{N}_2$ und $T = 1000 \text{ K}$, berechnet mit dem Lindemann-Ansatz und der Troe Formulierung. Hierbei wurden für die Simulationen die von Troe veröffentlichten Reaktionsparameter [42] verwendet. Diese sind logarithmisch dargestellt.

Abbildung 2.3 zeigt, dass bei Anwendung der beiden Lindemann-Ansätze und der Troe-Parametrisierung der berechnete Geschwindigkeitskoeffizient gegen den Niederdruckgrenzwert und den Hochdruckgrenzgeschwindigkeitskoeffizienten bei niedrigem bzw. hohem Druck konvergiert. Eine enge Annäherung an die Hochdruckgrenze erfordert jedoch sehr hohe Drücke von etwa 105 bar. Eine genauere Untersuchung von beiden Kurven weist darauf hin, dass bei den für Verbrennungsmotoren charakteristischen Betriebsbedingungen (1-60 bar) der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient mit der Niederdruckgrenze nicht gut angenähert werden kann, sodass die Druckabhängigkeit durch andere Ansätze beschrieben werden muss, um die richtige Reaktionsgeschwindigkeit berechnen zu können. In Abbildung 2.3 ist zu sehen, dass der Geschwindigkeitskoeffizient für die Niederdruckgrenze eine lineare Funktion des Drucks ist, während der Hochdruckratenkoeffizient konstant bei Druckänderung bleibt. Trotzdem liefern die Lindemann- und Troe-Gleichungen sehr unterschiedliche Geschwindigkeitskoeffizienten.

2.2. Reaktionsmechanismen

In komplexen Reaktionssystemen, wie z. B. in Verbrennungsprozessen, finden mehrere Reaktionen, die voneinander abhängig sind, gleichzeitig statt. Reaktionsmechanismen sind dann alle chemischen Schritte, die zur detaillierten Beschreibung der zeitlichen Änderung der Struktur und der Bindung der beteiligten Ausgangsstoffe während einer chemischen Umwandlung erforderlich sind [43]. In den meisten Fällen werden solche Umwandlungen durch die Produktion von Radikalen und den folgenden Kettenreaktionen ausgelöst.

2. Chemische Reaktionskinetik

Ein Reaktionsmechanismus wird als „detailliert“ bezeichnet, wenn alle notwendigen Elementarreaktionen berücksichtigt werden [44]. Reaktionsmechanismen können aus nur wenigen oder aus bis zu mehreren hundert Elementarreaktionen bestehen. Während für eine hinreichende Beschreibung der Verbrennung von Wasserstoff ca. 40 Reaktionen benötigt werden, ist diese Zahl für Kohlenwasserstoffe deutlich größer. In einigen Fällen können mehrere tausend Elementarreaktionen den Gesamtprozess beeinflussen [31]. Für einen detaillierten Reaktionsmechanismus, bestehend aus R -Reaktionen und S -Spezies ergibt sich die Bildungsrate einer Spezies i aus der Summe der Zeitgesetze (Gleichung (2.2)) aller Elementarreaktionen [31].

$$\omega_i = \left(\frac{\partial c_i}{\partial t} \right)_{chem} = \sum_{r=1}^R \left(\frac{\partial c_i}{\partial t} \right)_{chem,r} \quad (2.15)$$

2.2.1. Kettenreaktionen

Kettenreaktionen beinhalten die Produktion von Zwischenprodukten bzw. Kettenträger, die anschließend weiterreagieren, um ein anderes Zwischenprodukt zu bilden, welches auch weiterreagiert. Diese Abfolge von Kettenreaktionen setzt sich fort bis eine stabile Spezies aus zwei Kettenträgern gebildet wird und die Reaktion abbricht [32].

Kettenreaktionen treten in vielen chemischen Prozessen auf, sind aber zur Beschreibung von Verbrennungsprozessen besonders wichtig, bei denen Radikalkettenreaktionen zugrunde liegen [31]. Hierbei werden Radikale erzeugt, die als Kettenträger bezeichnet werden. Radikale sind kleine Moleküle, die ein ungepaartes Elektron besitzen und daher sehr reaktiv sind. In Reaktionsmechanismen können verschiedene Radikalkettenreaktionen identifiziert werden [44]. Diese sind anhand des Wasserstoff-Sauerstoff Mechanismus in Abbildung 2.4 dargestellt. Um eine Kettenreaktion zu starten muss zunächst ein Radikal gebildet werden. Die Reaktionen in denen reaktive Teilchen aus stabilen Molekülen gebildet werden, werden als Startreaktionen oder als Ketteneinleitungsschritt bezeichnet [34]. Das erste Radikal kann entweder aus der Reaktion zweier stabiler Spezies oder aus einer thermischen Dissoziationsreaktion gebildet werden. Diese Reaktionen sind in der Regel stark endotherm und daher verhältnismäßig langsam [36].

Das bei der Startreaktion gebildete Radikal kann durch Kettenfortpflanzung- oder Kettenverzweigungsreaktionen gemeinsam mit stabilen Spezies weiterreagieren. Ein Beispiel dieser Reaktionen ist in Abbildung 2.4 in (2) und (3-5) dargestellt. Hierbei bezeichnet der Punkt neben einer Spezies ein Radikal. Kettenfortpflanzungsschritte lassen sich durch die Bildung eines weiteren Radikals charakterisieren, während bei Kettenverzweigungsreaktionen zwei neue reaktive Reaktionsträger erzeugt werden. Kettenfortpflanzungsreaktionen spielen beim zeitlichen Ablauf der Kettenreaktionen eine wichtige Rolle, da diese

Geschwindigkeitsbestimmend sind [36]. Die Kettenverzweigungsreaktionen, auf der anderen Seite, sind besonders wichtig bei Verbrennungsprozessen, da diese zur Explosion führen. Dabei müssen Verzweigungsschritte aufgrund des Radikal-Multiplikationseffekts nicht unbedingt schnell ablaufen, sodass ihre Aktivierungsenergien höher als die der konkurrierenden Kettenfortpflanzungsreaktionen sein können [45].

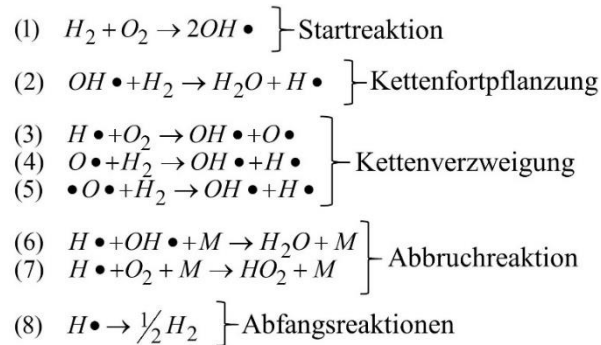


Abbildung 2.4: Reaktionen am Beispiel des Wasserstoff-Sauerstoff Mechanismus zur Identifizierung der verschiedenen Gruppen an Radikalkettenreaktionen.

Ein Kettenträger (bzw. ein Radikal) kann auch ein bereits gebildetes Produktmolekül angreifen. Obwohl die Radikalkettenreaktion in diesem Fall nicht abgebrochen wird, werden diese Art von Reaktionen „Inhibierungsschritt“ genannt, da die Konzentration des Produkts verringert wird [34]. Eine Kettenreaktion ist beendet, wenn Radikale von einer Reaktion aufgebraucht werden, ohne dass von der gleichen Reaktion mindestens ein neues produziert wird. Zu den Kettenabbruchreaktionen zählen dann die Reaktionen, bei denen reaktive Teilchen zu stabilen Spezies reagieren [31]. Hierbei können zwei Radikale miteinander oder ein Radikal mit einem stabilen Molekül reagieren, sodass sich entweder eine Spezies oder ein Radikal mit geringerer Aktivität ergibt, welches selber nicht weiter reagiert. [46]. Da Rekombinationsprozesse exotherm sind, muss die freigegebene Energie durch einen Stoß mit einem anderen gasförmigen Molekül bzw. einem Stoßpartner M abgeführt werden. Hierbei wird eine Reaktion dritter Ordnung benötigt, die im Vergleich zu den anderen Reaktionstypen in der Regel langsamer abläuft [36]. Kettenträger können auch aus dem System entfernt werden, indem sie mit den Gefäßwänden reagieren. Diese Reaktionen werden als Abfangreaktionen bezeichnet [34] und sind beispielweise in Abbildung 2.4 als (8) dargestellt.

Radikalkettenreaktionen, insbesondere Kettenfortpflanzungs- und Verzweigungsreaktionen, spielen eine entscheidende Rolle bei der Beschreibung von Verbrennungsprozessen und deren Eigenschaften. Die Bildungsgeschwindigkeit von Radikalen wird von diesen zwei Reaktionsarten bestimmt und enthält wichtige Informationen über den zeitlichen Verlauf des Systems und die Möglichkeit einer Explosion.

2.2.2. Zündprozesse

Die instationären Vorgänge, bei denen sich die Konzentrationen der Ausgangsstoffe zeitlich durch chemische Reaktionen bis zur Ausbildung einer stationär brennenden Flamme entwickeln oder bis alle Edukte in Produkte umgewandelt sind, werden als Zündungsprozesse bezeichnet. Fremdzündung und Selbstzündung sind typische Beispiele für solche Vorgänge in der Verbrennung. Bei der Fremdzündung (auch induzierte Zündung genannt) wird ein Gemisch, das von selbst nicht zünden würde, durch die Zugabe einer ausreichenden Menge an Energie (Zündquelle, z.B. Funken) zur Selbstzündung gebracht [31]. Die Selbstzündung eines Gasgemisches ist dann durch eine Beschleunigung der Reaktion verursacht, die entweder durch einen Temperaturanstieg (thermische Explosion) oder durch eine zunehmende Reaktionskette (Radikalketten Explosion) induziert wird. In beiden Fällen hängt die Wahrscheinlichkeit, dass eine Explosion stattfindet, stark von der Temperatur und dem Druck des Systems ab [47]. Bei der Selbstzündung von Kohlenwasserstoffen spielt die Bildung von Radikalen eine entscheidende Rolle, die meist durch Radikalketten Explosionen verursacht wird.

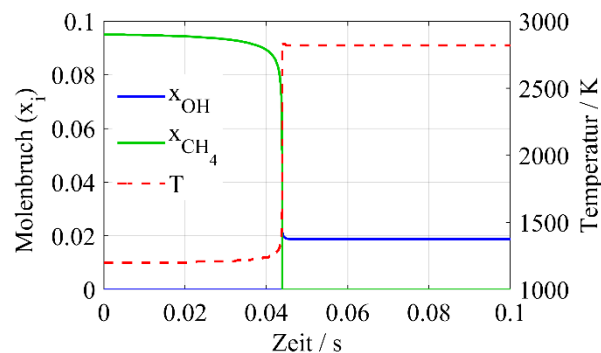


Abbildung 2.5: Zeitlicher Verlauf der Molenbrüche von OH (Hydroxyl-Radikal) und CH₄ (Methan) sowie der Reaktionstemperatur für die Simulation eines homogenen stöchiometrischen CH₄/Luft-Gemischs bei konstantem Volumen, $T = 1200$ K und $p = 1$ bar. Für die Simulationen wurde der GRI 3.0 Reaktionsmechanismus [48] verwendet.

Während bei rein thermischen Zündvorgängen ein sofortiger Temperaturanstieg zu beobachten ist, erfolgt bei der Explosion von Wasserstoff- und Kohlenwasserstoff/Luft-Gemischen eine Temperaturerhöhung. Damit findet eine Explosion erst nach einer bestimmten Induktionszeit (auch Zündverzugszeit genannt) statt, die charakteristisch für Radikalkettenexplosionen ist [31]. Dieses Zeitintervall zwischen dem Reaktionsanfang und der Zündung entspricht der Zeit, die erforderlich ist, damit die Kettenverzweigung die Zündung nachweislich steuert. Hierbei nimmt die Anzahl an Radikalen exponentiell zu, während die verbrauchte Kraftstoffmenge und damit die Temperatur nahezu konstant bleibt (siehe Abbildung 2.5). Ist die Radikalmenge schließlich groß genug, findet eine schnelle Zündung statt, sodass ein erheblicher Teil des Kraftstoffs verbraucht wird. Der beschriebene Zündprozess ist anhand der zeitlichen Verläufe von Methan, OH-Radikal und der

Temperatur des Systems für ein CH_4/Luft -Gemisch in Abbildung 2.5 dargestellt. Die Zündverzugszeit eines Kraftstoffgemischs hängt dann vom Druck, der Temperatur und der Anfangszusammensetzung ab. Hierbei hängt die Induktionszeit im hohen Maße von der Temperatur ab, sodass in den meisten Fällen höhere Temperaturen zu kürzeren Zündverzugszeiten bei gleichen Ausgangsbedingungen führen.

Bei niedrigen Temperaturen werden die Verzweigungsschritte durch die Bildung stabiler Zwischenprodukte (typischerweise Peroxide) gesteuert, die im Vergleich zu den normalen Radikalen eine relativ lange Lebensdauer haben und deren Reaktionen die Zündung hemmen können [49]. Daher weisen solche Vorgänge sehr lange Induktionsperioden auf. Eine Temperaturerhöhung in diesen Systemen wirkt nicht immer als Zündbeschleuniger, sondern kann zur Verlangsamung des Zündprozesses führen. Dieses Phänomen wurde von Semenov [50, 51] als „degenerierender Verzweigungsschritt“ (englisch: degenerate chain branching) bezeichnet. Solche Reaktionsschritte führen somit zu langsamen Zündverzugszeiten (Geschwindigkeit der Radikalbildung wird verringert) und sind die Ursache für den negativen Temperaturkoeffizient (NTC, englisch: negative temperature coefficient) sowie für den Bereich der kalten Flammen (englisch: cool flames) in Verbrennungssystemen [52]. Abbildung 2.6 zeigt die Explosionsgrenzen von verschiedenen Kraftstoffen (Methan, Ethan und Propan) in Abhängigkeit von der Gastemperatur und dem -Druck. Dabei ist zu sehen, dass der Zündvorgang stark von der Art des Kohlenwasserstoffs abhängt. Die in Abbildung 2.6 dargestellte Propankurve zeigt zwischen 500 und 700 K den Bereich der kalten Flammen, während bei Methan- und Ethankurven dieses temperaturabhängige Phänomen nicht beobachtet wird.

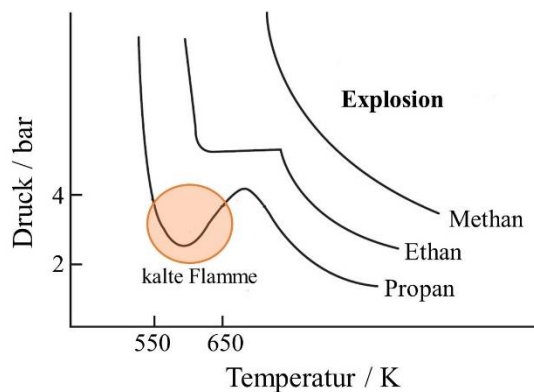


Abbildung 2.6: Allgemeine Darstellung der Zündgrenzen von stöchiometrischen Kohlenwasserstoff/Luft-Gemischen [36]. Der Bereich der kalten Flamme ist nur bei der Propankurve zu beobachten. Der Zündprozess von Alkanen hängt stark vom verwendeten Brennstoff ab [53].

Je nach Ausgangsbedingung (Druck und Temperatur) und der Art des Kraftstoffs kann auch eine Mehrfachzündung (oft Zweistufenzündung) auftreten, bei der mehrere Induktionsperioden oder Zündzeiten identifiziert werden können. Die Mehrfachzündung hängt

2. Chemische Reaktionskinetik

dabei sehr eng mit den kalten Flammen zusammen, da diese die erste Stufe der zweistufigen Zündung darstellen [54]. Hier ist in der Regel die erste Zündung (auch chemische Zeit genannt) das Zeitintervall, welches zum Aufbau des degenerierenden Verzweigungsschritts bzw. zum Erreichen der kritischen Radikalkonzentration benötigt wird. Die zweite Induktionszeit (auch thermische Zeit) bezieht sich dagegen auf die Zeit, die das System benötigt, um den Zustand der thermischen Explosion zu erreichen [36]. Eine ausführliche Beschreibung der Niedertemperaturoxidation von Kohlenwasserstoffen ist in Abschnitt 2.2.3 zu finden. Die genaue Definition der Zündverzugszeit hängt vom angewendeten Kriterium ab. Hierfür werden oft der Kraftstoffumsatz, die CO-Bildung, die OH-Bildung oder der Druckanstieg in einem Behälter mit konstantem Volumen verwendet (siehe Abbildung 2.5).

2.2.3. Oxidation von Kohlenwasserstoffen

Kohlenwasserstoffe sind eine Gruppe chemischer Verbindungen, die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen. Diese sind aufgrund der riesigen Vorkommen als fossile Brennstoffe für viele Industriesektoren, insbesondere im Bereich der Verbrennung, von großer Bedeutung [52]. Die Oxidation von Kohlenwasserstoffen ist durch Radikalkettenreaktionen charakterisiert (siehe Abschnitt 2.2.1). Hierbei werden Radikale gebildet, die durch mehrere Reaktionsschritte zur Zündung und Erzeugung stabiler Spezies führen.

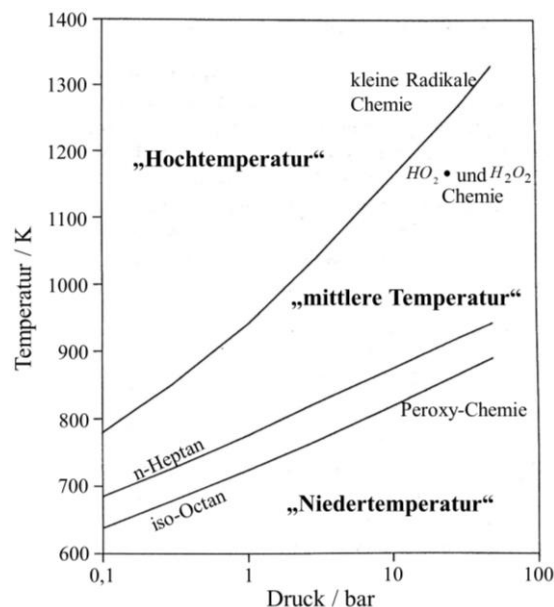


Abbildung 2.7: Bereiche der Kohlenwasserstoffoxidation definiert durch kinetische Verzweigungsprozesse. Die obere Linie stellt die Bedingungen dar, bei denen sich die Bildung von OH-Radikalen (oberhalb) und HO₂ (unterhalb) aus der Reaktion von H+O₂ ausgleicht. Die untere Linie (anwendbar für die Alkan-Oxidation) entspricht der Grenzbedingung, bei der sich die Peroxid-Chemie (unterhalb der Linie) und die Bildung von Radikalen und Alkenen aus den R+O₂-Reaktionen ausgleicht. Die Hoch-, Mittel- und Niedrigtemperaturbereiche sind weitgehend durch die Reaktionskinetik der seitlich angegebenen Spezies charakterisiert [52].

Radikalkettenreaktionen von Kohlenwasserstoffen (RH) werden durch eine Abstraktionsreaktion initiiert, bei der ein Wasserstoffatom durch ein Sauerstoffmolekül aus dem Ausgangsstoff entfernt wird und so den ersten Reaktionsträger bildet. Ein typisches Beispiel für eine Startreaktion bei der Kohlenwasserstoffoxidation ist in Reaktion (R1) gezeigt. Die bei der Startreaktion erzeugten Radikale reagieren durch Kettenfortpflanzung oder Kettenverzweigung zu weiteren Reaktionsträgern, sodass Ausgangsstoffmoleküle durch H-Abstraktionsreaktionen von anderen Radikalen (z.B. OH, H, O) angegriffen werden. Diese Reaktionen sind Fortpflanzungsschritte und spielen eine wichtige Rolle bei der Oxidation von RH Spezies.



Hierbei ist RH ein Kohlenwasserstoffmolekül und R das entsprechende Radikal nach einer H-Abstraktion.

Obwohl Initiationsreaktionen essentiell sind, wird die Zündung durch das Verhältnis zwischen Verzweigungs- und Abbruchreaktionen bestimmt. Die wichtigsten Verzweigungsreaktionen bei der Kohlenwasserstoffoxidation hängen von den Systembedingungen (z. B. Druck und Temperatur) ab. Dadurch können die geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen in drei Gruppen (hohe, mittlere und niedrige Temperaturoxidation) eingeteilt werden, die durch die Art der Reaktionen charakterisiert werden und sich sehr stark voneinander unterscheiden [52]. Die drei Oxidationsbereiche von Kohlenwasserstoffen sind in Abbildung 2.7 dargestellt und werden im Folgenden detailliert beschrieben.

Hochtemperatur

Bei hohen Temperaturen (über etwa 1100K), ist die wichtigste Verzweigungsreaktion bei der Oxidation von allen Kohlenwasserstoffen (und Wasserstoff) [52, 55]



Bei Reaktion (R2) wird ein H-Radikal verbraucht und zwei neue Radikale erzeugt, nämlich OH- und O-Radikale. Kinetische Prozesse, die zur Erhöhung der H-Konzentration führen, tragen zur Steigerung der Kettenverzweigungsrate und auch des Gesamtumsatzes bei, da die gebildeten Radikale die gesamte Kettenträgermenge erhöhen [55]. Bei Hochtemperatur-Verbrennungsmodellen spielt die Reaktion von Kohlenmonoxid (CO) mit einem Hydroxylradikal (OH) auch eine sehr wichtige Rolle zur Beschreibung der Reaktionskinetik [56, 57].

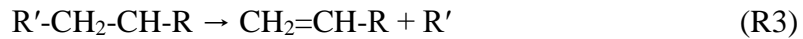


Hierbei werden weitere Wasserstoffradikale gebildet, die über Reaktion (R2) reagieren, sowie eine signifikante Menge an Wärme freisetzen [55]. Reaktion (R2.1) ist sehr en-

2. Chemische Reaktionskinetik

dothem. Aus diesem Grund steigt ihre Signifikanz mit abnehmender Temperatur (besonders im Mitteltemperaturbereich).

Das aus Reaktion (R1) entstandene Alkylradikal (R, z.B. R'-CH₂-CH-R) erfährt im Hochtemperaturbereich, insbesondere bei niedrigen O₂ Konzentrationen, eine Bildungsspaltung nach Reaktion (R3), bei der eine C-C Bindung thermisch gebrochen wird [31, 52].



Stabile und kleine Methyl- und Ethyl-Radikale aus dem ursprünglichen Kohlenwasserstoff sind hier Hauptprodukte. Solche kleinen Radikale spielen eine wichtige Rolle und sind die Basis der weiteren Oxidationschemie von Kohlenwasserstoffen. Eine C-H Bildungsspaltung des ursprünglichen Alkylradikal findet erst bei sehr viel höheren Temperaturen statt [52]. Bei niedrigeren Temperaturen und höheren Drücken verliert die Reaktion (R2) an Bedeutung und steht in Konkurrenz zur Rekombinationsreaktion (R4), bei der die H-Atome mit Sauerstoff unter Bildung von HO₂ reagieren (Abbildung 2.7).



Reaktion (R4) wird in der Regel nicht als Fortpflanzungsreaktion betrachtet, sondern als ein Abbruchschritt, da HO₂ ein deutlich weniger reaktives Radikal wie H ist. Die obere Linie in Abbildung 2.7 zeigt die Bedingungen (Temperatur und Druck), bei denen sich die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktionen (R2) und (R4) ausgleichen. Weit oberhalb dieser Linie führt die Reaktion von H mit O₂ zur Verzweigung und darunter zum Abbruch. Die Linie repräsentiert die untere Grenze der sogenannten "Hochtemperatur" – Chemie bzw. die obere Grenze der Mitteltemperaturoxidation [52].

Mittlere Temperatur

Die mittlere Temperaturoxidation wird meistens durch die Verzweigungsreaktionen von Hydroperoxy-Radikalen (HO₂) bestimmt. Reaktionen, bei denen Methylradikale (CH₃) beteiligt sind, können in diesem Regime ebenfalls eine wichtige Rolle spielen. Methyl- sowie Hydroperoxy-Radikale sind eher nicht reaktive Radikale und daher in Gasmischungen mit relativ hohen Konzentrationen vorhanden.



Das XH in Reaktion (R6) ist üblicherweise ein Oxidationszwischenprodukt mit schwächeren CH-Bindungen, wie z. B. ein Aldehyd oder ein Alken [52]. HO₂ ist bei mittleren Temperaturen ein nicht reaktives Molekül. Es reagiert meist durch Reaktion (R6) zu Wasserstoffperoxid (H₂O₂). H₂O₂ zerfällt dann nach Reaktion (R7), sodass sich zwei OH-Radikale bilden, was zu einer zunehmend schnelleren Sekundärinitiierung führt.



Obwohl Reaktionen (R5)-(R7) relativ langsam ablaufen, sodass der Oxidationsbereich eher durch thermische als durch chemische Effekte charakterisiert ist, spielt der Verzweigungsmechanismus eine wichtige Rolle für den Übergang zum Hochtemperaturbereich [52]. Die Grenze zwischen dem Mitteltemperaturbereich und der Niedertemperaturoxidation konzentriert sich auf die reversible Bildung von Peroxyradikalen (RO_2) durch Reaktion (R8) [52]. Dies ist in Abbildung 2.7 durch die unteren Linien dargestellt, die jeweils die Grenzbedingungen für zwei Alkane mit stark unterschiedlicher Selbstentzündungsneigung zeigen. Unterhalb der Grenze für einen bestimmten Kraftstoff ist die Peroxy-Chemie dominant während oberhalb der Linie die Chemie durch die Reaktionen von HO_2 und H_2O_2 bestimmt wird.



Das Gleichgewicht der Reaktion (R8) ist stark temperatur- und O_2 -Konzentrationsabhängig. Bei niedrigen Temperaturen wird die Bildung von Peroxiden dominant. Das Gleichgewicht der Reaktion (R8) wird jedoch mit ansteigender Temperatur in Richtung der Edukte (links) verschoben. Hierbei verlieren die Peroxid-Radikale und deren Reaktionen an Bedeutung, sodass die Alkylradikale mit Sauerstoff nach Reaktion (R9) Alkene und HO_2 -Radikale bilden [52].



Niedertemperatur

Bei niedrigeren Temperaturen sind, wie oben beschrieben, die Reaktionen der Peroxid-Radikale geschwindigkeitsbestimmend [58]. Alkylradikale aus langkettigen Alkanen werden bei mehreren Reaktionsschritten eines komplizierten Verzweigungsmechanismus umgewandelt, der durch mehrere Isomerisierungs- (Umlagerung eines H-Atoms innerhalb des Moleküls) und O_2 -Additionsreaktionen charakterisiert ist [52]. Abbildung 2.8 zeigt ein allgemeines Schema des Reaktionsablaufs von Alkanen im Niedertemperaturbereich. Diese entarteten Verzweigungsschritte beinhalten eine Vervielfachung der Radikalenanzahl, was unter bestimmten Bedingungen zur spontanen Selbstentzündung führen kann [16].

Der Hauptreaktionspfad von Peroxid-Radikalen bei Temperaturen zwischen 500-700 K (je nach Art des Kohlenwasserstoffs) führt zu einer internen Wasserstoffverschiebung (siehe Abbildung 2.8). Die Isomerisierungsreaktion liefert die Spezies (QOOH) als Produkt, welche eine Hydroperoxidgruppe (-OOH) und ein neues Alkylradikal enthält. QOOH kann, wie in Abbildung 2.8 gezeigt, durch Fortpflanzungsreaktionen zerfallen oder durch die Addition eines weiteren O_2 -Moleküls zur Verzweigung führen. Bei der Niedertemperaturoxidation von Alkanen dominiert der Verzweigungs-Reaktionspfad und

2. Chemische Reaktionskinetik

deshalb die Bildung der Spezies OOQOOH. Das gebildete Peroxyradikal erfährt eine ähnliche Isomerisierung wie RO₂, die über instabile Zwischenprodukte zu einem molekularen Hydroperoxid (ROOH) und einem OH-Radikal führt. ROOH kann insbesondere bei sehr niedrigen Temperaturen eine signifikante Lebensdauer haben. Die thermische Zersetzung von ROOH in zwei Radikale ist der Verzweigungsschritt des Mechanismus, kann aber auch ein degenerierender Verzweigungsschritt bei steigenden Temperaturen sein [52].

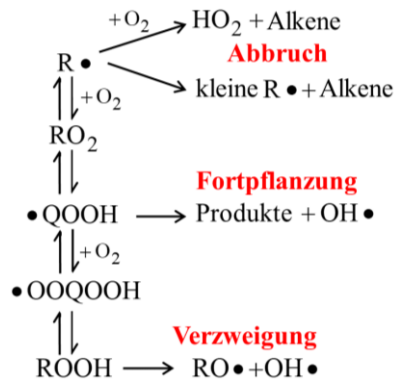


Abbildung 2.8: Vereinfachtes Schema eines typischen Reaktionsmechanismus für die Niedertemperaturoxidation von Alkanen. Bei niedrigen Temperaturen wird der Verzweigungs-Reaktionspfad von Alkylradikalen durch die Bildung von Peroxyradikalen und die Isomerisierung von Peroxy-Spezies dominiert. Mit steigender Temperatur werden die Pfade, die zum Abbruch führen bevorzugt.

Die Reversibilität der Reaktion (R8), die bei einem Temperaturanstieg zu Abbruchschritten führt (siehe Abbildung 2.8) und gleichzeitig eine Verringerung der Gesamtreaktionsrate zur Folge hat, ist Hauptgrund für das Auftreten des NTC-Verhaltens in Gasgemischen. Regime mit negativen Temperaturkoeffizienten sind eine Besonderheit der Oxidation von Kohlenwasserstoffen und eine mögliche Erklärung für Phänomene wie die Existenz der kalten Flamme bei Temperaturen, die einige hundert Grad unter der minimalen Selbstentzündungstemperatur liegen [16]. Der NTC-Bereich kennzeichnet eine Temperaturzone, in der die Reaktivität der Mischung mit steigenden Temperaturen und Drücken abnimmt. Abbildung 2.9 zeigt das NTC-Verhalten von DME/Luft Gemischen bei verschiedenen Temperaturen und Drücken.

Simulierte Zündverzugszeiten, aufgetragen gegen die Inverse der Ausgangstemperatur sind in Abbildung 2.9 dargestellt. Hier ist die Schwankung der Reaktivität von stöchiometrischen DME/Luft-Gemischen mit steigenden Temperaturen und für einen bestimmten Druck zu sehen. Zusätzlich wird deutlich, dass das Phänomen nur einen Temperaturbereich abdeckt, der mit steigendem Druck kleiner wird. Diese Zone, auch NTC-Zone genannt, ist der Bereich, in dem die zwei Reaktionspfade (die zur Bildung von Peroxiden führen und in denen weniger reaktive Produkte z.B. Alkene oder cyclische Ether gebildet werden) konkurrieren. Dadurch wird die globale Reaktionsgeschwindigkeit langsamer. Die Konkurrenz zwischen beiden Reaktionswegen ist teilweise eine Erklärung für die

Abnahme der Reaktivität von Alkanen mit steigendem Verzweigungsgrad und deren Zunahme mit der Länge der linearen Alkan-Kette [16, 52].

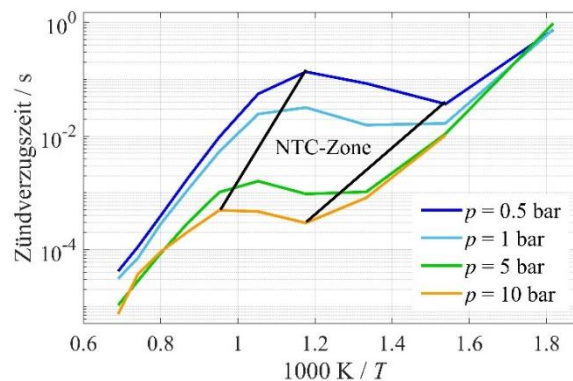


Abbildung 2.9: Darstellung des negativen Temperaturkoeffizienten (NTC)-Bereich für DME/Luft-Gemische bei verschiedenen Drücken. Aufgetragen sind simulierte Zündverzugszeiten unter Anwendung des Zhao Reaktionsmechanismus [59] gegen die Inverse der Temperatur. Der NTC-Bereich kennzeichnet eine Temperaturzone, in der die Reaktivität der Mischung mit steigenden Temperaturen abnimmt. Die Zone ist durch ihre S-förmige-Kurve charakterisiert.

2.3. Analyse von Reaktionsmechanismen

Die Reaktionsmechanismen zur Beschreibung der Oxidation von Kohlenwasserstoffen bestehen zum Teil aus mehreren tausend Elementarreaktionen und mehreren hundert chemischen Spezies. Die Reaktionsdynamik sowie die Verbindung zwischen den Spezies ist in solchen Systemen sehr komplex. Aus diesem Grund sind Methoden, die die Eigenschaften des komplexen Netzwerks von Reaktionen erkennen, beschreiben und gleichzeitig eine Analyse des Reaktionsverlaufs ermöglichen, von großer Bedeutung für die Entwicklung und Verbesserung von chemisch-kinetischen Modellen. Hierfür werden am häufigsten Sensitivitäts- und die Reaktionsflussanalyse verwendet. Sensitivitätsanalysen erlauben die Identifikation von geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritten, während durch Reaktionsflussanalysen die charakteristischen und dominanten Reaktionspfade zur Bildung bzw. zum Verbrauch einer bestimmten Spezies ermittelt werden können [60].

2.3.1. Sensitivitätsanalyse

Sensitivitätsanalysen haben das Ziel die Auswirkungen von Parameteränderungen des Systems und Anfangsbedingungen auf die Lösung des betrachteten dynamischen Systems zu bestimmen [61, 62]. Diese Auswirkungen werden durch numerische Berechnungen von Sensitivitäten (auch als Empfindlichkeitskoeffizienten bezeichnet) ermittelt, die als der Gradient der Lösung nach der Variation der Parameter definiert ist. Die Zeitgesetze der Reaktionen R eines Reaktionsmechanismus mit S beteiligten Spezies können in Form

2. Chemische Reaktionskinetik

eines gewöhnlichen Differentialgleichungssystems, wie

$$\frac{dc_i}{dt} = F_i(c_1, \dots, c_S; k_1, \dots, k_R), \quad (2.16)$$

dargestellt werden. Die Lösung einer solchen Differentialgleichung hängt sowohl von den Anfangsbedingungen sowie von den Geschwindigkeitskoeffizienten der chemischen Reaktionen R ab. Hierbei bezeichnet F_i die nichtlineare Funktion der Spezieskonzentrationen, auch chemischer Quellterm genannt.

In der Reaktionskinetik und Analyse von Reaktionsmechanismen ist die Lösung des Systems die zeitliche Änderung der Spezieskonzentrationen (c_i , abhängige Variablen), während die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion (k_r) und bei Bedarf auch Anfangsbedingungen (z.B. Druck, Temperatur) als die Parameter des Systems betrachtet werden. Hierbei sind dann die Sensitivitäten als der Gradient $E_{i,r}$ nach der Gleichung (2.17) definiert [31].

$$E_{i,r} = \frac{\partial c_i}{\partial k_r} \quad (2.17)$$

In (2.17) ist c_i die Konzentration der Spezies i zum Zeitpunkt t . Die Sensitivitäten $E_{i,r}$ bezeichnen die Abhängigkeit der Lösung c_i von den Parametern k_r . Oft werden diese auch im Form einer relativen (normierten) Sensitivität als:

$$E_{i,r}^{rel} = \frac{k_r}{c_i} \frac{\partial c_i}{\partial k_r} = \frac{\partial \ln c_i}{\partial \ln k_r} \quad (2.18)$$

berechnet. Relative Sensitivitäten sind besonders beim Entfernen von falschen numerischen Variationen der Größen c_i und k_r hilfreich [36]. Diese können als die prozentuale Änderung einer Spezieskonzentration aufgrund einer prozentualen Variation des Parameters k_r zu einem gegebenen Zeitpunkt t interpretiert werden.

In praktischen Anwendungen ist eine analytische Lösung des Systems (gegeben durch Gleichung (2.16)) und die anschließende partielle Differentiation in (2.17) nicht möglich. Aus diesem Grund werden die Sensitivitätskoeffizienten aus der partiellen Differentiation von (2.16) in Bezug auf die Parameter k_r abgeleitet [31]:

$$\frac{\partial E_{i,r}}{\partial t} = \left(\frac{\partial F_i}{\partial k_r} \right)_{c_l, k_{l \neq r}} + \sum_{n=1}^S \left\{ \left(\frac{\partial F_i}{\partial c_n} \right)_{c_{l \neq n}, k_l} E_{n,r} \right\} \quad (2.19)$$

Hierbei bedeutet das c_l hinter den Klammern, dass alle c_l konstant bleiben, und $c_{l \neq n}$, dass alle c_l außer c_n konstant gehalten werden sollen. Die gleiche Nomenklatur wurde auch für

k verwendet. Durch Gleichung (2.19) wird ein lineares Differentialgleichungssystem gebildet, das gleichzeitig mit (2.16) numerisch gelöst werden kann [60, 63, 64].

Da bei Verbrennungsprozessen die Geschwindigkeiten der Elementarreaktionen sehr unterschiedlich sind, zeigen Sensitivitätsanalysen, dass eine Veränderung des Geschwindigkeitskoeffizienten meist nur bei wenigen Reaktionen einen großen Einfluss auf die Lösung und das Verhalten des Systems hat. Solche Reaktionen werden als geschwindigkeitsbestimmend bezeichnet, deren Koeffizienten bekannt sein müssen. Andere Reaktionen sind in der Regel zu schnell und zeigen kaum einen Einfluss auf die Lösung. Dies kann bedeuten, dass sich die Spezies im partiellen Gleichgewicht oder im quasistationären Zustand befinden [31]. Ein typisches Beispiel einer Sensitivitätsanalyse bei der Verbrennung ist in Abbildung 2.10 gezeigt. Hierbei wurden die zeitlichen Sensitivitäten integriert und bezüglich der Reaktion mit der maximalen Sensitivität normiert.

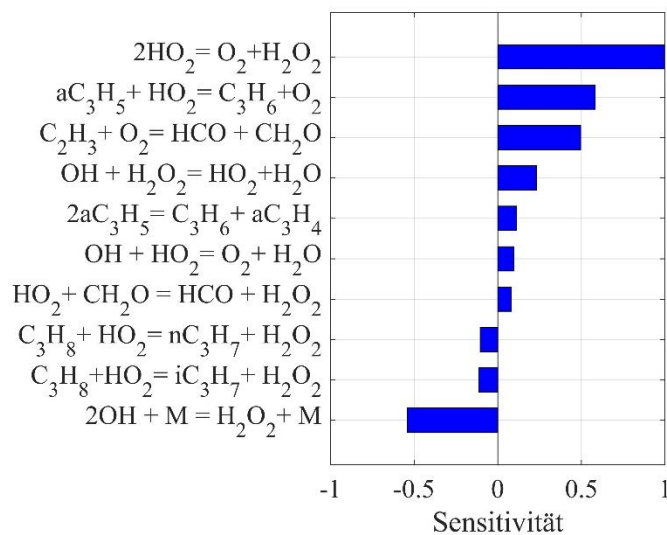


Abbildung 2.10: Sensitivitätsanalyse für die OH-Konzentration in einem zündenden Propan/Luft-Gemisch bei $p = 10$ bar, $T = 900$ K und $\phi = 2$ unter Anwendung des Propan Reaktionsmechanismus von Qin *et al.* [65]. Hierbei wurden zeitliche Sensitivitäten für eine Simulationszeit von 0,1 s integriert und bezüglich der Reaktion mit dem maximalen Empfindlichkeitskoeffizienten normiert.

Abbildung 2.10 zeigt eine Sensitivitätsanalyse für die OH-Radikalkonzentration eines Propan-Luft-Gemisches bei $p = 10$ bar, $T = 900$ K und $\phi = 2$. Hierbei ist zu sehen, dass die Rekombinationsreaktion von zwei OH-Teilchen zur Bildung von H_2O_2 die größte Sensitivität zeigt während die Reaktionen von HO_2 -Radikalen mit CH_2O und OH-Radikalen die niedrigsten Empfindlichkeitskoeffizienten für die gegebenen Bedingungen besitzen.

2.3.2. Reaktionsflussanalyse

Veränderungen der chemischen Spezies, die in der Modellierung von reaktionskinetischen Prozessen auftreten, werden in der Regel durch Reaktionspfade abgebildet. Auf diese Weise werden Reaktionsflussdiagramme generiert, die entweder zur Identifizierung der Hauptreaktionspfade innerhalb eines Mechanismus oder zur Untersuchung des Einflusses einer Spezies auf die Bildung bzw. den Verbrauch einer beliebigen Spezies verwendet werden [19].

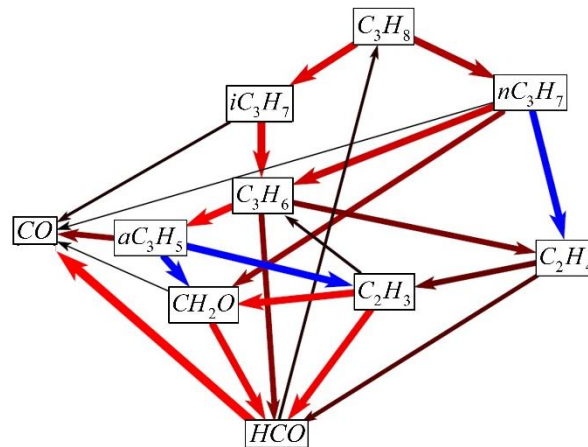


Abbildung 2.11: Lokale Reaktionsflussanalyse eines Propan-Luft-Gemisches bei $p = 10$ bar, $T = 900$ K, $\phi = 2$ und einer Reaktionszeit von 35 ms. Die Pfeilfarben sind der Wärmeerzeugungsrate zugeordnet, während die Pfeildicke der Produktionsrate entspricht.

Bei Reaktionsflussanalysen wird der Prozentsatz von Beiträgen verschiedener Reaktionen zur Bildung oder zum Verbrauch einer bestimmten chemischen Spezies bestimmt. Diese werden durch die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit $\omega_{i,r}$, mit der eine Spezies i in einer beliebigen Reaktion r zu einem bestimmten Zeitpunkt t (siehe Abschnitt 2.1.1) gebildet oder verbraucht wird, durchgeführt. Dabei wird ein normalisierter Produktionsbeitrag $C_{i,r}$ nach Gleichung (2.20) berechnet, indem die Reaktionsgeschwindigkeit einer Reaktion r auf eine bestimmte Spezies i durch die Bildungs- ω_i^+ bzw. Verbrauchsrate ω_i^- der betrachtenden Spezies für den gleichen Zeitpunkt geteilt wird. Hierbei wird zwischen integralen und lokalen Analysen unterschieden. Bei einer lokalen Reaktionsflussanalyse wird die Speziesproduktion zu einer bestimmten Zeit (bei zeitabhängigen Problemen) oder an einem bestimmten Ort (bei stetigen räumlich abhängigen Problemen) [31, 56, 66] betrachtet. Bei integrierten Analysen wird hingegen die Gesamtbildung bzw. der Gesamtverbrauch während des Verbrennungsprozesses berücksichtigt [31, 56]. In diesem Fall werden die Ergebnisse der lokalen Analyse über die gesamte Zeit bzw. Reaktionszone (je nach Problem) integriert.

$$C_{i,r} = \omega_{i,r} / \omega_i^+ \text{ bzw. } \omega_{i,r} / \omega_i^- \quad (2.20)$$

Ein Beispiel einer Reaktionsflussanalyse für Propan/Luft Gemische bei $p = 10$ bar, $T = 900$ K und $\phi = 2$ ist in Abbildung 2.11 zu sehen. Dabei steht jeder Pfeil für einen oder mehrere Reaktionsschritte. Die Reaktanten sind hierbei am Anfang der Pfeile angegeben, während die Produkte an der Pfeilspitze stehen. Die Breite der Pfeile ist proportional zur Verbrauchsrate des Propans und die Pfeilfarben sind der Wärmeerzeugungsrate zugeordnet. Die Reaktionspfade können je nach Reaktionsbedingung sehr unterschiedlich sein, da sich die dominierende Chemie sehr stark mit der Temperatur, dem Druck und der Sauerstoffkonzentration im Gemisch ändern kann (siehe Abschnitt 2.2.3).

2.4. Vereinfachung von Reaktionsmechanismen

Die Beschreibung chemisch reagierender Systeme führt in den meisten Fällen zu Reaktionsmechanismen mit über hundert chemischen Spezies, die innerhalb von mehreren hundert oder sogar tausend Elementarreaktionen reagieren. Das Zeitgesetz jeder Spezies, wie in den letzten Abschnitten gezeigt wurde, wird in Form einer Differentialgleichung angegeben. Daher führen große kinetische Modelle sehr oft zu riesigen Differentialgleichungssystemen, die anspruchsvolle Integrationssoftware und einen hohen Rechenaufwand (z. B. Arbeitsspeicher, Speicherplatz) erfordern. Die Verwendung solcher Mechanismen bei Simulationen von komplex reagierenden Systemen und Analysen von Problemen mit einer oder mehreren räumlichen Dimensionen kann deshalb sehr ineffizient und zeitaufwendig sein [67]. Die Verwendung vereinfachter Submodelle für die chemische Kinetik ist häufig erforderlich und ein Weg, die Lösung des resultierenden Gleichungssystems zu vereinfachen [19]. Die Vereinfachung eines Reaktionsmechanismus kann auf der Grundlage kinetischer Eigenschaften des chemischen Modells durchgeführt werden, ohne komplexe mathematische Reduktionsmodelle verwenden zu müssen. Die erhaltenen Lösungen sind in den meisten Fällen zwar nicht mit den Ergebnissen aus dem detaillierten Mechanismus identisch, können jedoch Verbrennungsprozesse mit einer vernünftigen / akzeptablen Genauigkeit und einer erheblich geringeren Rechenbelastung beschreiben [19]. Vereinfachte Mechanismen können auch zusätzliche Informationen liefern, die relevant für das Verständnis der Reaktionskinetik des untersuchten Systems sind [36]

Bei den traditionellen Methoden zur Vereinfachung eines Reaktionsmechanismus bei Verbrennungsprozessen werden üblicherweise die Quasistationaritäts- (QSSA; engl. „Quasi-Steady-State-Approximation“) und die partielle Gleichgewichtsannahme (PEA, engl. „Partial Equilibrium Approximation“) verwendet. Die QSSA wird meistens bei Radikalen und Zwischenspezies verwendet, deren Produktions- und Verbrauchsrate viel höher als die Gesamtbildungsgeschwindigkeit ist, sodass die zeitliche Änderung der Spezieskonzentration gleich oder nahe an Null ist. Andererseits können die partiellen Gleichgewichtsannahmen implementiert werden, wenn die Vor- und Rückwärtsraten einer Reaktion mit einer ähnlichen Geschwindigkeit ablaufen. Hierbei werden eine Reihe von

2. Chemische Reaktionskinetik

Gleichgewichten gebildet, die durch eine gleiche Anzahl von algebraischen Beziehungen zwischen den Elementarreaktionsraten ausgedrückt werden können [67]. Auf beide Methoden wird in den nächsten Abschnitten unter Anwendung eines Reaktionsmechanismus zur Bildung der Spezies C über die Reaktionen:



detailliert eingegangen. Die allgemeinen Zeitgesetze für die auftretenden Spezies sind gegeben durch die Ausdrücke:

$$\frac{\partial[A]}{\partial t} = -k_1[A] + k_2[B] \quad (2.22)$$

$$\frac{\partial[B]}{\partial t} = k_1[A] - k_2[B] - k_3[B] \quad (2.23)$$

$$\frac{\partial[C]}{\partial t} = k_3[B] \quad (2.24)$$

QSSA und PEA Methoden wurden bisher mit großem Erfolg zur Erzeugung reduzierter Reaktionsmechanismen eingesetzt. Um beide Methoden anzuwenden, wurden mehrere Algorithmen zur Lösung von Implementierungsproblemen entwickelt. Es gibt bei ihrer Anwendung jedoch nach wie vor Probleme, insbesondere wenn die Reduktion großer und komplexer Mechanismen von langkettigen Kohlenwasserstoffen in Betracht gezogen wird [67].

2.4.1. Quasistationarität

Wie bereits erwähnt, wird im Fall der Quasistationaritäts-Annahme (QSSA) [68] davon ausgegangen, dass die Nettobildungsgeschwindigkeit einer bestimmten Spezies gleich Null ist. Um die QSSA-Methode anzuwenden, müssen zuerst die Stoffe ausgewählt werden, die im quasi-stationären Zustand sind. Diese werden als Quasi-Stationäre (QSS) - Spezies bezeichnet. Die QSS-Spezies sind in der Regel hochreaktive und niedrig konzentrierte Intermediate, wie z.B. Radikale. Die Auswahl der richtigen Spezies ist einer der relevantesten Schritte sowie eine der größten Schwierigkeiten um die Methode erfolgreich zu implementieren. Im besten Fall liefert das reduzierte System dann eine sehr genaue Annäherung der realen Lösung [19].

Im Folgenden wird angenommen, dass B ein sehr reaktives und kurzlebiges Teilchen ist ($k_3 \gg k_1$ in (2.21)), sodass nur eine sehr geringe Konzentration der Spezies B im Gasgemisch auftritt. Sobald B durch die erste und sehr langsame Reaktion produziert worden

ist, wird es sehr schnell durch die folgende Reaktion zu C umgewandelt. Aufgrund der hohen Reaktivität von B, müssen dessen Bildungs- und Verbrauchsdaten ungefähr mit der gleichen Geschwindigkeit ablaufen. Aus diesem Grund kann die Quasistationaritäts-Annahme

$$k_1[A] - k_2[B] - k_3[B] \approx 0. \quad (2.25)$$

verwendet werden und die Konzentration der Spezies B nach

$$[B] = \frac{k_1}{k_2 + k_3} [A] \quad (2.26)$$

bestimmt werden. Durch Einsetzen von (2.26) lässt sich der zeitliche Verlauf von C nach

$$\frac{\partial[C]}{\partial t} = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} [A] = k' [A] \quad (2.27)$$

umformulieren. Mit

$$k' = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} \quad (2.28)$$

kann der obige Reaktionsmechanismus daher durch eine einzelne Reaktion der Form



mit dem in Gleichung (2.28) definierten Effektivgeschwindigkeitskoeffizienten k' ersetzt werden. Sollte die Konzentration von B benötigt werden, kann diese mit Gleichung (2.26) berechnet werden. Allerdings sind die Konzentrationen der QSS-Spezies in der Praxis normalerweise nicht erforderlich [19].

2.4.2. Partielle Gleichgewichte

Die partielle Gleichgewichtsannahme oder PEA [31] wird bei reversiblen Reaktionen angewendet, wenn die an schnellen Gleichgewichtsreaktionen beteiligten Spezies durch langsame Reaktionen später verbraucht werden. Nach dem Einsetzen des Gleichgewichts gleichen sich die Reaktionsgeschwindigkeiten der Vorwärts- und Rückwärtsreaktionen an, sodass die Nettoreaktionsgeschwindigkeit ungefähr Null beträgt. Die Konzentrationsverhältnisse der beteiligten Spezies können dann aus der Stöchiometrie der Reaktionsschritte und der Gleichgewichtskonstante berechnet werden [19].

Falls die Reaktionsgeschwindigkeiten der Reaktionen, die sich im partiellen Gleichgewicht befinden, viel höher sind als die Raten der anderen beteiligten Reaktionen bei denen

2. Chemische Reaktionskinetik

die Spezies verbraucht werden, können die Konzentrationen der teilnehmenden Spezies mit guter Annäherung nur durch die Gleichgewichtsreaktionen der hier betrachteten Annahme bestimmt werden. Als Beispiel wird zunächst die Gleichgewichtsreaktion



des Reaktionsmechanismus in (2.21) betrachtet. Wenn angenommen wird, dass diese Reaktion sich im partiellen Gleichgewicht befindet und die Reaktionsraten der Hin- und Rückreaktionen angeglichen werden, ergibt sich:

$$k_1[A] = k_2[B] \quad (2.30)$$

Aus (2.30) kann die algebraische Form der Konzentration der Spezies B mit

$$[B] = \frac{k_1}{k_2} [A] \quad (2.31)$$

erhalten werden. Das Konzentrationsverhältnis beider Spezies kann bei den Zeitgesetzen von anderen Spezies verwendet werden, sodass B nicht mehr in dem differentialen Gleichungssystem enthalten ist. Der zeitliche Verlauf von der Spezies C des Reaktionsmechanismus in (2.21) kann dann durch Gleichung (2.32) bestimmt werden.

$$\frac{\partial[C]}{\partial t} = \frac{k_1 k_3}{k_2} [A] \quad (2.32)$$

Die partielle Gleichgewichtsannahme wird typischerweise verwendet, wenn ein großes organisches Molekül in einer schnellen Gleichgewichtsreaktion zu einer niedrigen Konzentration und reaktiveren Form isomerisiert, die schnell durch eine langsame Reaktion verbraucht wird. Hierbei kann das System durch die Implementierung einer wenig reaktiven Spezies (die auch in höheren Konzentrationen vorliegen und daher leichter gemessen werden kann) zur Bestimmung der Geschwindigkeitsgleichung der Endprodukte vereinfacht werden [19].

2.4.3. Andere Methoden

Die PEA sowie die QSSA Methode liefern sehr ähnliche vereinfachte Modelle, deren Ergebnisse vergleichbar aber nicht unbedingt identisch sind. Die Genauigkeit einer Methode im Vergleich zu einer anderen kann nicht a priori bewertet werden. Dennoch haben beide ähnliche Probleme bei der Umsetzung, insbesondere bei der Auswahl der richtigen Spezies bzw. Reaktionen für entsprechende Annahmen [67].

Andere mathematische Methoden zur Modellreduktion sind in den letzten Jahren entwickelt worden, um die automatische Reduzierung eines Reaktionsmechanismus ohne erforderliche Vorkenntnisse des betrachtenden Systems durchführen zu können. Viele basieren auf der Existenz einer Reihe dissipativer Zeitskalen. Diese sind erheblich schneller als diejenigen, die die langfristige Entwicklung des Systems charakterisieren [69]. Dieses Merkmal (Steifheit des Systems) ist von wesentlicher Bedeutung zur Entwicklung von niedrigdimensionalen Oberflächen im Zustandsraum, auch als langsame Mannigfaltigkeit bezeichnet, zu denen alle benachbarten Trajektorien unter dem Einfluss der schnellen Zeitskalen hinzugezogen werden [70]. Bei der Mannigfaltigkeit verschwinden die schnellen Zeitskalen (Relaxationsprozesse), sodass die Lösung des Systems nur von den langsamen Zeitskalen abhängt. Das mathematische Modell, das die Entwicklung des betrachtenden Systems auf der Mannigfaltigkeit beschreibt, wird als reduziertes Modell bezeichnet [67].

Zahlreiche Ansätze zur Berechnung und Erhaltung der langsamen Mannigfaltigkeiten sind in der Vergangenheit entwickelt worden. Die meisten basieren auf viel komplexeren mathematischen Methoden als die in den vorigen Abschnitten beschriebenen. Einige von diesen (ohne Anspruch auf Genauigkeit oder Vollständigkeit) sind: Flumelet-Konzept [71, 72], Computational singular perturbation (CSP) [73], Intrinsic low-dimensional manifold (ILDM) [23, 74], Globale Quasi-Linearisierungs (GQL)-Verfahren [75], Zero Derivative Principle (ZDP) [76], Method of Invariant Manifolds (MIM), und Method of Invariant Grids (MIG) [77, 78], Reaction-Diffusion Manifold (REDIM) [79, 80]. Eine genauere Beschreibung sowie Vor- und Nachteile der verschiedenen Konzepte können bei den angegebenen Referenzen und in [67, 81] gefunden werden

3. Entwicklung eines Reaktionsmechanismus zur Beschreibung von Polygenerationsprozessen

Polygenerationsprozesse lassen sich durch ihre flexible Energiewandlung zwischen mechanischer, thermischer und chemischer Energie charakterisieren [6]. Polygenerationsysteme kombinieren Stromerzeugung und chemische Kraftstoffsynthese in einer einzigen Anlage, die sowohl als Motor für die verbrennungsbasierte Energieerzeugung sowie als Reaktor für die Produktion von energetisch und stofflich hochwertigen Chemikalien (Synthesegas, Acetylen, Ethylen, usw.) verwendet werden kann [82]. Hierbei werden relativ günstige und in großen Mengen verfügbare Brennstoffe, z.B. Erdgas oder Methan, eingesetzt. Die Herstellung dieser Chemikalien erfolgt unter brennstoffreichen Bedingungen durch partielle Oxidation des verwendeten Kraftstoffes. Diese Bedingungen sind weit entfernt von den Betriebsparametern herkömmlicher Verbrennungsprozesse und deshalb nur wenig untersucht. Um diese Prozesse erfolgreich umzusetzen, ist ein grundlegendes Verständnis der zugrundeliegenden chemischen Kinetik sowie die Entwicklung von speziellen Reaktionsmechanismen für ihre Modellierung erforderlich.

Aufgrund der geringen Verfügbarkeit an Reaktionsmechanismen in der Literatur zur Beschreibung der für die Polywandlung relevanten Reaktionsbedingungen wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neues prädiktives Reaktionsschema zur Modellierung von Polygenerationsprozessen entwickelt. Der Polygenerationsmechanismus (PolyMech) ist ein detailliertes Elementarreaktionsmodell, welches basierend auf einer hierarchischen Struktur [83] aufgebaut wurde. Die für die Entwicklung implementierte Methodologie besteht aus vier Hauptschritten: Dem Aufbau des Reaktionsmechanismus, der Analyse des Mechanismus im Hinblick auf die Sensitivität und der Reaktionspfade, der Anpassung von Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten und der Validierung des Mechanismus anhand experimenteller Daten. Diese Methodologie basiert auf einem iterativen Modell, bei dem mehrere der genannten Schritte wiederholt werden, um die Simulationsergebnisse zu verbessern. Diese Konstruktionsmethode ist ein Schwerpunkt bei der Modellentwicklung des Reaktionsmechanismus, da hierbei eine hohe Flexibilität im Hinblick auf die Ergänzung von weiteren Reaktionsverstärkern oder Spezies erreicht wird [84]. Eine

3. Entwicklung eines Reaktionsmechanismus zur Beschreibung von Polygenerationsprozessen

schematische Darstellung der Entwicklungsmethode des PolyMech ist in Abbildung 3.1 gezeigt.

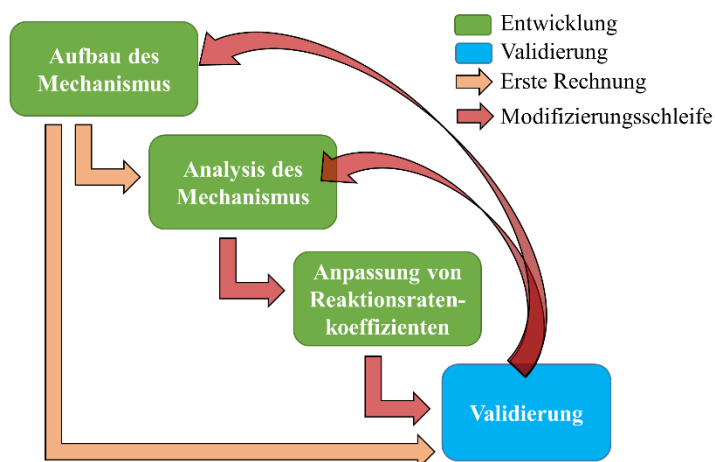


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Methodologie, implementiert für die Entwicklung des Polygenerationsmechanismus (PolyMech). Nach dem vollständigen oder teilweisen Aufbau des Mechanismus werden numerische Simulationen durchgeführt, die die Berechnung von Sensitivitäts- und Reaktionsflussanalysen beinhalten. Die so erhaltenen Ergebnisse werden mit Experimenten verglichen. Änderungen von Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten, falls benötigt, werden innerhalb der Modifizierungsschleife durchgeführt, bei der die letzten drei Schritte (Analysis, Anpassung und Validierung) nach jeder Modifikation im Mechanismus wiederholt werden, bis die Vorhersage des Mechanismus mit den experimentellen Daten übereinstimmt.

Wie in Abbildung 3.1 gezeigt, wird nach dem Aufbau des kinetischen Modells eine erste Simulation durchgeführt. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse werden mit experimentellen Daten verglichen, um die Genauigkeit der Prognosen zu überprüfen. Hierbei können Bereiche identifiziert werden, bei denen die Vorhersagen des Mechanismus verbessert werden müssen.

Eine Verbesserung der Simulationsergebnisse ist beispielsweise durch die Anpassung der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten von Schlüsselreaktionen möglich. Die Identifikation dieser relevanten Reaktionen erfolgt mittels Sensitivitäts- und Reaktionsflussanalysen bei den spezifischen Reaktionsbedingungen. Um den Einfluss der Modifikation des Reaktionsmechanismus zu überprüfen, werden neue Simulationen durchgeführt, und deren Ergebnisse erneut anhand experimenteller Daten validiert. Da eine Reaktion relevant für die Kinetik mehrerer Reaktionsbedingungen sein kann, werden die Simulationen bei mehreren Parametersätzen durchgeführt. Dieser Prozess hat eine „Schleife“ (in Abbildung 3.1 Modifizierungsschleife genannt) zur Folge, bei der die Schritte Analyse, Anpassung und Validierung nach jeder Modifikation wiederholt werden, bis eine angemessene Übereinstimmung der Simulationsergebnisse mit den Experimentellen Daten erzielt wird. Eine Modifikation des Reaktionsmechanismus ist auch durch den Einbau von zusätzlichen Spezies und Additiven möglich. Hierbei soll der Einfluss der neu eingefügten Re-

aktionen auf die ursprünglichen Vorhersagen des Mechanismus überprüft werden. In diesem Fall wird der iterative Prozess ausgehend vom ersten Punkt „Aufbau des Mechanismus“ erneut gestartet.

Die ersten drei Punkte in Abbildung 3.1, (Aufbau des Mechanismus, Analysis des Reaktionsmechanismus und Anpassung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten) werden in den folgenden Unterabschnitten dieses Kapitels detailliert beschrieben. Die Validierung des Reaktionsmechanismus wird in Kapitel 4 dieser Arbeit dargestellt.

3.1. Aufbau des Mechanismus

In verbrennungsbasierten Prozessen hängen die Eigenschaften des Systems sowie die Kinetik der chemischen Reaktionen stark von den Ausgangsbedingungen (Temperatur, Druck und Art des Kraftstoffs) aber auch von der Menge des vorhandenen Sauerstoffs im Gasgemisch bzw. von dem Äquivalenzverhältnis ab [85-87]. Das Äquivalenzverhältnis ϕ beschreibt den Quotienten zwischen der im Gasgemisch vorhandenen Menge an Brennstoff (x_{Br}) bezogen auf das Oxidationsmittel (x_{Ox} , typischerweise O_2) und das stöchiometrische Verhältnis von Brennstoff ($x_{Br,st\ddot{o}}$) und Oxidationsmittel ($x_{Ox,st\ddot{o}}$) (siehe Gleichung (3.1)).

$$\phi = \frac{x_{Br} / x_{Ox}}{x_{Br,st\ddot{o}} / x_{Ox,st\ddot{o}}} \quad (3.1)$$

Die Produkte von Verbrennungsprozessen hängen dabei auch von dem Äquivalenzverhältnis des Gasgemisches ab. So werden zwischen $0.5 < \phi < 3$ (Bedingungen für die meisten Verbrennungsprozesse) als Hauptprodukte CO , CO_2 und H_2O identifiziert sowie Arbeit, die durch die Umwandlung chemischer Energie freigesetzt wird. Die Produktion von C_2 - und C_3 -Spezies und anderen hochwertigen Chemikalien erfolgt in der Regel bei Gasgemischen mit Äquivalenzverhältnissen von $\phi \geq 6$. Bei diesen Reaktionsbedingungen wird mechanische Energie in chemische Energie umgewandelt [9, 10, 88]. Hierbei findet aufgrund der geringeren Sauerstoffkonzentration eine partielle Oxidation des Brennstoffs statt. Dennoch ist bei der Pyrolyse ($\phi \approx \infty$) kein Sauerstoff im Gemisch vorhanden, sodass der Kraftstoff durch thermochemische Zersetzungen verbraucht wird. Das verbliebene Fenster zwischen $3 < \phi < 6$ wird oft wegen der Gefahr der Rußbildung vermieden. Die Kohlenstoffpartikeln, die bei der unvollständigen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen entstehen [89], können zu Betriebsstörungen bei experimentellen Anlagen führen [90, 91].

Der Polygenerationsmechanismus wurde entwickelt, um die Kinetik von Methan als Hauptbrennstoff zu beschreiben. Aufgrund des Mangels an in der Literatur verfügbaren

3. Entwicklung eines Reaktionsmechanismus zur Beschreibung von Polygenerationsprozessen

Reaktionsmechanismen zur Beschreibung der Methanoxidation bei sehr hohen Äquivalenzverhältnissen ($\phi \geq 6$) wurde ein neues Modell erstellt, das auf bestehenden Mechanismen für die Beschreibung der normalen Verbrennung ($\phi \leq 3$) sowie der extrem brennstoffreichen Oxidation und Pyrolyse von Methan basiert (Abbildung 3.2). Diese beiden Verbrennungsbereiche weisen unterschiedliche kinetische Eigenschaften im Hinblick auf Reaktionspfade und geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen auf. Die Reaktionskinetik von Methan bei diesen Reaktionsbedingungen ist in der Literatur sehr gut dokumentiert und wurde in der Vergangenheit bereits mittels experimenteller sowie theoretischer Studien eingehend untersucht. Folglich ist eine Kombination der beiden Verbrennungsbereiche zur Beschreibung des Reaktionsbereichs, der zwischen beiden Extremen (Bereiche mit großer Sauerstoffverfügbarkeit und Bereiche, in dem kein O_2 vorhanden ist) liegt, grundsätzlich möglich.

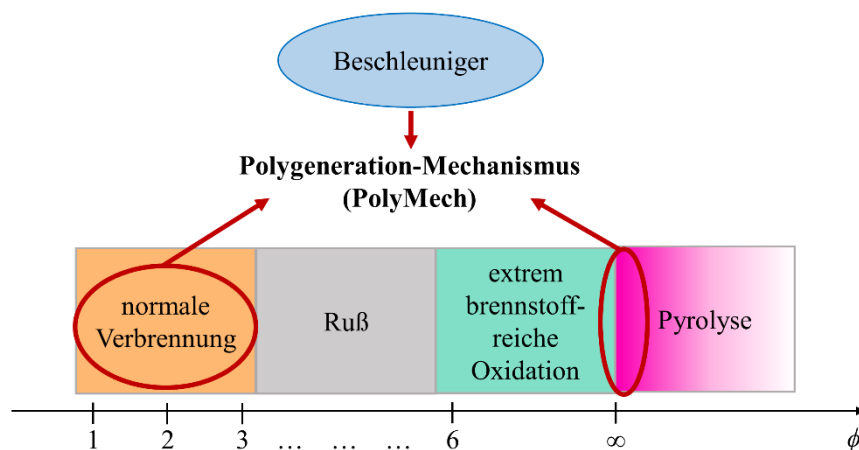


Abbildung 3.2: Aufbauschema des Polygenerationsmechanismus. Dieser ist die Kombination verschiedener Mechanismen aus der Literatur, die zur Beschreibung der normalen Verbrennung sowie der Oxidation und Pyrolyse von Methan entwickelt und validiert wurden. Sub-mechanismen von Reaktionsbeschleuniger wurden aufgrund der niedrigen Reaktivität von Methan unter brennstoffreichen Bedingungen und niedrigen Temperaturen hinzugefügt.

Aufgrund der geringeren Reaktivität von Methangemischen mit hohen Äquivalenzverhältnissen werden häufig Reaktionsbeschleuniger verwendet, um die Reaktion unter praktisch zugänglichen Drücken und Temperaturen zu starten [30, 92]. Aus diesem Grund wurden dem PolyMech zusätzlich Additiv-Submechanismen (Abbildung 3.2) hinzugefügt. Voraussetzung für die Auswahl der Zündbeschleuniger ist eine hohe Reaktivität dieser bei niedrigeren Temperaturen. Hierbei können Methanreaktionen durch die Erzeugung von Radikalen, die die Methanmoleküle angreifen können, und durch eine erhöhte Gastemperatur aufgrund von exothermen Reaktionen begünstigt werden. In diesem Zusammenhang enthält der Polygenerationsmechanismus die Submechanismen von Dimethylether (DME), Ethanol (EtOH) und Ozon (O_3).

Der resultierende Polygenerationsmechanismus besteht aus 575 Elementarreaktionen und 93 Spezies und wird im Rahmen dieser Arbeit zur Modellierung der Verbrennung und

Oxidation von Methan/Additiv-Gemischen verwendet [84, 93, 94]. Thermodynamische Eigenschaften für die meisten Spezies im Mechanismus wurden aus der Datenbank von Burcat *et al.* [95] übernommen. Die Daten für die restlichen Spezies, die nicht in dieser Liste enthalten sind (z.B. DME und relevante Intermediate der Niedertemperaturoxidation), wurden aus der Studie von Burke *et al.* [96] entnommen. Hierbei wurde die Software THERM [97] zur Abschätzung der thermodynamischen Eigenschaften der Gasphasenradikale und -moleküle verwendet. Der Polygenerationsmechanismus befindet sich im Anhang C am Ende dieser Arbeit.

Die Reaktionskinetik der verwendeten Reaktionsbeschleuniger sowie bisherige Arbeiten anderer Autoren werden im Folgenden beschrieben.

3.1.1. Methan als Hauptbrennstoff für die Studie von Polygenerationsprozessen

Methan, die kleinste Spezies in der Gruppe der Alkane ist ein farb- und geruchloses brennbares Gas, das als Hauptbestandteil von Erdgas in der Natur gefunden wird [83]. Aufgrund seiner hohen Verfügbarkeit wird es bei vielen Prozessen in der chemischen Industrie verwendet. Methan weist eine tetraedrische Molekülstruktur mit großen C-H Bindungsenergien und einigen einzigartigen Verbrennungseigenschaften auf, die sich von denen aller anderen Kohlenwasserstoffe unterscheidet (z.B. eine hohe Zündtemperatur und eine niedrige Flammgeschwindigkeit) [32, 98]. Bindungsenergietafeln mehrerer Stoffe zeigen, dass die Dissoziationsenergie der C-H Bindung in CH₄ (470 kJ/mol [99, 100]) viel höher als die primäre (ca. 410 kJ/mol), sekundäre (ca. 402 kJ/mol) und tertiäre (385 kJ/mol) C-H Bindung in langkettigen Kohlenwasserstoffen ist. Aus diesem Grund ist die Zündung von Methan/Luft-Gemischen im Vergleich zu anderen Kohlenwasserstoffgemischen schwieriger. Dies gilt vor allem bei niedrigen Temperaturen, bei denen Methan als fast nicht-reaktiv angesehen werden kann [36].

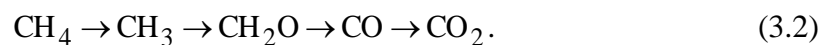
Die Reaktionskinetik von Methan ist eine der am besten untersuchten und ist daher mittlerweile sehr gut verstanden [32, 83]. Experimentelle Studien der Selbstzündung von Methan wurden von mehreren Autoren bei umfangreichen Reaktionsbedingungen durchgeführt [27, 101-103]. Messungen von Speziesverläufen für die Beschreibung der homogenen partiellen Oxidation von CH₄ wurden auch zuvor von mehreren Forschungsgruppen [25, 30, 104-106] durchgeführt. Die meisten Untersuchungen und Studien zur Methanverbrennung und -oxidation, die in der Literatur zu finden sind, haben sich auf stöchiometrische bis leicht brennstoffreiche Gemische [25-27, 107] konzentriert. Die Thermodynamik und Kinetik der Methanpyrolyse bei hohen Temperaturen wurde ebenfalls von mehreren Autoren untersucht [28, 29]. Studien der thermischen Zersetzung von Methan bei hohen Temperaturen (über 1300 K) wurden im Hinblick auf ein genaues Verständnis

3. Entwicklung eines Reaktionsmechanismus zur Beschreibung von Polygenerationsprozessen

der Reaktionskinetik bei diesen Bedingungen (ohne Sauerstoffinhalt) und einer möglichen Erhöhung des Kraftstoffumsatzes [108] oder der Ausbeute an gewünschten Produkten [109, 110] durchgeführt.

Die Reaktionsmechanismen zur Beschreibung der Methanverbrennung wurden dank der großen Verfügbarkeit an experimentellen Daten sowie den theoretischen Studien sehr schnell von 15 Elementarreaktionen und 12 Spezies auf mehrere hunderte Reaktionsschritte und die dreifache Anzahl an chemischen Spezies weiterentwickelt [111]. Diese sind in den letzten Jahren eingehend untersucht und deren Eigenschaften ausführlich diskutiert worden. Mehrere Reaktionsmechanismen zur Charakterisierung der CH₄-Oxidation sind im Laufe der Jahre vorgeschlagen worden [26, 48, 112, 113]. Obwohl diese zur Beschreibung der Kinetik der gleichen Spezies entwickelt wurden, unterscheiden sie sich voneinander in der Anzahl der Reaktionen und der Spezies sowie in ihrem Validierungsbereich (Druck, Temperatur und Äquivalenzverhältnisse).

Um die Verbrennung und Oxidation von Methan detailliert modellieren zu können, müssen mehrere Reaktionsmechanismen berücksichtigt werden, die die Oxidation von Methan (CH₄), Wasserstoff (H₂), Formaldehyd (CH₂O) und Kohlemonoxid (CO) beschreiben. Diese sind miteinander gekoppelt und laufen parallel ab. Im Allgemeinen ist der Reaktionspfad der Methanverbrennung gegeben durch:



Da CH₃-Radikale in der Regel nicht signifikant zu anderen kleineren Kohlenwasserstoffradikalen (CH₂ oder CH) zersetzt werden (auch nicht bei hohen Temperaturen), wird die Reaktionskinetik von Methan durch die Methylradikale (CH₃)- und die CH₂O-Reaktionen bestimmt [98]. Der Reaktionsweg der Methylradikale hängt dabei stark vom Äquivalenzverhältnis der Gasmische ab. Somit werden diese unter sauerstoffreichen Bedingungen schnell zu CH₂O oxidiert, während sie bei brennstoffreichen Bedingungen untereinander zu größeren Kohlenwasserstoffen reagieren (Gleichung (3.3)). Aus diesem Grund sind die Modelle zur Beschreibung der Kinetik von Ethan (C₂H₆) und Ethylen (C₂H₄) ebenfalls notwendigerweise Teil eines CH₄-Reaktionsmechanismus [98].



Der hier entwickelte Polygenerationsmechanismus ist eine Kombination aus dem Reaktionsmodell von Hidaka *et al.* [114] und dem veröffentlichten Mechanismus von Heghes [115, 116]. Das entwickelte kinetische Modell von Hidaka *et al.* [114] ist in der Lage die Pyrolyse und Oxidation von Methan bei sehr hohen Temperaturen (1350-2400 K) zu beschreiben. Diese hohen Temperaturen sind erforderlich um die Reaktion von Methan bei Gasmischen ohne Reaktionsbeschleuniger und mit geringer oder keiner Sauerstoffpräsenz zu starten. Der Hochtemperaturbereich für den der Mechanismus entwickelt wurde,

liegt weit über dem konventionellen Temperaturbereich von Arbeitsmotoren, sodass dieser nicht zur Beschreibung des CH₄-Oxidationsprozesses bei niedrigen Temperaturen geeignet ist. Andererseits wurde von Heghes [116] ein C₁-C₄ elementar Reaktionsmechanismus vorgestellt, der stöchiometrische bis leicht brennstoffreiche ($\phi < 2$) CH₄/Luft-Gemische gut vorhersagen kann, aber nicht für die Prognose von Pyrolysevorgängen gedacht ist. Die Kombination dieser beiden Reaktionsmechanismen wurde durchgeführt, indem die Pyrolyse und andere Reaktionen ohne Sauerstoffkomponenten aus dem Mechanismus von Hidaka *et al.* [114] übernommen wurden, während die Reaktionsgeschwindigkeitsparameter der Oxidationsschritte aus Heghes Reaktionsmodell [116] adaptiert worden sind. Die Zusammenstellung beider Modelle resultiert in einem neuen Reaktionsmechanismus, der zur Beschreibung der Oxidation von Methan unter extrem brennstoffreichen Bedingungen gedacht ist, ohne dass signifikante Reaktionswege nicht berücksichtigt werden. Dieser erste Schritt beim Aufbau des PolyMech wurde so durchgeführt, dass unerwünschte vervielfältigende Reaktionen und Spezies vermieden werden [84, 93].

Das resultierende kinetische Modell wurde mit den Pyrolysereaktionen und der Oxidation von Acetylen [117], Vinylacetylen [118], Propin, Allen [119, 120] sowie Benzol [121] und Reaktionsschritten zur Beschreibung der thermischen Zersetzung und Isomerisierung von C₄-Spezies [122] ergänzt, die in den vorherigen Basismechanismen nicht enthalten waren.

3.1.2. Zugabe von Reaktionsbeschleunigern

Gasgemische mit Methan als einzigen Brennstoff fangen in der Regel später an zu reagieren als Gemische in denen andere Kohlenwasserstoffe enthalten sind. Im Allgemeinen ist reines Methan ein sehr reaktionsträger Brennstoff, sodass die Reaktionen schwieriger zu starten sind als die anderen Alkane oder Kohlenwasserstoffe.

Methan reagiert mit Sauerstoff bei niedrigen Temperaturen so langsam, dass es bei diesen Bedingungen als nicht reaktiv gilt. Bei hohen Äquivalenzverhältnissen ist aufgrund des Mangels an Sauerstoff (und daher einer niedrigen Wärmefreisetzung) in der Mischung dieses Verhalten ausgeprägter. Aus diesem Grund werden häufig kleinere Mengen an Reaktionsbeschleuniger beigemischt [30, 92]. In dieser Studie wurde zu den Kraftstoffmischungen eine kleine Menge an Additiven von etwa 5 bis 10 Mol-% der Kraftstoffmenge zugegeben, um die Methanumwandlung bei niedrigen Temperaturen zu ermöglichen. Der Typ des benötigten Reaktionsverstärkers zur Beschleunigung der Methanreaktionen wurde zuerst durch eine Studie identifiziert, in der der Brennstoffumsatz bei variierenden Radikalen verglichen wurde. Zu hoch verdünnten Methan/Argon (Ar)-Gemischen wurde 1% verschiedener Radikale (H, CH₃; und O) als Ausgangsstoff hinzugefügt, um den Einfluss dieser auf den zeitlichen Verbrauch des Methans zu beobachten. Der Vergleich der drei Mischungen ist in Abbildung 3.3 dargestellt.

3. Entwicklung eines Reaktionsmechanismus zur Beschreibung von Polygenerationsprozessen

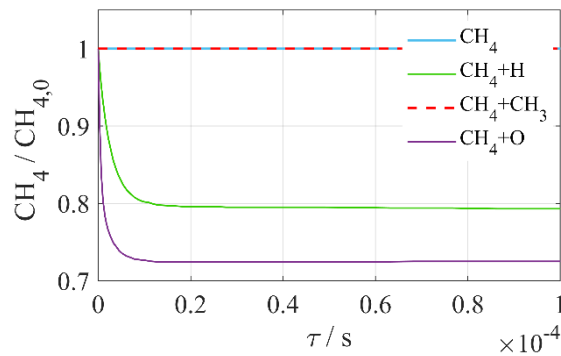


Abbildung 3.3: Einfluss von verschiedenen Radikalen (H, CH_3 und O) auf den zeitlichen Verbrauch von Methan in hoch verdünnten CH_4/Ar -Gemischen bei 1500 K und $p=1$ bar. Die Zusammensetzung des Gases besteht aus 1% Radikalen. Gas Zusammensetzung: 95% Argon, 4% CH_4 , 1% Radikal.

Abbildung 3.3 zeigt, dass im Vergleich zur anfänglichen Mischung ein Unterschied im Methanumsatz (im Vergleich zu Gasgemischen ohne Radikale) mit der Zugabe von H- und O-Atomen erreicht wird. Obwohl diese zwei Kettenträger einen Einfluss auf den Brennstoffverbrauch haben, ist eine größere Beschleunigung des Methanzerfalls nur durch die Zugabe von O-Radikalen möglich. Wie in Abbildung 3.3 zu sehen ist, haben Methyl Radikale keine beobachtbaren Effekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Mischung, während bei Gemischen mit H- und O-Radikalen ein höherer Umsatz von ca. 20% und 28% erzielt wird. Anhand dieser Studie wird deutlich, dass Additive, aus denen Radikale mit O-Atomen erzeugt werden, die geeigneten Kandidaten zur Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit sind. Aus diesem Grund wurden Dimethylether (DME), Ethanol (EtOH) und Ozon (O_3) als Reaktionsbeschleuniger ausgewählt und deren Submechanismen zum PolyMech addiert. Hierbei ist insbesondere DME eine geeignete Substanz, um die Selbstzündung von Methan zu fördern [123]. Die zum PolyMech zugesetzten Reaktionsverstärker sind im Folgenden beschrieben.

Dimethylether (DME)

DME ist mit seiner hohen Cetanzahl, der geringen Rußneigung und der guten Verfügbarkeit ein geeigneter Zündverstärker, da dieses leicht mit O_2 bei niedrigen Temperaturen reagiert. [124-127]. DME wird oft in Gasturbinen als Additiv oder als Alternative zu Erdgas eingesetzt [128, 129]. Mehrere experimentelle [124-126, 130-136] und theoretische [137-141] Studien haben die Reaktion von reinem DME bei einer Vielzahl unterschiedlicher Bedingungen untersucht.

Der Einfluss von DME auf die Zündung von CH_4/Luft -Gemischen bei Zugabe von geringen Mengen DME in das ursprüngliche Gasgemisch wurde auch von mehreren Autoren [142-144] untersucht. Der Einfluss von DME auf die Bildung von Ruß und polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH, engl. „polycyclic aromatic hydrocarbons“) bei Methan-, Ethan- und Propan-Gemischen wurde ebenfalls von Yoon *et al.* [145] untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass die Bildung von Ruß und PAH mit DME in der

Mischung deutlich abnimmt.

Der DME-Submechanismus von Zhao [59] wurde ausgewählt, um die DME-Zersetzung und -Oxidation zu beschreiben. Es wurden jedoch mehrere Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten modifiziert. Der DME-Submechanismus von Zhao [59] wurde mit anderen Reaktionen ergänzt, die in den kinetischen Modellen von Burke *et al.* [96] und Curran *et al.* [130] vorgestellt wurden und nicht im Mechanismus von Zhao berücksichtigt wurden. Die Modifikationen von Zhaos DME-Submechanismus werden im Abschnitt 3.3 erläutert.

Ethanol (EtOH)

Ethanol wird in erheblichem Umfang als Additiv oder in Ethanol/Benzin-Gemischen bei den sogenannten "sauerstoffhaltigen" oder "umformulierten" Benzinen verwendet. Diese enthalten unterschiedliche Konzentrationen an Ethanol, um die Emission von CO und nicht verbrannten Kohlenwasserstoffen zu minimieren [146]. Derzeit ist Ethanol einer der am häufigsten verwendeten sauerstoffhaltigen Kraftstoffe. Darüber hinaus hat Ethanol den Vorteil, dass es aus erneuerbaren Brennstoffen wie Biomasse hergestellt werden kann [147].

Die Chemie der Gasphasenoxidation und der Pyrolyse von Ethanol war in den letzten fünf Jahrzehnten im Fokus zahlreicher Studien. Dabei wurden experimentelle Daten aus Diffusionsflammen [148, 149], statischen Reaktoren [150, 151], Stoßwellenrohren [152, 153], Strömungsreaktoren [153, 154] und laminaren vorgemischten Flammen [155, 156] veröffentlicht. Die Modellierung der Ethanol Kinetik unter verschiedenen Reaktionsbedingungen wurde von mehreren Autoren [157-160] [152] untersucht. Hierbei wurde festgestellt, dass die Berücksichtigung der drei verschiedenen H-Atom-Abstraktionsstellen für die korrekte Prognose von Speziesverläufe äußerst wichtig ist.

Das kinetische Model von Marinov [147] ist zur Beschreibung der Ethanol Oxidation in den PolyMech eingebunden. Marinov [147] hat einen detaillierten Reaktionsmechanismus zur Prognose der Hochtemperaturoxidation von Ethanol entwickelt. Die Studie enthält die Berechnung der Verzweigungsverhältnisse von den drei möglichen H-Abstraktionsreaktionen des Ethanols mit OH-, O-, CH₃-, H- und HO₂-Radikalen als Funktion der Temperatur. Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus wurde anhand zahlreicher verfügbarer experimenteller Daten validiert [156]. Dabei wurden jedoch mehrere Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten modifiziert, die im Abschnitt 3.3 erläutert sind.

Ozon (O₃)

Unter den vielen oxidierenden chemischen Spezies ist Ozon einer der vielversprechendsten Reaktionsbeschleuniger bei der Verbrennung [161]. Die Auswirkungen auf die Oxidation von Kohlenwasserstoffen wurden bereits von mehreren Forschungsgruppen [162-

3. Entwicklung eines Reaktionsmechanismus zur Beschreibung von Polygenerationsprozessen

169] untersucht. Diese Studien haben bewiesen, dass Ozon die Reaktionsgeschwindigkeit des Gemisches aufgrund der Zersetzung von Ozon in O-Atome beschleunigt. Mohammadi *et al.* [170] haben den Einfluss von Ozon auf Erdgasgemische untersucht und kamen zu dem Schluss, dass obwohl Ozon die Oxidation von Erdgas beschleunigen kann, die Auswirkungen jedoch in der Menge begrenzt sind, d.h. bei weiterem Ozonzusatz wurde keine weitere Beschleunigung beobachtet. Ähnliche Ergebnisse wurden von Nishida und Tachibana [171] in ihren Untersuchungen von Erdgas/Luft-Gemischen beobachtet.

Der veröffentlichte Ozon-Submechanismus von Halter *et al.* [166] wurde in den PolyMech eingefügt um die Oxidation von CH₄/DME/O₃-Gemischen beschreiben zu können. Weitere Details über die Reaktionskinetik der Mischung sind in den folgenden Abschnitten erläutert.

3.2. Analyse des Reaktionsmechanismus

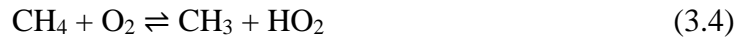
Die Analyse von Reaktionsmechanismen ist ein wichtiges Instrument um die Kinetik eines reagierenden Gemisches bei bestimmten Bedingungen wie Temperatur, Druck und Äquivalenzverhältnisse zu verstehen. Dadurch können Schlüsselreaktionen sowie Reaktionspfade chemischer Spezies identifiziert werden. Diese sind besonders wichtig um die kinetischen Unterschiede eines Gasgemischs in mehreren Verbrennungsbereichen sowie dessen Abhängigkeit von den Reaktionsparametern zu identifizieren. Hierfür werden meistens Sensitivitäts- und Reaktionsflussanalysen (siehe Abschnitt 2.3) angewendet. Die aus den Analysen erhaltenen Informationen werden nicht nur zum Verständnis der Reaktionskinetik genutzt, sondern auch zur Identifizierung von Reaktionen, deren Reaktionsgeschwindigkeiten modifiziert werden können, um eine bessere Übereinstimmung zwischen den Experimenten und Simulationen zu erzielen. Hierbei wurden die Analysen innerhalb des experimentellen Versuchsbereichs durchgeführt, bei dem der PolyMech validiert wurde. Schlüsselreaktionen und Reaktionspfade, die für die Vorhersage der in dieser Arbeit untersuchten Regime erforderlich sind, werden in den folgenden Abschnitten detailliert beschrieben.

Obwohl der Hauptfokus bei der Entwicklung des PolyMech nicht auf Gasgemischen mit Äquivalenzverhältnissen von $\phi = 1-2$ liegt, sind Analysen in diesen Bereichen von großer Bedeutung um die Methankinetik besser zu verstehen. Diese soll als Referenz für einen einfacheren Vergleich zwischen der Kinetik von den verschiedenen Verbrennungsbereichen dienen.

3.2.1. Reaktionskinetik von Methan bei $1 \leq \phi \leq 2$

Die Reaktion von CH₄ mit O₂ im konventionellen Verbrennungsbereich (Abbildung 3.2) liefert als Hauptprodukte CO, CO₂, H₂O und kann in mechanische Energie umgewandelt werden. Der wichtigste Kettenstartschritt bei Methan/Luft-Gasgemischen ohne Additive

ist



Aufgrund seiner hohen Endothermie ist die Reaktion (3.4) kein signifikanter Weg zur Radikalbildung sobald eine relativ geringe Konzentration an Radikalen vorhanden ist. Deshalb sind die relevantesten Kraftstoffverbrauch Reaktionen, die bei denen Radikale Methanmoleküle angreifen:



hierbei steht X zwar für alle Radikale, jedoch wird Methan hauptsächlich durch die Reaktionen mit OH, O, H und HO₂ Radikalen verbraucht. Die Abstraktionsraten der Radikale OH, O und H sind alle schnell, wobei die OH-Abstraktion im Allgemeinen die schnellste ist [40]. Die Abstraktionsrate von O im Vergleich zu H ist gewöhnlich etwas schneller. Diese Reihenfolge ist aber Äquivalenzverhältnisabhängig und kann sich entsprechend ändern, d. h., unter kraftstoffreichen Bedingungen ist aufgrund der größeren Wasserstoffatomkonzentration die H-Abstraktion durch H-Radikale schneller als durch O-Radikale. Reaktionsflussanalysen von stöchiometrischen Methan/Luft-Gasgemischen zeigen, dass Methan hauptsächlich durch die Reaktionen mit OH, O, H und HO₂ Radikalen verbraucht wird. Die Reaktionsflussanalyse ist in Abbildung 3.4 dargestellt.

Die Kraftstoffzersetzung ist am Anfang der Reaktion die Hauptquelle für die Bildung von Kettenträgern. Dieser Prozess ist in der Regel langsam, so dass die Radikalkonzentration sehr gering ist. Reaktionen in (3.5) wandeln CH₄-Moleküle in Methylradikale um, so dass von allen Radikalen die Konzentration von CH₃ bis zur Zündung der Mischung am stärksten ansteigt [98]. Methylradikale reagieren bevorzugt mit Sauerstoff bzw. sauerstoffhaltigen Radikalen (XO) unter Bildung von Methoxy-Radikalen (CH₃O) und Formaldehyd (CH₂O):



Der Reaktionspfad der CH₃-Radikale in Gleichung (3.6) und (3.7) wurde häufig von unterschiedlichen Autoren diskutiert und hat immer wieder zu Kontroversen geführt [172, 173]. Keine Einigung wurde bisher erzielt, da sich die veröffentlichten Geschwindigkeitskoeffizienten von Reaktion (3.7) um eine Größenordnung unterscheiden, so dass die Reaktion als vernachlässigbar [174-176] oder dominierend [173, 177, 178] bei Verbrennungstemperaturen angesehen werden kann. Im Gegensatz hierzu sind die vorgeschlagenen Geschwindigkeitskoeffizienten für die Reaktion (3.6) als gut etabliert angesehen [173, 175, 176]. Während Reaktion (3.6) aufgrund seiner hohen Endothermie und relativ

3. Entwicklung eines Reaktionsmechanismus zur Beschreibung von Polygenerationsprozessen

großen Aktivierungsenergie [179] nicht als der typische Kettenschritt bei manchen Auto- ren angesehen wird [98, 180], ist es unsicher, ob die Reaktion (3.7) bei hohen Tempera- turen die vorherrschende Reaktion ist [181]. Da bei sehr hohen Temperaturen das Gleich- gewicht von Reaktion (3.7) stark Richtung der Edukte verschoben ist, sodass die Gesam- treaktion zu Formaldehyd nicht ablaufen kann [36, 182].

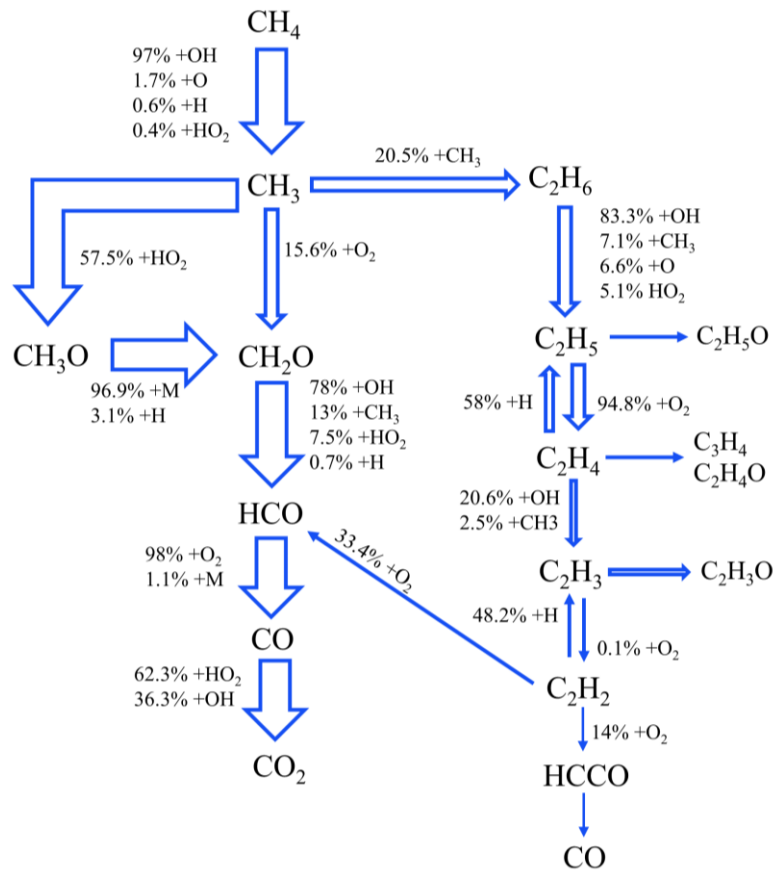


Abbildung 3.4: Integrierte Reaktionsflussanalyse von einem CH₄/Luft-Gemisch in einem homogenen Reaktor mit konstanter Temperatur ($T = 900\text{K}$) und Volumen für Äquivalenzverhältnisse von $\phi = 1$ und $p = 10$ bar. Jeder Pfeil repräsentiert eine Elementarreaktion oder eine Reihe von Reaktionen mit dem Hauptedukt am Ursprung des Pfeils und der Hauptproduktspezies an der Spitze. Zusätzliche Spezies bzw. Radikale, die Teil der Reaktionen sind werden entlang des Pfeils mit dem Prozentsatz der Verbrauchsrate der entsprechenden Reaktion gezeigt. Die Pfeildicke entspricht der Signifikanz eines bestimmten Reaktionspfads. Für die Analyse wurde der Poly-Mech [84] verwendet.

Im Allgemeinen wird die Erzeugung von Methoxy-Radikalen als Hauptreaktionsweg für Methylradikale akzeptiert [36]. Die dabei entstandenen Methoxy-Radikale zersetzen sich in erster Linie schnell durch die Zerfallsreaktion:



um Formaldehyd zu produzieren. Dieses zwei Schrittverfahren von Methylradikalen zu

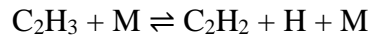
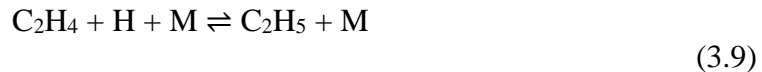
CH_2O gibt am Ende zwei sehr reaktive Radikale, nämlich H und X, wobei X normalerweise ein O- oder ein OH- Radikal ist.

Die Verbrauchsreaktionen von Methan (aufgelistet in Gleichung (3.5)) zusammen mit den Oxidationsreaktionen von CH_3 (repräsentiert in Gleichung (3.6) und (3.7)) führen zur Bildung von Radikalpools, die die Zersetzung des Kraftstoffs und die Erzeugung von Formaldehyd steuern. Diese Reaktionen sind eine der wichtigsten Fortpflanzungsreaktionen der Methanverbrennung und dominieren den größten Teil des Zündprozesses, der sich durch relativ konstante Reaktionsgeschwindigkeiten und die Ansammlung von Zwischenspezies (hauptsächlich CH_2O , H_2 , C_2H_6 und C_2H_4) aus der CH_3 -Oxidation charakterisieren lässt [98, 180].

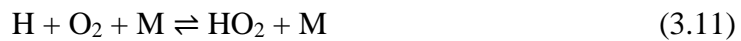
Formaldehyd ist eine relativ inerte Spezies und reagiert sehr langsam mit anderen Radikalen (meist OH, O, HO_2 und H) durch H-Abstraktionsreaktionen. Trotzdem spielen die Reaktionen von Formaldehyd eine wichtige Rolle bei der Bestimmung der Zündverzugszeit während der Methanverbrennung. Aufgrund der Kettenverzweigung und –fortpflanzung führt die CH_2O -Akkumulation in beträchtlichen Mengen schließlich zu einem starken Anstieg der Radikalkonzentrationen und deshalb zu einem schnellen Kraftstoffverbrauch, einer hohen Produktbildung und Wärmefreisetzung. Daher kann die Zeit, die bis zur signifikanten Produktion von CH_2O benötigt wird, als Maß für die Länge der Zündverzugszeit angesehen werden [98]. Wie in Abbildung 3.4 gezeigt, werden von den CH_2O -Reaktionen hauptsächlich Formyl-Radikale (HCO) gebildet. Die Oxidation und Zersetzung von HCO führt zur Bildung von Kohlenmonoxid (CO), das anschließend bei hohen Temperaturen zu CO_2 oxidiert wird. Dieser Vorgang ist relativ langsam und tritt hauptsächlich zu einem späteren Zeitpunkt während der Reaktion auf, nachdem der Brennstoff zum größten Teil verbraucht ist. Aus diesem Grund hat die Oxidationsrate von CO nur einen geringen Einfluss auf die Zündverzugszeit, ist jedoch sehr wichtig um die Flammengeschwindigkeit zu bestimmen [98].

Abbildung 3.4 zeigt, dass ca. 20% der erzeugten Methylradikale durch die Rekombinationsreaktion (3.3) zu Ethan (C_2H_6) reagieren. Warnatz [56] schätzt, dass bei Methan-Luft-Flammen unter atmosphärischem Druck für magere stöchiometrische Systeme etwa 30% der Methylradikale zu Ethan reagieren während bei brennstoffreichen Systemen dieser Prozentsatz deutlich ansteigen kann. C_2H_6 und weitere Zwischenprodukte aus Ethan oxidieren weiter bis zur Bildung von HCCO, welches dann durch verschiedene Reaktionen zu CO zersetzt wird. Andere C_2 - und C_3 -Spezies, die meist durch Oxidationsreaktionen bzw. durch Addition eines O-Atoms und nicht durch den Hauptreaktionspfad der H-Abstraktionen entstanden sind, werden zusätzlich in geringen Mengen produziert. Es ist auch wichtig zu beachten, dass die meisten H-Abstraktionsreaktionen ein starkes temperaturabhängiges Gleichgewicht haben, sodass bereits kleine Änderungen die Reaktion zur Seite der Edukte verschieben können. In Abbildung 3.4 gilt dies besonders für die folgenden Reaktionen:

3. Entwicklung eines Reaktionsmechanismus zur Beschreibung von Polygenerationsprozessen



Allgemein sind bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen die Rekombinationsreaktionen wichtig, da diese die Hauptabbruchreaktionen sind. Der Kettenabbruch im Nieder-temperaturbereich erfolgt hauptsächlich durch die Rückreaktion von (3.3) während bei höheren Temperaturen die Rolle dieser Reaktion aufgrund der Zersetzung von C_2H_6 abnimmt. Die wichtigsten Abbruchreaktionen bei der Verbrennung von Methan sind jedoch die Rückreaktion von Reaktion (3.10) und die Bildung von Hydroperoxyl-Radikalen aus der Reaktion von einem H-Atom mit Sauerstoffmolekülen (Reaktion (3.11)) [98].



3.2.2. Partielle Oxidation von Methan bei $\phi \geq 6$

Die Hauptreaktionswege, auf denen der Brennstoff umgewandelt wird, hängen stark von den Reaktionsbedingungen ab. So wird Methan bei stöchiometrischen Bedingungen zum großen Teil direkt oxidiert (siehe Abbildung 3.4) während bei brennstoffreichen Gasgemischen die gebildeten Methylradikale hauptsächlich zu Ethan rekombiniert werden [31]. Diese Rekombinationsreaktion ist der Hauptreaktionsweg für den Verbrauch von CH_3 -Radikalen bei Gemischen mit hohen Äquivalenzverhältnissen und ist daher zur Beschreibung der Kinetik bei diesen Reaktionsbedingungen von großer Bedeutung [52].

Die Kinetik von Methangemischen bei brennstoffreichen Bedingungen erfolgt im Wesentlichen mittels zweier paralleler Kraftstoffoxidationspfade: Die Oxidation von CH_3 und die Oxidation von C_2H_6 [98]. Das Verhältnis zwischen diesen zwei Oxidationspfaden sowie die Reaktionskanäle bei denen Ethan in andere Intermediäre und Produkte umgewandelt wird, können je nach Äquivalenzverhältnis der Mischung sehr unterschiedlich sein. Reaktionsflussanalysen für CH_4 /Luft-Gasgemische bei Äquivalenzverhältnissen von $\phi = 6$ und 15 sind in Abbildung 3.5 und Abbildung 3.6 dargestellt. Hierbei wurden für die Berechnungen die gleichen (Druck $p = 10$ bar und Temperatur $T = 1500$ K konstant) Ausgangsbedingungen verwendet. In beiden Fällen stellen die Pfeile eine Elementarreaktion oder eine Reihe von Reaktionen mit dem Hauptedukt am Anfang des Pfeils und dem Hauptprodukt an der Pfeilspitze dar. Zusätzliche Spezies bzw. Radikale, die als Edukt an den Reaktionen teilnehmen, sind entlang der Länge des Pfeils mit der entsprechenden Verbrauchsrate gezeigt. Die Pfeildicke entspricht der Signifikanz des Reaktionspfads. Die Hauptreaktionspfade bei $\phi = 1$ sind blau dargestellt, während diese für brennstoffreiche Gemische rot sind. Die bei $\phi = 15$ neu dazu kommenden Reaktionswege, welche bei $\phi = 6$ lediglich eine untergeordnete Rolle spielen, sind in Abbildung 3.6 grün

gefärbt. Da die Analysen in Abbildung 3.5 und Abbildung 3.6 ohne den Zusatz von Additiven durchgeführt wurden, müsste die Ausgangstemperatur für die Simulationen erhöht werden, um einen hinreichend hohen Methanverbrauch zu erzielen. Trotzdem, liegt der Brennstoffverbrauch in beiden Fällen bei ca. 65% der Ausgangsmenge.

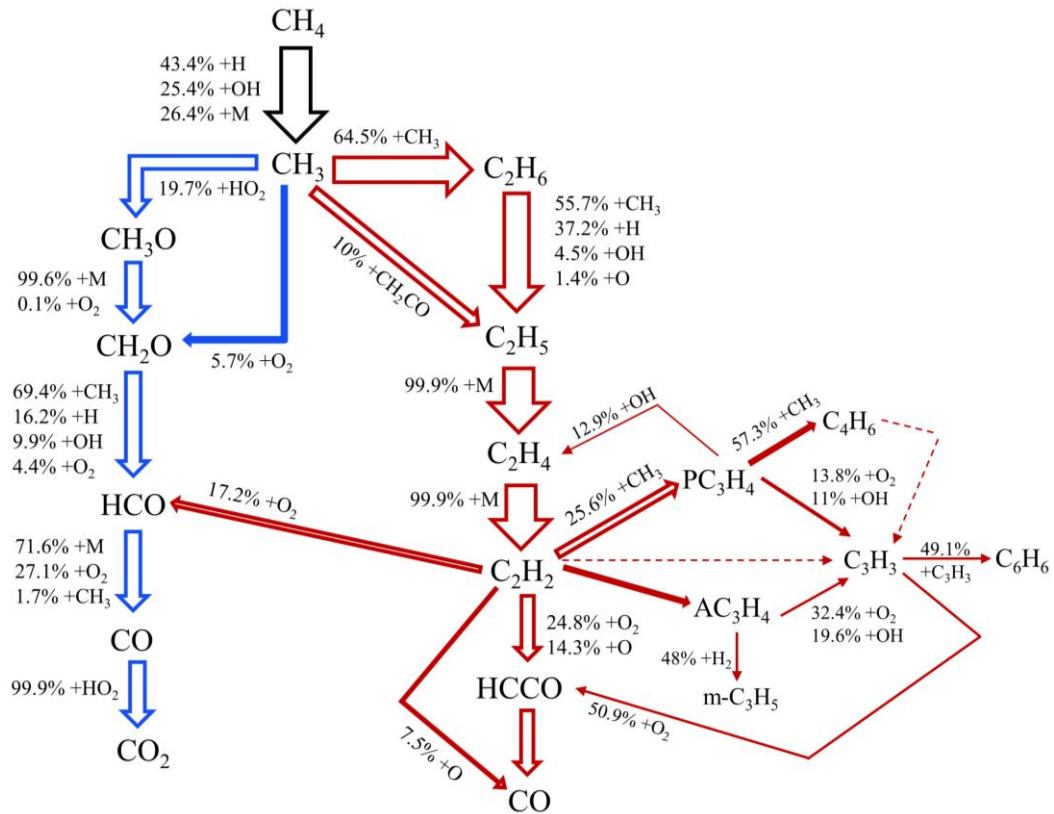


Abbildung 3.5: Integrale Reaktionsflussanalyse von einem CH_4 /Luft-Gemisch, gerechnet für einen homogenen Reaktor bei konstanter Temperatur ($T = 1500 \text{ K}$) und Volumen für Äquivalenzverhältnisse von $\phi = 6$ und $p = 10 \text{ bar}$. Die wichtigsten Reaktionspfade für das gleiche Gemisch bei $\phi = 1$ sind blau dargestellt, während die für brennstoffreichen Bedingungen relevante Reaktionspfade rot sind. Für die Simulationen wurde der PolyMech [84] verwendet.

Abbildung 3.5 und Abbildung 3.6 zeigen, dass bei brennstoffreichen Gemischen das Methan meist durch die H-Abstraktionsreaktion von H-Atomen und nicht durch OH-Radikale (wie bei stöchiometrischen Bedingungen) verbraucht wird. Die Verbrauchsdaten zeigen eine deutliche Abnahme der Relevanz von Reaktionen mit OH-Radikalen als Verbrauchsweg für Methan mit steigenden Äquivalenzverhältnissen (von ca. 97% bei $\phi = 1$ zu 26% und 17% bei jeweils $\phi = 6$ und 10). Andererseits gewinnen andere Reaktionen an Bedeutung, die im normalen Verbrennungsbereich unwichtig sind. Dies ist bei der thermischen Zersetzung von Methan der Fall, welche aufgrund der hohen Temperaturen begünstigt wird.

3. Entwicklung eines Reaktionsmechanismus zur Beschreibung von Polygenerationsprozessen

Die aus Methan gebildeten Methylradikale reagieren meistens durch Rekombinationsreaktionen. Abbildung 3.5 zeigt, dass bei $\phi = 6$ ungefähr 65% der gebildeten CH_3 -Moleküle zu Ethan reagieren, während der direkte Oxidationsweg durch die Bildung von Formaldehyd und HCO nur 20% der gesamten Verbrauchsrate darstellt. Dieses Verhältnis ändert sich drastisch mit zunehmendem Äquivalenzverhältnis, sodass bei $\phi = 15$ (Abbildung 3.6) der Reaktionskanal zur Bildung von C_2H_6 auf 95% der Methylverbrauchsrate ansteigt, während die direkte Oxidation mit nur etwa 3% der Verbrauchsrate jetzt ein kleinerer Nebenreaktionsweg ist.

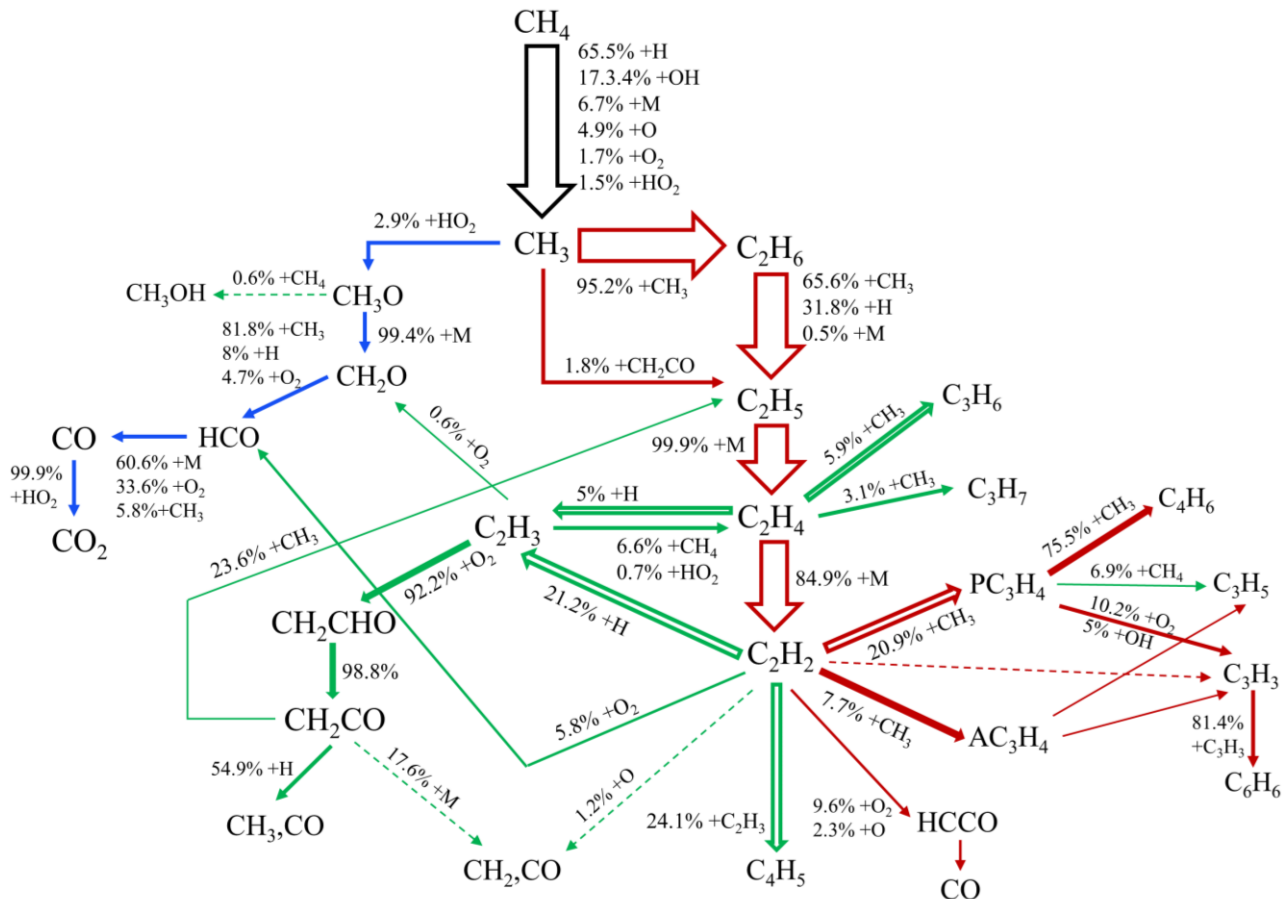


Abbildung 3.6: Reaktionsflussanalyse von einem CH_4/Luft -Gemisch in einem homogenen Reaktor mit konstanter Temperatur ($T = 1500 \text{ K}$) und Volumen für Äquivalenzverhältnisse von $\phi = 15$ und $p = 10 \text{ bar}$. Die wichtigsten Reaktionspfade für das gleiche Gemisch bei $\phi = 1$ sind blau dargestellt, während die für brennstoffreichen Bedingungen relevante Reaktionspfade rot sind. Die neu dazu kommenden Reaktionspfade bei $\phi = 15$ (bei $\phi = 6$ nicht vorhanden) sind grün gefärbt.

Die Reaktionskinetik von Ethan und Propan (bezeichnet als RH in (3.12) und (3.13)) in einem System mit bereits entstandenem Radikalpool, wird hauptsächlich durch die Kettenfortpflanzungsreaktion



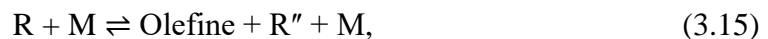
bestimmt. Wie bei Methan in Reaktion (3.5) stellt X ein beliebiges Radikal dar. Bei Systemen mit genug Sauerstoff enthaltenden Radikalen ist X meist ein OH-Radikal, während bei extrem brennstoffreichen Bedingungen die Reaktionen mit H und CH₃ die höchsten Verbrauchsrate haben. Bei relativ hoher Verbrennungstemperatur kann eine thermische Zersetzung nach Reaktion (3.13) stattfinden, in der eine CH-Bindungen aufgebrochen wird, und aufgrund des Initiierungsschritts ein H-Atom gebildet wird.



Bei langkettigen Kohlenwasserstoffen (z.B. Propan, Butan) wird jedoch das Aufbrechen einer CC-Bindung nach Reaktion (3.14) bevorzugt, da diese deutlich schwächer als eine CH-Bindung ist [36]. Hierbei werden zwei Radikale gebildet, die weiter zur Olefinen reagieren. Im Fall von Propan ist R ein Ethylradikal und R' ein CH₃-Teilchen.



Die gebildeten Ethyl- und Propyl-Radikale (C₂H₅ und C₃H₇, R in den Reaktionen (3.12)-(3.14)) zerfallen weiter nach



Hierbei ist R'' ein H-Atom oder ein anderer Kohlenwasserstoffrest, falls R ein Radikal aus Propan oder aus anderen langkettigen Alkanen ist. Das Ethylradikal reagiert somit zu Ethen (C₂H₄) und einem H-Atom. Hingegen können aus Propyl-Radikalen, je nach Position des Radikals im Molekül durch Reaktion (3.15) ein Ethen und ein Methyl (im Fall von n-Propyl) oder Propen und ein H-Atom (im Fall von i-Propyl) erzeugt werden. Reaktion (3.15) ist allerdings nicht der einzige Weg Ethen aus Ethyl-Radikalen zu bilden. H-Abstraktionsreaktionen (besonders von O₂, siehe Reaktion (3.16)) können mit Reaktion (3.15) konkurrieren, wenn genug Sauerstoff in der Mischung vorhanden ist.



Die Reaktionsordnung von Reaktion (3.13) und (3.15) hängt im Fall von Ethan stark mit der Temperatur und dem Druck des Systems ab. Sie liegt bei den typischen Verbrennungsbedingungen meist im *fall-off*-Bereich. Bei Propan, Butan oder anderen langkettigen Paraffinen ist der Kollisionspartner M in Reaktion (3.13) nicht erforderlich. Die Reaktion dieser Spezies erfolgt bei den meisten Bedingungen durch thermische Zersetzungsreaktionen, die einer Kinetik erster Ordnung folgen. Radikale aus Propan und größeren Alkanen zerfallen sehr schnell durch Reaktion (3.15) zu kleineren Molekülen mit einem effektiven Zeitgesetz erster Ordnung. Konkurrenzreaktionen, wie (3.16), finden bei diesen Radikalen selten statt, und müssen daher nicht unbedingt berücksichtigt werden [36].

Ethen zersetzt sich bei $\phi = 6$ vollständig unter Bildung von Acetylen durch

3. Entwicklung eines Reaktionsmechanismus zur Beschreibung von Polygenerationsprozessen



Reaktion (3.17) ist ein Hauptinitiierungsschritt bei der Reaktionskinetik von Ethylen [179, 183]. Jedoch ist diese bei $\phi = 15$ nicht der einzige Reaktionskanal über den C_2H_4 verbraucht wird. Kleinere Reaktionswege einschließlich Additionsreaktionen mit Methylradikalen zur Bildung von Propen (C_3H_6) und C_3H_7 Radikalen sowie Abstraktionsreaktionen durch H-Atome, um Vinylradikale zu erzeugen, gewinnen mit steigenden Äquivalenzverhältnissen an Bedeutung.

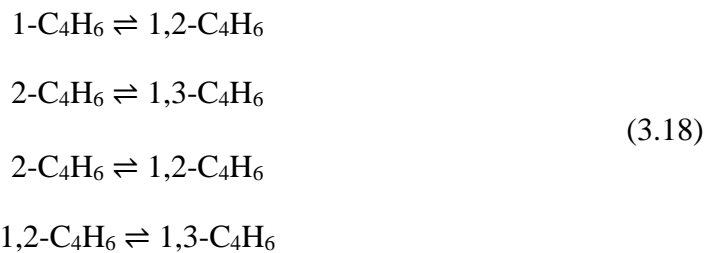
Vinylradikale, wie in Abbildung 3.6 gezeigt, oxidieren weiter durch Addition eines O-Atoms unter Bildung von Keten (CH_2CO), das primär zu CH_3 - und Formyl-Radikalen und in geringerem Maße zu Methylen (CH_2) und CO fragmentiert. C_3H_7 -Radikale zersetzen sich nach der Reaktion (3.15). Hierbei wird bei der Spaltung eine Bindung bevorzugt, wodurch ein Olefin gebildet werden kann ohne ein Wasserstoffatom verschieben zu müssen [36]. So bildet sich aus dem Isopropyl-Radikal ($\text{CH}_3\text{-CH}\cdot\text{-CH}_3$) Propen und ein H-Atom, während aus dem n-Propyl Radikal ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\cdot$) Ethen und ein Methylradikal erzeugt wird. Da eine CC-Einfachbindung schwächer als eine CH-Bindung ist, wird die CC-Bindung zur Spaltung bevorzugt. Aus diesem Grund wird bei der Oxidation von Propan wesentlich mehr Ethen als Propen als Zwischenprodukt [184] erzeugt. Propen reagiert weiter durch Oxidationsreaktionen zu C_2H_5 und HCO Radikalen [185].

Acetylen entsteht hauptsächlich durch die thermische Zersetzung von Ethylen (Reaktion (3.17)). Abbildung 3.5 zeigt, dass C_2H_2 -Moleküle durch zwei Hauptreaktionspfade reagieren: Mit Sauerstoff bzw. sauerstoffhaltigen Radikalen unter Bildung von HCO und HCCO, die später zu Kohlenmonoxid zerfallen. Alternativ wird C_3H_4 als Propadien oder Propin (AC_3H_4 und PC_3H_4 in Abbildung 3.5 und Abbildung 3.6) durch Additionsreaktionen mit CH_3 -Radikalen erzeugt. Abbildung 3.6 zeigt dagegen ein im Vergleich zu $\phi = 6$ deutlich komplizierteres Reaktionsnetzwerk für den Abbau von Acetylen. Bei $\phi = 15$ gibt es mehrere Reaktionspfade ausgehend von C_2H_2 , die hohe Verbrauchsrate haben: Die Bildung von C_2H_3 durch Anlagerung eines H-Atoms, die Produktion von C_4H_5 aus der Reaktion mit C_2H_3 , und die Bildung von Propyl und Propadien auf die gleiche Weise wie bei $\phi = 6$. Andere Nebenpfade umfassen die Bildung von HCCO, HCO und die direkte Zersetzung zu CH_2 und CO. Alle drei Reaktionskanäle laufen durch oxidative Reaktionen mit O_2 oder O-Radikalen ab.

Bei Propin und Propadien (bzw. Allen) finden hauptsächlich zwei Arten von Reaktionen statt: Eine H-Abstraktion zur Bildung von C_3H_3 oder eine Zersetzung zu C_2H_2 und CH_3 . Die letzte Reaktion ist eine Gesamtreaktion die über C_3H_5 als intermediäre Spezies abläuft. In der Literatur wird die CH-Spaltung zur Bildung von C_3H_3 als dominierender Reaktionspfad beschrieben [186, 187]. Die Addition eines Wasserstoffatoms zu den C_3H_4 -Spezies führt zur Produktion von drei C_3H_5 -Isomeren, die aus der Bindung von H-Atomen an die verschiedenen Kohlenstoffatome in Allen und Propin resultieren. Von den

drei möglichen Isomeren ist $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\cdot$ das stabilere Radikal, und wird daher bevorzugt gebildet [120]. Das Allylradikal sowie die anderen zwei C_3H_5 -Radikale zerfallen dann zu CH_3 und C_2H_2 [188]. Jedoch ist in Abbildung 3.5 und Abbildung 3.6 zu sehen, dass ein großen Teil von Propin (PC_3H_4) durch die Reaktion mit Methylradikalen zu C_4H_6 umwandelt. Diese Reaktion entspricht der Rückreaktion des Zerfalls von C_4H_6 , dessen Gleichgewicht möglicherweise wegen der hohen Konzentration an CH_3 -Teilchen in Richtung Edukte verschoben wurde. Bei dieser Rückreaktion wird ein Butin gebildet, dessen dreifach Bindung sich entweder am ersten (1- C_4H_6) oder zweiten Kohlenstoffatom (2- C_4H_6) befindet. Dabei ist die Bildungswahrscheinlichkeit von 2- C_4H_6 um das zehnfache größer als die Wahrscheinlichkeit, dass 1- C_4H_6 entsteht [120, 122]. Beide Isomere isomerisieren sehr schnell durch

(3.18) unter Bildung von 1,3- C_4H_6 bevor eine Zersetzung stattfinden kann [120]. Dieses wird zuletzt über drei Kanäle verbraucht: (i) direkte unimolekulare Zersetzung der C_4H_6 -Isomere; (ii) H-Atom-Addition an C_4H_6 -Isomere und anschließende Zersetzung der Produkte (iii) Abstraktion des H-Atoms von den C_4H_6 -Isomeren durch H, CH_3 und C_2H_3 und anschließende Zersetzung der C_4H_5 -Isomere [122].



Die gebildeten C_3H_3 -Radikale aus Allen oder Propin haben die gleichen thermochemischen Eigenschaften, da die Allenyl- und Propargylradikale Resonanzstrukturen sind [120]. Daher werden beide Isomere im PolyMech gleich behandelt. Wobei in den meisten Fällen C_3H_3 als Propynyl (bzw. Propargyl) vorliegt. Eine der wichtigsten Reaktionen von Propargyl-Radikalen ist dessen Rekombination, die entweder zu 1,3,5-Hexatrien (lineares C_6H_6) oder zu Benzol führt.



Studien von verschiedenen Autoren [120, 189] haben jedoch gezeigt, dass die Benzolkonzentration um 3 bis 4 Größenordnungen höher als die des linearen C_6H_6 ist, sodass nur die Bildung von Benzol im PolyMech berücksichtigt wird. Reaktion (3.19) ist der Hauptreaktionsweg zu Aromaten in aliphatischen Flammen [117, 190]. Geringe Mengen an Benzol können ebenfalls aus der Reaktion (3.20) gebildet werden [117].



Benzol ist eine sehr stabile Spezies, die als Rußvorläufer gilt [191]. Es reagiert jedoch

3. Entwicklung eines Reaktionsmechanismus zur Beschreibung von Polygenerationsprozessen

thermisch bei sehr hohen Temperaturen (über 1550K) oder durch eine H-Abstraktionsreaktion unter Bildung von Phenylradikalen [191]. Die so gebildeten Phenylradikale reagieren weiter mit Sauerstoff oder kleinen Kohlenwasserstoffen, um neue, stabilere Spezies zu bilden. Die Erzeugung von Toluol aus Benzol findet durch Substitutionsreaktionen statt, bei denen ein H-Atom durch ein Methylradikal ersetzt wird. Wie in Abbildung 3.7 gezeigt, wurde die Bildung von Toluol als Hauptreaktionsweg von Benzol für Methan/Additive Gemische bei $\phi = 10$ identifiziert, während die Produktion von Phenylradikalen nur ein geringer Anteil des reagierenden Benzols ist. Phenylradikale reagieren hier hauptsächlich mit Acetylen.

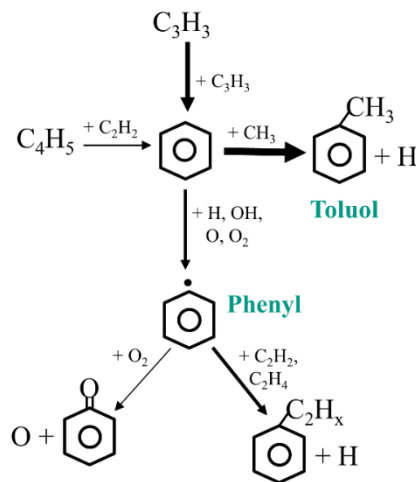


Abbildung 3.7: Reaktionsschema von und aus Benzol, das im PolyMech berücksichtigt ist. Die Pfeildicke entspricht den Ergebnissen einer Reaktionsflussanalyse, die für ein Methan/Additiv Gemisch bei $\phi = 10$, $p = 30$ und $T = 1300$ K durchgeführt wurde.

Ein vollständiger Ruß-Submechanismus ist im PolyMech nicht enthalten, da nur kleine Mengen von Benzol unter den in dieser Arbeit berücksichtigten Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur und Äquivalenzverhältnis) produziert werden. Dennoch wurde ein kleiner Benzol-Submechanismus zum PolyMech hinzugefügt, bei dem die Bildung von Toluol sowie die Erzeugung von Phenylradikalen und deren weiteren Reaktionen berücksichtigt werden, da diese Reaktionen wichtig im Hinblick auf die Vorhersage von C_2 -Spezies sind. Die Konzentrationen von Benzol, Toluol und Phenylradikalen dienen auch als Warnung vor einer möglichen Ruß Entstehung bei bestimmten Reaktionsbedingungen. Folglich können diese Reaktionen bei Optimierungsprozessen verwendet werden, welche das Ziel haben die Bildung von hochwertigen Produkten zu erhöhen oder den Methanverbrauch zu minimieren.

3.2.3. Oxidation von Methan/Additive-Gemische bei extrem kraftstoffreichen Bedingungen

Um extrem brennstoffreiche Methangemische bei motorischen Betriebsbedingungen verwenden zu können, ist die Zugabe kleiner Mengen an Additiven zu dem ursprünglichen

Kraftstoffgemisch notwendig. In diesem Fall wurde hauptsächlich DME und Ethanol als Reaktionsverstärker für Methan ausgewählt, da diese vorteilhafte Eigenschaften im Hinblick auf die Oxidation und Selbstzündung von Methan zeigen (siehe Abschnitt 3.1.2). Mischungen mit geringen Mengen an Ozon (in der Größenordnung von ppm) als Additive wurden ebenfalls berücksichtigt. Der Einfluss von den genannten Reaktionsverstärkern wird in den folgenden Abschnitten analysiert.

CH₄/ Dimethylether

Bei niedrigen Temperaturen spielt der DME-Submechanismus, insbesondere für die genaue Vorhersage der anfänglichen Reaktionsschritte, eine wichtige Rolle zur Beschreibung der Reaktionskinetik der Brennstoffmischung. Mehrere Autoren haben die Reaktionswege von DME bei unterschiedlichen Bedingungen untersucht [130, 137]. Ein allgemeines Reaktionsschema von DME ist in Abbildung 3.8 dargestellt.

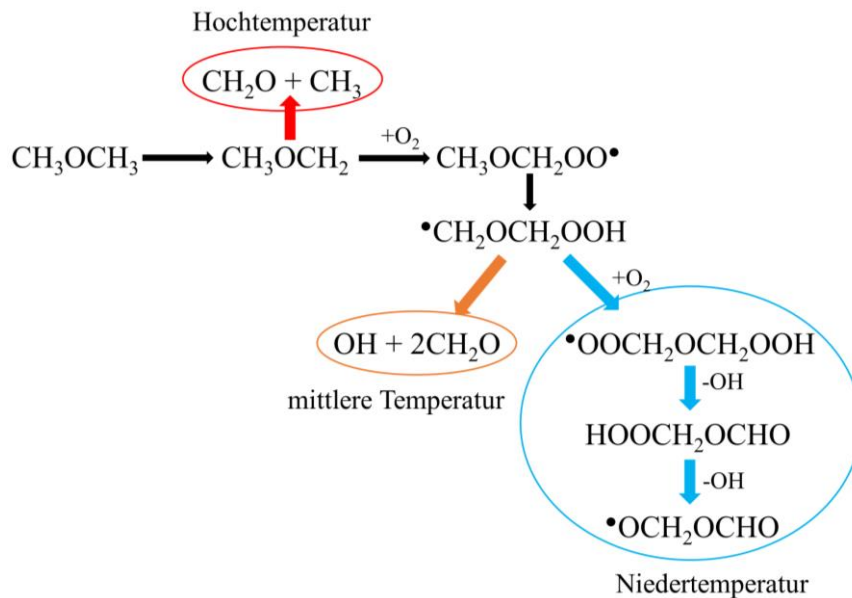


Abbildung 3.8: Allgemeines Reaktionsschema von Dimethylether (DME). Die roten, orangenen und blauen Pfeile entsprechen jeweils dem Reaktionspfad bei sehr hohen, mittleren und niedrigen Temperaturen.

Abbildung 3.8 zeigt, dass im Niedertemperaturbereich ($< 700\text{K}$) der Reaktionsweg von DME durch Kettenverzweigungsschritte und H-Verschiebungsreaktionen dominiert wird. Dieser Reaktionspfad findet normalerweise am Anfang des Reaktionsprozesses statt und definiert die erste Stufe der Zündung des Gasgemischs [192]. Diese erfolgt aufgrund der Anwesenheit von DME in den Gemischen, da Methan kein zwei Zündstufen Phänomen unter den hier untersuchten Bedingungen aufweist (siehe Abschnitt 2.2.2). Der Niedertemperaturoxidationsmechanismus von DME spielt eine entscheidende Rolle zur Erhöhung der Reaktivität der Mischung, insbesondere aufgrund des NTC-Bereich von DME, da zahlreichen OH-Radikale durch die Verzweigungsreaktionen erzeugt werden

3. Entwicklung eines Reaktionsmechanismus zur Beschreibung von Polygenerationsprozessen

[192]. Zwischenprodukte, die aus dem Reaktionsweg entstanden sind, reagieren über Zersetzungsreaktionen weiter bis stabile Produkte wie Formaldehyd (CH_2O) und Ameisensäure (HCOOH) gebildet werden.

Mit zunehmender Temperatur gewinnt die direkte Zersetzung von $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OOH}$ unter Bildung von OH und zwei CH_2O -Molekülen an Bedeutung, wie in Abbildung 3.8 gezeigt ist. CH_3OCH_2 Radikale aus der ersten H-Abstraktion von DME reagieren nur durch thermische Zersetzung bei extrem hohen Temperaturen [130]. Die Reaktionskinetik von Ether ist im Allgemeinen sehr ähnlich zu der von Alkanen bei niedrigen Temperaturen [16] (siehe Abbildung 2.8). Jedoch mit der Besonderheit, dass bei Ethern die H-Verschiebungen an C-Atomen in β -Position des Sauerstoffatoms zur Bildung eines Alkoholmoleküls und eines Alkylradikals führen [193]. Diese Beobachtung wurde auch in anderen Studien von DME [125, 130] und langkettigen Ethern [194, 195] bestätigt.

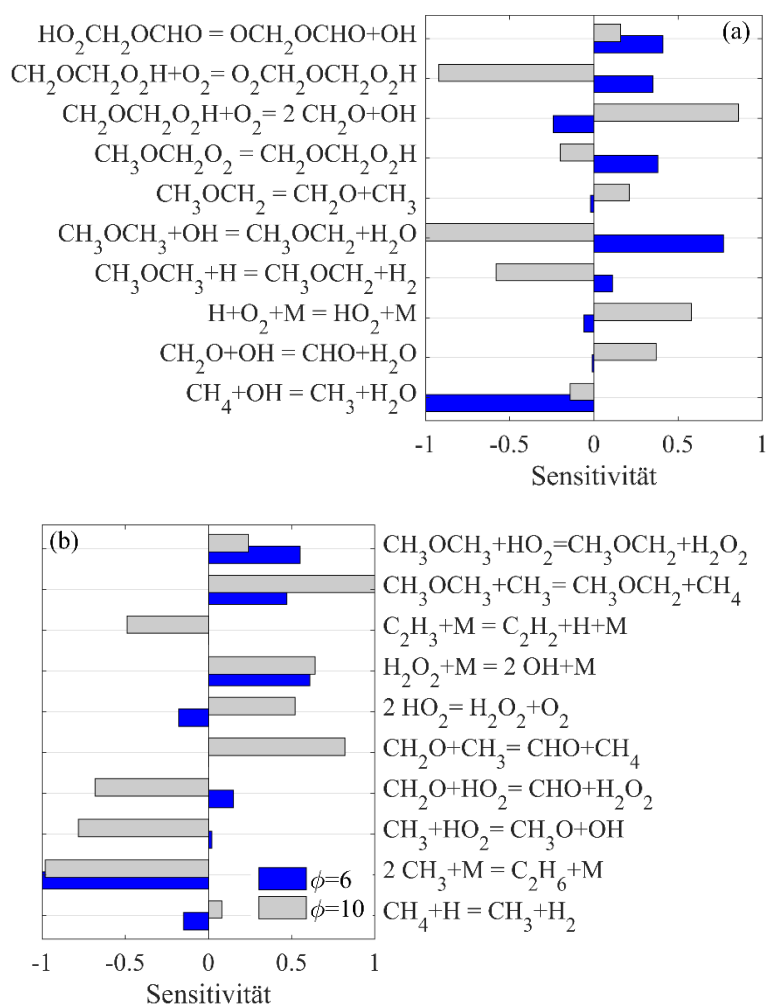


Abbildung 3.9: Nieder- und Hochtemperatur Sensitivitätsanalyse an OH für CH_4/DME -Gemische bei $p = 10 \text{ bar}$ und Äquivalenzverhältnissen von $\phi = 6$ (blaue Balken) und 10 (graue Balken). (a) Bei niedriger Temperatur ($T = 700 \text{ K}$) und (b) Bei hoher Temperatur ($T = 950 \text{ K}$).

Sensitivitätsanalysen wurden zur Identifizierung der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritte des Gasgemischs bei unterschiedlichen Äquivalenzverhältnissen und Temperaturen durchgeführt (Abbildung 3.9). Hierbei wurden die zeitlichen Sensitivitäten integriert und bezüglich der Reaktion mit der maximalen Sensitivität normiert. Alle Berechnungen wurden für eine Simulationszeit von 100 ms durchgeführt.

Abbildung 3.9 zeigt die Sensibilitätsanalyse für die OH-Konzentration in Methan/DME-Gemischen bei Äquivalenzverhältnissen von $\phi = 6$ und 10, jeweils bei hohen (900K) und niedrigen (700K) Temperaturen. Abbildung 3.9a zeigt, dass bei niedrigen Temperaturen die Reaktionen aus der DME-Zersetzung und den anschließenden Kettenverzweigungsreaktionen der DME-Zwischenprodukte die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte sind. Dies bestätigt die Signifikanz des DME-Submechanismus zur Beschreibung der Kinetik der ersten Reaktionsschritte und daher auch zur Vorhersage der ersten Stufe der Zündung. Bei niedrigen Temperaturen und einem Äquivalenzverhältnis von $\phi = 6$ (Abbildung 3.9a) ist die H-Abstraktion von DME durch OH die am stärksten inhibierende Reaktion, während die Reaktion von Methan mit OH-Radikalen die am stärksten fördernde Reaktion ist. Die Bedeutung der Sensibilität der Reaktionen aus dem DME-Submechanismus steigt mit zunehmendem Äquivalenzverhältnis. Dies liegt möglicherweise am Sauerstoffmangel und der verringerten Temperaturen in den Gemischen während des Oxidationsprozess. Abbildung 3.9b zeigt hingegen die Sensitivitätsanalyse an OH bei hohen Anfangstemperaturen. Hierbei wird deutlich, dass die Empfindlichkeit von H-Abstraktionsreaktionen aus CH_4 und DME durch H, CH_3 und HO_2 im Vergleich zu den Ergebnissen in Abbildung 3.9a merklich angestiegen ist. Bei der hohen Temperatur ist die Methylrekombination zu C_2H_6 die am stärksten inhibierende Reaktion für beide Äquivalenzverhältnisse, während die H-Abstraktion von DME sowie Reaktionen, die die Dissoziation von H_2O_2 und die Bildung von CHO (aus der Reaktion von CH_2O mit CH_3) umfassen, die am stärksten fördernden Reaktionen sind. Darüber hinaus ist eine Erhöhung der Empfindlichkeit von Reaktionen mit H_2O_2 - und HO_2 -Radikalen mit steigender Temperatur zu erkennen.

CH₄ / Ethanol

Die OH-Gruppe in Alkoholen macht die Alkoholverbrennungsschemie zu einer interessanten Variante des analogen Paraffinkohlenwasserstoffs. Bei dem anfänglichen Angriff auf Alkohole können zwei grundlegende Reaktionswege stattfinden: Eine Abspaltung der OH-Gruppe, so dass ein Alkylradikal auch als Produkt erzeugt wird oder eine H-Abstraktion des Alkohols. Hierbei wird eine intermediär sauerstoffhaltige Spezies, typischerweise ein Aldehyd, gebildet [36]. Da CC- und CH-Bindungen schwächer als die C-OH-Bindung sind, verliert Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) im Gegensatz zu Methanol die OH-Gruppe in einem Initiierungsschritt nicht, sondern reagiert hauptsächlich mit anderen Radikalen X (z.B. OH, H, CH_3 , HO_2 , O) durch die H-Abstraktionsreaktion

3. Entwicklung eines Reaktionsmechanismus zur Beschreibung von Polygenerationsprozessen



unter Bildung eines $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ Radikal. Der Verbrauch von Ethanol wird zum größten Teil durch die Reaktion mit OH-Radikalen dominiert. Reaktionen mit H-Atomen, Methylradikalen und anderer Kettenträger spielen, besonders bei steigenden Äquivalenzverhältnissen, eine wichtige Rolle für den Verbrauch von Ethanol. Obwohl Reaktion (3.21) der Hauptverbrauchsschritt des Ethanols ist, sind die Initiierungsschritte der Ethanol-Oxidation von der Zerfallsreaktion in (3.22) dominiert, in der ein Methyl- und ein Hydroxymethylradikal (CH_2OH) produziert wird.



Ethanol enthält drei unterschiedlich gebundene Wasserstoffatome, die zur Bildung von drei unterschiedlichen $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ -Radikalen führen. Die Position des Radikals ist von großer Bedeutung, um die Reaktionspfade sowie Zwischenprodukte bestimmen zu können. Als Zwischenprodukt wird hauptsächlich Acetaldehyd (CH_3CHO) oder Ethen gebildet [196, 197]. Eine Variation der relativen Konzentration an intermediären Spezies ist von der vorhandenen Menge an Sauerstoff bzw. dem Äquivalenzverhältnis des Gasgemischs abhängig, sodass bei mageren ($\phi < 1$) Gemischen das Verhältnis von Acetaldehyd zu Ethen erhöht wird [36]. Abbildung 3.10 zeigt ein allgemeines Reaktionsschema von Ethanol. Hier sind die drei möglichen abstrahierten H-Atome (Hp, Hs und Hx) mit ihren entsprechenden Bindungsenergien sowie die Hauptzwischenprodukte der drei Radikale angegeben.

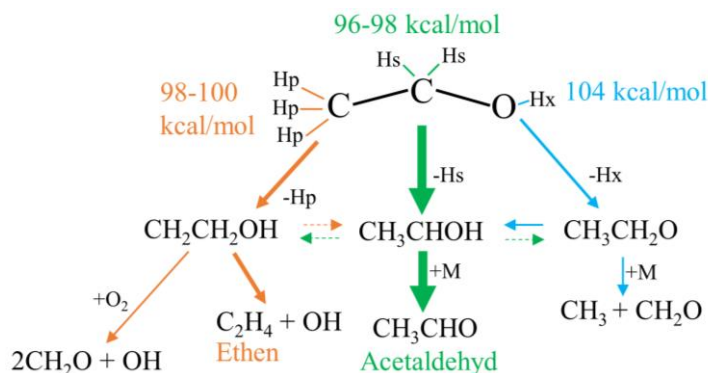


Abbildung 3.10: Reaktionsschema von Ethanol. Die Bindungsenergien der unterschiedlichen H-Atome (Hp, Hs und Hx) sind gekennzeichnet. Die Reaktionspfade sind je nach gebildetem $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ -Radikal in unterschiedlichen Farben dargestellt: Orange für die Hp-Abstraktion, grün für die Hs-Abstraktion und blau für die Hx-Abstraktion. Die Pfeildicke entspricht dabei der relativen Signifikanz eines bestimmten Reaktionspfades.

Abbildung 3.10 zeigt, dass von den drei unterschiedlichen H-Atomen in Ethanol die CHs-Bindung aufgrund ihrer niedrigeren Bindungsenergie am häufigsten aufgebrochen wird. Daher ist CH_3CHOH das am häufigsten gebildete $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ -Radikal. Es reagiert schnell mit

3.2. Analysis des Reaktionsmechanismus

kleinen Radikalen zu Acetaldehyd über eine zweite H-Abstraktion. H-Atome am äußersten Kohlenstoffatom des Ethanols (H_p in Abbildung 3.10) weisen niedrigere Bildungsenergien im Vergleich zu dem am OH gebundenen H_x-Atom auf. Deshalb ist die Konzentration von CH₂CH₂OH in der Regel höher als die von CH₃CH₂O. Trotzdem kann die Erzeugung von CH₃CH₂O mit der von CH₃CHOH bei hohen Reaktionstemperaturen konkurrieren. CH₃CH₂O ist aufgrund seiner starken OH-Bindung meist das am wenigsten produzierte Radikal von den C₂H₅O-Spezies. Dieses macht normalerweise nur 10 bis 25% der gesamten gebildeten C₂H₅O-Moleküle aus [147]. Isomerisierungsreaktionen zwischen den C₂H₅O-Radikalen finden selten statt. Obwohl diese Reaktionen nur ein neben Reaktionskanal der entsprechenden Radikale sind, dürfen sie nicht vernachlässigt werden.

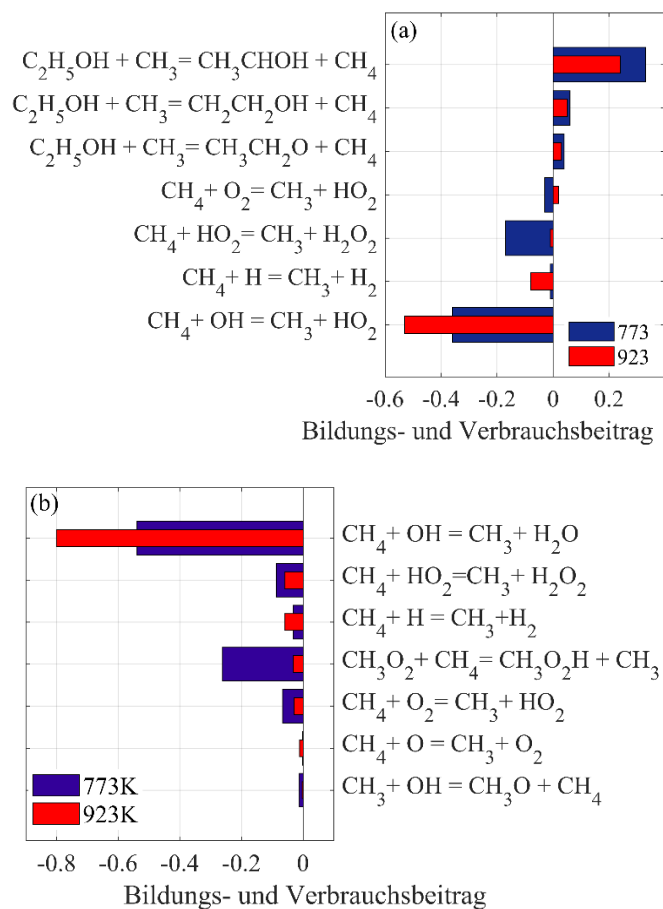


Abbildung 3.11: Anteile verschiedener Reaktionen an der Bildung und dem Verbrauch von Methan für brennstoffreiche (a) CH₄/C₂H₅OH- und (b) CH₄/DME-Gemische bei $p = 6$ bar und $\phi = 20$. Die Brennstoffmischungen bestehen in beiden Fällen aus 95% Mol Methan und 5% Mol Additiv. Analysen wurden für beide Mischungen jeweils für $T = 773$ K (blaue Balken) und $T = 923$ K (rote Balken) durchgeführt

CH₂CH₂OH zerfällt in der Regel schnell zu Ethylen und OH-Radikalen. Bei niedrigen Temperaturen (und genug zur Verfügung stehendem O₂ in der Mischung) kann CH₂CH₂OH auch oxidiert werden. Dadurch werden zwei Formaldehyd-Moleküle und ein

3. Entwicklung eines Reaktionsmechanismus zur Beschreibung von Polygenerationsprozessen

OH Radikal produziert. Je nach Reaktionstemperatur kann $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ zu CH_3 und Formaldehyd zerfallen oder durch eine H-Verschiebung zu CH_3CHOH umgewandelt werden.

Reaktionsflussanalysen (Anteil verschiedener Reaktionen an der Bildung und dem Verbrauch) aus Strömungsreaktorsimulationen für Methan bei $\text{CH}_4/\text{Ethanol}$ - und CH_4/DME -Gemischen, welche bei gleichen Anfangsbedingungen (Äquivalenzverhältnis von $\phi = 20$, $p = 6$ bar, $T = 773$ und 923K) durchgeführt wurden, sind in Abbildung 3.11 dargestellt. Abbildung 3.11a zeigt, dass Methan bei $\text{CH}_4/\text{Ethanol}$ -Gemischen hauptsächlich durch die Reaktion mit OH-Radikalen verbraucht wird. Kleinere Beiträge zum Methanverbrauch liefern auch Reaktionen mit H- und HO_2 -Teilchen, während die H-Abstraktion durch Sauerstoff ihre Reaktionsrichtung mit der Temperatur wechselt (bei $T = 773$ wird Methan verbraucht, jedoch bei 923K gebildet). Es ist zusätzlich zu beobachten, dass Methan in einigen Reaktionen wieder gebildet wird. Vor allem ist hierbei die Reaktion von Ethanol mit Methylradikalen zu nennen. Im Vergleich zu Abbildung 3.11a verlieren die H-Abstraktionsreaktionen durch H und HO_2 bei CH_4/DME -Gemischen an Bedeutung (Abbildung 3.11b), während die Reaktion mit OH-Radikalen die Methanverbrauchsrate dominiert. In diesem Fall wird Methan nicht wieder gebildet. Dennoch zeigt sich, dass die Reaktion mit Methylperoxid und CH_3O (welches in Abbildung 3.11a als nicht wichtig angegeben ist) eine relevante Rolle für den Methankonsum spielen. Dabei ist wichtig anzumerken, dass in Abbildung 3.11 der Methanumsatz bei ca. 5-10% für die höhere Temperatur liegt.

CH_4 / O_3

Gasgemische mit Ozon als Additiv unterscheiden sich von dem vorherigen $\text{CH}_4/\text{Additiv}$ Mischungen, indem eine geringe Sauerstoffmenge (in der Größenordnung von ppm) durch Ozon (O_3) ersetzt wird. Der Sauerstoff wird so ersetzt, dass sich die ursprüngliche Menge an O-Atomen in der Mischung nicht verändert, d.h. es wurde kein Sauerstoff zum Gemisch hinzugefügt um das Äquivalenzverhältnis konstant zu halten. Obwohl nur kleine Mengen an Ozon in die Brennstoffmischung hinzugefügt werden, erweist sich dieses als ein sehr wirksamer Zündverstärker mit dem Vorteil, dass die $\text{CH}_4/\text{Additiv}$ -Verhältnisse um Größenordnungen niedriger sind als die benötigte Menge anderer Additive um einen vergleichbaren Effekt zu erzielen [168]. Jedoch verschwindet Ozon sehr schnell in der ersten Reaktionsphase, sodass dieses im Gegensatz zu DME und Ethanol keine direkte Wirkung auf das Kettenreaktionssystem hat.

Ozon zerfällt nach den folgenden Reaktionen rasch bei niedrigen Temperaturen unter Bildung von O_2 und O-Atomen:



Die früh produzierten Sauerstoffatome aus Ozon reagieren mit den Brennstoffmolekülen durch H-Abstraktionsreaktionen. Aus diesen Reaktionen entsteht ein OH- und ein Alkyl-Radikal, die wieder den Brennstoff angreifen können und den Fortschritt der Kettenreaktionen fördern. So führt der frühe Zerfall von Ozon zu einer vorzeitigen Oxidation des Brennstoffs und dadurch zur Beschleunigung der gesamten Reaktionsgeschwindigkeit [169]. Aufgrund der schnellen Zersetzung von Ozon hat dieses einen kurzfristigen Effekt auf die Oxidation trägerer Spezies wie Methan, besonders bei niedrigen Temperaturen bei der Methan nahezu inert ist [166]. Einflüsse der Ozonreaktionen mit den Brennstoffen und anderen Radikalen (z.B. H, OH, usw.) sind im Mechanismus berücksichtigt. Da sich Ozon bei niedriger Temperatur (extrem niedrige Radikalkonzentration) schnell zersetzt, spielen solche Reaktionen nur eine untergeordnete Rolle zur Beschreibung der Reaktionskinetik und im Hinblick auf den Verbrauch des Kraftstoffgemisches [168].

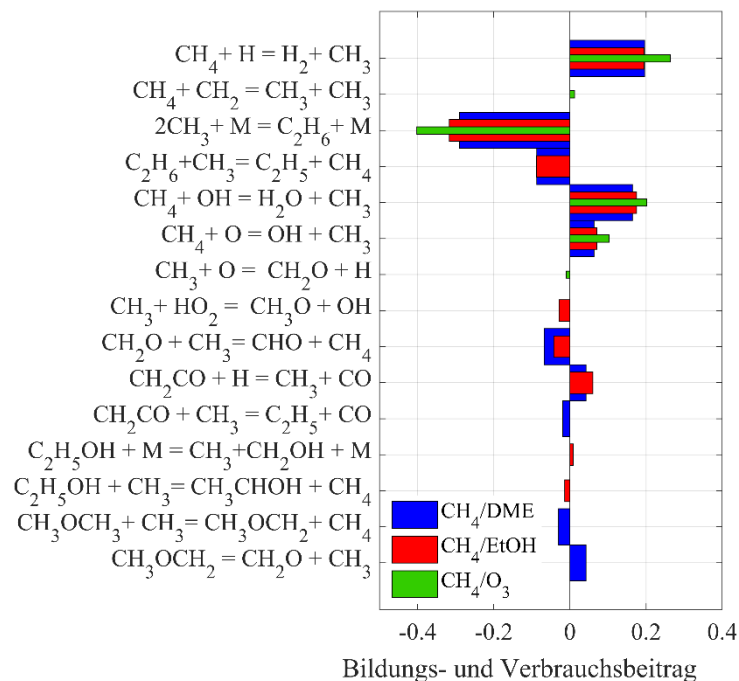


Abbildung 3.12: Der Anteil unterschiedlicher Reaktionen an der Bildung und dem Verbrauch von Methylradikalen für brennstoffreiche (blaue Balken) CH₄/DME; (rote Balken) CH₄/C₂H₅OH- und (grüne Balken) CH₄/O₃-Gemische bei $T = 1200$ K, $p = 10$ bar und $\phi = 10$. Die Brennstoffmischungen bestehen in den ersten zwei Fällen aus 95% Mol Methan und 5% Mol Additiv, während für das dritte Gemisch eine Ozonkonzentration von 4000 ppm verwendet wurde.

Ähnlich wie in Abbildung 3.11 sind die Anteile unterschiedlicher Reaktionen an der Bildung und dem Verbrauch von Methylradikalen für brennstoffreiche Methangemische mit den hier behandelten Additiven (CH₄/DME-, CH₄/EtOH und CH₄/O₃-Gemische) in Abbildung 3.12 dargestellt. Simulationen wurden bei $T = 1200$ K, $p = 10$ bar und $\phi = 10$ durchgeführt. Bei den Gemischen mit DME und Ethanol als Reaktionsbeschleuniger wurde eine Brennstoffmischung mit 5% Mol Additive verwendet, während bei den

3. Entwicklung eines Reaktionsmechanismus zur Beschreibung von Polygenerationsprozessen

CH₄/O₃-Gemischen 4000 ppm der Anfangskonzentration an Sauerstoff durch Ozon ersetzt wurde.

Abbildung 3.12 zeigt, dass Methylradikale bei allen drei Mischungen meistens aus Methan gebildet werden. Reaktionen von DME- und Ethanol-Submechanismen tragen in kleinerem Ausmaß zur Methylbildung bei. Bei dem Gemisch mit Ozon als Zündbeschleuniger ist zu erkennen, dass die Reaktion von Methan mit O- und H-Atomen sowie die Reaktion von CH₃ mit O-Radikalen (die nur bei diesem Gemisch relevant ist) einen hohen Beitrag haben. Die gebildeten CH₃-Radikale werden meist bei der Rekombinationsreaktion unter Bildung von Ethan verbraucht. Hierbei sind die Reaktionen von CH₂O und HO₂ sowie Reaktionen in denen Ethen produziert wird relevant für den Verlauf der Methylradikale bei Gemischen mit DME und Ethanol. Beim Vergleich des Methanverlaufs der drei Gasgemische wird im Fall von Ozon eine rasche Abnahme der Methankonzentration in den ersten Millisekunden beobachtet. Anschließend nimmt die langsam ab, bis ein quasi-stationärer Zustand am Ende der Simulationszeit erreicht wird. Jedoch beginnt die Reaktion von Methan zeitlich sehr viel später in den Gemischen mit DME und Ethanol als Additive. Hier zeigt das Verbrauchsprofil des Methans zuerst einen Anstieg der Konzentration an. Grund hierfür sind die H-Abstraktionsreaktionen durch Methylradikale innerhalb der Additiven Submechanismen, in denen Methan gebildet wird. Diese Reaktionen sind in Abbildung 3.12 und Abbildung 3.11 dargestellt. Nach der kurzen Zunahme (maximal 5% von den Ausgangswerten) wird die Konzentration von Methan langsam reduziert bis nur noch sehr geringe Änderungen in der Methankonzentration zu sehen sind.

3.3. Anpassung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Um eine zuverlässige Prognose für die experimentellen Daten aus dem etablierten Reaktionsmechanismus zu erhalten, wurden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mehrerer Reaktionen modifiziert. Die meisten angepassten Reaktionskoeffizienten gehören zu chemischen Reaktionen, die durch Reaktionsanalysen (siehe Abschnitt 3.2) als wichtig zur Beschreibung des zeitlichen Verlaufs einer bestimmten Spezies oder als geschwindigkeitsbestimmend bei bestimmten Reaktionsbedingungen bzw. Äquivalenzverhältnissen identifiziert worden sind.

Änderungen der Geschwindigkeitskonstanten wurden durch die Implementierung von Reaktionskinetik Datenbanken aus der Literatur [198] oder auf Basis von Veröffentlichungen anderer Autoren [38, 96, 130, 199] durchgeführt. Modifizierungen wurden nur innerhalb der dokumentierten Unsicherheit der entsprechenden Reaktionen vorgenommen. Die Geschwindigkeitsparameter chemischer Reaktionen werden in Experimenten oder theoretischen Berechnungen immer mit einer gewissen Unsicherheit bestimmt.

Diese ist typischerweise die beobachtete Datenstreuung von Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen oder eine statistische Bewertung, die auf mehreren Messungen und Berechnungen von Reaktionsraten basiert [200, 201]. Eine detaillierte Beschreibung der modifizierten Reaktionen ist in den folgenden Unterabschnitten zu finden. Arrhenius Diagramme für die angepassten Reaktionen sind zusammen mit ihrer Beschreibung dargestellt. Diagramme, die nicht in den unteren Abschnitten gezeigt werden, können in Anhang A gefunden werden.

3.3.1. Methanoxidation

Die Methanreaktionsraten, welche ursprünglich aus dem Reaktionsmechanismen von Heghes [116] und Hidaka [114] stammen, wurden modifiziert, um die Vorhersage extrem brennstoffreicher Bedingungen zu ermöglichen. Die Raten für die H-Abstraktion von Methan durch HO₂ wurden von Scott und Walker [202] abgeleitet. Diese schlagen eine Nicht-Arrhenius-Form für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit einem Temperaturexponenten von 2,5 vor, welcher mit der Methode von Chen und Bozzelli [203] berechnet wurde. Um die Reaktionskoeffizienten zu erhalten wurden experimentelle Daten von Baldwin *et al.* [204] verwendet, welche zusammen mit einem A-Faktor pro CH-Bindung gleich dem für die Reaktion von HO₂ mit Ethan gemessen wurden. Eine Unsicherheit von 1,41 zwischen 600 und 800K wurde angegeben, die bei 2000 K auf 5 ansteigt. Die vorgeschlagenen Reaktionsparameter von Baulch *et al.* [199] wurden für die H-Abstraktion von CH₄ durch H-Atome umgesetzt. Diese stimmen mit dem Ausdruck von Cohen [205] und Sutherland *et al.* [206] gut überein. Sutherland *et al.* [206] leiteten ihren Ratenausdruck aus der Kombination ihrer eigenen Messungen, zusammen mit Messungen anderer Autoren [207-210] ab. Der präexponentielle Faktor beider Reaktionen wurde jeweils um 30% und 50% reduziert, was innerhalb der angegebenen Unsicherheitsgrenzen liegt [204, 206]. Die angepassten Reaktionsgeschwindigkeiten stimmen mit den von Metcalfe *et al.* [211] und Burke *et al.* [96] implementierten Werten überein. Die Arrhenius Diagramme dieser Reaktionen sind in Abbildung 3.13 dargestellt.

Heghes [116] und Baulch *et al.* [199] implementierten in ihren Studien der Methanverbrennung die gleichen Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten für die Startreaktion von Methan mit Sauerstoff. Die Reaktionskonstanten wurden auf Basis der H-Abstraktion von Formaldehyd durch O₂ abgeschätzt. Diese Abschätzung resultiert in ähnlichen Reaktionsgeschwindigkeiten wie die von Zhu und Lin [212], die die ab initio-Molekülorbitaltheorie und die chemische Reaktivitätstheorie von RRKM (Rice–Ramsperger–Kassel–Marcus) [213] für ihre Berechnungen angewendet haben. Die Kombination der theoretischen Werte von Zhu und Lin [212] mit den thermodynamischen Daten ergab Reaktionsgeschwindigkeiten mit einer Unsicherheit von 3-5 für den Temperaturbereich von 500-2000K [199]. Der präexponentielle Faktor der Reaktion wurde um Faktor 1,65 erhöht.

3. Entwicklung eines Reaktionsmechanismus zur Beschreibung von Polygenerationsprozessen

Die daraus resultierenden Reaktionsraten zeigen ähnliche Ergebnisse wie die in den Studien von Burke *et al.* [96], Hidaka *et al.* [114] und Reid *et al.* [214] veröffentlichten Werte.

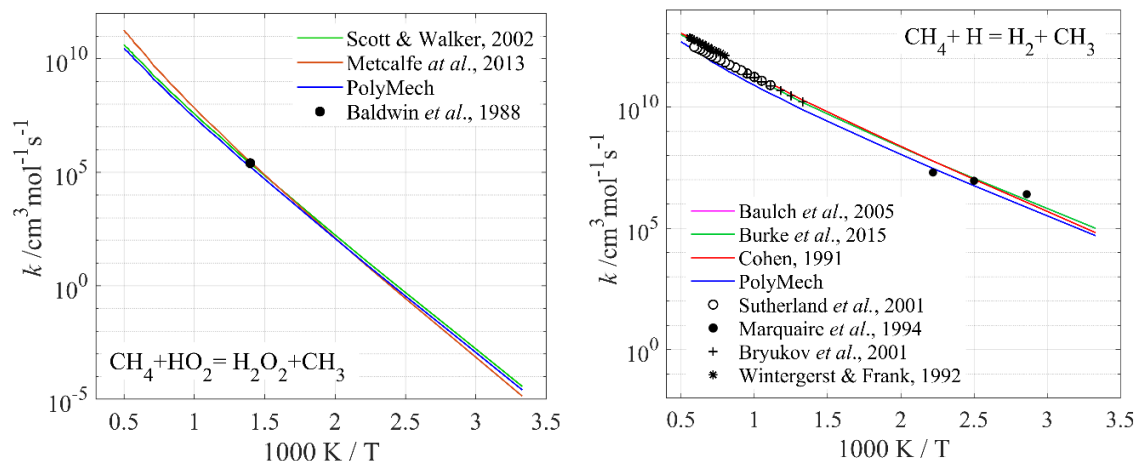


Abbildung 3.13: Arrhenius Diagramme für die H-Abstraktionsreaktionen von CH_4 durch HO_2 - und H-Radikale. Die Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener Reaktionsmechanismen aus der Literatur (Linien) und experimenteller Studien (Symbole) sowie die modifizierten Werte in PolyMech sind dargestellt.

Methylradikale rekombinieren schnell bei extrem brennstoffreichen Äquivalenzverhältnissen, um Ethan zu produzieren. Die Reaktionskonstanten der Methylrekombinationsreaktion wurden durch die empfohlenen Werte von Baulch *et al.* [199] ersetzt, die auf den experimentellen Daten von Glänzer *et al.* [215], Hippler *et al.* [216], Slagle *et al.* [217] und Macpherson *et al.* [218] für den Hochtemperaturbereich und den von Walter *et al.* [219] durchgeführten Messungen für den Niedertemperaturbereich basieren. Die Reaktionsgeschwindigkeiten, berechnet mit den von Baulch *et al.* [199] vorgeschlagenen Koeffizienten stimmen mit den veröffentlichten Daten von Blitz *et al.* [220] für die Niederdruckgrenze überein. Dennoch wurde der A-Faktor der Hochdruckgrenze um Faktor 1,5 verringert, damit diese in diesem Bereich mit den Raten der theoretischen Studien von Blitz *et al.* [220] übereinstimmen. Das Arrhenius Diagramm für diese Reaktion ist in Abbildung 3.14 dargestellt. Die Reaktionskonstanten der Dissoziationsreaktion von C_2H_5 zu C_2H_4 und H wurden durch die im Heghes-Reaktionsmechanismus [116] enthaltenen Koeffizienten ersetzt, die auf einer großen Bibliothek experimenteller Daten für den Temperaturbereich von 200-1100 K basieren. Diese zeigen langsamere Reaktionsgeschwindigkeiten und unterscheiden sich um ca. Faktor 2,5 zu den ursprünglich verwendeten Werten aus dem Reaktionsmechanismus von Hidaka *et al.* [114].

Formaldehyd ist eines der wichtigsten Zwischenprodukte der Oxidation und Verbrennung von Methan. Seine Reaktionen spielen daher eine wichtige Rolle für die exakte Vorhersage von Zündverzugszeiten und dem zeitlichen CO-Bildungsverlauf. Die Präexponentiellen Faktoren der H-Abstraktionsreaktionen von CH_2O durch H, OH, HO_2 und CH_3 wurden innerhalb ihrer angegebenen Unsicherheit modifiziert. Die Reaktionskoeffizienten

3.3. Anpassung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

der H-Abstraktion durch H-Radikale wurde aus dem Heghes Oxidationsmechanismus [116] entnommen. Die Arrhenius-Parameter dieser Reaktion stammen aus einem 3 Parameter Fitverfahren von experimentellen Daten anderer Autoren, welche bei niedrigen und hohen Temperaturen [221-223] gemessen wurden. Der resultierende Ausdruck weist einen Unsicherheitsfaktor von 1,25 bei 290K auf, der mit steigender Temperatur auf 3,2 ansteigt. Obwohl die Reaktionsgeschwindigkeit bei Anwendung der Parameter aus Heghes gut mit den abgeleiteten Ausdrücken vieler Forschungsgruppen [199, 224] bei niedrigen Temperaturen übereinstimmt, sind Abweichungen mit steigenden Temperaturen nicht zu übersehen. Die Ratenkoeffizienten für die H-Abstraktion durch HO₂ wurden aus Eiteneer *et al.* [225] entnommen, die den Ausdruck zur Anpassung von einem komplexen Mechanismus unter Berücksichtigung von experimentellen Daten aus der Literatur abgeleitet haben. Die Modifikation des A-Faktors bei dieser Reaktion führte zu ähnlichen Geschwindigkeiten wie die von Burke *et al.* [96] präsentierten Studien der Methanverbrennung, wie in Abbildung 3.15 gezeigt ist.

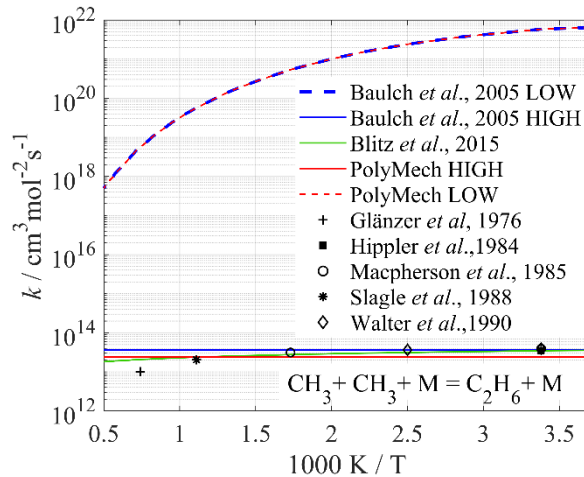


Abbildung 3.14: Arrhenius Diagramm für die Methyl Rekombinationsreaktion zur Bildung von Ethan. Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener Reaktionsmechanismen aus der Literatur (Linien) und experimenteller Studien (Symbole) sowie die modifizierten Werte in PolyMech sind dargestellt.

Die verwendeten Geschwindigkeitskonstanten für die Methanmolekülbildung aus der H-Abstraktionsreaktion von CH₂O durch Methylradikale sind die empfohlenen Werte von Baulch *et al.* [199] (siehe Abbildung 3.15). Diese haben die beste Übereinstimmung mit mehreren Messungen des Geschwindigkeitskoeffizienten [226-228]. Diese wurden durch die experimentellen Daten von Kerr und Parsonage [229] überprüft und bewertet. Schließlich wurden die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion von CH₂O mit OH aus der Arbeit von Warnatz entnommen [230]. Diese wurden angepasst, um ähnliche Raten für den Niedertemperaturbereich wie von Tsang *et al.* [231] zu erreichen.

Die Bildung von OH-Radikalen aus H+O₂- und H₂+O-Reaktionen ist im Wasserstoff-Submechanismus äußerst wichtig, da diese die Reaktionsgeschwindigkeit von Kohlenwasserstoffbrennstoffen bei Temperaturen über 1000K bestimmen. Präexponentielle

3. Entwicklung eines Reaktionsmechanismus zur Beschreibung von Polygenerationsprozessen

Faktoren von beiden Reaktionen aus Hidakas Reaktionsmechanismus [114] wurden um 20% reduziert, um eine bessere Übereinstimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten mit den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten von Hong *et al.* [232] und Sutherland *et al.* [233] zu erzielen. Die Arrhenius Diagramme der beiden Reaktionen sind in Abbildung 3.16 dargestellt. Hong *et al.* [232] haben eigene H₂O-Absorptionsmessungen hinter reflektierten Stoßwellen mit denen von Masten *et al.* [234] kombiniert, während Sutherland *et al.* [233] eine Blitzlichtphotolyse-Stoßröhrentechnik zusammen mit einer Atomresonanz-Absorptionsspektroskopie kombiniert haben, um ihren Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeiten zu erhalten. Dagegen wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten von H+O₂ zu HO₂-Radikalen, die für die Niedertemperatur Oxidation wichtig sind, aus dem Reaktionsmechanismus von Kéromnès *et al.* [38] übernommen. Diese haben eine Kombination der Grenzwertkonstante für die Niederdruckgrenze von Bates *et al.* [235] mit der Hochdruckgrenze von Fernandes *et al.* [236] auf ihre RCM- und Stoßrohrmessungen abgestimmt. Der präexponentielle Faktor der Niederdruckgrenze wurde um ein Faktor 1,5 erhöht, um eine bessere Vorhersage der experimentellen Niedertemperaturdaten für Äquivalenzverhältnisse zwischen $\phi = 6 - 15$ zu erhalten.

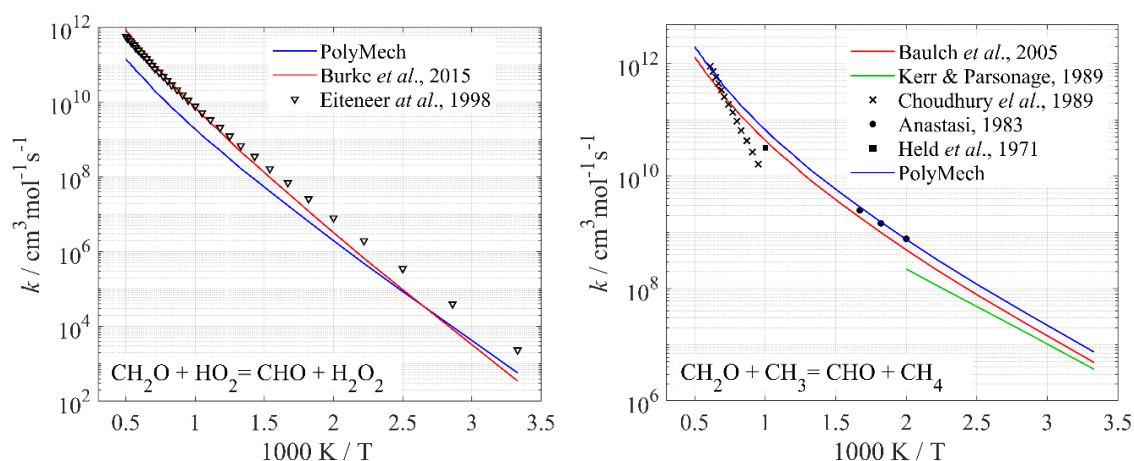


Abbildung 3.15: Arrhenius Diagramme für die H-Abstraktionsreaktionen von CH₂O durch HO₂- und CH₃-Radikale. Dabei sind die Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener Reaktionsmechanismen aus der Literatur (Linien) und aus experimentellen Studien (Symbole) sowie die modifizierten Werte im PolyMech dargestellt.

Die ebenfalls für die Methanverbrennung wichtigen Reaktionskoeffizienten der Dissoziationsreaktionen von H₂O₂ wurden aus der theoretischen Analyse von Troe [42] übernommen. Troe hat dabei experimentelle Daten überprüft und verwendet, um eine druckabhängige Geschwindigkeitskonstante für diese Reaktion zu erhalten. Die Bildungsraten von H₂O₂ durch Rekombination zweier HO₂-Radikale wurden aus den Untersuchungen von Hippler *et al.* [237] entnommen, die durch die Kombination von eigenen Hochdruckmessungen mit Niedertemperaturdaten erhalten wurden. Die von Hippler *et al.* [237] empfohlenen Geschwindigkeitskonstanten wurden dabei im Rahmen ihrer experimentellen Unsicherheiten leicht erhöht (Abbildung 3.17).

3.3. Anpassung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

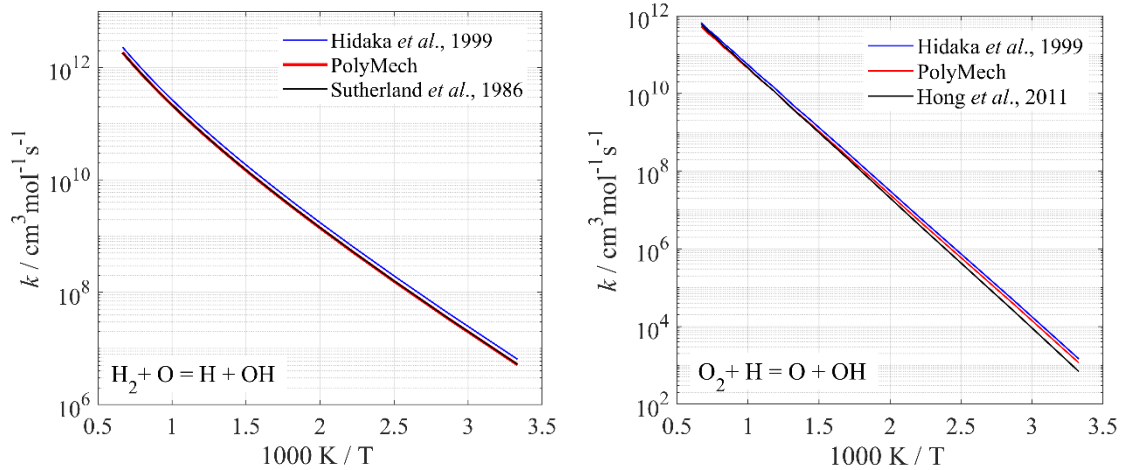


Abbildung 3.16: Arrhenius Diagramme für die Reaktionen von $\text{H}_2 + \text{O}$ und $\text{O}_2 + \text{H}$ zur Bildung von OH-Radikalen und ein H- oder O-Atom. Die Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener Reaktionsmechanismen aus der Literatur sowie die modifizierten Werte im PolyMech sind dargestellt.

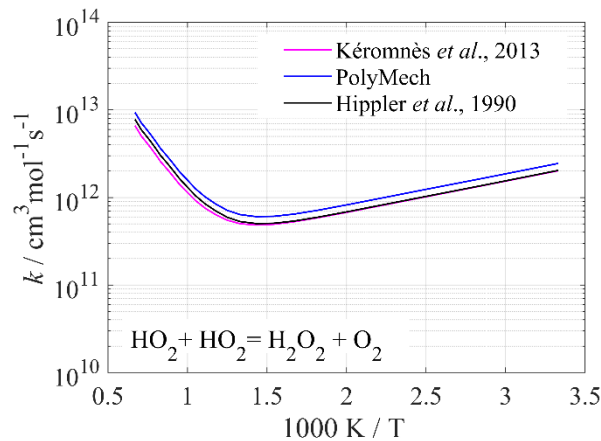


Abbildung 3.17: Arrhenius Diagramme für die HO_2 Rekombination, welche Wasserstoffperoxid und ein O_2 -Molekül bildet. Die Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener Reaktionsmechanismen aus der Literatur sowie die modifizierten Werte im PolyMech sind dargestellt

Die Rekombinationsreaktion von HO_2 konkurriert bei mittleren Temperaturen mit der Reaktion von HO_2 mit H_2 zu einem Wasserstoffperoxid-Molekül und einem Wasserstoffatom. Die Geschwindigkeitskoeffizienten von dieser Reaktion wurden von Ellingson *et al.* [238] übernommen, welche theoretische Untersuchungen zur Bestimmung des vorgeschlagenen Reaktionsratausdruck durchgeführt haben. Die Reaktionsgeschwindigkeitsparameter der Reaktion von Kohlenmonoxid (CO) mit HO_2 zu Kohlenstoffdioxid (CO_2) und einem OH-Radikal wurden ebenfalls geändert. Hierfür wurden die Reaktionsparameter aus der numerischen Studie von You *et al.* [239] übernommen. You *et al.* [239] haben die Kinetik der genannten Reaktion durch eine Kombination aus der ab-initio elektronischen Strukturtheorie, der Übergangszustandstheorie und der Modellierung der Master-Gleichungen untersucht. Auf der Basis dieser theoretischen Analyse wurde ein Raten-

3. Entwicklung eines Reaktionsmechanismus zur Beschreibung von Polygenerationsprozessen

ausdruck empfohlen, bei dem die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit für einen Temperaturbereich von 300 bis 2500 K und bis zu 500 bar druckunabhängig ist.

3.3.2. DME Sub-Mechanismus

DME reagiert mit mehreren Radikalen zu CH_3OCH_2 -Molekülen durch Abspaltung eines H-Atoms. Burke *et al.* [96] haben in ihren Analysen herausgefunden, dass im Zhaos Reaktionsmechanismus [59] die H-Abstraktionsreaktion von DME durch CH_3O_2 -Radikale nicht berücksichtigt wurde. Dies könnte der mögliche Grund für die hohen Raten der H-Abstraktion durch HO_2 sein. Die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion von DME mit HO_2 wurden aus den quanten-chemischen Berechnungen von Mendes *et al.* [240] übernommen (auch beim Burke *et al.* [96] Mechanismus implementiert), während die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von DME mit Methylperoxyl-Radikalen auf Basis der Berechnungen von Carstensen und Dean [241] abgeschätzt wurden.

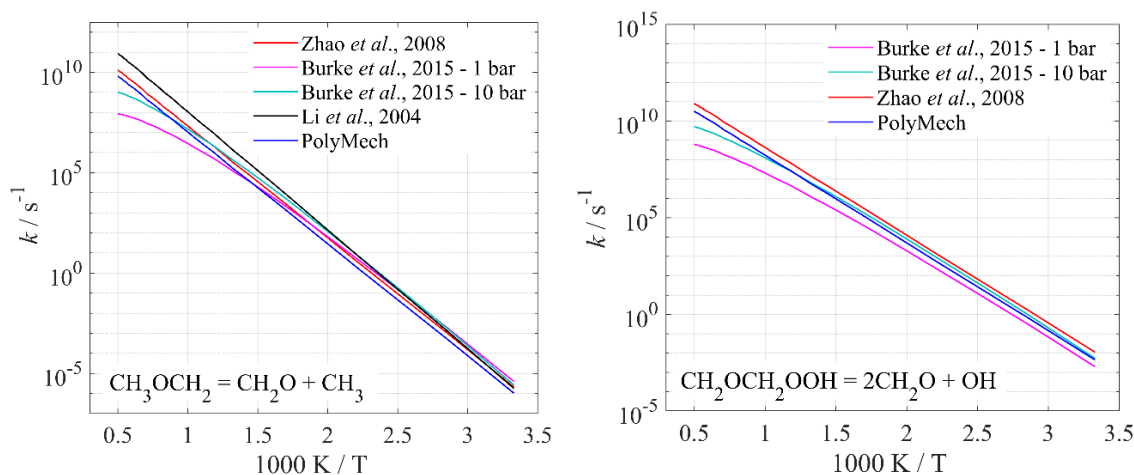


Abbildung 3.18: Arrhenius Diagramme für die Zerfallsreaktionen von CH_3OCH_2 und $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OOH}$ unter Bildung von Formaldehyd und anderen Radikalen. Die Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener Reaktionsmechanismen aus der Literatur, sowie die modifizierten Werte im PolyMech sind dargestellt.

Der aus dem Reaktionsmechanismus von Zhao *et al.* [59] entnommene präexponentielle Faktor der Dissoziationsreaktion von CH_3OCH_2 wurde um Faktor 2 verringert. Die mit den modifizierten Koeffizienten berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten stimmen mit dem theoretischen Ausdruck von Li *et al.* [242] sowie mit den Raten aus Burke *et al.* [96] überein (siehe Abbildung 3.18). Die druckabhängigen Raten für die Oxidation von CH_3OCH_2 zu $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OO}$ wurden aus den Untersuchungen von Burke *et al.* [96] übernommen. Diese stimmen mit dem von Curran *et al.* [130] vorgeschlagenen temperaturunabhängigen Ausdruck bei niedrigen Temperaturen überein, während mit zunehmender Temperatur höhere Abweichungen beobachtet werden. Reaktionsgeschwindigkeiten der Dissoziationsreaktion von $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OOH}$ zu CH_2O und OH sowie die Bildung von $\text{OOCH}_2\text{OCH}_2\text{OOH}$ (aus Zhao *et al.* [59]) sind im Vergleich zu den Daten von Burke *et al.*

al. [96] zu schnell. Die Reaktionsratenkoeffizienten von beiden Reaktionen wurden durch das Absenken ihrer präexponentiellen Faktoren um den Faktor 2,5 bzw. 2 modifiziert (siehe Abbildung 3.18). Der präexponentielle Faktor der $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OO}$ H-Verschiebungsreaktion zu $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OOH}$ wurde ebenfalls innerhalb der angegebenen Unsicherheiten modifiziert.

3.3.3. Ethanol Sub-Mechanismus

Ethanol reagiert unter Verlust eines Wasserstoffatoms zu drei isomeren Radikalen, wobei das 1-Hydroxyethyl (CH_3CHOH) als Hauptprodukt identifiziert worden ist [243]. Die Geschwindigkeitskonstanten der Ethanol-Reaktionen mit CH_3 -, OH - und HO_2 -Radikalen wurde gemäß den von Baulch *et al.* [199] angegebenen Werten modifiziert. Die Arrhenius Diagramme einiger modifizierter Reaktionen sind in Abbildung 3.19 dargestellt. CH_3CHOH , das Hauptprodukt der Ethanol Zersetzung, produziert CH_3CO und CH_2CHO durch mehrere H-Abstraktionen. Der Reaktionspfad zu CH_3CO wurde in mehreren Studien als wichtiger als der zu CH_2CHO angesehen [220]. Die Reaktionen von Acetaldehyd (CH_3CHO) mit CH_3 - und H-Radikalen zu CH_3CO wurden gemäß der Empfehlung von Baulch *et al.* [199] (den 0,5-fachen Wert der Reaktionsgeschwindigkeit der H-Abstraktion aus C_2H_6 durch die gleichen Radikalen) angepasst.

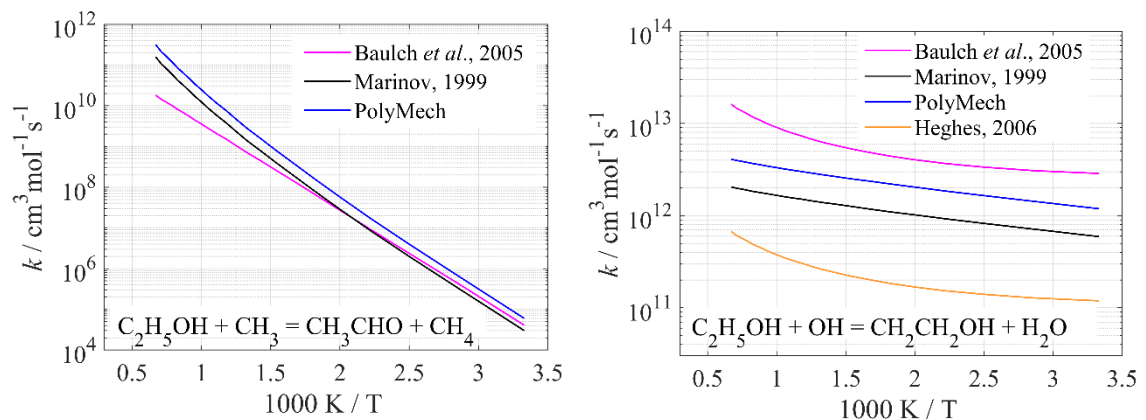


Abbildung 3.19: Die Arrhenius Diagramme für die H-Abstraktionsreaktionen aus Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) durch Methyl und OH -Radikalen zur Bildung von zwei $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ Isomeren (CH_3CHO (links) und $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (rechts)). Die Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener Reaktionsmechanismen aus der Literatur sowie die modifizierten Werte im PolyMech sind dargestellt.

3.3.4. Ozon Sub-Mechanismus

Wie im Abschnitt 3.2.3 beschrieben, reagiert Ozon bei relativ niedrigen Temperaturen durch die Zerfallsreaktion (3.23) sehr schnell zu Sauerstoffmolekülen und O-Radikalen. Im Reaktionsmechanismus von Halter *et al.* [166], der in den PolyMech zur Beschreibung der Reaktionskinetik von O_3 eingebunden wurde, wird nur Stickstoff (N_2) als Stoßpartner für diese Reaktion verwendet. Reaktionen mit Argon, O-Radikalen, Sauerstoff und Ozon

3. Entwicklung eines Reaktionsmechanismus zur Beschreibung von Polygenerationsprozessen

als Stoßpartner wurden dem PolyMech zur Ergänzung des Ozon-Submechanismus hinzugefügt. Die Reaktionsparameter dieser Reaktionen wurden aus den Studien von Ibraguimova *et al.* [244] übernommen. Diese ist die gleiche Quelle, welche Halter *et al.* [166] für die Zerfallsreaktion von Ozon, jedoch mit N_2 als Stoßpartner verwendeten.

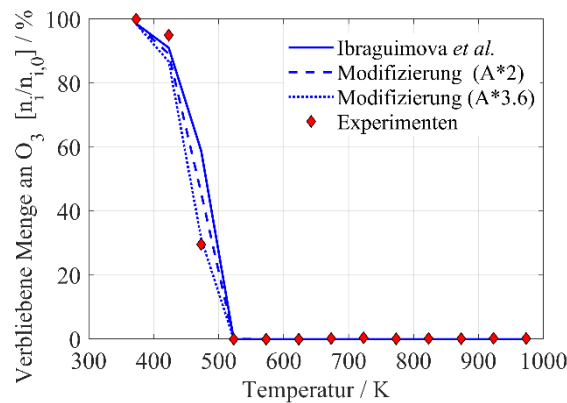


Abbildung 3.20: Verbrauchsprofil von Ozon in Abhängigkeit der Reaktortemperatur. Experimentelle Daten (Punkte) und Simulationen (Linien) wurden für einen Strömungsreaktor mit konstanter Temperatur durchgeführt. Die Simulationsergebnisse nach der Modifizierung des A-Parameters aus Reaktion (3.23) (gestrichelte und gepunktete Linien) werden mit den Ergebnissen bei Verwendung der Originalparameter (durchgezogene Linie) aus Ibraguimova *et al.* [244] verglichen.

Um das in einem Strömungsreaktor gemessene Verbrauchsprofil von Ozon besser zu prognostizieren, wurde der pre-exponentielle Faktor A der Reaktion (3.23), wie in Abbildung 3.20 gezeigt, variiert. Abbildung 3.20 zeigt die verbliebene Menge von O_3 am Ende des Reaktors in Bezug auf die Temperatur bei den Reaktionsparametern aus Ibraguimova *et al.* [244] und zwei Modifizierungen: Mit einem doppelt so großen pre-exponentiellen Faktor und mit einem A-Wert um das 3,6 fache größer. Wie in Abbildung 3.20 zu sehen, stimmen die Verbrauchsprofile von Ozon und die experimentellen Daten mit dem A-Wert aus der zweiten Modifizierung ($A*3,6$) besser überein. Der Unterschied zwischen den Linien ist besonders bei Temperaturen zwischen 425 und 475 K signifikant, bei denen der Unterschied zwischen den Ergebnissen aus der zweiten Modifizierung und den originalen Parametern bei ca. 30% liegt. Obwohl der Unterschied zwischen den drei Kurven im genannten Temperaturbereich deutlich ist, haben solche Änderungen vernachlässigbare Einflüsse ($< 2\%$) auf die Prognose der Konzentration von stabilen Produkten und Ausgangsbrennstoffen wie Methan, Ethan und Propan. Diese Beobachtung legt nahe, dass die Verbrauchsgeschwindigkeit von Ozon nicht von großer Bedeutung für die Beschreibung der Kinetik des Gemisches ist. Aus diesem Grund und basierend darauf, dass die meisten der experimentell untersuchten Reaktionsgeschwindigkeiten von Ozon für Drücke unter 1 bar gemessen wurden, werden die ursprünglichen Reaktionsparameter dieser Reaktion beibehalten und somit nicht geändert.

4. Validierung des Polygenerationsmechanismus (PolyMech)

Die Validierung eines Reaktionsmechanismus ist einer der wichtigsten Schritte bei der Entwicklung eines kinetischen Modells. Hierbei werden Simulationsergebnisse mit experimentellen Daten verglichen. Wie in Abbildung 3.1 gezeigt, erfolgt die Validierung zunächst nach dem Aufbau des Mechanismus und anschließend nach jeder Anpassung eines Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten oder einer Änderung im Reaktionsmechanismus. Dadurch kann der Einfluss der Modifizierung auf die neuen Ergebnisse, und somit die Entwicklung des Mechanismus nachvollzogen werden.

Zündverzugszeiten gehören zu den wichtigen Größen, um das Selbstentzündungsverhalten eines Kraftstoffs charakterisieren zu können. Messungen von Zündverzugszeiten werden häufig zur Validierung von Reaktionsmechanismen eingesetzt [245-247]. Die korrekte Vorhersage von Zündverzugszeiten ist zwar eine notwendige Voraussetzung für einen gültigen Reaktionsmechanismus, aber nicht unbedingt ausreichend für eine ausführliche Validierung. Zusätzliche experimentelle Daten (z. B. Flammgeschwindigkeit, Speziesverläufe, usw.) müssen für diesen Zweck berücksichtigt und mit Simulationsprognosen verglichen werden [143, 247-249].

Prognosen des Polygenerationsmechanismus wurden gegen Zündverzugszeiten und Speziesverläufe mehrerer Spezies, welche mit drei verschiedenen experimentellen Versuchsaufbauten in den Bereichen: $\phi = 1-20$, $T = 473-1500$ K und $p = 6-30$ bar validiert wurden [84, 93, 94]. Die Durchführung der Experimente ist nicht Teil dieser Arbeit. Diese wurden zwar im Rahmen des gleichen Forschungsprojekts, aber von einem anderen Teilprojekt durchgeführt. Die zur Validierung des PolyMech verwendeten experimentellen Daten werden in den nächsten Abschnitten gezeigt und referenziert. Experimente von Zündverzugszeiten wurden in einer RCM und in einem Hochdruck-Stoßwellenrohr durchgeführt, während der zeitliche Verbrauch von Ausgangsstoffen sowie die Bildung von stabilen Intermediaten und Produkten in einer modifizierten RCM, einem Stoßwellenrohr und in einem Strömungsreaktor gemessen wurden. Die drei Versuchsaufbauten zeigen unterschiedliche Zeitskalen und Betriebseigenschaften, die sich einander ergänzen und so wertvolle experimentelle Daten in einem großen Bereich von Anfangsbedingungen (Temperatur und Druck) liefern. Die Definition der Zündverzugszeit eines Gasgemischs

4. Validierung des Polygenerationsmechanismus (PolyMech)

kann sich je nach Versuchsaufbau ändern. Deshalb werden im ersten Abschnitt kurz die Messmethoden zusammen mit der implementierten Modellierung von den experimentellen Daten beschrieben.

Um Simulationen von experimentellen Daten unter Anwendung eines bestimmten Reaktionsmechanismus durchführen zu können, werden numerische Verfahren benötigt, die jeden Versuchsaufbau physikalisch möglichst genau beschreiben können. Die Simulationsmethoden, welche für die Berechnung von gemessenen Daten verwendet wurden, sind neben jedem Experiment erklärt. Alle untersuchten Bedingungen und Brennstoffmischungen sind in den folgenden Abschnitten im Detail erläutert. Die Berechnungen des Gleichgewichts von verschiedenen Gasgemischen bei unterschiedlichen Ausgangsbedingungen sind, besonders bei der Darstellung von Speziesverläufen angegeben, da es die Grenze zum maximalen Umsatz von Ausgangsstoffen und der Ausbeute von Spezies ist.

Eine Validierung des Mechanismus für Brennstoff/Additive Gasgemische bei stöchiometrischen oder leicht brennstoffreichen Bedingungen ($\phi = 1-2$) ist nicht der Hauptfokus dieser Arbeit, da diese im Rahmen der Polygeneration nicht wesentlich sind, sondern als zusätzliche Validierung für den Mechanismus dienen. Deshalb sind die Vergleiche von Simulationen und Experimenten unter diesen Bedingungen im Anhang B zu finden.

4.1. Mathematische Modellierung von experimentellen Daten

Numerische Verfahren zur Modellierung von Verbrennungsvorgängen spielen eine wichtige Rolle bei der Validierung von Reaktionsmechanismen. Viele instationäre Verbrennungsprozesse lassen sich in einer sehr vereinfachten bzw. idealisierten Form behandeln, bei der die reagierende Brennstoffmischung als ein homogenes [250] oder als ein stationäres [251] Reaktionssystem betrachtet wird.

In homogenen Systemen können Transport- und Strömungsvorgänge vernachlässigt werden, sodass der Reaktionsverlauf nur durch die chemische Kinetik bestimmt wird. In diesem Fall werden keine räumlichen Änderungen der Spezieskonzentrationen sowie keine Temperatur- und Druckgradienten berücksichtigt. Der Reaktionsraum einer Rapid Compression Machine sowie Zündprozesse in Stoßrohrexperimenten sind typische Reaktionssysteme, die durch ein homogenes Reaktionsmodell beschrieben werden können [252, 253]. Stationäre Reaktionssysteme werden dagegen oft in mathematischen Modellen zur Beschreibung von Strömungsreaktoren verwendet. Da die allgemeinen Gleichungen für chemisch reagierende Strömungen neben Kinetik und Thermodynamik auch Transportphänomene beinhalten, sind rigorose Reaktormodelle mehrdimensional. Daher werden oft praktische Annahmen verwendet, die zu idealisierten Modellen mit reduzierter Dimensionalität führen [251]. Diese zwei idealisierten und vereinfachten Methoden werden in den nächsten Abschnitten detailliert beschrieben.

4.1.1. Modellierung homogener Verbrennungssysteme

Die Verbrennung in homogenen Systemen kann numerisch mit Hilfe der Erhaltungsgleichungen für Masse, Teilchenmasse und Energie zusammen mit dem idealen Gasgesetz beschrieben werden [250]. Eine detaillierte Beschreibung der Herleitung des Gleichungssystems ist von Maas [250] gegeben. Die diffusiven, konduktiven, dissipativen und konvektiven Terme in den genannten Erhaltungsgleichungen können für die Modellierung vernachlässigt werden. Dadurch ergibt sich ein gewöhnliches Differentialgleichungssystem (Gleichung (4.1)-(4.3)) das zusammen mit der algebraischen Gleichung des Gasgesetzes (Gleichung (5.4)) das homogene reaktive System beschreiben kann [250].

$$\frac{\partial pV}{\partial t} = 0 \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial w_i}{\partial t} - \frac{M_i \omega_i}{\rho} = 0 \quad (4.2)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \frac{1}{\rho c_p} \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{1}{\rho c_p} \sum_i^{n_s} \bar{h}_i \omega_i = 0 \quad (4.3)$$

$$p - \frac{\rho}{M} RT = 0, \quad (4.4)$$

Hierbei entsprechen im Gleichungssystem die Größen V dem Volumen, t der Zeit, w_i dem Massenbruch, ω_i der Bildungsgeschwindigkeit in der Konzentrationsskala i , M_i ist die molare Masse, \bar{h}_i die molare Enthalpie der Spezies i , c_p die spezifische Wärmekapazität der Mischung bei konstantem Druck, n_s die Anzahl der Spezies, \bar{M} die mittlere molare Masse und R die universelle Gaskonstante.

Vier verschiedene Anwendungsfälle können bei den Simulationen von homogenen Systemen gelöst werden, je nachdem ob der Druck, das Volumen oder eine von den zwei Variablen zusammen mit der Temperatur des Systems als Anfangsbedingungen vorgegeben werden. Hier werden nur zwei von den vier Anwendungsfällen beschrieben, da diese für die Simulationen der Stoßrohrexperimente und die Beschreibung des Zündprozesses in der RCM verwendet werden. Im ersten Fall ist der Druck des Systems und im zweiten Fall das Volumen vorgegeben. In beiden Fällen kann das Gleichungssystem unter impliziter Verwendung der idealen Gasgleichung und unter Verwendung von Konzentrationen (anstatt Massenbrüchen) in das folgende Gleichungssystem gewöhnlicher Differentialgleichungen umgeformt werden [250].

Das Gleichungssystem besitzt in beiden Fällen $n_s + 1$ gewöhnliche Differentialgleichungen, wobei n_s der Anzahl der Spezies im Mechanismus entspricht und sich mittels impli-

4. Validierung des Polygenerationsmechanismus (PolyMech)

ziter Verfahren numerisch lösen lässt. Zur numerischen Berechnung des Gleichungssystems können die Programme HOMREA (HOMogener REaktor) [254] oder ANSYS Chemkin [255] verwendet werden.

Homogener Reaktor mit vorgegebenen Druck

Für die Simulationen von Stoßrohrdaten werden oft homogene Reaktoren verwendet, die durch Vorgabe eines konstanten Drucks oder eines Druckprofils mit der Annahme eines adiabatischen Systems durchgeführt werden [256]. Da der Druck des Systems vorgegeben ist, wird das Differentialgleichungssystem in (4.1)-(4.4) wie folgt umgeformt:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \omega_i + \frac{c_i}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial t} \left(1 - \frac{R}{c_p} \right) - RT \sum_i \omega_i + \frac{R \sum_i \omega_i \bar{h}_i}{c_p} \right) \quad (4.5)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{RT}{pc_p} \left(\frac{\partial p}{\partial t} - \sum_i \omega_i \bar{h}_i \right) \quad (4.6)$$

Die abhängigen Variablen für die Bedingungen $p = p(t)$, $T(t_0) = T_0$ und $c_i(t_0) = c_{i,0}$ [250] entsprechen dann den Konzentrationen c_i der Spezies i sowie der Temperatur T und dem Druck p [254].

Stoßrohre sind kinetische Versuchsausbauten, bei denen eine Stoßwelle durch den Bruch einer Membran entsteht. Die Membran trennt die Treibgassektion mit einem hohen Druck vom Testgassegment, wobei sich das interessierende Gasgemisch im Bereich niedrigeren Drucks befindet. Die Stoßwelle führt dazu, dass das Testgas schnell auf eine gewünschte höhere Temperatur und Druck gebracht wird und diese Bedingungen annähernd konstant hält bis eine Expansionswelle auftrifft, die die Probe schnell abkühlt [44]. Das Zeitintervall, das zur Verfügung steht, bevor die schnelle Abkühlung stattfindet, beträgt 10-1000 μs . Wärmeverluste sind über diesen Reaktionszeitraum vernachlässigbar [40]. Stoßrohre werden oft zur Untersuchung chemischer Reaktionskinetik bei hohen Temperaturen und kurzen Zeitskalen eingesetzt [257]. Der Versuchsausbau erlaubt es, zeitliche Speziesprofile [258] und Zündverzugszeiten [259] definierter Brennstoff/Luft-Gemische zu messen. Zusätzlich können Reaktionskoeffizienten einzelner Elementarreaktionen [44, 260] bestimmt werden. Das Stoßrohrexperiment, bei dem die in dieser Arbeit verwendeten Daten gemessen wurden, ist detailliert bei Herzler [261] beschrieben. Die Simulationen der Stoßrohrdaten basieren auf dem beobachteten Druckanstieg von 1% pro Millisekunde (für Mischungen bei Äquivalenzverhältnissen $\phi = 10$) oder 5% pro Millisekunde (für Mischungen bei Äquivalenzverhältnissen $\phi = 2$) für die ersten 2,8 ms, um den Anlageneffekt zu berücksichtigen [261]. Abbildung 4.1 zeigt ein typisches Druckprofil aus den Stoßrohrexperimenten als Eingangsgröße für die Simulationen.

4.1. Mathematische Modellierung von Experimentellen Daten

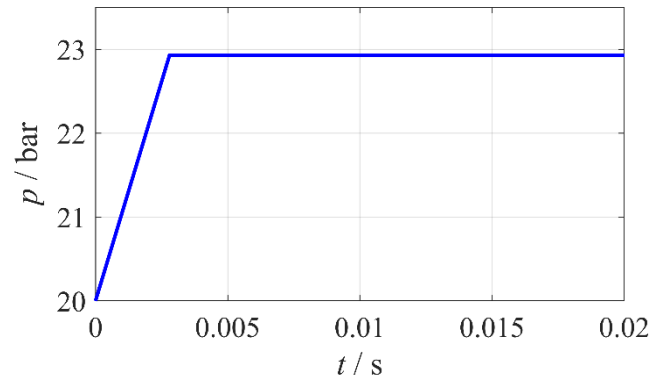


Abbildung 4.1: Experimentelles Druckprofil das in dieser Arbeit für die Simulationen von Stoßrohrdaten mit einem Ausgangsdruck von 20 bar verwendet wurde. Die Druckkurve zeigt einen Druckanstieg von 1% pro Millisekunde für die ersten 2,8 ms. Danach bleibt der Druck bis zum Ende des Experiments annähernd konstant.

Der Druckanstieg in Abbildung 4.1 wurde durch Messungen mit Inertgas-Gemischen bestimmt, um Wärmefreisetzung durch chemische Reaktionen zu vermeiden. Nach den ersten 2,8 ms wird typischerweise kein weiterer Druckanstieg beobachtet (siehe Abbildung 4.2). Abbildung 4.2 zeigt die zeitliche Änderung des Drucks und der Emission angeregter CH-Moleküle (CH^*) während der Messung von Zündverzugszeiten eines CH_4/DME -Gemisches in einem Stoßrohr.

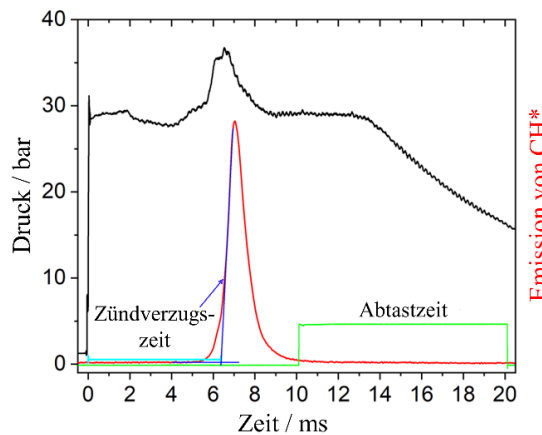


Abbildung 4.2: Die in einem Stoßwellenrohr gemessene zeitliche Druckvariation (schwarze Linie) und CH^* -Emission (rote Linie) für ein CH_4/DME -Gemisch bei $p = 28,5$ bar, $T = 735$ K und einem Äquivalenzverhältnis von $\phi = 10$ [84].

Die reflektierten Stoßwellen treffen am Messanschluss ein und der steilste Anstieg der CH^* -Emission wird auf das Nullniveau der Zeitachse extrapoliert (Abbildung 4.2). Die Zündverzugszeiten der Mischung werden dann als das Intervall zwischen dem Druckanstieg definiert. In den Simulationen wird als Zündverzugszeit der Zeitpunkt verwendet, an dem die maximale Konzentration von Radikalen wie OH und CH_2O erreicht wird. Für die Simulation der Produktbildung wurde die Abkühlung nach der Messzeit ebenfalls anhand der gemessenen Druckverläufe und der adiabatischen und isentropen Ausdehnung berücksichtigt.

4. Validierung des Polygenerationsmechanismus (PolyMech)

Homogener Reaktor mit vorgegebenen Volumen

Simulationen der vom RCM gemessenen Daten werden mit der Vorgabe einer zeitlichen Volumenkurve gerechnet, die die Änderung des Systemvolumens während der Kompressionsphase beschreibt. Die einfachste Variante zur Simulation von RCM-Zündverzugszeiten ist die Annahme eines homogenen, adiabaten Reaktors [262]. In diesem Fall, wird das Differentialgleichungssystem in (4.1)-(4.4) wie folgt umgeformt:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \omega_i + \frac{c_i}{V} \frac{\partial V}{\partial t} \quad (4.7)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{c_p - R} \left(\frac{1}{c_p} \sum_1^{n_s} w_i (RT - \bar{h}_i) - \frac{RT}{V} \frac{\partial V}{\partial t} \right) \quad (4.8)$$

wobei die abhängigen Variablen die Temperatur und Spezieskonzentration sowie das Volumen $V = V(t)$ sind [250].

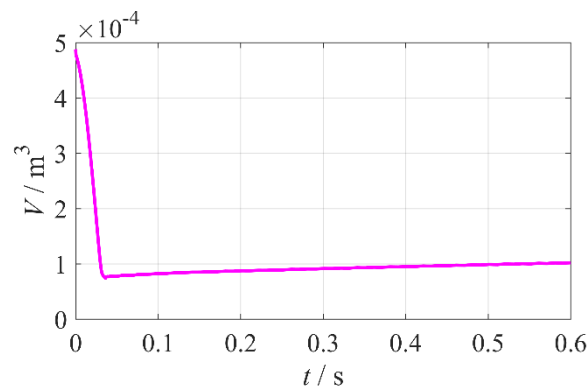


Abbildung 4.3: In einer RCM gemessener Volumenverlauf, der für die Simulationen von Zündverzugszeiten verwendet wurde. Die Kurve wurde bei der Implementierung des adiabaten Kernmodells [253] berechnet, in der die Kompressionsphase sowie der Wärmeverlust durch eine Volumenexpansion berücksichtigt sind.

Eine Rapid Compression Machine ist eine Einhub-Kolbenmaschine bzw. eine Art idealer Verbrennungsreaktor, der sich gut für Untersuchungen der Gasphasenkinetik und physikalischer Verbrennungsprozesse eignet [44]. RCMs umfassen einen mechanisch angetriebenen Kolben, der zum Verdichten einer gasförmigen Ladung in einer Brennkammer mit einem geschlossenen, konstanten Volumen verwendet wird. Nach der Kompression wird der Kolben am oberen Totpunkt (OT) festgehalten, um ein konstantes Zylindervolumen während des Experiments zu garantieren. Die Kompression erfolgt ausreichend schnell, um eine Erwärmung der gasförmigen Ladung (üblicherweise im Bereich von 500-1000K) gemäß dem mechanischen Kompressionsverhältnis und dem Verhältnis der Wärmekapazitäten des gasförmigen Gemisches zu induzieren. Mit einem typischen Kompressionsverhältnis von etwa 10:1 können leicht sehr hohe Drücke (0,5 bis 5 MPa) erreicht werden. Der Betriebstemperaturbereich der RCM ist niedriger als die typischen

Stoßrohrbedingungen und die Reaktionszeiten sind um mehrere Größenordnungen größer (<100 ms) als bei Stoßrohren [52].

Die RCM-Anlage zur Messung der in dieser Arbeit vorgestellten experimentellen Daten wurde bereits von Werler *et al.* [263] beschrieben. Bei der RCM wurde die Zeitspanne zwischen dem Moment, bei dem der Kolben den OT erreicht, und dem Wendepunkt des Druckverlaufs (Punkt an dem der Druckgradient ein Maximum erreicht) aufgrund der Erstzündung oder der Hauptzündung als erste Stufenzündung und Hauptzündverzugszeit definiert. Die Experimentellen, in der RCM gemessene Zündverzugszeiten wurden unter Anwendung des hier beschriebenen homogenen Reaktormodells, zusammen mit der Annahme des adiabaten Kern [253] für die Berechnung des Volumenprofils simuliert. Dieses Modell beschreibt die Kompressionsphase und die spätere Expansion des Kerngases aufgrund von Wärmeverlust. Für jede gemessene Mischung wurde eine Volumenkurve aus dem experimentellen Druckprofil ohne Reaktion abgeleitet [264]. Ein Beispiel der berechneten Volumenkurve ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

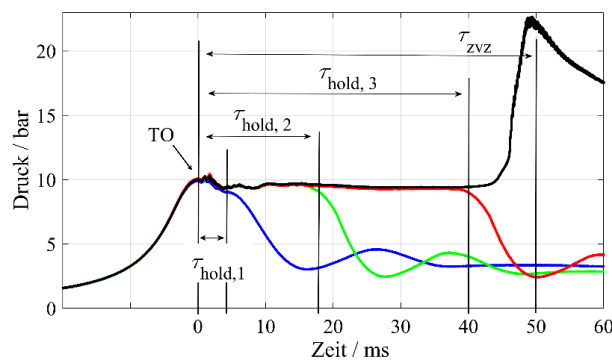


Abbildung 4.4: Darstellung verschiedener Kompression-Expansions-Zyklen in der RCEM anhand experimenteller Druckprofile. Der Zeitnullpunkt ist durch das Erreichen des oberen Totpunkts (OT) festgelegt. Jede Kurve entspricht einer Messung, die unter den gleichen Anfangsbedingungen, jedoch unter Variation der Haltezeit τ_{hold} durchgeführt wurde. Für die schwarze Kurve ist auch eine Selbstzündung (bei der Zündverzugszeit τ_{zvz}) anhand des folgenden Druckanstiegs zu sehen [265].

Der zeitliche Verbrauch von Ausgangsstoffen, sowie die Bildung von Intermediaten und Produkten wurden auch in einem RCM gemessen. Hierfür musste die RCM zu einer RCEM (engl. Rapid Compression-Expansion Machine) erweitert werden, um die Experimente zu ermöglichen [264]. Dies erlaubt eine schnelle und kontrollierte Expansion des Reaktionsvolumens, die durch das Zurückziehen des Kolbens nach einer beliebigen Haltezeit τ_{hold} verursacht wird. Das schnelle Absinken von Temperatur und Druck während der Expansion friert die laufenden chemischen Reaktionen weitestgehend ein und ermöglicht eine anschließende Probenahme und Ex-situ-Analyse des expandierten Gases, ohne dass Hochgeschwindigkeitsmessgeräte erforderlich sind [264]. Der Kompressions-Expansions-Zyklus der RCEM, zusammen mit der einstellbaren Haltezeit und die Gasprobenahme nach der Expansion ermöglichen eine genaue Verfolgung des Verbrauchs und der Bildung von chemischen Spezies während der Reaktion als Funktion der Haltezeit.

4. Validierung des Polygenerationsmechanismus (PolyMech)

Das Vorgehen zur Ermittlung von den Speziesverläufen in der RCEM ist in Abbildung 4.4 dargestellt.

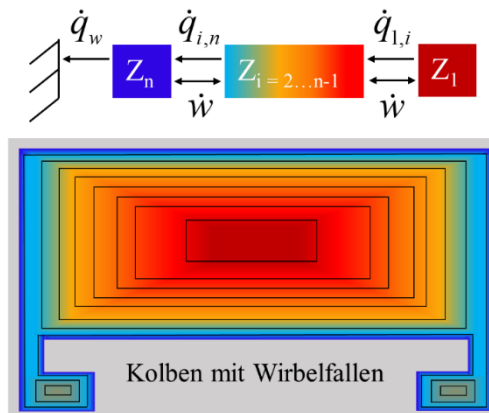


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung (Ebener Schnitt durch die zylindersymmetrische Anordnung) des Mehrzonenmodells für eine RCM mit Wirbelfallenkolben. Die Reaktionskammer ist in mehrere Zonen unterteilt, die mit verschiedenen Farben dargestellt sind. Die erste Zone entspricht dem Reaktionskern und die letzte steht in direktem Kontakt mit der Zylinderwand [265].

Um die in einer RCEM gemessenen experimentellen Daten numerisch zu beschreiben, können verschiedene Modellierungsansätze verwendet werden [266-269]. Eine realistischere Beschreibung der zeitlichen Entwicklung der Produktspezies und des Umsatzes von Ausgangsstoffen ist durch die Anwendung eines Mehrzonenmodells (MZM) möglich [264]. Hierbei wird nicht nur das gesamte Reaktionsvolumen berücksichtigt, sondern auch der Wärmeübergang vom Kern zum Rest der Reaktionskammer. Die Reaktionskammer ist hier in mehrere disjunkte Zonen, die zwiebelhautartig angeordnet sind, unterteilt. Die Wirbelfalle des Kolbens, die den Eintrag der kalten Wandgrenzschicht in den Brennraum minimiert und damit eine homogenere Temperaturverteilung im Brennraum ermöglicht [264], ist auch als Teil der Reaktionskammer mitberücksichtigt. Es wird angenommen, dass innerhalb jeder einzelnen Zone alle Skalar-Felder räumlich einheitlich sind, sich aber von Zone zu Zone unterscheiden können. Die Zonen haben den gleichen momentanen (aber zeitabhängigen) Druck und sind für Massenströme geschlossen. Wärme und Expansionsarbeit (durch eine Volumenänderung der betrachtenden Zone) können zwischen benachbarten Zonen ausgetauscht werden [265]. Ein Schema des Modells ist in Abbildung 4.5 dargestellt.

Der Wärmeübergang zwischen zwei Zonen wird aus deren zeitlich variierenden Kontaktfläche, einem konvektiven Wärmeübergangskoeffizienten und der Temperaturdifferenz zwischen den Zonen berechnet. Die Wärmeübertragung findet zwischen den Zonen und von der äußersten Zone an die Zylinderwand statt. Die zwei Wärmeübergangskoeffizienten für den Wärmeübergang werden zwischen den Zonen (α) und für den Wärmeübergang zwischen der äußersten Zone und der Wand (α_w) berücksichtigt. Ein weiterer wichtiger Punkt, der für die Simulationen mit dem Mehrzonenmodell berücksichtigt werden muss,

4.1. Mathematische Modellierung von Experimentellen Daten

ist die Verteilung der Masse auf die Zonen. Hier wird angenommen, dass alle Zonen zwischen Zone 1 (Zone in der Brennraummitte) und der vorletzten Zone (Z_{n-1}) den gleichen Massenanteil haben, während der Massenanteil der letzten (wandangrenzenden) Zone (θ) als dritter Modellparameter neben α und α_w angegeben werden muss.

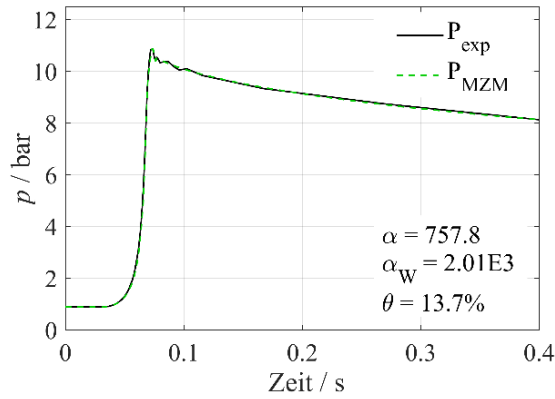


Abbildung 4.6: Vergleich experimenteller (P_{exp}) und simulierter Druckkurven (P_{MZM}) für $CH_4/DME/Luft$ Mischungen bei einem Äquivalenzverhältnis von $\phi = 6$ und $T_c = 738$ K. Das Mehrzonenmodell mit $\alpha = 757.8$ $W/(m^2K)$, $\alpha_w = 2.01 \cdot 10^3$ $W/(m^2K)$ und $\theta = 13.7$ wurde für die Simulationen verwendet [265].

Um die Werte der Wärmeübergangskoeffizienten und des Massenanteils der äußersten Zone zu bestimmen, werden die drei Variablen durch nichtreaktive RCEM-Experimente für jede Mischung kalibriert, indem das vom Mehrzonenmodell vorhergesagte Druckprofil (P_{MZM}) an das experimentelle Druckprofil angepasst wird. Hier müssen die experimentellen Anfangsbedingungen (Temperatur, Druck und Zusammensetzung der Mischung) sowie die experimentelle Volumenkurve, in der die zeitliche Änderung des Volumens der Reaktionskammer während des Experiments beschrieben ist, für die Simulationen angegeben werden. Hierfür wurde ein Optimierungsprogramm entwickelt, das die Variablen α , α_w und θ automatisch variiert, bis der Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Druckkurven kleiner als eine angegebene numerische Toleranz ist. Die zu minimierende Funktion ist hierbei:

$$F(\alpha, \alpha_w, \theta) = \int_0^{t_{end}} (P_{exp}(t) - P_{MZM}(t, \alpha, \alpha_w, \theta))^2 dt \quad (4.9)$$

Ein Beispiel für die Bestimmung der Variablen α_i , α_w und θ anhand des entwickelten Optimierungsprogramms und der Gleichung (4.9) ist in Abbildung 4.6 zu finden. In Abbildung 4.6 ist der Vergleich von simulierten und experimentellen Druckkurven für eine nichtreaktive Methan/DME Mischung bei $\phi = 6$ dargestellt. Es ist zu sehen, dass beide Kurven gut übereinstimmen. Die simulierte Kurve kann gut die Kompressionsphase sowie die folgende Abkühlung vorhersagen. Kleine Diskrepanzen zwischen beiden Kurven treten besonders am oberen Totpunkt und kurz nach der Kompression auf.

4. Validierung des Polygenerationsmechanismus (PolyMech)

Das Mehrzonenmodell kann dann transiente Zylindervolumenhistorien und damit auch die Kompressions-Expansions-Phasen des RCEM behandeln, sodass je nach den thermodynamischen Bedingungen in jeder Zone ein unterschiedlicher chemischer Fortschritt entwickelt werden kann. Die gemessene Gesamtzusammensetzung in der RCEM wird am Ende durch die massengemittelte Zusammensetzung über alle Zonen simuliert und verglichen. Die Anzahl der Zonen, die für eine realistische Beschreibung des Wärmeübergangs erforderlich sind, wurde durch den Vergleich von Experiment und Simulation ermittelt. Simulationen mit 13 Zonen erwiesen sich als ausreichend, um die experimentellen Daten gut abzubilden [265].

4.1.2. Modellierung stationärer Strömungsreaktoren

Stationäre inhomogene Verbrennungsprozesse werden häufig für die Simulation von Strömungs- bzw. Rohrreaktoren angewendet. Die Rohrströmungskonfiguration ist die logische Wahl für Prozesse, die kontinuierlich durchgeführt werden. Deshalb werden diese üblicherweise im stationären Zustand betrieben und auch simuliert [184]. Strömungsreaktoren bestehen im Allgemeinen aus einem beheizten Rohr, durch das ein vorgemischtes gasförmiges Brennstoff/Luft-Gemisch fließt. Die Produkte werden in der Regel am Ende des Reaktors beim Abfluss gesammelt und durch eine Gas-Chromatographie (GC) analysiert [52]. Da diese Art von Reaktoren eine große Betriebsflexibilität (Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Druck und Gasfluidverweilzeit können gut gesteuert werden) erlauben, werden diese zur Untersuchung der Verbrennungschemie in großem Umfang eingesetzt [44].

Für die Simulation von Strömungsreaktoren wurden mehrere numerische Methoden vorgeschlagen, die von der Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen bis zu sehr vereinfachten Modellen wie dem Plug-Flow-Modell reichen. Die komplexesten Modelle basieren auf der Lösung der vollständigen Navier-Stokes-Gleichungen unter Berücksichtigung sowohl des axialen als auch des radialen Massen-, Impuls- und Energietransports. Diese Modelle sind jedoch sehr rechenintensiv und führen in den meisten Fällen zu Schwierigkeiten bei der Entwicklung und Implementierung. Plug-Flow-Modelle entsprechen dagegen dem Ideal eines Strömungsreaktors. Sie sind relativ einfach zu implementieren und lassen sich problemlos ohne großen Rechenaufwand lösen [270]. Hierbei wird angenommen, dass es keine Vermischung in axialer (Strömungs-) Richtung gibt, d.h. die axiale Diffusion einer beliebigen Spezies oder Größe gegenüber der entsprechenden Konvektion ist vernachlässigbar, während in der radialen Richtung kein Gradient der Temperatur oder der Spezieskonzentrationen vorliegt. Da keine diffusiven Terme übrigbleiben, ist das Verhalten eines Plug-Flow Reaktors durch vereinfachte Annahmen der allgemeinen Beziehungen zur Erhaltung von Masse, Energie und Impuls bestimmt. Diese bilden gewöhnliche Differentialgleichungen erster Ordnung (Gleichungen (4.10)-(4.12)) mit einem Anfangswertprob-

4.1. Mathematische Modellierung von Experimentellen Daten

lem für die axiale Änderung der Spezieszusammensetzung, die sich über Bilanzen differentieller Elemente in der Strömungsrichtung z ableiten lassen. In diesem Fall sind keine Transportdaten der Spezies erforderlich [184], da der Reaktor als isotherm unter der Angabe von einem Temperaturprofil behandelt wird. Folglich wird die Lösung der Energieerhaltungsgleichung nicht benötigt und wird deshalb hier auch nicht angegeben.

$$\frac{\partial \rho u}{\partial z} = 0 \quad (4.10)$$

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial p}{\partial z} = 0 \quad (4.11)$$

$$\rho u A_c \frac{\partial w_i}{\partial z} - M_i A_c \omega_i = 0 \quad (4.12)$$

Hierbei ist w_i der Masseanteil der Spezies i , ω_i die Bildungsgeschwindigkeit durch homogene Gasreaktionen, und A_c stellt die Querschnittsfläche des Reaktorkanals dar. Der Nettomassenstrom im Reaktor $\dot{m} = \rho u A_c$ ist eine Konstante entlang des Rohres. Mit der Änderung der Gaszusammensetzung ändert sich dementsprechend die Dichte (ρ) und die Geschwindigkeit (u). Sowohl ρ als auch u sind Mittelwerte ohne radiale Abhängigkeit [270].

Eine Alternative zur Modellierung von Strömungsreaktoren ist, Modelle auf Basis der Grenzschichtgleichungen (engl. boundary-layer) zu erstellen. Obwohl in diesem Fall der axiale (strömungstechnische) Diffusionstransport gegenüber der Konvektion vernachlässigt wird, wird jedoch der detaillierte Transport zu und von den Kanalwänden berücksichtigt [270]. Die Simulationsergebnisse von den drei Modellen zeigen, dass das Boundary-layer-Modell über einen weiten Bereich von Strömungsbedingungen in guter Übereinstimmung mit dem detaillierten Modell ist. Das Plug-Flow Modell sollte dagegen mit Vorsicht angewendet werden, da unter bestimmten Bedingungen die Bildungs- und Verbrauchsgeschwindigkeitsraten der chemischen Spezies überschätzt werden können [270].

Simulationen des Reaktionssystems unter Verwendung des Boundary-layer-Modells zur Berücksichtigung der Wärmeübertragung von der Wand zum Gas sowie der Wärmeabgabe aufgrund exothermer Reaktionen zeigen, dass der Temperaturanstieg durch die Zündung des Gemisches bzw. exotherme Reaktionen in der Regel ein sehr lokalisiertes Phänomen ist. Dabei werden Temperaturanstiege von weniger als 60 K beobachtet, wenn die Verdünnung $\geq 90\%$ ist. Daher kann der Effekt auf die Molenbrüche am Ausgang des Reaktors vernachlässigt werden und das Plug-Flow-Modell als gültig für die Vorhersage der verwendeten experimentellen Daten zur Validierung des PolyMech angesehen werden. Der Versuchsausbau zur Messung der Speziesverläufe wurde bereits im Detail von Kaczmarek *et al.* [271] beschrieben.

4. Validierung des Polygenerationsmechanismus (PolyMech)

Die Simulationen der experimentellen Daten wurden unter Verwendung des Plug-Flow-Modells zusammen mit den geometrischen Spezifikationen des Strömungsreaktors sowie der im Reaktor gemessenen Gastemperaturprofile durchgeführt. Die Temperaturprofile im Inneren des Reaktors wurden vor Beginn der Experimente für inerte Gasströmungen ermittelt. Diese sind in Abbildung 4.7 dargestellt.

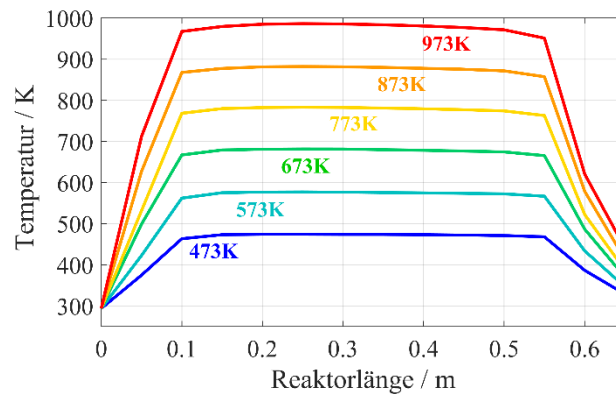


Abbildung 4.7: Die gemessenen Temperaturprofile, die für die Simulationen des Strömungsreaktors verwendet wurden. Der Reaktor hat eine Gesamtlänge von 65 cm. Dabei können 45 cm als Isotherm angenommen werden. Die übrigen 20 cm sind gleichmäßig (zweimal 10 cm) am Anfang für die Aufwärmung des Probegas und am Ende für die Abkühlung des Reaktionsgemisches verteilt [94].

Wie in Abbildung 4.7 gezeigt ist, wird für die Simulationen das vollständige Temperaturprofil entlang der Mittellinie der Achse verwendet. Dieses besteht aus der 45 cm langen isothermen Zone sowie den jeweils 10 cm langen Zonen des Temperaturanstiegs und -abfalls am Reaktoreingang und -ausgang.

Die beschriebene mathematische Methode wurde zur Modellierung der experimentellen Daten von Zündverzugszeiten und Speziesverläufe für Methan/Additiv-, Erdgas- und Erdgas/Additiv-Gasgemische implementiert. Die Simulationsergebnisse, welche mit dem PolyMech ermittelt wurden, werden für mehrere Reaktionsbedingungen von Temperatur, Druck, Äquivalenzverhältnisse und Additivkonzentration mit experimentellen Daten verglichen, um den Mechanismus in diesen Reaktionsbereichen zu validieren. Diese Ergebnisse werden in den folgenden Abschnitten gezeigt und diskutiert.

4.2. Methan/Additiv-Gemische

Die Simulationsergebnisse auf Basis des Polygenerationsmechanismus wurden mit den gemessenen Zündverzugszeiten und Speziesverläufen verglichen. Die hier verwendeten experimentellen Daten wurden in einer RCM, einem Hochdruckstoßwellenrohr und in einem Strömungsreaktor bei einem großen Parameterbereich von Anfangsbedingungen (Druck, Temperatur und Äquivalenzverhältnis) gemessen.

Wie bereits in Kapitel 3 erwähnt, werden aufgrund des trägeren Verhaltens des Methans

bei niedrigen Temperaturen kleine Mengen an Additiven beigemischt, um die Reaktion unter zugänglichen Temperatur- und Druckbedingungen zu initiieren. Hierbei wurden DME, Ethanol und Ozon als Reaktionsbeschleuniger verwendet. Da der Hauptfokus dieser Arbeit auf der Entwicklung von Reaktionsmechanismen zur Beschreibung der Kinetik von brennstoffreichen Gemischen liegt, werden in den nächsten Abschnitten Ergebnisse gezeigt, die in diesem Reaktionsbereich liegen. Dennoch werden alle verfügbaren Experimente von jedem Gemisch tabelliert. Weitere Ergebnisse können unter den gegebenen Referenzen oder in Anhang B am Ende der Arbeit gefunden werden.

4.2.1. Methan/Dimethylether-Gemische

Reaktionsanalysen von CH₄/DME/Oxidationsmittel-Gemischen haben gezeigt, dass DME, besonders bei niedrigen Temperaturen, wichtig im Hinblick auf die Reaktivität der Brennstoffmischung ist. Aus diesem Grund wurde die Additivmenge zwischen 5-20% Mol (bezüglich der Brennstoffkonzentration) variiert, um den Einfluss des DME auf das Gemisch und die entstandenen Produkte zu untersuchen. Alle untersuchten Gemische sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Tabelle 4.1: Zusammensetzungen der untersuchten CH₄/DME-Gemische (%Mol)

Versuchsaufbau	No.	%CH ₄	%DME	%O ₂	%Ar	%N ₂	%Ne	ϕ
RCM	1	8.18	0.91	19.09	-	71.82	-	1.0
	2	15.00	1.67	17.50	-	65.83	-	2.0
	3	33.75	3.75	13.13	49.38	-	-	6.0
	4	37.06	4.12	12.35	46.47	-	-	7.0
	5	45.00	5.00	10.50	39.50	-	-	10.
	6	54.00	6.00	8.40	31.60	-	-	15.0
	7	13.54	1.52	5.30	79.55	-	-	6.0
	8	13.43	1.49	4.47	80.60	-	-	7.0
	9	14.90	1.66	3.48	79.97	-	-	10.0
	10	16.85	1.87	2.62	78.65	-	-	15.0
Stoßrohr	11	15.83	0.83	17.08	-	66.25	-	2.0
	12	12.57	3.14	17.28	-	67.01	-	2.0
	13	44.40	4.94	10.38	-	38.23	2.00	10.0
RCEM	14	15.00	1.67	17.50	-	65.83	-	2.0
	15	33.75	3.75	13.13	44.44	4.94	-	6.0
	16	45.00	5.00	10.50	35.55	3.95	-	10.0
Strömungs- reaktor	17	4.69	0.25	5.06	90.00	-	-	2.0
	18	4.39	0.49	5.12	90.00	-	-	2.0
	19	7.89	0.41	1.70	90.00	-	-	10.0
	20	7.44	0.83	1.74	90.00	-	-	10.0
	21	8.62	0.45	0.93	90.00	-	-	20.0
	22	8.14	0.90	0.95	90.00	-	-	20.0

4. Validierung des Polygenerationsmechanismus (PolyMech)

Experimentelle Zündverzugszeiten, [84, 262] welche in einer RCM bei Äquivalenzverhältnissen von $\phi = 1, 2, 6, 7, 10$ und 15 für $T_c = 600\text{--}1050$ K und $p_c = 10$ bar mit einer DME-Konzentration von 10 Mol% im Kraftstoff gemessen wurden, werden hier für Validierungszwecke verwendet. Der Subindex c bezeichnet in diesem Fall den Zustand nach der Kompression. Hierbei wurden zwei Messreihen durchgeführt, um den Bereich von $\phi = 6\text{--}15$ zu untersuchen: (i) Gemische mit Luft: 79:21 Ar/O₂ und (ii) Gemische mit hoher Argon Verdünnung: 95:5 Ar/O₂. Experimentelle Zündverzugszeiten im Stoßrohr für Gemische mit Äquivalenzverhältnissen von $\phi = 2$ und 10 bei 20 bar und 30 bar und Temperaturen zwischen 630 und 1500 K [84] wurden zusätzlich für die Validierung des Mechanismus verwendet. Messdaten für DME-Konzentrationen in Bezug auf den Kraftstoff von 5 bis 20 Mol% wurden in diesem Fall verwendet. Messungen von Produktverteilungen wurden nur für Mischung 13 ($\phi = 10$ und $p = 30$ bar) durchgeführt [84].

Molbrüche von Produkten, Ausgangspezies und Intermediaten, welche in einer RCEM nach variablen Reaktionszeiten für die Gemische 14, 15 und 16 [84, 262] gemessen wurden sind in Tabelle 4.1 angegeben. In einem isothermen Strömungsreaktor [84] gemessene Spezieskonzentrationen als Funktion der Temperatur für die reagierenden CH₄/DME-Gemische bei $\phi = 2, 10$ zwischen 473–973 K und 6 bar wurden für die Validierung des Mechanismus genutzt. Experimentelle Daten mit einer Variation an DME stehen für diesen Versuchsaufbau zur Verfügung. Hier wurde die DME-Konzentration zwischen 5 Mol-% (Gemische 17, 19 und 21) und 10 Mol% (Gemische 18, 20 und 22) der entsprechenden Methankonzentration für jedes Äquivalenzverhältnis variiert. Eine hohe Verdünnung der Gemische mit Argon (90%) ist erforderlich, um den Temperaturanstieg aufgrund exothermer Reaktionen zu minimieren.

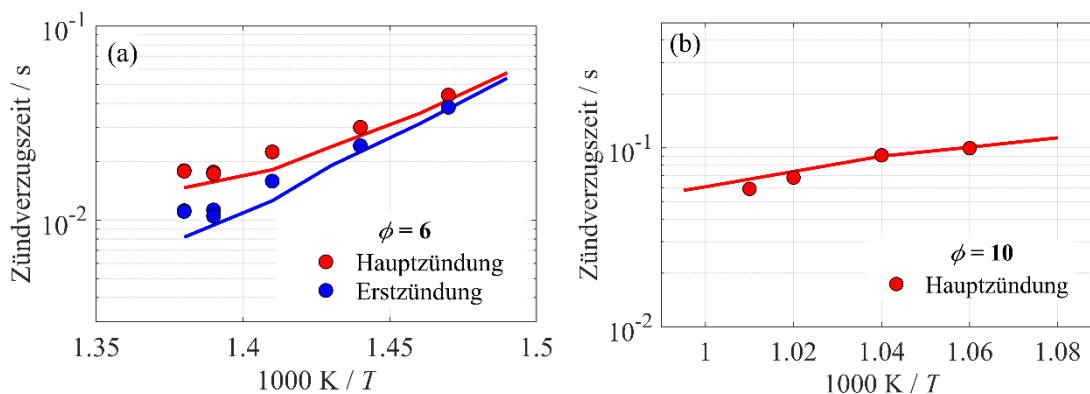


Abbildung 4.8 Mittels RCM gemessene (Symbole) und simulierte (Linien) Zündverzugszeiten für niedrige und hohe Temperaturen, $p = 10$ bar und Äquivalenzverhältnisse von $\phi = 6$ und 10 . Für die Simulationen wurde der PolyMech verwendet. Die Simulationen und Experimente für die erste Stufe der Zündung sind blau gezeichnet, während für die Hauptzündungsdaten rot verwendet wurde. Bei niedrigen Temperaturen (a) wird ein zweistufiges Verhalten beobachtet, während bei Hochtemperaturmessungen (b) nur eine Hauptzündung zu sehen ist [84].

RCM Zündverzugszeiten und Simulationsergebnisse aus dem PolyMech sind in Abbildung 4.8 für Methan/DME-Gemische mit Äquivalenzverhältnissen von $\phi = 6$ und 10 dargestellt. Die Zündverzugszeiten sind gegen die Temperatur, die am Kompressionsende erreicht wurde, aufgetragen. Hierbei sind in Abbildung 4.8a Ergebnisse für die Niedertemperaturmessungen (Gemische mit Luft: 79:21 Ar/O₂) angegeben. In Abbildung 4.8b sind die Resultate für die Hochtemperaturmessungen (Gemische mit hoher Argon Verdünnung: 95:5 Ar/O₂) dargestellt. Die Simulationen wurden für die Niedertemperaturmessungen unter Anwendung des adiabatischen Kernmodells durchgeführt. Die Modellierung für den Hochtemperaturfall wurde dagegen mit dem Mehrzonenmodell aufgrund der größeren (bis zu >100 ms) Zündverzugszeiten durchgeführt [84].

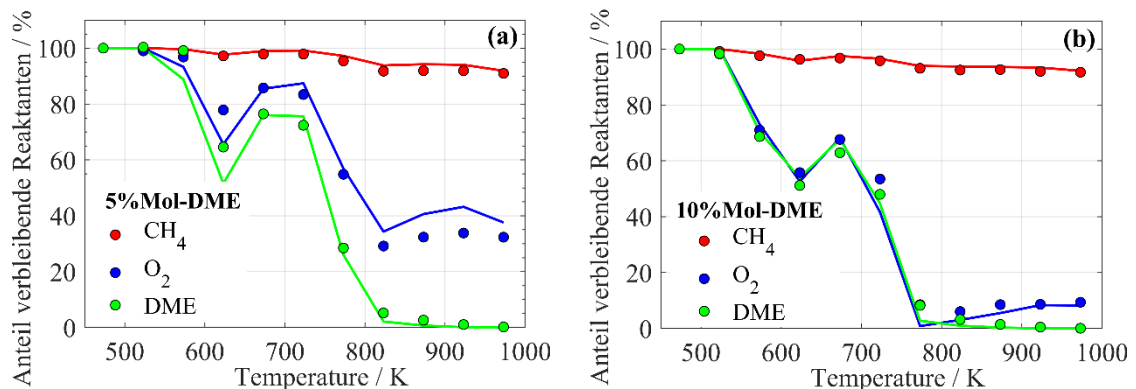


Abbildung 4.9: Anteil an verbleibenden Reaktanten für CH₄/DME-Gemische bei $\phi = 10$ und $p = 6$ mit verschiedenen DME-Konzentrationen für den Kraftstoff: (a) 95:05 CH₄/DME und (b) 90:10 CH₄/DME. Die Punkte entsprechen den experimentellen Daten, die in einem Strömungsreaktor gemessen wurden [84] und die Linien den Simulationsergebnissen des PolyMech.

Abbildung 4.8 zeigt, dass bei den niedrigen Temperaturexperimenten eine zweistufige Zündung aufgrund von DME in den Gemischen stattfindet. Es ist ersichtlich, dass die Vorhersagen von PolyMech im Allgemeinen gut mit den experimentellen Daten übereinstimmen. Der PolyMech prognostiziert die erste Stufenzündung für $\phi = 6$ (Abbildung 4.8a) bei Temperaturen über 700 K leicht unterhalb der experimentellen Daten, während die Hauptzündung im gesamten Temperaturbereich gut vorhergesagt wird. Das in den Experimenten beobachtete zweistufige Zündverhalten wurde auch in den Simulationen mit PolyMech reproduziert. Dies zeigt, dass der entwickelte Mechanismus den partiellen Oxidationsprozess genau reproduzieren kann. Hingegen wurde bei hohen Temperaturen (Abbildung 4.8b) nur die Hauptzündung in den Experimenten beobachtet, während die Simulationen eine zweistufige Zündung vorhersagen. Die Konzentrationsprofile von DME und CH₄ bei diesen Bedingungen zeigen, dass die zwei Kraftstoffkomponenten getrennt voneinander zünden, wobei die erste Zündung zum DME und die zweite Zündung dem Methan zugeschrieben wird. Abbildung 4.8b zeigt, dass bei hohen Temperaturen in Experimenten sowie in den Simulationen eine leichte Temperaturabhängigkeit vorliegt, was zu nahezu flachen Kurven führt. Die Zündverzugszeiten für kraftstoffreiche

4. Validierung des Polygenerationsmechanismus (PolyMech)

CH₄/DME-Gemische, gemessen in einem Stoßrohr, wurden ebenfalls mit den Simulationsergebnissen verglichen (siehe [84]). Hierbei jedoch bei höheren Anfangsdrücken und Temperaturen bis 1500 K. Die Ergebnisse zeigen, dass die Temperaturabhängigkeit der Messungen vom PolyMech sehr gut vorhergesagt wird.

Die Speziesverläufe von Reaktanten sowie stabiler Produkte in Abhängigkeit von der Temperatur aus Strömungsreaktormessungen und Simulationen mit PolyMech sind in Abbildung 4.9, Abbildung 4.10 und Abbildung 4.11 dargestellt. Hierbei sind Ergebnisse mit variierenden DME-Konzentrationen (5% Mol- und 10% Mol-DME) für ein Gasgemisch bei $\phi = 10$ gezeigt. In diesem Fall wurden die Spezieszusammensetzungen am Ende des Reaktors unter Verwendung des Plug-Flow-Simulationsmodells berechnet und mit den experimentellen Daten verglichen.

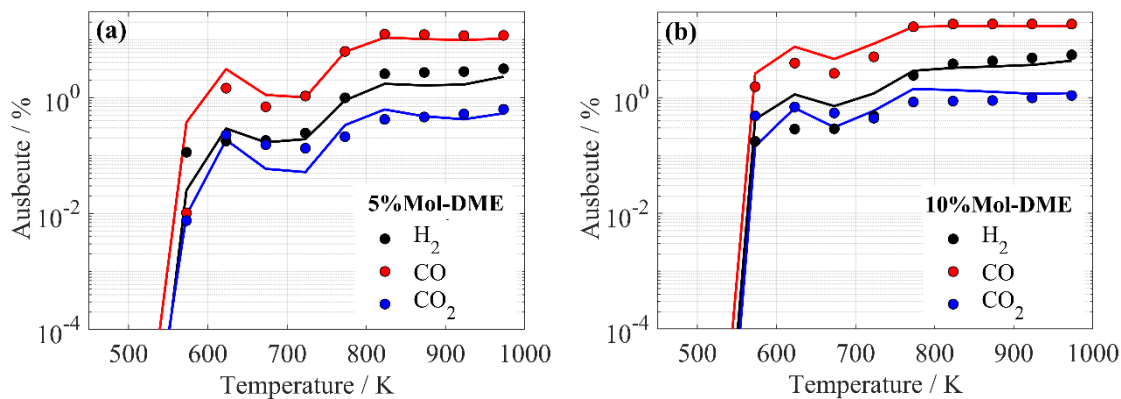


Abbildung 4.10: H₂, CO und CO₂ Ausbeute für CH₄/DME-Gemische bei $\phi = 10$ und $p = 6$ mit verschiedenen DME-Konzentrationen für den Kraftstoff: (a) 95:05 CH₄/DME und (b) 90:10 CH₄/DME. Die Punkte entsprechen experimentellen Daten, die in einem Strömungsreaktor gemessen wurden [84] und die Linien den Simulationsergebnissen mit PolyMech.

Abbildung 4.9 zeigt die verbleibenden Anteile von CH₄, O₂ und DME als Funktion der Temperatur. Der Verbrauch des Kraftstoffs erfolgt erst bei Temperaturen über 523 K. Dies zeigt sich am abnehmenden Kraftstoffanteil von DME und CH₄ sowie am Verbrauch von O₂. DME nimmt viel schneller als CH₄ ab, was durch die höhere Reaktivität von DME verursacht wird. Abbildung 4.9b zeigt, dass selbst bei der höchsten untersuchten Temperatur von 973 K mehr als 90% des CH₄ im Gemisch verbleiben, während DME bei Temperaturen über 823 K vollständig verbraucht ist. Für das Gemisch mit 5% Mol-DME (Abbildung 4.9a) bleibt dieses Verhalten unverändert. Die Trends und absoluten Werte des verbleibenden Anteils von Methan und DME sowie das NTC-Verhalten der Mischung zwischen 623–773 K werden vom PolyMech sehr gut vorhergesagt. Die verbleibende Menge an O₂ in Abbildung 4.9 stimmt ebenfalls gut mit den Simulationsvorhersagen überein. Bei höheren Temperaturen wurde in den Experimenten sowie in den Simulationen ein niedriger O₂-Verbrauch für die Gemische mit 5% Mol-DME im Vergleich zu der Mischung mit 10% Mol-DME, bei der der Sauerstoff komplett verbraucht wurde, be-

obachtet. Die Ursache hierfür sind vor allem die unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen von DME in den Gasgemischen. Die Simulationen von hochverdünnten DME-Gemischen (mit 90% und 95% Mol Argon) bei verschiedenen Äquivalenzverhältnissen zeigen, dass bei dem Gasgemisch mit dem höheren DME-Partialdruck die Zündverzugszeiten um ca. Faktor zwei schneller als bei der Mischung mit 95% Argon Verdünnung sind. Eine frühere Reaktion von DME hat einen starken Einfluss auf die tatsächliche Reaktionszeit von den CH₄/DME-Mischungen im Reaktor. In diesem Fall brauchen die Gemische mit 5% DME weniger Zeit als die Gasgemische mit 10% DME um zu reagieren, bevor die Temperatur des Reaktors gesunken ist. Dies erklärt den großen Unterschied zwischen den beiden Mischungen im Hinblick auf die verbliebene Menge an Sauerstoff.

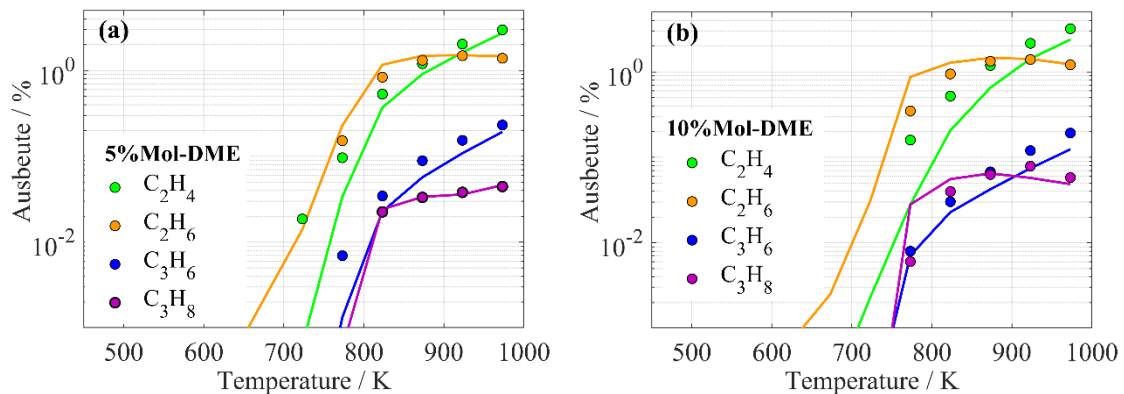


Abbildung 4.11: Die Produktausbeute von C₂- und C₃-Spezies für CH₄/DME-Gemische bei $\phi = 10$ und $p = 6$ mit verschiedenen DME-Konzentrationen für den Kraftstoff: (a) 95:05 CH₄/DME und (b) 90:10 CH₄/DME. Die Punkte entsprechen experimentellen Daten, die in einem Strömungsreaktor gemessen wurden [84] und die Linien den Simulationsergebnissen mit PolyMech.

Die Ausbeuten der Hauptprodukte (CO, CO₂ und H₂) sowie der höheren Kohlenwasserstoffe (C₂- und C₃-Spezies) als Funktion der Temperatur sind jeweils in Abbildung 4.10 und Abbildung 4.11 dargestellt. Abbildung 4.10 zeigt, dass CO das Hauptprodukt bei allen Experimenten ist. Die Ausbeuten an CO und CO₂ nehmen mit zunehmendem ϕ und niedrigerer DME Konzentration ab. Die Produktmenge ist jedoch bei variierenden Ausgangszusammensetzungen von DME in der Mischung mit steigenden Äquivalenzverhältnissen größer. Die Abnahme der Produktmenge mit zunehmendem Äquivalenzverhältnis liegt an der niedrigeren Reaktivität des Gemischs auf Grund des Sauerstoffmangels. Dies führt auch zu einer Verringerung der Menge an erzeugten OH-Radikalen während des Oxidationsprozess. Für H₂ hingegen bleiben die Ausbeuten bei $\phi = 10$ und 20 nahezu konstant, wahrscheinlich, weil der größte Teil des Wasserstoffs während der Oxidation von DME gebildet wird, sodass ein niedriger Umsatz von Methan minimalen Einfluss auf die Endkonzentration von Wasserstoff hat. Im Allgemeinen kann eine gute Übereinstimmung zwischen Simulationen und Experimenten beobachtet werden, insbesondere in Bezug auf die Profile der Produktausbeuten. Nur für H₂ prognostiziert der PolyMech im Temperaturbereich von 573-673 K höhere Ausbeuten im Vergleich zu den Experimenten.

4. Validierung des Polygenerationsmechanismus (PolyMech)

Abbildung 4.11 zeigt, dass C₂- und C₃-Spezies bei Temperaturen über 723 K gebildet werden. Die maximale Ausbeute an C₂H₄ wurde bei $\phi = 2$ beobachtet (siehe Anhang B). Die Ausbeuten an C₂H₆, C₃H₆ und C₃H₈ zeigen ein lokales Maximum bei $\phi = 10$ innerhalb des untersuchten Parameterbereichs. Mit Ausnahme von C₂H₄ bei $\phi \geq 10$ nehmen die Ausbeuten dieser Kohlenwasserstoffe mit zunehmender DME-Menge leicht ab. Zusätzlich ist anzumerken, dass die ungesättigten Kohlenwasserstoffe C₂H₄ und C₃H₆ durch H-Abstraktion von C₂H₆ und C₃H₈ bei höheren Temperaturen gebildet werden. In diesem Temperaturbereich sind die Ausbeuten der Alkane höher als von den Alkenen. Da die Temperaturen relativ niedrig sind, wurde keine Bildung von C₂H₂ beobachtet. In Bezug auf die Simulationen zeigt sich insgesamt eine gute Übereinstimmung zwischen den Experimenten und den Simulationen. C₂H₄ und C₃H₆ werden im Vergleich zu den experimentellen Daten vom PolyMech jedoch leicht im Temperaturbereich von 723-823 K unterschätzt (Abbildung 5.11).

C-Atom Analysen der Produkte haben gezeigt, dass bei Gemischen mit 5% Mol-DME ca. 56% Prozent der C-Atome, die sich später im Produkt befinden, vom Methan abstammen. Bei Mischungen mit 10% Mol-DME sinkt der Anteil hingegen auf bis zu 27%. Dies führt zu dem Schluss, dass eine bestimmte Menge an DME erforderlich ist, um die Reaktionen von Methan unter kraftstoffreichen Bedingungen zu starten und zu beschleunigen. Dennoch erhöhen größere Mengen von DME die Umwandlung von Methan nicht wesentlich, sondern führen stattdessen dazu, dass die meisten Produkte direkt oder indirekt aus der Oxidation von DME stammen.

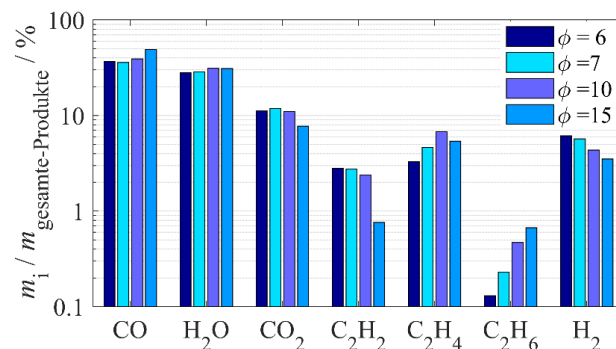


Abbildung 4.12: Vergleich der erhaltenen Produkte aus Simulationen von CH₄/DME-Gasgemischen mit 10% DME im Brennstoff unter gleichen Ausgangsbedingungen von Druck und Temperatur ($p = 10$ bar und $T = 720$ K) und bei verschiedenen Äquivalenzverhältnissen. Die Simulationen sind für eine RCM unter Anwendung des PolyMech durchgeführt worden. Die Massenanteile der Produkte wurden am Ende der Simulationszeit ($t = 1$ s) analysiert und durch die gesamte Masse an erzeugten Produkten gemittelt.

Der zeitliche Verbrauch von Reaktanten (CH₄, DME, O₂) und die Bildung von stabilen Zwischenprodukten (CH₂O, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂, CH₃OH) und Produkten (CO₂, CO, H₂) während der Zündperiode aus RCEM-Experimenten wurde ebenfalls mit Vorhersagen

des PolyMech verglichen [84]. Die Simulationen wurden in diesem Fall mit dem beschriebenen Mehrzonenmodell durchgeführt. Dabei ist es wichtig zu beachten, dass einige Spezies durch die schnelle Expansion des RCM-Kolbens nicht vollständig eingefroren werden, sondern währenddessen weiter reagieren. Aus diesem Grund wurden Simulationen unter Verwendung der experimentellen Volumenkurve durchgeführt, die nicht nur die Kompressions- sondern auch die Expansionsphase umfasst.

Die Variation der Produktkonzentrationen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit ergab, dass Synthesegas (CO und H_2) das Hauptprodukt der untersuchten Gemische ist. Ein vielversprechender Ertrag wertvoller Produkte wie C_2H_4 und C_2H_6 wurde ebenfalls beobachtet (Abbildung 4.12). Hierbei wurde eine stetige Abnahme der Methanumwandlung mit zunehmenden Äquivalenzverhältnissen beobachtet, während DME und Sauerstoff in allen Fällen vollständig verbraucht wurden. Ein Einfluss der abnehmenden Methanumwandlung wurde auch bei der Bildung einiger Spezies wie C_2 und C_3 beobachtet, die geringere Konzentrationen in den Gemischen bei höheren Äquivalenzverhältnissen zeigten (Abbildung 4.12).

Obwohl nach der Literatur die Bildung von Ruß und PAHs bei niedrigen Temperaturen verstärkt wird, wurde dies bei den hier gezeigten Experimenten nicht beobachtet. Ursache hierfür könnte die DME-Präsenz in den Kraftstoffgemischen sein. In den Simulationen wurde im Allgemeinen keine relevante Menge an Benzol beobachtet. Lediglich bei sehr hohen Anfangstemperaturen (um die 1200 K) wurde eine Benzolbildung in sehr kleinen Konzentrationen ermittelt.

4.2.2. Methan/Ethanol-Gemische

Die Zündverzugszeiten- und Speziesverlaufsmessungen von brennstoffreichen Methan/Ethanol-Gemischen wurden ebenfalls zur Validierung des PolyMech verwendet. Obwohl Ethanol die gleiche Summenformel ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) wie DME hat, haben sie unterschiedliche chemische Strukturen, und daher unterschiedliche Reaktionskinetiken. Ethanol (EtOH) ist derzeit einer der am meisten verwendeten sauerstoffhaltigen biogenen Kraftstoff, der oft auch als Additiv in Verbrennungsprozessen verwendet wird. Alle untersuchten Gemische in dieser Studie sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Hierbei wurden experimentelle Zündverzugszeiten, die in einem Stoßrohr bei einem Äquivalenzverhältnis von $\phi = 2$, $p = 30$ bar, Temperaturen zwischen 920 und 1570 K und mit einer EtOH -Konzentration von 5 Mol% im Kraftstoff gemessen wurden, sowie Speziesprofile aus Strömungsreaktormessungen [94] für Gasgemische mit Äquivalenzverhältnissen von $\phi = 2$ und 20 bei einem Druck von 6 bar und $T = 473$ -973 K mit den Simulationsergebnissen verglichen.

Der Vergleich der Speziesverläufe als Funktion der Reaktortemperatur aus Experimenten und numerischen Simulationen mit dem PolyMech für ein CH_4/EtOH -Gasgemisch bei

4. Validierung des Polygenerationsmechanismus (PolyMech)

$\phi = 20$ ist in Abbildung 4.13 dargestellt. Im Folgenden werden die Speziesverläufe diskutiert und mit den Verläufen eines CH₄/DME-Gemisches unter gleichen Reaktionsbedingungen verglichen, um den Einfluss beider Reaktionsbeschleuniger im Hinblick auf den Methanumsatz und der Hauptprodukte gegenüberstellen zu können.

Tabelle 4.2: Zusammensetzungen der untersuchten CH₄/EtOH-Gemische (%Mol)

Versuchsaufbau	No.	%CH ₄	%EtOH	%O ₂	%N ₂	ϕ
Stoßrohr	1	15.83	0.83	17.08	66.25	2.0
Strömungs- reaktor	2	5.21	1.29	7.15	86.35	2.0
	3	25.79	1.29	2.76	70.14	20.0

Abbildung 4.13a stellt die Verläufe der verbleibenden Anteile am Brennstoff und Sauerstoff als Funktion der Reaktortemperatur dar. Während die Methankonzentration konstant bleibt, wird eine Änderung der Ethanolkonzentration bei Temperaturen von 623 K bis 773 K beobachtet. Für Brennstoffmischungen mit DME als Additiv (Gemisch 21 in Tabelle 4.1) werden kleine Mengen an Methan bereits bei Temperaturen um 523 K umgesetzt. Obwohl das Methan/DME-Gasgemisch einen früheren Reaktionsanfang von ca. 100 K im Vergleich zu den CH₄/EtOH-Mischungen gezeigt hat, ist der Methanumsatz bei 973 K ungefähr 2% höher als bei den Mischungen mit Ethanol als Reaktionsverstärker. Dies lässt sich mit der verbliebenen Menge an Sauerstoff begründen, da während der Oxidation des Methan/Ethanol-Gemischs die komplette Menge an Sauerstoff verbraucht wird, während bei den CH₄/DME-Gemischen über 30% der O₂-Ausgangskonzentration als Rückstand in der Mischung bleibt. Dieses Verhalten der CH₄/DME-Gemische mit 5% Additivkonzentration im Hinblick auf das Sauerstoffprofil wurde bereits in einer ähnlichen Weise in Abbildung 4.9 gezeigt. Wie in Abbildung 4.13a zu sehen ist, werden der Ethanol und der Sauerstoff komplett verbraucht, während nur eine kleine Menge an Methan (ca. 7% Umsatz) umgesetzt wird. Sobald kein Sauerstoff mehr vorhanden ist, ist eine weitere Zersetzung von Methan erst durch Pyrolyse ab Temperaturen > 1200 K zu erwarten. Diese Temperaturen sind allerdings weit von den Betriebstemperaturen des Reaktors entfernt. Deshalb erfolgt die leichte Absenkung der Konzentration von Methan nach dem kompletten Verbrauch von Ethanol und O₂ wahrscheinlich aufgrund von restlichen Radikalen in der Gasmischung. Abbildung 4.13a zeigt, dass die Experimente von den Simulationen mit dem PolyMech im Allgemeinen gut wiedergegeben werden. Die Gleichgewichtsberechnungen des Gasgemisches in Abbildung 4.13 unter konstanter Temperatur von 973 K zeigen, dass bei diesen Reaktionsbedingungen ein Umsatz von bis zu 16% Methan möglich ist.

Abbildung 4.13b zeigt die Ausbeuten an Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Synthesegas (Wasserstoff und Kohlenmonoxid) ist bei den untersuchten Bedingungen eines der Hauptprodukte. Wie in Abbildung 4.13 zu sehen ist, zeigen die Simulationen eine

leichte Überschätzung der H_2 Ausbeuten, besonders bei Temperaturen von etwa 873 K. Die Temperatur ist bei dem simulierten Bildungsprofil von Wasserstoff leicht verschoben, d.h. eine Ausbeute von H_2 wird von den Simulationen erst ab einer Reaktortemperatur von 773 K vorhergesagt, während diese in den Experimenten bereits 50 K früher beginnt. Die Temperatur ab der CO_2 gebildet wird, wird vom PolyMech gut vorhergesagt. Dennoch werden die Ausbeuteprofile im Allgemeinen für alle untersuchten Temperaturen unterschätzt. Im Gegensatz zu H_2 und CO_2 stimmt der simulierte Bildungsverlauf von CO mit den Experimenten gut überein. Wie bei den CH_4/DME -Gemischen steigen die Profile von H_2 , CO und CO_2 ab ca. 773 K an und bleiben schließlich mit steigenden Temperaturen relativ konstant. Diese Werte sind jedoch weit vom Gleichgewicht entfernt. Der Grund hierfür ist, dass Methan nicht weiter reagiert. Im Vergleich zu ähnlichen CH_4/DME -Mischungen ist die Ausbeute an Wasserstoff mit Ethanol als Reaktionsbeschleuniger um ca. 8% höher, während die Konzentrationen von CO und besonders von CO_2 bei Mischungen mit DME unter gleichen Reaktortemperaturen höher sind.

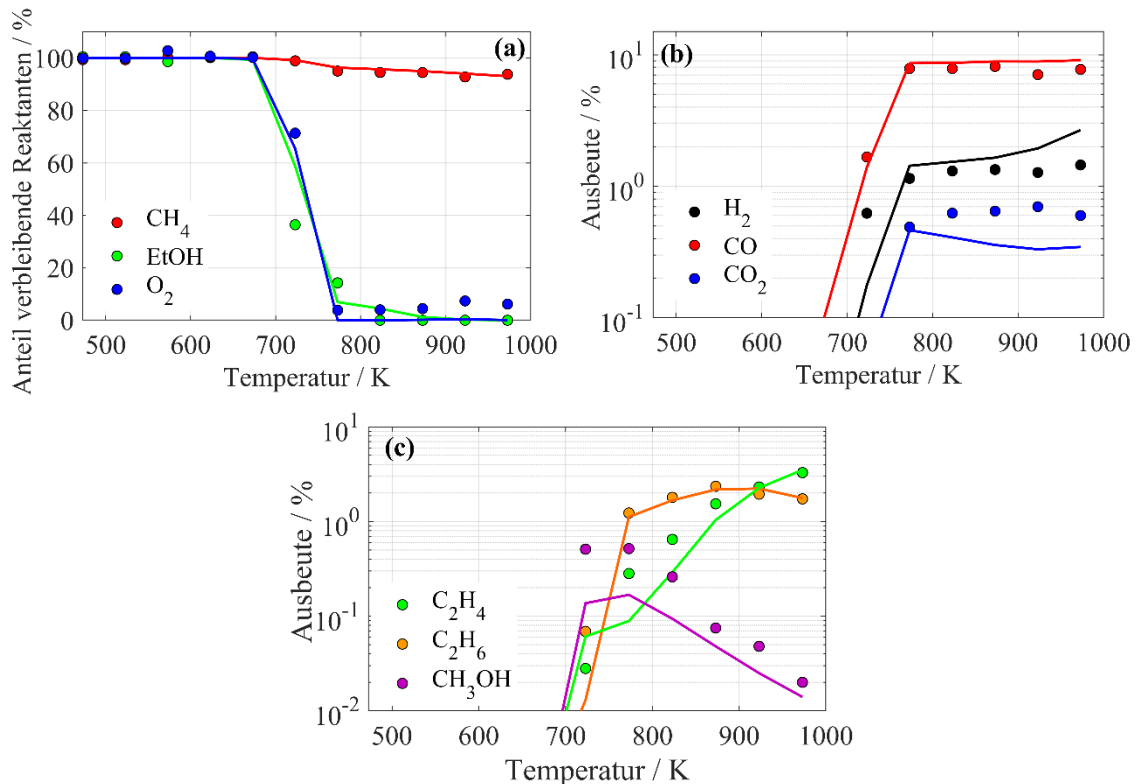


Abbildung 4.13: Vergleich des Anteils an verbleibenden Reaktant- (a) und Produktprofilen (b und c) aus isothermen Strömungsreaktormessungen und Simulationen mit PolyMech bei $CH_4/EtOH$ -Gemischen. Die Analysen wurden für eine Brennstoffmischung bei einem Äquivalenzverhältnis von $\phi = 20$ und $p = 6$ mit 5% Mol Ethanol als Additiv in Bezug auf den Kraftstoff durchgeführt. Die Experimente [94] sind mit Punkten und die Simulationsprognosen mit Linien dargestellt.

Die Ausbeuten weiterer wichtiger Produkte für Polygenerationsprozesse sind in Abbildung 4.13c dargestellt. Methanol (CH_3OH) wird hauptsächlich im mittleren Temperatur-

4. Validierung des Polygenerationsmechanismus (PolyMech)

bereich zwischen 700 und 800 K gebildet. In der CH₄/DME-Mischung findet die Methanol Bildung jedoch in einem 100 K breiteren Temperaturbereich statt, bei dem höhere maximale Methanol Konzentrationen als bei CH₄/EtOH-Gemischen erreicht werden. Methanol wird hauptsächlich über eine H-Abstraktion von CH₄ bei CH₃O gebildet (siehe Abbildung 3.6). Bei CH₄/DME-Mischungen wird dieses zusätzlich direkt aus der DME Oxidation gebildet. Die Bildung von Methanol wird vom PolyMech zunächst unterschätzt. Ab $T > 873$ K stimmen die Profile schließlich besser mit den Experimenten überein. Obwohl die maximalen Methanol Ausbeuten unterschätzt werden, wird der allgemeine Verlauf der Profile gut wiedergegeben. Die Ausbeuten an Ethan (C₂H₆) und Ethen (C₂H₄) steigen sowohl im Experiment als auch in den Simulationen mit zunehmender Temperatur an. Bei Ethan ist jedoch ab Temperaturen > 900 K eine leichte Abnahme zu erkennen. Die Verläufe von Ethan und Ethen bei CH₄/DME-Mischungen zeigen ein ähnliches Verhalten. Dennoch wird bei Gemischen mit Ethanol als Reaktionsbeschleuniger ungefähr die doppelte Menge an C₂-Spezies erzeugt. Dies liegt an der direkten Erzeugung von C₂H₄ aus den Reaktionen von Ethanol, wie in Abbildung 3.10 gezeigt ist.

Der Unterschied zwischen den Produkten aus der Oxidation von CH₄/DME- und CH₄/EtOH-Gemischen liegt an der Erzeugung von Formaldehyd (CH₂O). Obwohl Formaldehyd nicht gemessen wurde, zeigen numerische Simulationen, dass CH₂O bei CH₄/DME-Gemischen während der Aufheizphase des Reaktors (erste 10 cm des Reaktors, siehe Abbildung 4.7) produziert wird und dessen maximale Konzentration zweimal größer als bei CH₄/EtOH-Gemischen ist. Formaldehyd spielt eine wichtige Rolle bei der Initiierung der Radikalkette und daher auch für die Zündung eines Gasgemischs. Eine frühere und höhere Produktion von Formaldehyd ist deshalb wahrscheinlich der Grund, warum Gemische mit DME schneller als Gemische mit Ethanol reagieren. Da eine geringere Zugabe von Formaldehyd nachgewiesen ist, wird die Induktionszeit des Kraftstoffs verkürzt [180].

4.2.3. Methan/Ozon-Gemische

Ozon ist eine sehr reaktive Spezies, die durch die Bereitstellung von O-Radikalen in der ersten Phase der Reaktion als ein sehr wirksamer Reaktionsbeschleuniger bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen ist. Aufgrund der frühen Produktion von Radikalen haben Gasgemische mit Ozon als Additiv den großen Vorteil gegenüber den vorherigen CH₄/Additiv-Mischungen, dass im Vergleich geringere Mengen an Additiven zum Brennstoffgemisch gegeben werden müssen, um ähnliche Beschleunigungseffekte zu erzielen [168]. In diesem Fall wird ein kleiner Anteil des verfügbaren Sauerstoffs durch Ozon ersetzt und dem Gasgemisch hinzugefügt. Der Austausch wird ohne die ursprüngliche Menge an O-Atomen in der Mischung zu beeinträchtigen durchgeführt.

Zur Validierung des PolyMech für Methan Gasgemische mit Ozon als Reaktionsbe-

schleuniger wurden Strömungsreaktormessungen bei $p = 1$ bar und Temperaturen zwischen 373 und 973 K verwendet. Die Äquivalenzverhältnisse des Brennstoffgemischs wurden zwischen $\phi = 2$ und $\phi = 10$ variiert um den Effekt von Ozon auf die Oxidation von Methan zu überprüfen. Die Zusammensetzungen der angewendeten experimentellen Daten [*] sind in Tabelle 4.3 gezeigt.

Tabelle 4.3: Zusammensetzungen der untersuchten CH₄/O₃-Gemische (% Mol)

Versuchsaufbau	No.	%CH ₄	%O ₂	%O ₃	%Ar	ϕ
Strömungs- reaktor	1	5.00	4.91	0.14	89.96	2.0
	2	8.33	1.64	0.05	89.99	10.0

Abbildung 4.14a stellt die Verläufe des verbleibenden Methans sowie des Oxidationsmittels (Sauerstoff und Ozon) als Funktion der Reaktortemperatur für das CH₄/O₃-Gemisch bei $\phi = 10$ und $p = 1$ bar dar. In diesem Fall werden 455 ppm des verfügbaren Sauerstoffs im Gemisch durch Ozon ersetzt. Wie in Abbildung 4.14a zu sehen ist, wurde ein geringer Methanumsatz von ca. 2% sowohl in den Experimenten als auch in den Simulationen vorhergesagt. Dieser Wert zeigt eine kleine Abhängigkeit mit der Temperatur des Reaktors. Bei diesem Gemisch wurde auch kein großer Umsatz von Sauerstoff erhalten. Das Sauerstoffprofil zeigt eine leichte Zunahme um ca. 500 K bei den Experimenten sowie in den Simulationen. Bei diesen Temperaturen wurde ein kompletter Verbrauch von Ozon beobachtet. Ab ca. 600 K fällt die Konzentration von Sauerstoff wieder ab, bis Umsätze von ca. 7% bei der höchsten gemessenen Temperatur erreicht werden. Dieser Verlauf wird vom PolyMech an mehreren Stellen, besonders bei den höchsten Temperaturen überschätzt. Obwohl die erhaltenen Umsätze von Methan viel niedriger als bei den Gemischen mit DME und Ethanol als Reaktionsbeschleuniger sind, ändert sich die Menge an Brennstoff erst ab Temperaturen unter 475 K. Dies entspricht einer Verschiebung in Richtung niedrigerer Temperaturen von 200 K und 50 K, bei einem Vergleich mit ähnlichen Mischungen, welche Ethanol und DME als Additive enthalten. Damit ist die Wirkung der früher erzeugten O-Radikale aus Ozon zu sehen. Da Ozon sehr schnell und bei niedrigen Temperaturen zerfällt, ist der Einfluss auf die Reaktion von Methan sehr lokal und kurzfristig (Abbildung 4.14a).

Da nur ein kleiner Anteil an Methan verbraucht wird, werden folglich nur minimale Produktmengen erhalten. Die Produktverläufe sind in Abbildung 4.14b dargestellt. In diesem Fall wurde als Hauptprodukt CO identifiziert, gefolgt von Ethan, Methanol und geringeren Mengen an CO₂. Das Profil von CO steigt kontinuierlich mit zunehmender Temperatur an, während Methanol sein Maximum bei 673 K erreicht. Eine Bildung von C₂H₆ wird erst ab $T = 773$ K beobachtet und nimmt danach bei höheren Temperaturen stetig zu. Die Simulationen zeigen allgemein eine gute Übereinstimmung mit den Experimenten. Der Bildungsverlauf von CO wird qualitativ gut wiedergegeben, während die maximale Kon-

[*] D. Kaczmarek, B. Atakan, T. Kasper, *Ozon Assisted Study of the Partial Oxidation of Natural Gas*. Private Kommunikation, zum Zeitpunkt der Drucklegung noch nicht veröffentlicht

4. Validierung des Polygenerationsmechanismus (PolyMech)

zentration von Methanol unterschätzt wird. Dennoch wird die Ethanerzeugung gut vorhergesagt. Die Bildung von Wasserstoff wurde ebenfalls beobachtet, jedoch mit vernachlässigbarer Konzentration von unter 0,002%.

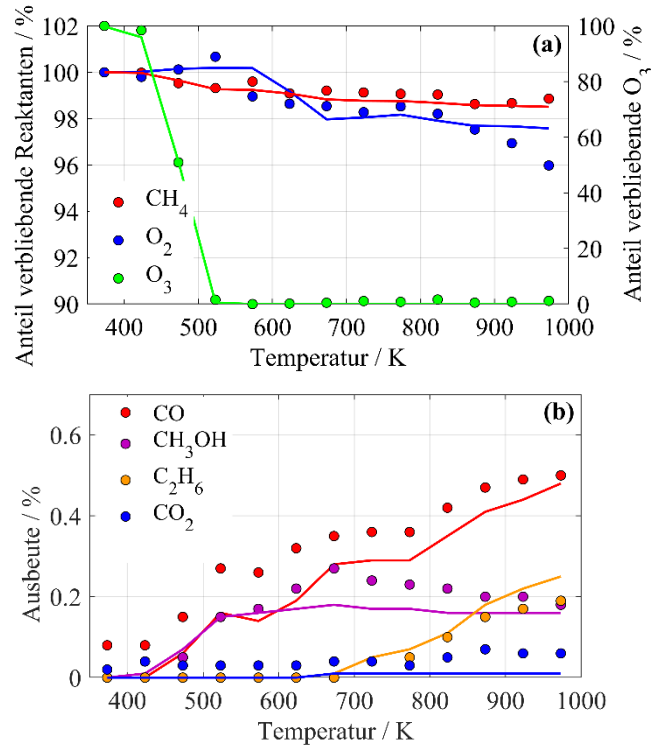


Abbildung 4.14: Anteil an (a) verbleibenden Reaktanten und (b) Produktprofilen für ein CH₄/O₃-Gemisch bei $\phi = 10$ und $p = 1$ bar. Die Experimente (Punkte) [*] wurden in einem Strömungsreaktor gemessen, während die Simulationen (Linien) mit dem PolyMech berechnet wurden. Eine kleine Menge des Sauerstoffs im Gemisch wurde mit Ozon ersetzt. In diesem Fall wurden 455 ppm Ozon verwendet.

4.2.4. Zusammenfassung

Der Vergleich der Simulationsergebnisse mit den experimentellen Daten zeigt, dass der PolyMech die gemessenen Zündverzugszeiten und Speziesverläufe stabiler Spezies von brennstoffreichen Methan/DME-, Methan/Ethanol- und Methan/Ozon-Gemischen gut wiedergeben kann. Die Variation der Produktkonzentrationen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit ergab, dass bei allen Gemischen ein sehr ähnliches Produktspektrum erhalten wird. Hierbei hat sich Synthesegas (CO und H₂) als das Hauptprodukt der untersuchten Gemische gezeigt. Ein vielversprechender Ertrag wertvoller Produkte wie C₂H₄ und C₂H₆ wurde ebenfalls beobachtet.

Ergebnisse von CH₄/DME- und CH₄/Ethanol-Gemischen unter gleichen Reaktionsbedingungen haben gezeigt, dass Mischungen mit DME zu einem früheren (ca. 150 K) Umsatz des Methans geführt haben. Trotzdem wurde bei Gemischen mit Ethanol und Temperaturen von 973 K eine leicht höhere Umwandlung von Methan erhalten. Jedoch ist die

Methanumwandlung bei beiden Gemischen sehr niedrig (ca. 10%) während die Additive komplett verbraucht werden. Signifikante Unterschiede im Produktspektrum beider Gemische wurde bei der Erzeugung von Formaldehyd festgestellt. Dieses entsteht früher und mit einer höheren maximalen Konzentration bei CH₄/DME-Gemischen. Dies erklärt die höhere Reaktivität der Gasgemische mit DME bei niedrigeren Temperaturen. Die Analyse der aus dem Brennstoff umgewandelten C-Atome hat gezeigt, dass die meisten Produkte aus der Oxidation des Reaktionsverstärkers stammen. Hierbei ist die Verwendung von Ozon eine mögliche Lösung, um Produkte direkt aus Methan bei brennstoffreichen Bedingungen herzustellen.

Bei den untersuchten Methan/Ozon-Gemischen wurden geringere Umsätze von Methan (ca. 2%) erzielt. Diese sind deutlich kleiner wie bei den unter ähnlichen Reaktionsbedingungen erhaltenen Umsätze der CH₄/DME- und CH₄/EtOH-Gemische. Jedoch liegt die Temperatur, bei der Methan anfängt zu reagieren, jeweils 50 K und 200 K unter der Temperatur, die bei Gemischen mit DME und Ethanol als Additive benötigt wird. Dies führt zu dem Schluss, dass die Wirkung von Ozon sehr lokal und kurzfristig ist, was es zu einem guten Reaktionsstarter, aber nicht zu einem Reaktionsbeschleuniger macht.

Da Methan meist in der Natur als Hauptbestandteil von Erdgas vorkommt, ist es von großem Interesse Erdgas- und Erdgas/Additiv-Gemische unter brennstoffreichen Reaktionsbedingungen zu untersuchen. Eine detaillierte Erläuterung der untersuchten Gemische zusammen mit einer Validierung des PolyMech anhand experimenteller Daten wird im folgenden Abschnitt gegeben.

4.3. Erdgas- und Erdgas/Additive-Gemische

Erdgas ist ein natürliches, oft gemeinsam mit Erdöl vorkommendes Kohlenwasserstoffgasgemisch. Es besteht hauptsächlich aus Methan. Jedoch enthält Erdgas üblicherweise zusätzlich unterschiedliche Mengen anderer höherer Alkane (z.B. Ethan, Propan, Butan und Pentan) und manchmal einen geringen Prozentsatz an Kohlendioxid, Stickstoff, Schwefelwasserstoff oder Helium. Die genaue Zusammensetzung kann stark variieren und ist abhängig von der Lagerstätte. Ethan und Propan sind jedoch die Kohlenwasserstoffe mit dem höchsten Anteil im Erdgas nach Methan [273, 274]. Obwohl Methan der Hauptbestandteil von Erdgas ist, reicht die Untersuchung von reinem Methan nicht um die Kinetik zu beschreiben, die während des Verbrennungsprozesses von Erdgas stattfindet. Deshalb wurden Erdgassurrogate implementiert, um den Einfluss von Ethan und Propan auf Methan zu untersuchen und zu berücksichtigen.

Ethan und Propan werden hier nicht als Reaktionsbeschleuniger definiert. Dennoch zeigen diese einen großen Einfluss auf die Reaktion von Methan und somit auf die Reaktivität der Gasmischung (Abbildung 4.15). Abbildung 4.15 zeigt einem Vergleich der

4. Validierung des Polygenerationsmechanismus (PolyMech)

Zündverzugszeiten von Methan-Gemischen mit und ohne Zugabe anderer Alkane bei einem Äquivalenzverhältnis von $\phi = 2$. Hierbei wurden Brennstoffgemische mit jeweils 10% Mol Ethan und Propan verwendet. Abbildung 4.15 zeigt, dass Gemische mit Ethan und Propan kürzere Zündverzugszeiten als die Gemische mit reinem Methan als Kraftstoff aufweisen. Im Vergleich zu den Zündverzugszeiten von reinem Methan sind diese bei niedrigen Temperaturen um ca. Faktor 5 schneller und können mit steigenden Anfangstemperaturen Faktor 10 erreichen. Wie in Abbildung 4.15 zu sehen, sind die Zündverzugszeiten der $\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8$ -Gemische im Durchschnitt um Faktor 1,3 kürzer als die von $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ -Gemischen.

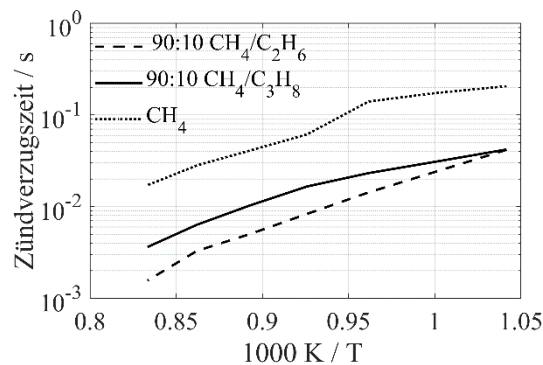


Abbildung 4.15: Qualitativer Vergleich numerischer Zündverzugszeiten von Methan-, Methan/Ethanol- und Methan/Propan-Gemischen bei Äquivalenzverhältnissen von $\phi = 2$ und $p = 10$ bar. Für die Simulationen wurde ein homogenes Reaktormodell mit konstantem Volumen und ohne Wärmeverlust angewendet.

Um eine eingehende Untersuchung der Reaktionen im Erdgas und ihre erzeugten Produkte während Verbrennungsprozessen durchführen zu können, wurde eine spezifische Surrogate Zusammensetzung ausgewählt. Diese basiert auf dem Durchschnitt der gebräuchlichsten Erdgaszusammensetzungen, der besagt, dass etwa 90% des Gasgemischs aus Methan besteht, während für die restlichen 10% eine höhere Menge Ethan als Propan enthalten ist.

Die Zündverzugszeiten und Speziesverläufe von Erdgas- und Erdgas/Additiv-Gasgemischen wurden für die Validierung des Polygenerationsmechanismus verwendet. Simulationsprognosen unter Anwendung des PolyMech wurden mit experimentellen Daten verglichen, die in einem Stoßwellenrohr und einem Strömungsreaktor bei verschiedenen Reaktionsbedingungen von Äquivalenzverhältnissen und Temperaturen gemessen wurden. Die Simulation sowie die Experimente wurden für eine feste Erdgassurrogate Mischung durchgeführt. Das Brennstoffgemisch besteht aus 90% Methan, 9% Ethan und 1% Propan. Tabellen mit der genauen Zusammensetzung aller Gemische sind in den nächsten Unterabschnitten dargestellt. Die Ergebnisse für Gemische mit Äquivalenzverhältnissen von $\phi < 6$ werden im Anhang B am Ende dieser Arbeit gezeigt.

4.3.1. Erdgas-Gemische

Die Zusammensetzungen der angewendeten experimentellen Daten zur Validierung des PolyMech sind in Tabelle 4.4 angegeben. Hierbei wurden Stoßrohr- [275] und Strömungsreaktormessungen [276] von Zündverzugszeiten und Spezieskonzentrationen bei Äquivalenzverhältnissen von $\phi = 2$ und 10 implementiert.

Tabelle 4.4: Zusammensetzungen der untersuchten Erdgas-Gemische (%Mol)

Versuchsaufbau	No.	%CH ₄	%C ₂ H ₆	%C ₃ H ₈	% O ₂	%N ₂	%Ne	%Ar	ϕ
Stoßrohr	1	14.33	1.43	0.16	17.24	66.84	-	-	2.0
	2	43.78	4.38	0.49	10.53	38.83	2.00	-	10.0
Strömungs- reaktor	3	4.32	0.43	0.05	5.20	-	-	90.00	2.0
	4	12.97	1.30	0.14	15.59	-	-	70.00	2.0
	5	7.40	0.74	0.08	1.78	-	-	90.00	10.0
	6	22.19	2.19	0.25	5.34	-	-	70.00	10.0

Die experimentellen Zündverzugszeiten wurden bei hohen Anfangstemperaturen zwischen $T = 950 - 1620$ K und einem Druck von 30 bar in einem Stoßrohr durchgeführt, während Spezieskonzentrationen aus dem gleichen Versuchsaufbau am Ende des Rohres als Funktion der Anfangstemperaturen gemessen wurden [275]. Hierfür wurden 2% Neon als Referenzgas für die Gaschromatographie zur Mischung (Mischung 2 Tabelle 4.4) hinzugefügt. Die Molenbrüche von den Produkten und Ausgangsstoffen aus einem Strömungsreaktor mit konstanten Temperaturen und $p = 6$ bar (Mischungen 3-6 in Tabelle 4.4) [276] wurden ebenfalls zur Validierung verwendet. Die Temperatur des Reaktors wurde hierbei zwischen 373 und 873 K variiert, um den Verlauf der Spezies als Funktion der Temperatur zu erhalten. Im Strömungsreaktor wird in der Regel eine hohe Verdünnung des Brennstoffgemischs benötigt, um einen Temperaturanstieg aufgrund der exothermer Reaktionen zu verhindern und so die konstanten Bedingungen von Druck und Temperatur zu gewährleisten. Hierbei wurde eine hohe Verdünnung mit Argon verwendet, bei der die Konzentration von Argon in der Mischung zwischen 90% und 70% variiert wurde, um die Reaktivität des betrachtenden Gemischs zu überprüfen [276].

Die experimentellen Zündverzugszeiten von Erdgas-Gemischen (Mischung 2 in Tabelle 4.4) bei $\phi = 10$ werden mit den Simulationsergebnissen in Abbildung 4.16 verglichen. Die Experimente zeigen eine starke Streuung der gemessenen Zündverzugszeiten bei Temperaturen zwischen 1100 -1400 K. Dies liegt an Unsicherheiten bei der genauen Bestimmung des Zeitpunkts, bei dem die Gasmischung zündet, da aus experimentellen Profilen kein deutliches Zündungszeichen beobachtet werden kann [275]. Die Vorhersagen des PolyMech zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Experimenten im Niedertemperaturbereich ($T < 1100$ K). Für höhere Temperaturen wird von den Simulationen ein klarer Trend vorhergesagt.

4. Validierung des Polygenerationsmechanismus (PolyMech)

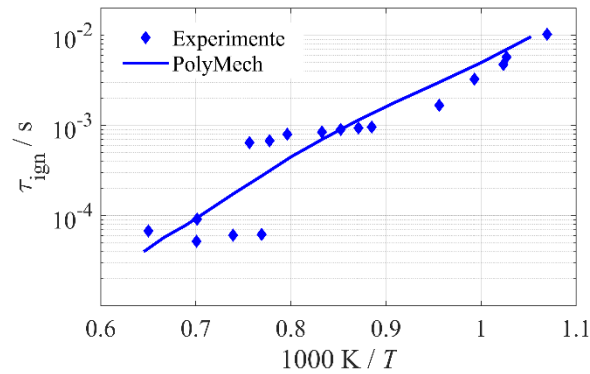


Abbildung 4.16: Der Vergleich von gemessenen (Symbole) und simulierten (Linie) ZVZ für ein Erdgas-Gasgemisch bei $\phi = 10$ und $p = 30$ bar. Die Experimente wurden in einem Stoßwellenrohr durchgeführt [275]. Für die Simulationen wurde der PolyMech verwendet.

Die Abbildungsverläufe von den Ausgangsspezies als Funktion der Temperatur sind für ein Erdgas-Gemisch bei $\phi = 10$ in Abbildung 4.17 dargestellt. Die verwendete Mischung ist mit Argon hochverdünnt, um Änderungen während des Reaktionsverlaufs zu verhindern. Wie in Abbildung 4.17 zu sehen ist, wurde keine Änderungen in der Konzentration der Ausgangsstoffe bis 700 K beobachtet. Bei 700 K werden jedoch Ethan- und Propanumsätze unter 1% ermittelt. Eine Umwandlung von Methan wird erst ab 900 K beobachtet. Der maximale Methanumsatz beträgt etwa 3% bei 973 K, während bei Ethan und Propan Umsätze von jeweils 40% und 60% ermittelt werden. Dabei ist eine gute Übereinstimmung der experimentellen Daten mit der Prognose des PolyMech zu sehen.

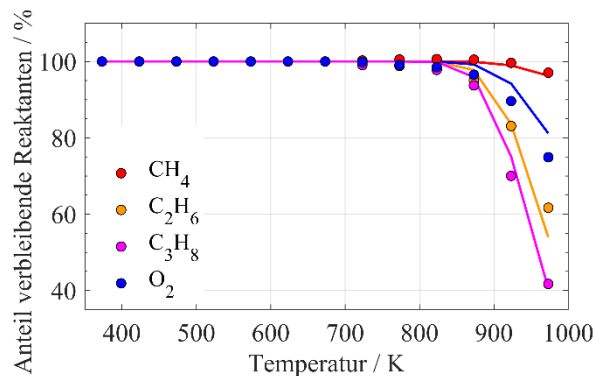


Abbildung 4.17: Speziesverläufe als Funktion der Temperatur, gemessen in einem Strömungsreaktor für Erdgas-Gemische bei $\phi = 10$ und $p = 6$ bar (Mischung 6 in Tabelle 4.4). Die Experimente (Punkte) [276] sind mit den Simulationsergebnissen (Linien) für die Brennstoffe der Mischung und Sauerstoff dargestellt. Die Simulationen wurden mit dem PolyMech durchgeführt.

Die Speziesprofile in Abbildung 4.17 zeigen einen relativ geringen Verbrauch von Sauerstoff (Umsatz von ca. 25%) bei der höchsten untersuchten Temperatur, während die umgewandelten Anteile von Ethan und Propan deutlich größer sind. Dies liegt hauptsächlich am niedrigen Umsatz von Methan, dessen Anteil 90% der Brennstoffmischung entspricht. Die Abbildung von Sauerstoff wird von den Simulationen unterschätzt, in denen

eine niedrigere Menge der verbliebenen Spezies vorhergesagt wird. Die Produktspektren von Erdgas-Gemischen zeigen, dass die Hauptprodukte dieser Gemische direkt Produkte aus der Oxidation von Ethan und Propan wie Ethen und Propen sowie Synthesegas (CO und H₂) sind. Geringere Mengen an CO₂ wurden in diesem Fall ermittelt.

Aufgrund des niedrigeren Umsatzes von Methan und den höheren Temperaturen, welche die Brennstoffmischung benötigt um zu reagieren, wurden kleine Mengen an Additiven (DME und Ozon) zu den Erdgas-Gasgemischen hinzugefügt. Untersuchungen von Gemischen mit Ethanol wurden nicht durchgeführt, da gezeigt wurde, dass deren Beschleunigungseffekt schwächer als von DME ist und ein ähnliches Produktspektrum wie bei CH₄/DME-Gasgemischen erhalten wurde. Eine Validierung des PolyMech für Erdgas/DME- und Erdgas/Ozon-Gemische wird in den nächsten Abschnitten vorgestellt

4.3.2. Erdgas/DME-Gemische

Es hat sich gezeigt, dass der Dimethylether großen Einfluss auf die Niedertemperaturkinetik und die Reaktionsgeschwindigkeit von CH₄/DME-Gemischen hat (siehe Abschnitt 4.2.1). Aus diesem Grund ist es wichtig, den Einfluss von DME auf Erdgas-Gemische zu untersuchen. Die Zusammensetzungen der in dieser Arbeit verwendeten Erdgas/DME-Gasgemische sind in Tabelle 4.5 zu finden. Hierbei wurden die in einem Stoßrohr und in einem Strömungsreaktor gemessenen experimentellen Zündverzugszeiten und Speziesverläufe bei verschiedenen Temperaturen, Drücken, Äquivalenzverhältnissen und DME Anteilen zur Validierung des entwickelten Mechanismus verwendet.

Tabelle 4.5: Zusammensetzungen der untersuchten Erdgas/DME-Gemische (%Mol)

Versuchsaufbau	No.	%CH ₄	%C ₂ H ₆	%C ₃ H ₈	%O ₂	%DME	%N ₂	%Ne	%Ar	ϕ
Stoßrohr	1	13.40	1.34	0.15	17.29	0.78	67.04	-	-	2.0
	2	12.49	1.25	0.14	17.34	1.54	67.24	-	-	2.0
	3	41.18	4.12	0.46	10.63	2.41	39.21	2.00	-	10.0
Strömungsreaktor	4	4.06	0.41	0.05	5.25	0.24	-	-	90.00	2.0
	5	3.81	0.38	0.04	5.29	0.47	-	-	90.00	2.0
	6	7.00	0.70	0.08	1.81	0.41	-	-	90.00	10.00
	7	6.61	0.66	0.07	1.84	0.82	-	-	90.00	10.00
	8	7.70	0.77	0.09	0.99	0.45	-	-	90.00	20.00
	9	7.28	0.73	0.08	1.01	0.90	-	-	90.00	20.00

Die Zündverzugszeiten, die zur Validierung des PolyMech verwendet wurden, wurden in einem Stoßrohr für Gemische mit Äquivalenzverhältnissen von $\phi = 2$ und 10 bei 30 bar und Temperaturen zwischen 950 und 1500 K gemessen [275]. Die DME-Anteile in der Brennmischung wurden hierfür zwischen 5 - 10% variiert. Die Stoßrohrmessungen der Endzusammensetzungen von mehreren Spezies (Mischung 3 in Tabelle 4.5) [275] wurden ebenso für die Validierung des PolyMech verwendet. Zusätzlich wurden die in einem

4. Validierung des Polygenerationsmechanismus (PolyMech)

Strömungsreaktor gemessenen Molbrüche von Produkten, Edukten und Intermediaten [275] mit den Simulationsergebnissen verglichen. Die Experimente wurden bei konstanten Temperaturen ($T = 373 - 973 \text{ K}$) und konstantem Druck ($p = 6 \text{ bar}$) durchgeführt. Eine hohe Verdünnung mit Argon wurde für die CH_4/DME -Gemische implementiert. Eine Variation der Konzentration des DME in der Mischung wurde bei Gemischen mit Äquivalenzverhältnissen von $\phi = 2, 10$ und 20 wie bei den Stoßrohr Experimenten implementiert.

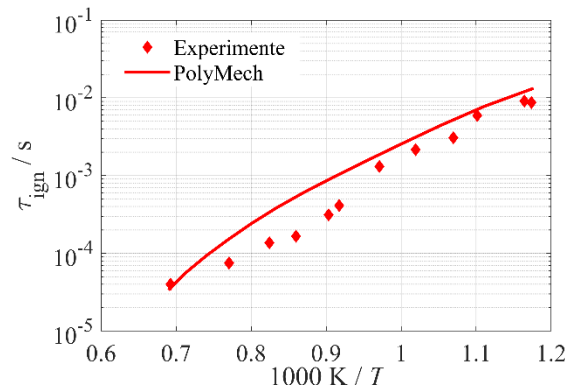


Abbildung 4.18: Vergleich der experimentellen (Punkte) und simulierten (Linie) Zündverzugszeiten (Punkte) für Mischung 3 in Tabelle 4.5. Das Brennstoffgasgemisch besteht aus 5% DME und 95% Erdgas. Die Experimente [275] wurden in einem Stoßrohr durchgeführt..

Die Experimentellen Daten und Simulationsergebnisse des PolyMech für Erdgas/DME-Gemische bei $\phi = 10$ und 5% Mol-DME im Brennstoff werden in Abbildung 4.18 und Abbildung 4.19 verglichen. Abbildung 4.18 zeigt die Zündverzugszeitexperimente und die Vorhersage des PolyMech für Mischung 3 in Tabelle 4.5. Die Simulationen sind in guter Übereinstimmung mit den Experimenten bei Temperaturen bis 1000 K und bei sehr hohen Temperaturen. Zwischen diesen Temperaturbereichen werden von den Simulationen langsamere Zündverzugszeiten vorhergesagt. Obwohl Propan, Ethan und besonders DME ein NTC-Verhalten während ihres Verbrennungsprozesses zeigen, ist dieses Verhalten aufgrund der hohen Temperaturen bei den Experimenten keine Begründung für den Kurvenverlauf der experimentellen Daten. Bei numerischen Berechnungen wurde kein zwei Stufen-Zündungs-Verhalten beobachtet. Ähnliche Simulationen, wie in Abbildung 4.16, zeigen eine deutliche Absenkung der Zündverzugszeiten mit steigenden Temperaturen. Abweichungen zwischen den Experimenten und den Simulationen können auch hier mit den Schwierigkeiten bei der Festlegung des experimentellen Zündungszeitpunkt begründet werden.

Die in einem Strömungsreaktor gemessenen Speziesverläufe sind in Abbildung 4.19 dargestellt. Hier werden die Experimente mit den numerischen Vorhersagen verglichen. Im Gegensatz zu den Erdgas Gemischen ohne DME, bei denen 75% des Anfangsbetrags von O_2 als Rückstand in der Gasmischung geblieben ist, werden in diesem Fall DME und Sauerstoff komplett verbraucht. Dies zeigt, dass der meiste Sauerstoff durch die Oxidationsreaktionen von DME und seinen direkten Produkten verbraucht wird. Wie Abbildung

4.19 zeigt, bleiben für diese Gasgemische ungefähr 20% der Ausgangskonzentration an Ethan und ca. 10% an Propan in der Mischung. Dies sind im Vergleich zu den Erdgas-Gemischen ohne Additive signifikant höhere Umsätze. Für Methan wurde ein maximaler Umsatz von 10% bei 973 K (höchste untersuchte Temperatur) erhalten.

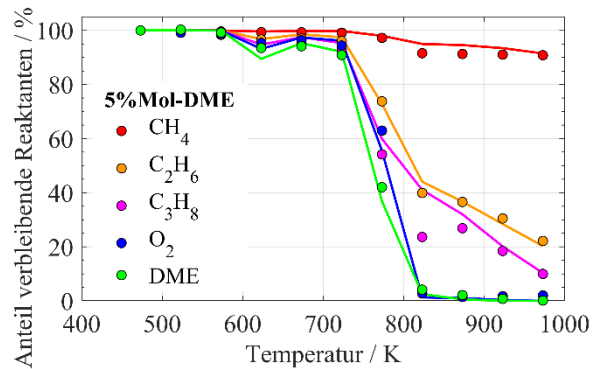


Abbildung 4.19: Verlauf der Edukte eines Erdgas/DME-Gemischs bei $\phi = 10$ und $p = 6$ bar in Abhängigkeit der konstanten Temperatur eines Strömungsreaktors. Die Experimente (Punkte) [275] und Simulationen mit PolyMech (Linien) sind in der Abbildung dargestellt.

Abbildung 4.19 zeigt, dass bei Gemischen mit DME als Reaktionsverstärker eine Änderung in der Brennstoffzusammensetzung erst bei 623 K beobachtet wird. Im Vergleich zu den Gemischen in Abbildung 4.17 beginnen die Reaktionen mit DME 200 K früher, was die Beschleunigungsfähigkeiten von DME beweist. Die typische zweistufige Zündung von DME ist hier auch bei O₂ und C₃H₈ deutlich erkennbar. Dies ist auch bei C₂H₆ in einem viel kleineren Verhältnis der Fall. Eine Änderung der Konzentration von Methan ist erst bei 773 K zu sehen. Wie Abbildung 4.19 zeigt, sind die Simulationen in guter Übereinstimmung mit den Experimenten. Der Verlauf von Methan wird nur bei 823 K leicht überschätzt, während bei Propan große Abweichungen zu sehen sind. Produktspektren der Gemische mit DME als Reaktionsverstärker zeigen eine hohe Produktion an CO und CO₂ im Vergleich zu Mischungen ohne Additive. Die Konzentrationen von Ethen, Propan und Wasser sind leicht höher als die bei den reinen Erdgas-Gemischen.

4.3.3. Erdgas/Ozon-Gemische

Obwohl der Methanumsatz bei den CH₄/O₃-Gemischen für die drei untersuchten Methan/Additiv-Gemische am niedrigsten war, zeigt die Umsetzung von Ozon als Reaktionsbeschleuniger eine große Wirkung im Hinblick auf die Initiierung der Reaktionen bei niedrigen Temperaturen. Aus diesem Grund wurden Erdgas-Gemische mit kleinen Anteilen an Ozon untersucht. Um das Brennstoff/Oxidationsmittel-Verhältnis des Gemisches konstant zu halten, werden kleine Mengen an Sauerstoff durch Ozon ersetzt. Zur Validierung des Polygenerationsmechanismus wurden in diesem Fall nur Strömungsre-

4. Validierung des Polygenerationsmechanismus (PolyMech)

aktormessungen [*] verwendet. Hierbei wurden Speziesverläufe für Gemische mit Äquivalenzverhältnissen von $\phi = 2$ und 10 implementiert. Der Anteil an Ozon in der Mischung wurde variiert. Gemische mit einer Argon Verdünnung von ca. 70% enthalten 1455ppm Ozon. Bei den Mischungen mit 90% Argon wurden 455 ppm Sauerstoff durch Ozon ersetzt [*]. Die Zusammensetzungen der untersuchten Gemische sind in Tabelle 4.6 dargestellt.

Tabelle 4.6: Zusammensetzungen der untersuchten Erdgas/Ozon-Gemische (% Mol)

Versuchsaufbau	No.	%CH ₄	%C ₂ H ₆	%C ₃ H ₈	% O ₂	%O ₃	%Ar	ϕ
Strömungsreaktor	1	4.32	0.43	0.05	5.16	0.05	90.00	2.0
	2	12.96	1.30	0.14	15.49	0.15	70.00	2.0
	3	7.40	0.74	0.08	1.75	0.05	90.00	10.00
	4	22.18	2.19	0.25	5.24	0.15	70.00	10.00

Um den Einfluss von Ozon in der Mischung zu untersuchen, wurden numerische Simulationen mit unterschiedlichen O₃-Zusammensetzungen durchgeführt. Abbildung 4.20 zeigt den simulierten Umsatz der drei Kohlenwasserstoffe (Methan, Ethan und Propan) eines Erdgas/Ozon-Gasgemischs für verschiedene Ausgangskonzentrationen von Ozon mit einem Äquivalenzverhältnis von $\phi = 10$. Dabei wurde die Ozonkonzentration zwischen 700 und 4900 ppm variiert.

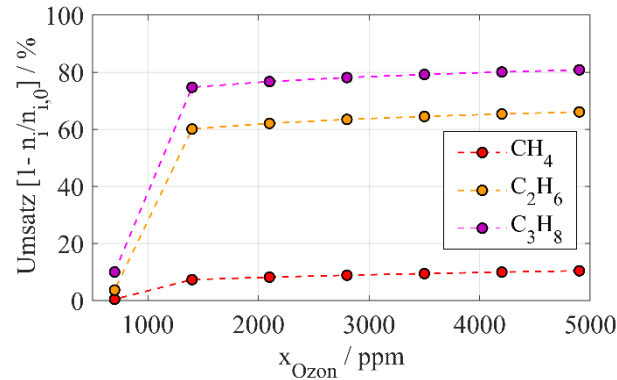


Abbildung 4.20: Variation des Brennstoffumsatz eines Erdgas/Ozon-Gasgemischs mit der Ozonkonzentration in der Mischung. Die Ausgangskonzentration von Ozon wurde zwischen 700 und 4900 ppm für ein Gasgemisch mit einem Äquivalenzverhältnis von $\phi = 10$ variiert. Die Simulationen wurden für einen Strömungsreaktor mit konstanter Temperatur von 790 K und einem Druck von 6 bar durchgeführt.

In Abbildung 4.20 sind die Simulationsergebnisse mit Punkten dargestellt. Die Linien sind lediglich die Verbindung zwischen den einzelnen Punkten, um die unterschiedlichen Verläufe besser nachvollziehen zu können. Abbildung 4.20 zeigt, dass die Brennstoffumsätze mit zunehmender O₃-Konzentration zwischen 700-1400 ppm zunächst stark ansteigen. Anschließend flachen die Kurven ab und steigen bis zu einem Ozonanteil im Gemisch von ca. 2800 ppm nur noch geringfügig an. Ab diesem Punkt zeigen die Umsatzkurven der drei Brennstoffe keine relevante Änderung mehr, sodass ein höherer Anteil an

O₃ keine Wirkung mehr auf die Reaktivität des Gasgemischs hat. Es zeigt sich also, dass der Beschleunigungseffekt von Ozon begrenzt ist, sodass ein höherer Anteil an O₃ im Gasgemisch nicht zwangsläufig zu einem größeren Umsatz des Kraftstoffs führt.

Die Speziesprofile von Methan, Ethan, Propan und Sauerstoff sind in Abbildung 4.21 für ein Erdgas/O₃-Gemisch mit einer Ozonkonzentration von 1455 ppm dargestellt. Dies ist die maximale Konzentration an O₃ bei den untersuchten experimentellen Daten zur Validierung des PolyMech. Die Simulationsergebnisse sind im Allgemeinen in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Daten. Wie in Abbildung 4.21 zu sehen ist, beginnt die Reaktion erst bei 473 K. Im Vergleich zu den Gemischen mit DME als Additiv (Abbildung 4.19) entspricht diese Temperatur einer Absenkung von 100 K. Bei dieser Temperatur gibt es nur Änderungen in den Konzentrationen von Propan und Ethan sowie in geringem Maße auch von Sauerstoff. Ab Temperaturen über 523 K wird eine langsame aber stetige Abnahme in den Zusammensetzungen von C₃H₈, C₂H₆ und O₂ beobachtet. Dieses Verhalten ist möglicherweise durch das Verschwinden der auslösenden Wirkung von Ozon verursacht und bleibt für ca. 200 K bestehen. Ab diesem Punkt werden die genannten Spezies schnell verbraucht. Maximale Umsätze von 60% für Ethan und 75% für Propan sind bei 973 K erreicht. Auf der anderen Seite bleibt die Konzentration von Methan bis zu einer Temperatur von 873 K annähernd konstant. Bei der höchsten Temperatur von 973 K werden Methanumsätze von 8% erhalten.

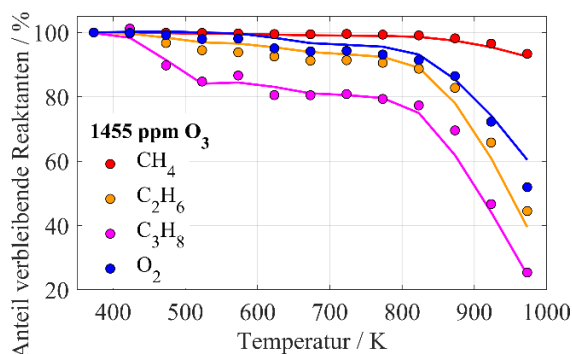


Abbildung 4.21: Die Verbrauchsprofile von den Ausgangsstoffen der Oxidation eines Erdgas/Ozon-Gemischs bei $\phi = 10$ (Mischung 4 in Tabelle 4.6) und $p = 1$ bar als Funktion der Strömungsreakortemperatur. Das Gemisch enthält 1455 ppm Ozon. Die experimentellen Daten (Punkte) [*] und die Vorhersagen des PolyMech (Linien) sind dargestellt.

Im Vergleich zu Mischungen mit DME ist der maximal erhaltene Methanumsatz geringfügig niedriger (ca. 1%). Bei den anderen Komponenten des Brennstoffgemischs sind dagegen größere Unterschiede zu sehen. Im Vergleich zu den Gemischen ohne Additive weisen die Produkte aus Erdgas/Ozon-Gemischen höhere Anteile an CO und CO₂ auf, während ähnliche Konzentration von Ethen und Propen erhalten werden. Großer Unterschied hierbei ist jedoch die Zusammensetzung von Wasserstoff, welcher seine höchsten Werte bei der Mischung mit Ozon hat.

4. Validierung des Polygenerationsmechanismus (PolyMech)

Aufgrund der nahezu inerten Reaktionskinetik von Methan bei niedrigen Temperaturen und dem geringeren O₃-Anteil in der Mischung, steigert die Zugabe von Ozon als einzelner Reaktionsverstärker den Umsatz von Methan nur um 3-8% (je nach Anfangstemperatur). Um höhere Methanumsätze zu erzielen, muss ein zweites Additiv (z.B. DME) beigemischt werden, da wie in Abbildung 4.20 gezeigt wurde, eine Erhöhung in der Konzentration von Ozon nicht immer effektiv ist.

4.3.4. Zusammenfassung

Die in einem Stoßrohr und Strömungsreaktor gemessenen experimentellen Zündverzugszeiten, Speziesverläufe, Ausgangsstoffe und Produkte wurden zur Validierung des PolyMech für Erdgas- und Erdgas/Additiv-Gemische bei extrem brennstoffreichen Bedingungen verwendet. Hierbei wurden als Additive kleine Mengen an DME und Ozon eingesetzt. Da Erdgas eine Mischung aus mehreren Kohlenwasserstoffen ist, deren Verhältnis von vielen Faktoren abhängt, wurde eine Erdgas-Surrogate-Zusammensetzung festgelegt. Diese besteht aus 90% Methan, 9% Ethan und 1% Propan.

Die Simulationsergebnisse zeigen, dass der Polygenerationsmechanismus die experimentellen Daten mit einer guten Übereinstimmung wiedergeben kann. Der Einfluss von Reaktionsbeschleunigern auf die Reaktionskinetik des Erdgas-Gemischs wurde überprüft, indem der Anteil an Additiven variiert wurde. Dadurch wird gezeigt, dass der Einfluss von O₃ durch dessen Konzentration im Gasgemisch begrenzt ist, d.h. ab einer bestimmten Konzentration von Ozon wird keine weitere Beschleunigung der Reaktionen mehr beobachtet.

Die Produktspektren der drei untersuchten Erdgas-Gemische (Erdgas-, Erdgas/DME- und Erdgas/Ozon-Gemische) haben gezeigt, dass die meisten Produkte aus der Oxidation von Ethan und Propan stammen, während Synthesegas mit einem niedrigeren Anteil als Methan/Additiv-Gemische (siehe Abschnitt 4.2) erzeugt wird. Ein Vergleich des Brennstoffumsatzes und der Produktausbeute bei den untersuchten Erdgas- und Erdgas/Additiv-Gemischen unter ähnlichen Reaktionsbedingungen aus den Simulationen ist in Tabelle 4.7 dargestellt. Hierbei sind die Brennstoffe (Methan, Ethan und Propan) als umgewandelter Anteil der Ausgangskonzentration dargestellt. Die Kohlenstoffhaltigen Produkte sind mit Ausbeuten bezeichnet, während von Wasserstoff der Molenbruch angegeben ist. Alle Größen sind in Prozent angegeben.

Tabelle 4.7 zeigt, dass höhere Umsätze von Ausgangsstoffen bei Erdgas/DME-Gemische erzielt werden, während die niedrigeren Brennstoffumsätze bei Erdgas-Gemischen ohne Additiv erhalten werden. Obwohl bei der Mischung mit DME als Reaktionsbeschleuniger eine höhere Menge an Brennstoff umgewandelt wird, wurde bei den Erdgas/Ozon-Gemischen eine Initiierung der Reaktion bei sehr niedrigen Temperaturen beobachtet. Die höchste Ausbeute an CO wird bei Erdgas/DME-Gemischen erzeugt, während die größte

Menge an Wasserstoff bei Mischungen mit Ozon produziert wird. Dennoch sind die Ausbeuten an Ethen und Propen bei den drei Gemischen sehr ähnlich, obwohl die Umsätze von Ethan und Propan unterschiedlich sind. Dies weist darauf hin, dass diese Produkte nicht nur direkt aus Ethan und Propan, sondern auch aus weiteren Reaktionen von Methylradikalen erzeugt werden

Tabelle 4.7: Der Vergleich der Brennstoffe und Hauptprodukte aus Simulationen eines Strömungsreaktors für die untersuchte Erdgas- und Erdgas/Additiv-Gemische bei $\phi = 10$ und $T = 973$ K (%).

	Spezies	Erdgas	Erdgas/DME (5% Mol)	Erdgas/O ₃ (1455 ppm)
Umsatz	CH ₄	3.7	9	8
	C ₂ H ₆	44	80	60
	C ₃ H ₈	60	90	75
Ausbeute	C ₂ H ₄	7.2	9	8.5
	CO	1.2	13.4	3.7
	CO ₂	0.1	2.3	0.4
	C ₃ H ₆	0.5	0.5	0.5
Molenbruch	H ₂	0.87	0.9	1.23

4.4. Anwendung des PolyMech für andere Reaktionsprozesse

Der Fokus des Polygenerationsmechanismus lag bei der Entwicklung auf der Beschreibung von brennstoffreichen Methan/Additiv-Gemischen. Aufgrund der guten Verfügbarkeit des Methans als Hauptbestandteil von Erdgas wurden diese Gemische mit und ohne Additive ebenfalls untersucht. Wie in den vorherigen Abschnitten gezeigt, sind die Vorhersagen von Zündverzugszeiten und Speziesprofilen des PolyMech in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Hierbei wurde der Mechanismus hauptsächlich für brennstoffreiche Bedingungen ($\phi > 6$) bei relativ niedrigen Temperaturen und Drücken (maximal 30 bar) validiert. Dennoch wurde der hier validierte Mechanismus im Rahmen der Untersuchung und Implementierung von Polygenerationsprozessen bei anderen wichtigen reagierenden Systemen ebenfalls implementiert. Diese Prozesse sind direkt oder indirekt mit der Beschreibung der Kinetik während Oxidationsvorgängen von Methan- und Erdgas-Gemischen mit und ohne Additive verbunden.

Der entwickelte Polygenerationsmechanismus wurde nicht nur als Basis für die Weiterentwicklung automatischer Reduktionsmethoden angewendet (siehe Kapitel 5), sondern

4. Validierung des Polygenerationsmechanismus (PolyMech)

auch bei den Optimierungsverfahren zur Festlegung der optimalen Betriebsparameter, bei denen ein Maximum bei der Erzeugung von Produkten existiert. Der PolyMech wurde auch zur Untersuchung von CO₂-Reformierungsprozessen [277] sowie bei der Analyse und Berechnung der Exergiespeicherung bei Oxidationsprozessen in Verbrennungsmotoren eingesetzt. Außerdem, wurde der PolyMech auch für die Simulation von anderen Reaktionssystemen, z.B. reines Methan und reines DME unter stöchiometrischen bis leicht brennstoffreichen Reaktionsbedingungen sowie Methanpyrolysen erfolgreich angewendet.

5. Reduktion von hochdimensionalen Reaktionsmechanismen

Zuverlässige Reaktionskinetik ist ein entscheidender Faktor für die detaillierte Beschreibung von Verbrennungs- und Kraftstoffoxidationsprozessen. In den letzten Jahrzehnten wurden Reaktionsmechanismen stetig weiterentwickelt, um genauere Vorhersagen von experimentellen Daten (z.B. Zündverzugszeiten, Spezieszeitprofile, Flammgeschwindigkeiten) zu erzielen. Dies hat zur beträchtlichen Zunahme der Größe (Anzahl der beteiligten chemischen Spezies und Elementarreaktionen) und der Steifheit der resultierenden mathematischen Modelle geführt. Die stetige Erhöhung der Dimensionalität und Nichtlinearität des Reaktionssystems (Hunderte von Spezies und Tausende von Reaktionen, die gleichzeitig mit mehr als Faktor zehn unterschiedlicher Größenordnungen in der Zeitskala ablaufen) [31] führt wiederum zu einer deutlichen Vergrößerung der Systemkomplexität, sodass die numerische Behandlung sehr anspruchsvoll sein kann [67].

Große kinetische Modelle erfordern anspruchsvolle Integrationssoftware und einen enormen Rechenaufwand. Die Verwendung solcher Mechanismen bei Simulationen von komplex reagierenden Systemen, die Problemanalyse mit einer oder mehreren räumlichen Dimensionen sowie die Durchführung von parametrischen Studien können aus diesem Grund sehr ineffizient und zeitaufwendig sein [67]. Diese Problematik hat zur Entwicklung von reduzierten Modellierungskonzepten geführt, sodass Verbrennungsprozesse ohne übermäßige Rechenzeit mit einer akzeptablen Genauigkeit beschrieben werden können [19].

Die Entwicklung von mathematischen Modellen zur Reduktion von Reaktionsmechanismen ist seit vielen Jahren ein zentrales Forschungsgebiet im Bereich der Verbrennungskinetik. Verschiedene Konzepte zur Lösung der Problematik im Zusammenhang mit der Reduktion kinetischer Modelle wurden bisher eingeführt, die von der Sensitivitätsanalyse [20], Level of Importance (LOI) Index [21], CSP-Pointers [22], ILDM [74] bis hin zu Massenfluss- und Reaktionsflussanalysen [24] reichen. Diese stellen unter anderem einen wesentlichen Fortschritt in der entwickelten Theorie für anspruchsvolle und komplexe Modellreduktionskonzepte dar. Ein großer Teil dieser Studien fokussiert sich jedoch nur auf die Reduktion von relativ kleinen Mechanismen, welche lediglich die konventionelle Verbrennung beschreiben oder deren reduzierte Form nur in einem sehr engen Zustandsbereich eine gute Näherung für das chemische Reaktionssystem ist. Automatische Reduktionsmethoden, die auf große für die Polygeneration wichtige Reaktionsmechanismen

5. Reduktion von hochdimensionalen Reaktionsmechanismen

(z. B. Oxidationssysteme von extrem-kraftstoffreichen CH_4 /Additive Gemischen) angewendet werden, sind in der Literatur kaum zu finden. Aus diesem Grund wurde parallel zur Weiterentwicklung und Verbesserung des Polygenerationsmechanismus eine effiziente numerische Methode entwickelt, die die automatische Reduktion von hochdimensionalen Reaktionsmechanismen ohne nötige Vorkenntnisse des zu betrachtenden Systems erlaubt.

Das hier implementierte mathematische Modell verwendet zeitskalen- und entropieproduktionsbasierte Reduktionsverfahren, die eine Zerlegung der Systemdynamik in kleinere Subsysteme mit deutlich geringerer Dimensionalität sowie dessen Formulierung ermöglichen [278]. Globale und lokale charakteristische Zeitskalenanalysen, basierend auf linearen Approximationen eines Vektorfeldes des chemischen Quellterms [279] wurden für diesen Zweck implementiert. Hierbei wurden sowohl das Globale Quasi-Linearisierungs (GQL)-Verfahren als auch lokale Verfahren als Reduktionsmethode eingesetzt [75]. Die Zerlegung der Systemdynamik ermöglicht nicht nur durch die Verringerung der Steifigkeiten des Differentialgleichungssystems, sondern auch die Bestimmung der optimalen Dimension des reduzierten Modells. Eine schematische Darstellung des verwendeten Reduktionsmodells ist in Abbildung 5.1 gegeben.

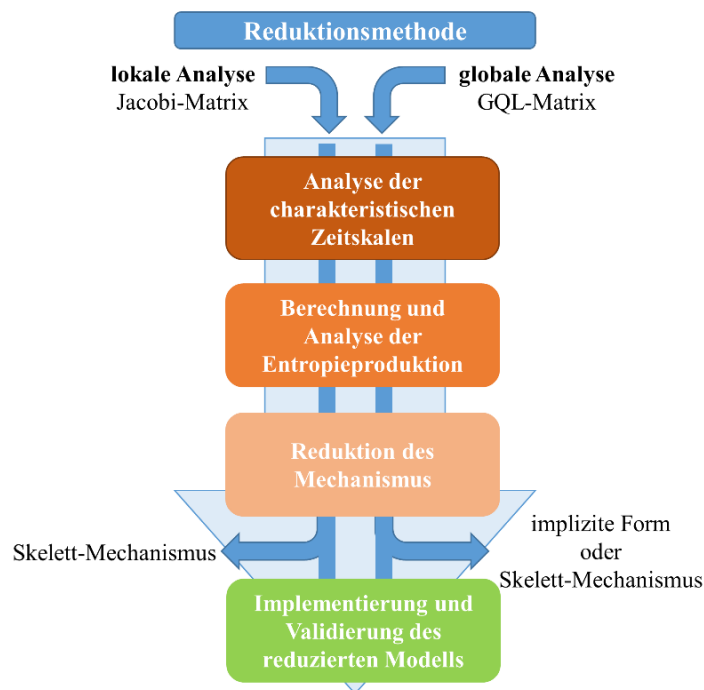


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des entwickelten mathematischen Modells zur automatischen Reduktion von hochdimensionalen Reaktionsmechanismen. Die Reduktionsmethode basiert auf Zeitskalen- und Entropieproduktions-Analysen. Für die Implementierung der Methode wurden lokale sowie globale Analysen des Zustandsraums der Jacobi bzw. GQL-Matrix durchgeführt. Als Ergebnisse der lokalen Analyse erhält man einen Skelett-Mechanismus. Das reduzierte Modell aus der globalen Analyse kann in einer impliziten Form oder als Skelett-Mechanismus dargestellt werden.

Wie in Abbildung 5.1 zu sehen ist, kann die Lösung des Reduktionsverfahrens in der Form eines Skelettmechanismus (explizite Form) oder als differentiell-algebraisches Gleichungssystem (DAG) [280, 281] (implizite Form) ausgedrückt werden. Die Ergebnisse des GQL-Verfahrens werden in dieser Arbeit sowohl in einer expliziten sowie in einer impliziten Form angegeben. Die Resultate der lokalen Analyse werden hingegen nur in Form eines Skelettmechanismus verwendet, da die Integration des DAGs in hochdimensionalen Systemen sehr komplex ist und einen großen numerischen Aufwand zur Folge hat.

Eine genauere Beschreibung des Reduktionsmodells und der Implementierungsstrategie sowie die unterschiedlichen Implementierungsprobleme, die während des Entwicklungsprozess gelöst wurden, werden in den nächsten Abschnitten detailliert erläutert. Obwohl diese Methode für die Reduktion von großen kinetischen Modellen vorgesehen ist, wurde für Entwicklungs-, Illustrations- und Testzwecke meist ein deutlich kleinerer und einfacherer H₂-O₂ Mechanismus [282] verwendet, der aus 19 Reaktionen und 9 Spezies besteht. Beispiele der Implementierung des Modells mit dem in Kapitel 3 vorgestellten Polygenerationsmechanismus (PolyMech) werden in den nächsten Abschnitten dieses Kapitels vorgestellt. Eine Validierung des hier vorgestellten mathematischen Modells sowie der Vergleich zwischen den Ergebnissen aus der Modellreduktion und der detaillierten Version des PolyMech werden in Kapitel 6 dieser Arbeit gezeigt

5.1. Mathematisches Modell

Für die vorliegende Studie wurden Selbstentzündungsprozesse unter adiabatischen und isobaren Bedingungen betrachtet. Das System ist homogen und geschlossen, sodass während der Reaktion keine Stoff- oder Energieübertragung stattfindet. Das resultierende mathematische Modell kann mittels der folgenden ODEs (engl. „ordinary differential equation“) beschrieben werden [283]:

$$\frac{dh}{dt} = 0, \quad (5.1a)$$

$$\frac{dp}{dt} = 0, \quad (4.1b)$$

$$\frac{d\phi_i}{dt} = \frac{\omega_i}{\rho}. \quad (4.1c)$$

Hierbei ist h die Enthalpie, p der Druck, ϕ_i die spezifischen Molzahlen der Spezies ($i = 1, \dots, n_s$), ρ die Dichte und ω_i die molare Geschwindigkeitsrate für die Bildung einer chemischen Spezies i aufgrund chemischer Reaktionen in [mol/(m³·s)]. Die spezifischen

5. Reduktion von hochdimensionalen Reaktionsmechanismen

Molzahlen sind hier als die Spezies Massenbrüche (w_i) geteilt durch ihre entsprechenden Molmassen (M_i) definiert. Das obige Gleichungssystem kann auch in einer Vektorschreibweise als

$$\frac{d\psi}{dt} = F(\psi) \quad (5.2)$$

geschrieben werden, mit ψ als dem thermodynamischen Zustandsraum des Systems.

$$\psi = \left(h, p, \phi_1, \dots, \phi_{n_s} \right)^T \quad (5.3)$$

Die Lösung des mathematischen Modells wird dann nach der Integration von Gleichung (5.2) in der Form $\psi = \psi(t)$ gegeben.

In Gleichung (5.2) bezeichnet F den chemischen Quellterm des Systems. Der chemische Quellterm ist eine Matrix, welche die zeitlichen Verläufe der Variablen des Zustandsraums von Anfang t_0 bis zum Ende der Reaktionszeit t_{end} beschreibt. Da das betrachtete System isobar und adiabatisch ist, hat der chemische Quellterm in diesem Fall zwei Nullkomponenten, die der zeitlichen Änderung der Enthalpie (5.1a) und des Drucks (4.1b) entsprechen. Die Änderung der chemischen Spezies wird durch Ω bezeichnet

$$F(\psi) = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \Omega \end{bmatrix} \quad (5.4)$$

mit Ω als dem Vektor der zeitlichen Änderung der n_s Spezieskonzentrationen ω_i (siehe Gleichung (2.15)) bei gekoppelten chemischen Reaktionen.

$$\Omega = \left(\omega_1, \dots, \omega_{n_s} \right)^T \quad (5.5)$$

Die zeitliche Änderung der Speziesverläufe kann als das Produkt der stöchiometrischen Matrix des Reaktionsmechanismus und der Änderung der Reaktionsgeschwindigkeiten jeder Elementarreaktion mit der Zeit berechnet werden:

$$F_{1+2, \dots, n_s+2}(\psi) = \Omega = St \cdot R(\psi). \quad (5.6)$$

Hierbei ist St die $(n_s \times n_r)$ -dimensionale stöchiometrische Matrix des Reaktionsmechanismus. St ist eine Matrix, deren Komponenten γ in der Regel die Werte eins (1), null (0) oder minus eins (-1) annehmen. Sie wird aus den stöchiometrischen Faktoren ν (siehe Gleichung (2.2)) jeder Spezies (n_s) in jeder Elementarreaktion (n_r) aufgebaut, sodass für eine Spezies i in der Elementarreaktion r gilt:

$$\{St\}_{i,r} = \left\langle v_{i,r}^{(p)} - v_{i,r}^{(a)} \right\rangle. \quad (5.7)$$

Andererseits enthält der Vektor R in (5.6) Informationen über die Elementarreaktionsgeschwindigkeit k jeder chemischen Reaktion. Hierbei werden die Hin- und Rückreaktionen der Gleichgewichtsreaktionen separat behandelt (siehe Kapitel 2).

$$R(\psi) = \begin{pmatrix} R_1(\psi) \\ \vdots \\ R_{n_r}(\psi) \end{pmatrix} \quad (5.8)$$

Der chemische Quellterm steht in direktem Zusammenhang mit der Definition der Jacobi- und der GQL-Matrix. Beide Matrizen sind Schlüsselemente bei der Anwendung des Reduktionsmodells und damit die Basis für die lokale und globale Zeitskalenanalyse des reagierenden Systems. Eine Definition von beiden Matrizen sowie die Methode für ihre Ermittlung werden in den folgenden Abschnitten erläutert.

5.1.1. Jacobi-Matrix

Die Jacobi-Matrix ist für die Differentialrechnung in mehrdimensionalen Systemen von großer Bedeutung. Sie stellt die $(m \times n)$ -dimensionale Matrix sämtlicher erster partieller Ableitungen einer differenzierbaren Funktion dar. In der Reaktionskinetik ist diese eine quadratische Matrix ($m = n$, da die Funktion dieselbe Anzahl an Variablen wie die Anzahl an Vektorkomponenten verwendet), die hauptsächlich zur Lösung steifer Differentialgleichungen, zur Berechnung lokaler Sensitivitäten und zur Zeitskalenanalyse verwendet wird [19]. Insbesondere ist sie für große Systeme geeignet, bei denen sich ein Entdimensionalisierungs-Verfahren zur Vereinfachung des Differentialgleichungssystems als schwierig erweisen würde [52].

Die Jacobi-Matrix (J) wird als die Matrix der partiellen Ableitungen des chemischen Quellterms in Bezug auf die im Zustandsvektor enthaltenen Variablen ψ definiert. Damit können die Komponenten i und j der Jacobi-Matrix:

$$J_{ij}(\psi) = \left(\frac{\partial \Omega_i}{\partial \psi_j} \right) \quad (5.9)$$

berechnet werden. Hierbei laufen i und j von eins bis zur Anzahl an chemischen Spezies im Mechanismus n_s .

Die Jacobi-Matrix kann an jedem Punkt der Systemtrajektorie in ihre kanonische Form wie folgt zerlegt werden:

$$J(\psi) = Z \cdot \Lambda \cdot \tilde{Z} \quad (5.10)$$

Hierbei ist Λ die Matrix der Eigenwerte und die Matrizen Z und \tilde{Z} stellen die linken (durch Spalten) und rechten (durch Zeilen) invarianten Unterräume dar:

$$J(\psi) = \underbrace{\begin{pmatrix} | & \dots & | \\ Z_1 & \dots & Z_{n_s} \\ | & \dots & | \end{pmatrix}}_Z \cdot \underbrace{\begin{pmatrix} \lambda_1 & \dots & 0 \\ 0 & \dots & 0 \\ 0 & \dots & \lambda_{n_s} \end{pmatrix}}_\Lambda \cdot \underbrace{\begin{pmatrix} - & \tilde{Z}_1 & - \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ - & \tilde{Z}_{n_s} & - \end{pmatrix}}_{\tilde{Z}} \cdot \quad (5.11)$$

Auf der Diagonalen der Matrix Λ in (5.11) befinden sich die Eigenwerte des Systems (λ_i). Die charakteristischen Zeitskalen (τ_i) des Systems können dann als die Inverse des Absolutwertes der Eigenwerte, welche an einem bestimmten Punkt des Zustandsraums berechnet wurden, bestimmt werden.

$$\tau_i(\psi) = \frac{1}{|\lambda_i|} \quad (5.12)$$

Zu jedem Eigenwert i gibt es einen entsprechenden Eigenvektor Z_j , der durch die Eigenwerte-Eigenvektor-Zerlegung der Jacobi-Matrix ermittelt wird. Die Matrix der rechten Eigenvektoren wird dann als die Inverse der Matrix Z berechnet. Z und \tilde{Z} enthalten wichtige Informationen über die Kopplungen zwischen Spezies sowie über die Beiträge einzelner Stoffe zu verschiedenen Zeitskalen [19]. Die Multiplikation eines rechten Eigenvektor j mit seinem entsprechenden linken Eigenvektor ergibt die Projektionsmatrix $Z_j \cdot \tilde{Z}_j$. Die Projektionsmatrix wird anhand des Reduktionsmodells zur Zerlegung der Dynamik des Systems verwendet. Sie ermöglicht die Projektion eines Vektors auf den Eigenraum einer charakteristischen Zeitskala i , und gibt dadurch Auskunft über die Signifikanz einer Zeitskala im Hinblick auf den Verlauf eines bestimmten Prozesses (siehe Abschnitt 5.3). Die Summe aller Projektionsmatrizen j (mit j von eins bis zur Anzahl der Eigenwerte) resultiert in der Identitätsmatrix I :

$$I = \sum_j Z_j \cdot \tilde{Z}_j \quad (5.13)$$

5.1.2. Globale Quasi-Linearisierungs-(GQL)-Matrix

Das GQL-Verfahren basiert auf mehreren Annahmen (siehe Referenzen [284, 285] für genauere Details), die in der Regel für typische chemische Reaktionssysteme in Verbrennungsprozessen gelten [286]. Dies ermöglicht es, eine globale lineare Approximation des Vektorfeldes $F(\psi)$ zu finden, die wie folgt dargestellt werden kann:

$$T \cdot \psi \approx F(\psi). \quad (5.14)$$

Hierbei entspricht die GQL-Matrix (T) einer Quasi-Linearisierung des chemischen Quellterms $F(\psi)$. Dieser ist eine lineare Abbildung, die den Vektor der Zustandsgrößen $[\psi_1, \dots, \psi_n]$ in $[F(\psi_1), \dots, F(\psi_n)]$ umwandelt. Auf diese Weise und basierend auf der Definition der GQL-Matrix in (5.14) wird das Transformationsproblem auf ein Referenzsatzproblem reduziert:

$$T_{GQL} = F(\psi) \cdot \psi^{-1} \quad (5.15)$$

Dabei ist wichtig anzumerken, dass eine lineare und exakte Annäherung des Quellterms nicht möglich ist, da dieser nichtlinear ist. Allerdings ist der zentrale Punkt des GQL-Ansatzes auch nicht, diese Linearisierungsform zur Lösung des ODE-Systems zu verwenden. Stattdessen wird die Näherung lediglich verwendet, um die für die Zerlegung geeigneten Teilräume zu definieren und damit die langsame Mannigfaltigkeit hinreichend detailliert beschreiben zu können [287].

Verschiedene Algorithmen zur Erzeugung der GQL-Matrix wurden bisher vorgeschlagen, entwickelt und validiert. Dies kann mittels zweier Methoden erfolgen:

- (I) Linearisierung der Systemtrajektorie, definiert durch ausgewählte Referenzzustände:

$$T \cdot \psi_i = F(\psi_i) \quad (5.16)$$

- (II) Anwendung einer Jacobi-Matrix (J), die bei einem bestimmten Referenzzustand ψ^* berechnet wurde:

$$T = J(\psi^*) \quad (5.17)$$

Die erste Möglichkeit (Gleichung (5.16)) besteht aus der Auswahl von n_s linear unabhängigen Vektoren ψ [284, 285]. Anschließend kann die GQL-Matrix direkt unter Verwendung von Gleichung (5.15) bestimmt werden. Als Referenzzustand können theoretisch alle Punkte im Zustandsraum ausgewählt werden. In der Praxis hat sich jedoch gezeigt, dass manche Charakteristiken der Punkte zu numerischen Schwierigkeiten während der Implementierung der Reduktionsmethode führen. Zur richtigen Auswahl der n_s Referenzpunkte muss Folgendes beachtet werden [279, 284]:

- Zunächst müssen die ausgesuchten Punkte „weit“ entfernt von der langsamen Mannigfaltigkeit lokalisiert sein. Per Definition ist eine Abtrennung der langsamen und schnelleren Prozesse auf der langsamen Mannigfaltigkeit nicht möglich. Aus diesem Grund kann die Entkopplung in der Nähe der langsamen Mannigfaltigkeit zu numerischen Schwierigkeiten führen.

5. Reduktion von hochdimensionalen Reaktionsmechanismen

- Außerdem wird empfohlen, dass ein gewisser Abstand zwischen den ausgewählten Punkten eingehalten werden muss. Referenzzustände, die zu nah beieinander liegen können zur Degeneration der erhaltenen Matrix und zu einer künstlichen bzw. falschen Zerlegung des Systems führen.
- Zusätzlich muss das Vektorfeld $F(\psi)$ wesentlich unterschiedliches Verhalten für die verschiedene Punkte ψ_i aufweisen.

Auch wenn diese Punkte beachtet werden, ist die Implementierung der Methode immer noch sehr problematisch, da es kein festes Kriterium für die Auswahl der benötigten Referenzzustände gibt. Aus diesem Grund führen die ausgewählten ψ_i Vektoren oft zur Degeneration der GQL-Matrix [284]. Der Schwierigkeitsgrad bei der Auswahl der „richtigen“ Referenzpunkte nimmt mit steigender Anzahl an Spezies im Reaktionsmechanismus deutlich zu. Aus diesem Grund kann bei hochdimensionalen Systemen die Auswahl von sehr vielen verschiedenen Punkten unübersichtlich sein.

Um die Problematik der Auswahl von n_s unterschiedlichen Referenzpunkten zu umgehen, wird eine zweite Methode vorgeschlagen, in der die lineare Approximation des ursprünglichen Vektorfeldes durch eine lokale Jacobi-Matrix beschrieben (Gleichung (5.17)) wird [281]. Diese Methode basiert auf dem Mittelwertsatz, der besagt, dass für jede stetige Funktion $f(x, y)$ im geschlossenen Intervall $[a, b]$ und differenzierbar im offenen Intervall (a, b) mit $a < b$ ein Punkt c in (a, b) existiert, sodass die Sekante, die die Endpunkte des Intervalls $[a, b]$ verbindet, parallel zur Tangente bei c verläuft [288]. Dies ist in Abbildung 5.2 dargestellt.

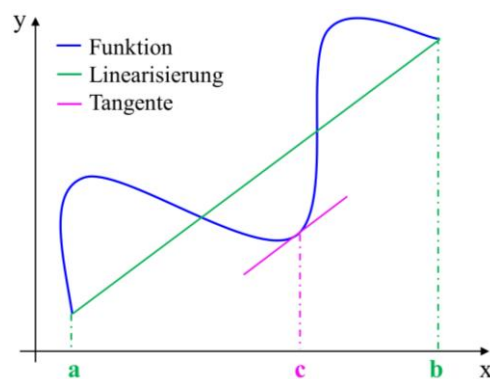


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung des Mittelwertsatzes. Blaue Kurve: ursprüngliche Funktion. Grüne Linie: angenäherte lineare Funktion. Magenta Linie: Tangentenlinie am Punkt c parallel zur angenäherten linearen Funktion.

Angenommen, dass die Punkte a und b in Abbildung 5.2 zwei Referenzzustände im Zustandsraum bezeichnen, und dass die verbindende Linie zwischen den beiden Punkten eine Linearisierung des Vektorfeld $F(\psi)$ ist. Dann existiert nach dem Mittelwertsatz ein dritter Punkt c , an dem eine lokale Jacobi-Matrix das globale Verhalten der Systemdynamik darstellen kann. Hierbei wird anstatt von zwei Punkten (a und b) zur Bestimmung der linearen Approximation der ursprünglichen Funktion nur ein Punkt benötigt, was ein

großer Vorteil im Vergleich zur Auswahl von n_s Referenzzuständen bei der ersten Methode ist. Diese Methode zeigt, dass die globale Information in der GQL-Matrix durch die Verwendung der Jacobi-Matrix, berechnet für einen bestimmten Punkt ψ^* angenähert werden kann. Dies entspricht einer relevanten Vereinfachung der Methode in (5.16). Dennoch ist die Problematik der Auswahl von den Referenzzuständen noch nicht gelöst.

Ein Hauptproblem bei der Erzeugung und Implementierung der GQL-Matrix ist die Auswahl der für ihre Berechnung erforderlichen Referenzzustände, die nicht eine schlechte Konditionierung bzw. die Degeneration (Singularität) der Matrix verursachen. Bestehende Konzepte zur Bestimmung der GQL-Referenzzustände [279, 284, 289] führen zur Degeneration der Matrix. Aus diesem Grund wird eine neue Methodologie zur Ermittlung der GQL-Matrix vorgeschlagen, in die eine Modifizierung des GQL-Ansatzes implementiert wird. Dies ist in dem folgenden Abschnitt detailliert beschrieben.

5.1.3. Methodologie zur Erzeugung der GQL-Matrix

Um die globale Quasi-Linearisierungs-Matrix für hochdimensionale Systeme zu erzeugen, wurde eine Modifizierung des bisherigen GQL-Ansatzes durchgeführt, indem Eigenräume der Jacobi-Matrix bei gegebenen Referenzzuständen ψ^* unter Verwendung einer iterativen Vorgehensweise analysiert werden. Die entwickelte numerische Methode ermöglicht eine zuverlässige Reduktion hinsichtlich Modellgenauigkeit und Grad der Reduktion sowie die Ermittlung einer optimalen GQL-Matrix zwischen den zufällig ausgewählten Referenzzuständen, sodass nur eine Jacobi-Matrix ausgewählt wird, die als repräsentativ für die Dynamik mittels mathematischer Kriterien (z.B. maximale Zeitskalenseparation) und als „beste“ hinsichtlich der Entkoppelung der Zeitskalen identifiziert wird. Um den benötigten Punkt ψ^* zu bestimmen, wird ein Suchbereich im Zustandsraum festgelegt. Bei der Lokalisierung des Suchbereichs muss sichergestellt werden, dass die Punkte innerhalb der definierten unteren und oberen Grenze "weit" entfernt von der langsamen Mannigfaltigkeit liegen. In dieser Form wird es möglich einen Zustand ψ^* innerhalb des Suchbereichs zu ermitteln, indem die gewünschte T_{GQL} Matrix durch eine lokale Jacobi-Matrix ersetzt werden kann.

Die implementierte Methodologie zur Ermittlung der GQL-Matrix besteht aus den folgenden Hauptschritten:

- Bestimmung eines Suchbereichs für die Wahl der Referenzzustände
- Zustandsauswahl anhand der Interpolation zwischen zufällig ausgewählten Grenzwerten und unter Verwendung von Referenzzuständen.
- Untersuchung der GQL invarianten Unterräume während der Optimierung zur Bestimmung der Dimension des reduzierten Modells
- Implementierung der Methode bei verschiedenen Reaktionsbedingungen um die mit dem reduzierten Modell erzielten Ergebnisse zu überprüfen.

5. Reduktion von hochdimensionalen Reaktionsmechanismen

Eine schematische Darstellung des numerischen Verfahrens ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Die oben genannten Hauptschritte werden nachfolgend detailliert beschrieben.

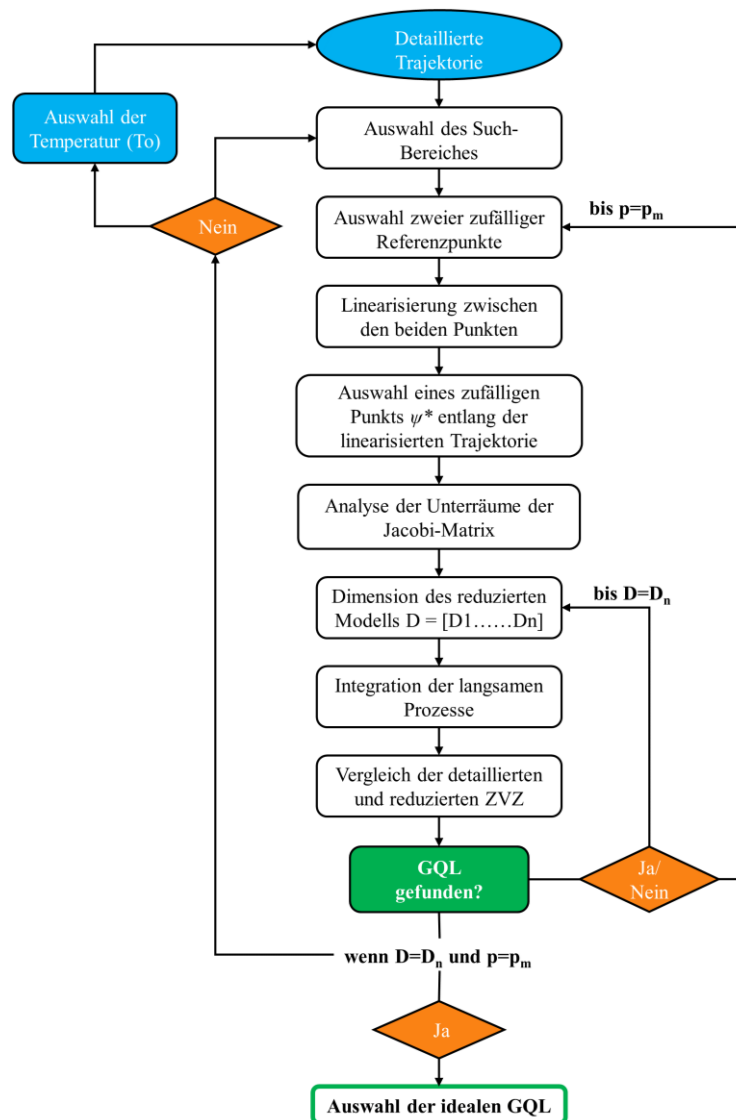


Abbildung 5.3: In dieser Arbeit implementierte Methodologie zur Erzeugung der GQL-Matrix für hochdimensionale Systeme. Diese besteht aus vier Hauptschritten: Bestimmen des Suchbereiches, Auswahl der Referenzzustände, Untersuchen und Analysis der invarianten Unterräume der GQL-Matrix und die Auswahl der idealen GQL-Matrix. Die Dimension der GQL entspricht der Dimension des reduzierten Modells, das zur Validierung angewendet wird.

Der Algorithmus in Abbildung 5.3 beginnt mit der Berechnung einer detaillierten Trajektorie, die zur Festlegung des Suchbereichs und zur Auswahl der Referenzzustände, die einen physikalisch erreichbaren Zustand repräsentieren, verwendet wird. Wie bereits erwähnt, spielt die Auswahl der Referenzzustände eine entscheidende Rolle bei der Erzeugung der GQL-Matrix. Jeder Punkt, der weit genug vom chemischen Gleichgewicht entfernt ist, kann theoretisch als Referenzzustand ausgewählt werden. Um die Auswahl der

Referenzpunkte zu optimieren, wurde ein Suchbereich festgelegt. Hierbei wurden die Unterräume der Jacobi-Matrix an mehreren hundert Punkten innerhalb der konvexen Hülle im ganzen Zustandsraum analysiert (siehe Abbildung 5.3). Abbildung 5.4 zeigt, dass die Referenzpunkte, die zu einer akzeptablen Genauigkeit des reduzierten Modells führen, sich in der Anfangsphase der Reaktion befinden. Dies liegt möglicherweise an dem großen Einfluss der ersten Reaktionsschritte auf die spätere Entwicklung des gesamten Verbrennungsprozesses. Durch eine ausführliche Untersuchung der konvexen Hülle wurde festgelegt, dass Referenzzustände zwischen Reaktionsanfang und der Zündung lokalisiert werden müssen. Falls Stoffgemische mit NTC-Verhalten für die Simulationen verwendet werden (wie in Abbildung 5.4), sollen diese vorzugsweise zwischen Reaktionsanfang und der ersten Zündung liegen. Ergebnisse der GQL-Matrix mit Referenzzuständen, die innerhalb dieses Bereiches liegen, zeigen eine genauere Wiedergabe der detaillierten Trajektorie als Matrizen, die mit Punkten außerhalb des genannten Bereiches (nach der Mischungszündung) erzeugt wurden.

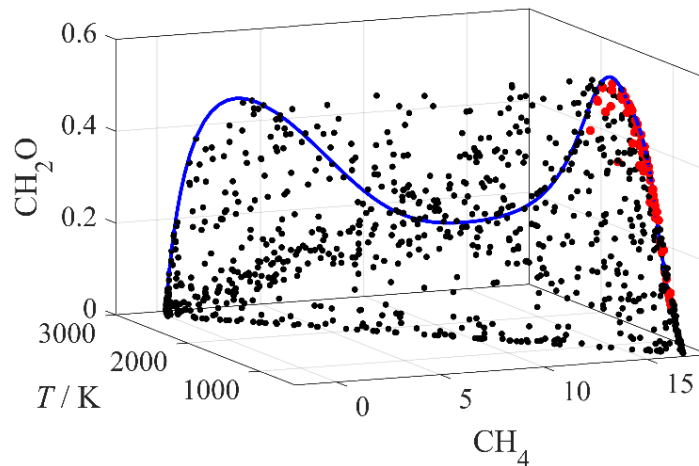


Abbildung 5.4: Bestimmung des Suchbereichs für die Ermittlung der GQL-Matrix. Die konvexe Hülle im gesamten Zustandsraum wurde als Suchbereich für die Auswahl der Referenzzustände festgelegt. Die detaillierte Reaktionstrajektorie ist mit der blauen Linie dargestellt während die gesamten Punkte die untersuchten Referenzzustände zeigen. Die roten Punkte repräsentieren dabei die Referenzzustände, die zu einer akzeptablen Genauigkeit des reduzierten Modells führen. Die Rechnungen wurden mit dem PolyMech für ein Methan/DME (90:10 Molverhältnis) Gasgemisch bei $T = 600\text{K}$, $p = 10\text{ bar}$ und $\phi = 2$ durchgeführt.

Eine noch spezifischere Lokalisierung des Suchbereichs ist Teils des Optimierungsverfahrens, welches in Abbildung 5.3 abgebildet ist. Dieses kann abhängig von den erhaltenen Ergebnissen angepasst (verkleinert, vergrößert oder verschoben) werden, um mehrere oder bessere Referenzzustände zu lokalisieren. Ein weiterer Aspekt der beim Auswahlkriterium der Referenzzustände berücksichtigt werden muss, ist die Auswahl der Anfangstemperatur zur Berechnung der detaillierten Trajektorie. Aus diesem Grund wurden parametrische Studien durchgeführt. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse haben gezeigt,

5. Reduktion von hochdimensionalen Reaktionsmechanismen

dass die GQL-Matrix unter Anwendung von Referenzzuständen bei niedrigen Temperaturen die Niedrig- sowie die Hochtemperatur-Oxidation besser beschreiben können als die Matrizen, die mit Referenzzuständen bei hohen Temperaturen erzeugt wurden [75].

Nachdem der Suchbereich und die Anfangstemperatur für die Berechnung der Referenzzustände definiert ist, wurde ein Optimierungsverfahren zur Auswahl mehrerer zufälliger Punkte innerhalb des festgelegten Suchbereichs entwickelt und implementiert. Dies basiert auf einer linearen Interpolation zwischen zwei zufällig ausgewählten Systemzuständen, die sich auf der detaillierten Trajektorie und innerhalb des definierten Suchbereichs befinden. Entlang dieser Linearisierung wird ein zufälliger Punkt ausgewählt, der als Referenzzustand benutzt wird. Diese Vorgehensweise erfolgt bei allen Zustandsvariablen. Aufgrund der Linearisierung und der unterschiedlichen Profile der chemischen Spezies ist es sehr unwahrscheinlich, dass der auf diese Weise ausgewählte Referenzzustand genau einem Punkt auf der detaillierten Trajektorie entspricht. Die Unterräume der Jacobi-Matrix werden am ausgewählten Zufallspunkt mittels Zeitskalenanalyse (siehe Abschnitt 5.2) ausgewertet. Zusätzlich wird die Zerlegung des Systems überprüft, um einen optimalen Zustand zu finden, bei dem die GQL für eine gegebene reduzierte Systemdimension durch die Jacobi-Matrix ersetzt werden kann.

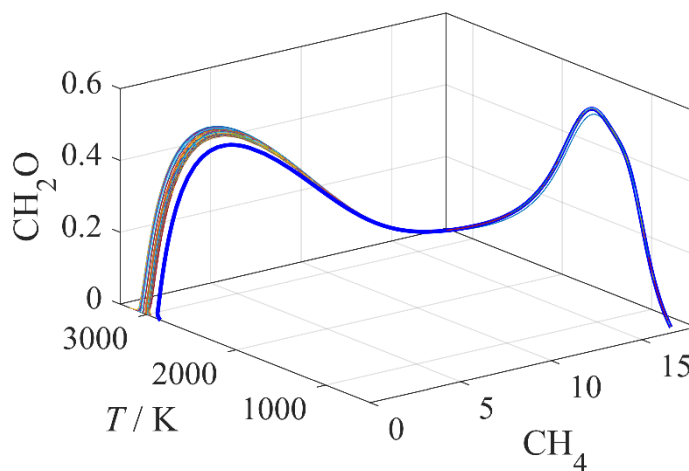


Abbildung 5.5: Vergleich der detaillierten Systementwicklung (blaue Linie) mit den Trajektorien aus allen gefundenen GQL-Matrizen (bunte Linien) in einer Projektion auf die T-, CH₂O-, CH₄-Koordinaten im Zustandsraum. Als Referenzzustände dienen die Punkte, die in Abbildung 5.4 in Rot gezeichnet sind. Die Ergebnisse des reduzierten Modells sind für alle untersuchten Dimensionen gezeigt.

Die Dimension des reduzierten Modells wird intern innerhalb des Algorithmus ermittelt. Diese kann zwischen eins und der Dimension des detaillierten Mechanismus variiert werden. Hierbei wird zur Verringerung der Iterationsanzahl eine „ideale“ Dimension als Referenz verwendet, die anhand der Entropieproduktionsanalyse ermittelt wird (siehe Abschnitt 5.3.1 für weitere Details). Die beschriebene Methodologie wird wiederholt, bis eine vordefinierte Anzahl von Referenzpunkten (als p_m in Abbildung 5.3 bezeichnet) untersucht wurden. Hierbei können mehrere geeignete GQL-Matrizen für die verschiedenen

untersuchten Punkte und Dimensionen erhalten werden. Alle gefundenen GQL-Matrizen mit ihren entsprechenden Referenzzuständen und Dimensionen sind innerhalb des numerischen Verfahrens gespeichert. Dabei werden ihre Ergebnisse mit denen aus der detaillierten Rechnung verglichen (Abbildung 5.5).

In Abbildung 5.5 wird die Entwicklung der Systemdynamik in einer Projektion auf die T-, CH₂O-, CH₄-Koordinaten im Zustandsraum dargestellt. Die Trajektorien wurden mit dem detaillierten Reaktionsmechanismus sowie mit den aus der Methodologie erhaltenen GQL-Kandidaten berechnet. Die GQL-Matrizen wurden für verschiedene zufällige Punkte (rote Punkte in Abbildung 5.4) mittels variierender Systemdimensionen erhalten. Wie in Abbildung 5.5 zu sehen, ist es möglich ähnliche Ergebnisse unter Anwendung von GQL-Matrizen zu erhalten, die für verschiedene Referenzpunkte erzeugt wurden. Eine optimale GQL-Matrix wird am Ende des Verfahrens über die Definition einer Toleranzfunktion (ε , Gleichung (5.18)) festgelegt. Hierbei werden die berechneten Zündverzugszeiten aus dem detaillierten (ZVZ_{det}) und reduzierten Modellen (ZVZ_{red}) verglichen und als Kriterium genutzt. Die Matrix mit dem niedrigsten ε und der niedrigsten Dimension (die am nächsten an der idealen Dimension liegt) ist diejenige, die als optimale GQL-Matrix ausgewählt wird.

$$\varepsilon = \left| \frac{ZVZ_{\text{red}}}{ZVZ_{\text{det}}} - 1 \right| \quad (5.18)$$

Der vorgeschlagene Algorithmus ist in einem MATLAB-Code implementiert. Das Modell wird durch die Integration, Auswahl und Optimierung der ausgewählten Zustände erstellt, die für die spätere Anwendung des automatischen Reduktionsmodells implementiert werden. Die verwendete Methode vermeidet die Degeneration und schlechte Konditionierung der GQL, die bisher die Reduktion erschwert hat.

Die mit der Methodologie ermittelten GQL-Matrix kann auch (wie die Jacobi-Matrix) in ihre kanonische Form (siehe Gleichung (5.11)) zerlegt werden. Dadurch werden die Eigenwerte und Eigenräumen der GQL-Matrix berechnet, die für die Implementierung des Reduktionsmodells benötigt werden. Die Zeitskalen der GQL- und Jacobi-Matrix werden mit der gleichen Methode entkoppelt. Dies wird in den folgenden Abschnitten detailliert erläutert. Da in dieser Arbeit die GQL-Matrix einer Jacobi-Matrix entspricht, wird für die weitere Beschreibung des Reduktionsmodells nur die Jacobi-Matrix verwendet.

5.2. Analyse der charakteristischen Zeitskalen

Die zeitliche Entwicklung von chemischen Reaktionsverfahren entspricht einer Bewegung entlang einer Trajektorie im $(2+n_s)$ -dimensionalen Zustandsraum, der von der spezifischen Enthalpie, dem Druck und den n_s Teilchenmassenbrüchen aufgestellt wird

5. Reduktion von hochdimensionalen Reaktionsmechanismen

(siehe Abschnitt 5.1). Ausgehend von unterschiedlichen Anfangsbedingungen entwickelt sich das System mit der Zeit bis zum Gleichgewichtszustand [31]. Praktische Reaktionsflusssysteme umfassen Teilprozesse mit wesentlich unterschiedlichen Zeitskalen, die als der Kehrwert bestimmter Eigenwerte definiert ist [279]. Die Zeitskalen der verschiedenen Prozesse, die während dem zeitlichen Verlauf der chemische Reaktionen stattfinden, haben unterschiedliche Größenordnungen, die sich um ein Vielfaches unterscheiden können. Andererseits erfassen die physikalischen Prozesse, die die Strömung, den Transport und die Turbulenz beschreiben, einen viel kleineren Bereich von Zeitskalen [74, 290] (siehe Abbildung 5.6).

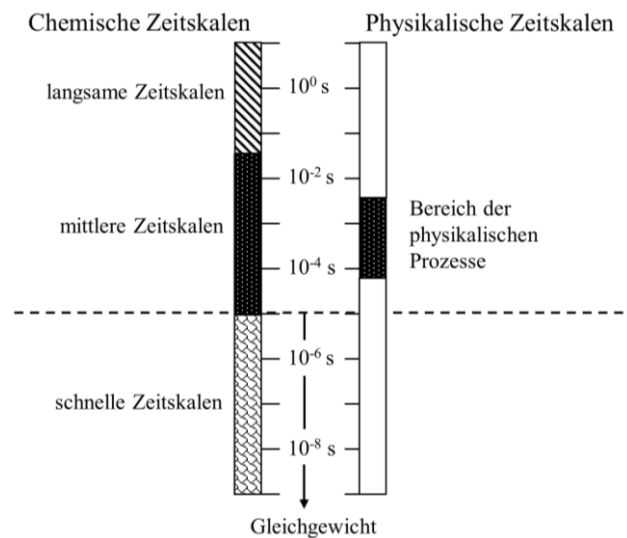


Abbildung 5.6: Skizze der chemischen und physikalischen Zeitskalen. Langsame Prozesse entsprechen eingefrorenen Reaktionen bzw. Prozesse, die sich in einer quasi-erhaltenden Zustand befinden. Schnelle Zeitskalen hingegen sind Reaktionen im partiellen Gleichgewicht oder Spezies in quasi-stationärem Zustand. Die mittleren Zeitskalen bestimmen die Dynamik des Systems [31].

Die Steifheit eines Systems hängt vom Verhältnis der schnellsten zur niedrigsten Zeitskala ab [52]. Stark unterschiedliche Zeitskalen verursachen einerseits eine höhere Steifheit des Gleichungssystems, andererseits können diese großen Unterschiede für die Entkoppelung des reagierenden Systems genutzt werden [279]. In Verbrennungsprozessen weisen manche intermediäre Spezies, insbesondere Radikale, Relaxationszeiten bis zu zehn Größenordnungen schneller als stabile Spezies auf, was zu steifen Gleichungssystemen führt. Schnellere Zeitskalen sind in der Regel mit lokalen Gleichgewichtsprozessen verbunden, z.B. Reaktionen im partiellen Gleichgewicht oder Spezies im quasi-stationären Zustand [52]. Im Gegensatz dazu wird die langfristige Entwicklung des Systems in erster Linie durch die Dynamik der langsamen Prozesse bestimmt [279]. Aus diesem Grund können die schnelleren Zeitskalen oder Moden von den restlichen entkoppelt werden, um einen reduzierten Satz von Gleichungen zu erhalten. Realistisch reagierende Prozesse benötigen eine gewisse Zeit, um das chemische Gleichgewicht zu erreichen. Diese

Zeit hat die gleiche Größenordnung wie die der physikalischen Prozesse, sodass die chemische Reaktion mit den physikalischen Prozessen gekoppelt ist [31].

5.2.1. Entkoppelung der Zeitskalen und langsame Mannigfaltigkeit

Umfassende Untersuchungen der Eigenschaften von Systemtrajektorien im Zustandsraum ausgehend von unterschiedlichen Anfangsbedingungen zeigen, dass der Fortschritt einer Reaktion durch einen dynamischen Punkt im Zustandsraum abgebildet werden kann. Dieser Punkt, der den Zustand des Systems definiert, bewegt sich immer entlang bestimmter mehrdimensionaler Oberflächen β , deren Dimension kleiner als die volle Dimension des Systems und zeitabhängig ist [291].

Reaktionsprozesse, die an einem beliebigen Punkt im Zustandsraum gestartet werden, entwickeln sich zeitlich weiter, bis schließlich das chemische Gleichgewicht erreicht ist. Die meisten Variablen, die den Zustandsraum des Systems beschreiben, zeigen eine Änderung ihres Zustands mit dem Ablauf der reagierenden Prozesse. Allerdings gibt es eine kleine Gruppe an Variablen die nahezu konstant mit der Zeit bleiben. Diese Gruppe wird als das Subsystem der konservierten Prozesse (auch Erhaltungsgröße) bezeichnet. Da die zeitliche Entwicklung dieser Prozesse vernachlässigt werden kann, spielen sie keine Rolle bei der Beschreibung der Systemdynamik, sodass die Dimension der Oberfläche β zu $D_\beta = n_s - m_c$ reduziert werden kann. Hierbei ist m_c die Anzahl an erhaltenen Variablen und n_s die Dimension des ursprünglichen Systems. Die aktiven Moden, die tatsächlich zum Fortschritt der chemischen Reaktionen beitragen, kollabieren nacheinander im Laufe der Zeit. Relaxationsprozesse der schnellen Zeitskalen (die mit den größten negativen Eigenwerten) sind die ersten die ablaufen, gefolgt von den langsamen Prozessen. Aus diesem Grund kann die Entwicklung des Systems als eine Art Mannigfaltigkeitskaskade angesehen werden, deren Dimension mit dem Zusammenbruch der Moden abnimmt, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist [19, 291]. Der Gleichgewichtspunkt ist durch die konservierten Eigenschaften bestimmt, die gleichzeitig durch den Ausgangszustand des Systems definiert werden.

Wenn Systemtrajektorien im Zustandsraum gegeneinander aufgetragen werden (siehe Abbildung 5.7), zeigt sich, dass sich alle Trajektorien nach einer bestimmten Zeit exponentiell an die selbe Oberfläche annähern, obwohl jede von einem anderen Anfangspunkt startet. Dies hat zur Folge, dass die Systemdynamik in Prozesse, die zur Oberfläche führen, und Prozesse, die entlang der Oberfläche stattfinden, zerlegt werden kann. Die auf diese Weise definierte Oberfläche (in Abbildung 5.7 als eine durchgezogene Linie gekennzeichnet) wird als langsame Mannigfaltigkeit bezeichnet. Das Wort "langsam" bezieht sich dabei auf die Tatsache, dass die Bewegung entlang der Mannigfaltigkeit viel langsamer ist als die Annäherung zur Oberfläche von einem Punkt aus, der weit entfernt

5. Reduktion von hochdimensionalen Reaktionsmechanismen

ist [19]. Die Definition der langsamen Mannigfaltigkeit legt eine zeitliche Trennung zwischen den schnellen und langsamen Prozessen fest. Die detaillierte Lösung des Systems kann dann zu einer einfachen Kurve approximiert werden, die einer niedrigdimensionalen (in Abbildung 5.7 eine eindimensionale) Mannigfaltigkeit im Zustandsraum entspricht. Die langsamen Prozesse sind diejenigen die geschwindigkeitsbestimmend sind. Aus diesem Grund können alle wichtigen Prozesse durch eine Bewegung auf der langsamen Mannigfaltigkeit beschrieben werden. Folglich ist die Dynamik des Systems auf die Dynamik entlang der langsamen Mannigfaltigkeit beschränkt [31]. Die Dimension der langsamen Mannigfaltigkeit wird anhand der Anzahl an langsamen Prozessen ($D_\beta = m_l = n_s - m_c - m_f$) bestimmt. Hierbei bezeichnet der Index l die langsamen Prozesse und f die schnelleren Prozesse.

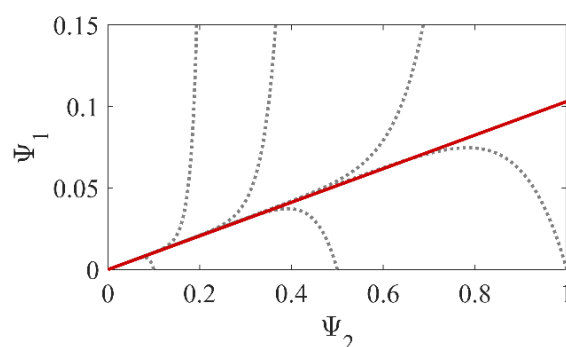


Abbildung 5.7: Trajektorien bei verschiedenen Ausgangsbedingungen für das reagierende System, dargestellt in (2.21). Die gepunkteten Linien entsprechen den detaillierten Rechnungen, die bei willkürlichen Anfangsbedingungen beginnen. Die durchgezogene Linie stellt die langsame invariante Mannigfaltigkeit dar. Die Abbildung zeigt eine Projektion der Trajektorien auf den Zustandsraum der Stoffe ψ_1 und ψ_2 , die hier die Konzentrationen von den Spezies A und B in (2.21) sind. Unabhängig von den Anfangsbedingungen führen alle Trajektorien zur roten Linie bzw. zur eindimensionalen Mannigfaltigkeit.

Wie in Abbildung 5.7 gezeigt, ist die langsame Mannigfaltigkeit eine Art stabiler geometrischer Attraktor, an den die detaillierten Trajektorien aller Anfangsbedingungen unabhängig von ihrer Neigung oder Form hingezogen werden [292]. Obwohl es in Abbildung 5.7 scheint, dass alle Trajektorien genau dieselbe Mannigfaltigkeit erreichen, ist es wichtig zu beachten, dass diese sich immer nur an die niedrigdimensionale Mannigfaltigkeit annähern ohne sie genau zu erreichen (siehe Abbildung 5.8). Das gleiche gilt auch für den Gleichgewichtspunkt. Dies ist jedoch kein Hindernis für die Anwendung des Konzepts in Modellreduktionsstrategien, da bei großen Abständen zwischen Zeitskalen, der Fehler in Bezug auf die Annäherung der langsamen Mannigfaltigkeit sehr klein ist [19].

Abbildung 5.8 zeigt, dass wenn in einem System m_f schnelle Zeitskalen identifiziert wurden, die Lösung des Systems schnell auf eine $(n_s - m_f)$ -dimensionale Oberfläche β gezogen wird. Diese wird als langsame invariante Mannigfaltigkeit (SIM, engl. „Slow Invariant Manifold“) bezeichnet [293]. Wenn die detaillierte Trajektorie durch die schnelleren

Prozesse die SIM nahe genug annähert, werden die schnellen Prozesse, die in diesen Zeitskalen ablaufen erschöpft. Sobald die Relaxationsprozesse der schnellen Zeitskalen beendet sind, entwickelt sich die Lösung entlang der SIM gemäß den langsamen Zeitskalen wie in Abbildung 5.8 dargestellt ist.

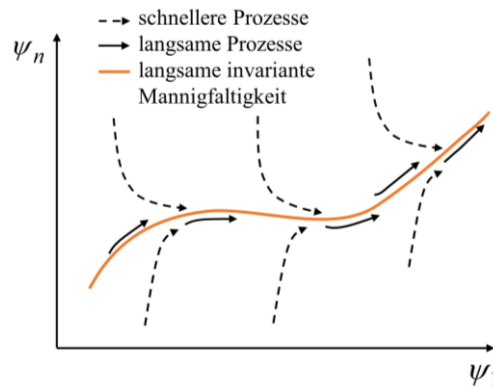


Abbildung 5.8: Zerlegung einer Systemlösungstrajektorie in schnelle Bewegungen (gestrichelte Linien) und langsame Bewegungen (schwarze durchgezogene Linien) entlang der langsamen invarianten Mannigfaltigkeit (orange Linie) im Zustandsraum. Schnelle Prozesse relaxieren auf der langsamen Mannigfaltigkeit, entlang der die Dynamik des Systems nur durch die langsamen Zeitskalen bestimmt wird.

Die Identifizierung und Entkopplung der Zeitskalen komplexer chemischer Modelle in schnelle und langsame Untergruppen von Moden kann mit verschiedenen numerischen Methoden durchgeführt werden. Meistens basieren diese auf der singulären Störungstheorie (eng. „Perturbation Theory“) [286]. Hier wird das Verhalten der Zustandsraumvariablen nach einer Störung untersucht. Die Analyse der Entwicklung einer Störung der nichtlinearen Systeme ermöglicht das Problem auf ein lokales lineares System zu reduzieren. Als Ergebnis werden lineare Gleichungen erhalten, die leichter zu lösen sind und Informationen über die lokalen Zeitskalen und die Stabilität des nichtlinearen Systems enthalten [52]. Diese Analysen ermöglichen es ein besseres Verständnis der in der Jacobi-Matrix erhaltenen Informationen zu erzielen. Dies wird im nächsten Abschnitt detailliert erläutert.

5.2.2. Störung der Zustandsvariablen und Bedeutung der Eigenwerte.

Das hier untersuchte System ist durch das Differentialgleichungssystem in Gleichung (5.2) definiert. Dieses entspricht einem Anfangswertproblem, bei dem sich die Spezieskonzentrationen zeitlich ändern. Wenn eine Störung $\Delta\psi$ an einem bestimmten festen Punkt ψ_0 ($t = 0$) hinzugefügt wird, ergibt sich:

$$\tilde{\psi}_0 = \psi_0 + \Delta\psi^0$$

5. Reduktion von hochdimensionalen Reaktionsmechanismen

Der Vektor der Konzentrationen $\tilde{\psi}(t)$ zu einem Zeitpunkt t kann als die Summe der ursprünglichen Konzentrationen $\psi(t)$ und der Wirkung der Störung $\Delta\psi(t)$ angegeben werden:

$$\tilde{\psi}(t) = \psi(t) + \Delta\psi(t)$$

Die zeitliche Ableitung von $\tilde{\psi}(t)$ kann dabei auf zwei Arten berechnet werden. Einmal durch Anwendung einer Taylor-Entwicklung erster Ordnung zur Linearisierung des Quellterms F (sehr starke nichtlineare Funktion) an einem lokalen Referenzpunkt bei Vernachlässigung der Terme höherer Ordnung mit

$$\frac{d\tilde{\psi}}{dt} = \frac{d(\psi + \Delta\psi)}{dt} = F(\psi) + J \cdot \Delta\psi. \quad (5.19)$$

Aus (5.19) lässt sich das dynamische Verhalten der Störung in (5.20) berechnen. Der resultierende Ausdruck hat die Form einer linearen Differentialgleichung [294]

$$\frac{d\Delta\psi}{dt} = J \cdot \Delta\psi. \quad (5.20)$$

Da sich innerhalb sehr kurzer Zeiträume die Jacobi-Matrix des System J nicht signifikant ändert, d.h. die Jacobi $J(t) = J_0$ ist konstant, kann die Differentialgleichung in (5.20) analytisch gelöst werden [19]:

$$\Delta\psi(t) = \exp(J_0 \cdot t) \cdot \Delta\psi^0. \quad (5.21)$$

Die Jacobi-Matrix (J_0) kann dann verwendet werden, um die Eigenwerte und Eigenvektoren des Systems in der Umgebung des Punktes ψ_0 zu untersuchen [31]. Durch die Implementierung der Koordinatentransformation $U = \tilde{Z} \cdot \Delta\psi$ (siehe Abschnitt 5.2.3 für weitere Details) in (5.20) und das Einsetzen der Eigenwert- und Eigenvektor-Zerlegung der Jacobi Matrix kann die Lösung der Differentialgleichung als

$$U_j(t) = \exp(\lambda_j \cdot t) \cdot U^0 \quad (5.22)$$

umgeschrieben werden [19]. Die Darstellung der Lösung in dieser Form erschließt, dass gemäß einer lokalen linearen Approximation die Annäherung von der Störungsrichtung (gegeben durch die Eigenvektoren Z_j) an die ursprüngliche Trajektorie durch eine einzelne Exponentialfunktion mit einem einzelnen Parameter λ_j charakterisiert werden kann [19]. Die Jacobi-Matrix des Systems ist im Fall eines linearen Systems, d.h. der Reaktionsmechanismus besteht nur aus Reaktionen erster und nullter Ordnung, konstant und hängt nicht von den Werten der Variablen ab, d.h. die Eigenwerte und Eigenvektoren bleiben konstant in der Zeit. Wenn das System nichtlinear ist (bei den meisten kinetischen

Reaktionssystemen der Fall), gehören die Zeitskalen der Jacobi-Matrix zu einem bestimmten Punkt im Zustandsraum und unterscheiden sich von Punkt zu Punkt entlang der detaillierten Trajektorie [19].

Die Eigenwerte der Jacobi-Matrix sind hauptsächlich reale Zahlen (meistens negativ, jedoch sind positive Zahlen unter bestimmten Bedingungen auch möglich), können aber auch komplexe Zahlen sein. Darüber hinaus sind diese typischerweise unterschiedlich. Gleiche (auch entarte) Eigenwerte können zur Degenerierung der kanonischen Form der Matrix J in (5.11) führen, da die Dimension des Eigenraums kleiner als die Anzahl gleicher Eigenwerte wird. Jedoch kann immer (auch in den Fällen, bei denen keine Eigenwert-Eigenvektor-Zerlegung möglich ist) die Störung der Zustandsvariable anhand der Jordan-Zerlegung der Jacobi-Matrix untersucht werden [19]. Wenn λ_j eine reale Zahl ist, nimmt der Abstand des gestörten Systems von dem ungestörten exponentiell ab (für $\lambda_j < 0$), nimmt zu (für $\lambda_j > 0$) oder bleibt konstant (wenn $\lambda_j = 0$). Falls λ_j eine komplexe Zahl ist, bewegt sich der Punkt in einem 2D-Unterraum, der durch den Real- und Komplexteil des komplexen Eigenvektors definiert ist. Der Eigenwert mit dem größten negativen Realteil entspricht einer Störung, die sehr schnell abfällt und daher mit der schnellsten Zeitskala verbunden ist. Das dynamische Verhalten des Systems wird tendenziell von der Bewegung dominiert, die entweder mit den positiven oder den kleinsten negativen Werten verbunden ist. Diejenigen mit großen negativen Eigenwerten neigen dazu, sehr schnell ihre lokalen Gleichgewichte zu erreichen und beeinflussen daher die langsameren Moden bzw. Zeitskalen nicht [19]. Es ist wichtig zu beachten, dass die Anzahl der Eigenwerte der Anzahl an chemischen Spezies im Mechanismus entspricht sowie, dass jeder Eigenwert mit einer Zeitskala der linearen Lösung der vollständigen Gleichungen verknüpft ist [19]. Obwohl es so viele Eigenwerte wie Spezies gibt, existiert jedoch keine direkte Beziehung zwischen den Eigenwerten und den chemischen Spezies. Die Zeitskalen gehören nicht zu einzelnen Spezies, sondern zu Spezieskombinationen, die durch die linken Eigenvektoren der Jacobi-Matrix definiert werden. Auf eine ähnliche Weise können mehrere Zeitskalen zur zeitlichen Änderung einer Spezies beitragen [19].

Eine Entkopplung der Zeitskalen ist durch die Analyse ihres Verhaltens nach der Störungstheorie möglich. Allerdings führt diese Methode zu einem hohen numerischen Aufwand bei Systemen mit einer hohen Anzahl an Variablen bzw. chemischer Spezies. Deshalb werden in diesen Fällen die Zeitskalen des Systems durch mathematische Modelle analysiert, um sie entkoppeln zu können und die Dimension der langsamen Mannigfaltigkeit bzw. des Reduktionsmodells zu bestimmen.

5.2.3. Analyse des reagierenden Systems

Die Analyse des betrachteten Systems ist einer der Hauptpunkte bei der Entwicklung eines Reduktionsmodells. Dadurch können wichtige Informationen über die Dynamik und Charakteristik des reagierenden Prozesses im Hinblick auf die Unterräume des Systems

5. Reduktion von hochdimensionalen Reaktionsmechanismen

und der Dimension des reduzierten Modells erhalten werden. Die hier implementierte Analyse basiert auf der von Maas und Pope entwickelten ILDM (engl. „Intrinsic low Dimensional Manifold“) -Methode [74], bei der die $(n_s \times n_s)$ -dimensionalen Jacobi-Matrix J für die Zerlegung des Systems verwendet wird.

Um die Systemdynamik ausführlich zu untersuchen, werden in dieser Arbeit lokale und globale Analysen zur Behandlung der Zeitskalen durchgeführt. Die Zeitskalen werden durch eine Eigenwert-Eigenvektor-Zerlegung (siehe Abschnitt 5.1) berechnet. Bei der lokalen Analyse werden sie aus der zustandsabhängigen Jacobi-Matrix erhalten, während bei der Durchführung der globalen Analyse die globale Quasi-Linearisierungs-(GQL)-Matrix verwendet wird. Die Jacobi- und die GQL-Matrix enthalten ähnliche Informationen über die Zerlegung der Systemdynamik. Diese unterscheiden sich jedoch stark in ihren Ansätzen. Eine schematische Darstellung des Vergleichs der hier implementierten lokalen und globalen Analysen ist in Abbildung 5.9 gezeigt.

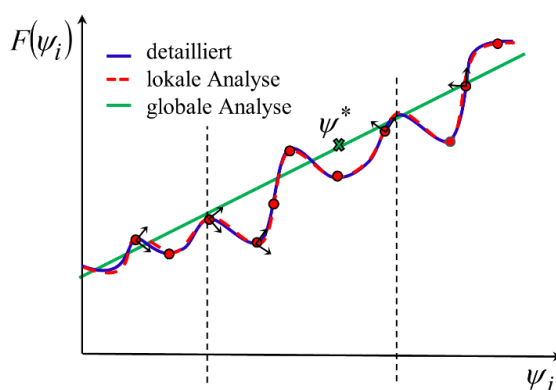


Abbildung 5.9: Vergleich der lokalen (rote gestrichelte Linie) und globalen (grüne Linie) Analyse, welche zur Reduktion von hochdimensionalen Reaktionsmechanismen mit einer detaillierten Trajektorie (blaue Linie) für die Zustandsraumvariable ψ_i verwendet wurde. Die roten Punkte zeigen die lokalen Zustände an denen die Jacobi-Matrix berechnet und zerlegt wurde, während ψ^* den zufälligen Punkt entlang der Linearisierung zwischen zwei zufälligen Punkten der detaillierten Trajektorie darstellt, an dem die GQL-Matrix durch eine lokale Jacobi-Matrix ersetzt werden kann.

Die Jacobi-Matrix enthält lokale und daher sehr genaue Information über die Zerlegung und das Verhalten des Systems. Aus diesem Grund liefert die lokale Analyse sehr präzise Informationen über die zeitliche Entwicklung des betrachteten chemischen Prozesses (siehe Abbildung 5.9). Da die Jacobi-Matrix zustandsabhängig ist und daher für jeden thermokinetischen Zustand berechnet werden muss, d. h. in jedem Punkt der Trajektorie müssen die Zeitskalen und Eigenvektoren berechnet und analysiert werden, erfordert die lokale Analyse jedoch einen höheren Rechenaufwand. Folglich kann die Berechnungszeit und die numerische Belastung exponentiell ansteigen, wenn die Analyse bei parametrische Studien implementiert wird.

Die globale Analyse des Systems basiert auf dem Globalen-Quasi-Linearisierung-(GQL)-Ansatz. Die Idee dieser Methode ist es alle Informationen über die chemischen Spezies

und Elementarreaktionen im ursprünglichen Reaktionsmechanismus zu bewahren, während die Dimension des Systems durch Konstruktion einer Approximation der langsamen invarianten Mannigfaltigkeit reduziert wird [284]. Somit wird die Zerlegung des Systems in schnelle und langsame Prozesse nicht empirisch, wie bei herkömmlichen Ansätzen wie QSSA oder PEA (siehe Abschnitt 2.4) durchgeführt, sondern spiegelt genau die dynamischen Eigenschaften des betrachteten Systems wieder [281]. Aus diesem Grund kann die singuläre Störungstheorie (engl. „Singular Perturbation Theory“) [286, 295] automatisch angewendet werden, um eine geeignete Approximation an die niedrigdimensionale Mannigfaltigkeit zu erzeugen, die die Systemdynamik generisch beschreibt. Die globale Analyse durch Anwendung der GQL-Matrix umfasst allgemeinere bzw. globale Informationen über die Systementwicklung. Diese kann an manchen Stellen sehr grob und ungenau sein (siehe Abbildung 5.9), ist jedoch sehr wichtig für die Einschränkung der Dynamik des Systems, da sie relevante Informationen über die schnellen Relaxationsprozesse auf der niedrigdimensionalen Mannigfaltigkeit enthält. Mehrere Methoden wurden zur Ermittlung der GQL-Matrix entwickelt. Im Rahmen dieser Arbeit wird hierfür ausschließlich die Jacobi-Matrix-Variante verwendet (siehe Abschnitt 5.1.2). Hierbei wird nur ein Punkt im Zustandsraum benötigt, um die lineare Approximation zu bilden. Obwohl diese Methode sehr aufwendig sein kann, hat die Anwendung der GQL-Matrix große Vorteile gegenüber der lokalen Reduktionsmethode, nämlich die Erhaltung des im Zustandsraum konstanten (globalen) invarianten Unterraums, der für mehrere Zustände verwendet werden kann. Die Implementierung einer einzigen Matrix zur Beschreibung eines großen Bereichs an Anfangsbedingungen (p, T, ϕ) ist eine effiziente Lösung für mehrere numerische Probleme in Verbrennungsprozessen, besonders im Hinblick auf Optimierungsmethoden und Simulationen von komplexen Reaktionssystemen.

Die lokale und globale Reduktionsmethode basiert auf der Berechnung und Entkopplung der Zeitskalen des Systems. Diese ermöglichen eine Zerlegung der Dynamik des Systems in niedrigdimensionale Subgruppen von Moden, die getrennt voneinander gelöst werden können [74, 296]. Die Zeitskalen aus der Jacobi- oder aus der GQL-Matrix können durch die Suche nach einem großen Sprung von mehreren Größenordnungen (auch Lücke genannt) entkoppelt werden. Dies entspricht der Trennungslinie zwischen den langsamen und schnellen Prozessen. Dafür werden die Zeitskalen zunächst nach ihrer Größe eingeordnet. Da bei der lokalen Analyse neue Sätze von Eigenwerten nach jeder Änderung des thermokinetischen Zustands berechnet werden, muss eine Änderung der Zeitskalen über die Reaktionszeit auch berücksichtigt werden. In diesem Fall wird empfohlen, die Zeitskalen gegenüber der Zeit zur Identifizierung der sogenannten „Lücke“ aufzutragen. Diese Lücke muss hinreichend groß mit der Zeit bleiben, sodass das System deutlich abgetrennt ist. Dadurch können die geschwindigkeitsbestimmenden Prozesse von den schnelleren Prozessen separiert werden. Als Ergebnis werden die verschiedenen Gruppen von Moden sowie ihrer invarianten Unterräume wie folgt bestimmt:

5. Reduktion von hochdimensionalen Reaktionsmechanismen

$$J(\psi) = \begin{pmatrix} Z_l & Z_f \end{pmatrix}_{\psi} \begin{pmatrix} N_l & 0 \\ 0 & N_f \end{pmatrix}_{\psi} \begin{pmatrix} \tilde{Z}_l \\ \tilde{Z}_f \end{pmatrix}_{\psi}. \quad (5.23)$$

Hierbei bezeichnet Z_l ($n_s \times m_l$) und Z_f ($n_s \times m_f$) die Matrizen der langsamen und schnelleren Zustandsräume, die den in N_l ($m_l \times m_l$) enthaltenen „kleinen“ und N_f ($m_f \times m_f$) enthaltenen „großen“ Eigenwerten zugeordnet sind [297]. \tilde{Z} stellt in beiden Fällen die entsprechenden rechten invarianten Unterräume dar (siehe Gleichung (5.11)). Die Dimension der Z -, \tilde{Z} - und N -Matrizen in (5.23) ist dann durch die Anzahl an langsamen (m_l) und schnellen (m_f) Prozesse definiert, sodass gilt:

$$m_l + m_f = n_s.$$

Die Eigenwerte der Jacobi-Matrix in Gleichung (5.23) sind aufsteigend nach ihrem absoluten Realteil geordnet [297]. Hierbei werden die rechten und linken Unterräume in der gleichen Reihenfolge wie die Eigenwerte geordnet. Dabei ist wichtig zu beachten, dass m_c Eigenwerte gleich Null in der Matrix N_l existieren. Die Anzahl dieser Eigenwerte steht für die Anzahl an Erhaltungsgrößen bzw. der Elemente im Reaktionsmechanismus (z.B. H, O, C, usw.) und stellt die erhaltenen Prozesse der Systemdynamik dar. Die Unterräume dieser Eigenwerte bezeichnen dann die erhaltenen oder konservierten Unterräume.

Nach der Störungstheorie haben Konzentrationsstörungen entlang der Richtungen der rechten Eigenvektoren der Jacobi-Matrix eine besondere Bedeutung. Daher ist es gerechtfertigt, eine Koordinatentransformation des ursprünglichen thermokinetischen Zustandsvektors ψ einzuführen. Mit den linken Eigenvektoren der Jacobi-Matrix kann ein Punkt im Zustandsraum immer in einen Punkt im neuen Koordinatensystems U umgewandelt werden. Der Vektor U kann dann unter Verwendung der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$U = \tilde{Z} \cdot \psi. \quad (5.24)$$

Durch das Einsetzen der Koordinatentransformation (5.24) direkt auf (5.2) und mit Z konstant wird das Differentialgleichungssystem in

$$\tilde{Z} \frac{d\psi}{dt} = \tilde{Z} \cdot F(\psi) \quad (5.25)$$

umformuliert. Da die Jacobi-Matrix von den Konzentrationen der nichtlinearen chemisch-kinetischen Gleichungen abhängt, unterscheiden sich die obigen Transformationen in (5.24) auch bei verschiedenen Punkten im Zustandsraum. Im Fall der globalen Analyse bleibt diese unverändert.

Sobald die Zeitskalen entkoppelt sind und die verschiedenen Untergruppen von Moden

identifiziert wurden, können diese unter Verwendung der aus (5.25) hergeleiteten impliziten Gleichungen (5.26a), (5.25b) und (5.25c) jeweils für die schnellen, langsamen und erhaltenen Prozesse gelöst werden. Dabei ist zu beachten, dass nur die langsamen Prozesse integriert werden müssen, während die schnellen und die erhaltenen unter Verwendung der Quasistationaritäts-Annahme und einer Erhaltungsgleichung angenähert werden können.

$$0 = \tilde{Z}_f F(\psi) \quad (5.26a)$$

$$\tilde{Z}_l \frac{d\psi}{dt} = \tilde{Z}_l F(\psi) \quad (5.25b)$$

$$\frac{d\psi}{dt} \approx 0 \Rightarrow \tilde{Z}_c \psi = \tilde{Z}_c \psi_0 \quad (5.25c)$$

Hierbei wird die Dimension des reduzierten Modells durch die Anzahl an Prozessen, die integriert werden müssen bzw. die Anzahl an charakteristischen Zeitskalen, die zur langsamen Gruppe von Moden gehören bestimmt.

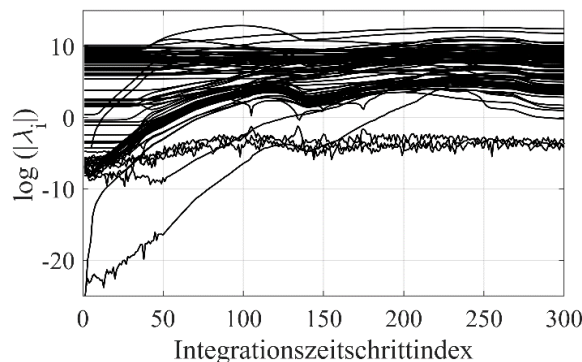


Abbildung 5.10: Entwicklung der Eigenwerte der Jacobi-Matrix mit der Zeit. Aufgetragen ist der Logarithmus des Betrags der System-Eigenwerte als Funktion des Integrationszeitschrittindex. Die Simulationen wurden mit der lokalen Analyse eines CH_4/DME -Gasgemisches bei $T = 600\text{K}$, $p = 10\text{ bar}$ und $\phi = 6$ mit dem PolyMech durchgeführt.

Typische Verbrennungssysteme weisen jedoch keine klare Lücke zwischen den Eigenwerten auf. Diese Charakteristik ist in großen Reaktionssystemen noch ausgeprägter (Abbildung 5.10). Das Fehlen einer klaren Trennung führt zu Schwierigkeiten im Hinblick auf die Entkopplung der charakteristischen Zeitskalen, da keine asymptotische Trennung durchgeführt werden kann. Abbildung 5.10 zeigt die zeitliche Entwicklung der Eigenwerte der Jacobi-Matrix bei der lokalen Analyse des Systems für ein CH_4/DME -Gasgemisch als Funktion des Integrationszeitschrittindex. Die Simulationen wurden bei $T = 600\text{ K}$, $p = 10\text{ bar}$ und $\phi = 6$ durchgeführt. In diesem Fall wurde der Zeitschrittindex gegenüber der realen Simulationszeit bevorzugt, da dieser eine bessere Visualisierung der internen Struktur des Systems während der Reaktion gewährleistet. Die Änderungen der

5. Reduktion von hochdimensionalen Reaktionsmechanismen

Zeitskalen sind nahe der Zündverzugszeit beträchtlich, aber in den ersten Millisekunden der Reaktion und in der Nähe des Gleichgewichts üblicherweise vernachlässigbar. Da wichtige Vorgänge bei Verbrennungsprozessen innerhalb sehr kurzer Zeit stattfinden, ist eine detaillierte Betrachtung der Entwicklung des Systems mithilfe des Integrationszeitschrittindex anstelle der tatsächlichen Simulationszeit möglich. Hierbei ist es wichtig anzumerken, dass die Eigenwerte mit sehr kleinen negativen Logarithmuswerten nahezu Null sind. Aus diesem Grund gehören sie zu den erhaltenen Prozessen und nicht zu der langsamen Gruppe von Moden.

Hochdimensionale reagierende Systeme lassen sich nicht nur durch das Fehlen einer deutlichen Lücke zwischen ihren Eigenwerten charakterisieren, sondern durch das stetige Verhalten ihrer Zeitskalen. Wie in Abbildung 5.10 zu sehen, sind die Eigenwerte des Systems nicht konstant mit der Zeit sondern zeigen eine zeitabhängige Verschiebung. Diese Änderung der Zeitskalenwerte im Laufe der Reaktionszeit muss auch für die Entkopplung des Systems berücksichtigt werden

Die Problematik bezüglich der Entkopplung der Zeitskalen und dadurch die Bestimmung der Dimension des reduzierten Modells, kann durch iterative Verfahren gelöst werden, indem die Dimension des reduzierten Systems so lange variiert wird bis die optimale gefunden ist. Diese Art von numerischen Verfahren können je nach Größe und Steifheit des Systems sehr aufwendig und unpräzise sein. Aus diesem Grund wird die Implementierung der relativen Entropieproduktion [278] vorgeschlagen, die als Referenzmittel zur Zerlegung des Systems dienen soll. Die Methodik zur Durchführung und Anwendung des Konzepts der Entropieproduktion wird im folgenden Abschnitt detailliert erläutert.

5.3. Analyse der Entropieproduktion

Eine der Hauptschwierigkeiten bei der Entwicklung und Implementierung von Reduktionsverfahren ist die Bestimmung der idealen Dimension des reduzierten Modells. Diese wird durch die Anzahl der benötigten langsamen Prozesse zur Beschreibung der Dynamik des Systems festgelegt. Eine Entkopplung der charakteristischen Zeitskalen ist dafür notwendig. Zu diesem Zweck wird die Entropieproduktion analysiert.

Die erzeugte Entropie bei irreversiblen Prozessen ist eine wichtige thermodynamische Eigenschaft, mit der der Abstand eines laufenden Prozesses zum Gleichgewicht gemessen werden kann [298, 299]. Aus diesem Grund können diese thermodynamischen Kriterien zur Charakterisierung und Identifizierung von Reaktionen sowie Prozessen verwendet werden, die am stärksten zur Dynamik und Entwicklung eines bestimmten Reaktionssystems beitragen [278, 300]. Die molare spezifische Entropie einer chemische Stoffmischung S [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$] wird gleichzeitig mit der Lösung des detaillierten Differentialgleichungssystems bei jedem Zustand entlang der Systemlösung berechnet. Für ein isobar reagierendes System ist die Entropie gegeben durch

$$S(\psi) = \sum_i s_i(T) \cdot x_i - R \cdot x_i \log(x_i p / p_a), \quad (5.27)$$

hierbei bezeichnet s_i die molare Entropie der Spezies i , R die universelle Gaskonstante, T und p jeweils die Temperatur und den Druck des Systems, p_a den Referenzdruck (1 bar) und x_i die Molenbrüche der entsprechenden chemischen Stoffe. Die Entropieproduktion kann auch in einer numerischen Form an einem bestimmten Zeitpunkt t_k berechnet werden, indem diese als Funktion der Änderung der Entropie bezüglich jeder Variable im Zustandsraum und die Variation jeder Variablen mit der Zeit dargestellt wird.

$$\left. \frac{dS}{dt} \right|_{t=t_k} = \sum_i \frac{\partial S}{\partial \psi_i} \frac{\partial \psi_i}{\partial t} = \sum_i \frac{\partial S}{\partial \psi_i} F_i(\psi) \quad (5.28)$$

Durch die Neuformulierung der Entropieproduktion in Gleichung (5.28) kann ein Ausdruck hergeleitet werden, bei dem die erzeugte Entropie als Funktion des chemischen Quellterms F berechnet werden kann. Da F alle erforderlichen Informationen über die Entwicklung der Systeme im Laufe der Zeit enthält, wird diese Formulierung bei der Analyse verwendet, um die Zeitskalen des Systems anhand dessen Entropieproduktion zu untersuchen. Hierbei wird die Berechnung der Entropievariation in Bezug auf alle Zustandsgrößen benötigt. Diese kann durch die Umformulierung

$$\frac{\partial S}{\partial \psi_i} = \sum_j \frac{\partial S}{\partial x_j} \cdot \frac{\partial x_j}{\partial \psi_i} \quad (5.29)$$

ermittelt werden.

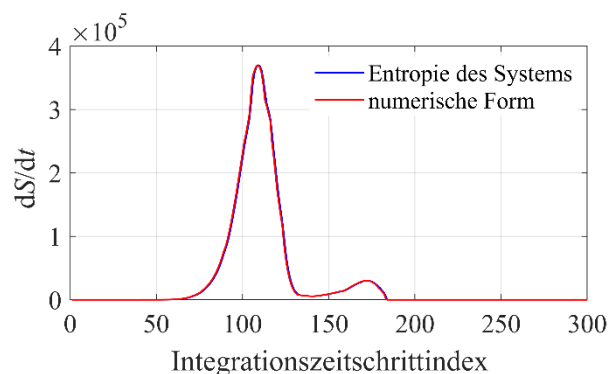


Abbildung 5.11: Vergleich der Entropieproduktion, berechnet mit (5.27) (blaue Linie) und durch die Implementierung der numerischen Form in (5.28) (rote Linie) für ein CH₄/DME-Gasgemisch.

Der Vergleich zwischen dem berechneten zeitlichen Verlauf der Entropieproduktion unter Anwendung der analytischen Gleichung in (5.27) und ihrer numerischen Form in (5.28) ist in Abbildung 5.11 für ein CH₄/DME-Gemisch dargestellt. Hierbei zeigt sich,

dass ähnliche Profile der Entropieproduktion mit beiden Methoden erhalten werden. Dennoch unterscheiden sich beide Kurven an einigen Stellen voneinander. Die numerische Form bei der Implementierung von (5.29) zeigt eine durchschnittliche relative Abweichung von ca. 0.5% zur Entropieproduktion. Die Unterschiede zwischen dem numerischen und dem realen Wert der Entropie liegen wahrscheinlich an der Diskretisierung der analytischen Form in (5.28). Der Vergleich in Abbildung 5.11 zeigt, dass bei der Implementierung der numerischen Form genauere Ergebnisse für die Entropieproduktion erhalten werden, sodass diese weiter zur Analyse der Entropieproduktion innerhalb der Zeitskalen verwendet werden kann.

5.3.1. Implementierung zur Zerlegung der Dynamik des Systems

Aufgrund der Charakteristik der Entropieproduktion und ihrer engen Verbindung zum Ablauf chemischer Reaktionen (und damit zur Entwicklung des Reaktionssystems im Laufe der Zeit) wurde die Verwendung dieser thermodynamischen Eigenschaft vorgeschlagen, um die Probleme hinsichtlich der Entkopplung der Zeitskalen und der Zersetzung der Systemdynamik zu lösen. Hierbei wird die Analyse des Beitrags an Entropieproduktion jeder Zeitskala verwendet, um das System in niederdimensionale Subsysteme zu zerlegen.

Die bei jeder Zeitskala der Jacobi-Matrix erzeugte Entropie aufgrund chemischer Reaktionen lässt sich durch die Projektion des chemischen Quellterm F in (5.28) auf die Eigenräume des jeweiligen Eigenwerts berechnen. Hierfür wird die Projektionsmatrix $Z_j \cdot \tilde{Z}_j$ (siehe Abschnitt 5.1) verwendet. Dadurch wird die Entropieproduktion für jeden Zeitschritt t_k und für eine bestimmte charakteristische Zeitskala j (mit dem Wert $1/|\lambda_j|$) als

$$\left. \frac{dS}{dt} \right|_{t=t_k; \lambda=\lambda_j} = \sum_i \frac{\partial S}{\partial \psi_i} \left[Z_j \tilde{Z}_j \cdot F(\psi(t_k)) \right]_i \quad (5.30)$$

bestimmt. Dabei laufen in (5.30) die Indizes i und j von 1 bis zu der Anzahl an Zeitskalen (bzw. der Dimension des detaillierten Systems) während k die Anzahl der Integrationszeitschritte darstellt. Es ist wichtig anzumerken, dass die Modifizierung in (5.30) den Entropieproduktionswert nicht ändert, d.h. die Summe aller Komponenten in i und j ergibt die gleichen Ergebnisse wie in (5.28).

Die Projektion des chemischen Quellterms F auf den Eigenraum eines bestimmten Eigenwerts j ermöglicht die Identifizierung der Prozesse, die zum Fortschritt der chemischen Reaktion beitragen. Hierbei werden die aus der Projektion ermittelten Vektoren untersucht. Die geometrische Bedeutung der Projektion des Quellterms ist in Abbildung 5.12 dargestellt. Abbildung 5.12 zeigt, dass die beitragenden Prozesse zur Entwicklung

des Systems Projektionen haben, deren Vektoren in die Richtung der detaillierten Trajektorie zeigen. Diese entsprechen den Zeitskalen, die zur Beschreibung der Systemdynamik berücksichtigt werden müssen, während die nicht beitragenden Prozesse als „schnell“ bezeichnet werden, und daher mit der Quasistationaritäts Annahme in Gleichung (5.26a) angenähert werden können.

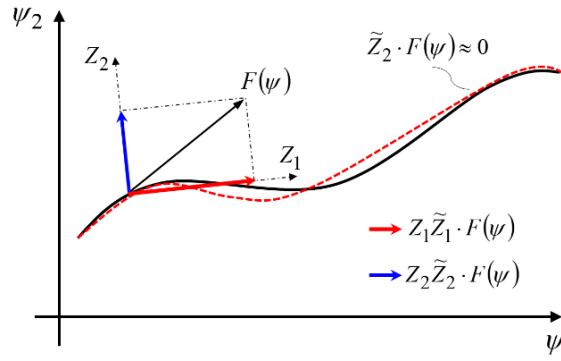


Abbildung 5.12: Darstellung der Projektion des Quellterms vom System $F(\psi)$ auf den Eigenraum eines bestimmten Eigenwerts mit der Projektionsmatrix, welche als die Multiplikation der rechten und linken Eigenvektoren $Z_j; \tilde{Z}_j$ des entsprechenden Eigenwerts definiert ist. Die berechnete Projektion des chemischen Quellterms auf die Eigenräume der Eigenwerte λ_1 (rote Pfeile) und λ_2 (blaue Pfeile) entlang der detaillierten Trajektorie (schwarze Linie) sind hier gezeigt. Nur die Prozesse die zur Entwicklung des Systems beitragen (gepunktete rote Linie) werden berücksichtigt.

Numerisch können die Zeitskalen durch die Berechnung ihrer relativen Entropieproduktion ausgewertet werden. Die relative Entropieproduktion wird unter Verwendung der Ergebnisse aus Gleichung (5.30) berechnet und als die Summe der Entropieproduktion jeder Zeitskala über die gesamte Simulationszeit geteilt durch die im System erzeugte Gesamtentropie definiert. Um die Zeitskalen automatisch entkoppeln zu können, muss ein Schwellenwert festgelegt werden. Mit diesem Grenzwert wird der mindestens benötigte Beitrag zur Gesamtentropieproduktion festgelegt, um eine charakteristische Zeitskala als „relevant“ zu bezeichnen (Gleichung (5.31)).

$$\{\lambda = \lambda_j\}: \sum_k \Delta S_{k,j} / \Delta S > \delta \quad (5.31)$$

Folglich beschreiben die Zeitskalen mit einem Beitrag höher als dem des definierten Schwellenwerts δ die geschwindigkeitsbestimmenden Prozesse, die gleichzeitig zur Entropieproduktion des Systems beitragen. Die berechnete relative Entropieproduktion jeder Zeitskala ist exemplarisch für ein CH₄/DME-Gemisch mit 10% Mol DME bei $T = 600$ K, $p = 10$ bar und $\phi = 6$ (gleiche Anfangsbedingungen wie in Abbildung 5.10) in Abbildung 5.13 dargestellt. Abbildung 5.13 zeigt einen bemerkenswerten Unterschied zwischen den berechneten Beiträgen der verschiedenen Zeitskalen zur Gesamtentropieproduktion. In diesem Fall wurde eine Toleranz bzw. ein Grenzwert von 1% ($\delta = 0,01$) festgelegt. Eine Analyse der Ergebnisse bezüglich einer Toleranzvariation war in diesem Fall

5. Reduktion von hochdimensionalen Reaktionsmechanismen

nicht nötig, da wie in Abbildung 5.13 gezeigt, der Beitrag der nicht relevanten Prozesse gleich null oder so klein ist, dass diese vernachlässigt werden können.

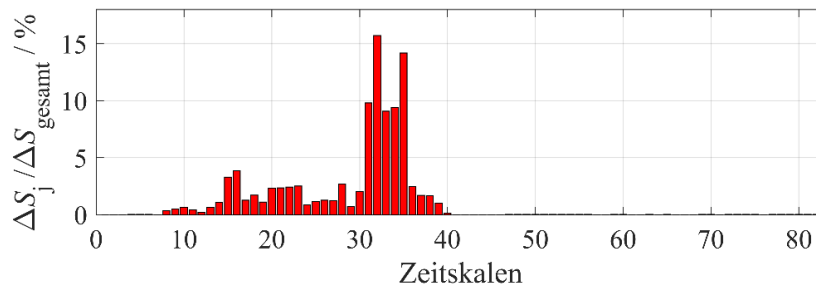


Abbildung 5.13: Beitrag jeder Zeitskala zur gesamten Entropieproduktion des Systems für ein CH₄/DME-Gemisch unter Anwendung einer detaillierten Version des PolyMech mit 83 chemischen Spezies und den gleichen Anfangsbedingungen wie in Abbildung 5.10 ($T = 600\text{K}$, $p = 10\text{ bar}$ und $\phi = 6$). Die Prozesse die zur Entwicklung des Systems beitragen (rote Balken) sind diejenigen die eine hinreichend große Menge an Entropie produzieren.

Die numerischen Ergebnisse in Abbildung 5.13 zeigen, dass die Systementropieproduktion meist innerhalb einer relativ kleine Gruppe von Eigenwerten erzeugt wird. Die sortierte Position der Zeitskalen ermöglicht eine klare Identifizierung von drei Gruppen chemischer Reaktionsmoden in Abbildung 5.13 (erhalten (λ_1 - λ_7), relativ langsam (λ_8 - λ_{39}) und schnell (λ_{40} - λ_{83})). Die beschriebene Zerlegung der Zeitskalen des System in drei Gruppen von Moden wird in Abbildung 5.14 dargestellt. Hierbei kann die zeitliche Entwicklung der Eigenwerte in Abbildung 5.10 anhand der Entkopplung bestimmt werden.

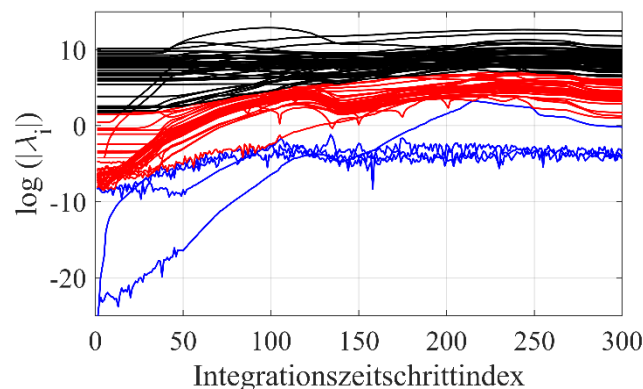


Abbildung 5.14: Die Entkopplung der Systemeigenwerte nach der relativen Entropieproduktion in Abbildung 5.13 über die Anzahl der Integrationszeitschritte. Schnelle (schwarze Linien), relativ langsame (rote Linien) und erhaltene (blaue Linien) Prozesse sind mit verschiedenen Farben aufgetragen. Die Simulationen wurden für ein CH₄/DME-Gasgemisch mit den gleichen Anfangsbedingungen wie in Abbildung 5.10 durchgeführt.

Die schnelleren Zeitskalen in Abbildung 5.13 und Abbildung 5.14 beschreiben schnell entspannte Prozesse, die in den meisten Fällen stationär oder quasi stationär bleiben, während die erhaltenen Moden diejenigen sind, die als quasi konserviert angesehen werden

können. Im Gegensatz hierzu stellt die relativ langsame Gruppe von Eigenwerten die Prozesse dar, die den Fortschritt chemischer Reaktionen vollständig steuern und die Dynamik des entsprechenden Systems beschreiben können. Aus diesem Grund wird die ideale Dimension des reduzierten Modells durch die Anzahl der beitragenden Prozesse zur Entropieproduktion bestimmt. Für den hier gezeigten Fall wurde eine Dimension von 32 ermittelt, was einer Reduktion der Dimension um ungefähr 60% entspricht. Solange die verwendete Brennstoffmischung nicht geändert wird, tritt keine signifikante Änderung in der ermittelten Dimension des reduzierten Modells auf, auch nicht bei der Variation der Systemparameter. Die ideale Dimension des reduzierten Systems wird für die Methodologie zur Erzeugung der GQL-Matrix als Referenz für die iterativen Verfahren verwendet (siehe Abschnitt 5.1.3).

Die Entropieproduktion kann weiterhin angewendet werden, um Reaktionen zu identifizieren, die zu der zeitlichen Entwicklung der geschwindigkeitsbestimmenden Prozesse beitragen. Hierbei wird eine ähnliche Methodologie implementiert, bei der der Beitrag an Entropieproduktion aller Elementarreaktionen im Mechanismus für mehrere Sätze an Systemparametern untersucht wird, um Skelettmechanismen zu erzeugen. Die Vorgehensweise hierfür ist im folgenden Abschnitt erläutert.

5.3.2. Identifizierung von Schlüsselreaktionen zur Erzeugung von Skelettmechanismen

Die Erzeugung von Skelettmechanismen ist eines der am häufigsten implementierten Reduktionsverfahren [301]. Dies liegt vor allem an der unkomplizierten Anwendung und der intuitiven Idee eines solchen Ansatzes. Hierbei werden Reaktionen und /oder Spezies aus dem ursprünglichen detaillierten Mechanismus ausgewählt, die signifikant für die Beschreibung der zeitlichen Entwicklung des Systems in einem betrachteten Anwendungsbereich sind. In den letzten Jahren wurden mehrere Methoden eingeführt, um die Entwicklung und Erzeugung von Skelettmechanismen zu optimieren. Diese reichen vom modifizierten Directed-Relation-Graph (DRG) [302, 303], der erweiterten Sensitivitätsanalyse (ISASA) [304], der Reaktionsflussanalyse [305] bis zur Umformulierung der Reaktionsgeschwindigkeitsgesetze durch komplexe mathematische Verfahren (wie z.B. das Konzept der „virtuellen Chemie“ [306]). Diese Methoden befassen sich mit der Entwicklung generischer Kriterien zur Ermittlung des Einflusses einzelner Reaktionen des detaillierten Mechanismus. Dennoch ist ihre Anwendung unter bestimmten Bedingungen begrenzt, in denen eine weitere Reduktion des Mechanismus nicht möglich ist, ohne die Genauigkeit des reduzierten Modells signifikant zu beeinträchtigen. Im Rahmen dieser Arbeit werden Skelettmechanismen durch Implementierung weiterer Entropieproduktionsanalysen erzeugt.

5. Reduktion von hochdimensionalen Reaktionsmechanismen

Jede charakteristische Zeitskala stellt einen Prozess dar, der durch eine bestimmte Kombination an Reaktionen beschrieben werden kann. Diese Gruppe der Reaktionen sind für den Fortschritt und die Entwicklung des Systems verantwortlich [22, 74]. Um diese wichtigen Reaktionen identifizieren zu können, wird der relative Beitrag von Elementarreaktionen zur gesamten Entropieproduktion als Kriterium vorgeschlagen [278]. Die bei jeder Elementarreaktion l , relevanten Zeitskala j und Zeitschritt t_k erzeugte Entropie kann mit

$$\left. \frac{dS}{dt} \right|_{t=t_k; \lambda=\lambda_j; r=r_l} = \sum_i \frac{\partial S}{\partial \psi_i} \left[Z_j \tilde{Z}_j \cdot St \cdot R^l(\psi(t_k)) \right]_i \quad (5.32)$$

berechnet werden. Hierbei wurde der chemische Quellterm F in Gleichung (5.30) durch den Ausdruck in (5.6) ersetzt, bei dem F als Funktion der stöchiometrischen Matrix des Mechanismus St und dem Vektor der Elementarreaktionsgeschwindigkeit R definiert ist. Eine Modifizierung des Vektors R (in (5.32) als R^l bezeichnet) ermöglicht es nur eine Elementarreaktion des Mechanismus bei der Berechnung der Entropieproduktion in (5.32) zu berücksichtigen. In diesem Fall werden alle Terme von R gleich Null gesetzt, außer der Komponente, die der ausgewählten Reaktion r_l entspricht:

$$R^l(\psi) = (0, \dots, 0, r_l, 0, \dots, 0)^T.$$

Die Umformulierung der Entropieproduktion in (5.32) ändert nicht die Gesamtentropieproduktion des Systems, d.h. die Summe aller Komponenten in i, j und l ergibt die gleichen Ergebnisse wie in (5.28).

Die wichtigsten Reaktionen für die zeitliche Entwicklung jeder entropiebeitragenden Zeitskala werden identifiziert, indem ein Toleranzwert δ festgelegt wird. Hierbei wird der Beitrag jeder einzelnen Reaktion zu der gesamten produzierten Entropie in der relevanten Zeitskala j im Zeitschritt t_k berechnet und analysiert (Gleichung (5.33)).

$$\{r = r_l; t = t_k\}: \sum_j \Delta S_{k,j,l} / \Delta S_k > \delta \quad (5.33)$$

Alle Elementarreaktionen, die einen höheren Beitrag an der Gesamtentropieproduktion haben, wie der definierte Grenzwert werden folglich als wichtig gekennzeichnet und im Skelettmechanismus berücksichtigt. Die Anzahl an ausgewählten Elementarreaktionen hängt stark vom Wert der Toleranz ab. Je höher der Wert von δ , desto weniger Reaktionen werden ausgewählt.

Dieses Verfahren wird für alle angegebenen Anfangsbedingungen (Temperatur, Druck und Äquivalenzverhältnis) durchgeführt, die für die Validierung und Implementierung des reduzierten Modells in einem spezifischen Reaktionsbereich bestimmt wurden. Die Reaktionen, die von einem Parametersatz an Anfangsbedingungen ausgewählt wurden,

werden in einem Vektor (hier Reaktionsvektor genannt) gespeichert, sodass nur neue wichtige Elementarreaktionen, die bei der Analyse weiterer Ausgangsbedingungen aufgetaucht sind und nicht ursprünglich im Vektor enthalten waren, dazu addiert werden. Am Ende der iterativen Verfahren wird der Reaktionsvektor als Eingabe für einen automatischen Reduktionscode implementiert, bei dem alle Reaktionen, die im endgültigen Reaktionsvektor nicht dargestellt sind, im detaillierten Mechanismus auskommentiert werden [278, 307]. Diese Methode führt zu einem Verfahren, das ohne vorherige Kenntnis der Eigenschaften der Spezies oder Reaktionen implementiert werden kann. Skelettmechanismen unterschiedlicher Größen können durch die Variation des Toleranzwerts δ erhalten werden. Ein geeigneter Wert für die Toleranz wird durch den Vergleich der Ergebnisse aus dem detaillierten Modell mit mehreren Skelettmechanismen ermittelt.

Skelettmechanismen können sowohl mit der Jacobi-Matrix als auch mit der GQL-Matrix erzeugt werden. Die erstellten Skelettmechanismen aus den lokalen und globalen Analysen unter Verwendung des gleichen CH_4 /Additiv-Reaktionsmechanismus und den gleichen Anfangsbedingungen werden in Kapitel 6 verglichen und diskutiert.

6. Anwendung und Validierung der Reduktionsmethode

Die Weiterentwicklung und Validierung des PolyMech erfolgte parallel zu der Entwicklung einer effizienten numerischen Methode, um hochdimensionale Reaktionsmechanismen zu vereinfachen. Reaktionssysteme, die mehrere dutzend Spezies und hunderte chemische Reaktionen umfassen, bilden ein komplexes interaktives chemisches Netzwerk von Variablen, die miteinander verbunden sind und voneinander abhängen. Diese Systeme sind schwer zu entschlüsseln und daher äußerst schwierig mit herkömmlichen Vereinfachungsmethoden wie PEA oder QSSA (bei denen Vorkenntnisse über das Reaktionssystem erforderlich sind) zu reduzieren. Aufgrund der hohen Komplexität von großen detaillierten Mechanismen werden mathematische Verfahren implementiert, um eine angemessene Reduktion des kinetischen Modells zu erzielen. Das in dieser Arbeit verwendete Reduktionsmodell basiert auf charakteristischen Zeitskalen- und Entropieproduktionsanalysen. Dies ist eine effiziente mathematische Methode, um Informationen aus komplex reagierenden Systemen automatisch zu erhalten.

Die Anwendbarkeit des in dieser Arbeit implementierten Reduktionsmodells bei hochdimensionalen Reaktionsmechanismen wurde überprüft, indem lokale und globale Analysen für ein CH_4/DME -Gemisch unter Anwendung des Polygenerationsmechanismus (siehe Kapitel 3) durchgeführt wurden. Hierbei werden für die Simulationen jeweils nur die Reaktionen und Spezies zur Beschreibung der Kinetik der Ausgangsstoffe berücksichtigt. Im PolyMech enthaltene Submechanismen anderer Reaktionsbeschleuniger wurden ausgeschaltet, um numerische Schwierigkeiten bei der Implementierung des Reduktionsverfahrens zu vermeiden. Es ist wichtig anzumerken, dass das in Kapitel 5 beschriebene Modell ein automatisches Reduktionsverfahren ist, das bei unterschiedlichen Reaktionsmechanismen unabhängig von deren Größe und des Anwendungsbereichs verwendet werden kann.

Das Reduktionsverfahren wird hierbei durch den Vergleich von Simulationsergebnissen aus dem reduzierten Modell mit den Ergebnissen aus dem detaillierten Mechanismus validiert. Hierfür wurden Zündverzugszeiten und Speziesverläufe verwendet. Die Ergebnisse aus der lokalen und globalen Analyse können in zwei Formen angewendet werden. Beispiele für die Implementierung von beiden Formen werden in den nächsten Abschnitten für die gleiche Brennstoffmischung und Reaktionsbedingungen dargestellt und anhand der ermittelten Dimension des reduzierten Modells verglichen. Die

Simulationsergebnisse von Zündverzugszeiten und der Speziesverläufe aus beiden Formen und Analysen werden zusätzlich miteinander und mit Vorhersagen aus dem detaillierten Mechanismus zur Validierung des Reduktionsmodells verglichen.

6.1. Implementierung für hochdimensionale Systeme

Die Ergebnisse des im Kapitel 5 beschriebenen Reduktionsmodells können durch die Erzeugung von Skelettmechanismen oder die direkte Integration des resultierenden Differentialgleichungssystems angewendet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird aufgrund des hohen numerischen Aufwands keine direkte Integration des DAGs für die lokale Analyse durchgeführt. Diese Form wird ausschließlich in Verbindung mit der GQL-Matrix verwendet. Die Erzeugung von Skelettmechanismen anhand der Entropieproduktionsanalyse wird sowohl bei der lokalen und der globalen Analyse des Systems angewendet.

Die Simulationen von beiden Formen wurden unter der Annahme eines homogenen Reaktors mit konstantem Druck durchgeführt. Die Resultate aus beiden Formen des reduzierten Modells werden für CH₄- und CH₄/DME-Gasgemische verwendet. Hierfür wurde der Polygenerationsmechanismus (siehe Kapitel 3) implementiert. Der Vergleich der simulierten Zündverzugszeiten und der Speziesverläufe mit den Ergebnissen aus dem detaillierten PolyMech werden im Abschnitt 6.2 dargestellt.

6.1.1. Verwendung der GQL-Matrix zur Integration des Differentialgleichungssystems

Eine Integration des Differentialgleichungssystems wird in dieser Arbeit lediglich für die globale Analyse durchgeführt. Hierfür muss eine optimale GQL-Matrix erzeugt werden, die abschließend vom verwendeten Programm bzw. Solver gelesen wird. Die in dieser Arbeit implementierte Methodologie zur Erzeugung der GQL-Matrix besteht aus einem iterativen Verfahren, bei dem die Unterräume der Jacobi-Matrix bei verschiedenen Referenzzuständen analysiert werden. Hierdurch wird die Zerlegung des Systems überprüft (siehe Abschnitt 5.1.3 für weitere Details). Am Ende der Verfahren wird eine optimale GQL-Matrix ausgewählt. Als Kriterium dient dabei die Dimension des reduzierten Modells sowie die Genauigkeit der Zündverzugszeitvorhersage im Vergleich zum detaillierten Mechanismus unter den gleichen Reaktionsbedingungen.

Um die benötigte Anzahl der Iterationen zur Bestimmung der Dimension des reduzierten Modells bzw. der GQL-Matrix zu verkürzen, wird für die Berechnungen die ideale Dimension verwendet. Diese wird aus der Entropieproduktionsanalyse ermittelt und dient als Dimensionsreferenz für das iterative Verfahren. Für ein CH₄/DME-Gasgemisch mit

10% Mol-DME im Brennstoff wurde anhand der Entropieproduktion eine ideale Dimension von 32 ermittelt (siehe Abbildung 5.13). Diese Dimension wurde zur Erzeugung der GQL-Matrix für die gleiche Brennstoffmischung implementiert. Abbildung 6.1 zeigt die untersuchten Referenzzustände, um die optimale GQL-Matrix für ein Methan/DME (90:10 Molverhältnis) Gasgemisch bei $T = 600\text{K}$, $p = 10\text{ bar}$ und $\phi = 2$ zu ermitteln. Hierbei wird auch der Referenzpunkt gekennzeichnet, an dem die optimale GQL-Matrix für das identische Beispiel wie in Abbildung 5.4 und Abbildung 5.5 erhalten wird. Die Dynamik des reduzierten Modells mit der optimalen GQL-Matrix ist ebenfalls in Abbildung 6.1 dargestellt.

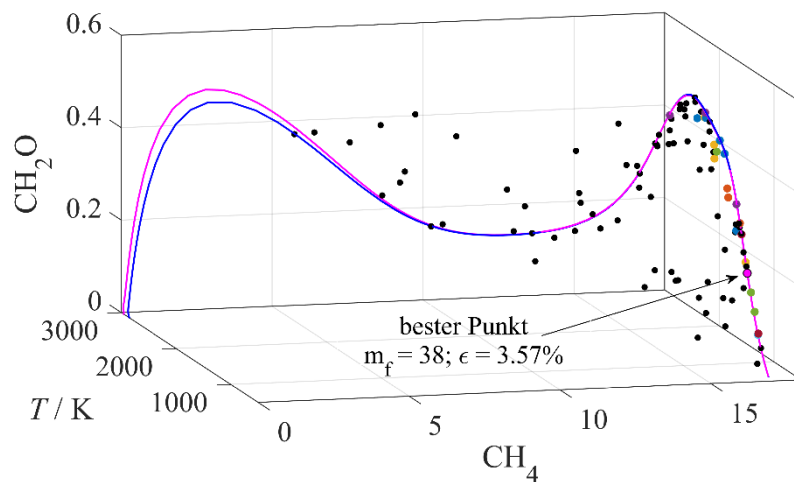


Abbildung 6.1: Der Vergleich der detaillierten Systementwicklung (blaue Linie) mit der Trajektorie, berechnet mit der optimalen GQL-Matrix (Magenta-Linie) in einer Projektion auf die T-, CH₂O-, CH₄-Koordinaten im Zustandsraum. Der Referenzpunkt für die optimale Matrix, ist auch in Magenta gefärbt und seine genaue Lokalisierung durch einen Pfeil gekennzeichnet. Die optimale GQL-Matrix hat eine Dimension von 37 (Dimension der langsamen Prozesse) von ursprünglich 83 (detaillierter Mechanismus) und zeigt einen Fehler in der Prognose der Zündverzugszeit von 3,57% für ein Methan/DME (90:10 Molverhältnis) Gasgemisch bei $T = 600\text{K}$, $p = 10\text{ bar}$ und $\phi = 2$.

Dabei ist zu sehen, dass die mit der GQL-Matrix berechnete Trajektorie die erste Reaktionsphase sehr gut wiedergeben kann, während am Ende der Reaktion eine Abweichung von ungefähr 5,3% für die Radikale und kleiner als 0,5% für die Brennstoffe festgestellt wird. Die optimale GQL-Matrix hat eine Dimension von 37 und zeigt nach (5.18) bei dem Beispiel in Abbildung 6.1 eine Abweichung von 3,57% bei der Wiedergabe der Zündverzugszeit. Da nur ein Satz von Anfangsbedingungen zur Erzeugung der GQL-Matrix verwendet wird, muss diese zunächst für mehrere Kombinationen von Temperaturen, Drücken und Äquivalenzverhältnissen verwendet und validiert werden, um ihre Extrapolierbarkeit (eine der Haupteigenschaften der GQL-Matrix) zu überprüfen. Falls die Vorhersagen der Integration bei verschiedenen Sätzen von Anfangsbedingungen nicht mit den Ergebnissen des detaillierten Mechanismus übereinstimmen, muss das GQL-Verfahren erneut durchgeführt werden, um eine neue optimale GQL-Matrix zu erhalten.

Sobald die optimale GQL-Matrix gefunden ist, kann eine direkte Integration des Differentialgleichungssystems in Gleichung (6.1) durchgeführt werden. Hierbei werden die Gleichungen gelöst, die die Dynamik der schnelleren, relativ langsamen und erhaltenen Prozesse beschreiben.

$$\frac{d\psi}{dt} = M \cdot F(\psi) : \begin{cases} \text{(I)} & 0 = \tilde{Z}_f F(\psi) \\ \text{(II)} & \tilde{Z}_l \frac{d\psi}{dt} = \tilde{Z}_l F(\psi) \\ \text{(III)} & \frac{d\psi}{dt} \approx 0 \Rightarrow \tilde{Z}_c \psi = \tilde{Z}_c \psi_0 \end{cases} \quad (6.1)$$

Hierbei ist M die Massenmatrix. Die Berechnungen des Differentialgleichungssystems in (6.1) werden unter Anwendung des Simulationsprogramm HOMREA [250] durch Eingabe der GQL-Matrix zusammen mit der Ausgangsbedingung des Gasmischs und der Dimension des reduzierten Modells durchgeführt. Die zur Integration nötigen linken und rechten Eigenvektoren der GQL-Matrix können durch eine Eigenwert-Eigenvektoren-Zerlegung der Matrix ermittelt werden (siehe Abschnitt 5.1). Hierbei bezeichnen die Subindizes f , l , und c jeweils die Unterräume der schnelleren, langsamen und erhaltenen Prozesse. Die Dynamik der reagierenden Vorgänge wird von den relativ langsamen Prozessen gesteuert, sodass nur Gleichung (II) in (6.1) integriert werden muss. Die Ausdrücke (I) und (III) in (6.1) entsprechen algebraischen Beziehungen, damit die erhaltenen und schnellen Prozesse approximiert werden können. Diese werden gleichzeitig im selben Programm gelöst.

6.1.2. Erzeugung von Skelettmechanismen

Bei der Erzeugung von Skelettmechanismen werden Reaktionen aus dem ursprünglichen Mechanismus ausgewählt, die zu der Entwicklung des reagierenden Systems beitragen ohne ihre Reaktionsgeschwindigkeitsparameter zu modifizieren. Diese kleineren Versionen des detaillierten Mechanismus haben das Ziel den Reaktionsprozess innerhalb eines bestimmten Anwendungsbereichs zu beschreiben. Außerhalb von diesem Bereich ist die Genauigkeit des Modells beeinträchtigt. Die Auswahl und Identifizierung der wichtigen Reaktionen wird in dieser Arbeit anhand ihres Beitrags zur Entropieproduktion durchgeführt. Hierfür wird ein Toleranzwert festgelegt, der den Mindestbeitrag zur Entropieproduktion definiert (siehe Abschnitt 5.3.2).

Die Skelettmechanismen unter Anwendung der hier vorgestellten Reduktionsmethode wurden zunächst mit einem H_2/O_2 -Reaktionsmechanismus (der aus 19 Reaktionen und 9

Spezies besteht [282]) erstellt und getestet [308, 309]. Die so erzielten Ergebnisse stimmen mit denen von anderen Autoren überein, welche Spezies- und Temperaturempfindlichkeitsanalysen für die Reduktion des Mechanismus verwendet haben [310, 311]. In komplexen Reaktionsmechanismen wird die Genauigkeit der Vorhersagen auf diese Weise erzeugten Skelettmechanismus stark von der Auswahl der Toleranz beeinflusst. Einen geeigneten Wert für die Toleranz erhält man durch den Vergleich mehrerer Skelettmechanismen, die bei variierenden Toleranzwerten erzeugt wurden.

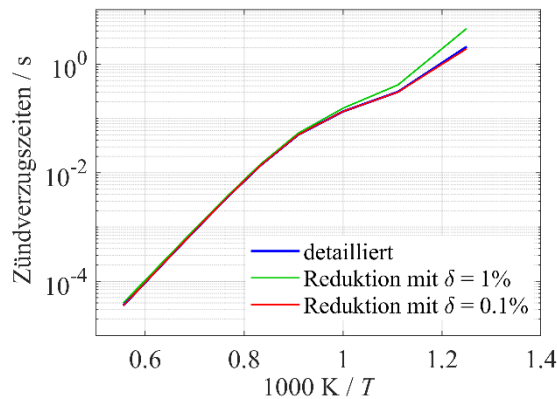


Abbildung 6.2: Der Vergleich von Zündverzugszeiten für CH_4/Luft Mischungen bei $\phi = 2$ und $p = 10$ bar, berechnet mit Skelettmechanismen bei $\delta = 1\%$ und $\delta = 0.1\%$ und der detaillierten Version des PolyMech.

Die Ergebnisse der Skelettmechanismen, ermittelt mit zwei Toleranzen werden im Folgenden mit Simulationen des detaillierten Mechanismus verglichen. Der Grenzwert des Skelettmechanismus, der am besten mit den Ergebnissen aus der detaillierten Version übereinstimmt, wird weiter zur Erzeugung von Skelettmechanismen aus der lokalen und globalen Analyse verwendet. Die Skelettmechanismen aus den lokalen Analysen des PolyMech für reine Methan/Luft-Gasgemische wurden durch die Variation der Toleranz δ in Gleichung (5.33) erzeugt. Die Schlüssel-Reaktionen wurden für mehrere Kombinationen an Systemparametern (bei Drücken von $p = 1-15$ bar, Temperaturen $T = 800-2000$ K und Äquivalenzverhältnissen von $\phi = 2-10$) identifiziert, indem der Beitrag jeder einzelnen Elementarreaktion zur zeitlichen Gesamtentropieproduktion untersucht wurde. Der Vergleich der simulierten Zündverzugszeiten und Speziesverläufe für Methan-Gemische bei $\phi = 2$ und $p = 10$ bar von zwei Skelettmechanismen, welche mit $\delta = 1\%$ bzw. $\delta = 0.1\%$ erzeugt wurden, und der detaillierten Version des PolyMech ist in Abbildung 6.2 und Abbildung 6.3 dargestellt. Der detaillierte Reaktionsmechanismus besteht in diesem Fall (Methan ohne Additive) aus 522 Reaktionen und 66 Spezies. Der reduzierte Mechanismus mit $\delta = 1\%$ besteht aus 63 Reaktionen und 39 Spezies, während bei der Reduktion mit $\delta = 0,1\%$ 142 Reaktionen und 53 Spezies vorhanden sind. Aus der Analyse der charakteristischen Zeitskalen des betrachteten Systems wurde eine Dimension des reduzierten Modells von 26 bestimmt. Dies entspricht einer Reduktion der Dimension um ca. 60%.

6. Anwendung und Validierung der Reduktionsmethode

Abbildung 6.2 zeigt den Vergleich der Zündverzugszeiten beider Skelettmechanismen und der detaillierten Version des PolyMech zwischen 800 - 1800 K als Funktion der Ausgangstemperatur. Wie in Abbildung 6.2 zu sehen, stimmen beide Skelettmechanismen bei hohen Temperaturen mit der Kurve des detaillierten Modells gut überein. Zwischen $800 \text{ K} > T > 1000 \text{ K}$ sind die Vorhersagen des Reduktionsmodells mit $\delta = 0.1\%$ besser als beim PolyMech. Der Skelettmechanismus mit $\delta = 1\%$ prognostiziert in diesem Temperaturbereich langsamere Zündverzugszeiten für das Methan-Gasgemisch als die ursprüngliche Version des PolyMech. Die Zündverzugszeiten des Modells mit der höheren Toleranz sind im Durchschnitt um Faktor 1,21 langsamer als beim PolyMech. Das Modell mit der niedrigeren Toleranz zeigt eine durchschnittliche Abweichung von 0,9% im Vergleich zur detaillierten Version des PolyMechs. Hierbei weist der Skelettmechanismus mit $\delta = 0,1\%$ etwas schnellere Zündverzugszeiten als der detaillierte Mechanismus auf. Durch den Vergleich der Zündverzugszeiten wird gezeigt, dass der Skelettmechanismus mit $\delta = 0,1\%$ leicht bessere Ergebnisse liefert. Um die Ergebnisse zu bestätigen, wurden die Speziesverläufe von beiden reduzierten Modelle mit denen aus dem detaillierten Mechanismus bei den gleichen Reaktionsbedingungen für $T = 1200 \text{ K}$ verglichen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.3 dargestellt. Eine bessere Visualisierung des Verhaltens der Speziesverläufe ist, wenn diese gegen den zeitlichen Verlauf einer anderen chemischen Spezies anstatt gegen die Reaktionszeit aufgetragen werden.

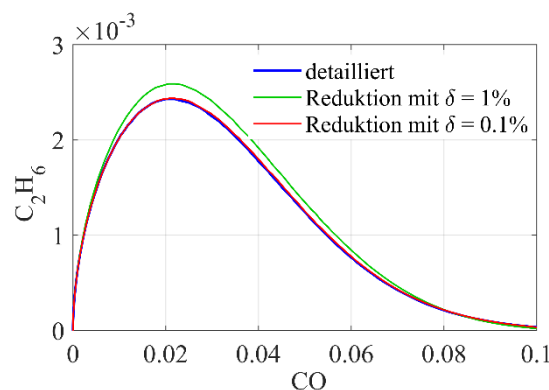


Abbildung 6.3: Vergleich der C_2H_6 und CO Molenbruch-Zeitverläufe für CH_4/Luft Mischungen bei $\phi = 2$, $p = 10 \text{ bar}$ und $T = 1200 \text{ K}$, berechnet mit den Skelettmechanismen bei $\delta = 1\%$ und $\delta = 0.1\%$ und der detaillierten Version des PolyMech.

Eine Darstellung des Profils von Ethan (C_2H_6) gegen das von CO unter Anwendung der gleichen Skelettmechanismen wie bei der Berechnung der Zündverzugszeiten wird in Abbildung 6.3 gezeigt. Die Simulationsprofile von Ethan aus beiden reduzierten Modellen zeigen einen ähnlichen Verlauf zu Beginn der Reaktion, die gleichzeitig in guter Übereinstimmung mit dem Profil aus dem detaillierten Mechanismus sind. Eine deutliche Abweichung bei dem vorhergesagten Bildungs- und Verbrauchsverlauf von C_2H_6 und CO ist besonders bei dem reduzierten Modell mit $\delta = 1\%$ zu erkennen, dessen Prognose die folgenden Reaktionsschritte überschätzt. Im Gegensatz dazu, wird das Verhältnis zwischen beiden Spezies gut von dem Skelettmechanismus mit $\delta = 0,1\%$ wiedergegeben. Da

alle im Skelettmechanismus enthaltenen Reaktionen mit $\delta = 1\%$ auch in der reduzierten Version mit $\delta = 0,1\%$ enthalten sind, werden die Unterschiede zwischen den beiden Modellen durch diese Reaktionen (und Spezies indirekt) verursacht. Dies bedeutet, dass einige Reaktionen mit geringeren Entropieproduktionsbeiträgen signifikante Auswirkungen auf das Systemverhalten haben.

Abbildung 6.2 und Abbildung 6.3 zeigen, dass obwohl beide reduzierten Modelle ähnliche Ergebnisse für Zündverzugszeiten liefern, deutliche Unterschiede bei den Speziesverläufen zu beobachten sind. Die Reduktion mit einer vorgegebenen Toleranz von $0,1\%$ kann zuverlässig die Ergebnisse des detaillierten Modells wiedergeben, während bei einer Toleranz von 1% große Abweichungen im Hinblick auf die Vorhersage von Spezieskonzentrationen beobachtet werden. Folglich werden mehr Reaktionen bzw. Spezies benötigt, um die Produktspektren zuverlässig und mit einer ausreichenden Genauigkeit beschreiben zu können.

6.1.3. Zusammenfassung

Die Ergebnisse der Reduktionsmethode können durch die direkte Integration des Differentialgleichungssystems oder durch die Erzeugung von Reaktionsmechanismen verwendet werden. Bei der ersten Option wird nur die Gleichung zur Beschreibung der entsprechenden langsamen Prozesse integriert, während die schnelleren und erhaltenen Prozesse im gleichen Programm durch algebraische Beziehungen angenähert werden. Hierfür wird die optimale GQL-Matrix für die Berechnung verwendet. Auf der anderen Seite werden Skelettmechanismen im Rahmen dieser Arbeit anhand der Beitragsanalyse an Entropieproduktion der im Mechanismus erhaltenen Elementarreaktion erzeugt. Die Entropie, die in jeder Reaktion produziert wird, wird innerhalb der identifizierten relevanten Zeitskalen für die angegebenen Sätze an Systemparametern berechnet. Hierbei muss eine Toleranz definiert werden, um die wichtigen Reaktion zu identifizieren. Der Vergleich der GQL-Verfahren und die Analyse der Entropieproduktion für ein CH_4/DME -Gemisch im Hinblick auf (unter anderem) die Dimension des reduzierten Modells, die Anwendbarkeit der Ergebnisse und die Implementierungsschwierigkeiten ist in Tabelle 6.1 dargestellt.

Die Dimension des reduzierten Modells entspricht für die beiden Anwendungsformen der Anzahl an Prozessen, welche die Dynamik des Systems steuern. Bei dem GQL-Verfahren wird diese durch die Analyse der Unterräume der Jacobi-Matrix bestimmt, während sie bei der Entropieanalyse durch die Anzahl an beitragenden Zeitskalen zur Gesamtentropieproduktion festgelegt wird. Ausgehend von einem detaillierten Mechanismus mit der ursprünglichen Dimension von 83 entsprechen die ermittelten Dimensionen aus beiden Methoden jeweils einer Reduktion der Dimension um ca. 60% und 55% . Wie in Tabelle 6.1 gezeigt, ist die ermittelte Dimension aus dem GQL-Verfahren um ca. 15% höher als die aus der Entropieproduktionsanalyse. Hierbei spielen die numerischen Schwierigkeiten in der Methodologie zur Erzeugung der GQL-Matrix eine wichtige Rolle. Obwohl die

6. Anwendung und Validierung der Reduktionsmethode

Problematik hinsichtlich ihrer Ermittlung existiert, hat die Anwendung der GQL-Matrix große Vorteile gegenüber der Implementierung der Entropieproduktionsanalyse zur Erzeugung von Skelettmechanismen, da die Erhaltung ein im Zustandsraum konstanter (globaler) invarianter Unterraum ist, der für mehrere Zustände verwendet werden kann. Die Implementierung einer einzigen Matrix um einen großen Bereich von Anfangsbedingungen (p, T, ϕ) zu beschreiben, ist eine effiziente Lösung für mehrere numerische Probleme in Verbrennungsprozessen.

Tabelle 6.1: Allgemeiner Vergleich des GQL-Verfahrens und der Entropieproduktionsanalyse für CH₄/DME-Gemische.

	GQL-Verfahren	Entropieproduktion (lokale Analyse)
Dimension	37	32
Anwendbarkeitsbereich	großer Bereich an Anfangsbedingungen aufgrund der Extrapolierbarkeit der GQL-Matrix	nur bei der für die Analyse angegebenen Systemparameter
Schwierigkeitsgrad der Methode	Hoch. Iteratives Verfahren zur Bestimmung der Referenzzustände und Dimension des reduzierten Systems	Niedrig. Analyse des Beitrags an Entropieproduktion. Relevante Zeitskalen und Reaktionen werden durch das Festlegen einer Toleranz ausgewählt.
Aufwand bei der Implementierung	Niedrig (nach Ermittlung der GQL-Matrix). Die invarianten Unterräume der GQL-Matrix werden für die Berechnungen verwendet.	Hoch. Die Zeitskalen und Unterräume der Jacobi-Matrix müssen für jeden Zeitschritt gerechnet und analysiert werden.
Anwendungsform	Integration des DAGs und Skelettmechanismus (durch Analyse der Entropieproduktion)	Skelettmechanismus

Es wurden mehrere Skelettmechanismen für Methan-Gemische mit verschiedenen Toleranzen erzeugt, um einen optimalen Wert zu finden. Ausgehend von der parametrischen Studie wurde ermittelt, dass eine Toleranz von $\delta = 0,1\%$ für die Beschreibung von Zündverzugszeiten und Speziesverläufen ausreichend ist. Skelettmechanismen die mit größeren δ -Werten erzeugt wurden, zeigen im allgemeinen eine gute Übereinstimmung bei der Prognose von Zündverzugszeiten aber keine zuverlässige Vorhersage der Spezieszeitprofile. Aufgrund der relativ homogenen Verteilung des Reaktionsbeitrages an Entropieproduktion werden bei einer Toleranz von $\delta = 1\%$ lediglich Reaktionen berücksichtigt, die in Summe nur ca. 72% der Gesamtentropieproduktion liefern. Bei Skelettmechanismen mit $\delta = 0,1\%$ wird dagegen ca. 95% der vom System erzeugten Entropie berücksichtigt. Das bedeutet, dass es mehrere Reaktionen gibt, die zwar nur geringe Mengen an Entropie produzieren, aber als Gruppe trotzdem signifikant im Hinblick auf die Beschreibung der

Systemdynamik sind. Der Informationsverlust durch die Auswahl der Schlüsselreaktionen zur Erzeugung des Skelettmechanismus tritt bei der direkten Integration des DAGs nicht auf, da in diesem Fall alle Prozesse (durch Integration oder numerische Approximation) berücksichtigt werden. Ein Vergleich der Ergebnisse von beiden Darstellungsoptionen aus der lokalen und globalen Analyse des Systems mit den Ergebnissen aus dem detaillierten Mechanismus unter Anwendung des PolyMech wird im folgenden Abschnitt dargestellt.

6.2. Validierung des Reduktionsmodells

Die Validierung des Reduktionsmodells erfolgte durch den Vergleich der Simulationsergebnisse aus der Integration des DAGs und Skelettmechanismus mit den Vorhersagen der detaillierten Version des PolyMech. Zu diesem Zweck wurden die Zündverzugszeiten und Speziesverläufe verwendet. Die Simulationen wurden für ein CH₄/DME-Gasgemisch bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen durchgeführt.

Die ermittelte GQL-Matrix in Abschnitt 6.1.1 wurde zur Integration des Differentialgleichungssystems sowie für die Erzeugung von Skelettmechanismen verwendet. Diese wurde für ein CH₄/DME-Gemisch mit 10% Mol DME in der Brennstoffmischung bei $T = 600\text{K}$, $p = 10\text{ bar}$ und $\phi = 2$ bestimmt. Die Ergebnisse in den folgenden Abschnitten wurden für mehrere Anfangsbedingungen berechnet, sodass die Extrapolierbarkeit der GQL-Matrix geprüft werden kann. Die Resultate aus den lokalen und globalen Analysen des Systems wurden ebenfalls verglichen. Hierfür wurde jeweils die Jacobi-Matrix und die optimale GQL-Matrix zur Erzeugung von Skelettmechanismen unter gleichen Systembedingungen angewendet. Dabei wurde eine Toleranz von 0.1% implementiert. Der Vergleich von Reaktionsmechanismen bei unterschiedlichen Grenzwerten hat gezeigt, dass dieser Toleranzwert zur Erzeugung von Skelettmechanismen führt, die mit guter Übereinstimmung Ergebnisse des detaillierten Mechanismus wiedergeben können (siehe Abschnitt 6.1.2). Beide Skelettmechanismen werden anhand ihrer Vorhersage und Größe verglichen.

6.2.1. Ergebnisse aus der Integration des Differentialgleichungssystems

Die Ergebnisse der direkten Integration des Differentialgleichungssystems in (6.1) unter Anwendung der GQL-Matrix wurden mit den Vorhersagen des detaillierten Mechanismus für brennstoffreiche Methan/DME-Gasgemische mit 10% Mol DME in der Brennstoffmischung verglichen. Die Simulationen wurden für einen homogenen Reaktor mit konstantem Druck durchgeführt. Hierbei wurden Zündverzugszeiten und Speziesverläufe zur Validierung des Reduktionsmodells verwendet. Die Zündverzugszeiten wurden für Gemische bei $\phi = 6$, $p = 10\text{ bar}$ und in einem Temperaturbereich von $T = 650 - 1300\text{ K}$

6. Anwendung und Validierung der Reduktionsmethode

mit dem detaillierten PolyMech und der optimalen GQL-Matrix in Abbildung 6.1 berechnet. Die verwendete Matrix wurde für die gleiche Brennstoffmischung erzeugt. Der Vergleich der Ergebnisse ist in Abbildung 6.4 dargestellt.

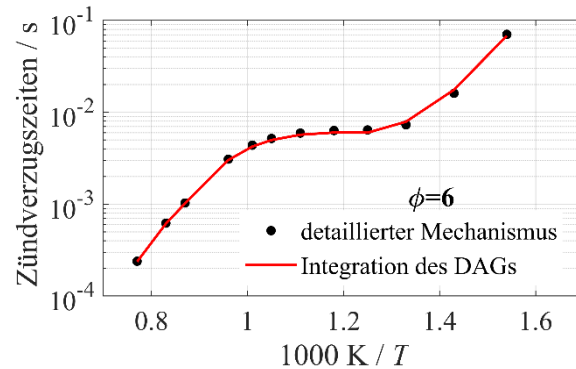


Abbildung 6.4: Vergleich der Zündverzugszeiten aus der detaillierten Version des PolyMech (Punkte) mit den Ergebnissen aus der Integration des Differentialgleichungssystems (rote Linien) für CH_4/DME -Gasgemische (mit 10% DME) bei $\phi = 6$ und $p = 10\text{ bar}$.

Abbildung 6.4 zeigt, dass die Vorhersage der Integration des DAGs in guter Übereinstimmung mit den Simulationsergebnissen des Polygenerationsmechanismus ist. Hierbei zeigt die Reduktionsmethode einen relativen Fehler der Zündverzugszeiten aus dem detaillierten Modell von ca. 4,1%. Wie in Abbildung 6.4 zu sehen ist, zeigt die Kraftstoffmischung ein NTC-Verhalten zwischen $750 < T < 1050$. Dieses Verhalten der Reaktionsdynamik des Gasgemischs wird auch vom Reduktionsmodell gut wiedergeben, sodass die Dynamik des reagierenden Systems gut durch die Integration des DAGs beschrieben werden kann. Die Verläufe der verbleibenden Anteile an Brennstoff und Produktausbeute als Funktion der Reaktionszeit für die gleichen Anfangsbedingungen wie in Abbildung 6.4 und bei $T = 650\text{ K}$ sind in Abbildung 6.5 und Abbildung 6.6 dargestellt.

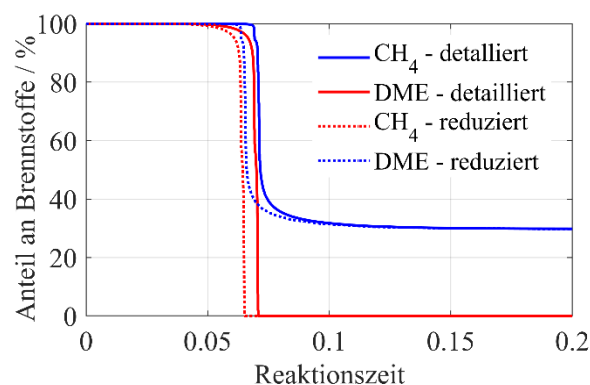


Abbildung 6.5: Vergleich des Brennstoffverbrauchs als Funktion der Reaktionszeit für ein CH_4/DME -Gasgemisch (mit 10% DME) bei $\phi = 6$, $p = 10\text{ bar}$ und $T = 650\text{ K}$. Die Ergebnisse des reduzierten Modells (Integration des DAGs, gepunktete Linie) und des detaillierten Mechanismus (durchgezogene Linie) sind hier gezeigt.

Abbildung 6.5 zeigt die verbliebene Menge an Brennstoff als Funktion der Reaktionszeit

für das gleiche Gasgemisch wie in Abbildung 6.4. Hierbei wurden die Simulationen für eine Anfangstemperatur von $T = 650$ K durchgeführt. Die Verläufe aus dem Reduktionsmodell zeigen eine Zeitverschiebung von ca. 2,5 ms im Vergleich zu den Ergebnissen des detaillierten PolyMech. Dies wurde auch bei der Zündverzugszeitbestimmung der Mischung in Abbildung 6.4 beobachtet. Dennoch ist der Verbrauch der Kraftstoffe im Reduktionsmodell gut wiedergegeben, da die Zweistufenzündung der Mischung (bei ca. 5% Methanumsatz und ca. 50% DME-Umsatz in Abbildung 6.5) in guter Übereinstimmung ist und am Ende der Simulationszeit der Anteil an Brennstoff genau mit den Ergebnissen des detaillierten Mechanismus übereinstimmt. Zusätzlich wurden die Bildungsverläufe der Hauptprodukte der Oxidation von Methan/DME-Gemischen berechnet und verglichen. Die Speziesverläufe von CO, H₂ und CO₂ aus der Integration des DAGs sind mit den Simulationsergebnissen des PolyMech in Abbildung 6.6 dargestellt

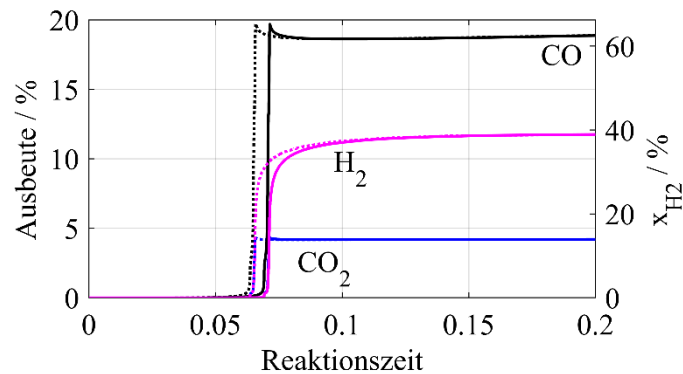


Abbildung 6.6: Vergleich der Ausbeute an CO und CO₂ sowie die Molbrüche von H₂ als Funktion der Reaktionszeit für ein CH₄/DME-Gasgemische (mit 10% DME) bei $\phi = 6$, $p = 10$ bar und $T = 650$ K. Die Ergebnisse des reduzierten Modells (Integration des DAGs, gepunktete Linie) und des detaillierten Mechanismus (durchgezogene Linie) sind hier gezeigt.

Die zeitliche Bildung von Synthesegas (H₂ und CO) und Kohlenmonoxid in Abbildung 6.6 zeigt, dass die aus dem Reduktionsmodell erhaltenen Verläufe ähnlich wie die aus dem detaillierten Modell sind. Hierbei wird wie erwartet, die gleiche Zeitverschiebung wie in Abbildung 6.5 beobachtet. Abbildung 6.6 zeigt, dass CO und CO₂ meist während der Hauptzündung gebildet werden und an diesem Punkt ihre maximale Konzentration erreichen. Beide Spezies zeigen eine leichte Abnahme ihrer Konzentration kurz nach der Mischungszündung. Diese bleibt danach mit der Zeit konstant. Auf der anderen Seite wird Wasserstoff auch nach der Hauptzündung weitergebildet, bis ein konstanter Molbruch von ca. 0,4 erreicht ist. Die maximalen Konzentrationen von CO und CO₂ aus der Integration des DAGs sowie die Konzentration der drei Spezies am Ende der Simulationszeit stimmen mit den Ergebnissen aus dem PolyMech gut überein. Der Verlauf des H₂-Bildungsprofil wird auch vom Reduktionsmodell gut wiedergegeben. Die zeitlichen Bildungs- und Verbrauchsprofile der chemischen Spezies zeigen, dass durch die Anwendung des Reduktionsmodells zuverlässige Ergebnisse erzielt werden können, um die Dynamik

6. Anwendung und Validierung der Reduktionsmethode

des reagierenden Systems beschreiben zu können. Ein weiterer Vergleich der Speziesverläufe aus dem Reduktionsmodell und der detaillierten Version des PolyMech ist in Abbildung 6.7 dargestellt. Hierbei sind die Anteile der verbleibenden Reaktanten als Funktion der Anfangstemperatur für ein Methan/DME-Gasgemisch bei $\phi = 10$ $p = 10$ bar und einem Temperaturbereich von $T = 650 - 1000$ K zu sehen.

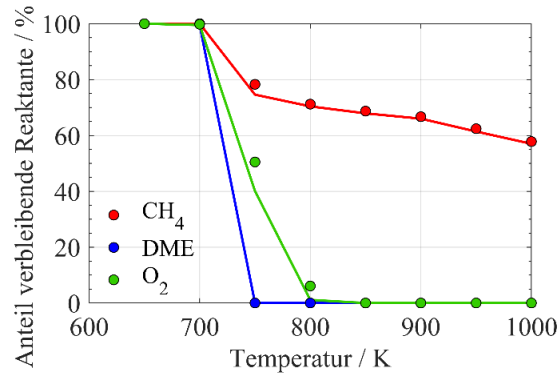


Abbildung 6.7: Anteil an verbleibenden Reaktanten für CH₄/DME-Gemische bei $\phi = 10$ und $p = 10$ bar als Funktion der Anfangstemperatur nach 10 ms Reaktionszeit. Die Simulationsergebnisse aus dem detaillierten Mechanismus (Punkte) werden mit der Vorhersage des Reduktionsmodells (Integration des DAGs, Linien) verglichen.

Die Ergebnisse aus der Integration des Differentialgleichungssystems in (6.1) wurden ebenfalls mit den Vorhersagen des PolyMech für Methan/DME-Gemische bei $\phi = 10$ verglichen. Abbildung 6.7 zeigt, dass die Verbrauchsprofile von Methan, DME und Sauerstoff aus dem Reduktionsmodell in guter Übereinstimmung mit den Simulationsergebnissen des PolyMech sind. Die Simulationen wurden für einen homogenen Reaktor mit konstantem Druck und einer Simulationszeit von 10 ms durchgeführt. Die Verläufe in Abbildung 6.7 wurden am Ende der Reaktionszeit für beide Methoden ermittelt. Die Speziesverläufe aus dem Reduktionsmodell zeigen eine maximale Abweichung von ca. 5% im Vergleich zu denen aus dem detaillierten Reaktionsmechanismus.

Der Vergleich der Ergebnisse aus dem Reduktionmodell mit denen aus dem detaillierten PolyMech für unterschiedliche Reaktionsbedingungen und die gute Übereinstimmung der Vorhersagen aus beiden Modellen haben die Extrapolierbarkeit der GQL-Matrix nachgewiesen. Die gleiche GQL-Matrix wurde auch für die Erzeugung von Skelettmechanismen durch die Implementierung der Entropieproduktionsanalyse verwendet. Die Ergebnisse aus beiden Anwendungsformen des Reduktionsmodells mit der Vorhersage des detaillierten PolyMech sind im folgenden Abschnitt dargestellt

6.2.2. Vergleich der Ergebnisse aus der Integration des DAGs und dem Skelettmechanismus

Die Ergebnisse aus der direkten Integration des DAGs und dem Skelettmechanismus werden miteinander und mit den Resultaten aus dem detaillierten Mechanismus anhand der

Zündverzugszeiten und der Speziesverläufe für Methan/DME-Gasgemische verglichen. Zur Erzeugung des Skelettmechanismus wurden Entropieproduktionsanalysen mehrerer Kombinationen von Anfangsbedingungen durchgeführt, die von stöchiometrisch bis extrem brennstoffreichen Äquivalenzverhältnissen reichen, sowie einen breiten Temperatur- und Druckbereich abdecken. Eine Toleranz von 0,1% wurde zur Auswahl der Schlüsselreaktionen eingesetzt. Für die Integration des Systems sowie zur Ermittlung der Skelettmechanismen wurde die gleiche GQL-Matrix angewendet. Die mit beiden Anwendungsformen des reduzierten Modells berechneten Zündverzugszeiten werden mit den Ergebnissen des PolyMech in Abbildung 6.8 verglichen.

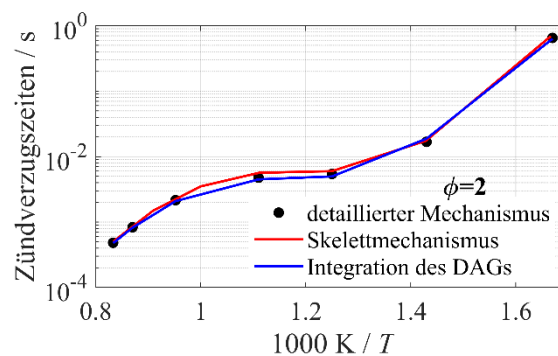


Abbildung 6.8: Vergleich der Zündverzugszeiten aus der detaillierten Version des PolyMech (Punkte) mit der aus der Integration des Differentialgleichungssystems (blaue Linien) und dem Skelettmechanismus (rote Linien) des globalen reduzierten Modells für CH₄/DME-Gasgemische (mit 10% DME) bei $\phi = 2$ und $p = 10$ bar.

Abbildung 6.8 zeigt, dass beide Methoden ähnliche Ergebnisse der Zündverzugszeit bei niedrigen ($T < 800$ K) und hohen ($T > 1050$ K) Temperaturen liefern. Im dazwischenliegenden Temperaturbereich wird dagegen eine maximale Abweichung in der Vorhersage der Zündverzugszeiten von ca. 26% zwischen den beiden reduzierten Modellen erhalten. Die Ergebnisse aus dem Skelettmechanismus sowie aus der direkten Integration des reduzierten Modells stimmen im Allgemeinen gut mit denen des PolyMech überein. Bessere Ergebnisse werden dabei bei der direkten Integration des impliziten Differentialgleichungssystems erzielt. Ein durchschnittlicher relativer Fehler von 5% wird bei der Prognose von Zündverzugszeiten aus der direkten Integration im Vergleich zu den Ergebnissen aus dem detaillierten Mechanismus erhalten. Dieser Wert hat bei den Ergebnissen aus dem Skelettmechanismus auf bis zu ca. 10% zugenommen.

Die mit den zwei Darstellungsformen des reduzierten Modells und des detaillierten Mechanismus berechneten Speziesverläufe sind für CH₄/DME-Gasgemische bei Äquivalenzverhältnissen von $\phi = 6$, $p = 10$ bar und $T = 800$ K in Abbildung 6.9 dargestellt. Die zeitliche Entwicklung von Formaldehyd, CO und Hydroxyl-Radikalen sind gegeneinander in Abbildung 6.9 aufgetragen, damit die Abweichungen zwischen den Profilen besser erkennbar sind. Die Ergebnisse aus der expliziten und impliziten Form des reduzierten Modells in Abbildung 6.9 zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Prognosen aus dem

6. Anwendung und Validierung der Reduktionsmethode

detaillierten Mechanismus. Beide reduzierten Formen können die detaillierten Verbrauchs- und Bildungsprofiltrajektorien der Spezies gut wiedergeben. Die Ergebnisse aus der direkten Integration bilden jedoch die detaillierte Kurve mit einer höheren Genauigkeit wie die aus der Implementierung des Skelettmechanismus ab. Vorhersagen des Skelettmechanismus zeigen im Bereich zwischen $0.05 < \text{CO} < 0.105$ einen kleinen aber konstanten Abstand von der detaillierten Trajektorie. Diese Abweichung wird jedoch bei $\text{CO} \approx 0,15$ größer. An dieser Stelle erreicht die Kurve aus der expliziten Lösung einen maximalen Fehler von 9,4%.

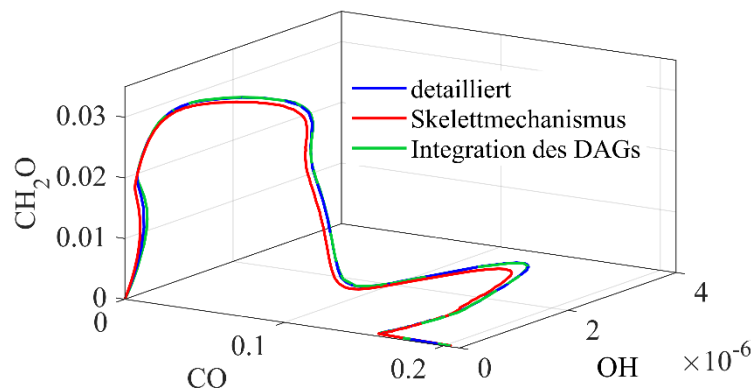


Abbildung 6.9: Vergleich der Simulationsergebnisse für die Systementwicklung im Zustandsraum aus der detaillierten Version des PolyMech (blaue Linie) und der globalen Analyse durch Implementierung der expliziten (Skelettmechanismus, rote Linie) und impliziten (Integration des Differentialgleichungssystems, grüne Linie) Darstellungsform des Reduktionsmodells. Der Verlauf der detaillierten und reduzierten Dynamik ist in einer Projektion auf die OH-, CH_2O -, CO-Koordinaten für ein Methan/DME-Gasgemisch (mit 10% DME) bei $\phi = 6$, $p = 10$ bar und $T = 800$ K aufgetragen.

Die Anwendung des reduzierten Modells durch die direkte Integration des DAGs zeigt im Allgemeinen (und unter Verwendung der gleichen GQL-Matrix) eine höhere Genauigkeit bei der Vorhersage von Zündverzugszeiten und Speziesverläufen als in Form eines Skelettmechanismus. Dies liegt höchwahrscheinlich am Informationsverlust durch die Auswahl der Schlüsselreaktionen zur Erzeugung des Skelettmechanismus, da trotz der kleinen Toleranz nicht die ganze Entropieproduktion des Systems berücksichtigt wird (siehe Abschnitt 6.1). Im Gegensatz dazu wird bei der Integration des DAGs die ganze Systemdynamik durch die Integration der langsamen Prozesse und die Approximation der erhaltenen und schnelleren Vorgänge für die Lösung der Problemstellung berücksichtigt.

Die gute Übereinstimmung der erhaltenen Ergebnisse unter Anwendung der GQL-Matrix zeigt die Extrapolierbarkeit der Methode und ihr Potenzial für die Reduktion von hochdimensionalen reagierenden Systemen. Obwohl die hier verwendete GQL-Matrix für die Bedingungen von $p = 10$ bar, $T = 600$ K und $\phi = 2$ ermittelt wurde, wurde diese auch für die Reaktionsbereiche von $p = 1-10$ bar, $T = 600-1200$ K und $\phi = 1-10$ erfolgreich angewendet.

6.2.3. Vergleich der Ergebnisse aus der lokalen und globalen Analyse anhand von Skelettmechanismen

Die Skelettmechanismen zur Darstellung der Ergebnisse aus den lokalen und globalen Analysen wurden für CH₄/DME-Gemische erzeugt. Das beschriebene mathematische Modell (siehe Kapitel 5) wurde für mehrere Kombinationen von Anfangsbedingungen in den folgenden Bereichen implementiert: $p = 1-10$ bar, $T = 600 - 1200$ K und Äquivalenzverhältnissen von $\phi = 1-10$. Auf diese Weise wurden reduzierte Mechanismen erhalten, die mit hinreichender Genauigkeit zur Vorhersage stöchiometrischer bis zu extrem brennstoffreicher Gemische bei hohen und niedrigen Temperaturen angewendet werden können. Für die Auswahl und Identifizierung der wichtigen Elementarreaktionen wurde eine Toleranz von $\delta = 0,1\%$ eingesetzt.

Die Zündverzugszeiten und Speziesprofile aus den Skelettmechanismen, die durch die Implementierung der GQL-Verfahren und aus den lokalen Analysen für dieselben Parameterbedingungen erhalten wurden, werden mit den Ergebnissen aus dem detaillierten Reaktionsmechanismus verglichen. Abbildung 6.10 zeigt einen Größenvergleich der erzeugten Skelettmechanismen und des detaillierten PolyMech. Der Skelettmechanismus aus der GQL-Matrix besteht aus 169 Reaktionen und 63 Spezies, während der Skelettmechanismus, der auf der lokalen Analyse basiert (aus der Jacobi-Matrix) aus 255 Reaktionen und 71 chemischen Spezies besteht. Trotz der leicht höheren Dimension der GQL-Matrix im Vergleich zu der Analyse der Entropieproduktion, enthält der Skelettmechanismus aus der globalen Analyse weniger Elementarreaktionen und Spezies als der aus der lokalen Analyse (Abbildung 6.10).

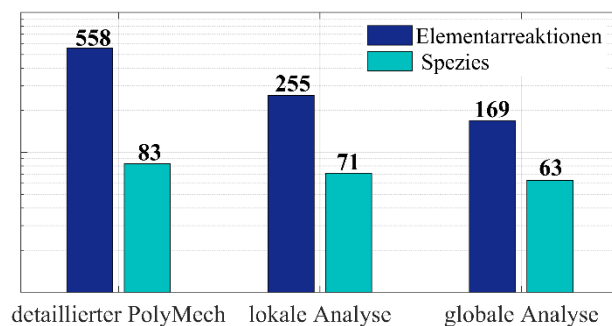


Abbildung 6.10: Vergleich der Anzahl an Elementarreaktionen und chemischer Spezies aus der globalen und lokalen Analyse der Skelettmodelle und aus der ursprünglichen detaillierten Version des PolyMech für CH₄/DME-Gemische.

Die aus der lokalen und globalen Analyse erzeugten Skelettmechanismen, sowie mit der detaillierten Version des PolyMech berechneten Zündverzugszeiten sind in Abbildung 6.11 dargestellt. Die Prognosen der Zündverzugszeiten mit den zwei Skelettmechanismen sind dabei sehr ähnlich. Beide zeigen nur eine geringe Diskrepanz (etwa 6,2%) und unterscheiden sich auch bei hohen Temperaturen ($T > 770$ K) lediglich geringfügig, wäh-

6. Anwendung und Validierung der Reduktionsmethode

rend bei niedrigen Temperaturen kein Unterschied zu den berechneten Zündverzögerungszeiten beobachtet werden kann. Die Ergebnisse der beiden Skelettmechanismen sind in guter Übereinstimmung mit den Simulationen aus dem detaillierten Mechanismus. Die mit dem Skelettmechanismus aus der lokalen Analyse erhaltenen Zündverzugszeiten zeigen eine durchschnittliche Abweichung von 6,0% im Vergleich zu den Ergebnissen des detaillierten Modells, während mit dem globalen Skelettmechanismus eine leicht höhere Diskrepanz (von 8,3%) der Zündverzugszeiten im Vergleich zu den detaillierten Simulationen erhalten wird.

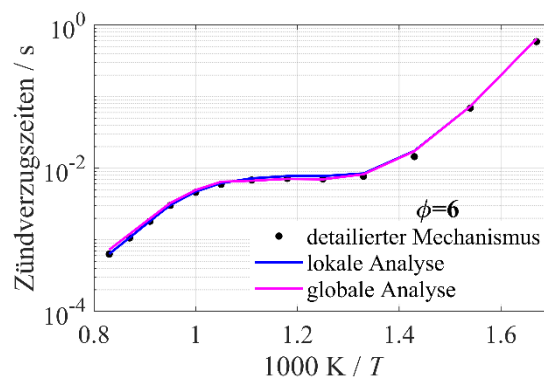


Abbildung 6.11: Vergleich der Zündverzugszeiten für CH₄/DME-Gemische bei $\phi = 6$ und $p = 10$ bar, berechnet mit dem detaillierten Reaktionsmechanismus (PolyMech), sowie mit der globalen und lokalen Reduktionsmethode [75].

Der Anteil an verbliebenen Reaktanten bei Methan/DME-Gasgemische für $\phi = 7$ und $p = 10$ als Funktion der Anfangstemperatur ist in Abbildung 6.12 dargestellt. Hierbei wurden ebenfalls beide Skelettmechanismen und der detaillierte PolyMech verwendet. Die Simulationen wurden für eine Reaktionszeit von 10 ms durchgeführt und für den Vergleich verwendet. Abbildung 6.12 zeigt, dass das Verbrauchsprofil von Methan von beiden Skelettmechanismen überschätzt wird. Dennoch zeigen die Ergebnisse aus der lokalen Analyse eine bessere Vorhersage des Methanumsatzes bei Temperaturen zwischen 750 – 950 K, während bei höheren Temperaturen beide Skelettmechanismen ähnliche Anteile an Methan vorhersagen. Eine maximale Abweichung von 15% ist zwischen den Methanprofilen aus beiden Reduktionsmodellen zu beobachten. Auf der anderen Seite werden die Reaktionsabläufe von DME und Sauerstoff gut von beiden Skelettmechanismen vorhergesagt. Hierbei zeigen die Ergebnisse aus der globalen Analyse genauere DME-Verläufe, während das O₂-Profil besser vom Skelettmechanismus aus der lokalen Analyse beschrieben wird. Die Reaktionsprofile von DME und Sauerstoff zeigen, dass beide Spezies sehr schnell bei Temperaturen zwischen 700 und 800 K verbraucht werden, während Methan stetig abgebildet wird. Dieses Verhalten sowie der allgemeine Reaktionsablauf der Reaktanten in beiden Reduktionsmodellen stimmen gut mit den Simulationsergebnissen des PolyMech überein.

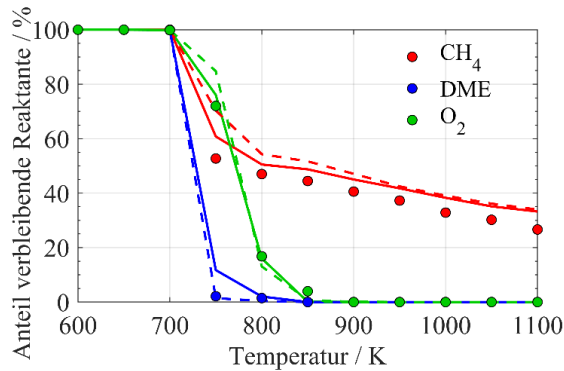


Abbildung 6.12: Anteil an verbleibenden Reaktanten für CH₄/DME-Gemische bei $\phi = 7$ und $p = 10$ bar als Funktion der Anfangstemperatur nach 10 ms Reaktionszeit. Die Simulationsergebnisse aus dem detaillierten Mechanismus (Punkte) werden mit der Vorhersage der Skelettmechanismen aus der globalen Analyse (gestrichelte Linien) und der lokalen Analyse (durchgezogene Linien) verglichen

Abbildung 6.13 zeigt einen weiteren Vergleich der Speziesprofile. Hierbei wurden die Simulationen für die Anfangsbedingungen von $p = 10$ bar, $\phi = 2$ und einer Temperatur von 600 K durchgeführt. Dafür wurden Skelettmechanismen aus der Entropieproduktionsanalyse für die Jacobi-Matrix (lokale Analyse) und die GQL-Matrix (globale Analyse), sowie die detaillierte Version des PolyMech verwendet. Da bei einer zeitlichen Darstellung der Speziesverläufe keine Unterschiede zwischen den Vorhersagen der Mechanismen beobachtet wurden, werden die Speziesprofile über den zeitlichen Verlauf anderer chemischer Spezies als CO oder gegen die Reaktionstemperatur aufgetragen. Molare Zusammensetzungen charakteristischer Spezies bei der Verbrennung und Oxidation von Methan (z.B. CH₂O und CO) sind gegen die Systemtemperatur in Abbildung 6.13 aufgetragen. Eine gute Übereinstimmung zwischen den Prognosen beider Skelettmechanismen und dem detaillierten Mechanismus wurde im Allgemeinen beobachtet.

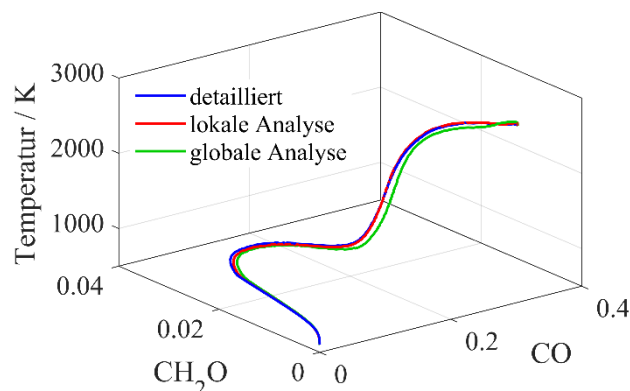


Abbildung 6.13: Vergleich der Simulationsergebnisse für die Systementwicklung im Zustandsraum aus der detaillierten Version des PolyMech und der Skelettmechanismen aus der Implementierung der globalen und lokalen Analyse. Die detaillierte und reduzierte Dynamik sind in einer Projektion auf die T-, CH₂O-, CO-Koordinaten für ein Methan/DME-Gasgemisch (mit 10% DME) bei $\phi = 2$, $p = 10$ bar und $T = 600$ K aufgetragen.

Die Ergebnisse der Implementierung des Skelettmechanismus aus der lokalen Analyse

6. Anwendung und Validierung der Reduktionsmethode

treffen mit einer hohen Genauigkeit die Vorhersagen des detaillierten Modells, während das globale reduzierte Modell Abweichungen bei der Vorhersage der Profilbeziehungen von CH_2O und CO zeigt. Zu Beginn der Reaktion zeigen beide Skelettmodelle ähnliche Vorhersagen, die gut mit den Verläufen des PolyMech übereinstimmen. Ausgeprägte Abweichungen bei der Prognose der Speziesverläufe zwischen dem globalen Skelettmechanismus, des lokal reduzierten und dem detaillierten Mechanismus werden in den letzten Reaktionsschritten (ab einer Zusammensetzung von $\text{CO} > 0,1$) beobachtet. In diesem Bereich werden die Profile aus dem detaillierten Mechanismus vom globalen Modell leicht unterschätzt. Anfangs- und Endzustände (Gleichgewichtszustände) bei den Speziesverläufen werden von beiden Skelettmechanismen mit guter Übereinstimmung wiedergegeben, während Unterschiede zwischen den Mechanismen im Laufe der Reaktionen zu beobachten sind. Das reduzierte Modell aus der lokalen Analyse weist einen Fehler von weniger als 1% bei der Vorhersage stabiler chemischer Spezies auf, während die Abweichungen der Radikale und Zwischenarten bis zu 3% betragen. Bei der globalen Analyse haben sich hingegen höhere Fehler von etwa 7% für stabile Spezies und 26% für Radikale, wahrscheinlich aufgrund einer geringeren Menge an Spezies und Reaktionen ergeben.

6.2.4. Zusammenfassung

Die Simulationsergebnisse der Zündverzugszeiten und Speziesverläufe aus beiden Anwendungsformen des reduzierten Modells wurden mit der Vorhersage des detaillierten Polygenerationsmechanismus für CH_4/DME -Gasgemische verglichen. Für die Integration des Differentialgleichungssystems wurde eine optimale GQL-Matrix, die für das gleiche Kraftstoffgemisch ermittelt wurde verwendet. Auf der anderen Seite wurden Skelettmechanismen aus der detaillierten Version des PolyMech anhand von Entropieproduktionsanalysen erzeugt, bei der der Beitrag jeder einzelnen Elementarreaktion zur zeitlichen Gesamtentropieproduktion für mehrere Kombinationen von Systemparametern (p , T , ϕ) untersucht wurde. Hierfür wurden sowohl die optimale GQL-Matrix sowie die Jacobi-Matrix jeweils für die globale und lokale Analyse des Systems implementiert. Reaktionsmechanismen unter Anwendung von beiden Matrizen wurden für die gleichen Sätze an Anfangsbedingungen sowie mit der gleichen Toleranz für die automatische Auswahl der Reaktionen untersucht.

Die Ergebnisse aus der Integration des DAGs haben im Allgemeinen (und unter Verwendung der gleichen GQL-Matrix) eine höhere Genauigkeit bei der Vorhersage von Zündverzugszeiten und Speziesverläufe als die Implementierung von Skelettmechanismen, die mit der gleichen GQL-Matrix erzeugt wurden. Dies liegt möglicherweise am Informationsverlust, der durch die Auswahl der Schlüsselreaktionen zur Erzeugung des Skelettmechanismus verursacht wird. Bei der direkten Integration des DGAs ist dies nicht der Fall,

da bei dieser Anwendungsform alle Prozesse durch Integration oder numerische Approximation berücksichtigt werden.

Die Skelettmechanismen für CH₄/DME-Gemische aus den lokalen und globalen Analysen wurden mit einer Toleranz von 0,1% erzeugt. Die Simulationen von Zündverzugszeiten und Speziesprofilen unter Verwendung beider Skelettmechanismen wurden mit Ergebnissen aus dem detaillierten Reaktionsmechanismus verglichen. Die Simulationsergebnisse zeigen, dass ähnliche Vorhersagen erzielt werden können, obwohl beide Skelettmechanismen eine unterschiedliche Anzahl an Reaktionen und chemischer Spezies enthalten. Dabei werden lediglich kleine Abweichungen bei bestimmten Reaktionsbedingungen beobachtet. Dennoch sind diese in guter Übereinstimmung mit der Prognose aus dem detaillierten Mechanismus. Obwohl beide reduzierten Modelle die Ergebnisse des detaillierten PolyMech wiedergeben können, wird bei der Verwendung der GQL-Matrix zur Erzeugung von Skelettmechanismen die Berechnungszeit deutlich gesenkt

7. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die partielle Oxidation von CH₄/Additiv-Gemischen unter extrem kraftstoffreichen Bedingungen ($\phi > 6$) durch numerische Simulationen untersucht. Aufgrund der in der Literatur nur unzureichend vorhandenen kinetischen Modelle zur Beschreibung der Reaktionskinetik von diesen unkonventionellen Äquivalenzverhältnissen wurde ein neuer detaillierter Reaktionsmechanismus zur Untersuchung der für Polygenerationsprozesse wichtigen extrem brennstoffreichen Reaktionsbedingungen entwickelt.

Der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Polygenerationsmechanismus (PolyMech) ist ein C₁-C₄ detailliertes Elementarreaktionsmodell, das aus 575 Elementarreaktionen und 93 Spezies besteht. Er basiert auf bestehenden kinetischen Modellen, die die Oxidation und Pyrolyse von Methan beschreiben. Aufgrund der niedrigeren Reaktivität von Methan bei brennstoffreichen Bedingungen wurden kleine Mengen an Additiven verwendet, um die Reaktionen unter zugänglichen Druck- und Temperaturbedingungen zu initiieren. Hierbei wurden Dimethylether, Ethanol und Ozon als Reaktionsbeschleuniger eingesetzt. Submechanismen zur Beschreibung der Kinetik dieser Spezies wurden ebenfalls in den PolyMech eingebunden. Eine Verbesserung des Mechanismus wurde durch die Modifizierung der Geschwindigkeitsparameter von ausgewählten Reaktionen erreicht, welche durch die Implementierung von Sensitivitäts- und Reaktionsflussanalysen bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen identifiziert wurden. Erdgas und Erdgas/Additiv-Gemische wurden ebenfalls unter brennstoffreichen Bedingungen untersucht. Da Erdgas eine Mischung aus mehreren Kohlenwasserstoffen ist, wurde eine feste Zusammensetzung für die Untersuchung festgelegt. Diese besteht aus 90% Methan, 9% Ethan und 1% Propan. Obwohl Ethan und Propan die Methanreaktion beschleunigen, werden diese hier nicht als Additive berücksichtigt.

Der Reaktionsmechanismus wurde anhand von Daten aus unterschiedlichen experimentellen Versuchsaufbauten validiert. Dabei wurden die Simulationsergebnisse der Zündverzugszeiten und der Speziesverläufe mit den experimentellen Daten aller Gemische in einem breiten Bereich von Druck, Temperatur und Äquivalenzverhältnissen verglichen. Dabei wurde gezeigt, dass die Vorhersagen des PolyMech in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten sind, und dass der Mechanismus die Experimente zuverlässig beschreiben kann. Trotz der niedrigeren Temperaturen und der brennstoffreichen Gemische wurde weder bei den Experimenten noch in den Simulationen eine Bildung von Ruß

7. Zusammenfassung und Ausblick

beobachtet. Allerdings wurden bei Anfangstemperaturen über 1000 K geringe Konzentrationen von Benzol nachgewiesen. Synthesegas (CO und H₂) wurde als Hauptprodukt der untersuchten Gemische identifiziert. Zusätzlich konnten vielversprechende Erträge wertvoller Spezies wie C₂H₄ und C₂H₂ sowie ebenfalls einiger C₃-Spezies beobachtet werden

Ein Vergleich der verwendeten Reaktionsbeschleuniger im Hinblick auf die Beschleunigung der Brennstoffreaktionen und das resultierende Produktspektrum wurde ebenfalls durchgeführt. Die Reaktivität von Methan- und Erdgas-Gemischen wurde besonders bei niedrigen Temperaturen durch die Zugabe von DME als Reaktionsbeschleuniger erhöht. Dieser Einfluss wurde auch in geringerem Maß bei Gemischen mit Ethanol als Additiv beobachtet. Dennoch können bei hohen Temperaturen ähnliche Methanumsätze von ca. 10% bei beiden Gemischen erzielt werden. Hierbei wurde sowohl DME als auch Ethanol bei allen untersuchten Gemischen komplett verbraucht, sodass die meisten Produkte aus der Oxidation der Reaktionsbeschleuniger und nicht aus Methan stammen. Dieses Problem ist bei Ozon als Reaktionsbeschleuniger nicht vorhanden. Dabei wurden kleine Anteile an Sauerstoff durch Ozon ersetzt. Gemische von CH₄/O₃ sowie Erdgas/O₃ haben gezeigt, dass Ozon einen Reaktionsstart bei sehr niedrigen Temperaturen ermöglicht. Dennoch ist der Effekt von Ozon sehr kurzfristig und begrenzt, sodass niedrigere Methanumsätze im Vergleich zu Gemischen mit DME oder Ethanol als Additiv erhalten wurden. Der Vergleich der drei untersuchten Additive zeigt, dass Ozon als ein Reaktionsstarter und nicht als ein Reaktionsbeschleuniger angesehen werden kann. Aus diesem Grund sollten Methan/DME/Ozon-Gemische untersucht werden, um höhere Methanumsätze zu erzielen. Das Beimischen von Ozon in Methan/DME-Mischungen kann zu einer Reduktion der DME-Konzentration (< 5%) und gleichzeitig zu einem Reaktionsbeginn bei sehr niedrigen Temperaturen (um die 400 K) führen. Aus der Kombination von DME und O₃ bei Methan-Gemischen wird die Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit durch eine erhöhte Wärmeabgabe verursacht. Diese Erhöhung führt zu einem höheren Umsatz des Brennstoffs sowie zur Verringerung der vorläufigen CH₂O-Bildung aufgrund der langsamen Zersetzung des stabilsten Zwischenprodukts aus der niedrig Temperaturkinetik von DME.

Die Weiterentwicklung und Validierung des PolyMech erfolgte parallel zu der Entwicklung einer effizienten numerischen Methode, um hochdimensionale Systeme zu vereinfachen. Diese basiert auf der Zerlegung des Systems in kleine niedrigdimensionale Untergruppen, die durch die Anwendung von Zeitskalen- und Entropieproduktionsanalysen identifiziert werden können. Eine Reduktion der Dimension um ca. 60% wurde für Methan/DME-Gasgemische durch das hier verwendete Reduktionsmodell erzielt. Hierbei wurden sowohl lokale sowie globale Analysen implementiert. Für die lokale Analyse wurde das Jacobi-Matrix-basierte Verfahren als Reduktionsmethode verwendet, während für die globale Analyse des Systems das Globale Quasi-Linearisierungs (GQL)- Verfahren eingesetzt wurde. Dabei wurden die Probleme im Hinblick auf die Erzeugung und

Degenerierung der GQL-Matrix durch eine Modifizierung des GQL-Ansatzes gelöst. Dennoch kann die entwickelte Methode durch die Implementierung eines adaptiven Suchbereichs verbessert werden. Hierbei wird eine Anpassung des verwendeten Suchbereichs je nach Art der Spezies (Radikale, stabile Spezies, usw.) vorgeschlagen. Dadurch können Spezies identifiziert werden, deren zeitliche Verläufe durch die Lokalisierung der Referenzzustände beeinflusst werden, und die zu numerische Schwierigkeiten bei der Erzeugung der GQL-Matrix führen.

Die Ergebnisse der entwickelten Reduktionsverfahren können in der Form von Skelettmechanismen oder durch die Integration der differentiell-algebraischen Gleichungssysteme unter Verwendung der GQL-Matrix implementiert werden. Die Skelettmechanismen wurden anhand erweiterter Entropieanalysen erzeugt. Hierbei wurde ein Toleranzwert zur Auswahl der Reaktionen festgelegt. Um eine optimale Toleranz zu ermitteln, wurden mehrere Skelettmechanismen mit verschiedenen Toleranzwerten erzeugt und die erhaltenen Simulationsergebnisse verglichen. Die in dieser Form ermittelte optimale Toleranz wurde zur Erzeugung von Skelettmechanismen aus dem detaillierten PolyMech für die lokale und globale Reduktionsmethode verwendet. Die Simulationsergebnisse aus beiden Skelettmechanismen wurden mit Vorhersagen des detaillierten Mechanismus für CH₄/DME-Gasgemische unter mehreren Reaktionsbedingungen verglichen. Dabei wurden ähnliche Ergebnisse aus beiden Reduktionsmethoden erhalten, die gleichzeitig in guter Übereinstimmung mit den Simulationsergebnissen aus dem detaillierten PolyMech sind. Ein Vergleich beider Anwendungsformen des reduzierten Modells wurde ebenfalls durchgeführt. Hierbei wurde die gleiche GQL-Matrix zur Integration des Differentialgleichungssystems und zur Erzeugung von Skelettmechanismen verwendet. Die Ergebnisse aus beiden Methoden haben eine gute Übereinstimmung mit den Resultaten aus dem detaillierten Mechanismus gezeigt. Dennoch kann eine höhere Genauigkeit der Ergebnisse durch die direkte Integration des Differentialgleichungssystems erzielt werden. Durch den Vergleich der Ergebnisse wurde gleichzeitig auch die Extrapolierbarkeit der ermittelten GQL-Matrix bestätigt. Die Eigenschaften und die Extrapolierbarkeit der GQL-Matrix sollten weiter untersucht werden. Dies ist besonders bei komplexen Systemen, in denen mehrere Brennstoffe mit unterschiedlichen Ausgangsstoffen vorliegen wichtig. Von großem Interesse sind hierbei Gemische bei denen Ozon enthalten ist, da dieses eine sehr schnelle Reaktionskinetik und kurze Lebensdauer aufweist

A. Zusätzliche Arrhenius Diagramme

Arrhenius Diagramme von Reaktionen, die während der Entwicklung des PolyMech modifiziert wurden und nicht in Kapitel 3 gezeigt sind, werden hier dargestellt. Die Reaktionsgeschwindigkeiten aus den modifizierten Parametern im PolyMech werden mit veröffentlichten Ausdrücken von anderen Autoren verglichen. Diese wurden als Referenz während der Entwicklung des Mechanismus verwendet.

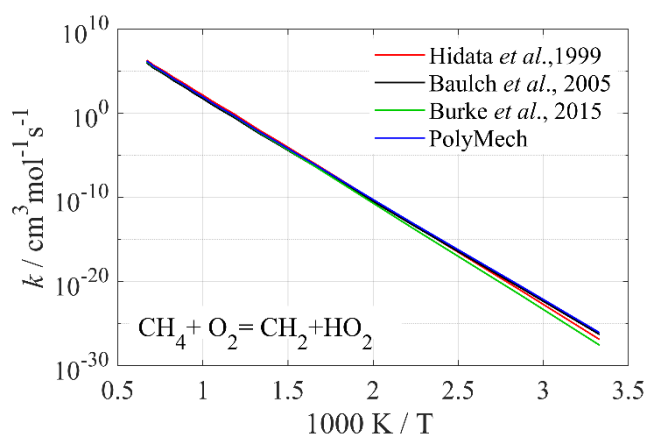


Abbildung A.1: Arrhenius Diagramme für die H-Abstraktionsreaktionen von CH_4 durch O_2 . Die Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener Reaktionsmechanismen aus der Literatur sowie die modifizierten Werte im PolyMech sind dargestellt.

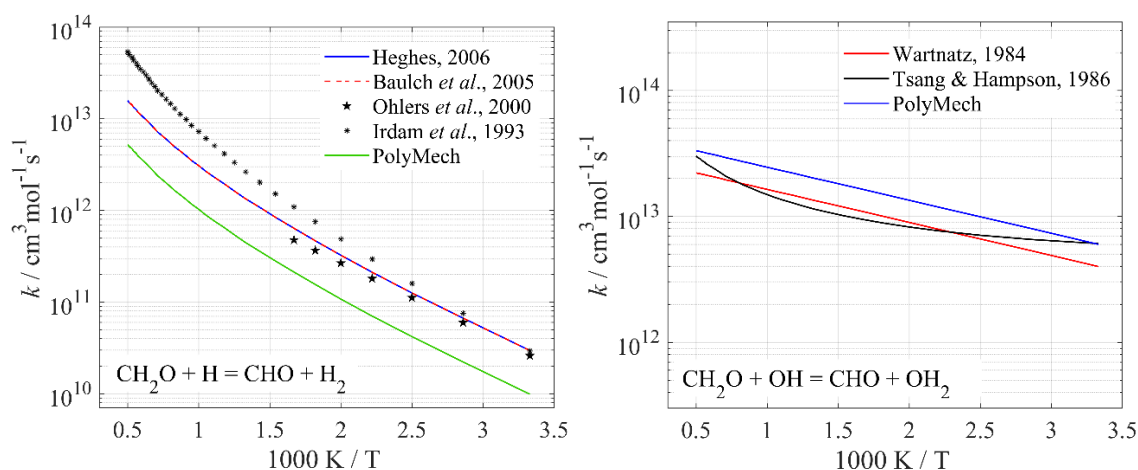


Abbildung A.2: Arrhenius Diagramme für die H-Abstraktionsreaktionen von CH_2O durch H- und OH-Radikale. Die Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener Reaktionsmechanismen aus der Literatur sowie die modifizierten Werte im PolyMech sind dargestellt.

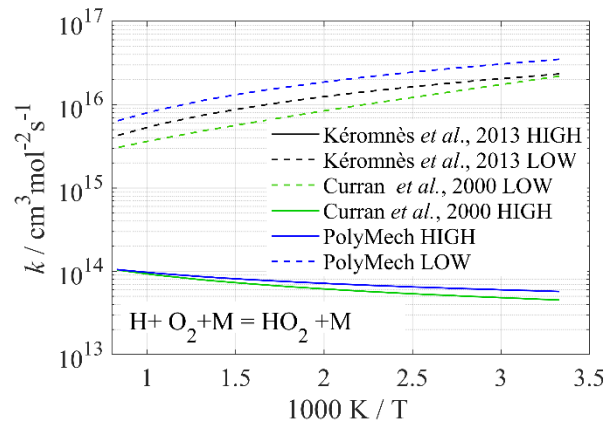


Abbildung A.3: Arrhenius Diagramme für die Reaktion von O_2 mit H-Radikale zur Bildung von HO_2 . Die Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener Reaktionsmechanismen aus der Literatur sowie die modifizierten Werte im PolyMech sind dargestellt.

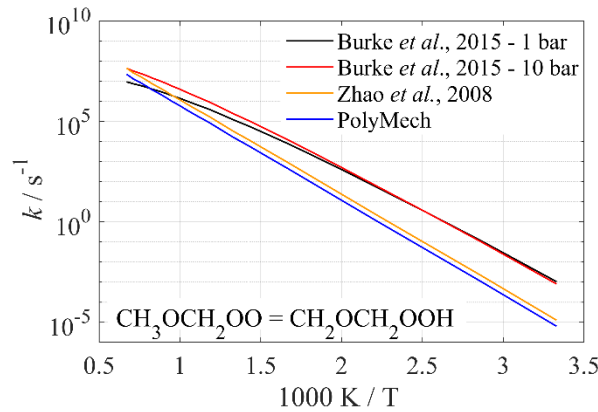


Abbildung A.4: Arrhenius Diagramme für die Isomerisierungsreaktion von CH_3OCH_2OO zu CH_2OCH_2OOH durch eine H-Verschiebung. Die Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener Reaktionsmechanismen aus der Literatur sowie die modifizierten Werte im PolyMech sind dargestellt.

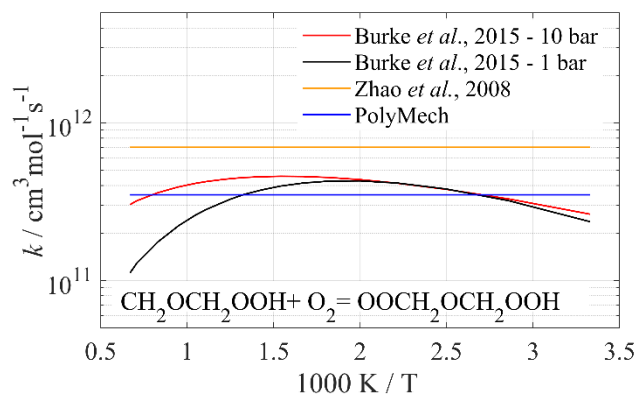


Abbildung A.5: Arrhenius Diagramme für die Oxidation von CH_2OCH_2OOH . Die Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener Reaktionsmechanismen aus der Literatur sowie die modifizierten Werte im PolyMech sind dargestellt.

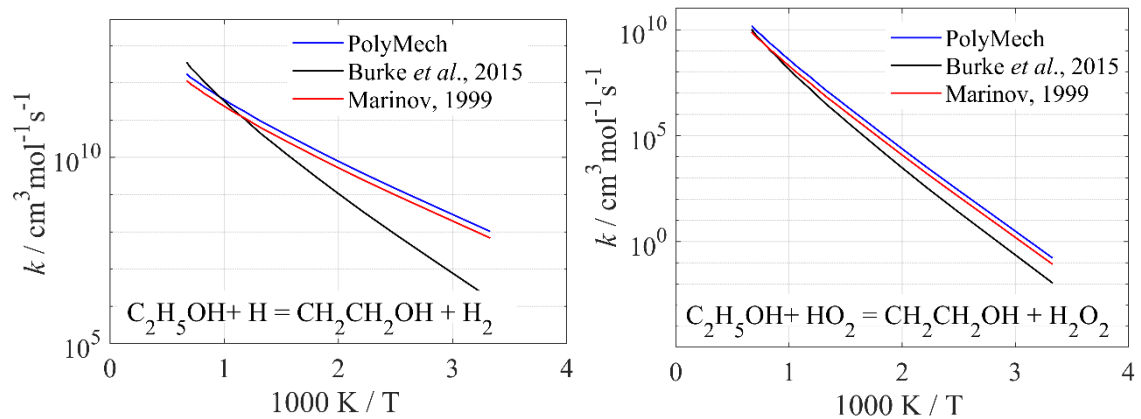


Abbildung A.6: Arrhenius Diagramme für die H-Abstraktionsreaktionen von Ethanol durch H- und HO₂-Radikale zur Bildung von CH₂CH₂OH. Die Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener Reaktionsmechanismen aus der Literatur sowie die modifizierten Werte im PolyMech sind dargestellt.

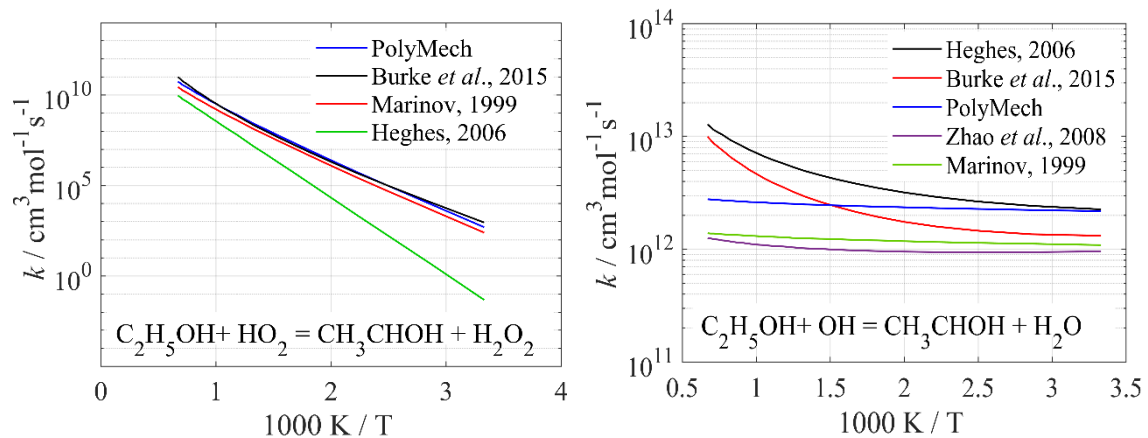


Abbildung A.7: Arrhenius Diagramme für die H-Abstraktionsreaktionen von Ethanol durch HO₂- und OH-Radikale zur Bildung von CH₂CH₂OH. Die Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener Reaktionsmechanismen aus der Literatur sowie die modifizierten Werte im PolyMech sind dargestellt.

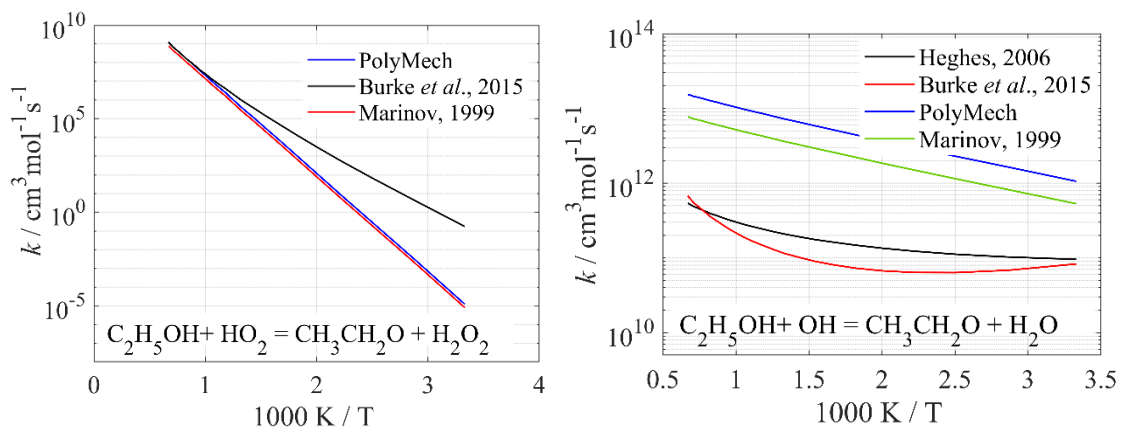


Abbildung A.8: Arrhenius Diagramme für die H-Abstraktionsreaktionen von Ethanol durch HO₂- und OH-Radikale zur Bildung von CH₃CH₂O. Die Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener Reaktionsmechanismen aus der Literatur sowie die modifizierten Werte im PolyMech sind dargestellt.

B. Validierung des PolyMech für $1 < \phi < 2$

B.1. CH₄/Additiv-Gemische

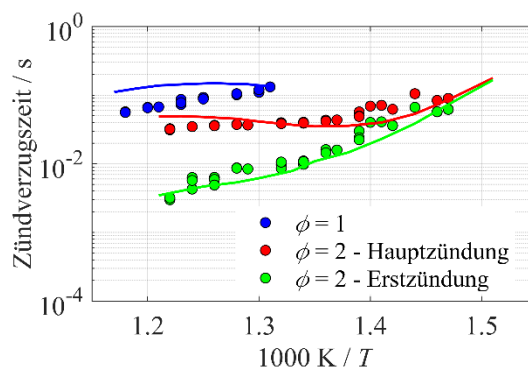


Abbildung B.1: Vergleich von gemessenen (Symbole) und simulierten (Linie) Zündverzugszeiten für ein CH₄/DME-Gasgemisch bei $\phi = 1$ und 2 bei $p = 10$ bar mit einer Additivkonzentration von 10 Mol% bezogen auf die Methankonzentration. Die Experimente wurden in einer RCM durchgeführt [84]. Für die Simulationen wurde der PolyMech verwendet.

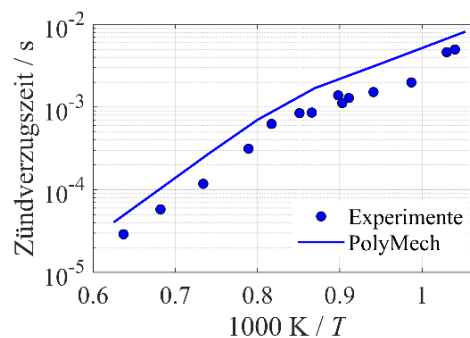


Abbildung B.2: Vergleich von gemessenen (Symbole) und simulierten (Linie) Zündverzugszeiten für ein CH₄/Ethanol-Gasgemisch bei $\phi = 2$ und $p = 30$ bar mit einer Additivkonzentration von 5% Mol. Die Experimente wurden in einem Stoßrohr durchgeführt. Für die Simulationen wurde der PolyMech verwendet.

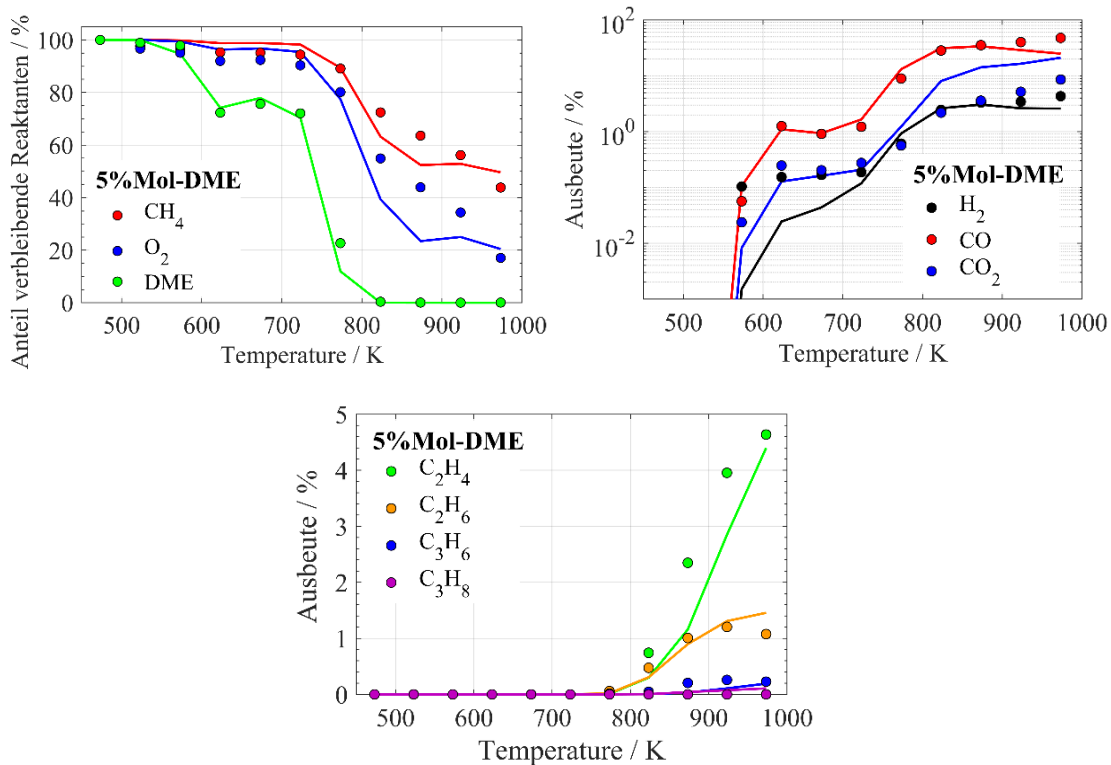


Abbildung B.4: Vergleich der Speziesverläufe aus den Strömungsreaktoren (Punkte) und die Simulationsergebnisse (Linien) mit dem PolyMech für CH₄/DME-Gemische mit 5% Mol-DME bei $\phi = 2$ und $p = 6$ bar.

B.2. Erdgas- und Erdgas/Additiv-Gemische

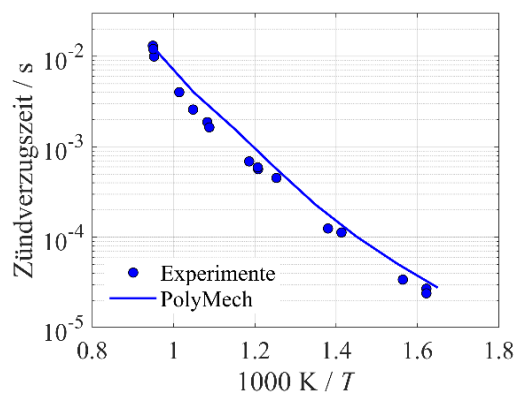


Abbildung B.6: Vergleich von gemessenen (Symbole) [275] und simulierten (Linie) Zündverzugszeiten für Erdgas-Gemische bei $\phi = 2$ und $p = 30$ bar. Die Experimente wurden in einem Stoßrohr durchgeführt. Für die Simulationen wurde der PolyMech verwendet

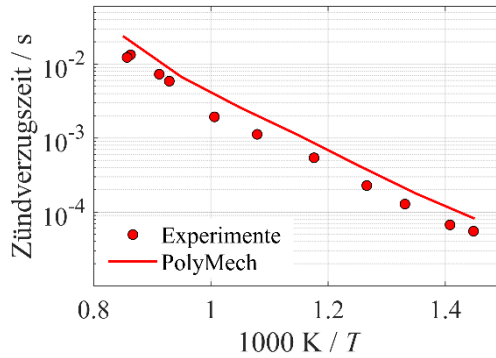


Abbildung 7.2 Vergleich von gemessenen (Symbole) [275] und simulierten (Linie) Zündverzugszeiten für Erdgas/DME-Gasgemische bei $\phi = 2$ und $p = 30$ bar. Für die Gemische mit DME wurde eine Additivkonzentration von 5% Mol verwendet. Die Experimente wurden in einem Stoßrohr durchgeführt. Für die Simulationen wurde der PolyMech verwendet

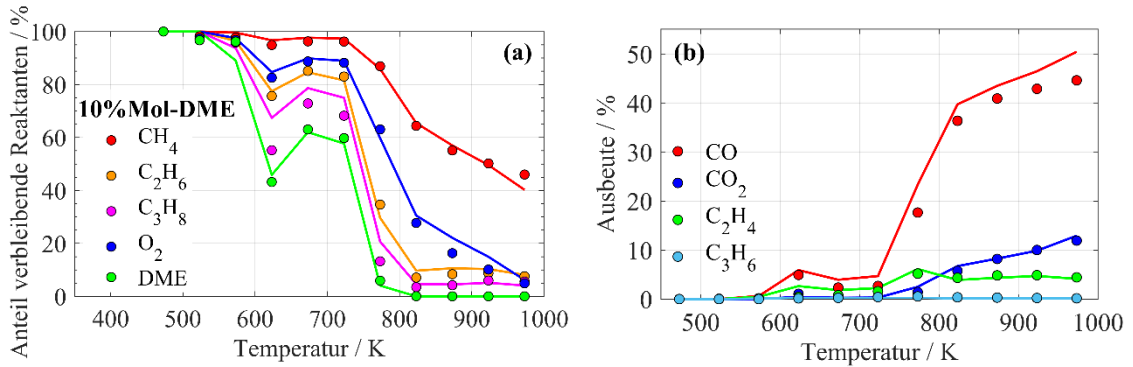


Abbildung B.7: Verlauf der Edukte (a) und Produkte (b) eines Erdgas/DME-Gemischs bei $\phi = 2$ und $p = 6$ bar mit 10% Mol-DME in Abhängigkeit der konstanten Temperatur eines Strömungsreaktors. Die Experimente (Punkte) [275] und Simulationen mit dem PolyMech (Linien) sind in der Abbildung dargestellt.

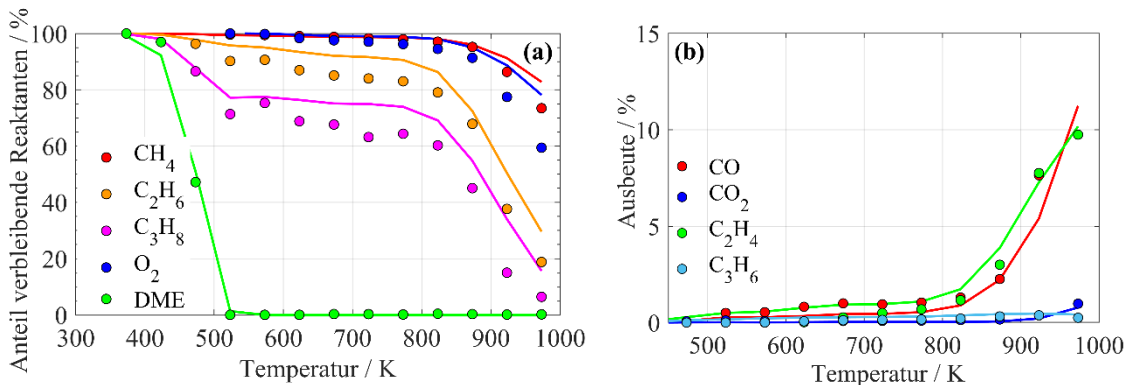


Abbildung B.8: Verlauf der Edukte (a) und Produkte (b) eines Erdgas/Ozon-Gemischs bei $\phi = 2$ und $p = 1$ bar mit 1455 ppm Ozon in Abhängigkeit der konstanten Temperatur eines Strömungsreaktors. Die Experimente (Punkte) [275] und Simulationen mit dem PolyMech (Linien) sind in der Abbildung dargestellt.

CH3	+CH3	(+M)	=C2H6	(+M)	2.407E+13	0.00	0.000
LOW/ 1.269E+41 -7.00 11.556/							
TROE/ 6.200E-01 7.300E+01 1.180E+03 0.000E+00/							
CH3	+C2H	=C3H3	+H		2.400E+13	0.00	0.000
CH3	+C3H2	=C4H4	+H		5.000E+12	0.00	0.000
CH3	+CH2 (S)	=C2H4	+H		1.600E+13	0.00	-2.380
CH3	+H	=CH2	+H2		6.220E+13	0.00	63.190
CH2	+H	=CH	+H2		1.000E+18	-1.60	0.000
CH2	+CH2	=C2H2	+H	+H	1.630E+15	0.00	49.880
CH2	+CH2	=C2H2	+H2		1.810E+14	0.00	49.880
CH2 (S)	+H2	=CH3	+H		1.260E+16	-0.56	66.486
CH2 (S)	+M	=CH2	+M		6.022E+12	0.00	0.000
H2/1.0/ H2O/6.5/ O2/0.4/ AR/0.35/ N2/0.4/ CO/0.75/ CO2/1.5/ CH4/1.0/							
CH2	+C3H2	=N-C4H3	+H		8.000E+13	0.00	0.000
CH2	+C3H3	=C4H4	+H		7.000E+13	0.00	0.000
CH2	+C4H2	=C5H3	+H		1.300E+13	0.00	27.600
CH2 (S)	+C4H2	=C5H3	+H		2.000E+13	0.00	0.000
CH2	+M-C3H5	=ED-C4H6	+H		4.000E+13	0.00	0.000
CH	+H	=C	+H2		1.200E+14	0.00	0.000
CH	+C3H2	=C4H2	+H		5.000E+13	0.00	0.000
C2H	+CH4	=C2H2	+CH3		1.810E+12	0.00	2.081
C2H2	+C2H2	=I-C4H3	+H		1.130E+14	0.00	234.461
C2H2	+C2H2	=N-C4H3	+H		1.130E+14	0.00	234.461
C2H2	+H	=C2H	+H2		2.900E+14	0.00	107.182
C2H2	+CH	=C3H3			3.000E+13	0.00	0.000
C2H2	+CH2	=PC3H4			4.200E+12	0.00	27.717
C2H2	+C2H3	=C4H4	+H		1.990E+12	0.00	20.934
C2H2	+CH2 (S)	=C3H3	+H		2.000E+13	0.00	0.000
C2H2	+CH2	=C3H3	+H		1.200E+13	0.00	27.690
C2H2	+CH	=C3H2	+H		3.000E+13	0.00	-0.500
C2H2	+CH2 (S)	=PC3H4			6.000E+13	0.00	0.000
C2H2	+CH2	=AC3H4			4.200E+12	0.00	27.717
C2H2	+CH2 (S)	=AC3H4			6.000E+13	0.00	0.000
C2H2	+C2H	=C4H2	+H		4.120E+15	-0.49	3.098
C2H2	+M	=C2H	+H	+M	3.600E+16	0.00	446.000
H2/1.0/ H2O/6.5/ O2/0.4/ AR/0.35/ N2/0.4/ CO/0.75/ CO2/1.5/ CH4/1.0/							
C2H2	+CH3	=M-C3H5			6.000E+11	0.00	32.400
C2H3	+C2H4	=ED-C4H6	+H		7.830E+10	0.00	0.000
C2H3	+H	=C2H2	+H2		9.600E+13	0.00	0.000
C2H3	+CH3	=C2H2	+CH4		2.040E+13	0.00	0.000
C2H3	+C2H3	=C2H2	+C2H4		1.440E+13	0.00	0.000
C2H3	+C2H3	=ED-C4H6			9.800E+14	-0.50	0.000
C2H3	(+M)	=C2H2	+H	(+M)	7.800E+08	1.62	155.056
LOW/ 3.237E+27 -3.40 149.818/							
TROE/ 0.35 1.000E-30 1.000E+30 1.000E+30/							
H2/1.0/ H2O/6.5/ O2/0.4/ AR/0.35/ N2/0.4/ CO/0.75/ CO2/1.5/ CH4/1.0/							
C2H4	+M	=C2H2	+H2	+M	2.920E+17	1.00	327.488
H2/1.0/ H2O/6.5/ O2/0.4/ AR/0.35/ N2/0.4/ CO/0.75/ CO2/1.5/ CH4/1.0/							
C2H4	+M	=C2H3	+H	+M	7.399E+17	0.00	404.060
H2/1.0/ H2O/6.5/ O2/0.4/ AR/0.35/ N2/0.4/ CO/0.75/ CO2/1.5/ CH4/1.0/							
C2H4	+C2H4	=C2H5	+C2H3		5.010E+14	0.00	270.886
C2H4	+H	=C2H3	+H2		5.400E+14	0.00	62.900
C2H4	+CH3	=C2H3	+CH4		4.200E+11	0.00	46.473
C2H4	+C2H	=C4H4	+H		1.200E+13	0.00	0.000

H	+C2H4	(+M)	=C2H5	(+M)	3.975E+09	1.28	5.400	
	LOW/	1.178E+19	0.00	3.200/				
	TROE/	0.76	4.000E+01	1.025E+03	0.000E+00/			
	H2/1.0/	H2O/6.5/	O2/0.4/	AR/0.35/	N2/0.4/	CO/0.75/	CO2/1.5/	CH4/1.0/
C2H4	+CH	=AC3H4	+H		1.320E+14	0.00	-1.440	
C2H4	+CH2(S)	=C3H6			7.240E+13	0.00	0.000	
C2H5	+CH3	=C2H4	+CH4		9.030E+11	0.00	0.000	
C2H5	+H	=C2H4	+H2		4.500E+13	0.00	0.000	
C2H5	+C2H5	=C2H4	+C2H6		1.400E+12	0.00	0.000	
C2H5	+H	(+M)	=C2H6	(+M)	5.210E+17	-0.99	6.615	
	LOW/	1.990E+41	-7.08	27.989/				
	TROE/	8.422E-01	1.250E+02	2.219E+03	6.882E+03/			
	H2/2.0/	H2O/6.0/	CH4/2.0/	CO/1.5/	CO2/2.0/	C2H6/3.0/	AR/0.7/	
C2H6	+H	=C2H5	+H2		1.150E+08	1.90	31.527	
C2H6	+CH2	=C2H5	+CH3		2.200E+13	0.00	36.300	
C2H6	+CH	=C2H4	+CH3		1.084E+14	0.00	-1.100	
C2H6	+CH3	=C2H5	+CH4		5.601E+10	0.00	39.408	
	DUPLICATE							
C2H6	+CH3	=C2H5	+CH4		8.432E+14	0.00	93.116	
	DUPLICATE							
C3H3	+C3H3	=C6H6			7.500E+12	0.00	0.000	
C3H3	+C3H3	=C6H5	+H		3.000E+11	0.00	0.000	
C3H3	+CH3	=E-C4H6			5.000E+12	0.00	0.000	
C3H3	+CH3	=EZ-C4H6			5.000E+12	0.00	0.000	
AC3H4	+H	=M-C3H5			4.000E+12	0.00	11.304	
PC3H4		=AC3H4			2.100E+12	0.00	251.208	
AC3H4	+H	=S-C3H5			8.500E+12	0.00	8.374	
PC3H4	+H	=S-C3H5			6.500E+12	0.00	8.374	
AC3H4	+AC3H4	=C2H4	+C4H4		1.000E+15	0.00	200.966	
PC3H4	+H	=C2H2	+CH3		2.000E+13	0.00	10.048	
AC3H4	+H	=C2H2	+CH3		2.000E+13	0.00	10.048	
M-C3H5	+H	=AC3H4	+H2		3.000E+13	0.00	0.000	
M-C3H5	+CH3	=PC3H4	+CH4		3.614E+11	0.00	0.000	
M-C3H5	+M-C3H5	=C3H6	+PC3H4		6.023E+10	0.00	0.000	
C3H6	+CH3	=M-C3H5	+CH4		1.000E+12	0.00	33.494	
C3H6	+H	=C2H4	+CH3		1.700E+13	0.00	14.654	
C3H6		=AC3H4	+H2		4.000E+13	0.00	334.944	
C3H6		=C2H3	+CH3		8.000E+14	0.00	368.438	
C3H6		=C2H2	+CH4		3.500E+12	0.00	293.076	
C3H6	+C2H5	=M-C3H5	+C2H6		1.000E+11	0.00	38.498	
C3H6		=S-C3H5	+H		1.000E+15	0.00	368.438	
N-C3H7		=C3H6	+H		3.000E+13	0.00	154.912	
N-C3H7		=C2H4	+CH3		9.000E+13	0.00	139.002	
I-C3H7		=H	+C3H6		6.300E+13	0.00	154.493	
I-C3H7		=CH3	+C2H4		2.000E+10	0.00	123.469	
I-C3H7	+CH4	=>CH3	+C3H8		1.010E+13	0.00	77.707	
N-C3H7	+CH4	=>CH3	+C3H8		3.120E+12	0.00	68.915	
C3H8	+H	=H2	+N-C3H7		1.300E+14	0.00	40.599	
C3H8	+H	=H2	+I-C3H7		1.000E+14	0.00	34.897	
C3H8	+CH3	=>CH4	+N-C3H7		6.000E+11	0.00	39.800	
C3H8	+CH3	=>CH4	+I-C3H7		2.000E+12	0.00	48.609	
C3H6		=M-C3H5	+H		2.000E+13	0.00	326.000	
C3H6	+H	=M-C3H5	+H2		3.000E+12	0.00	6.300	

CH3	+OH	=CH2O	+H2	5.480E+13	0.00	12.477
CH3	+OH	=CH2OH	+H	9.000E+14	0.00	66.989
CH3	+O2	=CH2O	+OH	3.600E+10	0.00	37.430
CH3	+O2	=CH3O	+O	1.870E+13	0.00	120.580
CH3	+OH	(+M)	=CH3OH (+M)	4.430E+15	-0.79	0.000
LOW/ 1.100E+15 -6.21 5.577/						
TROE/ 2.500E-01 2.100E+02 1.434E+03 0.000E+00/						
H2/1.0/ H2O/6.5/ O2/0.4/ AR/0.35/ N2/0.4/ CO/0.75/ CO2/1.5/ CH4/1.0/						
CH3	+O2	(+M)	=CH3O2 (+M)	7.830E+08	1.20	0.000
LOW/ 1.550E+26 -3.30 0.000/						
TROE/ 3.600E-01 1.000E-30 1.000E+30 1.000E+30/						
H2/1.0/ H2O/6.5/ O2/0.4/ AR/0.35/ N2/0.4/ CO/0.75/ CO2/1.5/ CH4/1.0/						
CH3	+CO	(+M)	=CH3CO (+M)	5.060E+11	0.00	28.768
LOW/ 3.110E+14 0.00 15.876/						
TROE/ 5.000E-01 1.000E-30 1.000E+30 1.000E+30/						
H2/1.0/ H2O/6.5/ O2/0.4/ AR/0.35/ N2/0.4/ CO/0.75/ CO2/1.5/ CH4/1.0/						
CH3	+OH	=CH2(S)	+H2O	2.501E+13	0.00	0.000
CH3	+O	=CO	+H +H2	3.800E+13	0.00	0.000
CH3	+OH	=CH3O	+H	1.300E+14	0.00	64.800
CH3	+HO2	=CH3O	+OH	1.100E+13	0.00	0.000
CH2	+O2	=CO2	+H +H	2.270E+12	0.00	4.187
CH2	+O	=>CO	+H +H	1.228E+14	0.00	2.244
CH2	+O	=CO	+H2	8.191E+13	0.00	2.244
CH2	+O2	=CO	+OH +H	1.806E+12	0.00	0.000
CH2	+O2	=CO2	+H2	1.806E+12	0.00	0.000
CH2(S)	+O2	=CO	+OH +H	3.100E+13	0.00	0.000
CH2	+O	=CHO	+H	8.000E+13	0.00	0.000
CH2	+OH	=CH2O	+H	2.000E+13	0.00	0.000
CH2	+HO2	=CH2O	+OH	2.000E+13	0.00	0.000
CH2(S)	+H2O	=CH2	+H2O	3.000E+13	0.00	0.000
CH2(S)	+CO	=CH2	+CO	9.000E+12	0.00	0.000
CH2(S)	+CO2	=CH2	+CO2	7.000E+12	0.00	0.000
CH2(S)	+O	=CO	+H2	1.500E+13	0.00	0.000
CH2(S)	+O	=CHO	+H	1.500E+13	0.00	0.000
CH2(S)	+OH	=CH2O	+H	3.000E+13	0.00	0.000
CH2(S)	+O2	=CO	+H2O	1.200E+13	0.00	0.000
CH2(S)	+CO2	=CH2O	+CO	1.400E+13	0.00	0.000
CH2(S)	+H2O	(+M)	=CH3OH (+M)	4.820E+17	-1.16	4.794
LOW/ 1.880E+38 -6.36 21.101/						
TROE/ 6.027E-01 2.080E+02 3.922E+03 1.018E+04/						
H2/2.0/ H2O/6.0/ CH4/2.0/ CO/1.5/ CO2/2.0/ C2H6/3.0/						
CH2	+O2	=CO	+H2O	2.200E+22	-3.30	12.000
CH2	+O2	=CH2O	+O	3.300E+21	-3.30	12.000
CH	+O2	=CO2	+H	2.100E+13	0.00	0.000
CH	+O	=CO	+H	4.000E+13	0.00	0.000
CH	+OH	=CHO	+H	3.000E+13	0.00	0.000
CH	+O2	=CHO	+O	1.686E+13	0.00	0.000
CH	+CO	=HCCO		3.790E+00	-2.50	0.000
CH	+CO2	=CHO	+CO	6.384E+07	1.51	-2.993
CH	+H2O	=CH2O	+H	4.577E+16	-1.42	0.000
CH	+H2O	=CH2	+OH	4.577E+16	-1.42	0.000
C	+O2	=CO	+O	6.023E+13	0.00	2.660
CHO	+H	=H2	+CO	2.160E+14	0.00	0.000
CHO	+O	=OH	+CO	3.000E+13	0.00	0.000
CHO	+OH	=H2O	+CO	5.000E+13	0.00	0.000

CHO	+CH3	=CH4	+CO		1.200E+14	0.00	0.000
CHO	+O	=CO2	+H		3.011E+13	0.00	0.000
CHO	+CHO	=CH2O	+CO		3.000E+13	0.00	0.000
CHO	+O2	=CO	+HO2		7.580E+12	0.00	1.717
CHO	+HO2	=CO2	+OH	+H	3.000E+13	0.00	0.000
CHO	+M	=CO	+H	+M	3.975E+13	0.00	65.015
CH2O	+M	=CHO	+H	+M	5.540E+15	0.00	314.010
CH2O	+M	=CO	+H2	+M	2.520E+16	0.00	299.356
CH2O	+O2	=CHO	+HO2		1.230E+06	3.00	217.714
CH2O	+O	=CHO	+OH		3.500E+13	0.00	14.696
CH2O	+OH	=CHO	+H2O		4.500E+13	0.00	5.024
CH2O	+HO2	=CHO	+H2O2		2.048E+04	2.50	42.747
CH2O	+H	=CHO	+H2		1.365E+08	1.47	10.226
CH2O	+CH3	=CHO	+CH4		4.819E+01	3.36	18.041
CH2O	+OH	=HOCH2O			4.500E+15	-1.11	0.000
CH3O	+O2	=CH2O	+HO2		4.040E+10	0.00	8.918
CH3O	+H	=CH2O	+H2		3.794E+13	0.00	2.494
CH3O	+O	=OH	+CH2O		3.764E+12	0.00	0.000
CH3O	+OH	=CH2O	+H2O		1.810E+13	0.00	0.000
CH3O	+CH2O	=CH3OH	+CHO		1.150E+11	0.00	5.196
CH3O	(+M)	=CH2O	+H	(+M)	6.800E+13	0.000	109.490
LOW/ 4.660E+25 -3.00 101.680/							
TROE/ 0.45 1.000E-30 1.000E+30 1.000E+30/							
H2/1.0/ H2O/6.5/ O2/0.4/ AR/0.35/ N2/0.4/ CO/0.75/ CO2/1.5/ CH4/1.0/							
CH3O	+HO2	=CH2O	+H2O2		3.000E+11	0.00	0.000
CH3O	+CO	=CH3	+CO2		1.600E+13	0.00	49.404
CH3O	+CHO	=CH3OH	+CO		9.000E+13	0.00	0.000
CH3O	+CH3O	=CH3OH	+CH2O		6.000E+13	0.00	0.000
CH3O	+H	=CH2(S)	+H2O		1.600E+13	0.00	0.000
H	+CH3O	(+M)	=CH3OH	(+M)	2.430E+12	0.52	0.209
LOW/ 4.660E+41 -7.44 58.950/							
TROE/ 7.000E-01 1.000E+02 9.000E+04 1.000E+04/							
H2/2.0/ H2O/6.0/ CH4/2.0/ CO/1.5/ CO2/2.0/ C2H6/3.0/							
CH2OH	+M	=CH2O	+H	+M	4.400E+15	0.00	125.604
CH2OH	+H	=CH2O	+H2		2.440E+13	0.00	0.000
CH2OH	+O2	=CH2O	+HO2		2.890E+16	-1.50	0.000
DUPLICATE							
CH2OH	+O2	=CH2O	+HO2		7.230E+13	0.00	15.629
DUPLICATE							
CH2OH	+O	=CH2O	+OH		4.200E+13	0.00	0.000
CH2OH	+OH	=CH2O	+H2O		2.400E+13	0.00	0.000
CH2OH	+HO2	=CH2O	+H2O2		1.200E+13	0.00	0.000
CH2OH	+CHO	=CH3OH	+CO		1.000E+13	0.00	0.000
CH2OH	+CHO	=CH2O	+CH2O		1.500E+13	0.00	0.000
CH2OH	+CH2OH	=CH3OH	+CH2O		3.000E+12	0.00	0.000
CH2OH	+CH3O	=CH3OH	+CH2O		2.400E+13	0.00	0.000
H	+CH2OH	(+M)	=CH3OH	(+M)	1.055E+12	0.50	0.360
LOW/ 4.360E+31 -4.65 21.269/							
TROE/ 6.000E-01 1.000E+02 9.000E+04 1.000E+04/							
H2/2.0/ H2O/6.0/ CH4/2.0/ CO/1.5/ CO2/2.0/ C2H6/3.0/							
CH3O2	+HO2	=CH3O2H	+O2		2.276E+11	0.00	-6.234
CH3O2	+CH3O2	=>CH2O	+CH3OH	+O2	3.426E+10	0.00	-3.242
CH3O2	+CH3O2	=>CH3O	+CH3O	+O2	2.288E+10	0.00	-3.242
CH3O2	+H2O2	=CH3O2H	+HO2		2.400E+12	0.00	41.797
CH3O2	+CH2O	=CH3O2H	+CHO		1.300E+11	0.00	37.681

CH3O2	+CH4	=CH3O2H	+CH3		1.810E+11	0.00	77.791	!
CH3O2	+CH3OH	=CH3O2H	+CH2OH		1.810E+11	0.00	57.694	
CH3O2	+CH3	=CH3O	+CH3O		1.500E+13	0.00	-4.999	
CH3OH	+O	=CH2OH	+OH		1.975E+13	0.00	22.198	
CH3OH	+OH	=CH2OH	+H2O		5.273E+06	1.92	-1.197	
CH3OH	+OH	=CH3O	+H2O		9.300E+05	1.92	-1.197	
CH3OH	+HO2	=CH2OH	+H2O2		6.200E+12	0.00	81.098	
CH3OH	+H	=CH2OH	+H2		3.070E+05	2.55	22.776	
CH3OH	+H	=CH3O	+H2		1.990E+05	2.56	43.124	
CH3OH	+CH3	=CH2OH	+CH4		3.190E+01	3.17	30.024	
CH3OH	+CH3	=CH3O	+CH4		1.450E+01	3.10	29.035	
CH3O2H		=CH3O	+OH		6.000E+14	0.00	177.060	
CH3O2H	+O	=OH	+CH3O2		2.469E+13	0.00	19.950	
CH3O2H	+OH	=H2O	+CH3O2		1.084E+12	0.00	-1.829	
C2H	+O2	=CO	+CO	+H	1.800E+13	0.00	0.000	
C2H	+OH	=H	+HCCO		2.000E+13	0.00	0.000	
C2H	+O	=CO	+CH		5.962E+13	0.00	0.000	
C2H	+O2	=CHO	+CO		1.000E+15	-0.35	0.000	
C2H	+O2	=CO2	+CH		8.150E+12	-0.35	0.000	
C2H	+O2	=HCCO	+O		8.150E+12	-0.35	0.000	
HCCO	+H	=CH2	+CO		1.500E+14	0.00	0.000	
HCCO	+O	=CO	+CO	+H	9.600E+13	0.00	0.000	
HCCO	+OH	=CO	+CO	+H2	1.000E+14	0.00	0.000	
HCCO	+O2	=CO	+CO	+OH	4.200E+10	0.00	3.559	
HCCO	+CH2	=C2H3	+CO		3.000E+13	0.00	0.000	
HCCO	+CH3	=C2H4	+CO		2.000E+12	0.00	0.000	
HCCO	+H	=CH2 (S)	+CO		1.000E+14	0.00	0.000	
HCCO	+OH	=CHO	+H	+CO	1.000E+13	0.00	0.000	
HCCO	+HCCO	=C2H2	+CO	+CO	1.000E+13	0.00	0.000	
HCCO	+O2	=H	+CO	+CO2	6.000E+12	0.00	3.600	
HCCO	+OH	=C2O	+H2O		9.000E+13	0.00	0.000	
C2H2	+O2	=CHO	+CHO		1.000E+12	0.00	117.230	
C2H2	+O	=CH2	+CO		2.080E+14	0.00	41.449	
C2H2	+O	=HCCO	+H		5.200E+14	0.00	44.799	
C2H2	+OH	=C2H	+H2O		1.440E+04	2.70	50.242	
C2H2	+OH	=CH2CO	+H		3.200E+11	0.00	0.837	
C2H2	+O2	=HCCO	+OH		5.000E+07	1.50	125.981	
C2H2	+O	=C2H	+OH		4.600E+19	-1.41	121.208	
C2H2	+OH	=CH3	+CO		4.830E-04	4.00	-8.374	
C2H2	+HO2	=CH2CO	+OH		6.030E+09	0.00	33.260	
C2H2	+HCCO	=C3H3	+CO		1.000E+11	0.00	12.500	
CH2CO	+M	=CO	+CH2	+M	3.960E+15	0.00	248.277	
CH2CO	+H	=HCCO	+H2		1.800E+14	0.00	36.006	
CH2CO	+H	=CH3	+CO		1.110E+07	2.00	8.374	
CH2CO	+O	=CH2	+CO2		1.000E+13	0.00	0.000	
CH2CO	+O	=CH2O	+CO		2.280E+12	0.00	5.652	
CH2CO	+OH	=CH2O	+CHO		5.000E+12	0.00	0.000	
CH2CO	+OH	=CH2OH	+CO		5.000E+12	0.00	0.000	
CH2CO	+CH3	=C2H5	+CO		9.000E+10	0.00	0.000	
CH2CO	+CH3	=HCCO	+CH4		7.500E+12	0.00	54.428	
CH2CO	+O	=CHO	+H	+CO	1.806E+11	0.00	5.652	
CH2CO	+O	=CHO	+CHO		1.806E+11	0.00	5.652	
CH2CO	+OH	=CH3	+CO2		6.239E+11	0.00	4.237	

CH2CO	+O	=HCCO	+OH	1.000E+13	0.00	33.494	
CH2CO	+OH	=HCCO	+H2O	1.000E+13	0.00	8.374	
C2H3	+O	=CH2CO	+H	9.600E+13	0.00	0.000	
C2H3	+OH	=C2H2	+H2O	3.000E+13	0.00	0.000	
C2H3	+O2	=C2H2	+HO2	6.600E+21	-3.30	22.651	
C2H3	+O2	=CH2O	+CHO	4.000E+21	-3.00	10.048	
C2H3	+O2	=CH2CHO	+O	9.600E+13	0.00	5.401	
C2H3	+O	=C2H2	+OH	3.011E+13	0.00	0.000	
C2H3	+O	=CH3	+CO	3.011E+13	0.00	0.000	
C2H3	+O	=CHO	+CH2	3.011E+13	0.00	0.000	
C2H3	+H2O2	=C2H4	+HO2	1.210E+10	0.00	-2.495	
C2H3	+CHO	=C2H4	+CO	2.500E+09	0.00	0.000	
CH2CHO		=CH2CO	+H	1.050E+37	-7.20	185.559	
CH2CHO	+H	=CH2CO	+H2	2.000E+13	0.00	0.000	
CH2CHO	+H	=CH3	+CHO	5.000E+13	0.00	0.000	
CH2CHO	+O	=CH2O	+CHO	1.000E+14	0.00	0.000	
CH2CHO	+OH	=CH2CO	+H2O	3.000E+13	0.00	0.000	
CH2CHO	+O2	=CH2O	+CO	+OH	3.000E+10	0.00	0.000
CH2CHO	+CH3	=C2H5	+CO	+H	4.900E+14	-0.50	0.000
CH2CHO	+HO2	=CH2O	+CHO	+OH	7.000E+12	0.00	0.000
CH2CHO	+HO2	=CH3CHO	+O2	3.000E+12	0.00	0.000	
CH2CHO		=CH3	+CO	1.170E+43	-9.83	183.198	
C2H4	+O	=CH3	+CHO	1.320E+07	1.90	2.512	
C2H4	+O	=CH2CHO	+H	6.800E+11	0.00	2.931	
C2H4	+O	=CH2O	+CH2	1.800E+13	0.00	16.747	
C2H4	+OH	=C2H3	+H2O	2.040E+13	0.00	24.870	
C2H4	+HO2	=CH3CHO	+OH	2.230E+12	0.00	72.013	
C2H4	+O	=CH2CO	+H2	6.770E+05	1.88	0.764	
C2H4	+O	=OH	+C2H3	1.510E+07	1.91	15.659	
C2H4	+O2	=C2H3	+HO2	4.215E+13	0.00	241.160	
C2H4	+OH	=CH2CH2OH		1.000E+11	0.00	-9.986	
CH3CHO	+H	=CH3CO	+H2	2.047E+09	1.16	10.057	
CH3CHO	+H	=CH2CHO	+H2	5.750E+07	1.90	31.527	
CH3CHO	+O	=CH3CO	+OH	5.258E+12	0.00	7.599	
CH3CHO	+O	=CH2CHO	+OH	5.842E+11	0.00	7.599	
CH3CHO	+OH	=CH3CO	+H2O	2.688E+08	1.35	-6.582	
CH3CHO	+OH	=CH2CHO	+H2O	2.023E+07	1.35	-6.582	
CH3CHO	+HO2	=CH3CO	+H2O2	4.095E+04	2.50	42.689	
CH3CHO	+O2	=CH3CO	+HO2	1.204E+05	2.50	157.131	
CH3CHO	+CH2	=CH3CO	+CH3	2.500E+12	0.00	15.897	
CH3CHO	+CH3	=CH3CO	+CH4	3.493E-10	6.21	6.816	
CH3CHO	+CH3	=CH2CHO	+CH4	2.801E+10	0.00	39.408	
DUPLICATE							
CH3CHO	+CH3	=CH2CHO	+CH4	4.216E+14	0.00	93.116	
DUPLICATE							
CH3CHO (+M)		=CH3	+CHO (+M)	2.100E+16	0.00	342.020	
LOW/ 7.830E+17 0.00 346.206/							
TROE/ 5.000E-01 1.000E-30 1.000E+30 1.000E+30/							
H2/1.0/ H2O/6.5/ O2/0.4/ AR/0.35/ N2/0.4/ CO/0.75/ CO2/1.5/ CH4/1.0/							
CH3CHO	+HO2	=CH2CHO	+H2O2	2.320E+11	0.40	62.233	
C2H5	+O2	=C2H4	+HO2	5.460E+11	0.00	16.245	
C2H5	+O	=CH3CHO	+H	5.320E+13	0.00	0.000	
C2H5	+O	=CH2O	+CH3	3.975E+13	0.00	0.000	

C2H5	+CHO	=C2H6	+CO		1.200E+14	0.00	0.000
C2H5	+HO2	=CH3CH2O	+OH		4.000E+13	0.00	0.000
C2H5	+O	=C2H4	+OH		2.500E+13	0.00	0.000
C2H6	+O	=C2H5	+OH		3.970E+14	0.00	41.868
C2H6	+HO2	=C2H5	+H2O2		1.102E+05	2.50	70.502
C2H6	+O2	=C2H5	+HO2		7.287E+05	2.50	205.685
C2H6	+OH	=C2H5	+H2O		9.154E+06	2.00	4.157
C3H2	+O2	=CHO	+HCCO		1.000E+13	0.00	0.000
C3H2	+O	=C2H2	+CO		6.800E+13	0.00	0.000
C3H2	+OH	=CHO	+C2H2		6.800E+13	0.00	0.000
C3H2	+O2	=HCCO	+CO	+H	5.000E+13	0.00	0.000
C3H2	+HCCO	=N-C4H3	+CO		1.000E+13	0.00	0.000
C3H3	+OH	=C3H2	+H2O		2.000E+13	0.00	0.000
C3H3	+O	=>CO	+C2H3		3.800E+13	0.00	0.000
C3H3	+O2	=>HCCO	+CH2O		6.000E+12	0.00	0.000
C3H3	+O	=CH2O	+C2H		2.000E+13	0.00	0.000
C3H3	+OH	=C2H3	+CHO		3.000E+12	0.00	0.000
C3H3	+HO2	=AC3H4	+O2		1.000E+12	0.00	0.000
C3H3	+HO2	=PC3H4	+O2		1.000E+12	0.00	0.000
C3H3	+CHO	=AC3H4	+CO		3.000E+13	0.00	0.000
C3H3	+CHO	=PC3H4	+CO		3.000E+13	0.00	0.000
PC3H4	+O	=CH2O	+C2H2		1.000E+12	0.00	0.000
PC3H4	+O	=CHO	+C2H3		1.000E+12	0.00	0.000
PC3H4	+OH	=CH2O	+C2H3		1.000E+12	0.00	0.000
PC3H4	+OH	=CHO	+C2H4		1.000E+12	0.00	0.000
PC3H4	+OH	=C3H3	+H2O		3.000E+12	0.00	0.000
AC3H4	+OH	=C3H3	+H2O		6.000E+12	0.00	0.000
AC3H4	+O	=C2H2	+CH2O		1.000E+12	0.00	0.000
AC3H4	+O	=C2H3	+CHO		1.000E+12	0.00	0.000
AC3H4	+OH	=C2H3	+CH2O		1.000E+12	0.00	0.000
AC3H4	+OH	=C2H4	+CHO		1.000E+12	0.00	0.000
M-C3H5	+O2	=AC3H4	+HO2		1.023E+12	0.00	94.789
M-C3H5	+OH	=AC3H4	+H2O		6.023E+12	0.00	0.000
C3H6	+O2	=M-C3H5	+HO2		1.900E+12	0.00	163.788
C3H6	+O	=C2H4	+CH2O		5.900E+13	0.00	20.997
C3H6	+O	=C2H5	+CHO		3.600E+12	0.00	0.000
C3H6	+O	=CH3	+CH3CO		5.000E+12	0.00	2.500
C3H6	+OH	=C2H5	+CH2O		7.900E+12	0.00	0.000
C3H6	+OH	=CH3	+CH3CHO		5.100E+12	0.00	0.000
C3H6	+OH	=M-C3H5	+H2O		4.000E+12	0.00	0.000
N-C3H7	+O2	=C3H6	+HO2		1.000E+12	0.00	20.896
I-C3H7	+O2	=C3H6	+HO2		1.988E+10	0.00	-10.722
N-C3H7	+H2O2	=>C3H8	+HO2		2.330E+12	0.00	41.098
I-C3H7	+H2O2	=>C3H8	+HO2		4.160E+11	0.00	31.100
N-C3H7	+HO2	=>C3H8	+O2		2.080E+12	0.00	0.000
I-C3H7	+HO2	=>C3H8	+O2		2.080E+12	0.00	0.000
N-C3H7	+CH3OH	=>C3H8	+CH3O		1.220E+10	0.00	38.498
I-C3H7	+CH3OH	=>C3H8	+CH3O		1.220E+10	0.00	38.498
C3H8	+O	=N-C3H7	+OH		3.000E+13	0.00	24.099
C3H8	+O	=I-C3H7	+OH		2.600E+13	0.00	18.698
C3H8	+OH	=N-C3H7	+H2O		3.700E+12	0.00	6.900
C3H8	+OH	=I-C3H7	+H2O		2.800E+12	0.00	3.600
C3H8	+HO2	=>N-C3H7	+H2O2		1.140E+13	0.00	81.182

C3H8	+HO2	=>I-C3H7	+H2O2	3.400E+12	0.00	71.217	
C3H8	+O2	=>N-C3H7	+HO2	2.520E+13	0.00	205.195	
C3H8	+O2	=>I-C3H7	+HO2	2.000E+13	0.00	199.292	
C3H8	+CH3O	=>N-C3H7	+CH3OH	3.000E+11	0.00	29.299	
C3H8	+CH3O	=>I-C3H7	+CH3OH	3.000E+11	0.00	29.299	
C4H	+O	=C2H	+C2O	5.00E+13	0.00	0.000	
C4H	+O2	=HCCO	+C2O	5.00E+13	0.00	6.300	
C4H2	+O	=C3H2	+CO	7.890E+12	0.00	5.640	
C4H2	+OH	=C3H2	+CHO	6.680E+12	0.00	-1.710	
C4H2	+OH	=C4H	+H2O	3.300E+12	0.00	-1.700	
N-C4H3	+OH	=C4H2	+H2O	2.500E+12	0.00	0.000	
I-C4H3	+OH	=C4H2	+H2O	5.000E+12	0.00	0.000	
I-C4H3	+O2	=HCCO	+CH2CO	7.900E+16	-1.80	0.000	
C4H4	+OH	=N-C4H3	+H2O	3.100E+06	2.00	14.300	
C4H4	+OH	=I-C4H3	+H2O	1.550E+06	2.00	1.800	
C4H4	+O	=PC3H4	+CO	3.000E+13	0.00	6.480	
Z-C4H5	+OH	=C4H4	+H2O	2.500E+12	0.00	0.000	
E-C4H5	+OH	=C4H4	+H2O	5.000E+12	0.00	0.000	
Z-C4H5	+O2	=>C2H4	+CO +CHO	4.160E+10	0.00	10.500	
E-C4H5	+O2	=CH2CO	+CH2CHO	7.860E+16	-1.80	0.000	
Z-C4H6	+OH	=Z-C4H5	+H2O	6.200E+06	2.00	14.300	
Z-C4H6	+OH	=E-C4H5	+H2O	3.100E+06	2.00	1.800	
ED-C4H6	+O	=C2H4	+CH2CO	1.000E+12	0.00	0.000	
Z-C4H6	+O	=CH2O	+PC3H4	1.000E+12	0.00	0.000	
ED-C4H6	+OH	=C2H5	+CH2CO	1.000E+12	0.00	0.000	
ED-C4H6	+OH	=CH2O	+M-C3H5	2.000E+12	0.00	0.000	
ED-C4H6	+OH	=C2H3	+CH3CHO	5.000E+12	0.00	0.000	
C2O	+H	=CH	+CO	5.000E+13	0.00	0.000	
C2O	+O	=CO	+CO	5.000E+13	0.00	0.000	
C2O	+OH	=CO	+CO +H	2.000E+13	0.00	0.000	
C2O	+O2	=CO	+CO +O	2.000E+13	0.00	0.000	
CH3CO	+H	=CH2CO	+H2	2.000E+13	0.00	0.000	
CH3CO	+O	=CH2O	+CHO	9.600E+06	1.83	9.200	
CH3CO	+O	=CH2CO	+OH	1.000E+13	0.00	0.000	
CH3CO	+OH	=CH2CO	+H2O	5.000E+12	0.00	0.000	
O2	+H	=OH	+O	7.800E+13	0.00	62.174	
H2	+O	=OH	+H	4.064E+04	2.70	26.335	
H2O	+H	=OH	+H2	9.390E+08	1.50	76.953	
O2	+M	=O	+O +M	1.200E+14	0.00	451.295	
O	+H2O	=OH	+OH	2.970E+06	2.02	56.103	
O	+H	+M	=OH +M	4.714E+18	-1.00	0.000	
H2/1.0/	H2O/6.5/	O2/0.4/	AR/0.35/	N2/0.4/	CO/0.75/	CO2/1.5/	CH4/0.66/
H	+OH	+M	=H2O +M	3.500E+22	-2.00	0.000	
H2/ 0.73/	H2O/ 3.65/	CH4/ 2.00/	C2H6/ 3.00/	AR/ 0.38/			
H	+O2	(+M)	=HO2 (+M)	4.650E+12	0.44	0.000	
LOW/	2.6055E+19	-1.230	0.0/				
TROE/	6.700E-01	1.000E-30	1.000E+30	1.000E+30/			
H2/1.30/	CO/1.90/	CO2/3.80/	HE/0.00/	H2O/10.00/	AR/0.00/	CH4/2.00/	C2H6/3.00/
H	+O2	(+AR)	=HO2 (+AR)	4.650E+12	0.44	0.000	
LOW/	6.810E+018	-1.200	0.0/				
TROE/	7.000E-01	1.000E-30	1.000E+30	1.000E+30/			
H	+O2	(+HE)	=HO2 (+HE)	4.650E+12	0.44	0.000	
LOW/	9.192E+18	-1.20	0.000/				
TROE/	5.900E-01	1.000E-30	1.000E+30	1.000E+30/			

CH3OCH3 +OH	=CH3OCH2 +H2O	6.710E+06	2.00	-2.637	!
CH3OCH3 +HO2	=CH3OCH2 +H2O2	3.170E-03	4.64	44.164	
CH3OCH3 +CH3O2	=CH3OCH2 +CH3O2H	7.925E-04	4.64	44.164	
CH3OCH2 +CH3O	=CH3OCH3 +CH2O	2.410E+13	0.00	0.000	
CH3OCH2 +CH2O	=CH3OCH3 +CHO	5.490E+03	2.80	24.543	
CH3OCH2 +HO2	=CH3OCH2O+OH	9.000E+12	0.00	0.000	
CH3OCH2	=CH2O +CH3	8.000E+12	0.00	106.763	
CH3OCH2 +O2	=SSP_0002	2.750E+24	-3.87	17.961	
CH3 +OCHO	=CH3OCHO	1.000E+13	0.00	0.000	
CH3OCHO +O2	=CH3OCO +HO2	1.000E+13	0.00	208.084	
CH3OCHO +OH	=CH3OCO +H2O	2.340E+07	1.61	-0.147	
CH3OCHO +HO2	=CH3OCO +H2O2	1.220E+12	0.00	71.176	
CH3OCHO +O	=CH3OCO +OH	2.350E+05	2.50	9.337	
CH3OCHO +H	=CH3OCO +H2	4.550E+06	2.00	20.934	
CH3OCHO +CH3	=CH3OCO +CH4	7.550E-01	3.46	22.948	
CH3OCHO +CH3O	=CH3OCO +CH3OH	5.480E+11	0.00	20.934	
CH3OCH2O	=CH3OCHO +H	1.745E+16	-0.66	49.069	
CH3OCH2O	=CH3O +CH2O	9.722E+15	-1.10	86.416	
CH3OCH2O+O2	=CH3OCHO +HO2	5.000E+10	0.00	2.093	
CH3OCO	=CH3O +CO	7.451E+12	-1.76	71.804	
CH3OCO	=CH3 +CO2	1.514E+12	-1.78	57.862	
H +CO2	=OCHO	7.500E+13	0.00	121.417	
OCHO +M	=H +CO2 +M	2.443E+15	-0.50	110.950	
SSP_0002+CH2O	=SSP_0004+CHO	1.000E+12	0.00	48.860	
SSP_0002+SSP_0002=O2	+CH3OCH2O+CH3OCH2O	1.597E+23	-4.50	0.000	
CH3OCH2O+OH	=SSP_0004	2.000E+13	0.00	0.000	
OCH2OCHO	=HOCH2OCO	1.000E+11	0.00	58.615	
HOCH2OCO	=HOCH2O +CO	2.177E+16	-2.69	72.013	
HOCH2OCO	=CH2OH +CO2	5.311E+15	-2.61	87.127	
HOCH2O	=HCOOH +H	1.000E+14	0.00	62.383	
SSP_0002	=SSP_0003	3.000E+10	0.00	90.016	
SSP_0003	=OH +CH2O +CH2O	6.000E+12	0.00	86.918	
SSP_0003+O2	=SSP_0006	3.500E+11	0.00	0.000	
SSP_0006	=SSP_0005+OH	4.000E+10	0.00	77.791	
CH2O +OCHO	=OCH2OCHO	1.250E+11	0.00	49.823	
SSP_0002+CH3CHO	=SSP_0004+CH3CO	2.800E+12	0.00	56.940	
SSP_0005	=OCH2OCHO+OH	5.000E+16	0.00	180.032	
HCOOH +M	=CO +H2O +M	2.300E+13	0.00	209.340	
HCOOH +M	=CO2 +H2 +M	1.500E+16	0.00	238.648	
HCOOH	=CHO +OH	4.593E+18	-0.46	453.430	
HCOOH +OH	=H2O +CO2 +H	2.620E+06	2.06	3.835	
HCOOH +OH	=H2O +CO +OH	1.850E+07	1.51	-4.028	
HCOOH +H	=H2 +CO2 +H	4.240E+06	2.10	20.381	
HCOOH +H	=H2 +CO +OH	6.030E+13	-0.35	12.510	
HCOOH +CH3	=CH4 +CO +OH	3.900E-07	5.80	9.211	
HCOOH +HO2	=H2O2 +CO +OH	1.000E+12	0.00	49.907	
HCOOH +O	=CO +OH +OH	1.770E+18	-1.90	12.456	
CH3CHO +OH	=CH3 +HCOOH	3.000E+15	-1.08	0.000	
CH3OCH3 +OCHO	=CH3OCH2 +HCOOH	1.000E+13	0.00	74.064	
CH2O +OCHO	=CHO +HCOOH	5.600E+12	0.00	56.940	
OCHO +HO2	=HCOOH +O2	3.500E+10	0.00	-13.712	
OCHO +H2O2	=HCOOH +HO2	2.400E+12	0.00	41.868	
OCHO +OH	=HO2CHO	2.000E+13	0.00	0.000	

Literaturverzeichnis

- [1] G. Chicco, P. Mancarella, *Distributed multi-generation: A comprehensive view*. Renewable and sustainable energy reviews 13 (3), 2009, 535-551.
- [2] C. Rubio-Maya et al., *Design optimization of a polygeneration plant fuelled by natural gas and renewable energy sources*. Applied Energy 88 (2), 2011, 449-457.
- [3] J. Hernández-Santoyo, A. Sánchez-Cifuentes, *Trigeneration: an alternative for energy savings*. Applied Energy 76 (1-3), 2003, 219-227.
- [4] N. Fumo, P.J. Mago, L.M. Chamra, *Analysis of cooling, heating, and power systems based on site energy consumption*. Applied Energy 86 (6), 2009, 928-932.
- [5] U. Desideri, S. Proietti, P. Sdringola, *Solar-powered cooling systems: Technical and economic analysis on industrial refrigeration and air-conditioning applications*. Applied Energy 86 (9), 2009, 1376-1386.
- [6] L.M. Serra et al., *Polygeneration and efficient use of natural resources*. Energy 34 (5), 2009, 575-586.
- [7] K. Jana et al., *Polygeneration as a future sustainable energy solution—A comprehensive review*. Applied energy 202, 2017, 88-111.
- [8] S. Murugan, B. Horák, *Tri and polygeneration systems—A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 60, 2016, 1032-1051.
- [9] B. Atakan, *Gas turbines for polygeneration? A thermodynamic investigation of a fuel rich gas turbine cycle*. International Journal of Thermodynamics 14 (4), 2011, 185-192.
- [10] H. Gossler, O. Deutschmann, *Numerical optimization and reaction flow analysis of syngas production via partial oxidation of natural gas in internal combustion engines*. International Journal of Hydrogen Energy 40 (34), 2015, 11046-11058.
- [11] R. Hegner, B. Atakan, *A polygeneration process concept for HCCI-engines—Modeling product gas purification and exergy losses*. International Journal of Hydrogen Energy 42 (2), 2017, 1287-1297.
- [12] C. Chevalier et al. *Hydrocarbon ignition: automatic generation of reaction mechanisms and applications to modeling of engine knock*. In: Symposium (International) on Combustion 24, 1992, Sydney, Australia, 93-101.
- [13] A. Miyoshi, *Development of an Auto-generation System for Detailed Kinetic Model of Combustion*. Transactions-society of Automotive Engineers of Japan 36 (5), 2005, 35.

- [14] L. Cai, H. Pitsch, *Optimized chemical mechanism for combustion of gasoline surrogate fuels*. Combustion and flame 162 (5), 2015, 1623-1637.
- [15] F.L. Dryer, *Chemical kinetic and combustion characteristics of transportation fuels*. Proceedings of the Combustion Institute 35 (1), 2015, 117-144.
- [16] F. Battin-Leclerc, *Detailed chemical kinetic models for the low-temperature combustion of hydrocarbons with application to gasoline and diesel fuel surrogates*. Progress in Energy and Combustion Science 34 (4), 2008, 440-498.
- [17] C.K. Westbrook et al., *Detailed chemical kinetic reaction mechanisms for soy and rapeseed biodiesel fuels*. Combustion and Flame 158 (4), 2011, 742-755.
- [18] T. Zeuch et al., *A comprehensive skeletal mechanism for the oxidation of n-heptane generated by chemistry-guided reduction*. Combustion and Flame 155 (4), 2008, 651-674.
- [19] T. Turányi, A.S. Tomlin, *Analysis of Kinetic Reaction Mechanisms*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2014.
- [20] E.P. Dougherty, H. Rabitz, *Computational kinetics and sensitivity analysis of hydrogen-oxygen combustion*. The Journal of chemical physics 72 (12), 1980, 6571-6586.
- [21] T. Løvås, *Automatic generation of skeletal mechanisms for ignition combustion based on level of importance analysis*. Combustion and Flame 156 (7), 2009, 1348-1358.
- [22] J. Prager et al., *Skeletal mechanism generation with CSP and validation for premixed n-heptane flames*. Proceedings of the Combustion Institute 32 (1), 2009, 509-517.
- [23] U. Maas, S.B. Pope. *Implementation of simplified chemical kinetics based on intrinsic low-dimensional manifolds*. In: Symposium (International) on Combustion 24, 1992, Sydney, Australia, 103-112.
- [24] T. Lu, C.K. Law, *A directed relation graph method for mechanism reduction*. Proceedings of the Combustion Institute 30 (1), 2005, 1333-1341.
- [25] P. Dagaut, J.-C. Boettner, M. Cathonnet, *Methane Oxidation: Experimental and Kinetic Modeling Study*. Combustion Science and Technology 77 (1-3), 1991, 127-148.
- [26] K.J. Hughes et al., *Development and testing of a comprehensive chemical mechanism for the oxidation of methane*. International Journal of Chemical Kinetics 33 (9), 2001, 513-538.
- [27] E.L. Petersen, D.F. Davidson, R.K. Hanson, *Kinetics modeling of shock-induced ignition in low-dilution CH₄/O₂ mixtures at high pressures and intermediate temperatures*. Combustion and Flame 117 (1), 1999, 272-290.
- [28] F. Larkins, A.Z. Khan, *Pyrolysis of Methane to Higher Hydrocarbons: A Thermodynamic Study*. Australian Journal of Chemistry 42, 1989, 1655-1670.
- [29] O. Olsvik, O.A. Rokstad, A. Holmen, *Pyrolysis of methane in the presence of hydrogen*. Chemical Engineering & Technology 18 (5), 1995, 349-358.

- [30] C.L. Rasmussen et al., *Experimental measurements and kinetic modeling of CO/H₂/O₂/NO_x conversion at high pressure*. International Journal of Chemical Kinetics 40 (8), 2008, 454-480.
- [31] J. Warnatz, U. Maas, R.W. Dibble, *Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation*. Springer, Berlin Heidelberg, 2006.
- [32] S.R. Turns, *An Introduction to Combustion: Concepts and Applications*. McGraw Hill, Boston, 2000.
- [33] R.K. Homman, *Reaktionskinetik*. Steinkopff, Darmstadt 1975.
- [34] P.W. Atkins, J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, ed. 9th. Oxford University Press, Oxford, 2009.
- [35] P. Sykes, *Reaktionsaufklärung: Methoden und Kriterien der organischen Reaktionsmechanistik*. Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1973.
- [36] I. Glassmann, R.A. Yetter, *Combustion*. Academic Press, New York, 2008.
- [37] K.J. Laidler, *Theories of chemical reaction rates*. MacGraw-Hill, New York, 1969.
- [38] A. Kéromnès et al., *An experimental and detailed chemical kinetic modeling study*. Combustion and Flame 160, 2013, 995–1011.
- [39] F.A. Lindemann, *Trans. Faraday Soc.* 17, 1922, 598.
- [40] M.J. Pilling, P.W. Seakins, *Reaction Kinetics*. Oxford University Press, Oxford, 1995.
- [41] R.G. Gilbert, K. Luther, J. Troe, *Theory of thermal unimolecular reactions in the fall-off range. II. Weak collision rate constants*. Berichte Bunsenges. Phys. Chem. 87, 1983, 169-177.
- [42] J. Troe, *The thermal dissociation/recombination reaction of hydrogen peroxide H₂O₂(+M) ⇌ 2OH(+M) III.: Analysis and representation of the temperature and pressure dependence over wide ranges*. Combustion and Flame 158 (4), 2011, 594-601.
- [43] M.L. Tobe, *Reaktionsmechanismen der Anorganischen Chemie*. Verlag Chemie, Weinheim, 1976.
- [44] F. Battin-Leclerc, J.M. Simmie, E. Bluroc, *Cleaner combustion*. Springer, London, 2013.
- [45] J.N. Bradley, *Flame and combustion phenomena*. Methuen, London, 1969.
- [46] F.S. Daiton, *Chain Reaction: An Introduction*. Methuen, London, 1956.
- [47] F. Joos, *Technische Verbrennung: Verbrennungstechnik, Verbrennungsmodellierung, Emissionen*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2006.
- [48] G.P. Smith et al., *GRI 3.0 Mechanism*. Gas Research Institute, In: http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/, 1999. Zugriff am 06.11.2019
- [49] L.G. Arnaut, S.J. Formosinho, H. Burrows, *Chemical kinetics: from molecular structure to chemical reactivity*. Elsevier, Amsterdam, Oxford, 2006.

- [50] N.N. Semenov, *Chemical kinetics and chain reactions*. Clarendon Press, Oxford, 1935.
- [51] N.N. Semenov, *Die Oxydation des Phosphordampfes bei niedrigen Drucken*. Zeitschrift für Physik 46 (1), 1927, 109-131.
- [52] M.J. Pilling, *Low-temperature combustion and autoignition*. Vol. 35. Elsevier, Amsterdam, 1997.
- [53] C.K. Westbrook, W.J. Pitz, L.W. R., *The autoignition chemistry of paraffinic and pro-knock and anti-knock*. Society of Automotive Engineers publication SAE912314, 1991.
- [54] J. Griffiths, C. Mohamed, *Experimental and numerical studies of oxidation chemistry and spontaneous ignition phenomena*. Comprehensive Chemical Kinetics, 35, 1997, 545-660.
- [55] C.K. Westbrook et al., *Computational combustion*. Proceedings of the Combustion Institute 30 (1), 2005, 125-157.
- [56] J. Warnatz. *The structure of laminar alkane-, alkene-, and acetylene flames*. In: Symposium (International) on Combustion 18, 1981, Waterloo, Canada, 369-384.
- [57] C.K. Westbrook, F.L. Dryer, *Prediction of laminar flame properties of methanol-air mixtures*. Combustion and flame 37, 1980, 171-192.
- [58] R.T. Pollard, *Hydrocarbons in comprehensive chemical kinetics*. Gas-Phase Combustion 17, 1977, 249-368.
- [59] Z. Zhao et al., *Thermal decomposition reaction and a comprehensive kinetic model of dimethyl ether*. International Journal of Chemical Kinetics 40 (1), 2008, 1-18.
- [60] U. Nowak, J. Warnatz, *Sensitivity analysis in aliphatic hydrocarbon combustion*. Dynamics of Reactive Systems 1 (Part I), 1988, 87.
- [61] H. Rabitz, M. Kramer, D. Dacol, *Sensitivity analysis in chemical kinetics*. Annual review of physical chemistry 34 (1), 1983, 419-461.
- [62] T. Turányi, *Sensitivity analysis of complex kinetic systems. Tools and applications*. Journal of mathematical chemistry 5 (3), 1990, 203-248.
- [63] M. Kramer, R. Kee, H. Rabitz, *CHEMSEN: A computer code for sensitivity analysis of elementary chemical reaction models*. Report No. SAND-82-8230. Sandia National Labs., Livermore, CA (USA); Princeton Univ., NJ (USA), 1982.
- [64] A. Lutz, R. Kee, J. Miller, *A FORTRAN Program to Predict Homogeneous Gas-Phase Chemical Kinetics Including Sensitivity Analysis*. Sandia Report SAND87-8248, Sandia National Laboratories. 1987, Livermore CA Technical Report.
- [65] Z. Qin et al., *Combustion chemistry of propane: a case study of detailed reaction mechanism optimization*. Proceedings of the Combustion Institute 28 (2), 2000, 1663-1669.
- [66] R. Kee et al., *CHEMKIN Release 4.0*, Reaction Design. Inc., San Diego, CA, 2004.

- [67] T. Echehki, E. Mastorakos, *Turbulent combustion modeling: Advances, new trends and perspectives*. Vol. 95. Springer Science & Business Media, Heidelberg, London, New York, 2010.
- [68] M. Bodenstein, *Eine theorie der photochemischen reaktionsgeschwindigkeiten*. Zeitschrift für physikalische Chemie 85 (1), 1913, 329-397.
- [69] J. Bowen, A. Acrivos, A. Oppenheim, *Singular perturbation refinement to quasi-steady state approximation in chemical kinetics*. Chemical Engineering Science 18 (3), 1963, 177-188.
- [70] P. Constantin et al., *Integral Manifolds and Inertial Manifolds for Dissipative Partial Differential Equations*, . Springer-Verlag, New York, 1989.
- [71] N. Peters, *Laminar diffusion flamelet models in non-premixed turbulent combustion*. Progress in energy and combustion science 10 (3), 1984, 319-339.
- [72] N. Peters. *Laminar flamelet concepts in turbulent combustion*. In: Symposium (International) on Combustion 21, 1988, Munich, Germany, 1231-1250.
- [73] S. Lam, D. Goussis. *Understanding complex chemical kinetics with computational singular perturbation*. In: Symposium (International) on Combustion 22, 1989, Seattle, USA, 931-941.
- [74] U. Maas, S.B. Pope, *Simplifying chemical kinetics: Intrinsic low-dimensional manifolds in composition space*. Combustion and flame 88, 1992, 239-264.
- [75] S. Porras et al. *Global Quasi-Linearization (GQL) method for high dimensional detailed reaction mechanisms*. In: Proceedings of the European Combustion Meeting 9, 2019, Lisbon, Portugal, 1-6.
- [76] C.W. Gear et al., *Projecting to a slow manifold: Singularly perturbed systems and legacy codes*. SIAM Journal on Applied Dynamical Systems 4 (3), 2005, 711-732.
- [77] A.N. Gorban, I.V. Karlin, *Method of invariant manifold for chemical kinetics*. Chemical Engineering Science 58 (21), 2003, 4751-4768.
- [78] A.N. Gorban, I.V. Karlin, *Invariant manifolds for physical and chemical kinetics*. Vol. 660. Springer Science & Business Media, Berlin, Heidelberg, 2005.
- [79] V. Bykov, U. Maas, *Problem adapted reduced models based on Reaction–Diffusion Manifolds (REDIMs)*. Proceedings of the Combustion Institute 32 (1), 2009, 561-568.
- [80] V. Bykov, U. Maas, *The extension of the ILDM concept to reaction–diffusion manifolds*. Combustion Theory and Modelling 11 (6), 2007, 839-862.
- [81] S.B. Pope, *Small scales, many species and the manifold challenges of turbulent combustion*. Proceedings of the Combustion Institute 34 (1), 2013, 1-31.
- [82] P. Liu, D.I. Gerogiorgis, E.N. Pistikopoulos, *Modeling and optimization of polygeneration energy systems*. Catalysis Today 127 (1-4), 2007, 347-359.
- [83] J.M. Simmie, *Detailed chemical kinetic models for the combustion of hydrocarbon fuels*. Progress in energy and combustion science 29 (6), 2003, 599-634.

- [84] S. Porras et al., *An experimental and modeling study on the reactivity of extremely fuel-rich methane/dimethyl ether mixtures*. *Combustion and Flame* 212, 2020, 107-122.
- [85] C. Ryu et al., *Effect of fuel properties on biomass combustion: Part I. Experiments—fuel type, equivalence ratio and particle size*. *Fuel* 85 (7-8), 2006, 1039-1046.
- [86] E. Zervas, X. Montagne, J. Lahaye, *Emission of specific pollutants from a compression ignition engine. Influence of fuel hydrotreatment and fuel/air equivalence ratio*. *Atmospheric Environment* 35 (7), 2001, 1301-1306.
- [87] E. Zervas, X. Montagne, J. Lahaye, *Emission of Alcohols and Carbonyl Compounds from a Spark Ignition Engine. Influence of Fuel and Air/Fuel Equivalence Ratio*. *Environmental Science & Technology* 36 (11), 2002, 2414-2421.
- [88] R. Hegner, B. Atakan, *A polygeneration process concept for HCCI-engines – Modeling product gas purification and exergy losses*. *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2), 2017, 1287-1297.
- [89] H. Omidvarborna, A. Kumar, D.-S. Kim, *Recent studies on soot modeling for diesel combustion*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 48, 2015, 635-647.
- [90] T. Kamimoto, H. Kobayashi, *Combustion processes in diesel engines*. *Progress in Energy and Combustion Science* 17 (2), 1991, 163-189.
- [91] I. Kitsopanidis, *Experimental and computational study of soot formation under diesel engine conditions*. 2004, Massachusetts Institute of Technology: Boston.
- [92] C.L. Rasmussen, A.E. Rasmussen, P. Glarborg, *Sensitizing effects of NO_x on CH₄ oxidation at high pressure*. *Combustion and Flame* 154 (3), 2008, 529-545.
- [93] S. Porras, R. Schießl, U. Maas. *A chemical kinetic modeling study of ignition in fuel-rich methane/dimethyl ether mixtures for polygeneration processes*. In: *Proceedings of the European Combustion Meeting 8, 2017, Dubrovnik, Croatia*, 1384-1398.
- [94] D. Kaczmarek et al. *Kinetische Untersuchung der partiellen Oxidation von Methan/DME und Methan/Ethanol-Gemischen*. In: *28. Deutscher Flammentag, 2017, Darmstadt, Germany*, 431-436.
- [95] E. Goos, A. Burcat, B. Ruscic, *Extended third millenium ideal gas and condensed phase thermochemical database for combustion with updates from active thermochemical tables*. Report No. ANL-05/20. Argonne National Lab., Argonne, United States, 2005.
- [96] U. Burke et al., *An ignition delay and kinetic modeling study of methane, dimethyl ether, and their mixtures at high pressures*. *Combustion and Flame* 162 (2), 2015, 315-330.
- [97] E.R. Ritter, J.W. Bozzelli, *THERM: Thermodynamic property estimation for gas phase radicals and molecules*. *International Journal of Chemical Kinetics* 23 (9), 1991, 767-778.

- [98] W.C.J. Gardiner, *Gas-phase combustion chemistry*. Springer, New York, 1999.
- [99] C.W. Bauschlicher, H. Partridge, *The vibrational frequencies of CH₂OH*. Chemical Physics Letters 215 (5), 1993, 451-454.
- [100] K.A. Peterson, T.H. Dunning, Jr, *Benchmark calculations with correlated molecular wave functions. VIII. Bond energies and equilibrium geometries of the CH_n and C₂H_n (n= 1–4) series*. The Journal of chemical physics 106 (10), 1997, 4119-4140.
- [101] L. Brett et al., *Simulation of methane autoignition in a rapid compression machine with creviced pistons*. Combustion and Flame 124 (1), 2001, 326-329.
- [102] S. Gersen et al., *Ignition properties of methane/hydrogen mixtures in a rapid compression machine*. International Journal of Hydrogen Energy 33 (7), 2008, 1957-1964.
- [103] V. Zhukov, V. Sechenov, A.Y. Starikovskii, *Spontaneous ignition of methane–air mixtures in a wide range of pressures*. Combustion, Explosion and Shock Waves 39 (5), 2003, 487-495.
- [104] T.A. Ano, F.L. Dryer, *Effect of dimethyl ether, NO_x, and ethane on CH₄ oxidation: High pressure, intermediate-temperature experiments and modeling*. In: Symposium (International) on Combustion 27, 1998, Boulder, Colorado, USA, 397-404.
- [105] P. Glarborg, L.L.B. Bentzen, *Chemical Effects of a High CO₂ Concentration in Oxy-Fuel Combustion of Methane*. Energy & Fuels 22 (1), 2008, 291-296.
- [106] H. Hashemi et al., *High-pressure oxidation of methane*. Combustion and Flame 172, 2016, 349-364.
- [107] D. Healy et al., *Methane/ethane/propane mixture oxidation at high pressures and at high, intermediate and low temperatures*. Combustion and Flame 155 (3), 2008, 441-448.
- [108] C. Keramiotis et al., *Experimental and computational study of methane mixtures pyrolysis in a flow reactor under atmospheric pressure*. Energy 43 (1), 2012, 103-110.
- [109] H.-s. Kang et al., *Methane to acetylene conversion by employing cost-effective low-temperature arc*. Fuel Processing Technology 148, 2016, 209-216.
- [110] N. Muradov et al., *Autothermal catalytic pyrolysis of methane as a new route to hydrogen production with reduced CO₂ emissions*. Catalysis Today 116 (3), 2006, 281-288.
- [111] F. Kaufman. *Chemical kinetics and combustion: Intricate paths and simple steps*. In: Symposium (International) on Combustion 19, 1982, Haifa, Israel, 1-10.
- [112] A. Konnov. *Development and validation of a detailed reaction mechanism for the combustion of small hydrocarbons*. In: Symposium (International) on Combustion 28, 2000, Edinburgh, Scotland, 317.
- [113] Y. Tan et al., *Oxidation and ignition of methane-propane and methane-ethane-propane mixtures: experiments and modeling*. Combustion science and technology 103 (1-6), 1994, 133-151.

- [114] Y. Hidaka et al., *Shock-tube and modeling study of methane pyrolysis and oxidation*. Combustion and Flame 118 (3), 1999, 340-358.
- [115] C. Heghes, V. Karbach, J. Warnatz. *Evaluation of new data for hydrocarbon kinetics*. In: Proceedings of the European Combustion Meeting 2, 2005, Louvain-la-Neuve, Belgium, 1-6.
- [116] C.I. Heghes, *C1-C4 hydrocarbon oxidation mechanism*. Heidelberg University, PhD Thesis, 2006.
- [117] K. Hoyermann, F. Mauß, T. Zeuch, *A detailed chemical reaction mechanism for the oxidation of hydrocarbons and its application to the analysis of benzene formation in fuel-rich premixed laminar acetylene and propene flames*. Physical Chemistry Chemical Physics 6 (14), 2004, 3824-3835.
- [118] Y. Hidaka et al., *Thermal decomposition of vinylacetylene in shock waves*. International Journal of Chemical Kinetics 24 (10), 1992, 871-885.
- [119] Y. Hidaka et al., *Thermal decomposition of propyne and allene in shock waves*. International Journal of Chemical Kinetics 21 (8), 1989, 643-666.
- [120] C. Wu, R. Kern, *Shock-tube study of allene pyrolysis*. Journal of Physical Chemistry 91 (24), 1987, 6291-6296.
- [121] W.J. Pitz et al., *Modeling and experimental investigation of methylcyclohexane ignition in a rapid compression machine*. Proceedings of the combustion institute 31 (1), 2007, 267-275.
- [122] Y. Hidaka et al., *Thermal isomerization and decomposition of 2-butyne in shock waves*. The Journal of Physical Chemistry 97 (42), 1993, 10977-10983.
- [123] S. Sato, D. Yamashita, N. Iida, *Influence of the fuel compositions on the homogeneous charge compression ignition combustion*. International Journal of Engine Research 9 (2), 2008, 123-148.
- [124] P. Dagaut, J.C. Boettner, M. Cathonnet, *Chemical kinetic study of dimethylether oxidation in a jet stirred reactor from 1 to 10 atm: Experiments and kinetic modeling*. In: Symposium (International) on Combustion 26, 1996, Naples, Italy, 627-632.
- [125] S.L. Fischer, F.L. Dryer, H.J. Curran, *The reaction kinetics of dimethyl ether. I: High-temperature pyrolysis and oxidation in flow reactors*. International Journal of Chemical Kinetics 32 (12), 2000, 713-740.
- [126] E.W. Kaiser et al., *Experimental and Modeling Study of Premixed Atmospheric-Pressure Dimethyl Ether–Air Flames*. The Journal of Physical Chemistry A 104 (35), 2000, 8194-8206.
- [127] T.A. Semelsberger, R.L. Borup, H.L. Greene, *Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel*. Journal of Power Sources 156 (2), 2006, 497-511.
- [128] H.J. Curran et al., *A wide range modeling study of dimethyl ether oxidation*. International Journal of Chemical Kinetics 30 (3), 1998, 229-241.
- [129] M.C. Lee et al., *Industrial gas turbine combustion performance test of DME to use as an alternative fuel for power generation*. Fuel 88 (4), 2009, 657-662.

- [130] H.J. Curran, S.L. Fischer, F.L. Dryer, *The reaction kinetics of dimethyl ether. II: Low-temperature oxidation in flow reactors*. International Journal of Chemical Kinetics 32 (12), 2000, 741-759.
- [131] C.A. Daly et al., *Burning velocities of dimethyl ether and air*. Combustion and flame 125 (4), 2001, 1329-1340.
- [132] A. Mcilroy et al., *A laser and molecular beam mass spectrometer study of low-pressure dimethyl ether flames*. Proceedings of the Combustion Institute 28 (2), 2000, 1647-1653.
- [133] U. Pfahl, K. Fieweger, G. Adomeit. *Self-ignition of diesel-relevant hydrocarbon-air mixtures under engine conditions*. In: Symposium (International) on combustion 26, 1996, Naples, Italy, 781-789.
- [134] X. Qin, Y. Ju, *Measurements of burning velocities of dimethyl ether and air premixed flames at elevated pressures*. Proceedings of the Combustion Institute 30 (1), 2005, 233-240.
- [135] X. Zheng et al., *Experimental and computational study of nonpremixed ignition of dimethyl ether in counterflow*. Proceedings of the Combustion Institute 30 (1), 2005, 1101-1109.
- [136] P. Dagaut et al. *The oxidation and ignition of dimethylether from low to high temperature (500–1600 K): Experiments and kinetic modeling*. In: Symposium (International) on Combustion 27, 1998, Boulder, Colorado, USA, 361-369.
- [137] A. Andersen, E.A. Carter, *A hybrid density functional theory study of the low-temperature dimethyl ether combustion pathways. I: Chain-propagation*. Israel Journal of Chemistry 42 (2-3), 2002, 245-260.
- [138] A. Andersen, E.A. Carter, *Hybrid density functional theory predictions of low-temperature dimethyl ether combustion pathways. II. Chain-branching energetics and possible role of the Criegee intermediate*. The Journal of Physical Chemistry A 107 (44), 2003, 9463-9478.
- [139] J.J. Nash, J.S. Francisco, *Unimolecular decomposition pathways of dimethyl ether: an ab initio study*. The Journal of Physical Chemistry A 102 (1), 1998, 236-241.
- [140] J. de Vries et al., *Laminar flame speed measurements of dimethyl ether in air at pressures up to 10atm*. Fuel 90 (1), 2011, 331-338.
- [141] R. Sivaramakrishnan et al., *Roaming radicals in the thermal decomposition of dimethyl ether: Experiment and theory*. Combustion and Flame 158 (4), 2011, 618-632.
- [142] T. Amano, F.L. Dryer, *Effect of dimethyl ether, NO_x, and ethane on CH₄ oxidation: High pressure, intermediate-temperature experiments and modeling*. In: Symposium (International) on Combustion 27, 1998, Boulder, Colorado, USA, 397-404.
- [143] Z. Chen et al., *High temperature ignition and combustion enhancement by dimethyl ether addition to methane–air mixtures*. Proceedings of the Combustion Institute 31 (1), 2007, 1215-1222.

- [144] C. Tang et al., *Shock Tube Measurements and Kinetic Investigation on the Ignition Delay Times of Methane/Dimethyl Ether Mixtures*. Energy & Fuels 26 (11), 2012, 6720-6728.
- [145] S.S. Yoon, D.H. Anh, S.H. Chung, *Synergistic effect of mixing dimethyl ether with methane, ethane, propane, and ethylene fuels on polycyclic aromatic hydrocarbon and soot formation*. Combustion and Flame 154 (3), 2008, 368-377.
- [146] M. Alzueta, J. Hernández, *Ethanol oxidation and its interaction with nitric oxide*. Energy & fuels 16 (1), 2002, 166-171.
- [147] N.M. Marinov, *A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation*. International Journal of Chemical Kinetics 31 (3), 1999, 183-220.
- [148] D.F. Lieb, L. Roblee Jr, *A radioisotopic tracer study of carbon formation in ethanol-air diffusion flames*. Combustion and Flame 14 (3), 1970, 285-296.
- [149] S.R. Smith, A.S. Gordon, *Studies of Diffusion Flames. II. Diffusion Flames of Some Simple Alcohols*. The Journal of Physical Chemistry 60 (8), 1956, 1059-1062.
- [150] A. Borisov et al., *High-temperature pyrolysis of ethanol*. Soviet Journal of Chemical Physics 8, 1991, 121-141.
- [151] A. Borisov et al., *A mechanism of high-temperature ethanol ignition*. Sov. J. Chem. Phys 9, 1992, 2527-2537.
- [152] H.J. Curran et al. *Shock tube ignition of ethanol, isobutene and MTBE: Experiments and modeling*. In: Symposium (international) on Combustion 24, 1992, Sydney, Australia, 769-776.
- [153] M.P. Dunphy, J.M. Simmie, *High-temperature oxidation of ethanol. Part 1.—Ignition delays in shock waves*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 87 (11), 1991, 1691-1696.
- [154] J. Li, A. Kazakov, F.L. Dryer, *Ethanol pyrolysis experiments in a variable pressure flow reactor*. International Journal of Chemical Kinetics 33 (12), 2001, 859-867.
- [155] M. Tanoff et al., *Combustion of ethanol in laminar flames-probing with continuous microprobe sampling mass-spectrometry*. Bulletin des Sociétés Chimiques Belges 101 (10), 1992, 839-850.
- [156] N. Leplat et al., *Numerical and experimental study of ethanol combustion and oxidation in laminar premixed flames and in jet-stirred reactor*. Combustion and Flame 158 (4), 2011, 705-725.
- [157] K. Natarajan, K. Bhaskaran, *Thirteenth International Shock Tube Symposium*. Niagara Falls, 1981, 834.
- [158] M.P. Dunphy, P.M. Patterson, J.M. Simmie, *High-temperature oxidation of ethanol. Part 2.—Kinetic modelling*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 87 (16), 1991, 2549-2559.
- [159] T. Norton, F. Dryer, *An experimental and modeling study of ethanol oxidation kinetics in an atmospheric pressure flow reactor*. International Journal of Chemical Kinetics 24 (4), 1992, 319-344.

- [160] F.N. Egolfopoulos, D. Du, C.K. Law. *A study on ethanol oxidation kinetics in laminar premixed flames, flow reactors, and shock tubes*. In: *Symposium (international) on combustion* 24, 1992, Sydney, Australia, 833-841.
- [161] J.-B. Masurier et al., *Homogeneous charge compression ignition combustion of primary reference fuels influenced by ozone addition*. *Energy & Fuels* 27 (9), 2013, 5495-5505.
- [162] G. Rotzoll, *Mass spectrometric investigation and computer modeling of the methane-oxygen-ozone reaction from 480 to 830 K*. *The Journal of Physical Chemistry* 90 (4), 1986, 677-683.
- [163] T. Nomaguchi, S. Koda. *Spark ignition of methane and methanol in ozonized air*. In: *Symposium (International) on Combustion* 22, 1989, Seattle, USA, 1677-1682.
- [164] T. Ombrello et al., *Flame propagation enhancement by plasma excitation of oxygen. Part I: Effects of O₃*. *Combustion and flame* 157 (10), 2010, 1906-1915.
- [165] Z. Wang et al., *Investigation of combustion enhancement by ozone additive in CH₄/air flames using direct laminar burning velocity measurements and kinetic simulations*. *Combustion and flame* 159 (1), 2012, 120-129.
- [166] F. Halter, P. Higelin, P. Dagaut, *Experimental and detailed kinetic modeling study of the effect of ozone on the combustion of methane*. *Energy & fuels* 25 (7), 2011, 2909-2916.
- [167] X. Liang et al., *Study of ozone-enhanced combustion in H₂/CO/N₂/air premixed flames by laminar burning velocity measurements and kinetic modeling*. *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2), 2013, 1177-1188.
- [168] H. Yamada, M. Yoshii, A. Tezaki, *Chemical mechanistic analysis of additive effects in homogeneous charge compression ignition of dimethyl ether*. *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (2), 2005, 2773-2780.
- [169] F. Foucher et al., *Influence of ozone on the combustion of n-heptane in a HCCI engine*. *Proceedings of the Combustion Institute* 34 (2), 2013, 3005-3012.
- [170] A. Mohammadi et al., *Study on combustion control in natural-gas PCCI engines with ozone addition into intake gas*. 2006, SAE Technical Paper.
- [171] H. Nishida, T. Tachibana, *Homogeneous charge compression ignition of natural gas/air mixture with ozone addition*. *Journal of propulsion and power* 22 (1), 2006, 151-157.
- [172] P. Ashmore, R. Walker, *A critical survey of rate constants for reactions in gas-phase hydrocarbon oxidation*, in *Reaction Kinetics*. 1975, Billig & Sons Limited: London. p. 161-211.
- [173] K. Saito et al., *The initial process of the oxidation of the methyl radical in reflected shock waves*. *The Journal of Physical Chemistry* 90 (7), 1986, 1422-1427.
- [174] A.C. Baldwin, D.M. Golden, *Reactions of methyl radicals of importance in combustion systems*. *Chemical Physics Letters* 55 (2), 1978, 350-352.

- [175] K. Bhaskaran et al., *High temperature ignition kinetics of some hydrocarbons and alcohols*. In: Specialists Meeting (International) of the Combustion Institut 1, 1981, Bordeaux, France, 278.
- [176] C.H. Wu et al. *A shock tube study of the oxidation of the methyl radical*. In: International Symposium on Shock Waves and Shock Tubes 17, 1990, Bethlehem, Pennsylvania, USA, 450.
- [177] F. Ewig, D. Rhäsa, R. Zellner, *Kinetics, Energetics and OH Product Yield of the Reaction $CH_3O+O(3P)\rightarrow CH_3O^*2\rightarrow Products$* . Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie 91 (7), 1987, 708-717.
- [178] R. Zellner, F. Ewig, *Computational study of the methyl+ oxygen chain branching reaction*. The Journal of Physical Chemistry 92 (10), 1988, 2971-2974.
- [179] C.K. Westbrook, F.L. Dryer, *Chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion*. Progress in Energy and Combustion Science 10 (1), 1984, 1-57.
- [180] B. Lewis, G. Von Elbe, *Combustion, flames and explosions of gases*. third ed. Academic Press, Inc., Orlando, Florida, 1987.
- [181] C.-L. Yu, C. Wang, M. Frenklach, *Chemical kinetics of methyl oxidation by molecular oxygen*. The Journal of Physical Chemistry 99 (39), 1995, 14377-14387.
- [182] S. Benson, *Syrup. on the Mechanisms of Pyrolysis, Oxidation and Burning of Organic Materials*. NBS Spec. Publ 357, 1972, 121.
- [183] J. Kiefer et al., *The very high temperature pyrolysis of ethylene and the subsequent reactions of product acetylene*. Combustion and Flame 51, 1983, 79-93.
- [184] C. Larson, P. Stewart, D. Golden, *Pressure and temperature dependence of reactions proceeding via a bound complex. An approach for combustion and atmospheric chemistry modelers. Application to $HO+CO\rightarrow[HOCO]\rightarrow H+CO_2$* . International journal of chemical kinetics 20 (1), 1988, 27-40.
- [185] H. Hunziker, H. Knepe, H. Wendt, *Photochemical modulation spectroscopy of oxygen atom reactions with olefins*. Journal of Photochemistry 17 (2), 1981, 377-387.
- [186] A. Lifshitz, M. Frenklach, A. Burcat, *Pyrolysis of allene and propyne behind reflected shocks*. The Journal of Physical Chemistry 80 (22), 1976, 2437-2443.
- [187] J. Kiefer et al., *Unimolecular dissociation in allene and propyne: the effect of isomerization on the low-pressure rate*. The Journal of Physical Chemistry A 101 (22), 1997, 4057-4071.
- [188] J. Simmie, W. Gardiner, C. Eubank, *Falloff behavior in propane thermal decomposition at high temperature*. The Journal of Physical Chemistry 86 (5), 1982, 799-802.
- [189] C.L. Rasmussen et al., *Propargyl recombination: estimation of the high temperature, low pressure rate constant from flame measurements*. Proceedings of the Combustion Institute 30 (1), 2005, 1023-1031.

- [190] J.A. Miller, C.F. Melius, *Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels*. Combustion and flame 91 (1), 1992, 21-39.
- [191] S. Scherer, *Untersuchung pyrolytischer Reaktionen des Rußvorläufermoleküls Propargyl im Stoßwellenrohr*. Universität Stuttgart, Dissertation, 2001.
- [192] J. Gao, Y. Nakamura, *Low-temperature ignition of dimethyl ether: transition from cool flame to hot flame promoted by decomposition of HPMF (HO₂CH₂OCHO)*. Combustion and Flame 165, 2016, 68-82.
- [193] K.Y. Choo, D.M. Golden, S.W. Benson, *Very low-pressure pyrolysis (VLPP) of t-butylmethyl ether*. International Journal of Chemical Kinetics 6 (5), 1974, 631-641.
- [194] J. Brocard, F. Baronnet, H. O'Neal, *Chemical kinetics of the oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE)*. Combustion and Flame 52, 1983, 25-35.
- [195] B. El Kadi, F. Baronnet, *Study of the oxidation of unsymmetrical ethers (ETBE, TAME) and tentative interpretation of their high octane numbers*. Journal de chimie physique 92, 1995, 706-725.
- [196] T.S. Norton, F.L. Dryer, *Some new observations on methanol oxidation chemistry*. Combustion Science and Technology 63 (1-3), 1989, 107-129.
- [197] M. Colket III, D. Naegeli, I. Glassman. *High temperature oxidation of acetaldehyde*. In: *Symposium (International) on Combustion 16*, 1977, Cambridge, Massachusetts, USA, 1023-1039.
- [198] W.G. Mallard et al., *NIST chemical kinetics database*. Version 2Q98, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 1998.
- [199] D.L. Baulch et al., *Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling: Supplement II*. Journal of Physical and Chemical Reference Data 34 (3), 2005, 757-1397.
- [200] J. Urzay et al., *Uncertainty-quantifying models for chemical-kinetic rates*. Center of Turbulence Research, Annual Research Briefs, 2012.
- [201] T. Nagy, T. Turanyi, *Uncertainty of Arrhenius parameters*. International Journal of Chemical Kinetics 43 (7), 2011, 359-378.
- [202] M. Scott, R.W. Walker, *Addition of toluene and ethylbenzene to mixtures of H₂ and O₂ at 773 K: Part I: Kinetic measurements for H and HO₂ reactions with the additives and a data base for H abstraction by HO₂ from alkanes, aromatics and related compounds*. Combustion and Flame 129 (4), 2002, 365-377.
- [203] C.-J. Chen, J.W. Bozzelli, *Thermochemical property, pathway and kinetic analysis on the reactions of allylic isobutenyl radical with O₂: an elementary reaction mechanism for isobutene oxidation*. The Journal of Physical Chemistry A 104 (43), 2000, 9715-9732.
- [204] R.R. Baldwin, P.N. Jones, R.W. Walker, *Determination of the rate constant for HO₂+CH₄→H₂O₂+CH₃ at 443 °C*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics 84 (2), 1988, 199-207.

- [205] N. Cohen, *The use of transition-state theory to extrapolate rate coefficients for reactions of H atoms with alkanes*. International Journal of Chemical Kinetics 23 (8), 1991, 683-700.
- [206] J. Sutherland, M.C. Su, J. Michael, *Rate constants for H+ CH₄, CH₃+ H₂, and CH₄ dissociation at high temperature*. International Journal of Chemical Kinetics 33 (11), 2001, 669-684.
- [207] M.G. Bryukov, I.R. Slagle, V.D. Knyazev, *Kinetics of reactions of H atoms with methane and chlorinated methanes*. The Journal of Physical Chemistry A 105 (13), 2001, 3107-3122.
- [208] P.-M. Marquaire et al., *Electron spin resonance study of the reaction of hydrogen atoms with methane*. Canadian journal of chemistry 72 (3), 1994, 600-605.
- [209] M. Rabinowitz et al., *Direct rate constant measurements for atomic hydrogen+ methane. fwdarw. methyl+ hydrogen, 897-1729 K, using the flash photolysis-shock tube technique*. The Journal of Physical Chemistry 95 (2), 1991, 674-681.
- [210] K. Wintergerst, P. Frank. *Direct Measurement of the Reaction of H-Atoms with Methane at Elevated Temperatures*. In: Proceedings of the International Symposium on Gas Kinetics 12, 1992, Reading, United Kingdom, 1-6.
- [211] W.K. Metcalfe et al., *A Hierarchical and Comparative Kinetic Modeling Study of C1-C2 Hydrocarbon and Oxygenated Fuels*. International Journal of Chemical Kinetics 45 (10), 2013, 638-675.
- [212] R. Zhu, C. Lin, *The CH₃+ HO₂ reaction: First-principles prediction of its rate constant and product branching probabilities*. The Journal of Physical Chemistry A 105 (25), 2001, 6243-6248.
- [213] J.I. Steinfeld, J.S. Francisco, W.L. Hase, *Chemical kinetics and dynamics*. Vol. 3. Englewood Cliffs: Prentice Hall, New Jersey, 1989.
- [214] I.A.B. Reid, C. Robinson, D.B. Smith, *Spontaneous ignition of methane: Measurement and chemical model*. In: Symposium (International) on Combustion 20, 1985, Ann Arbor, Michigan, USA, 1833-1843.
- [215] K. Glänzer, M. Quack, J. Troe, *A spectroscopic determination of the methyl radical recombination rate constant in shock waves*. Chemical Physics Letters 39 (2), 1976, 304-309.
- [216] H. Hippler et al., *High-Pressure Effects in the Recombination Reaction CH₃ + CH₃ → C₂H₆*. Zeitschrift für Physikalische Chemie 142 (1), 1984, 1-12.
- [217] I.R. Slagle et al., *Study of the recombination reaction CH₃+CH₃->C₂H₆. 1. Experiment*. The Journal of Physical Chemistry 92 (9), 1988, 2455-2462.
- [218] M.T. Macpherson, M.J. Pilling, M.J. Smith, *Determination of the absorption cross section for methyl at 216.36 nm and the absolute rate constant for methyl radical recombination over the temperature range 296-577 K*. The Journal of Physical Chemistry 89 (11), 1985, 2268-2274.
- [219] D. Walter et al., *Experimental and theoretical study of the recombination reaction CH₃+CH₃→C₂H₆*. In: Symposium (International) on Combustion 23, 1991, Orléans, France, 107-114.

- [220] M.A. Blitz et al., *Reanalysis of Rate Data for the Reaction $CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6$ Using Revised Cross Sections and a Linearized Second-Order Master Equation*. The Journal of Physical Chemistry A 119 (28), 2015, 7668-7682.
- [221] C. Oehlers et al., *An Investigation of the D/H Addition– Elimination and H Atom Abstraction Channels in the Reaction $D + H_2CO$ in the Temperature Range $296 K \leq T \leq 780 K$* . The Journal of Physical Chemistry A 104 (45), 2000, 10500-10510.
- [222] J. Vandooren, L.O. de Guertechin, P. Van Tiggelen, *Kinetics in a lean formaldehyde flame*. Combustion and flame 64 (2), 1986, 127-139.
- [223] A. Westenberg, N. DeHaas, *Measurement of the rate constant for $H + H_2CO \rightarrow H_2 + HCO$ at 297-652. deg. K*. The Journal of Physical Chemistry 76 (16), 1972, 2213-2214.
- [224] E.A. Irdam et al., *The formaldehyde decomposition chain mechanism*. International journal of chemical kinetics 25 (4), 1993, 285-303.
- [225] B. Eiteneer et al., *Determination of rate coefficients for reactions of formaldehyde pyrolysis and oxidation in the gas phase*. The Journal of Physical Chemistry A 102 (27), 1998, 5196-5205.
- [226] C. Anastasi, *Reaction of methyl radicals with formaldehyde in the range $500 \leq T/K \leq 603$* . Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases 79 (3), 1983, 749-753.
- [227] T.K. Choudhury, W. Sanders, M. Lin, *A shock tube and modeling study of the methyl+ formaldehyde reaction at high temperatures*. The Journal of Physical Chemistry 93 (13), 1989, 5143-5147.
- [228] A.M. Held et al., *Individual rate constants of methyl radical reactions in the pyrolysis of dimethyl ether*. Canadian Journal of Chemistry 55 (23), 1977, 4128-4134.
- [229] J.A. Kerr, M.J. Parsonage, *Evaluated kinetic data on gas phase hydrogen transfer reactions of methyl radicals*. Butterworths, London, 1976.
- [230] J. Warnatz, *Rate coefficients in the C/H/O system*, in *Combustion chemistry*. 1984, Springer: New York. p. 197-360.
- [231] W. Tsang, R. Hampson, *Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part I. Methane and related compounds*. Journal of physical and chemical reference data 15 (3), 1986, 1087-1279.
- [232] Z. Hong et al., *A new shock tube study of the $H + O_2 \rightarrow OH + O$ reaction rate using tunable diode laser absorption of H_2O near $2.5 \mu m$* . Proceedings of the Combustion Institute 33, 2011, 309-316.
- [233] J. Sutherland et al. *Rate constant for the reaction of $O(3P)$ with H_2 by the flash photolysis-shock tube and flash photolysis-resonance fluorescence techniques; $504K \leq T \leq 2495K$* . In: Symposium (International) on Combustion 21, 1988, Munich, Germany, 929-941.
- [234] D.A. Masten, R.K. Hanson, C.T. Bowman, *Shock tube study of the reaction hydrogen atom+ oxygen. fwdarw. hydroxyl+ oxygen atom using hydroxyl laser absorption*. Journal of Physical Chemistry 94 (18), 1990, 7119-7128.

- [235] R.W. Bates et al., *Experimental study and modeling of the reaction $H+O_2+M\rightarrow HO_2+M$ ($M = Ar, N_2, H_2O$) at elevated pressures and temperatures between 1050 and 1250 K*. Physical Chemistry Chemical Physics 3 (12), 2001, 2337-2342.
- [236] R. Fernandes et al., *Experimental and modelling study of the recombination reaction $H+O_2(+M)\rightarrow HO_2(+M)$ between 300 and 900 K, 1.5 and 950 bar, and in the bath gases $M= He, Ar, and N_2$* . Physical Chemistry Chemical Physics 10 (29), 2008, 4313-4321.
- [237] H. Hippler, J. Troe, J. Willner, *Shock wave study of the reaction $HO_2+HO_2\rightarrow H_2O_2+O_2$: Confirmation of a rate constant minimum near 700 K*. The Journal of chemical physics 93 (3), 1990, 1755-1760.
- [238] B.A. Ellingson et al., *Reactions of hydrogen atom with hydrogen peroxide*. The Journal of Physical Chemistry A 111 (51), 2007, 13554-13566.
- [239] X. You et al., *Reaction kinetics of $CO+HO_2\rightarrow$ products: ab initio transition state theory study with master equation modeling*. The Journal of Physical Chemistry A 111 (19), 2007, 4031-4042.
- [240] J. Mendes, C.-W. Zhou, H.J. Curran, *Rate constant calculations of H-atom abstraction reactions from ethers by HO_2 radicals*. The Journal of Physical Chemistry A 118 (8), 2014, 1300-1308.
- [241] H.-H. Carstensen, A.M. Dean, *Rate constants for the abstraction reactions $RO_2+C_2H_6$; $R = H, CH_3, and C_2H_5$* . Proceedings of the Combustion Institute 30, 2005, 995-1003.
- [242] Q.S. Li, Y. Zhang, S. Zhang, *Dual Level Direct ab Initio and Density-Functional Theory Dynamics Study on the Unimolecular Decomposition of CH_3OCH_2 Radical*. The Journal of Physical Chemistry A 108 (11), 2004, 2014-2019.
- [243] J.M. Dyke et al., *Study of the CH_3CHOH Radical with Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry A 101 (4), 1997, 373-376.
- [244] L. Ibraguimova et al., *Recommended rate constants of chemical reactions in an H_2-O_2 gas mixture with electronically excited species $O_2(\Delta), O(D), OH(2\Sigma)$ involved*. In:<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.614.3243&rep=rep1&type=pdf>, 2003. Zugriff am 15.07.2018
- [245] F. Buda et al., *Progress toward a unified detailed kinetic model for the autoignition of alkanes from C_4 to C_{10} between 600 and 1200 K*. Combustion and Flame 142 (1), 2005, 170-186.
- [246] D.F. Davidson, B.M. Gauthier, R.K. Hanson, *Shock tube ignition measurements of iso-octane/air and toluene/air at high pressures*. Proceedings of the Combustion Institute 30 (1), 2005, 1175-1182.
- [247] C.-J. Sung, H.J. Curran, *Using rapid compression machines for chemical kinetics studies*. Progress in Energy and Combustion Science 44, 2014, 1-18.
- [248] J. De Vries et al., *Laminar flame speed measurements of dimethyl ether in air at pressures up to 10 atm*. Fuel 90 (1), 2011, 331-338.
- [249] X. He et al., *Experimental investigation of the intermediates of isooctane during ignition*. International Journal of Chemical Kinetics 39 (9), 2007, 498-517.

- [250] U. Maas, *Mathematische Modellierung instationärer Verbrennungsprozesse unter Verwendung detaillierter chemischer Reaktionsmechanismen*. Universität Heidelberg, Dissertation, 1988.
- [251] R.S. Larson, *PLUG: A Fortran program for the analysis of plug flow reactors with gas-phase and surface chemistry*. 1996, Sandia Labs., Livermore, CA (United States).
- [252] R.E. Mitchell, R. Kee, *A general-purpose computer code for predicting chemical-kinetic behavior behind incident and reflected shocks*. NASA STI/Recon Technical Report N 83, 1982.
- [253] G. Mittal, C.-J. Sung, *A rapid compression machine for chemical kinetics studies at elevated pressures and temperatures*. Combustion Science and Technology 179 (3), 2007, 497-530.
- [254] U. Maas, J. Warnatz, *Ignition processes in hydrogen-oxygen mixtures*. Combustion and flame 74 (1), 1988, 53-69.
- [255] CHEMKIN-PRO, 17.0 (15151). ANSYS Reaction Design: San Diego, 2016.
- [256] J. Herzler et al. *Ignition delay-time study of fuel-rich CH₄/air and CH₄/additive/air mixtures over a wide temperature range at high pressure*. In: International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reaction Systems 25, 2015, Leeds, UK, 1-6.
- [257] W. Tsang, A. Lifshitz, *Shock tube techniques in chemical kinetics*. Annual review of physical chemistry 41 (1), 1990, 559-599.
- [258] D. Davidson et al., *Multi-species time-history measurements during n-heptane oxidation behind reflected shock waves*. Combustion and flame 157 (10), 2010, 1899-1905.
- [259] J. Zhang et al., *Shock-tube measurements of ignition delay times for the ethane/dimethyl ether blends*. Energy & Fuels 27 (10), 2013, 6247-6254.
- [260] M.J. Pilling, *From elementary reactions to evaluated chemical mechanisms for combustion models*. Proceedings of the Combustion Institute 32 (1), 2009, 27-44.
- [261] J. Herzler et al., *Shock-tube study of the ignition and product formation of fuel-rich CH₄/air and CH₄/additive/air mixtures at high pressure*. Proceedings of the Combustion Institute 37 (4), 2019, 5705-5713.
- [262] M. Werler, *Untersuchungen der Niedertemperaturoxidation von Kohlenwasserstoffen in einer schnellen Kompressions-Expansions-Maschine*. Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Dissertation, 2006.
- [263] M. Werler et al., *Ignition delay times of diethyl ether measured in a high-pressure shock tube and a rapid compression machine*. Proceedings of the Combustion Institute 35 (1), 2015, 259-266.
- [264] M. Werler, R. Schießl, U. Maas. *A rapid compression expansion machine (RCEM) for measuring species histories*. In: International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reaction Systems 26, 2017, Boston, USA, 1-6.

- [265] S. Porras et al. *Kinetische Untersuchung der Partiellen Oxidation von Methan/DME Gemischen in einer Rapid Compression Expansion Machine*. In: 29. Deutscher Flammentag, 2019, Bochum, Germany, 1-6.
- [266] S. Goldsborough, G. Mittal, C. Banyon, *Methodology to account for multi-stage ignition phenomena during simulations of RCM experiments*. Proceedings of the Combustion Institute 34 (1), 2013, 685-693.
- [267] S.S. Goldsborough, C. Banyon, G. Mittal, *A computationally efficient, physics-based model for simulating heat loss during compression and the delay period in RCM experiments*. Combustion and Flame 159 (12), 2012, 3476-3492.
- [268] D. Lee, S. Hochgreb, *Rapid Compression Machines: Heat Transfer and Suppression of Corner Vortex*. Combustion and Flame 114 (3), 1998, 531-545.
- [269] S. Tanaka, F. Ayala, J.C. Keck, *A reduced chemical kinetic model for HCCI combustion of primary reference fuels in a rapid compression machine*. Combustion and flame 133 (4), 2003, 467-481.
- [270] L.L. Raja et al., *A critical evaluation of Navier–Stokes, boundary-layer, and plug-flow models of the flow and chemistry in a catalytic-combustion monolith*. Catalysis Today 59 (1-2), 2000, 47-60.
- [271] D. Kaczmarek, B. Atakan, T. Kasper, *Investigation of the partial oxidation of methane/n-heptane-mixtures and the interaction of methane and n-heptane under ultra-rich conditions*. Combustion and Flame 205, 2019, 345-357.
- [273] J. Naber et al., *Effects of natural gas composition on ignition delay under diesel conditions*. Combustion and Flame 99 (2), 1994, 192-200.
- [274] G. McTaggart-Cowan et al., *The influence of fuel composition on a heavy-duty, natural-gas direct-injection engine*. Fuel 89 (3), 2010, 752-759.
- [275] D. Kaczmarek et al., *Plug-flow reactor and shock-tube study of the oxidation of very fuel-rich natural gas/DME/O₂ mixtures*. Combustion and Flame 225, 2021, 86-103.
- [276] D. Kaczmarek, B. Atakan, T. Kasper, *Plug-Flow Reactor Study of the Partial Oxidation of Methane and Natural Gas at Ultra-Rich Conditions*. Combustion Science and Technology 191 (9), 2019, 1571-1584.
- [277] H. Gossler et al., *The internal combustion engine as a CO₂ reformer*. Combustion and Flame 207, 2019, 186-195.
- [278] S. Porras et al., *Joint characteristic timescales and entropy production analyses for model reduction of combustion systems*. Entropy 19 (6), 2017, 264.
- [279] V. Bykov, V. Gol'dshtein, U. Maas, *Scaling invariant interpolation for singularly perturbed vector fields (SPVF)*, in *Coping with Complexity: Model Reduction and Data Analysis*. 2011, Springer: Berlin, Heidelberg. 91-111.
- [280] V. Bykov et al., *Model reduction and mechanism comparison of hydrogen/oxygen auto-ignition*. Proceedings of the Combustion Institute 37 (1), 2019, 781-787.
- [281] C. Yu, V. Bykov, U. Maas, *Global quasi-linearization (GQL) versus QSSA for a hydrogen–air auto-ignition problem*. Physical chemistry chemical physics 20 (16), 2018, 10770-10779.

- [282] U. Maas, J. Warnatz, *Ignition processes in hydrogen/oxygen mixtures*. Combustion and flame 74 (1), 1988, 53-69.
- [283] S.R. Turns, *Introduction to combustion*. Vol. 287. McGraw-Hill New York, 1996.
- [284] V. Bykov, V. Gol'dshtein, U. Maas, *Simple global reduction technique based on decomposition approach*. Combustion Theory and Modelling 12 (2), 2008, 389-405.
- [285] V. Bykov, U. Maas, *Investigation of the hierarchical structure of kinetic models in ignition problems*. Zeitschrift für Physikalische Chemie 223 (4-5), 2009, 461-479.
- [286] L.A. Skinner, *Singular perturbation theory*. Springer Science & Business Media, New York, 2011.
- [287] C. Yu et al., *Methane/Air Auto-Ignition Based on Global Quasi-Linearization (GQL) and Directed Relation Graph (DRG): Implementation and Comparison*. Combustion Science and Technology, 2019, 1-23.
- [288] D. Zill, W.S. Wright, M.R. Cullen, *Advanced engineering mathematics*. Jones & Bartlett Learning, Boston, 2011.
- [289] V. Bykov, V. Gol'dshtein, *Fast and slow invariant manifolds in chemical kinetics*. Computers & Mathematics with Applications 65 (10), 2013, 1502-1515.
- [290] M.J. Davis, *Low-Dimensional Manifolds in Reaction-Diffusion Equations. I. Fundamental Aspects*. The Journal of Physical Chemistry A 110 (16), 2006, 5235-5256.
- [291] M.R. Roussel, S.J. Fraser, *Accurate steady-state approximations: Implications for kinetics experiments and mechanism*. The Journal of Physical Chemistry 95 (22), 1991, 8762-8770.
- [292] B. Strygin, V. Sobolev, *Decomposition of motions by the integral manifolds method*. Nauka, Moscow, 1988.
- [293] N. Fenichel, *Geometric singular perturbation theory for ordinary differential equations*. Journal of differential equations 31 (1), 1979, 53-98.
- [294] U. Maas, *Automatische reduktion von reaktionsmechanismen zur simulation reaktiver strömungen*. 1993, Universität Stuttgart: Stuttgart.
- [295] V. Bykov, I. Goldfarb, V. Gol'dshtein. *Singularly perturbed vector fields*. In: Journal of Physics: Conference Series 55, 2006, 28.
- [296] P.D. Kourdis, D.A. Goussis, *Glycolysis in saccharomyces cerevisiae: algorithmic exploration of robustness and origin of oscillations*. Mathematical biosciences 243 (2), 2013, 190-214.
- [297] U. Maas, *Efficient calculation of intrinsic low-dimensional manifolds for the simplification of chemical kinetics*. Computing and Visualization in Science 1 (2), 1998, 69-81.
- [298] V. Bykov et al. *The rate of the free energy decrease in the course of the complex chemical reaction*. In: Dokl. Akad. Nauk USSR 234 (3), 1977, 621-634.
- [299] V. Dimitrov, *A Simple Kinetics* Nauka, Novosibirsk, 1982.

- [300] M. Kooshkbaghi et al., *Entropy production analysis for mechanism reduction*. Combustion and flame 161 (6), 2014, 1507-1515.
- [301] W.J. Pitz, C.J. Mueller, *Recent progress in the development of diesel surrogate fuels*. Progress in Energy and Combustion Science 37 (3), 2011, 330-350.
- [302] J. An, Y. Jiang, *Differences between direct relation graph and error-propagation-based reduction methods for large hydrocarbons*. Procedia Engineering 62, 2013, 342-349.
- [303] Y. Chen et al., *Improved skeletal reduction on multiple gasoline-ethanol surrogates using a Jacobian-aided DRGEP approach under gasoline compression ignition (GCI) engine conditions*. Fuel 210, 2017, 617-624.
- [304] R. Li et al., *Sensitivity analysis based on intersection approach for mechanism reduction of cyclohexane*. Combustion and Flame 166, 2016, 55-65.
- [305] W. Wang, X. Gou, *A mechanism reduction method integrating path flux analysis with multi generations and sensitivity analysis*. Combustion Science and Technology 189 (1), 2017, 24-42.
- [306] G. Maio et al., *Virtual chemistry for temperature and CO prediction in LES of non-adiabatic turbulent flames*. Proceedings of the Combustion Institute 37 (2), 2019, 2591-2599.
- [307] S. Porras et al. *Reduction of detailed reaction mechanisms using characteristic time scales: analysis and implementation*. In: Proceedings of the European Combustion Meeting 8, 2017, Dubrovnik, Croatia, 1288-1293.
- [308] J.A. Miller, M.J. Pilling, J. Troe, *Unravelling combustion mechanisms through a quantitative understanding of elementary reactions*. Proceedings of the Combustion Institute 30 (1), 2005, 43-88.
- [309] M. Mueller et al., *Flow reactor studies and kinetic modeling of the H₂/O₂ reaction*. International Journal of Chemical Kinetics 31 (2), 1999, 113-125.
- [310] J. Ströhle, T. Myhrvold, *Reduction of a detailed reaction mechanism for hydrogen combustion under gas turbine conditions*. Combustion and flame 144 (3), 2006, 545-557.
- [311] P. Boivin, *Reduced-kinetic mechanisms for hydrogen and syngas combustion including autoignition*. Universidad Carlos III de Madrid, PhD Thesis, 2011.