

Modellreduktion für Reaktions-Transport-Systeme im Abgasstrang

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

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

DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Marcus Stein

Tag der mündlichen Prüfung: 14.07.2022

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

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

Danksagung

Im Rahmen meiner Arbeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für technische Thermodynamik (ITT) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) konnte ich diese Dissertation erstellen. Ohne die Unterstützung zahlreicher Personen wäre dies nicht möglich gewesen. Ganz besonders möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Ulrich Maas bedanken. Als wissenschaftlicher Betreuer hat er diese Arbeit erst möglich gemacht und ich fand jederzeit bei ihm eine offene Tür für Gespräche und Diskussionen. Ebenfalls danke ich Herrn PD Dr. Viatcheslav Bykov als Leiter meines Projektes und zweiter Betreuer. Nur durch die vielen Gespräche und die dabei vermittelten Anregungen und Ideen konnte ich große Teile dieser Arbeit erst realisieren.

Mein Dank gilt auch meinen ehemaligen Kollegen am Institut für technische Thermodynamik für die gute Atmosphäre, Zusammenarbeit und Hilfsbereitschaft. Insbesondere danke ich Christina für die Unterstützung und Einführung in die verschiedenen Methoden und Programme zur Anwendung der REDIM und Philipp für die sehr fruchtbaren Diskussionen und gemeinsamen Verbesserungen des Verdunstungsmodells. Die Zusammenarbeit innerhalb des SFB TRR 150 nahm einen erheblichen Teil meiner Arbeit ein, und in diesem Zusammenhang möchte ich mich bei den beteiligten Mitarbeitern am KIT im ITCP und IPC für die Bereitstellung der notwendigen chemischen Mechanismen bedanken.

Bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) bedanke ich mich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des SFB TRR 150, wodurch diese Arbeit ermöglicht wurde. Als letztes möchte ich mich herzlich bei meinen Eltern Sybille und Armin bedanken, die mich von Anfang an bei meinem Ausbildungsweg bedingungslos unterstützt und motiviert haben und mir an vielen Stellen außerhalb der Wissenschaft geholfen haben, so dass mir mehr Zeit für die Arbeit zur Verfügung stand.

Kurzfassung

In dieser Arbeit wurden reduzierte Modelle für die Verdunstung und Zersetzung von Harnstoff-Wasser-Lösung in Abgassystemen entwickelt, um die Berechnungseffizienz detaillierter Simulationen zu verbessern. Diese Modelle beschreiben das Verhalten eines Tropfens oder Wandfilms aus Harnstoff-Wasser-Lösung in heißem Abgas. Die Simulation erfolgte zuerst detailliert unter Berücksichtigung der Gasphasenchemie sowie zweier unterschiedlicher Modelle für die Harnstoffzersetzung. Die beiden Modelle sind die Verdunstung von Harnstoff mit Zersetzung in der Gasphase und die Zersetzung in der Flüssigkeit durch einen chemischen Mechanismus.

Die Verdunstung und Zersetzung können für beide Modelle in verschiedene Phasen unterteilt werden. Die Hauptphasen sind Wasserverdunstung und Harnstoffzersetzung gefolgt von einer langsamen und näherungsweise homogenen Gasphasenchemie. Während der Phase der Harnstoffzersetzung unterscheidet sich das Verhalten der beiden Modelle. Nur mit Zersetzung in der Flüssigkeit werden feste Rückstände gebildet und die jeweils produzierte Masse von Ammoniak bzw. Isocyanensäure ist stark abhängig von den Umgebungsbedingungen sowie ob es sich um einen Tropfen oder Film handelt. Die Analyse der Zeitskalen aller beteiligten Prozesse ergab, dass Transport und Chemie in der Gasphase nur gekoppelt sind, wenn Harnstoffzersetzung als Verdunstung modelliert wird. Für Zersetzung in der Flüssigkeit können die chemischen Prozesse im Tropfen oder Film als homogen angenommen werden. Während der vorhergehenden Phase der Wasserverdunstung hat die Chemie keinen großen Einfluss, wohingegen nach der kompletten Verdunstung und Zersetzung der Transport nicht bedeutend ist.

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurden die Modellreduktionsverfahren für alle Phasen ausgewählt. Alle hier verwendeten reduzierten Modelle basieren auf der Separation der Zeitskalen. Nur Prozesse in den anwendungsrelevanten Zeitskalen werden als wichtig für das Verhalten der Harnstoff-Wasser-Lösung angesehen. Die chemischen Prozesse in der flüssigen Phase können zu einem Skelettmechanismus vereinfacht werden. Die Quellterme der flüssigen Phase bei Harnstoffverdunstung mit Zersetzung können durch ein lineares Modell basierend auf verschiedenen Parametern, die abhängig von den Anfangs- und Umgebungsbedingungen sind, wiedergegeben werden. Für die gekop-

pelten Prozesse in der Gasphase wurde ein zweidimensionales tabelliertes Modell entwickelt. Ein Skelettmechanismus wurde für die langsame homogene Gasphasenchemie nach der Phase der Harnstoffzersetzung erzeugt, wobei dabei auch die langsamen und schnellen Reaktionen identifiziert wurden. Die entwickelten reduzierten Modelle sind in der Lage, die Ergebnisse der detaillierten Simulationen für alle relevanten Phasen mit chemischen Prozessen mit geringer Abweichung zu reproduzieren.

Abstract

Reduced models for the evaporation and decomposition of urea-water solution in exhaust gas systems were developed in this work to improve the computational efficiency for detailed simulations. The models describe a droplet or wall film of urea-water-solution in hot exhaust gas, which were simulated in detail including gas phase chemistry and two different models for urea decomposition: Evaporation of urea with decomposition in the gas phase and decomposition in the liquid with a chemical mechanism.

The evaporation and decomposition can be separated into several phases for both models. The main phases are water evaporation and urea decomposition followed by slow and nearly homogeneous gas phase chemistry. During the urea decomposition phase the models show a differing behavior. Only with decomposition in the liquid solid residuals are formed and the produced masses of ammonia and isocyanic acid strongly depend on the ambient conditions and if it is a droplet or a wall film. The time scales of all involved processes were analyzed and it is found that transport and chemistry in the gas phase are only coupled when modeling urea decomposition as evaporation. For decomposition in the liquid the chemistry inside the droplet or film can be considered homogeneous. There is no significant chemistry during the preceding phase of water evaporation and no significant transport after complete evaporation and decomposition.

Based on these results the model reduction approaches for all phases were selected. All these reduced models are based on the separation of time scales where only processes in relevant time scales are relevant for the behavior of the urea-water-solution. The chemical processes in the liquid phase can be simplified into a skeletal mechanism. The source terms of the liquid phase using evaporation with decomposition can be reproduced by a linear model based on several parameterized factors depending on the initial and ambient conditions. For the coupled gas phase processes a two-dimensional tabulated model was developed. A skeletal mechanism was generated for the slow homogeneous gas phase chemistry after the urea decomposition, where also the slow and fast reactions were identified. The developed reduced models are capable of accurately reproducing the results of detailed simulations for all relevant phases with chemical processes.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	xiii
Nomenklatur	xix
1. Lateinische Zeichen	xix
2. Griechische Zeichen	xxii
3. Indices	xxiii
3.1. Tiefgestellt	xxiii
3.2. Hochgestellt	xxiv
4. Abkürzungen	xxiv
5. Anmerkungen	xxiv
1. Einleitung	1
2. Physikalische und chemische Grundlagen	5
2.1. Erhaltungsgleichungen	5
2.2. Transportvorgänge	7
2.3. Interfacegleichungen	8
2.4. Chemische Produktionsterme	10
2.4.1. Gasphase	11
2.4.2. Flüssige Phase	12
2.5. Numerische Simulation	14
2.5.1. Transformierte Erhaltungsgleichungen	15
2.5.2. Randbedingungen und Lösungsverfahren	17
3. Modellsystem	19
3.1. Harnstoffzersetzung und Ammoniakbildung vor einem SCR-Katalysator	19
3.2. Modellbetrachtung zur Harnstoffzersetzung	21
3.2.1. Beschreibung der Harnstoffzersetzung als Verdunstungsprozess	21
3.2.2. Beschreibung der Harnstoffzersetzung mit chemischen Reaktionen in der flüssigen Phase	22

3.3. Stoffeigenschaften	24
3.3.1. Gasphase	24
3.3.2. Flüssige Phase	25
3.4. Randbedingungen	27
4. Modellreduktion für chemisch reagierende Strömungen	29
4.1. Zeitskalenanalyse	29
4.2. Mannigfaltigkeitsbasierte Reduktionsmethoden	32
4.2.1. Singulär gestörte Systeme	33
4.2.2. ILDM	35
4.2.3. Parametrisierung einer Mannigfaltigkeit	38
4.2.4. GQL	40
4.3. Verbesserung einer langsamen Mannigfaltigkeit mit der Invarianzbedingung	42
4.3.1. Anwendung der Invarianzbedingung	43
4.3.2. Berücksichtigung des Transports (REDIM)	45
5. Verwendete Reduktionsmethoden	47
5.1. GQL	48
5.1.1. Abschätzung der langsamen Dimension	48
5.1.2. Erzeugung und Validierung von GQL-Zerlegungen	50
5.2. Skelettmechanismen	53
5.2.1. Lokale Analyse der Entropieproduktion der chemischen Reaktionen	55
5.2.2. Identifizierung relevanter chemischer Reaktionen für schnelle Prozesse mit GQL	57
5.2.3. Validierung von Skelettmechanismen	62
5.3. REDIM	63
5.3.1. Gradientenabschätzung	64
5.3.2. Rand- und Anfangsbedingungen	65
5.3.3. Implementierung der REDIM	67
6. Analyse der Verdunstung und Zersetzung von Harnstoff-Wasser-Lösung	69
6.1. Definition des Parameterbereichs	69
6.2. Modellierung der Harnstoffzersetzung	71
6.2.1. Auswahl Modellvariante für Harnstoffverdunstung mit Zersetzung	71
6.2.2. Verifizierung Reaktionsmodell in flüssiger Phase	75

6.3.	Verdunstung und Zersetzung von Tropfen und Wandfilmen . . .	76
6.3.1.	Ergebnisse unter Berücksichtigung von Verdunstung mit Zersetzung	76
6.3.2.	Ergebnisse unter Berücksichtigung von Zersetzung in der Flüssigkeit	82
6.3.3.	Modellvergleich	90
6.3.4.	Chemische und physikalische Zeitskalen	94
6.4.	Auswahl der Reduktionsmethoden für die zeitlichen Phasen . .	101
7.	Modellreduktion für die Prozesse in der flüssigen Phase	103
7.1.	Tropfen- und Filmmodell für Verdunstung mit Zersetzung . .	103
7.2.	Skelettmechanismus für Harnstoffzersetzung in der Flüssigkeit	111
7.3.	Anwendungsmöglichkeiten und Modellgrenzen	115
8.	Modellreduktion für die Prozesse in der Gasphase	117
8.1.	Entkoppelte Reduktion der chemischen Kinetik	117
8.1.1.	Ermittlung der wichtigen langsamen Reaktionen mit Entropieanalyse	121
8.1.2.	Generierung von GQL-Zerlegungen	124
8.1.3.	Ermittlung der wichtigen schnellen Reaktionen auf Ba- sis der GQL	126
8.1.4.	Erzeugung und Validierung des Skelettmechanismus für die NO _x -NH ₃ Reaktion	131
8.2.	Gekoppelte Reduktion von Transport und chemischer Kinetik	140
8.2.1.	Erstellung 2D-REDIM	141
8.2.2.	Hierarchische Dimensionserhöhung	145
8.2.3.	Anwendung und Validierung der REDIMs	147
8.3.	Anwendungsmöglichkeiten und Modellgrenzen	151
9.	Zusammenfassung und Ausblick	155
A.	Anhang	161
A.1.	Numerische Anpassungen	161
A.1.1.	Konzentrationen verschwindender Spezies bei Berück- sichtigung chemischer Reaktionen in der flüssigen Phase	161
A.1.2.	Stoffwerte flüssige Phase	161
A.1.3.	Reaktionsraten für Harnstoffzersetzung als Verduns- tungsprozess	162
A.2.	Modellvariante I für Harnstoffzersetzung als Verdunstungsprozess	163

Literatur	165
Liste eigener Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge	177

Abbildungsverzeichnis

2.1.	Modell für Chemie in flüssiger Phase [91].	13
2.2.	Tropfen- und Wandfilmgeometrie.	14
3.1.	Schematische Darstellung des SCR Systems. Der für diese Arbeit relevante Bereich ist rot umkreist.	19
3.2.	Referenzfall zur Ermittlung der Harnstoff-Dampfdruckkurve (K) sowie drei Varianten des Verdunstungsmodells für Harnstoffzersetzung: Zersetzung mit Reaktionsenthalpie während Verdunstung (E1) oder während Reaktion (E2) und Zersetzung am Interface (I) [92].	22
3.3.	Vereinfachte Darstellung der Modells zur Beschreibung der Harnstoffzersetzung mit chemischen Reaktionen in der flüssigen Phase.	23
3.4.	Randbedingungen für einen Wandfilm.	27
4.1.	Schematische Darstellung der physikalischen und chemischen Zeitskalen reagierender Strömungen [106].	30
4.2.	Schematische Darstellung einer eindimensionalen Mannigfaltigkeit \mathcal{M}^l mit dem tangentialen und normalen Unterräumen $\mathcal{T}^{\mathcal{M}^l}$ und $\mathcal{N}^{\mathcal{M}^l}$ an einem Punkt Ψ	43
5.1.	Vereinfachte Schematische Darstellung der Erzeugung von GQL-Zerlegungen.	53
5.2.	Überblick schematische Darstellung der Erzeugung von Skelettmechanismen.	54
5.3.	Schematische Darstellung der lokalen Analyse der Entropieproduktion chemischer Reaktionen (siehe auch Abbildung 5.1 für (a)).	56
5.4.	Schematische Darstellung der Reaktionsanalyse mittel GQL (siehe Abbildungen 5.1 und 5.3 für (b-e)).	61
5.5.	Schematische Darstellung der Validierung des Skelettmechanismus (siehe Abbildungen 5.1, 5.3 und 5.4 für (a-f)).	63

6.1. Normalisierte Tropfengröße bzw. Filmdicke (oben) und Oberflächentemperatur (unten) eines HWL-Tropfens bei $T_\infty = 473$ K (links) und eines HWL-Wandfilms bei $T_\infty = 573$ K (rechts).	72
6.2. Gesamtmenge und -masse von produziertem NH_3 und HNCO eines HWL-Tropfens bei $T_\infty = 473$ K (links) und HWL-Wandfilms bei $T_\infty = 573$ K (rechts) für die Modellvarianten I und E2.	73
6.3. Vergleich Modellvariante K und E2 mit modifizierten Dampfdruckkurven für Tropfen (links) und Wandfilm (rechts).	74
6.4. Temperatur, relative Masse und Massenbrüche in einer Probe während der Harnstoffzersetzung mit INSFLA direkt unter der Phasengrenze (durchgezogen) und DETCHEM ^{MPTR} (gestrichelt) [91].	75
6.5. Beispielhafte normalisierte Tropfengröße bzw. Filmdicke, Temperatur und Wasser und Harnstoff Massenfluss für einen Tropfen (links) [91, 93] und Wandfilm (rechts) bei $T_\infty = 673$ K mit Phasen der Verdunstung und Zersetzung.	77
6.6. Massenbrüche von NH_3 und HNCO in Gasphase bei Tropfenverdunstung mit $T_\infty = 673$ K und $r = r_D + 1 \cdot 10^{-4}$ m sowie $r = r_D + 5 \cdot 10^{-4}$ m Abstand von der Oberfläche der flüssigen Phase (bis Phase IV) bzw. des inneren Randes (ab Phase V).	78
6.7. Normalisierte Tropfengröße bzw. Filmdicke und Temperatur eines Tropfens (links) und eines Wandfilms (rechts) für verschiedene Umgebungstemperaturen.	79
6.8. Normalisierte Tropfengröße bzw. Filmdicke und Temperatur eines Tropfens (links) und eines Wandfilms (rechts) bei $T_\infty = 573$ K für unterschiedlichen Wassergehalt der Umgebung ohne HNCO Hydrolyse und $\text{NH}_3\text{-NO}_x$ Mechanismus sowie für einen Fall mit diesen chemischen Reaktionen.	80
6.9. Normalisierte Tropfengröße bzw. Filmdicke und Temperatur eines Tropfens (links) und eines Wandfilms (rechts) über der normalisierten Zeit für unterschiedlichen Anfangsgrößen und Umgebungstemperaturen.	81
6.10. Normalisierte Filmdicke und Temperatur über die Zeit geteilt durch die Position des äußeren Randes für unterschiedlichen Randabstände des Wandfilms und Umgebungstemperaturen.	82

6.11. Temperatur und Ammoniakmassenbruch über die Ortskoordinate eines Wandfilms (links) für verschiedene Umgebungstemperaturen und einen Tropfen (rechts) für verschiedene Zeitpunkte und $T_\infty = 573$ K.	83
6.12. Beispielhafte normalisierte Tropfengröße bzw. Filmdicke und Temperatur eines Tropfens (links, $T_\infty = 673$) und Wandfilms (rechts, $T_\infty = 573$) mit Phasen der Verdunstung und Zersetzung für Flüssigchemie.	84
6.13. Temperatur, relative Masse und Massenbrüche relevanter Spezies eines Tropfens für $T_\infty = 573$ K (links) und $T_\infty = 773$ K (rechts) [91].	85
6.14. Temperatur, relative Masse und Massenbrüche relevanter Spezies eines Wandfilms für $T_\infty = 573$ K und $r_\infty = 10$ mm (oben), $T_\infty = 573$ K und $r_\infty = 2.5$ mm (unten) [91].	86
6.15. Temperatur, relative Masse und Massenbrüche relevanter Spezies eines Wandfilms für $T_\infty = 673$ K und $r_\infty = 2.5$ mm (oben) sowie $T_\infty = 773$ K und $r_\infty = 10$ mm (unten) [91].	87
6.16. Temperatur, relative Masse und Massenbrüche relevanter Spezies eines Wandfilms für $T_\infty = 523$ K und $r_\infty = 10$ mm.	88
6.17. Temperatur und normalisierte Tropfengröße für unterschiedliche Anfangsdurchmesser und Umgebungstemperaturen.	89
6.18. Vergleich der Harnstoff-Zersetzungsmodelle für einen Tropfen bei $T_\infty = 673$ K [91].	90
6.19. Vergleich der Harnstoff-Zersetzungsmodelle für einen Wandfilm bei $T_\infty = 573$ K [91].	92
6.20. Normalisierte Tropfengröße über der normalisierten Zeit bei $T_\infty = 573$ K und $r_\infty = 1$ mm für beide Modelle sowie experimentelle Vergleichsdaten [66, 68, 91, 105, 107].	93
6.21. Geschwindigkeit durch diffusiven Transport bei Modellierung der Harnstoffzersetzung als Verdunstung mit Zersetzung in Phase IV über der Ortskoordinate für Harnstoff und Ammoniak um einen Tropfen bei $T_\infty = 573$ K (links) und Wandfilm (rechts).	95
6.22. Chemische Zeitskalen über den Integrationsschritten einer homogenen Vergleichsrechnung bei 773 K. Zeitskalen im relevanten Bereich sind rot gestrichelt.	97
6.23. Temperatur und Ammoniak-Massenbruch eines Wandfilms über der Ortskoordinate für verschiedene Zeitpunkte während und nach der Erhöhung von T_∞ von 573 K auf 673 K mit $t = 0$ s als Zeitpunkt des Beginns der Erhöhung.	98

6.24.	Temperatur und Wasser-Massenbruch über der Ortskoordinate für verschiedene Zeitpunkte während und nach der Erhöhung von T_∞ von 573 K auf 673 K mit $t = 0$ s als Zeitpunkt des Beginns der Erhöhung.	99
6.25.	Relevante Zeitskalen für Transport und Chemie während der verschiedenen Phasen beispielhaft für einen HWL-Tropfen. . .	99
7.1.	Parameter zur vereinfachten Beschreibung der Verdunstung und Zersetzung eines HWL-Tropfens bei $T_\infty = 573$ K.	104
7.2.	Werte und parametrisierte Fläche der Modellparameter k_1 (links) und k_t (rechts) eines Wandfilms abhängig von Umgebungstemperatur und Wassergehalt.	108
7.3.	Vergleich von D_n und \dot{m} einer detaillierter Rechnung und einer Modellrechnung für einen Tropfen (links) und Wandfilm (rechts) bei $T_\infty = 573$ K und $x_{\text{H}_2\text{O},\infty} = 0.1$	109
7.4.	Vergleich von D_n und \dot{m} einer detaillierter Rechnung und einer Rechnung mit dem erweiterten Modell für einen Tropfen (links) und Wandfilm (rechts) bei $T_\infty = 573$ K und $x_{\text{H}_2\text{O},\infty} = 0.1$. . .	111
7.5.	Vergleich von D_n und \dot{m} einer detaillierter Rechnung und einer Rechnung mit dem erweiterten Modell für einen Wandfilm (rechts) mit $D_0 = 50 \mu\text{m}$, $r_\infty = 5$ mm und Anstieg von T_∞ von 573 K auf 673 K zwischen $t = 38$ s und $t = 48$ s und $x_{\text{H}_2\text{O},\infty} = 0.1$	112
7.6.	Zeitskalen eines Tropfens $T_\infty = 673$ K (links) and Wandfilms bei $T_\infty = 573$ K (rechts) mit relevanten Bereichen [91].	112
7.7.	Zeitskalen eines Tropfens bei $T_\infty = 673$ K mit allen Reaktionen und ohne Reaktion 7 aus Tabelle 3.1 mit relevanten Bereich. .	113
7.8.	Vergleich Tropfen zwischen detailliertem (durchgezogen) und Skelettmechanismus (gestrichelt) bei $T_\infty = 673$ K [91].	114
7.9.	Vergleich Wandfilm zwischen detailliertem (durchgezogen) und Skelettmechanismus (gestrichelt) bei $T_\infty = 573$ K.	115
8.1.	Molenbrüche der Hauptspezies während der Stickoxidreduktion für die Anfangszustände $T = 773$ K mit $x_{\text{NO}_2}/x_{\text{NO}} = 1$ (links) [23] und $x_{\text{NO}_2}/x_{\text{NO}} = 0.25$ (rechts).	119
8.2.	Molenbrüche der Hauptspezies während der Ammoniakzündung für die Anfangszustände $T = 2000$ K, $\phi_q = 0.5$ (links) [23] und $T = 2200$ K, $\phi_q = 2$ (rechts).	120
8.3.	Zündverzugszeiten von Ammoniak mit experimentellen Werten [62] für verschiedene Äquivalenzverhältnisse bei 1.4 bar [23]. .	120

8.4. Relative Entropieänderung aller Zeitskalen für die Anfangszustände $T = 773$ K, $x_{\text{NO}_x} = 1 \cdot 10^{-3}$ mit $x_{\text{NO}_2}/x_{\text{NO}} = 1$ (links) und $x_{\text{NO}_2}/x_{\text{NO}} = 0$ (rechts) mit 0.1 % Grenze [23].	122
8.5. Relative Entropieänderung aller Zeitskalen für die Anfangszustände $T = 2000$ K, $\phi_q = 0.5$ (links) und $T = 2200$ K, $\phi_q = 2$ (rechts) mit 0.1 % Grenze [23].	123
8.6. Relative Entropieänderung aller Reaktionen für die gleichen Anfangsbedingungen wie in Abbildung 8.4 mit 0.2 % Grenze..	123
8.7. Relative Entropieänderung aller Reaktionen für die gleichen Anfangsbedingungen wie in Abbildung 8.5 mit 0.1 % Grenze..	124
8.8. Anteil der generierten Referenzpunkte für verschiedene Anfangsbedingungen, die eine GQL-Zerlegung mit $\epsilon_{red} < 0.05$ ergeben.	125
8.9. Beispielhafte Abschätzung der Anzahl notwendiger Reaktionen für jede schnellen Zeitskala $n_{st,m}$ der vorsortierten Listen und die tatsächlich benötigte Anzahl Reaktionen nach den Testrechnungen für $m_l = 16$, $T = 773$ K und $x_{\text{NH}_3} = 2 \cdot 10^{-3}$ und $x_{\text{NO}_2}/x_{\text{NO}} = 1$ (links) sowie $x_{\text{NH}_3} = 5 \cdot 10^{-4}$ und $x_{\text{NO}_2}/x_{\text{NO}} = 0$ (rechts).	127
8.10. Beispielhafte Abschätzung der Anzahl notwendiger Reaktionen für jede schnellen Zeitskala der vorsortierten Listen $n_{st,m}$ und die tatsächlich benötigte Anzahl Reaktionen nach den Testrechnungen für $m_l = 17$, $T = 2000$ K, $\phi_q = 1$ (links) und $m_l = 19$, $T = 1800$ K, $\phi_q = 2$ (rechts).	128
8.11. Anteil wie oft eine Reaktion in den getesteten Kombinationen als relevant erkannt wird mit 50 % bzw. 40 % Grenze für $m_l = 16$, $T = 773$ K, $x_{\text{NH}_3} = 2 \cdot 10^{-3}$, $x_{\text{NO}_2}/x_{\text{NO}} = 1$ (links) und $m_l = 17$, $T = 2000$ K, $\phi_q = 1$ (rechts).	129
8.12. Vergleich der Molenbrüche der Hauptspezies (oben) sowie andere interessante Spezies bzw. Radikale (unten) zwischen detaillierten Mechanismus und Skelettmechanismus für für die Anfangsbedingungen $T = 773$ K, $x_{\text{NH}_3} = 2 \cdot 10^{-3}$, $x_{\text{NO}_x} = 1 \cdot 10^{-3}$ und $x_{\text{NO}_2}/x_{\text{NO}} = 1$ [23].	132
8.13. Vergleich der Molenbrüche der Hauptspezies (links) sowie andere interessante Spezies bzw. Radikale (rechts, logarithmisch) zwischen detaillierten Mechanismus und Skelettmechanismus für die Anfangsbedingungen $T = 1800$ K, $\phi_q = 0.5$ (oben) [23] und $T = 2400$ K, $\phi_q = 2$ (unten).	135

8.14. Vergleich der Zündverzugszeiten des Skelettmechanismus, des Gesamtmechanismus und von Experimenten [62] für verschiedene Äquivalenzverhältnisse bei 1.4 bar (links) und 11 bar (rechts) [23].	136
8.15. Detaillierte Lösungen im Zustandsraum für einen verdunstenden Wandfilm ab Ende der zweiten Erwärmungsphase bei $T_\infty = 673$ K.	141
8.16. Detaillierte Lösungen im Zustandsraum für einen verdunstenden Tropfen ab Ende der zweiten Erwärmungsphase bei $T_\infty = 673$ K.	142
8.17. Detaillierte Lösungen und REDIM Anfangsgitter im Zustandsraum für Wandfilm bei $T_\infty = 673$ K.	143
8.18. Detaillierte Lösungen und REDIM Anfangsgitter im Zustandsraum mit Randbedingungen für einen Tropfen bei $T_\infty = 673$ K.	144
8.19. REDIM Anfangsgitter und konvergierte REDIM im Zustandsraum für einen Tropfen bei $T_\infty = 673$ K.	145
8.20. 2D-REDIM Anfangsgitter für 573 K (grün), 623 K (rot), 673 K (blau) und 723 K (grau) Umgebungstemperatur.	146
8.21. Vergleich detaillierter und REDIM reduzierter Rechnungen eines Tropfens bei $T_\infty = 573$ K (links) und eines Wandfilms bei $T_\infty = 623$ K (rechts) für w_{NH_3} über der Zeit (oben) und über dem Ort (mittig) sowie der relative Fehler ϵ_{red} über der Zeit (unten). Die relevante Phase beginnt bei $t = 0$ s und $r = 0$ m bezeichnet die Oberfläche der flüssigen Phase.	148
8.22. Vergleich detaillierter und REDIM reduzierter Rechnungen eines Wandfilms bei veränderlichem T_∞ für w_{NH_3} über der Zeit (links) und über dem Ort (rechts) sowie der relative Fehler ϵ_{red} über der Zeit (unten). Die relevante Phase beginnt bei $t = 0$ s, T_∞ sinkt zwischen 25 s und 30 s von 663 K auf 603 K und $r = 0$ m bezeichnet die Oberfläche der flüssigen Phase.	150
8.23. Vergleich detaillierter und REDIM reduzierter Rechnungen der Homogenisierungsphase eines Tropfens (links) und eines Wandfilms (rechts) für w_{NH_3} über der Zeit. Die Rechnungen sind eine Fortsetzung der Rechnungen aus Abbildung 8.21, wobei die flüssige Phase bei $t = 0$ s komplett verdunstet ist.	151

Nomenklatur

1. Lateinische Zeichen

Symbol	Bezeichnung
a	Stöchiometrischer Faktor eines Edukts
\tilde{a}	Stöchiometrischer Faktor eines Produkts
A	Präexponentialfaktor für Arrheniusgleichung
A_{ref}	Referenzfläche für Oberflächenreaktionen
b	Normalisierungsfaktor für Lagrange-Koordinate
c	Konzentration
$c_{i,f}$	Referenzkonzentration der Spezies i bei Normaldruck
\mathbf{C}	Parametrisierungsmatrix
D	Tropfendurchmesser oder Film Dicke
D_n	Normalisierte Tropfen- oder Filmgröße
D_t	Tropfendurchmesser bzw. die Film Dicke am Ende der Phase der Wasserverdunstung
D_i^D	Effektiver Diffusionskoeffizient der Spezies i in der Mischung
$D_{i,j}^P$	Polynärer Diffusionskoeffizient zwischen Spezies i und j
D^T	Diffusionskoeffizient der Thermodiffusion
\mathbf{D}	Matrix der Diffusionskoeffizienten
E_a	Aktivierungsenergie
f	Dichteverteilung extensiver Größen in einem Volumenelement
\mathbf{F}	Vektor des chemischen Quellterms
$\Delta G_{k,f}^0$	Freie Enthalpie der Reaktion k bezogen auf Standardbedingungen
h	Spezifische Enthalpie
i	Integral im Zustandsraum oder über die Ortskoordinate
\mathbf{I}	Einheitsmatrix
j_i	Diffusionsstromdichte der Spezies i
\mathbf{j}_i	Vektor der Diffusionsstromdichte der Spezies i
$\mathbf{j}_{i,d}$	Vektor der Diffusionsstromdichte durch Massendiffusion der Spezies i

$\dot{\mathbf{j}}_{i,T}$	Vektor der Diffusionsstromdichte durch Thermodiffusion der Spezies i
$\dot{\mathbf{j}}_{i,P}$	Vektor der Diffusionsstromdichte durch Druckdiffusion der Spezies i
j_q	Wärmestromdichte
$\dot{\mathbf{j}}_q$	Vektor der Wärmestromdichte
$\dot{\mathbf{j}}_{q,F}$	Vektor der Wärmestromdichte durch Wärmeleitung
$\dot{\mathbf{j}}_{q,d}$	Vektor der Wärmestromdichte durch Teilchendiffusion
$\dot{\mathbf{j}}_{q,D}$	Vektor der Wärmestromdichte durch den Dufour-Effekt
\mathbf{J}	Jacobi-Matrix
k	Geschwindigkeitskoeffizient einer Reaktion
k_1	Steigung normalisierter Tropfengröße oder Filmdicke während Phase der Wasserverdunstung
k_2	Steigung normalisierter Tropfengröße oder Filmdicke während Phase der Harnstoffzersetzung
k_{e1}	Normalisierte Wartezeit vor Beginn Wasserverdunstung
k_{e2}	Normalisierte Wartezeit zwischen Wasserverdunstung und Harnstoffzersetzung
k_g	Geometrieabhängiger Faktor
k_{ge}	Geometrieabhängiger Exponent
k_p	Geometriefaktor für Volumenberechnung
k_t	Normalisierte Tropfengröße oder Filmdicke am Ende der Phase der Wasserverdunstung
K_c	Gleichgewichtskonstante bezüglich Konzentrationen
m	Masse
\dot{m}	Massenstrom
m_l	Dimension des langsamen Untersystems inkl. Erhaltungsgrößen
m_s	Dimension des schnellen Untersystems
M	Molare Masse
\bar{M}	Mittlere molare Masse
\mathcal{M}^l	Langsame Mannigfaltigkeit
$\partial\mathcal{M}^l$	Rand der langsamen Mannigfaltigkeit
\mathcal{M}^s	Schnelle Mannigfaltigkeit
n	Stoffmenge
\mathbf{n}	Normalenvektor
n_{erh}	Anzahl der Erhaltungsgrößen
n_{GQL}	Anzahl verwendeten GQL-Zerlegungen
n_p	Anzahl verwendeter GQL-Referenzpunkte
n_r	Anzahl der Reaktionen

n_s	Anzahl der Spezies
n_t	Anzahl der Zeitschritte
n_z	Anzahl der Zustandsgrößen
\mathbf{N}	Blockmatrix mit den Eigenwerten der Jacobimatrix des chemischen Quellterms auf der Diagonalen
\mathcal{N}	Normaler Unterraum
p	Druck
\mathbf{p}	Drucktensor
p_d	Dampfdruck
\mathbf{P}	Projektionsoperator
\dot{r}	Reaktionsgeschwindigkeit
R	Gaskonstante
R_g	spezifische Gaskonstante
\mathbf{R}	Vektor der Reaktionsgeschwindigkeiten
\mathbf{Rl}_{ges}	Nach Wichtigkeit für schnelle Dimension sortierte Liste aller Reaktionen
\mathbf{Rl}_s	Liste wichtiger schneller Reaktionen
\dot{q}_f	Allgemeiner Produktionsterm
r	Ortskoordinate
\dot{r}	Reaktionsgeschwindigkeit
s	Molare Entropie
s_f	Allgemeiner Fernwirkungsterm
\mathbf{S}	Stöchiometrische Matrix
$\hat{\mathbf{S}}$	Matrix zur Verallgemeinerung der Moore-Penrose-Pseudoinverse
t	Zeit
T	Temperatur
\mathbf{T}	GQL-Matrix
\mathcal{T}	Tangentialer Unterraum
\mathbf{u}	Koordinatenvektor des langsamen Untersystems
v	Geschwindigkeit
\mathbf{v}	Geschwindigkeitsvektor
\mathbf{v}^D	Vektor der Diffusionsgeschwindigkeit
\bar{v}	Mittlere Geschwindigkeit
V	Volumen
V_{ref}	Referenzvolumen für Oberflächenreaktionen
w	Massenbruch
\mathbf{w}	Koordinatenvektor des schnellen Untersystems
x	Molenbruch

z	Randbedingung für Lagrange-Koordinatensystem
z_v	Zufallsgenerierte Zahl zwischen 0 und 1
\mathbf{Z}	Matrix der Eigenvektoren der Jacobimatrix des chemischen Quellterms
$\tilde{\mathbf{Z}}$	Inverse oder Pseudoinverse von \mathbf{Z}

2. Griechische Zeichen

Symbol	Bezeichnung
α	Geometriefaktor
β	Temperaturrexponent für die Arrheniusgleichung
$\mathbf{\Gamma}$	Vektor der Parametrisierungsvariablen
ϵ	Trenngröße zwischen langsamen und schnellen Untersystem
ϵ_{ggw}	Relative Abweichung reduzierte Rechnung bezüglich Spezies im Gleichgewicht
ϵ_z	Relative Abweichung reduzierte Rechnung bezüglich Halbwertszeit oder Zündverzugszeit
ϵ_{int}	Relative Abweichung reduzierte Rechnung bezüglich Integrationskriterium
ϵ_{red}	Relative Abweichung reduzierte Rechnung zu detaillierter Rechnung
λ	Eigenwert
κ	Wärmeleitfähigkeit
ρ	Dichte
χ	Speziessymbol
$\boldsymbol{\chi}$	Abschätzung der Gradienten von $\boldsymbol{\theta}$
$\boldsymbol{\xi}$	Abschätzung der Gradienten des Zustandsvektors
σ	Lagrange-Koordinate
ϕ	Massenstromdichte
ϕ_q	Äquivalenzverhältnis
Φ	Zeitliche Änderung des Zustandsvektors
Φ_f	Fluss durch eine Oberfläche eines Volumenelements
φ	Allgemeine Transformationsfunktion des Zustandsvektors in langsame und schnelle Koordinaten
$\dot{\omega}$	Chemischer Quellterm
τ	Zeit des schnellen Untersystems
τ_m	Chemische Zeitskala
τ_{diff}	Zeitskala des diffusiven Transports

τ_{konv}	Zeitskala des konvektiven Transport
τ_z	Halbwertszeit oder Zündverzugszeit
θ	Vektor der generalisierten Koordinaten
$\tilde{\theta}$	Vektor der generalisierten Koordinaten zur Bestimmung von ξ
Ψ	Thermochemischer Zustandsvektor
Ψ_θ	Jacobimatrix des Zustandsvektors nach den generalisierten Koordinaten
Ψ_θ^+	Pseudoinverse von Ψ_θ
Ψ_η	Matrix des nach außen zeigenden Normalenvektors zu $\partial\mathcal{M}^l$
ν	Stöchiometrischer Koeffizient

3. Indices

3.1. Tiefgestellt

Symbol	Bezeichnung
0	Anfangswert
<i>a</i>	Flächenbezogen
<i>D</i>	Phasengrenze
<i>dec</i>	Harnstoffzersetzung
<i>det</i>	Wert einer detaillierten Rechnung
<i>ggw</i>	Gleichgewicht
<i>hyd</i>	Hydrolyse der Isocyan säure
<i>hom</i>	Homogenes System
<i>h</i>	Index für einen Zeitschritt
<i>i</i>	Index für Spezies bzw. Zustandsgrößen
<i>j</i>	Index für Phasen
<i>k</i>	Index für Reaktionen
<i>l</i>	Langsames Untersystem
<i>m</i>	Index einer einzelnen Dimensionen bzw. Zeitskala
<i>rev</i>	Rückreaktion
<i>red</i>	Wert einer reduzierten Rechnung
<i>r</i>	Referenz- oder charakteristischer Wert
<i>s</i>	Schnelles Untersystem
<i>st</i>	Startwert
<i>vap</i>	Verdunstung bzw. Verdampfung
Ψ	Differenzierung nach allen Einträgen des Zustandsvektors Ψ
∞	Umgebung bzw. äußerer Rand

3.2. Hochgestellt

Symbol	Bezeichnung
g	Gas
l	Flüssigkeit
s	Feststoff
+	Seite einer Fläche in Normalenrichtung
−	Seite einer Fläche entgegen Normalenrichtung
∂	Werte am Rand einer Mannigfaltigkeit

4. Abkürzungen

GQL	Globale-Quasi-Linearisierung
HWL	Harnstoff-Wasser-Lösung
ILDm	Intrinsic-Low-Dimensional-Manifolds
LES	Large Eddy Simulation
REDIM	Reaktions-Diffusions-Mannigfaltigkeiten
SCR	Selektive katalytische Reduktion
SGS	Singulär gestörte Systeme
VZ	Verdunstung mit Zersetzung
ZF	Zersetzung in der Flüssigkeit

5. Anmerkungen

In dieser Arbeit werden als Dezimaltrennzeichen statt Kommata konsequent die im englischen Sprachraum üblichen Punkte verwendet. Aufgrund der Verwendung englischsprachiger Programme sowie des Austauschs und des Vergleichs mit Resultaten aus internationalen Veröffentlichungen können sonst Verwechslungen auftreten.

1. Einleitung

Wie sich am großen Medieninteresse zum sogenannten „Abgasskandal“ gezeigt hat, sind die Reduktion von schädlichen Abgasemissionen aus Verbrennungsmotoren und damit die Einhaltung der geltenden Abgasnormen ein sehr wichtiges Thema. Insbesondere die Reduktion von Stickoxiden (NO_x) stellt hierbei eine große technische Herausforderung dar und lässt sich häufig nicht allein durch das Einsetzen eines geeigneten Katalysators erreichen [9, 82]. Stattdessen wird vor allem in Nutzfahrzeugen, aber inzwischen auch verstärkt in PKWs, die selektive katalytische Reduktion (SCR) eingesetzt [42, 82]. Hierbei reagiert dem Abgas hinzugefügter Ammoniak in einem SCR-Katalysator mit den Stickoxiden zu harmlosem Stickstoff und Wasser. Da Ammoniak als Gefahrstoff nur schwierig gehandhabt werden kann, wird Harnstoff-Wasser-Lösung (HWL) als alternative Ammoniakquelle eingesetzt und in das Abgasrohr vor dem SCR-Katalysator eingespritzt [44]. Der darin vorhandene Harnstoff zersetzt sich bei typischen Abgastemperaturen nach Verdunstung des Wassers zu Ammoniak und Isocyanensäure, welche im SCR-Katalysator ebenfalls zu Ammoniak reagiert [43]. Durch die Nutzung von HWL ergeben sich einige technische Schwierigkeiten, die bis jetzt nur unzureichend gelöst werden konnten. Zur effizienten Funktion ist es wichtig, dass ausreichend Ammoniak möglichst gleichmäßig vor dem Katalysator im Abgasstrom verteilt ist [32, 82] und Harnstoff vollständig in seine gasförmigen Produkte zersetzt wird. In der Praxis ist dies nur begrenzt möglich. Es bilden sich oft feste Rückstände, die sich bei typischen Abgastemperaturen nicht oder nur sehr langsam weiter zersetzen [12, 30, 38, 80]. Dadurch kann das Abgasrohr im Extremfall über lange Betriebsdauern durch Ablagerungen verstopft werden.

Zur Behebung dieser Probleme und zur Verbesserung des SCR-Systems werden sowohl Experimente als auch numerische Simulationen des gesamten oder eines Teilbereichs des SCR-Systems im Abgasstrang durchgeführt [6, 10, 13]. Da Messungen aller Details unter realen Betriebsbedingungen nur begrenzt möglich sind und Experimente aufgrund der Vielzahl von möglichen Parametern auch an Machbarkeitsgrenzen stoßen, wird in letzter Zeit verstärkt auf numerische Simulationen gesetzt. Diesen Simulationen sind aufgrund der Komplexität des Gesamtproblems ebenfalls Grenzen gesetzt. Es

müssen verschiedenste physikalische Prozesse wie Turbulenz, Spray-, Tropfen- und Wandfilmbildung und Diffusion sowie chemische Prozesse in der Gasphase, in der Flüssigkeit, an der Wand und auf dem Katalysator berücksichtigt werden [10, 39]. Zudem finden diese Prozesse in sehr unterschiedlichen räumlichen und zeitlichen Skalen statt, die aber alle für eine korrekte Simulation betrachtet werden müssen [51]. Dadurch sind die resultierenden nichtlinearen Gleichungssysteme sehr steif und lassen sich nur mit hohem Aufwand lösen [59, 106]. Trotz der schnellen Weiterentwicklung moderner Computersysteme sind die vorhandenen Rechenleistungen noch unzureichend, um alle Prozesse entsprechend aufzulösen [32, 39].

Eine der Hauptmethoden, den Rechenaufwand solch komplexer Simulationen zu verringern, ist die Nutzung vereinfachter oder reduzierter Modelle zur Beschreibung eines Teils der Prozesse [51]. Diese Modelle basieren auf der grundsätzlichen Idee, dass die untersuchten Prozesse nur einen kleinen Teil der möglichen thermochemischen Zustände einnehmen und nur bestimmte zeitliche Skalen für die Systemdynamik verantwortlich sind [35, 59]. Die Anwendung solcher Modelle in Simulationen beeinflusst daher die Genauigkeit der Ergebnisse nur geringfügig und die entsprechenden Prozesse können mit weniger Variablen und typischerweise auch größeren Zeitschritten berechnet werden [15, 18]. In dieser Arbeit wurden verschiedene Methoden zur Modellreduktion angewendet [15, 58, 59, 90], um die Prozesse während der Verdunstung und Zersetzung von Tropfen und Wandfilmen aus Harnstoff-Wasser-Lösung sowohl in der Gasphase als auch in der Flüssigphase zu beschreiben. Der Fokus lag dabei auf den chemischen Prozessen und deren Interaktion mit der Verdunstung und dem Transport.

Hierfür wurde zuerst das Modellsystem, ein Tropfen bzw. Wandfilm aus HWL in Abgas, ausgewählt und möglichst detailliert eindimensional simuliert. Es kommt hierbei ein chemischer Mechanismus für die Harnstoffzersetzung und Ablagerungsbildung in der Flüssigkeit [102] und ein Mechanismus für die Stickoxidreduktion und Ammoniakoxidation in der Gasphase [86] zur Anwendung. Da verschiedene Prozesse mit dem ursprünglich vorhandenen Simulationsprogramm nur unzureichend abgebildet werden konnten, wurde es um ein verbessertes Verdunstungsmodell und die Möglichkeit der Simulation von chemischen Prozessen in der flüssigen Phase erweitert [88, 92]. Damit konnten die verschiedenen Modellvarianten verglichen und die intrinsischen Zeitskalen der verschiedenen physikalischen und chemischen Prozesse analysiert werden. Insbesondere musste dafür festgestellt werden, ob chemische Prozesse mit ähnlichen Zeitskalen wie die Transportprozesse ablaufen, d.h. gekoppelt sind. In diesem Fall ist die Modellreduktion komplexer und andere Methoden müssen angewendet werden [18, 93]. Anhand der Analyseergebnisse

wurden sowohl für die Prozesse in der Gasphase als auch in der Flüssigphase die passenden Reduktionsmethoden ausgewählt. Für die Modellreduktion homogener Prozesse, also ohne Koppelung mit Transport, wie sie in der Flüssigkeit und im Fernfeld der Gasphase vorkommen, mussten die existierenden Methoden noch adaptiert und weiterentwickelt werden. Zur Validierung dieser verbesserten Methoden war es auch nötig, Anwendungsbeispiele für die verwendeten chemischen Mechanismen außerhalb der typischen Bedingungen im Abgassystem, wie beispielsweise die Zündung von Ammoniak [62], zu betrachten. Die Qualität der reduzierten Modelle wurde durch den Vergleich mit detaillierten Simulationen bewertet und falls nötig noch Verbesserungen an den Modellen vorgenommen. Es konnten so für die relevanten Prozesse reduzierte Modelle erstellt werden.

In Kapitel 2 werden die Grundlagen reagierender Strömungen mit mehreren Phasen behandelt und das numerische Lösungsverfahren gezeigt. Daraufhin wird in Kapitel 3 das simulierte Modellsystem vorgestellt. Es wird dabei besonders auf die verschiedenen Methoden zur Modellierung der Harnstoffzerersetzung sowie auf den Parameterbereich und die Berechnung der Stoffwerte eingegangen. Kapitel 4 stellt Analysemethoden zur Berechnung der chemischen und physikalischen Zeitskalen vor und behandelt die Grundlagen der Erzeugung mannigfaltigkeitsbasierter Reduktionsmethoden. In Kapitel 5 wird die Anwendung und Implementierung der Reduktionsmethoden GQL und REDIM beschrieben sowie Methoden zur Generierung von Skelettmechanismen als Alternative zur Tabellierung von Mannigfaltigkeiten behandelt.

Die Ergebnisse der detaillierten Rechnungen werden in Kapitel 6 vorgestellt und die Modelle zur Harnstoffzerersetzung verglichen. Weiterhin werden die chemischen und physikalischen Zeitskalen gezeigt und davon ausgehend ermittelt, welche Reduktionsmethoden für welche Prozesse anwendbar sind. Die Kapitel 7 und 8 zeigen die Anwendung und Validierung der in Kapitel 5 vorgestellten reduzierten Modelle jeweils für die flüssige Phase und die Gasphase und die Grenzen der Modelle. Die Arbeit wird im letzten Kapitel 9 zusammengefasst und ein Ausblick auf mögliche weitere Entwicklungen und Modellverbesserungen gegeben.

2. Physikalische und chemische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der Simulation eines mehrphasigen chemisch reagierenden Systems von Harnstoff-Wasser-Lösung in heißen Abgas beschrieben. Hierfür müssen zuerst die Erhaltungsgleichungen aufgestellt werden, welche sowohl für die gasförmige Phase als auch die flüssige Phase gelöst werden sollen. Um die beiden Phasen zu Verknüpfen wird ein Interface benötigt, welches auf einem Verdunstungsmodell basiert. Weiterhin sind zur Lösung des resultierenden Gleichungssystems die Stoff- und Transporteigenschaften aller Spezies in beiden Phasen sowie die chemische Quellterme notwendig. Als letztes muss das Gleichungssystem für einen eindimensionalen Tropfen und Wandfilm numerisch gelöst werden. Die dafür verwendeten Transformationen und Methoden werden am Ende dieses Kapitels gezeigt.

2.1. Erhaltungsgleichungen

Die zu erhaltenden Größen werden für ein Volumenelement bilanziert. Die zeitliche Änderung einer Dichteverteilung $f(\mathbf{r}, t)$ einer extensiven physikalischen Größe kann durch den Fluss Φ_f durch die Oberfläche (z.B. Diffusion, Verdunstung), die Produktion \dot{q}_f (z.B. chemischer Reaktionen) und die Fernwirkung s_f (z.B. Strahlung) verursacht werden. Daraus ergibt sich die folgende Gleichung [56]:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \text{div}\Phi_f = \dot{q}_f + s_f. \quad (2.1)$$

Zusätzlich zu den Bilanzgleichungen für ein Volumenelement müssen in einem Mehrphasensystem auch die Bilanzgleichungen eines Oberflächenelements betrachtet werden, um Phasenübergänge modellieren zu können. Diese können analog zu den Gleichungen für ein Volumenelement hergeleitet werden, wobei hierbei zwei infinitesimal kleine Volumenelemente beiderseits der Grenzschicht angenommen werden. Die zeitliche Änderung einer Flächendichte f_a einer extensiven physikalischen Größe auf einer Grenzfläche kann erneut durch einen Fluss Φ_f durch die Oberfläche, die Produktion auf der Grenzfläche

\dot{q}_{fa} oder die Fernwirkung s_{fa} verursacht werden. Die Gleichung lautet nach Integration und Grenzwertbetrachtung für eine unendlich dünnes Element [56, 88]

$$\frac{\partial f_a}{\partial t} + \mathbf{n}(\Phi_f^+ - \Phi_f^-) = \dot{q}_{fa} + s_{fa}, \quad (2.2)$$

mit dem Normalenvektor \mathbf{n} und den Indizes $+$ und $-$ für die jeweils anliegenden Seite der Grenzschicht. Die Erhaltungsgleichungen werden auf Basis von Gleichung 2.1 formuliert und im folgenden vorgestellt. Sie gelten allgemein sowohl für die gasförmige als auch die flüssige Phase. Auf eine genaue Herleitung der einzelnen Terme wird hier verzichtet, diese findet man beispielsweise in [56, 106]. Die Kontinuitätsgleichung beschreibt die Erhaltung der Gesamtmasse und ist gegeben als

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0, \quad (2.3)$$

wobei t die Zeit, ρ die Dichte und \mathbf{v} den Geschwindigkeitsvektor darstellen. Der konvektive Term $\operatorname{div}(\rho \mathbf{v})$ ist die einzige Abhängigkeit der Dichte. Die Gleichung

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho_i \mathbf{v}) + \operatorname{div}(\mathbf{j}_i) = M_i \dot{\omega}_i \quad (2.4)$$

beschreibt analog die Erhaltung der Speziesmassen für die Spezies i mit der Diffusionsstromdichte \mathbf{j}_i , der chemischen Bildungsgeschwindigkeit $\dot{\omega}_i$, der molaren Masse M_i sowie der Speziesdichte ρ_i , die sich mit dem Massenbruch w_i aus $\rho_i = w_i \rho$ bildet. Hier tritt neben dem konvektiven Term auch ein Diffusionsterm auf. Die Impulserhaltung ist als

$$\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v} \otimes \mathbf{v}) + \operatorname{div}(\mathbf{p}) = \rho \mathbf{g} \quad (2.5)$$

gegeben. \mathbf{p} stellt den Drucktensor und \mathbf{g} die Erdbeschleunigung dar, während \otimes für das dyadische Produkt zweier Vektoren steht. In dieser Gleichung spielen also auch die Druckkräfte sowie die Fernwirkung durch die Gravitation eine Rolle. Die Änderung der Gesamtenergie wird durch die Gleichung

$$\frac{\partial \rho h}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho h \mathbf{v} + \mathbf{j}_q) + \mathbf{p} \operatorname{grad}(\mathbf{v}) = q_r \quad (2.6)$$

beschrieben, wobei h die spezifische Enthalpie, q_r die Strahlungsdichte und \mathbf{j}_q die Wärmestromdichte sind. Weiterhin wird für die Schließung des Gleichungssystems eine thermische Zustandsgleichung benötigt. Für die gasförmige Phase wird aufgrund der typischen Bedingungen das ideale Gasgesetz [106]

$$p = \rho R_g T \quad (2.7)$$

mit der Temperatur T und der spezifischen Gaskonstante des Gemisches R_g angewendet. Die spezifische Gaskonstante des Gemisches berechnet sich nach

$$R_g = \frac{R}{\bar{M}}, \quad (2.8)$$

wobei R die universelle Gaskonstante und \bar{M} die mittlere Molare Masse des Gemisches sind [106]. Für die flüssige Phase gibt es keine allgemeingültige thermische Zustandsgleichung. Stattdessen werden die Stoffwerte tabelliert oder mit einfachen Beziehungen als Funktion der Temperatur angegeben.

2.2. Transportvorgänge

Zum Schließen der Erhaltungsgleichungen müssen zusätzlich noch die unbekanntenen Größen \mathbf{p} , \mathbf{j}_i , \mathbf{j}_q und $\dot{\omega}_i$ als Funktion der abhängigen Größen ausgedrückt werden. Da im weiteren weder Druckgradienten noch Druckänderungen behandelt werden, kann der Term \mathbf{p} vernachlässigt werden. Der chemische Produktionsterm $\dot{\omega}_i$ berechnet sich in Abhängigkeit von der betrachteten Phase und wird in Abschnitt 2.4 beschrieben. Die Diffusionsstromdichte \mathbf{j}_i setzt sich nach [5, 56, 106]

$$\mathbf{j}_i = \mathbf{j}_{i,d} + \mathbf{j}_{i,T} + \mathbf{j}_{i,P} \quad (2.9)$$

aus der Massendiffusion $\mathbf{j}_{i,d}$, der Thermodiffusion $\mathbf{j}_{i,T}$ und der Druckdiffusion $\mathbf{j}_{i,P}$ zusammen. Die Massendiffusion berechnet sich nach dem Fick'schen Gesetz als [5]

$$\mathbf{j}_{i,d} = \rho_i \mathbf{v}_i^D = \frac{\rho M_i}{\bar{M}^2} \sum_{j \neq i} D_{i,j}^P M_j \text{grad} x_j. \quad (2.10)$$

Die Indizes i und j stehen für die jeweilige Spezies i bzw. j , \mathbf{v}_i^D bezeichnet die Diffusionsgeschwindigkeit, M_i die molare Masse, \bar{M} die mittlere molare Masse der Mischung, $D_{i,j}^P$ die polynären Diffusionskoeffizienten und x_j den Molenbruch. Mithilfe der Näherung von Curtiss und Hirschfelder [40] sowie Einführung des effektiven Diffusionskoeffizienten D_i^D kann die Gleichung als

$$\mathbf{j}_{i,d} = \rho \frac{w_i}{x_i} D_i^D \text{grad} x_i = \rho D_i^D \text{grad} w_i \quad (2.11)$$

ausgedrückt werden, wobei w_i der Massenbruch ist. Entsprechend der kinetischen Theorie für Gase kann der Anteil der Thermodiffusion $\mathbf{j}_{i,T}$ (Soret-Effekt) [5, 41] mit dem Diffusionskoeffizienten der Thermodiffusion D_i^T und der Temperatur T als

$$\mathbf{j}_{i,T} = \rho \frac{w_i}{x_i} D_i^T \text{grad}(\ln T) \quad (2.12)$$

angegeben werden. Der Anteil der Druckdiffusion $\mathbf{j}_{i,P}$ kann bei kleinen Druckgradienten vernachlässigt werden [5], was in dieser Arbeit der Fall ist.

Ähnlich der Diffusionsstromdichte besteht auch die Wärmestromdichte \mathbf{j}_q aus verschiedenen Anteilen [5, 56, 106]:

$$\mathbf{j}_q = \mathbf{j}_{q,F} + \mathbf{j}_{q,d} + \mathbf{j}_{q,D}. \quad (2.13)$$

Diese sind der Anteil durch Wärmeleitung $\mathbf{j}_{q,F}$, durch Diffusion der Teilchen verschiedener Enthalpien $\mathbf{j}_{q,d}$ und durch den Dufour-Effekt $\mathbf{j}_{q,D}$. Letzterer ist gegenüber den anderen Anteilen sehr gering und wird daher in dieser Arbeit vernachlässigt. Nach dem Fourier'schen Gesetz berechnet sich der Anteil durch Wärmeleitung $\mathbf{j}_{q,F}$ als

$$\mathbf{j}_{q,F} = \kappa \text{grad}T \quad (2.14)$$

mit dem Wärmeleitfähigkeit κ . Der Anteil durch Diffusion kann mit der Gleichung

$$\mathbf{j}_{q,d} = \sum_i h_i \mathbf{j}_i \quad (2.15)$$

berechnet werden.

2.3. Interfacegleichungen

Die gasförmige und flüssige Phase werden durch Phasenübergänge (Verdunstung bzw. Kondensation) verknüpft. Um diese zu berücksichtigen ist ein Interface nötig, das sich wie Randbedingungen für die beiden Phasen auswirkt und erlaubt, beide Phasen als ein geschlossenes System zu berechnen. Hierfür werden folgende Annahmen für das Interface getroffen [56, 61, 88, 92]:

- Keine Masse oder Energie wird im Interface gespeichert, da dieses unendlich dünn ist ($\frac{\partial f_a}{\partial t} = 0$)
- Keine Reaktionen auf der Oberfläche und daher kein Quellterm ($\dot{q}_{fa} = 0$)
- Keine Fernwirkung ($s_{fa} = 0$)
- Eindimensionales System

Dadurch vereinfacht sich Gleichung 2.2 zu

$$\phi_f^+ - \phi_f^- = 0. \quad (2.16)$$

Im weiteren wird der hochgestellte Index g für Werte in der gasförmigen Phase, der hochgestellte Index l für Werte in der flüssigen verwendet und der tiefgestellte Index ver für Verdunstung. Die Massenstromdichten mit der Geschwindigkeit \mathbf{v} normal zur Oberfläche sind für beide Seiten des Interfaces

$$\phi_f^+ = \rho^g v^g \text{ und } \phi_f^- = \rho^l v^l, \quad (2.17)$$

womit die Erhaltungsgleichung für die Massenstromdichte

$$\phi_{vap} = \rho^g v^g = \rho^l v^l \quad (2.18)$$

lautet. Analog dazu ergibt sich für die Massenstromdichten der Spezies i [90]

$$\phi_{vap,i} = \rho_i^g v^g + j_i^g = \rho_i^l v^l + j_i^l, \quad (2.19)$$

welche mit $\rho_i = w_i \rho$ und Gleichung 2.17 zu

$$\phi_{vap,i} = w_i^g \phi_{vap} + j_i^g = w_i^l \phi_{vap} + j_i^l \quad (2.20)$$

umgeformt werden kann. Die Summe der Gleichung 2.20 über alle Spezies ergibt wieder die gesamte Verdunstungsmassenstromdichte. Für nicht verdunstende Spezies ergibt sich die Bedingung [92]

$$\phi_{vap} w_i^g = -j_i^g. \quad (2.21)$$

Die Energiestromdichte kann mit dem gleichen Ansatz aus Gleichung 2.16 als [89]

$$\phi_{vap} h^g + j_q^g = \phi_{vap} h^l + j_q^l \quad (2.22)$$

ausgedrückt werden. Nach dem Einsetzen der Gleichungen 2.13, 2.15 und

$$h = \sum_i w_i h_i \quad (2.23)$$

ergibt sich

$$\phi_{vap} \sum_i w_i^g h_i^g + j_{q,F}^g + \sum_i h_i^g j_i^g = \phi_{vap} \sum_i w_i^l h_i^l + j_{q,F}^l + \sum_i h_i^l j_i^l. \quad (2.24)$$

Setzt man nun Gleichung 2.20 für j_i^g und j_i^l ein und fasst alle Terme zusammen resultiert die Energieerhaltungsgleichung an der Phasengrenzfläche [92]

$$\sum_i \phi_{vap,i} \Delta h_i + j_{q,F}^g - j_{q,F}^l = 0, \quad (2.25)$$

wobei Δh_i die Verdampfungsenthalpie $h_{vap,i}$ der Spezies i ist.

Es wird angenommen, dass direkt an der Oberfläche ein durch den Dampfdruck bedingtes Gleichgewicht zwischen Gas und Flüssigkeit herrscht [61, 89]. Aus dieser Annahme können die Bedingungen und weiteren Annahmen für das Schließen des Gleichungssystems hergeleitet werden. Die Temperatur an der Phasengrenze wird als stetig angekommen:

$$T^g = T^l. \quad (2.26)$$

Da HWL sich mit guter Näherung als ideale Mischung verhält [84], kann die flüssige Phase als solche angenommen werde. Mit Berücksichtigung der Chemie in der flüssigen Phase gilt diese Annahme nach vollständiger Verdunstung des Wassers nicht mehr, worauf in Unterabschnitt 2.4.2 genauer eingegangen wird. Für eine ideale Mischung lässt sich der Dampfdruck einer mehrkomponentigen Flüssigkeit mit den Dampfdrücken der einzelnen Spezies $p_{d,i}$ und dem Raoult'schen Gesetz [77] als

$$p_d = \sum_i x_i^l p_{d,i} \quad (2.27)$$

berechnen. Anhand des Anteils einer einzelnen verdunstenden Spezies $x_i^l p_{d,i}$ am Dampfdruck der Flüssigkeit können die Massenbrüche w_i^g der Spezies an der Oberfläche in der gasförmigen Phase berechnet werden. Mit

$$x_i^l = w_i^l \frac{\bar{M}^l}{M_i} \quad (2.28)$$

ergibt sich so für die Massenbrüche

$$w_i^g = \frac{M_i}{\bar{M}^g} \frac{p_{d,i}}{p^g} x_i^l. \quad (2.29)$$

p^g ist hier der Umgebungsdruck und \bar{M} die mittlere molare Masse der jeweiligen Phase.

2.4. Chemische Produktionsterme

Zur detaillierten Modellierung eines chemisch reagierenden Systems ablaufenden Prozesse werden typischerweise Reaktionsmechanismen bestehend aus vielen einzelnen Reaktionen genutzt. Die einzelnen Reaktionen liegen dabei in der Form [56, 106]



vor mit den stöchiometrischen Koeffizienten $a_{i,k}$ und $\tilde{a}_{i,k}$ für Edukte und Produkte der Stoffe i in der Reaktion k . n_s stellt die Anzahl der Spezies dar und χ_i sind die Speziessymbole. Die Bildungsgeschwindigkeit $\dot{\omega}_i$ des Stoffes i ergibt sich dann aus der Summe der Reaktionsgeschwindigkeiten \dot{r}_k multipliziert mit der Differenz der stöchiometrischen Koeffizienten

$$\dot{\omega}_i = \sum_{k=1}^{n_r} (\tilde{a}_{i,k} - a_{i,k}) \dot{r}_k. \quad (2.31)$$

2.4.1. Gasphase

In der Gasphase wird angenommen, dass es sich bei den gegebenen Reaktionen um Elementarreaktionen handelt. Für diese ergibt sich die Geschwindigkeit \dot{r}_k aus dem Geschwindigkeitskoeffizienten k_k sowie den Konzentrationen c_i als [106]

$$\dot{r}_k = k_k l \prod_{i=1}^{n_s} c_i^{a_{i,k}}. \quad (2.32)$$

Die Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten kann durch den modifizierten Arrheniusansatz

$$k_k = A_k T^{\beta_k} \exp\left(\frac{E_{a,k}}{RT}\right) \quad (2.33)$$

ausgedrückt werden, wobei A_k der präexponentielle Faktor, β_k der Temperaturexponent und $E_{a,k}$ die Aktivierungsenergie sind. Diese Daten werden typischerweise Experimentell ermittelt. Die Geschwindigkeitskoeffizienten können neben der Temperatur auch vom Druck abhängen [106]. Zur Berechnung dieses Einflusses können beispielsweise das Lindemann Modell [53] oder das Troe-Modell [34] verwendet werden.

Zu jeder Elementarreaktionen existiert eine Rückreaktionen, deren Geschwindigkeit k_k^{-1} aus der Gleichgewichtskonstante $K_{c,k}$ und der Geschwindigkeit der Hinreaktion k_k^1 mit [106]

$$k_k^{-1} = \frac{k_k^1}{K_{c,k}} \quad (2.34)$$

berechnet wird. Die Gleichgewichtskonstante ergibt sich aus [106]

$$K_{c,k} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{k,f}^0}{RT}\right) \cdot \prod_{i=1}^{n_s} c_{i,f}^{(\tilde{a}_{i,k} - a_{i,k})} \quad (2.35)$$

mit

$$c_{i,f} = \frac{p_{\text{atm}}}{RT}. \quad (2.36)$$

$\Delta G_{k,f}^0$ ist die Änderung der freien Enthalpie bei 1 atm, p_{atm} der atmosphärische Druck und R die Gaskonstante.

2.4.2. Flüssige Phase

In der flüssigen Phase sind die grundlegenden Annahmen für die Berechnung der chemischen Produktionsterme nicht grundsätzlich gültig. Es gelten andere Zustandsgleichungen und statistische Verteilungen für die Teilchenenergie und verschiedene Flüssigkeiten sowie Feststoffe sind nicht zwangsweise mischbar. Die chemischen Reaktionen in Mechanismen für Reaktionen in flüssiger Phase werden typischerweise nicht als Elementarreaktionen formuliert. Es wird trotzdem der Arrheniusansatz für die Berechnung der Reaktionsraten verwendet, da das chemische Verhalten dem der Reaktionen in der Gasphase sehr ähnlich ist.

Wie bereits erwähnt können bei der Zersetzung von Harnstoff verschiedene Stoffe in nicht mischbarer Form in der flüssigen Phase auftreten [3, 102]. Dies gilt sowohl für Flüssigkeiten wie beispielsweise Wasser und Öle aber auch für in Reaktionen entstehende Gase und Feststoffe, die sich entweder in einer der Flüssigkeiten lösen oder ebenfalls in nicht mischbarer Form auftreten. In allen Fällen führt dies an jedem Ort zu einer heterogenen Phase die aus mehreren diskreten Phasen bestehen kann, wobei eine diskrete Phase dabei als ideale Mischung betrachtet wird. Es wird angenommen, dass eine Spezies i dabei nicht Teil verschiedener Phasen j sein kann. Der Massenbruch $w_{i,j}$ einer Spezies i in Phase j entspricht also dem Massenbruch w_i der Spezies im Gesamtsystem. Verschiedene physikalische Zustände einer Spezies, die in unterschiedlichen diskreten Phasen auftreten können (z.B. kristalliner Harnstoff und in Wasser gelöster Harnstoff), werden jeweils als getrennte Spezies betrachtet. Jede Spezies nimmt dabei das Volumen V_i ein, womit sich das Volumen V_j einer Phase aus mischbaren Stoffen als [102]

$$V_j = \sum_{i \in j} V_i \quad (2.37)$$

ergibt. $i \in j$ bedeutet hier, dass nur die Spezies berücksichtigt werden, die Teil der Phase j sind. Analog ergibt sich der Massenbruch w_j einer Phase bezogen auf das Gesamtsystem aus allen Spezies mit dem Massenbruch w_i und der Dichte ρ_i einer Spezies

$$w_j = \sum_{i \in j} w_i \quad (2.38)$$

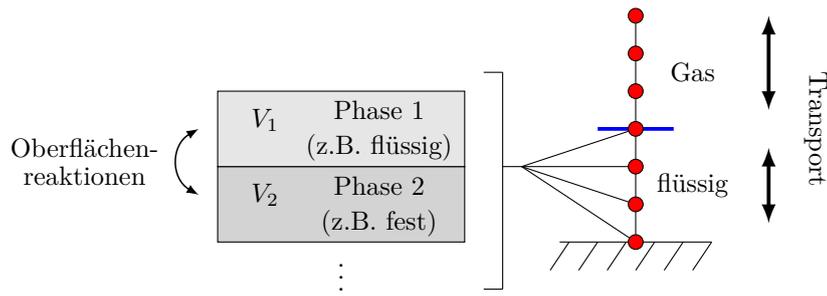


Abbildung 2.1.: Modell für Chemie in flüssiger Phase [91].

und damit die Dichte einer Phase ρ_j als

$$\rho_j = \frac{w_j}{\sum_{i \in j} \frac{w_i}{\rho_i}}. \quad (2.39)$$

Mit diesen Gleichungen sowie den einfachen Beziehungen $\rho = m/V$, $M = m/n$ und $m_i = w_i m$ kann die Konzentration c_i einer Spezies als

$$c_i = \frac{n_i}{V_j} = \frac{m_i \rho_j}{m_j M_i} = \frac{w_i m \rho_j}{w_j m M_i} = \frac{w_i \rho_j}{w_j M_i} \quad (2.40)$$

berechnet werden. Hierbei sind m_i , n_i und M_i die Masse, Stoffmenge und der Molenbruch einer Spezies und m_j die Masse einer Phase.

Die möglichen chemischen Reaktionen werden nun in homogene und heterogene Reaktionen unterteilt [102]. Für beide Reaktionstypen wird die Temperaturabhängigkeit anhand der Gleichung 2.33 bestimmt. Homogene Reaktionen sind Reaktionen bei denen die Reaktanden jeweils der gleichen Phase angehören. Die Produkte dieser Reaktionen können aber einer anderen Phase angehören. Für homogene Reaktionen können die in Gleichung 2.40 berechneten Konzentrationen direkt in Gleichung 2.32 eingesetzt werden. Heterogene Reaktionen sind Reaktionen an der Oberfläche bzw. Grenze zwischen zwei Phasen. Die Reaktanden können in diesem Fall auch von verschiedenen Phasen kommen. Die Reaktionsgeschwindigkeit \dot{r}_k aus Gleichung 2.32 bezieht sich für heterogene Reaktionen nicht mehr auf ein Volumen, sondern auf eine Referenzfläche, die die Oberfläche zwischen beiden Phasen annähert [102]. Für diesen Fall lautet die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit \dot{r}_k [91]

$$\dot{r}_k = \frac{A_r}{V_r} k_k \prod_{i=1}^{n_s} c_i, \quad (2.41)$$

wobei A_r die Referenzfläche und V_r das dazu gehörende Referenzvolumen sind. Weiterhin können auch reine Phasenübergänge, beispielsweise das Schmelzen

eines Feststoffes, und das Lösungsverhalten mit diesem Reaktionstyp beschrieben werden. Das Modell ist beispielhaft in Abbildung 2.1 für einen Wandfilm mit einer flüssigen und einer festen Phase an jedem Gitterpunkt dargestellt.

Falls eine Rückreaktion vorliegt, so wird die Gleichgewichtskonstante wie in der gasförmigen Phase mit Gleichung 2.35 berechnet. Die Referenzkonzentration des Reinstoffes $c_{i,f}$ kann aber für flüssige und feste Spezies nicht wie bei Gasen auf Basis des Idealgasgesetzes mit Gleichung 2.36 berechnet werden. Es wird stattdessen die allgemeine Beziehung [102]

$$c_{i,f} = \frac{\rho_i}{M_i} \quad (2.42)$$

mit den bekannten Dichten ρ_i verwendet.

2.5. Numerische Simulation

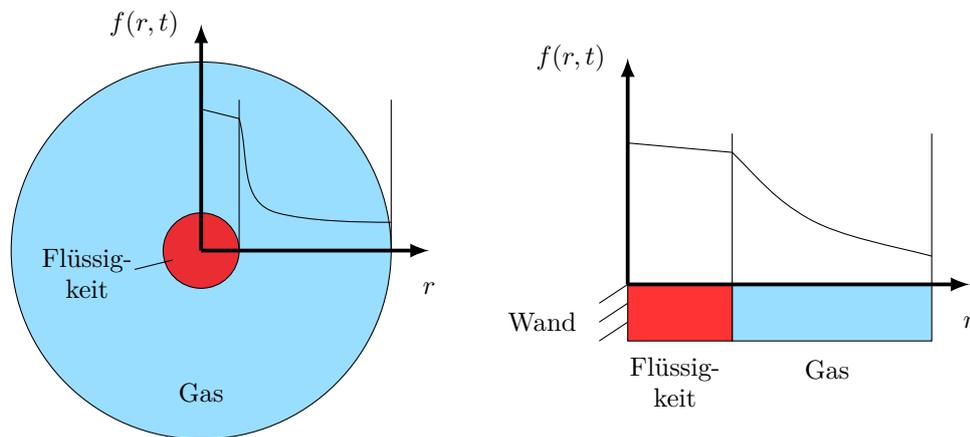


Abbildung 2.2.: Tropfen- und Wandfilmgeometrie.

In dieser Arbeit werden die Tropfen- und Filmverdunstung bzw. -zersetzung vereinfacht eindimensional betrachtet. Die entsprechenden Geometrien sind in Abbildung 2.2 dargestellt. Dadurch gibt es nur zwei unabhängige Variablen, nämlich die Ortskoordinate r und die Zeit t . Hierfür wird ein Geometriefaktor α eingeführt, wobei für den unendlichen Spalt $\alpha = 0$ und für die sphärische Geometrie $\alpha = 2$ gilt. Die Gleichungen der Erhaltungsgrößen sind für die sphärische Geometrie bzw. den unendlichen Spalt in [56] gegeben. Dieses System aus partiellen Differentialgleichungen wird als nächstes in ein mitbewegtes Koordinatensystem transformiert und die Randbedingungen definiert. Als letztes wird das numerische Lösungsverfahren gezeigt. Einige zusätzliche

kleinere Anpassungen zur Vermeidung numerischer Probleme sind notwendig und werden im Anhang vorgestellt.

2.5.1. Transformierte Erhaltungsgleichungen

Zum Verhindern numerischer Schwierigkeiten aufgrund der konvektiven Terme [60] wird das Gleichungssystem in ein mitbewegtes Koordinatensystem transformiert. Nach der Transformation sind die abhängigen Variablen in der gasförmigen Phase als Funktion einer Lagrange-Koordinate σ statt des Ortes r gegeben:

$$f(r, t) \rightarrow f(\sigma, t). \quad (2.43)$$

Die zeitliche Änderung des Ortes eines durch die Lagrange-Koordinate σ bestimmten Volumenelements ist dann die lokale Geschwindigkeit v

$$\left(\frac{\partial r}{\partial t}\right)_\sigma = v. \quad (2.44)$$

Die Lagrange-Koordinate σ ist definiert als [56]

$$\sigma(r, t) = \int_{r_D}^r \rho(r, t) r^\alpha dr, \quad (2.45)$$

wobei die Koordinate der Phasengrenze als r_D gegeben ist. Diese Koordinaten sind für die sphärischen Geometrie proportional zur Masse und für den unendlichen Spalt proportional zur Masse pro Fläche. Bei sich stark ändernden Temperatur und Dichte zwischen Rändern einer Gasschicht würde sich bei konstanter Systemmasse die räumliche Koordinate dieses Randes stark ändern, was nicht in allen Anwendungsfällen sinnvoll ist. Daher wird die Lagrange-Koordinate σ noch um einen Term $b = f(t)$ zu

$$\sigma(r, t) = \int_{r_D}^r \rho(r, t) \frac{r^\alpha}{b} dr \quad (2.46)$$

erweitert, wodurch diese innerhalb eines Zeitschritt selbst bei sich ändernder Systemmasse konstant gehalten werden kann. a ist also eine Art Normalisierungsvariable und im einfachsten Fall $b = 1$ ist die Masse im System konstant. Es gilt

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial r}\right)_t = \frac{\rho r^\alpha}{b} \text{ bzw. } \left(\frac{\partial r}{\partial \sigma}\right)_t = \frac{b}{\rho r^\alpha} \quad (2.47)$$

sowie

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial t}\right)_r = \frac{1}{b} \left(-\rho v r^\alpha - \sigma \frac{db}{dt}\right). \quad (2.48)$$

Weiterhin soll das Koordinatensystem räumlich an der Phasengrenze fixiert werden, obwohl durch Verdunstung oder Kondensation Masse durch die Phasengrenze in die Gasphase ein- oder ausströmen kann. Hierfür wird ein Wert z eingeführt, welcher den Massenstrom, der in die gasförmige Phase fließt, beschreibt. Durch das Aufteilen der lokalen Geschwindigkeit in einen durch z hervorgerufenen Anteil sowie Gesamtbewegung des Systems ändert sich die Gleichung 2.44 zu [88]

$$\left(\frac{\partial r}{\partial t}\right)_\sigma = v(\sigma_D) - \frac{z}{\rho r^\alpha}. \quad (2.49)$$

Der Wert für z kann durch die Bedingung [88]

$$0 = \left(\frac{\partial r}{\partial t}\right)_{\sigma=\sigma_D} = v(\sigma_D) - \frac{z}{\rho(\sigma_D)r_D^\alpha}, \quad (2.50)$$

an der Phasengrenze r_D mit $\sigma_D = \sigma(r_D)$ ermittelt werden. Aus Gleichung 2.48 wird mit damit

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial t}\right)_r = \frac{1}{b} \left(-\rho v r^\alpha + z - \sigma \frac{db}{dt}\right). \quad (2.51)$$

Die Transformationsbedingungen von den Koordinaten r und t in die Koordinaten σ und t sind dann:

$$\left(\frac{\partial}{\partial r}\right)_t = \frac{\rho r^\alpha}{b} \left(\frac{\partial}{\partial \sigma}\right)_t \quad (2.52)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)_r = \left(\frac{\partial}{\partial t}\right)_\sigma + \frac{1}{b} \left(-\rho v r^\alpha + z - \sigma \frac{db}{dt}\right) \left(\frac{\partial}{\partial \sigma}\right)_t. \quad (2.53)$$

Aufgrund der Annahme konstanten Druckes sowohl über Zeit als auch Raum vereinfacht sich die Impulserhaltung zu

$$\frac{\partial p}{\partial \sigma} = 0 \quad (2.54)$$

und es gilt zudem

$$\frac{\partial p}{\partial t} = 0. \quad (2.55)$$

Analog gilt für die Variable b

$$\frac{\partial b}{\partial \sigma} = 0, \quad (2.56)$$

da diese ebenfalls für das gesamte Rechengebiet konstant ist. Die partiellen Differentialgleichungen der verbleibenden Erhaltungsgrößen in der gasförmigen Phase nach der Transformation lauten dann:

$$\frac{\partial r}{\partial \sigma} = \frac{b}{\rho r^\alpha}, \quad (2.57)$$

$$\frac{\partial w_i}{\partial t} + \frac{z}{b} \frac{\partial w_i}{\partial \sigma} - \frac{\sigma}{b} \frac{db}{dt} \frac{\partial w_i}{\partial \sigma} + \frac{1}{b} \frac{\partial}{\partial \sigma} \left(\frac{\rho r^{2\alpha}}{b} j_i \right) = \frac{\dot{\omega}_i M_i}{\rho}, \quad (2.58)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{z}{b} \frac{\partial T}{\partial \sigma} - \frac{\sigma}{b} \frac{db}{dt} \frac{\partial T}{\partial \sigma} - \frac{1}{bc_p} \frac{\partial}{\partial \sigma} \left(\lambda \frac{\rho r^{2\alpha}}{b} \frac{\partial T}{\partial \sigma} \right) \\ - \frac{r^\alpha}{bc_p} \sum_{i=1}^{n_S} j_i c_{p,i} \frac{\partial T}{\partial \sigma} + \frac{1}{\rho c_p} \sum_{i=1}^{n_S} \dot{\omega}_i h_i M_i = 0. \end{aligned} \quad (2.59)$$

Die flüssige Phase wird analog zur gasförmigen Phase in Lagrange-Koordinaten transformiert [88]. Der Wert der Variable b ist der Maximalwert der nicht modifizierten Lagrange-Koordinate in dieser Phase, welcher dem Wert direkt am Interface entspricht

$$b = b(\sigma_D) = \int_0^{r^D} \rho(r, t) r^\alpha dr. \quad (2.60)$$

Entsprechend ergibt sich für die Änderung von b aus den Interfacegleichungen

$$\frac{\partial b}{\partial t} = -\phi_{vap} r^\alpha. \quad (2.61)$$

2.5.2. Randbedingungen und Lösungsverfahren

Um das gesamte System lösen zu können müssen die entsprechenden Randbedingungen für die Gasphase und die Flüssigphase gewählt werden. Die Bedingungen für die Ränder der flüssigen Phase und der Gasphase, die sich an der Oberfläche der Flüssigkeit berühren, werden durch die Interfacegleichungen bestimmt [89]. Damit bleiben nur der innere Rand der flüssigen Phase und der äußere Rand der Gasphase. Grundsätzlich sind hier Neumann- und Dirichlet-Randbedingungen möglich, wobei für jede Größe individuell eine andere Randbedingung gewählt werden kann. Diese Randbedingungen können auch tabelliert als Funktion der Zeit angegeben werden. Im Detail werden sie in Abschnitt 3.4 vorgestellt.

Das transformierte System partieller Differentialgleichungen wird durch die vertikale Linienmethode („Method of Lines“) in ein System gewöhnlicher

Differentialgleichungen umgewandelt [56]. Die Ortskoordinate σ des Systems wird mit finiten Differenzen auf einem nicht äquidistanten Gitter diskretisiert. Um die sich während eines Verdunstungsprozesses stark ändernden Gradienten in der Gasphase nahe der flüssigen Phase gut auflösen zu können, wird ein „Regridding“-Verfahren basierend auf einer Gitterfunktion [56] angewendet. Damit wird gewährleistet, dass im Bereich der größten Gradienten und Krümmungen immer ausreichend Gitterpunkte vorhanden sind und gleichzeitig kann die Gesamtzahl an Gitterpunkten sehr niedrig gehalten werden. In der flüssigen Phase wird ein festes nicht äquidistantes Gitter verwendet, welches zur Oberfläche der Flüssigkeit hin verfeinert ist, da dort die größten Gradienten erwartet werden [88]. Das resultierende System aus gewöhnlichen Differentialgleichungen und algebraischen Gleichungen wird durch das linear implizite Extrapolationsverfahren LIMEX [26] gelöst, welches besonders gut für das aufgrund der chemischen Reaktion sehr steife System geeignet ist.

3. Modellsystem

In diesem Kapitel wird das verwendete Modellsystem vorgestellt. Dafür wird zuerst genauer auf das Verfahren der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) und die involvierten Prozesse eingegangen und gezeigt, auf welche Prozesse in dieser Arbeit der Fokus gelegt wird. Im Weiteren werden verschiedene Ansätze zur Modellierung der Harnstoffzerersetzung detailliert erklärt. Im Anschluss werden die verwendeten Stoffwerte sowie die Anfangs- und Randbedingung für die simulierten Prozesse gezeigt.

3.1. Harnstoffzerersetzung und Ammoniakbildung vor einem SCR-Katalysator

Die Reduktion von Stickoxid-Emissionen mit Hilfe eines SCR-Systems ist häufig die einzige Möglichkeit, die aktuellen Abgasnormen zu erfüllen, da Methoden ohne Einsatz eines Katalysators unter Zusatz eines Reduktionsmittels die Emission von Stickoxiden nicht in ausreichendem Maß verhindern [9, 82]. Es gibt auch die selektive nicht-katalytische Reduktion, bei der die Abgastemperaturen so hoch sind, dass kein Katalysator notwendig ist [101]. Solche Zustände werden aber typischerweise nur in großtechnischen Anlagen wie Verbrennungskraftwerken erreicht [11].

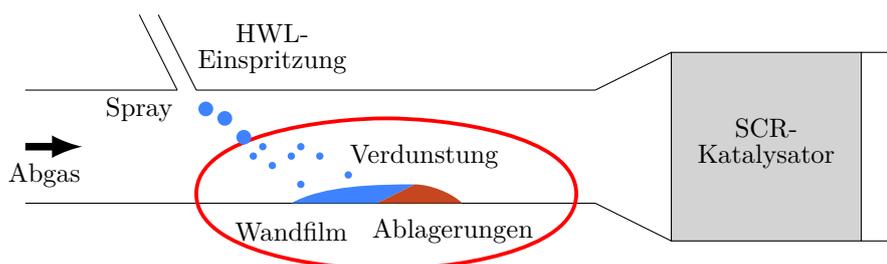


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung des SCR Systems. Der für diese Arbeit relevante Bereich ist rot umkreist.

Der schematische Aufbau eines SCR-Systems, wie es in Autos, Bussen oder LKWs verwendet wird, ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Der Kern dieses Systems ist der SCR-Katalysator, in dem die Stickoxide mit Hilfe von Ammoniak als Reduktionsmittel zu Stickstoff und Wasser abgebaut werden. Da Ammoniak giftig, korrosiv und umweltschädlich ist, eignet sich dieser nicht für eine alltagstaugliche Anwendung. Aus diesem Grund hat sich Harnstoff-Wasser-Lösung (HWL) als Alternative etabliert [45]. HWL wird dabei vor dem Katalysator in den Abgasstrang eingespritzt, das Wasser verdunstet und der verbleibende Harnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) zersetzt sich dort in Ammoniak (NH_3) und Isocyanensäure (HNCO). Isocyanensäure wiederum reagiert mit gasförmigen Wasser zu Ammoniak und Kohlendioxid, wobei dies hauptsächlich im SCR-Katalysator stattfindet [6].

Während die grundlegenden Prozesse zwischen Stickoxiden und Ammoniak im SCR-Katalysator inzwischen recht gut verstanden sind, bereitet die Zersetzung des Harnstoffes zu Ammoniak noch größere Herausforderungen [9]. Zum einen ist eine ausreichende große und möglichst gleichmäßige Ammoniakverteilung vor dem Katalysator notwendig. Dies wird stark durch das HWL-Einspritzsystem und die aktuellen Bedingungen im Abgassystem, beispielsweise Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit, beeinflusst. Je nachdem können die Spray- und Tropfenbildung und der aus dem Aufprall auf der Wand resultierende Bildung eines Flüssigkeitsfilms sehr unterschiedlich ablaufen [8]. Auf der Wand und im Katalysator kann es nun zu Ablagerungsbildung bestehend aus festen Zersetzungsprodukten von Harnstoff kommen, die sich teilweise nur schwer entfernen lassen und im Extremfall das Abgasrohr langfristig verstopfen können [83].

Es treten hier also verschiedene physikalische Prozesse wie beispielsweise Turbulenz, Mischung, Verdunstung und Tropfen- und Filmdynamik sowie chemische Prozesse in der Gasphase und der flüssigen Phase bzw. den Ablagerungen auf [10, 39]. Zudem finden diese Prozesse in sehr unterschiedlichen Zeitskalen statt. Während ein Wandfilm in Minuten oder sogar Stunden verdunstet bzw. chemisch zersetzt wird, liegen die Zeitskalen des Transports sowie die Lebensdauer kleiner Tropfen in Sekundenbruchteilen [9, 51].

In dieser Arbeit soll vor allem die Zersetzung von Harnstoff aus HWL-Tropfen und Wandfilmen im Abgasstrang vor dem Katalysator unter Berücksichtigung der chemischen Reaktionen in der flüssigen und gasförmigen Phase untersucht werden. Dabei wird nur ein vereinfachtes eindimensionales Modellsystem betrachtet, da die relevanten physikalischen und chemischen Prozesse sich in dieser Form ausreichend genau darstellen lassen und sich so die Simulation deutlich vereinfacht. Die für diese Untersysteme entwickelten Modelle können dann in Simulationen des Gesamtsystems eingesetzt wer-

den. Hierfür werden zwei Ansätze zur Modellierung der Harnstoffzerersetzung angewendet, die im folgenden vorgestellt werden.

3.2. Modellbetrachtung zur Harnstoffzerersetzung

Für die Harnstoffzerersetzung werden in dieser Arbeit zwei grundsätzliche Modellierungsansätze verfolgt. Zum einen kann sie über einen detaillierten Reaktionsmechanismus in der flüssigen Phase modelliert werden. Dieser Ansatz ist gerade in umfangreicheren Simulationen aufgrund des hohen Berechnungsaufwands und der komplizierten Implementierung entsprechend Unterabschnitt 2.4.2 nur schwierig anwendbar. Zudem sind entsprechende Mechanismen erst seit einigen Jahren mit ausreichender Genauigkeit verfügbar [3, 12, 49, 102]. Stattdessen soll häufig nur die Bruttoreaktion der Harnstoffzerersetzung zu Ammoniak und Isocyanensäure



möglichst einfach modelliert werden. Hierfür wird typischerweise ein Ansatz verwendet, bei dem flüssiger Harnstoff verdunstet und sich währenddessen zersetzt. Die dafür nötige Dampfdruckkurve wird anhand von experimentellen Ergebnissen bestimmt.

3.2.1. Beschreibung der Harnstoffzerersetzung als Verdunstungsprozess

Die Modellierung der Harnstoffzerersetzung als Verdunstungsprozess kann in verschiedene Varianten unterteilt werden, abhängig davon wo die tatsächliche Zersetzung stattfindet und wie die Verdunstungs- und Reaktionsenthalpien angewendet werden [6, 92]. Diese Varianten stellen im Prinzip nur verschiedene Implementierungen des gleichen physikalisch-chemischen Zusammenhangs dar und sollten in der Praxis zu vergleichbaren Ergebnissen führen. Zusätzlich wird ein Fall ohne Harnstoffzerersetzung berücksichtigt, der als Referenz für die Modellvarianten verwendet wird. Der Referenzfall (K) und die drei sich ergebenden Varianten (E1, E2, I) sind in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt.

Die Dampfdruckkurve wurde unter der Annahme ermittelt, dass die eigentliche Zersetzung unabhängig von der Modellvariante bzw. Implementierung keinen Einfluss auf die Verdunstung hat [6]. Die Gasphase wurde dabei von Birkhold aber nicht so detailliert und räumlich hoch aufgelöst wie in dieser Arbeit. Daher wird dies erneut überprüft und der Fall K liefert hierfür die

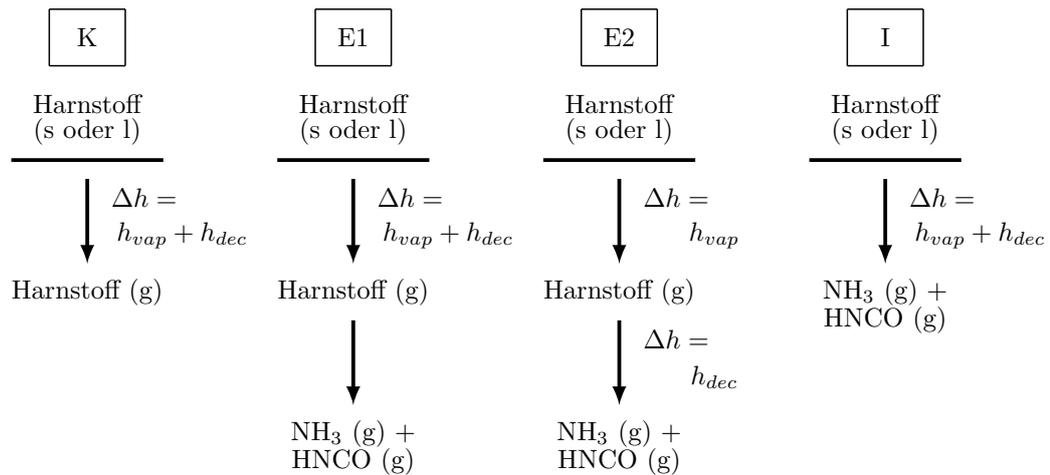


Abbildung 3.2.: Referenzfall zur Ermittlung der Harnstoff-Dampfdruckkurve (K) sowie drei Varianten des Verdunstungsmodells für Harnstoffzersetzung: Zersetzung mit Reaktionsenthalpie während Verdunstung (E1) oder während Reaktion (E2) und Zersetzung am Interface (I) [92].

Vergleichswerte. Bei den Varianten E1 und E2 verdunstet flüssiger oder fester Harnstoff jeweils zu gasförmigen Harnstoff und zersetzt sich dann in der Gasphase mit einer sehr schnellen chemischen Reaktion, wobei der Unterschied nur darin liegt, wo die Verdampfungsenthalpie angewendet wird. Die letzte Variante I ähnelt dem Fall K, nur dass am Interface in der Gasphase statt gasförmigen Harnstoff direkt Ammoniak und Isocyanäure mit jeweils dem gleichen Partialdruck, der dem Dampfdruck des Harnstoffes entspricht, anliegen. Details zur Implementierung sind im Anhang zu finden. Der Ansatz, die Harnstoffzersetzung als Verdunstungsprozess zu modellieren, wird unabhängig von der genutzten Variante im Weiteren als Verdunstung mit Zersetzung (VZ) bezeichnet.

3.2.2. Beschreibung der Harnstoffzersetzung mit chemischen Reaktionen in der flüssigen Phase

Sollen die Prozesse in der flüssigen Phase genauer betrachtet werden, kann die Zersetzung von Harnstoff mit einem detaillierten Reaktionsmechanismus modelliert werden. Es wird der Mechanismus von Tischer et al. [102] verwendet, wobei dieser von den Autoren noch aktualisiert wurde [91]. Eine Ergänzung des Mechanismus für die Chemie über 750 K existiert bereits [50], die Abgastemperaturen erreichen diesen Bereich aber praktisch nicht.

3.2. MODELLBETRACHTUNG ZUR HARNSTOFFZERSETZUNG

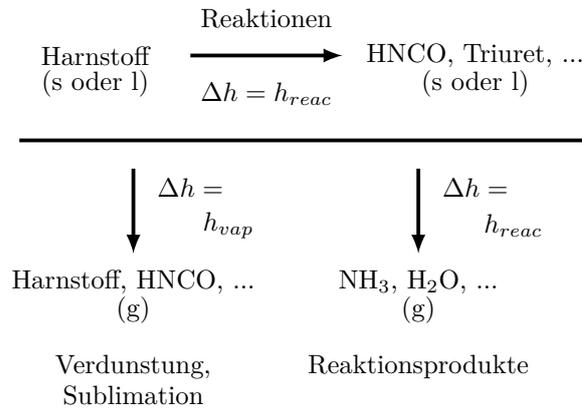


Abbildung 3.3.: Vereinfachte Darstellung der Modells zur Beschreibung der Harnstoffzerersetzung mit chemischen Reaktionen in der flüssigen Phase.

Nr.	Reaktion	A_k (m,s,mol)	β_k	$E_{a,k}$ (kJ/mol)
Homogene Reaktionen				
1	$\text{harn(l)} + \text{HNCO(l)} \rightleftharpoons \text{biu(s)}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0	0
2	$\text{harn(l)} + \text{HNCO(l)} \rightleftharpoons \text{biu(l)}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0	0
3	$\text{biu(l)} + \text{HNCO(l)} \rightleftharpoons \text{triu(s)}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0	0
4	$\text{triu(s)} \rightarrow \text{cya(s)} + \text{NH}_3(\text{g})$	$2.4 \cdot 10^2$	0	42
5	$\text{triu(s)} \rightarrow \text{ammd(s)} + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$6 \cdot 10^1$	0	42
Oberflächenreaktionen				
6	$2 \text{ harn(l)} \rightarrow \text{biu(l)} + \text{NH}_3(\text{g})$	$3.5 \cdot 10^0$	0	99
7	$\text{biu(l)} + \text{harn(l)} \rightarrow \text{triu(s)} + \text{NH}_3(\text{g})$	$2 \cdot 10^2$	0	116.5
8	$\text{cya(s)} \rightarrow \text{cya(g)}$	$5 \cdot 10^4$	0	141.3
9	$\text{harn(g)} \rightleftharpoons \text{harn(l)}$	$4.7 \cdot 10^{-2}$	0.5	0
10	$\text{HNCO(g)} \rightleftharpoons \text{HNCO(l)}$	$5.5 \cdot 10^{-2}$	0.5	0
11	$\text{harn(l)} \rightleftharpoons \text{harn(s)}$	$1 \cdot 10^{-6}$	0	0
12	$\text{biu(l)} \rightleftharpoons \text{biu(s)}$	$1 \cdot 10^{-6}$	0	0
13	$\text{ammd(s)} \rightarrow \text{ammd(g)}$	$1 \cdot 10^{11}$	0	245.7

Tabelle 3.1.: Reaktionsmechanismus für Harnstoffzerersetzung in der flüssigen Phase [91].

Spezies	Abkürzung	Summenformel	Aggregatzustände
Wasser	H ₂ O	H ₂ O	l
Harnstoff	harn	CH ₄ N ₂ O	s,l,g
Isocyansäure	HNCO	HNCO	l,g
Ammoniak	NH ₃	NH ₃	g
Biuret	biu	C ₂ H ₅ N ₃ O ₂	l
Triuret	triu	C ₃ H ₆ N ₄ O ₃	s
Cyanursäure	cya	C ₃ H ₃ N ₃ O ₃	s,g
Ammelid	ammd	C ₃ H ₄ N ₄ O ₂	s,g

Tabelle 3.2.: Spezies in der flüssigen Phase.

Aus diesem Grund werden diese Prozesse vereinfacht durch Reaktion 13 als Sublimationsprozess modelliert [10, 12]. Dieses Modell ist schematisch in Abbildung 3.3 dargestellt. Der aktualisierte Mechanismus inklusive der Reaktionsparameter ist in Tabelle 3.1 gegeben und enthält 13 Reaktionen mit 14 Spezies. Aus Platzgründen werden für die meisten Spezies Abkürzungen verwendet. Die vollständigen Namen sowie Summenformeln der Spezies sind in Tabelle 3.2 angegeben. Dieser Ansatz zur Modellierung der Harnstoffzerersetzung wird im Weiteren als Zersetzung in der Flüssigkeit (ZF) bezeichnet.

3.3. Stoffeigenschaften

Die im Kapitel Kapitel 2 gezeigten Gleichungen enthalten verschiedene Stoffgrößen, die unter anderem von der Temperatur und Zusammensetzung abhängen. Die entsprechenden Zusammenhänge und Daten werden in den folgenden Abschnitten für die Gasphase und die flüssige Phase gezeigt.

3.3.1. Gasphase

Auf die Bestimmung der in der Gasphase nötigen Größen wird hier nicht detailliert eingegangen. Diese basieren auf der kinetischen Theorie verdünnter Gase, dem idealen Gasgesetz sowie tabellierten Daten zur Enthalpie und Entropie und werden in [56, 106] ausführlich dargestellt. Die Parameter für die Berechnung der chemischen Quellterme werden entsprechenden chemischen Mechanismen entnommen. Da für die Hydrolyse von HNCO



bisher keine detaillierten chemischen Modelle existieren, wird eine Brutto-Reaktionsgleichung verwendet [7, 110]. Weiterhin wurde angenommen, dass immer ausreichend Wasser für die Reaktion vorhanden ist und die Reaktionsrate somit nicht von der H_2O -Konzentration abhängt. Diese Annahme ist grundsätzlich in dieser Arbeit erfüllt, da vor der Harnstoffzersetzung immer Wasser verdunstet und das Abgas typischerweise einen hohen Wassergehalt hat. Die Ratengleichung [7]

$$\dot{r}_{hyd} = c_{\text{HNCO}} 2.5 \cdot 10^5 \frac{1}{\text{s}} \cdot \exp\left(\frac{-62220\text{J/mol}}{RT}\right) \quad (3.3)$$

mit der Reaktionsrate \dot{r} entspricht nicht dem Standardschema für Elementarreaktionen in der Gasphase und wurde, damit das Programm nicht verändert werden musste, auf die zwei Schritte



und



aufgeteilt. Die Rate der ersten Reaktion entspricht dann Gleichung 3.3 und bestimmte die gesamte Reaktionsrate, während für die zweite Reaktion einfach ein sehr großer Wert für \dot{r}

$$\dot{r}_{hyd_b} = c_{\text{HNCO}_b} c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^9 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \quad (3.6)$$

gewählt wurde, so dass diese Reaktion nicht mehr geschwindigkeitsbestimmend ist. Für die Reaktionen zwischen Ammoniak und Stickoxiden in der Gasphase wird der Mechanismus von Stagni et al. [85, 86] verwendet (30 Spezies, 203 Reaktionen). Dieser Mechanismus wurde speziell für die Ammoniakpyrolyse und -oxidation in der Gasphase entwickelt und bildet auch die Chemie zwischen Ammoniak und Stickoxiden bei den im Vergleich zur Verbrennung niedrigen Abgastemperaturen gut ab.

3.3.2. Flüssige Phase

Da für die flüssige Phase keine einfache allgemeingültige Zustandsgleichung genutzt werden kann, müssen sämtliche Stoffdaten hier entweder als empirische Beziehungen oder tabellierte Messwerte angegeben werden. Diese sind meistens als Funktion der Temperatur gegeben. Die notwendigen Werte sind hier Dichte ρ , Wärmekapazität c_p , Wärmeleitfähigkeit λ , dynamische Viskosität

η , Dampfdruck p_d , Verdampfungsenthalpie h_{vap} sowie Temperatur und Druck am kritischen Punkt. Stoffwerte für verschiedene Spezies wie etwa Triuret sind in der Literatur nur für einzelne Werte wie etwa die Dichte vorhanden. In solchen Fällen werden Stoffwerte möglichst ähnlicher Spezies verwendet. Zudem können im untersuchten Temperaturbereich mit guter Näherung die meisten Stoffwerte als konstant angenommen werden [10]. Eine Ausnahme hiervon sind Wasser und flüssiger Harnstoff, deren temperaturabhängige Stoffwerte von Yaws [109] übernommen wurden. Für die Harnstoffverdunstung mit Zersetzung wird die entsprechende Dampfdruckkurve von Birkhold [6]

$$p_d = \exp\left(62.419 - \frac{24588}{T/\text{K}}\right)\text{Pa} \quad (3.7)$$

genutzt, wobei diese vom Autor nur für den Referenzfall K und die Modellvariante I aus Unterabschnitt 3.2.1 angewendet wurde.

Die Dichten und Wärmekapazitäten der anderen Spezies entstammen [10, 102]. Die durch chemische Reaktionen in der flüssigen Phase entstehenden Gase sollen einfach an der Oberfläche in die Gasphase übergehen können, was über einen sehr hohen Dampfdruck erreicht wird. Für die Wärmeleitfähigkeit der Flüssigkeiten und Feststoffe wird $10 \text{ W}/(\text{mK})$ und für die dynamische Viskosität $0.1 \text{ kg}/(\text{ms})$ verwendet [10]. Aus der dynamischen Viskosität wird dann der Diffusionskoeffizient nach den Methoden aus Reid [78] berechnet wie bei Stauch [88] gezeigt. Weitere Details zu den Stoffwerten sowie die verwendeten Werte für die in der flüssigen Phase entstehenden Gase sind im Anhang zu finden.

Wichtig ist in diesem Zusammenhang, dass der Mechanismus für die chemischen Reaktionen in der flüssigen Phase nur anhand von nulldimensionalen Simulationen entwickelt und validiert wurde und die Abschätzung der Transporteigenschaften von heterogenen Mischungen sehr schwierig und mit großen Unsicherheiten verbunden ist. Für die Anwendung in den hier genutzten eindimensionalen Simulationen sind zusätzliche Annahmen sinnvoll. Die Diffusivität aller Spezies in der flüssigen Phase wird um einen Faktor 10 künstlich vergrößert, um die Bildung von Schichten oder Krusten, beispielsweise an der Tropfenoberfläche, zu vermeiden. Dies nähert ein typisches „Rapid-Mixing-Modell“ mit unendlich schnellem Transport an [81], welches in ähnlichen Arbeiten bereits für Tropfen verwendet wurde und die Ergebnisse nicht signifikant beeinflusst hat [7, 48]. Für Wandfilme ist dieser Faktor nur von geringer Relevanz, da die chemischen Prozesse sehr langsam ablaufen und so grundsätzlich keine größeren Spezies- und Temperaturgradienten zu erwarten sind.

3.4. Randbedingungen

Der innere Rand mit sphärischer Geometrie stellt den Tropfenmittelpunkt dar, wodurch an dieser Stelle nur Neumann-Randbedingungen mit einem Gradient von Null sowohl für die Temperatur als auch die Spezies sinnvoll [88] sind. Im Falle des Wandfilms liegt am inneren Rand die Wand an. Es wird in dieser Arbeit angenommen, dass die Wand dünn ist und sich entsprechend der flüssigen Phase erwärmt bzw. abkühlt und somit ebenfalls Neumann-Randbedingungen mit einem Gradient von Null angewendet werden können.

In Realität findet immer zu einem gewissen Grad Wärmeleitung entlang des Abgasrohres statt, allerdings zeigen Experimente, dass insbesondere während der Verdunstung dieser Einfluss relativ gering ist und es im Bereich des Wandfilms trotz relativ großer Wandstärken zu einer starken Abkühlung kommt [10]. Zudem wäre die Berücksichtigung der zweidimensionalen Wärmeleitung im Rahmen der gewählten eindimensionalen Geometrie nur schwierig möglich. Weiterhin decken die in dieser Arbeit entwickelten reduzierten Modelle eine relativ große Breite von relevanten Zeitskalen ab, sodass die durch die zusätzliche Wärmezufuhr etwas schneller ablaufenden Prozesse in der flüssigen Phase von diesen Modellen ebenfalls enthalten sind.

Fällt die verbleibende Filmdicke bzw. Tropfendurchmesser unter eine Schwelle von 1 % des Anfangswertes wird die flüssige Phase als komplett verdunstet angenommen. Ab diesem Zeitpunkt wird nur noch mit der Gasphase gerechnet, wobei für diese am inneren Rand wie bei der flüssigen Phase Neumann-Randbedingungen mit einem Gradient von Null angewendet werden. Am äußeren Rand liegen typischerweise die Umgebungsbedingungen an, sodass hier für beide Geometrien Dirichlet-Randbedingungen für die Temperatur und Spezies genutzt werden [88].

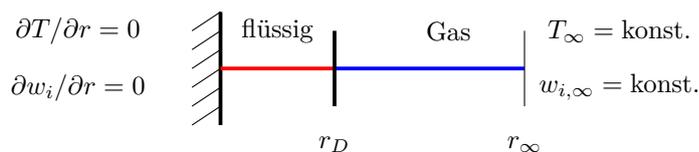


Abbildung 3.4.: Randbedingungen für einen Wandfilm.

Abbildung 3.4 zeigt beispielhaft die Randbedingungen für den Wandfilm. Diese Randbedingungen können ebenfalls zeitabhängig tabelliert oder als funktionaler Zusammenhang angegeben werden. Für die räumlichen Koordinaten werden am inneren und äußeren Rand grundsätzlich Dirichlet-Randbedingungen angewendet. Der innere Rand hat dabei die immer Koordi-

3. MODELLSYSTEM

nate $r = 0$, während für den äußeren Rand unterschiedliche, nicht zeitabhängige Werte $r_\infty = \text{konst.}$ verwendet werden.

4. Modellreduktion für chemisch reagierende Strömungen

Wie bereits in der Einleitung beschrieben sind reduzierte kinetische Modelle ein wichtiges Mittel, um komplexe reagierende Modellsysteme mit möglichst wenig Rechenaufwand wiederzugeben [73]. Insbesondere wenn Prozesse mit stark unterschiedlichen Zeitskalen auftreten, ist das resultierende Gleichungssystem typischerweise sehr steif. Die grundlegende Idee der hier vorgestellten Reduktionsmethoden besteht darin, dass nur bestimmte Zeitskalen für den Fortschritt der relevanten Prozesse relevant sind [59]. Es ist also notwendig die chemischen und physikalischen Zeitskalen aller relevanter Prozesse zu analysieren, um im weiteren Verlauf die sinnvollsten Reduktionsmethoden auswählen und anwenden zu können. Zuerst wird daher in diesem Kapitel gezeigt, wie die Zeitskalen ermittelt werden können. Daraufhin werden die Grundlagen mannigfaltigkeitsbasierter Reduktionsmethoden sowie die in dieser Arbeit genutzten Methoden vorgestellt und verschiedene Möglichkeiten zur Verbesserung der resultierenden Mannigfaltigkeiten gezeigt. Die Anwendung der Reduktionsmethoden wird in Kapitel 5 beschrieben.

4.1. Zeitskalenanalyse

Für das weitere Vorgehen ist es sinnvoll, das System aus partiellen Differentialgleichungen aus Abschnitt 2.1 durch der Einführung der thermochemischen Zustandsvektors Ψ [106]

$$\Psi = \left(h, p, \frac{w_1}{M_1}, \dots, \frac{w_{n_s}}{M_{n_s}} \right)^T \quad (4.1)$$

der Länge $n_z = n_s + 2$ mit der Enthalpie h , dem Druck p sowie den Massenbrüchen w_1, \dots, w_{n_s} und molaren Massen M_1, \dots, M_{n_s} aller Spezies darzustellen. In dieser Form sind die Zustandsgrößen nicht mehr abhängig vom Ort, was die Analyse erheblich vereinfacht und ähnliche Zustände lassen sich deutlich

einfacher identifizieren. Mit dem Zustandsvektor lässt sich das Gesamtsystem in folgender vektorieller Form schreiben [56, 106]:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \mathbf{F}(\Psi) - \mathbf{v} \text{grad}(\Psi) + \frac{1}{\rho} \text{div}(\mathbf{D} \text{grad}(\Psi)) \equiv \Phi(\Psi). \quad (4.2)$$

Die linke Seite stellt die Änderung der Zustandsvariablen dar. Diese ergibt sich aus den Zustandsänderungen durch chemische Reaktionen beschrieben aus dem Vektor des chemischen Quellterms $\mathbf{F}(\Psi)$, der nur von den lokalen Zuständen abhängig ist. Es folgen der konvektive Term mit der Geschwindigkeit v und der diffusive Term mit der quadratischen Matrix der Diffusionskoeffizienten \mathbf{D} und der Dichte ρ , die im Gegensatz zum chemischen Quellterm beide auch von den Gradienten des Zustandsvektors abhängig sind. Unter den gewählten Bedingungen ist es für die Analyse vorteilhaft, die Enthalpie statt der Temperatur im Zustandsvektor zu verwenden. Da die komplette Zusammensetzung gegeben ist, kann für eine vorhandene Enthalpie die Temperatur jederzeit ausgerechnet werden [106].

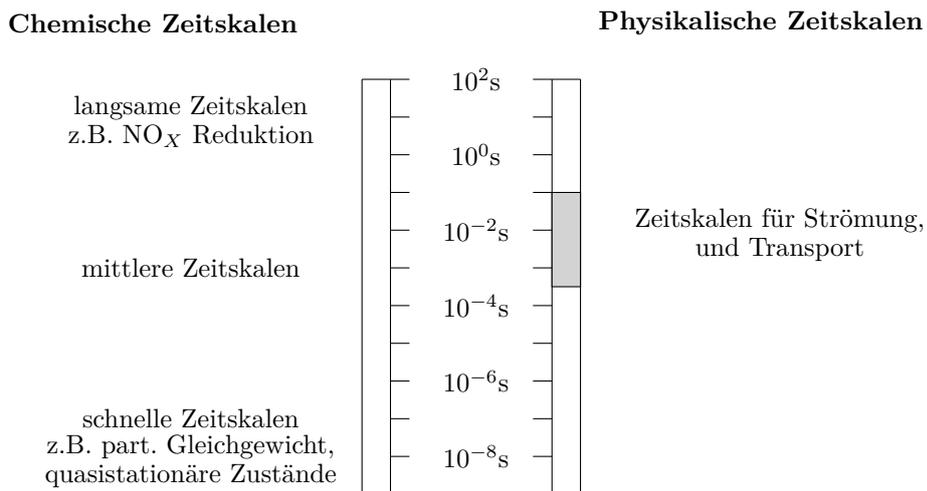


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung der physikalischen und chemischen Zeitskalen reagierender Strömungen [106].

Der chemische Quellterm ist für die chemischen Zeitskalen verantwortlich und teilt sich auf in langsame, mittlere und schnelle Prozesse, wobei außer bei sehr kleinen Mechanismen typischerweise eine große Bandbreite von chemischen Zeitskalen in einem reagierenden System existiert. Der konvektive und diffusive Term bestimmen dagegen die physikalischen Zeitskalen, sprich

die Zeitskalen von Transport, Strömung und Turbulenz. Da sich die verantwortlichen Gradienten normalerweise auf einen Wertebereich von wenigen Größenordnungen beschränken sind die entsprechenden physikalischen Zeitskalen ebenfalls auf eine gewisse Bandbreite beschränkt. In Abbildung 4.1 sind die möglichen physikalischen und chemischen Zeitskalen beispielhaft schematisch dargestellt. Chemische Prozesse mit schnelleren Zeitskalen als die physikalischen Zeitskalen sind also abgeschlossen bevor beispielsweise Transport diese beeinflussen kann und können dann als quasi-stationär oder im partiellen Gleichgewicht betrachtet werden [37, 59, 106], während solche mit langsameren Zeitskalen durch den Transport gedämpft werden. Laufen chemische und physikalische Prozesse mit ähnlichen Zeitskalen ab spricht man von gekoppelten Prozessen, die ein deutlich komplexeres Verhalten zeigen und andere Methoden für die Modellreduktion benötigen als nicht gekoppelte Prozesse [18].

Zur Bestimmung der chemischen Zeitskalen betrachtet man nur das vereinfachte System

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \mathbf{F}(\Psi) \equiv \Phi_{hom}(\Psi) \quad (4.3)$$

mit

$$\mathbf{F}_{\Psi} = \begin{pmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial \psi_1} & \cdots & \frac{\partial F_1}{\partial \psi_{n_z}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial F_{n_z}}{\partial \psi_1} & \cdots & \frac{\partial F_{n_z}}{\partial \psi_{n_z}} \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

wobei \mathbf{F}_{Ψ} die Jacobi-Matrix des chemischen Quellterms ist [106]. Aufgrund des in dieser Arbeit angenommenen isobaren System und bei Vernachlässigung des Strahlungseinfluss sind die ersten beiden Einträge des Quellterms $\mathbf{F}(\Psi)$ null. Die weiteren Einträge des chemischen Quellterms können dann mit

$$F_{3,\dots,n_z}(\Psi) = \mathbf{S}\mathbf{R}(\Psi) \quad (4.5)$$

berechnet werden. Die stöchiometrische Matrix \mathbf{S} ($n_s \times n_r$) besteht aus den stöchiometrischen Faktoren aller Spezies jeder Reaktion und \mathbf{R} ist der Vektor der Reaktionsraten bzw. Reaktionsgeschwindigkeiten jeder Reaktion $\mathbf{R}(\Psi) = (R_1(\Psi), \dots, R_{n_r}(\Psi)) = (\dot{r}_1(\Psi), \dots, \dot{r}_{n_r}(\Psi))$. Die Zeitskalen dieser Reaktionen können nun über die Eigenwerte $\lambda_m(\Psi)$ von $\mathbf{F}_{\Psi}(\Psi)$ für die gesamte Dimension $m = 1 \dots n_z$ bestimmt werden. Die charakteristische Zeitskala τ_m eines Eigenwerts m und Zustands Ψ ist dann [57]

$$\tau_m(\Psi) = \frac{1}{|\lambda_m(\Psi)|}. \quad (4.6)$$

Weiterhin kann der Einfluss einzelner Reaktionen auf die Zeitskalen bestimmt werden, indem die Einträge für diese Reaktion in der stöchiometrischen Matrix auf Null gesetzt werde, bevor die Jacobi-Matrix berechnet wird. Gerade bei kleinen Mechanismen wie für die flüssige Phase ist es möglich, dass einzelne Reaktionen jeweils für eine eigene Zeitskala verantwortlich sind, die so erkannt werden kann. Die physikalischen Zeitskalen enthalten verschiedene Prozesse. Dazu gehören im Falle von verdunstenden und sich zersetzenden Tropfen und Wandfilmen die gesamte Verdunstungsdauer sowie die Dauer einzelner Phasen wie etwa der Zeitraum bis fast das gesamte Wasser verdunstet ist. Weiterhin können die Zeitskalen des diffusiven Transports τ_{diff} abgeschätzt werden. Dafür wird die Diffusionsgeschwindigkeit $v_{D,i}$ einer relevanten Spezies aus der Diffusionsstromdichte j_i als

$$v_{D,i} = \frac{j_i}{\rho} \quad (4.7)$$

ermittelt und über einer charakteristischen Länge r_r , beispielsweise die Grenzschichtdicke eines Tropfens, gemittelt. Mit dieser Länge und der mittleren Transportgeschwindigkeit $\bar{v}_{D,i}$ ergibt sich die Zeitskala des diffusiven Transports

$$\tau_{diff} = \frac{r_r}{\bar{v}_{D,i}}. \quad (4.8)$$

Die Geschwindigkeit des konvektiven Transports v kann direkt den Gleichungen entnommen werden und die Zeitskala ergibt sich analog zu Gleichung 4.8 als

$$\tau_{konv} = \frac{r_r}{v}. \quad (4.9)$$

4.2. Mannigfaltigkeitsbasierte Reduktionsmethoden

Eine wichtige Methode zur Vereinfachung bzw. Reduktion reagierender Systeme bieten mannigfaltigkeitsbasierte reduzierte kinetische Modelle, welche die Dimension des zu lösenden Systems deutlich reduzieren und dabei trotzdem möglichst genaue Ergebnisse liefern. Eine differenzierbare Mannigfaltigkeit ist eine niedrigdimensionale Parameterdarstellung im mehrdimensionalen Raum [52]. Typische Modelle dieser Kategorie sind beispielsweise Intrinsic-Low-Dimensional-Manifolds (ILDM) [1, 17, 57, 59], Flamelet-Generated-Manifolds (FGM) [28, 104] sowie die in dieser Arbeit angewendeten Verfahren Globale-Quasi-Linearisierung (GQL) [15, 16, 19, 112] und Reaktions-Diffusions-Mannigfaltigkeiten (REDIM) [18, 20, 22, 58, 70, 100].

4.2.1. Singulär gestörte Systeme

Die Grundlagen und das generelle Vorgehen sind bei allen mannigfaltigkeitsbasierten Methoden sehr ähnlich und werden im folgenden anhand der Theorie singulär gestörter Systeme (SGS) vorgestellt. Diese Methode kann für reagierende Systeme angewendet werden, bei denen Transport und chemische Reaktionen nicht gekoppelt sind und das System näherungsweise als homogen betrachtet werden kann. Es wird angenommen, dass sich die chemischen Prozesse in langsame und schnelle Prozesse zerlegen lassen [31, 35]. Die Quellterme können damit ein langsames Untersystem

$$\frac{d\mathbf{u}}{dt} = \mathbf{F}_l(\mathbf{u}, \mathbf{w}) \quad (4.10)$$

sowie ein schnelles Untersystem

$$\frac{d\mathbf{w}}{dt} = \mathbf{F}_s(\mathbf{u}, \mathbf{w}) \quad (4.11)$$

mit den langsamen Koordinaten $\mathbf{u} = (u_1, \dots, u_{m_l})^\top$, den schnelle Koordinaten $\mathbf{w} = (w_1, \dots, w_{m_s})^\top$ und $m_l + m_s = n_z$ transformiert werden. Aus der Annahme, dass der Quellterm in ein schnelles und langsames Untersystem aufteilbar ist, folgt ebenfalls

$$|\mathbf{F}_s| \gg |\mathbf{F}_l|, \quad (4.12)$$

wobei die Verwendung der euklidische Norm in dieser Anwendung sinnvoll ist. Damit lässt sich ein Faktor ϵ als

$$\epsilon = \frac{|\mathbf{F}_l|}{|\mathbf{F}_s|} \quad (4.13)$$

bilden. Aus der Aufteilung in schnelle und langsame Prozesse ergibt sich, dass das Problem von zwei grundlegende Zeitskalen charakterisiert wird: Eine langsame Zeit t und eine schnelle Zeit τ . Die langsame Zeitskalen entsprechen dabei den typischen Zeitskalen der numerischen Simulationen, weswegen die allgemeine Zeitvariable t verwendet wird. Die schnellen Zeitskalen werden mit Gleichung 4.13 als $\tau = t/\epsilon$ definiert. Betrachtet man nun nur die langsamen Zeitskalen, so sind die schnellen Prozesse in diesen Zeitskalen bereits relaxiert und die Werte des schnellen Quellterms bewegen sich nur noch in der Größenordnung des langsamen Quellterms. Der ursprüngliche Quellterm \mathbf{F}_s kann also mit ϵ zu

$$\mathbf{F}'_s = \epsilon \mathbf{F}_s \quad (4.14)$$

skaliert werden, während für den langsamen Quellterm $\mathbf{F}'_l = \mathbf{F}_l$ verwendet wird. Das ursprüngliche System bestehend aus den Gleichungen 4.10 und 4.11 kann dann umgeformt und als singular gestörtes System dargestellt werden, wobei die allgemeine Form [31]

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{u}}{dt} &= \mathbf{F}'_l(\mathbf{u}, \mathbf{w}) \\ \epsilon \frac{d\mathbf{w}}{dt} &= \mathbf{F}'_s(\mathbf{u}, \mathbf{w}) \end{aligned} \tag{4.15}$$

lautet. Die zweite Gleichung bedeutet praktisch, dass während der langsamen chemischen Prozesse der chemische Quellterm durch schnelle Prozesse \mathbf{F}'_s sehr klein ist. Für die schnellen Zeit τ stellt sich das resultierende System als [31]

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{u}}{d\tau} &= \epsilon \mathbf{F}'_l(\mathbf{u}, \mathbf{w}) \\ \frac{d\mathbf{w}}{d\tau} &= \mathbf{F}'_s(\mathbf{u}, \mathbf{w}) \end{aligned} \tag{4.16}$$

dar. Die Änderung der langsamen Koordinaten ist bei Betrachtung der schnellen Zeitskalen klein, was die erste Gleichung wiedergibt. Für die Näherung $\epsilon \rightarrow 0$, sprich eine vollständige Trennung der langsamen und schnellen Prozesse, kann das singular gestörte System jeweils in seiner degenerierten Form für das schnelle und langsame Untersystem angeben werden. Das langsame Untersystem lautet dann explizit

$$\begin{cases} \frac{d\mathbf{u}}{dt} = \mathbf{F}'_l(\mathbf{u}, \mathbf{w}) \\ 0 = \mathbf{F}'_s(\mathbf{u}, \mathbf{w}) \end{cases} \tag{4.17}$$

und das schnelle Untersystem

$$\begin{cases} \frac{d\mathbf{w}}{d\tau} = \mathbf{F}'_s(\mathbf{u}, \mathbf{w}) \\ \mathbf{u} = \mathbf{u}_0. \end{cases} \tag{4.18}$$

Betrachtet man das langsame System, so sind sämtlichen schnellen Prozesse relaxiert sind und es können nur noch langsame Prozesse für einen Änderung des Systemzustandes verantwortlich sein. Das System kann sich also nur noch auf einem niedrig-dimensionalen langsamen Unterraum bewegen. Dies ist sie sogenannte langsame Mannigfaltigkeit \mathcal{M}^l

$$\mathcal{M}^l = \{ \mathbf{F}'_s(\mathbf{u}, \mathbf{w}) = 0 \}, \tag{4.19}$$

ein niedrig-dimensionaler Unterraum im mehrdimensionalen Raum, der alle physikalisch sinnvollen Zustände beschreibt. Eine langsame Mannigfaltigkeit der Dimension m_l bedeutet also, dass sich diese durch m_l unabhängige langsame Koordinaten \mathbf{u} beschreiben lässt, während die schnellen Koordinaten aufgrund des relaxierten Zustandes abhängig von den langsamen Koordinaten berechnet werden können. Die Bedingung nach Gleichung 4.19 stellt eine Näherung der nullten Ordnung für die langsame Mannigfaltigkeit dar. Die Ausdrücke für das schnelle System bedeuten, dass die langsamen Prozesse auf dem Anfangszustand \mathbf{u}_0 eingefroren und nur schnelle Prozesse sind für Änderungen des Systemzustandes verantwortlich sind. Die Bedingung für die schnelle Mannigfaltigkeit ist entsprechend

$$\mathcal{M}^s = \{\mathbf{u} = \mathbf{u}_0\}. \quad (4.20)$$

4.2.2. ILDM

Diese Methode basiert auf dem Ansatz eines SGS und es wird weiterhin der Fall eines null-dimensionalen homogenen Systems nach Gleichung 4.3 ohne jegliche Einflüsse von Transport betrachtet. Die Herleitung folgt dem von Bykov beschriebenen Verfahren [14]. Es wird eine allgemeine Funktion φ eingeführt, die den Zustandsvektor in die langsamen und schnellen Koordinaten transformiert

$$\begin{pmatrix} \mathbf{u} \\ \mathbf{w} \end{pmatrix} = \varphi(\Psi). \quad (4.21)$$

Diese Funktion lässt sich also in einen langsamen und schnellen Teil aufteilen

$$\varphi(\Psi) = \left(\begin{array}{c} \varphi_1(\Psi) \\ \vdots \\ \varphi_{m_l}(\Psi) \\ \varphi_{m_l+1}(\Psi) \\ \vdots \\ \varphi_{n_z}(\Psi) \end{array} \right) \left. \begin{array}{l} \vphantom{\varphi_1(\Psi)} \\ \vphantom{\varphi_{m_l}(\Psi)} \\ \vphantom{\varphi_{m_l+1}(\Psi)} \\ \vphantom{\varphi_{n_z}(\Psi)} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \varphi_{\Psi,l} \\ \\ \varphi_{\Psi,s} \end{array}. \quad (4.22)$$

Für die Rücktransformation gilt entsprechend

$$\Psi = \varphi^{-1}(\mathbf{u}^T \quad \mathbf{w}^T). \quad (4.23)$$

Betrachtet man nur den Quellterm für die langsamen Koordinaten so ergibt sich mit der Kettenregel

$$\frac{d\mathbf{u}}{dt} = \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \Psi} \frac{d\Psi}{dt} = \varphi_{\Psi,l} \mathbf{F}(\Psi), \quad (4.24)$$

wobei $\varphi_{\Psi,l}$ die Form

$$\varphi_{\Psi,l} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \varphi_1}{\partial \Psi_1} & \dots & \frac{\partial \varphi_1}{\partial \Psi_{n_z}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial \varphi_{m_l}}{\partial \Psi_1} & \dots & \frac{\partial \varphi_{m_l}}{\partial \Psi_{n_z}} \end{pmatrix} \quad (4.25)$$

annimmt. Analog gilt für die schnellen Koordinaten

$$\frac{d\mathbf{w}}{dt} = \varphi_{\Psi,s} \mathbf{F}(\Psi). \quad (4.26)$$

So lange ausschließlich die Dynamik, d.h. die Ableitungen bzw. Quellterme, transformiert werden muss, was beispielsweise im Falle des langsamen Untersystems der Fall ist (siehe Gleichung 4.17), ist die Kenntnis der allgemeinen Transformation φ nicht notwendig. Es wird in diesem Fall nur eine Transformation in den Tangentialraum des langsamen bzw. schnellen Untersystems $\varphi_{\Psi,l}$ und $\varphi_{\Psi,s}$ benötigt.

Die ILDM-Methode basiert darauf, diese Transformation aus der Analyse der Jacobi-Matrix des chemischen Quellterms zu bestimmen. Dafür werden die Eigenwerte λ_i der Jacobi-Matrix ermittelt. Es wird angenommen, dass sich die Eigenwerte in eine Gruppe großer und eine Gruppe kleiner Eigenwerte aufteilen lassen, wobei typischerweise eine größere Lücke zwischen den schnellen und langsamen Werten existiert. Dies entspricht der Annahme des SGS, dass sich das System in ein langsames und schnelles Untersystem aufteilen lässt und Gleichung 4.12 gilt. Eine Möglichkeit das resultierende ϵ in der Praxis einfach abzuschätzen besteht in der Näherung

$$\epsilon = \frac{\lambda_{l,max}}{\lambda_{s,min}} \quad (4.27)$$

zwischen dem kleinsten schnellen Eigenwert $\lambda_{s,min}$ und dem größten langsamen Eigenwert $\lambda_{l,max}$. Die Jacobi-Matrix kann anhand dieser Aufteilung in die in Matrixschreibweise gegebene Form

$$\mathbf{F}_{\Psi}(\Psi) = \mathbf{Z} \cdot \mathbf{N} \cdot \tilde{\mathbf{Z}} = \begin{pmatrix} \mathbf{Z}_l & \mathbf{Z}_s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{N}_l & 0 \\ 0 & \mathbf{N}_s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{Z}}_l \\ \tilde{\mathbf{Z}}_s \end{pmatrix} \quad (4.28)$$

zerlegt werden, wobei die aus der Zerlegung resultierenden Eigenwerte λ_i und die zugehörigen Eigenvektoren Z_i aufsteigend, d.h. von der langsamsten zur schnellsten Zeitskala, sortiert und in einen schnellen Anteil s und einen langsam Anteil l aufgeteilt werden. Diese Form besteht aus zwei Blockmatrizen \mathbf{N}_s und \mathbf{N}_l mit den Eigenwerten des schnellen und langsamen Unterraums auf der Diagonalen sowie den Matrizen der Eigenvektoren der

Jacobi-Matrix \mathbf{Z}_s und \mathbf{Z}_l und deren Normalform $\tilde{\mathbf{Z}}_s$ und $\tilde{\mathbf{Z}}_l$ jeweils für den schnellen und langsamen Unterraum. In der Praxis wird für die Zerlegung nach Gleichung 4.28 die Schur-Zerlegung verwendet, da diese deutlich stabiler und auch bei nicht diagonalisierbaren Matrizen anwendbar ist. Die Matrix der Eigenwerte ist in diesem Fall eine obere Dreiecksmatrix mit den Eigenwerten auf der Diagonalen, was zur Form

$$\mathbf{Z} \cdot \mathbf{N} \cdot \tilde{\mathbf{Z}} = \begin{pmatrix} \mathbf{Z}_l & \mathbf{Z}_s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{N}_l & * \\ 0 & \mathbf{N}_s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{Z}}_l \\ \tilde{\mathbf{Z}}_s \end{pmatrix} \quad (4.29)$$

führt, wobei * den Teil der Matrix kennzeichnet, der mit der Schur-Zerlegung nicht mehr 0 ist.

Für die Anwendung der ILDM-Methode werden an dieser Stelle zwei wichtige Annahmen getroffen. Die erste Annahme besteht darin, dass keine direkte Transformation in das langsame und schnelle Untersystem zur Wiedergabe der Systemdynamik in den jeweiligen Untersystemen notwendig ist, sondern nur eine Transformation in den Tangentialraum. Die zweite Annahme ist, dass die Transformationen $\varphi_{\Psi,l}$ und $\varphi_{\Psi,s}$ in den Tangentialraum mit dem durch die Eigenvektoren aufgespannten invarianten Unterräumen $\tilde{\mathbf{Z}}_l$ und $\tilde{\mathbf{Z}}_s$ näherungsweise ausgedrückt werden können und somit

$$\varphi_{\Psi} \cong \begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{Z}}_l \\ \tilde{\mathbf{Z}}_s \end{pmatrix} = \tilde{\mathbf{Z}}. \quad (4.30)$$

gilt. Analog zum Vorgehen beim SGS werden auch hier die langsamen und schnellen Prozesse vollständig getrennt und damit die Gleichungen in expliziter Form für das langsame Untersystem

$$\begin{cases} \frac{d\mathbf{u}}{dt} = \tilde{\mathbf{Z}}_l \mathbf{F}(\Psi) \\ 0 = \tilde{\mathbf{Z}}_s \mathbf{F}(\Psi) \end{cases} \quad (4.31)$$

und das schnelle Untersystem

$$\begin{cases} \frac{d\mathbf{w}}{dt} = \tilde{\mathbf{Z}}_s \mathbf{F}(\Psi) \\ \mathbf{u} = \mathbf{u}_0. \end{cases} \quad (4.32)$$

gebildet. Die zweite Gleichung des schnellen Untersystems kann nicht weiter transformiert werden, da Gleichung 4.30 nur für die Quellterme gilt. Eine einfache Anwendung des schnellen Untersystems ist damit in der Praxis nicht direkt möglich. Die Bedingung der langsame Mannigfaltigkeit für die ILDM-Methode \mathcal{M}_{ILDM}^l lautet

$$\mathcal{M}_{ILDM}^l(\Psi) = \{ \Psi : \tilde{\mathbf{Z}}_s \mathbf{F}(\Psi) = 0 \}. \quad (4.33)$$

4.2.3. Parametrisierung einer Mannigfaltigkeit

Ist eine langsame Mannigfaltigkeit für ein chemisches Problem bekannt, so kann das reagierende System mit der transformierten expliziten Formulierung nach Gleichung 4.31 berechnet und integriert werden. Hierbei ergeben sich zwei grundlegende Schwierigkeiten: Es wird immer der komplette Zustandsvektor zur Berechnung des chemischen Quellterms $\mathbf{F}(\Psi)$ benötigt und die Zerlegung selbst ist zustandsabhängig ($\tilde{\mathbf{Z}} = \tilde{\mathbf{Z}}(\Psi)$). Die Anwendung einer langsamen Mannigfaltigkeit in dieser Form würde zwar die Beschreibung der chemischen Prozesse vereinfachen und aufgrund der relaxierten schnellen Prozesse größere Zeitschrittweiten ermöglichen, eine Verringerung der Zahl der zu berechnenden Variablen ist aber nicht möglich. Zudem wird eine Methode benötigt, wie eine langsame Mannigfaltigkeit möglichst ohne Informationen über das schnelle Untersystem mathematisch beschrieben und für spätere Anwendung gespeichert werden kann. Durch Einführung von Parametrisierungskordinaten $\boldsymbol{\theta} = (\theta_1, \dots, \theta_{m_l})$, auch als generalisierte Koordinaten bezeichnet [1, 46], können diese Schwierigkeiten gelöst werden. Damit kann die Mannigfaltigkeit explizit so gegeben werden, dass jeder Koordinate θ_m des m_l -dimensionalen Unterraumes ein Punkt $\Psi(\boldsymbol{\theta}) \in \mathcal{M}$ im n_z -dimensionalen Zustandsraum zugeordnet werden kann:

$$\mathcal{M}^l = \{\Psi : \Psi = \Psi(\boldsymbol{\theta}), \Psi : \mathbb{R}^{m_l} \rightarrow \mathbb{R}^{n_z}\}. \quad (4.34)$$

Dies wird hier am Beispiel der ILDM gezeigt, da diese Methode typischerweise zu sehr niedrigdimensionalen langsamen Systemen führt. Eine Parametrisierung und Tabellierung konnte daher relativ einfach und schon vor langer Zeit umgesetzt werden [59]. In der Praxis werden häufig die Hauptspezies als Parametrisierungskordinaten verwendet, da sie sich während der schnellen Prozesse typischerweise kaum ändern und so näherungsweise den langsamen Variablen \mathbf{u} entsprechen [59].

Allgemein betrachtet muss sich für eine gültige Parametrisierung die rechte Seite Φ_{hom} der Gleichung 4.3 durch eine Linearkombination aus den Spaltenvektoren $\Psi_{\theta_1} \dots \Psi_{\theta_{m_l}}$ der Jacobi-Matrix des Zustandsvektors nach den Parametrisierungskordinaten [1, 18]

$$\Psi_{\theta} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \Psi_1}{\partial \theta_1} & \dots & \frac{\partial \Psi_1}{\partial \theta_{m_l}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial \Psi_n}{\partial \theta_1} & \dots & \frac{\partial \Psi_n}{\partial \theta_{m_l}} \end{pmatrix} \quad (4.35)$$

darstellen lassen, was dem Tangentialraum von \mathcal{M}^l entspricht. Ψ_{θ} erfüllt damit die gleiche Funktion wie die Transformation in den langsamen Unterraum $\tilde{\mathbf{Z}}$.

Anstelle der inversen Eigenvektoren von Ψ_θ wird aber eine Pseudoinverse Ψ_θ^+ genutzt, für die mit der Einheitsmatrix \mathbf{I} [18, 36]

$$\mathbf{I} = \Psi_\theta^+ \Psi_\theta \quad (4.36)$$

gilt. In dieser Arbeit wird dafür die verallgemeinerten Moore-Penrose Pseudoinverse [18, 65]

$$\Psi_\theta^+ = (\Psi_\theta^T \hat{\mathbf{S}} \Psi_\theta)^{-1} \Psi_\theta^T \hat{\mathbf{S}} \quad (4.37)$$

verwendet, für deren Berechnung nur die Zerlegung in das langsame Untersystem und somit keine Informationen über das schnelle Untersystem notwendig sind. Die positive symmetrische Matrix $\hat{\mathbf{S}}$ wird hier als [58]

$$\hat{\mathbf{S}} = \text{diag}(10^{-12}, 10^{-12}, 1, \dots, 1) \quad (4.38)$$

definiert und gleicht die Größenordnungen der Enthalpie und des Drucks auf die Größenordnungen der Massenbrüche an. Dadurch ist die Orthogonalität des Resultats auch bei sehr großen Skalenunterschieden im Zustandsraum sichergestellt und es werden numerische Probleme vermieden.

Um nun die langsamen Mannigfaltigkeit in expliziter Form anwenden zu können, muss das Gleichungssystem in Parametrisierungskordinaten formuliert werden. Mit der Kettenregel

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial t} = \Psi_\theta \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (4.39)$$

kann die Entwicklungsgleichung 4.3 des Systems als

$$\Psi_\theta \frac{\partial \theta}{\partial t} = \mathbf{F}(\Psi) \quad (4.40)$$

geschrieben werden. Multipliziert man mit Ψ_θ^+ ergibt sich das langsame System in Parametrisierungskordinaten als [14, 18]

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \Psi_\theta^+ \mathbf{F}(\Psi(\theta)). \quad (4.41)$$

Für die explizite Anwendung der langsamen Mannigfaltigkeit über Gleichung 4.41 muss $\Psi_\theta^+ \mathbf{F}$ abhängig von θ tabelliert werden [18]. Bei größeren langsamen Dimensionen $m_l > 5$ sind sowohl die Tabellierung als auch die lineare Interpolation der Werte aus einer Tabelle kaum noch praktikabel. Einen möglichen Lösungsansatz stellt hier die Nutzung von Basisfunktionen dar [36]. Eine weitere Schwierigkeit bei Anwendung der langsamen Mannigfaltigkeit ist, dass ein beliebiger Anfangszustand Ψ_0 wahrscheinlich nicht auf

der langsamen Mannigfaltigkeit liegt [99]. Es muss also für Ψ_0 zuerst ein entsprechender Anfangszustand Ψ_0^* auf der Mannigfaltigkeit gefunden werden. Dies kann unter anderem durch Projektion des Anfangszustandes auf die langsame Mannigfaltigkeit erreicht werden, wofür es verschiedene Verfahren gibt [99]. Die einfachste Methode basiert darauf, dass sich während der schnellen Prozesse die Parametrisierungskoordinaten θ nicht ändern und somit der Zustand nach Relaxation der schnellen Prozesse für diese $\theta_0 = \Psi_\theta^+ \Psi_0$ direkt gegeben ist.

4.2.4. GQL

Wie bereits im vorherigen Abschnitt beschrieben ist eine Schwierigkeit bei der Anwendung der ILDM nach Gleichung 4.31, dass die Zerlegung auf einer lokalen Analyse basiert und damit zustandsabhängig ist. Dadurch lässt sich die Zerlegung nicht einfach auf verschiedene Anfangs- und Randbedingungen anwenden. Eine weitere Modifikation der ILDM ist möglich wenn angenommen wird, dass eine repräsentative, globale Zerlegung existiert, die für alle relevanten Zustände und eine gegebene langsame Dimension mit ausreichender Genauigkeit gültig ist [15], woraus folgt

$$\tilde{\mathbf{Z}}_s = \text{konst.}, \tilde{\mathbf{Z}}_l = \text{konst.} \quad (4.42)$$

Diese Annahme bedeutet, dass die Eigenschaften der Jacobi-Matrix des chemischen Quellterms durch eine Näherung, die GQL-Matrix \mathbf{T} , wiedergegeben werden können und es gilt

$$\mathbf{F}(\Psi) \approx \mathbf{T} \cdot \Psi. \quad (4.43)$$

Diese Matrix stellt praktisch eine global gültige Linearisierung der Zerlegung auf die Untersysteme dar. Auf diesem Prinzip basiert die Reduktionsmethode GQL. Das Ziel dieser Methode ist es eine Matrix \mathbf{T} zu finden, die das System dann nach Gleichung 4.29 möglichst gut in den schnellen und langsamen Unterraum zerlegen kann. Es kann also analog zu Gleichung 4.30 die Beziehung

$$\varphi_\Psi = \tilde{\mathbf{Z}} = \text{konst.} \quad (4.44)$$

aufgestellt werden.

Wenn Gleichung 4.43 erfüllt ist und $\tilde{\mathbf{Z}}$ nicht mehr vom Zustandsvektor Ψ abhängig ist hat das die Konsequenz, dass nicht nur die Quellterme, sondern auch die Zustandskoordinaten direkt in die langsamen und schnellen

Koordinaten transformiert werden können. Gleichung 4.21 kann also in die Form

$$\begin{pmatrix} \mathbf{u} \\ \mathbf{w} \end{pmatrix} = \varphi(\Psi) = \tilde{\mathbf{Z}}\Psi \quad (4.45)$$

überführt werden, womit für die schnellen und langsamen Koordinaten gilt:

$$\begin{aligned} \mathbf{u} &= \tilde{\mathbf{Z}}_l \Psi \\ \mathbf{w} &= \tilde{\mathbf{Z}}_s \Psi. \end{aligned} \quad (4.46)$$

Analog lautet die Rücktransformation

$$\begin{pmatrix} \mathbf{Z}_l & \mathbf{Z}_s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{u} \\ \mathbf{w} \end{pmatrix} = \Psi. \quad (4.47)$$

Die Ableitungen der transformierten Koordinaten ergeben sich zu

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{u}}{dt} &= \tilde{\mathbf{Z}}_l \frac{d\Psi}{dt} = \tilde{\mathbf{Z}}_l \mathbf{F} \left(\begin{pmatrix} \mathbf{Z}_l & \mathbf{Z}_s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{u} \\ \mathbf{w} \end{pmatrix} \right) \equiv \mathbf{F}_l(\mathbf{u}, \mathbf{w}) \\ \frac{d\mathbf{w}}{dt} &= \tilde{\mathbf{Z}}_s \frac{d\Psi}{dt} = \tilde{\mathbf{Z}}_s \mathbf{F} \left(\begin{pmatrix} \mathbf{Z}_l & \mathbf{Z}_s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{u} \\ \mathbf{w} \end{pmatrix} \right) \equiv \mathbf{F}_s(\mathbf{u}, \mathbf{w}), \end{aligned} \quad (4.48)$$

wobei \mathbf{F}_s und \mathbf{F}_l jeweils dem auf den jeweiligen Unterraum transformierten chemischen Quellterm \mathbf{F} entsprechen, welcher bereits in Unterabschnitt 4.2.1 in den Gleichungen 4.10 und 4.11 vorgestellt wurde. Das langsame Untersystem lautet dann explizit

$$\begin{cases} \frac{d\mathbf{u}}{dt} = \tilde{\mathbf{Z}}_l \mathbf{F} \left(\begin{pmatrix} \mathbf{Z}_l & \mathbf{Z}_s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{u} \\ \mathbf{w} \end{pmatrix} \right) \\ 0 = \mathbf{F}_s(\mathbf{u}, \mathbf{w}) = \tilde{\mathbf{Z}}_s \mathbf{F} \left(\begin{pmatrix} \mathbf{Z}_l & \mathbf{Z}_s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{u} \\ \mathbf{w} \end{pmatrix} \right) \end{cases} \quad (4.49)$$

und das schnelle Untersystem

$$\begin{cases} \frac{d\mathbf{w}}{d\tau} = \tilde{\mathbf{Z}}_s \mathbf{F} \left(\begin{pmatrix} \mathbf{Z}_l & \mathbf{Z}_s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{u} \\ \mathbf{w} \end{pmatrix} \right) \\ \mathbf{u} = \tilde{\mathbf{Z}}_l \Psi_0 \end{cases} \quad (4.50)$$

mit dem Anfangszustand Ψ_0 . Die schnellen und langsamen Untersysteme können auch implizit bezüglich den ursprünglichen Zustandskoordinaten dargestellt werden, indem der Quellterm mit den Projektionsoperatoren

$$\begin{cases} \mathbf{P}_s = \mathbf{Z}_s \tilde{\mathbf{Z}}_s \\ \mathbf{P}_l = \mathbf{Z}_l \tilde{\mathbf{Z}}_l \end{cases} \quad (4.51)$$

auf den jeweiligen Unterraum in Zustandskoordinaten projiziert wird. Das langsame System ist damit

$$\begin{cases} \frac{d\Psi}{dt} = \mathbf{Z}_l \tilde{\mathbf{Z}}_l \mathbf{F}(\Psi) \\ 0 = \tilde{\mathbf{Z}}_s \mathbf{F}(\Psi) \end{cases} \quad (4.52)$$

und das schnelle System

$$\begin{cases} \frac{d\Psi}{d\tau} = \mathbf{Z}_s \tilde{\mathbf{Z}}_s \mathbf{F}(\Psi) \\ \tilde{\mathbf{Z}}_l \Psi = \tilde{\mathbf{Z}}_l \Psi_0. \end{cases} \quad (4.53)$$

Die Definitionsgleichung der langsamen Mannigfaltigkeit unterscheidet sich für die GQL nicht von der für die ILDM-Methode (siehe Gleichung 4.33). In impliziter Form können die Bedingungen 4.52 und 4.53 direkt für ein reagierendes System nach Gleichung 4.3 angewendet. Hierfür werden sie als differential-algebraisches-Gleichungssystem formuliert und integriert. So kann die Qualität einer Zerlegung durch den Vergleich mit einer Rechnung mit gleichen Anfangswerten ohne Anwendung der Bedingungen für die langsamen oder schnellen Untersysteme ermittelt werden. Ein Nachteil der Integration des impliziten Systems 4.52 ist allerdings, dass weiterhin alle Zustandsvariablen und detaillierten Quellterme berechnet werden müssen. Abgesehen von eventuell größeren Zeitschrittweiten sind somit kaum Rechenzeiterparnisse möglich. Die explizite Form kann mit einer entsprechenden Parametrisierung wie in Unterabschnitt 4.2.3 beschrieben ebenfalls angewendet werden. Aufgrund der zu erwartenden hohen Dimension ist dies aber schwierig.

4.3. Verbesserung einer langsamen Mannigfaltigkeit mit der Invarianzbedingung

Die langsamen Prozesse sind normalerweise für den Reaktionsfortschritt verantwortlich und somit ist das schnelle Untersystem in der Anwendung weniger relevant. Daher werden die folgenden Verbesserungen und Methoden anhand des langsamen Untersystems bzw. der langsamen Mannigfaltigkeit erklärt. Damit eine langsame Mannigfaltigkeit stabil und somit nutzbar ist, dürfen im Bereich des relevanten Zustandsbereichs nach der Relaxation der schnellen Prozesse auf die Mannigfaltigkeit die langsamen Prozesse diese nicht mehr verlassen [17]. Die Mannigfaltigkeit muss also im betrachteten Bereich des Zustandsraums attraktiv bezüglich der schnellen Prozesse sein.

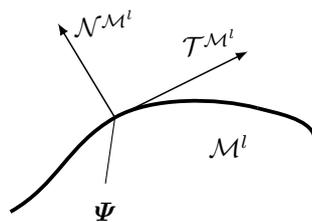


Abbildung 4.2.: Schematische Darstellung einer eindimensionalen Mannigfaltigkeit \mathcal{M}^l mit dem tangentialen und normalen Unterräumen $\mathcal{T}^{\mathcal{M}^l}$ und $\mathcal{N}^{\mathcal{M}^l}$ an einem Punkt Ψ .

Das Vektorfeld Φ_{hom} der rechten Seite der Gleichung 4.3 muss also an jedem Punkt der Mannigfaltigkeit tangential zur dieser zeigen, sprich Φ_{hom} liegt auf dem tangentialen Unterraum $\mathcal{T}^{\mathcal{M}^l}$ von \mathcal{M}^l (siehe Abbildung 4.2). Dies wird als Invarianzbedingung bezeichnet [17, 18, 24]:

$$\Phi_{hom} \in \mathcal{T}^{\mathcal{M}^l}. \quad (4.54)$$

Diese Bedingung kann zur Optimierung einer Zerlegung bzw. einer Mannigfaltigkeit verwendet werden. Es gibt mehrere Möglichkeiten die Invarianzbedingung anzuwenden, wobei in dieser Arbeit zuerst die Anwendung auf die explizite Form der Mannigfaltigkeit und im Anschluss die zusätzliche Berücksichtigung von Transport vorgestellt wird, was zur REDIM-Methode führt. Wichtig ist, dass die Invarianzbedingung nicht verwendet werden kann, wenn die Grundvoraussetzung einer attraktiven Mannigfaltigkeit nicht gegeben ist. Die Invarianzbedingung kann auch auf die implizite Form angewendet werden. Die ILDM ist bereits invariant bezüglich der impliziten Form in der ersten Iteration, d.h. eine Anwendung macht nur für die GQL-Methode Sinn [14–16]. Die Genauigkeit der Lösung wird zwar dadurch verbessert, die Integration des Gleichungssystems ist aber deutlich komplizierter und teilweise instabil, weswegen in dieser Arbeit nur die Näherung nullter Ordnung verwendet wird.

4.3.1. Anwendung der Invarianzbedingung

Die Anwendung der Invarianzbedingung auf die explizite Form besteht darin, diese anhand der Projektion des Vektorfeldes Φ_{hom} durch den Projektionsoperator \mathbf{P} auf den Normalenraum von \mathcal{M}^l [17, 18]

$$\mathbf{P}\Phi_{hom} = 0 \quad (4.55)$$

zu beschreiben, wobei der Normalenraum dem schnellen Unterraum

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_s \quad (4.56)$$

entspricht. Um diese Bedingung zu lösen muss ein partielles Differentialgleichungssystem

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \mathbf{P}_s \mathbf{F}(\Psi) \quad (4.57)$$

aufgestellt und bis zu einem stationären Zustand integriert werden. Diese Variante bietet sich insbesondere für die explizite Darstellung der langsamen Mannigfaltigkeit in Parametrisierungskordinaten an, da sich die Projektion auf den Normalenraum mit der Projektion auf den Tangentialraum ausdrücken lässt. Mit den Beziehungen [65]

$$\mathbf{P}_l = \Psi_\theta \Psi_\theta^+, \quad (4.58)$$

$$\mathbf{P}_s + \mathbf{P}_l = \mathbf{I} \quad (4.59)$$

und 4.36 für orthogonal zueinander liegenden Projektionen \mathbf{P}_s und \mathbf{P}_l lautet der Projektionsoperator auf den normalen Unterraum [18, 65]

$$\mathbf{P}_s = \mathbf{I} - \Psi_\theta \Psi_\theta^+. \quad (4.60)$$

Damit ist das resultierende Gleichungssystem nur noch von der Zerlegung in die langsamen Koordinaten abhängig und lässt sich einfacher lösen. Aus 4.60 und 4.57 wird das Gleichungssystem [14]

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = (\mathbf{I} - \Psi_\theta(\theta) \Psi_\theta^+(\theta)) \mathbf{F}(\Psi(\theta)) \quad (4.61)$$

aufgestellt, welches als partielles Differentialgleichungssystem bis zu einem stationären Zustand

$$(\mathbf{I} - \Psi_\theta(\theta) \Psi_\theta^+(\theta)) \mathbf{F}(\Psi(\theta)) = 0 \quad (4.62)$$

integriert werden kann, womit die Invarianzbedingung näherungsweise erfüllt ist [24]. Die resultierenden Parametrisierungskordinaten θ nach Anwendung der Invarianzbedingung entsprechen dann nicht mehr den den Koordinaten der anfänglichen Parametrisierung. Wurden für die erste Parametrisierung der langsamen Mannigfaltigkeit nicht die langsamen Koordinaten der Zerlegung verwendet, so ist die resultierende langsame Mannigfaltigkeit auch nicht invariant. Zur Verbesserung der langsamen Mannigfaltigkeit mit der Invarianzbedingung kann dann die hier vorgestellt Methode herangezogen werden. Weiterhin können so auch andere Einflüsse, wie der diffusive Transport, berücksichtigt werden, was bei der REDIM-Methode ausgenutzt wird. Im folgenden Unterkapitel wird genauer auf diese Anwendung der Gleichung eingegangen.

4.3.2. Berücksichtigung des Transports (REDIM)

Wie bereits am Anfang des Kapitels und in Abbildung 4.1 dargestellt gibt es viele chemische Prozesse, die deutlich schneller als der Transport sind und von diesem daher nicht beeinflusst werden. Zudem gibt es sehr langsame chemische Prozesse, die im Rahmen der Zeitskalen des Transports keinerlei Veränderung zeigen. Dazwischen können chemische Prozesse liegen, die in den gleichen Zeitskalen wie der Transport liegen und daher mit diesem gekoppelt sind. Fallen die relevanten chemischen Prozesse in diesen Bereich, kann die Reduktionsmethode REDIM genutzt werden. Hierbei wird im Gegensatz zu der vorher beschriebenen Methode ILDM nicht nur das vereinfachte System aus Gleichung 4.3 reduziert betrachtet, sondern die das gesamte Gleichungssystem aus Gleichung 4.2. In diesem Fall muss zusätzlich das Differential des Zustandsvektors Ψ nach den Ortskoordinaten abhängig von den Parametrisierungskordinaten θ ausgedrückt werden. Mit der Kettenregel ergibt sich [18]

$$\text{grad}(\Psi) = \Psi_{\theta} \text{grad}(\theta). \quad (4.63)$$

Setzt man dies in Gleichung 4.2 erhält man das Vektorfeld Φ abhängig von den Parametrisierungskordinaten [18]:

$$\begin{aligned} \Phi &= F - v\Psi_{\theta} \text{grad}(\theta) + \frac{1}{\rho} \text{div}(D\Psi_{\theta} \text{grad}(\theta)) \\ \Phi &= F - v\Psi_{\theta} \text{grad}(\theta) + \frac{1}{\rho} (D\Psi_{\theta} \text{grad}(\theta))_{\theta} \text{grad}(\theta) \end{aligned} \quad (4.64)$$

Analog zu den Gleichungen für den homogenen Fall 4.55, 4.57, 4.60 und 4.61 kann nun die Invarianzbedingung angewendet werden. Es soll also die Gleichung

$$P\Phi = 0, \quad (4.65)$$

erfüllt werden, wofür das Gleichungssystem

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = P\Phi \quad (4.66)$$

gelöst werden muss. Durch Einsetzen von Gleichung 4.64 sowie Gleichung 4.60 und mit einer Abschätzung χ für die lokalen Gradienten $\text{grad}(\theta)$ kann die Entwicklungsgleichung der REDIM

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = (I - \Psi_{\theta} \Psi_{\theta}^+) \left\{ F - v\Psi_{\theta} \chi + \frac{1}{\rho} (D\Psi_{\theta} \chi)_{\theta} \chi \right\} \quad (4.67)$$

formuliert werden. Mit der Bedingung aus Gleichung 4.36 ergibt sich

$$\begin{aligned} (\mathbf{I} - \Psi_\theta \Psi_\theta^+) v \Psi_\theta \chi &= \Psi_\theta v \chi - \Psi_\theta \Psi_\theta^+ \Psi_\theta v \chi \\ &= \Psi_\theta v \chi - \Psi_\theta v \chi = 0, \end{aligned} \quad (4.68)$$

wodurch der zweite Term der Entwicklungsgleichung entfällt. Dies bedeutet, dass Konvektionsprozesse die REDIM nicht direkt beeinflussen. Über die Gradientenabschätzung können die Konvektionsprozesse haben immer noch einen Einfluss auf die REDIM haben. Die REDIM-Entwicklungsgleichung lautet [18]

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = (\mathbf{I} - \Psi_\theta \Psi_\theta^+) \left\{ \mathbf{F} + \frac{1}{\rho} (\mathbf{D} \Psi_\theta \chi)_\theta \chi \right\} \quad (4.69)$$

und enthält die Dichte $\rho(\boldsymbol{\theta})$, den chemischen Quellterm $\mathbf{F}(\Psi(\boldsymbol{\theta}))$ und die Transportmatrix $\mathbf{D}(\Psi(\boldsymbol{\theta}))$. Weiterhin wird die Gradientenabschätzung $\chi(\boldsymbol{\theta})$ benötigt [18], die die Transportprozesse charakterisiert. Die Entwicklungsgleichung der REDIM ist nicht von der Parametrisierung abhängig, d.h. egal welche Parametrisierung gewählt wurde, solange sie grundsätzlich geeignet ist wird das Ergebnis der Gleichung nicht beeinflusst [21].

Die langsame Mannigfaltigkeit der REDIM \mathcal{M}_{REDIM}^l kann mit diesem Gleichungssystem approximiert werden. Integriert man dieses partielle Differentialgleichungssystem für die Zeit $t \rightarrow \infty$, also bis zu einem stationären Zustand, so ist die Invarianzbedingung erfüllt [24]. Gleichzeitig bedeutet dies auch, dass die resultierende Mannigfaltigkeit einen Unterraum bezüglich der relevanten Zeitskalen wiedergibt. Sehr schnellere chemische Prozesse sind wie auch im homogenen System relaxiert und können als quasi-stationär angesehen werden [37, 106]. Sehr langsame chemische Prozesse werden dagegen durch den Einfluss des schnelleren Transports dominiert und zeigen quasi keinen Einfluss auf die resultierende Mannigfaltigkeit. Für den Extremfall ausschließlich langsamer Chemie mit schnellem Transport wäre das Ergebnis eine Mischungsgerade. Für die Integration sind die bereits genannte Gradientenabschätzung χ sowie eine Anfangslösung und geeignete Randbedingungen notwendig. Diese sind abhängig von der Anwendung und werden in den folgenden Absätzen beschrieben. Auf das numerische Lösungsverfahren der REDIM-Entwicklungsgleichung wird hier nicht eingegangen, das Verfahren ist detailliert in [18, 36, 98] beschrieben. Das Ergebnis der Integration der REDIM-Entwicklungsgleichung ist dann eine langsame, invariante Mannigfaltigkeit \mathcal{M}_{REDIM}^l , die sowohl chemische Kinetik als auch Diffusionsprozesse berücksichtigt.

5. Verwendete Reduktionsmethoden

Die im vorherigen Kapitel vorgestellten Methoden können für verschiedene Anwendungsfälle verwendet werden. Dies hängt vor allem von den Ergebnissen der Zeitskalenanalyse und den Anforderungen der Simulationsprogramme ab, in die die reduzierten Modelle implementiert werden sollen. Eine einfache Form reduzierter Modelle stellen simple algebraische Modelle dar, die bestimmte chemische-physikalische Prozesse sehr vereinfacht beschreiben. Damit können beispielsweise die relevanten Quellterme abhängig von den Umgebungsbedingungen berechnet werden [90]. In dieser Arbeit werden solche Modelle für die globale Beschreibung der Tropfen- oder Filmverdunstung genutzt. Die Vorteile sind die einfache Erstellung und Implementierung in verschiedene Simulationsprogramme. Sobald aber die Prozesse detaillierter und räumlich aufgelöst wiedergegeben werden sollen, sind solche Modelle nicht mehr ausreichend.

Sind die chemischen Prozesse deutlich schneller oder langsamer als der Transport und daher nicht mit diesem gekoppelt, können mannigfaltigkeitsbasierte Reduktionsmethoden wie hier die GQL (Globale-Quasi-Linearisierung) [15, 16] verwendet werden. Dies betrifft in dieser Arbeit die näherungsweise homogene Gasphase in großer Entfernung von Tropfen und Film im Abgasystem. Die GQL-Methode kann auch für komplexe chemische Prozesse mit großer langsamer Dimension problemlos angewendet werden, allerdings lassen sich solche hoch-dimensionalen Mannigfaltigkeiten praktisch nicht mehr in Parametrisierungskordinaten überführen. Damit ist das tatsächliche Reduktionspotential eingeschränkt, da ohne eine Parametrisierung und Tabellierung die Zahl der Variablen in der Anwendung nicht verkleinert werden kann. Die GQL-Methode hat den Vorteil, dass sie nicht nur zur Erzeugung von Mannigfaltigkeiten verwendet werden kann, sondern auch die genutzten Mechanismen genauer auf ihre Eigenschaften untersucht werden können. Mit den Ergebnissen sowie der Analyse der Entropieproduktion abhängig von den Zeitskalen werden die für die schnellen und langsamen Prozesse relevanten chemischen Reaktionen ermittelt und ein Skelettmechanismus erstellt [23]. Skelettmechanismen lassen sich in verschiedenen Simulationen deutlich einfa-

cher als die eigentlichen langsamen Mannigfaltigkeiten implementieren und benötigen keine Parametrisierung.

Für Prozesse bei denen Transport und Chemie gekoppelt sind, ist die GQL wie bereits beschrieben nicht geeignet, da sie den Einfluss des Transports nicht wiedergeben kann. Hierfür bietet sich die ebenfalls im vorherigen Kapitel vorgestellte Reduktionsmethode REDIM (Reaktions-Diffusions-Mannigfaltigkeiten) [18, 58, 100] an. Diese Methode kann grundsätzlich auch für nicht gekoppelte chemische Prozesse oder reine Transportprozesse verwendet werden, falls diese in einem Teil des relevanten Zustandsraumes auftreten. Es muss aber eine Parametrisierung für eine entsprechend kleine langsame Dimension, typischerweise kleiner als Fünf, gefunden werden, ansonsten ist die Tabellierung der Methode nur mit neuen Parametrisierungsmethoden möglich [36]. Weiterhin sind zur Anwendung der REDIMs entsprechende Interfaces mit den Simulationsprogrammen notwendig, deren Implementierung häufig schwierig ist.

In diesem Kapitel werden zuerst anwendungsrelevante Aspekte zur Erzeugung und Validierung von GQL-Zerlegungen vorgestellt. Darauf folgt die Beschreibung des Verfahrens zur Erzeugung der Skelettmechanismen, wobei die wichtigen langsamen Reaktionen mithilfe einer Entropieanalyse und die wichtigen schnellen Reaktionen auf Basis von GQL-Zerlegungen identifiziert werden. Danach wird die REDIM-Methode mit der Erzeugung der Gradientenabschätzung, den nötigen Rand- und Anfangsbedingungen zur Lösung der REDIM-Gleichung und die Implementierung beschrieben.

5.1. GQL

5.1.1. Abschätzung der langsamen Dimension

Zuerst soll die Dimension der langsamen Mannigfaltigkeit abgeschätzt werden. Dies hat den Vorteil, dass bei der Erzeugung der GQL-Zerlegungen nur ein eingeschränkter Bereich langsamer Dimensionen überprüft werden muss, was die Rechenzeit deutlich beschleunigt. Zudem dient dies der Validierung der GQLs, denn deren Dimension sollte nicht zu stark von der hier ermittelten Dimension abweichen. Dazu wird der Anteil der Änderung der Entropie bezüglich jeder Zeitskala berechnet. Grundsätzlich wird bei irreversiblen Prozessen während des Reaktionsfortschritts Entropie erzeugt, welche im Gleichgewicht maximal wird. Mit der erzeugten Entropie kann also abgeschätzt werden, wie nahe das System am Gleichgewicht ist [47, 74]. Das macht die Entropie zu einem guten Kriterium für den Gesamtfortschritt der Reaktionen und damit

der langsamen Prozesse. Zeitskalen werden dann als relevant identifiziert, wenn sie einen signifikanten Anteil zur gesamten Entropieänderung beitragen. Dies ist mit der hier gezeigten Methode nur für chemische Reaktionen in der gasförmigen Phase unter isobaren Bedingungen möglich, da die Berechnung der Entropie sonst deutlich komplizierter wird. Als Basis dienen die Ergebnisse detaillierter Rechnungen für relevante Anfangszustände.

Als erster Schritt wird die molare Entropie für jeden Zeitschritt mit der Gaskonstante R , der mittleren molaren Masse \bar{M} , dem Druck p und dem atmosphärischen Druck p_{atm} und den Spezies $i = 1 \dots n_s$ als [75]

$$s = \sum_{i=1}^{n_s} s_i(\Psi) w_i - R w_i \log(w_i \bar{M} \frac{p}{p_{atm}}) \quad (5.1)$$

berechnet. Die erzeugte Entropie als Folge der chemischen Reaktionen für einen Zeitschritt h ist dann [75]

$$\left. \frac{\partial s}{\partial t} \right|_{t=t_h} = \sum_{i=3}^{n_s+2} \frac{\partial s}{\partial \Psi_i} \frac{\partial \Psi_i}{\partial t} \Big|_{t=t_h} = \sum_i \frac{\partial s}{\partial \Psi_i} F_i(\Psi). \quad (5.2)$$

Da hier die ersten beiden Einträge des Zustandsvektors Ψ , Enthalpie und Druck, konstant und damit nicht relevant sind, wird die Summe nur über $i = 3 \dots n_s+2$ gebildet. Für die Aufspaltung in die einzelnen Zeitskalen werden die Eigenvektoren \mathbf{Z} bzw. deren Inverse $\tilde{\mathbf{Z}}$ aus Gleichung 4.28 verwendet. Die Eigenwerte und Eigenvektoren werden dann analog zu Gleichung 4.29 sortiert. Diese müssen für jeden Zeitschritt neu berechnet werden, da sie zustandsabhängig sind. Die Ergebnisse der Schur-Zerlegung können hier nicht verwendet werden, da nur die Eigenwerte und deren Inverse die folgende Bedingung erfüllen. Die Projektionsmatrix $Z_m \tilde{Z}_m$, deren Summe die Einheitsmatrix

$$\mathbf{I} = \sum_{m=1}^{n_z} Z_m \tilde{Z}_m \quad (5.3)$$

ist, kann nun genutzt werden, um \mathbf{F} auf den Eigenraum eines spezifischen Eigenwertes zu projizieren, sodass nur Prozesse mit der charakteristischen Zeitskala τ_m berücksichtigt werden. Auf diese Art kann die Entropie $\Delta s|_{t=t_h; \lambda=\lambda_m}$ für jeden Zeitschritt und jede Zeitskala entlang der Systemlösung mit [75]

$$\Delta s|_{t=t_h; \lambda=\lambda_m} = \Delta t_h \sum_{i=3}^{n_s+2} \frac{\partial s}{\partial \Psi_i} \left[Z_m \tilde{Z}_m \mathbf{F}(\Psi(t_h)) \right]_i \quad (5.4)$$

bestimmt werden. Um die aktiven charakteristischen Zeitskalen zu finden, wird eine relative Entropieproduktion berechnet:

$$\{\lambda = \lambda_m\} : \sum_h \Delta s_{t=t_h; \lambda=\lambda_m} / \Delta s > \delta. \quad (5.5)$$

Liegt diese über einem bestimmten Schwellwert (z.B. $\delta = 0.01$), so kann die zugehörige Zeitskala als aktiv bezüglich der Entropieproduktion betrachtet werden. Da die schnellen Prozesse fast den kompletten Zeitraum als relaxiert angesehen werden können, sind diese nicht für große Änderungen der Hauptspezies verantwortlich. Die langsamen Prozesse, soweit sie nicht extrem langsam sind und als quasi-erhalten betrachtet werden können, bestimmen dagegen den Reaktionsfortschritt, die Änderung der Hauptspezies und damit typischerweise den Großteil der Entropieproduktion bis zum Gleichgewicht [103]. Aus diesem Grund kann alternativ auch die Entropieproduktion über alle Zeitschritte jeweils für jede Zeitskala aufsummiert werden und mit der gesamten Entropieproduktion entsprechend Gleichung 5.5 verglichen werden.

5.1.2. Erzeugung und Validierung von GQL-Zerlegungen

Es gibt verschiedene Möglichkeiten zu Erzeugung von \mathbf{T} [14, 111]. In dieser Arbeit wird sie aus der Jacobi-Matrix des Quellterms eines Referenzpunktes Ψ_r erstellt [111]:

$$\mathbf{T} = \mathbf{F}_{\Psi}(\Psi_r). \quad (5.6)$$

Die Erzeugung der Referenzpunkte im Zustandsraum nutzt einem Zufalls-generator, wobei verschiedene Methoden zur tatsächlichen Bestimmung der Punkte zur Auswahl stehen. Unter anderem können die Werte eines Eintrages des Zustandsvektors $\Psi_{i,r}$ zufällig zwischen Null und dem Maximalwert während einer detaillierten Vergleichsrechnung $\Psi_{i,det}$ gewählt werden:

$$\Psi_{i,r} = 0 \dots \max(\Psi_{i,det}). \quad (5.7)$$

Eine weitere Möglichkeit ist die Bildung einer Hülle um den Verlauf einer Vergleichsrechnung im Zustandsraum [74]. Dafür werden zuerst zwei zufällige Zeitpunkte t_1 und t_2 des detaillierten Verlaufs ausgewählt und linear zwischen beiden Punkten interpoliert, wobei das Verhältnis z_v zwischen beiden Punkten erneut zufällig gewählt wird

$$\Psi_{i,r} = (\Psi(t_2)_{i,det} - \Psi(t_1)_{i,det})z_v + \Psi(t_1)_{i,det}. \quad (5.8)$$

Die so erzeugten Referenzpunkte müssen einen gewissen Abstand im Zustandsraum von der detaillierten Vergleichsrechnung haben, da sonst die schnellen Prozesse bereits relaxiert sind und bei der folgenden Zerlegung kaum Einfluss haben [14, 111]. Zur Bewertung der Qualität der Zerlegung und der Aufteilung in schnellen und langsamen Unterraum entsprechend Gleichung 4.29 wird erneut eine detaillierte Vergleichsrechnung mit dem Anfangszustand Ψ_0 herangezogen. Im ersten Schritt wird dann die Zerlegung auf die Jacobi-Matrix

des Quellterms des Anfangszustandes der Vergleichsrechnung angewendet, indem Gleichung 4.28 durch multiplizieren mit \mathbf{Z} und $\tilde{\mathbf{Z}}$ zu

$$\mathbf{N} = \tilde{\mathbf{Z}} \cdot \mathbf{F}_{\Psi}(\Psi_0) \cdot \mathbf{Z} \quad (5.9)$$

umgestellt und dann die Eigenwerte des Resultats ermittelt werden. Sind einzelne Eigenwerte größer als Null, so ist diese Zerlegung instabil und ein anderer Referenzpunkte muss gewählt werden.

Im weiteren Verlauf werden reduzierte Rechnungen mit der impliziten Bedingung des langsamen Unterraumes nach Gleichung 4.52 für alle möglichen langsamen Dimensionen von $m_l = 2$ bis $m_l = n_z - 2$ durchgeführt, da die tatsächlich notwendige Anzahl an langsamen Dimensionen unbekannt ist bzw. nur durch die vorgestellte Entropieanalyse grob abgeschätzt werden kann. Bei sehr großen Dimensionen des reagierenden Systems sollten die betrachteten langsamen Dimensionen aber eingeschränkt werden, da sonst eine zu große Anzahl von Rechnungen durchgeführt werden müssen. Das Ergebnis der reduzierten Rechnung *red* wird dann nach drei verschiedenen Kriterien mit der detaillierten Vergleichsrechnung *det* verglichen [23]. Die Kriterien wurden ausgewählt, um die wichtigsten Eigenschaften des chemischen Prozesses möglichst einfach zu berücksichtigen. Das erste Kriterium ist die notwendige Zeit, bis der Molenbruch einer relevanten Spezies mit dem Index i die Hälfte der Änderung zwischen dem Anfangs- und Endzeitpunkt erreicht hat

$$\tau_z = t\left(\frac{1}{2}(x_{i,0} - x_{i,n_t})\right) - t_0. \quad (5.10)$$

Im Falle von Zündprozessen wird stattdessen die Zündverzugszeit [106] verwendet. Da normalerweise kein Zeitschritt diesen Wert exakt trifft, wird der Zeitpunkt durch lineare Interpolation zwischen den beiden nächsten Zeitpunkten berechnet. Diese Zeiten sind charakteristisch für den Verlauf vieler chemischer Prozesse und werden oft zum Vergleich zwischen Experimenten und Simulationen verwendet. Das zweite Kriterium sind die Zustände im Gleichgewicht oder zum Endzeitpunkt der Rechnung für ausgewählte Hauptspezies $w_{i,ggw}$, wobei als Referenzwert für die relative Abweichung der maximale Wert im Gleichgewicht aller Hauptspezies der detaillierten Rechnung $w_{i,ggw,ref} = \max(w_{i,ggw,det})$ verwendet wird. Dies ist hier sinnvoll, da typischerweise alle Hauptspezies abgebaut werden und ein Teil dieser Spezies gegen Null geht. Aus diesem Grund wird nur die größte Abweichung der Hauptspezies in das Gesamtkriterium eingerechnet. Auch dieses Kriterium entspricht typischen Messwerten und zeigt unabhängig vom zeitlichen Verlauf, ob die Reaktionsprodukte im korrekten Verhältnis gebildet werden. Das

dritte Kriterium ist ein Integral im Zustandsraum eines Radikals Ψ_i über eine Hauptspezies Ψ_j . Dieses wird für jeden Zeitschritt berechnet und die Werte aufsummiert:

$$i = \sum_{h=1}^{n_t-1} \int_{\Psi_{i,h}}^{\Psi_{i,h+1}} \Psi_i(\Psi_j) d\Psi_j \quad (5.11)$$

Zur Integration wird ein linearer Verlauf zwischen den Zeitschritten angenommen („Sehnentrapezregel“). Durch dieses Kriterium wird sichergestellt, dass der Gesamtprozess auch im Zustandsraum nur mit geringer Abweichung wiedergegeben wird. Die relativen Abweichungen der reduzierten von der detaillierten Rechnung bezüglich aller drei Kriterien ergeben sich dann als

$$\epsilon_z = \left| \frac{\tau_{z,det} - \tau_{z,red}}{\tau_{z,det}} \right|, \quad (5.12)$$

$$\epsilon_{ggw} = \max \left(\left| \frac{w_{i,ggw,det} - w_{i,ggw,red}}{w_{ggw,ref}} \right| \right) \quad (5.13)$$

und

$$\epsilon_{int} = \left| \frac{i_{det} - i_{red}}{i_{det}} \right|. \quad (5.14)$$

Alle Abweichungen werden gleich gewichtet, womit Abweichung einer reduzierten Rechnung

$$\epsilon_{red} = \frac{1}{3} (\epsilon_z + \epsilon_{ggw} + \epsilon_{int}) \quad (5.15)$$

beträgt. Erfahrungen haben gezeigt, dass selbst bei wenig geeigneten GQL-Zerlegungen zwei der drei Abweichungen nahezu null sein können und somit eine stärkere Gewichtung einer Abweichung gegenüber den Anderen nicht sinnvoll erscheint. Dieses Kriterium bildet die Qualität der GQL-Zerlegung für einen spezifischen Vergleichspunkt und eine langsame Dimension der Mannigfaltigkeit ab.

Durch das Testen verschiedener zufallsgenerierter GQL-Referenzpunkte über alle möglichen langsamen Dimensionen kann so zum einen die minimale mögliche langsame Dimension festgestellt werden sowie für alle potentiell möglichen Dimensionen eine möglichst optimale GQL-Zerlegung gefunden werden. Im letzten Schritt wird dann die Extrapolationsfähigkeit der GQL-Zerlegung getestet, indem diese auf andere relevante Anfangszustände angewendet wird und die Resultate nach den gleichen Kriterien verglichen werden. Da die minimale langsame Dimension für einen spezifischen Anfangszustand festgestellt wird, ist es unwahrscheinlich, dass in der entsprechenden Zerlegung auch die Dynamik für andere Anfangszustände gut abgebildet wird. An dieser Stelle ist

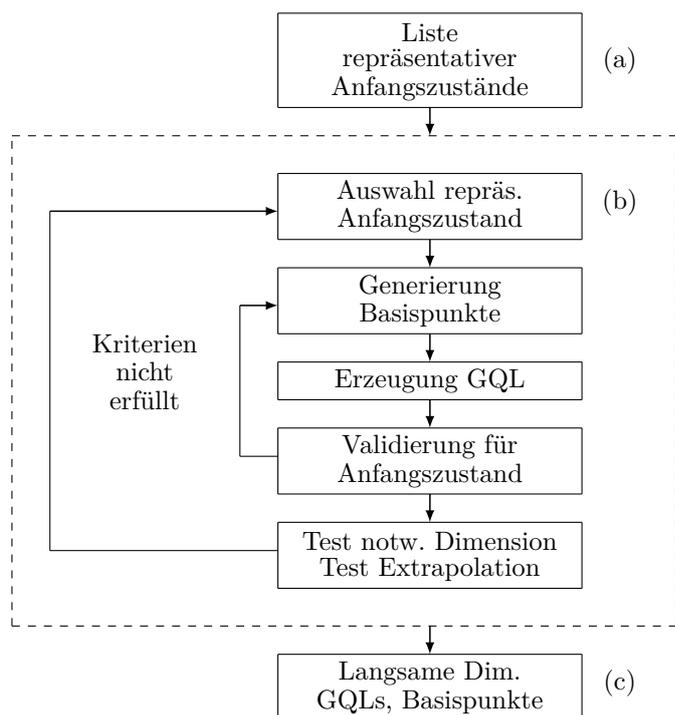
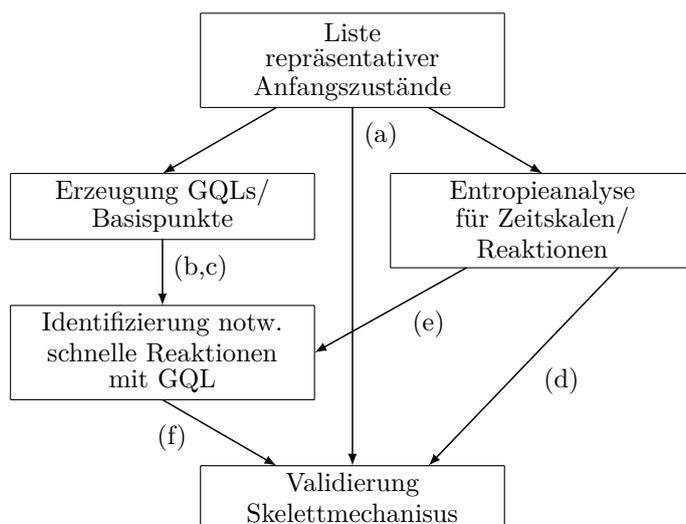


Abbildung 5.1.: Vereinfachte Schematische Darstellung der Erzeugung von GQL-Zerlegungen.

also zu erwarten, dass eine größere langsame Dimension für gute Ergebnisse notwendig ist. Alle genannten Schritte wurden vollständig automatisiert. Das Ergebnis sind eine oder mehrere optimierte GQL-Zerlegungen bzw. deren Referenzpunkte für eine gewählte langsamen Dimension. Das gesamte Vorgehen ist vereinfacht schematisch in Abbildung 5.1 dargestellt.

5.2. Skelettmechanismen

Wie bereits in Unterabschnitt 4.2.2 beschrieben gibt es verschiedene Schwierigkeiten bei der praktischen Anwendung mannigfaltigkeitsbasierter Reduktionsmethoden. Langsame Mannigfaltigkeiten mit großen Dimensionen lassen sich nicht mehr sinnvoll tabellieren, sodass die Anwendung in expliziter Form nicht möglich ist. In diesem Fall stellen Skelettmechanismen eine Alternative dar, da sie direkt angewendet werden können. Falls Transport und chemischen Reaktionen nicht gekoppelt und somit an jedem Gitterpunkt näherungsweise homogene Chemie angenommen werden kann, lassen sich die für schnelle und



- (a) Liste der relevanten Anfangsbedingungen
- (b) Ausgewählter repräsentativer Anfangszustand für Vergleichsrechnungen
- (c) GQL-Zerlegungen, Referenzpunkte und notwendige langsame Dimension
- (d) Liste wichtiger langsamer Reaktionen aus Entropieanalyse
- (e) Nach Wichtigkeit sortierte Liste schneller Reaktionen aus Entropieanalyse
- (f) Liste wichtiger schneller Reaktionen aus GQL-Analyse

Abbildung 5.2.: Überblick schematische Darstellung der Erzeugung von Skelettmechanismen.

langsame Prozesse wichtigen Reaktionen auf Basis der Zeitskalenanalyse mit Entropie als Gewichtungsfaktor sowie der GQL-Methode ermitteln [23]. In den nächsten Abschnitten werden diese Methoden vorgestellt. Die resultierenden Reaktionen werden dann zu einem Skelettmechanismus kombiniert. Die Analysemethoden basieren auf isobaren homogenen Vergleichsrechnungen für relevante Anfangszustände, die eindimensionalen Rechnungen entnommen wurden. Abbildung 5.2 zeigt den gesamten Prozess schematisch auf, wobei das Schema zur Erzeugung der GQL-Zerlegungen bereits in im vorherigen Abschnitt in Abbildung 5.1 zu finden ist. Alle weiteren Schemata werden in diesem Abschnitt beschrieben. Das gesamte Schema wurde so implementiert, dass es nach Definition des Parameterbereichs, des Vergleichsfalles, der Spezies für die Fehlerberechnung sowie einiger anderer Werte ohne weitere Benutzereingabe automatisiert durchgeführt wird.

5.2.1. Lokale Analyse der Entropieproduktion der chemischen Reaktionen

In diesem Abschnitt wird beschrieben, wie die für die langsamen chemischen Prozesse verantwortlichen Reaktionen erkannt werden, die dann zur Bildung des gesuchten Skelettmechanismus verwendet werden können. Wie zur Bestimmung der relevanten langsamen Zeitskalen in Unterabschnitt 5.1.1 vorgestellt, können die langsamen Zeitskalen über die in durch diese produzierte Entropie erkannt werden. Zum Reaktionsfortschritt in diesen Zeitskalen trägt jeweils nur ein Teil der chemischen Reaktionen bei, die nun identifiziert werden sollen. Dafür wird die bereits verwendete Methode aus Unterabschnitt 5.1.1 erweitert, sodass auch der Beitrag R_k einer spezifischen Reaktion k zur Entropieproduktion bezüglich einer relevanten chemischen Zeitskalen ermittelt werden kann. Dies wird für alle relevanten Zeitskalen durchgeführt und durch den Vergleich mit der gesamten Entropieproduktion können die Reaktionen nach ihrer Wichtigkeit sortiert werden. Damit ergibt sich eine Liste wichtiger Reaktionen für die langsamen Zeitskalen, die gleichbedeutend mit den wichtigen langsamen Reaktionen sein sollte.

Die stöchiometrische Matrix \mathbf{S} wird dafür so modifiziert, dass die Spalte, die mit der Reaktionsrate R_k multipliziert wird, auf Null gesetzt wird. So entsteht die neue stöchiometrische Matrix \mathbf{S}_k . Diese Matrix wird dann in Gleichung 5.1 eingesetzt und ergibt [75]

$$\Delta s|_{t=t_h; \lambda=\lambda_m; R=R_k} = \Delta t_h \sum_{i=3}^{n_s+2} \frac{\partial s}{\partial \Psi_i} \left[Z_m \tilde{Z}_m \sum_{k=1}^{n_r} S_{k,i} R_k(\Psi(t_h)) \right]_i, \quad (5.16)$$

was die erzeugte Entropie berechnet, wenn Reaktion k für einen Zeitschritt und eine Zeitskala von der Betrachtung entfernt wird. Diese Werte können genutzt werden um die Wichtigkeit jeder Elementarreaktion bezüglich ihres Beitrags zu Prozessen mit bestimmten charakteristischen Zeitskalen zu beschreiben. Abweichungen von Δs [75]

$$\Delta s^*|_{R=R_k} = \sum_h \sum_m \Delta s|_{t=t_h; \lambda=\lambda_m; R=R_k} \quad (5.17)$$

bemessen hier die Wichtigkeit einer spezifischen Reaktion. Aufgrund dieser Analyse kann nun eine Liste wichtiger Reaktionen für die langsamen Prozesse erzeugt werden. Das Verfahren wird dann für die Ergebnisse detaillierter Vergleichsrechnungen für verschiedene relevante Anfangszustände wiederholt und die resultierenden Reaktionslisten zu einer Gesamtliste kombiniert, es gibt

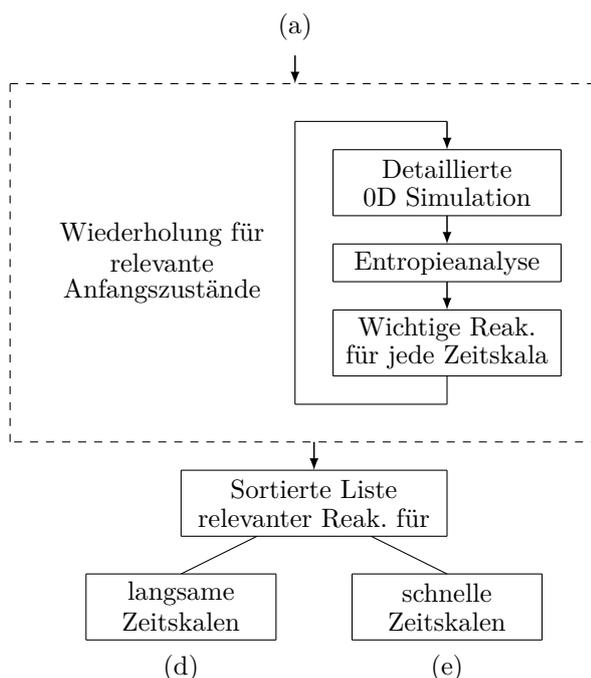


Abbildung 5.3.: Schematische Darstellung der lokalen Analyse der Entropieproduktion chemischer Reaktionen (siehe auch Abbildung 5.1 für (a)).

also für den analysierten Parameterbereich am Ende nur eine resultierende Liste wichtiger langsamer Reaktionen. Das Vorgehen ist schematisch in Abbildung 5.3 dargestellt. Dabei wird auf die Liste relevanter Anfangszustände zurückgegriffen, die bereits für die Erzeugung von GQL (siehe Abbildung 5.1) genutzt wird.

Mit dieser Methode können auch relevante schnelle Reaktionen ermittelt werden, indem die Entropieproduktion nur für einen sehr kurzen Zeitraum zu Beginn einer Rechnung oder nur für die schnellsten Zeitskalen analysiert wird. Allerdings ist die Länge dieses Zeitraumes schwierig festzustellen und damit ebenfalls unklar, welche der schnellen Zeitskalen relevant sind. Insbesondere wenn sich im Verlauf des Reaktionsfortschrittes die Zerlegung ändert kann sich Einfluss der Reaktionen auf andere Zeitskalen verschieben. Bei den langsamen Zeitskalen ist dies unwahrscheinlich, da diese Prozesse den kompletten Zeitraum relevant bleiben. Für eine bekannte schnelle Dimension werden die Ergebnisse der Analyse trotzdem zur Verbesserung der Liste wichtiger schneller Reaktionen aus der GQL Zerlegung im nächsten Unterkapitel verwendet.

5.2.2. Identifizierung relevanter chemischer Reaktionen für schnelle Prozesse mit GQL

Als nächstes sollen die wichtigen schnellen Reaktionen mithilfe von GQL-Zerlegungen identifiziert werden, die dann zusammen mit den wichtigen langsamen Reaktionen zu einem Skelettmechanismus kombiniert werden können. Dafür wird angenommen, dass nach dem Vorgehen in Unterabschnitt 4.2.4 eine bzw. mehrere GQL-Matrizen bzw. Referenzpunkte und damit Zerlegungen in einen langsamen und schnellen Unterraum gefunden wurde. Es wird ausgenutzt, dass Bedingung für die langsamen Mannigfaltigkeit in Gleichung 4.33 eine Transformation des chemischen Quellterms in den schnellen Unterraum beschreibt, wobei dieser Term während der langsamen Prozesse null sein muss.

Die Grundidee ist nun, dass beim Entfernen wichtiger schneller Reaktionen diese Gleichung nicht mehr mit ausreichender Genauigkeit erfüllt ist. Eine Integration des reduzierten Systems ohne diese Reaktionen nach Gleichung 4.49 (die zweite Bedingung entspricht der allgemeinen Bedingung für die langsame Mannigfaltigkeit) würde zwangsweise zu starken Abweichungen von der Mannigfaltigkeit oder divergierenden Lösungen führen, während alle für schnelle Prozesse unwichtigen Reaktionen problemlos entfernt werden können [23]. Das Ziel dieser Methode ist daher, die relevanten schnellen Reaktionen über diese Abweichungen zu erkennen. Dafür wird die Bedingung in Gleichung 4.33 auf jede schnelle Zeitskala m aufgeteilt, womit die Relevanz der jeweiligen Reaktionen für eine spezifische Zeitskala m überprüft werden kann. Wie bereits in Gleichung 4.5 gezeigt, wird der chemische Quellterm für alle Zustandsgrößen aus einer stöchiometrischen Matrix \mathbf{S} und dem Vektor der Reaktionsraten \mathbf{R} berechnet

$$F_m = \tilde{\mathbf{Z}}_m \mathbf{S} \mathbf{R}. \quad (5.18)$$

$\tilde{\mathbf{Z}}_m$ ist der Zeilenvektor mit dem Index m der Matrix $\tilde{\mathbf{Z}}_s$. Es wird jetzt angenommen, dass eine nach abnehmender Wichtigkeit sortierte Liste von schnellen Reaktionen \mathbf{Rl}_m für die Zeitskala m in der Form

$$\mathbf{Rl}_m = (Rl_{m,1}, \dots, Rl_{m,n_r}), \quad (5.19)$$

gegeben ist, wobei die Einträge die Indizes der jeweiligen Reaktionen im ursprünglichen Mechanismus sind, d.h. die erste Reaktion des Mechanismus hat, falls sie an der Position k der Liste steht, den Wert $Rl_{m,k} = 1$. Damit wird ein neuer Vektor der Reaktionsraten erstellt, wobei nur die ersten $n_{st,m}$ Einträge der Liste \mathbf{Rl}_m berücksichtigt werden

$$\mathbf{R}_{m,st}(\mathbf{Rl}_m(1 \dots n_{te,m})) = \mathbf{R}(\mathbf{Rl}_m(1 \dots n_{te,m})) \quad (5.20)$$

und alle anderen Werte auf null gesetzt werden

$$\mathbf{R}_{m,st}(\mathbf{Rl}_m(n_{st,m} + 1 \dots n_r)) = 0. \quad (5.21)$$

$n_{st,m}$ ist eine Abschätzung, wie viele Reaktionen der Liste für die Zeitskala m tatsächlich benötigt werden und stellt den Anfangswert für die weiteren Berechnungen dar. Es kann ein beliebiger Wert zwischen Eins und n_r verwendet werden, ein guter Wert verkürzt aber die Rechenzeit.

Diese Listen der wichtigsten Reaktionen werden dann in reduzierten Rechnungen für die jeweilige schnelle Zeitskala getestet [23], wobei die Bedingung der langsamen Mannigfaltigkeit aus Gleichung 4.52 mit Gleichung 4.5 zu

$$\tilde{\mathbf{Z}}_s \mathbf{S} \mathbf{R} = 0 \quad (5.22)$$

wird und für die getestete schnelle Zeitskala m durch

$$\tilde{\mathbf{Z}}_m \mathbf{S} \mathbf{R}_{m,st} = 0 \quad (5.23)$$

ersetzt wird. Für alle anderen schnellen Zeitskalen außer m wird also der Quellterm mit allen Reaktionen verwendet. Das restliche Gleichungssystem wird entsprechend den Gleichungen 4.52 für implizite Anwendung der langsamen Mannigfaltigkeit aufgestellt. Dies ist hier sinnvoll, da das System so ohne größere Anpassungen integrierbar ist und eine Rechnung in Parametrisierungskordinaten nicht das Ziel der Analyse ist. Ausgehend vom Anfangswert $n_{st,m}$ wird die Zahl der verwendeten Reaktionen aus \mathbf{Rl}_m so lange vergrößert oder verkleinert, bis eine Fehlerschwelle (typischerweise 5 %), ermittelt mit Gleichung 5.15, unterschritten bzw. überschritten wird.

Zur Erstellung der nach Wichtigkeit für jede schnelle Zeitskala sortieren Reaktionslisten \mathbf{Rl}_m wird auf die Gleichungen des schnellen Untersystems zurückgegriffen (siehe Gleichung 4.50), nach denen während der schnellen Prozesse

$$\tilde{\mathbf{Z}}_s \mathbf{F} = \tilde{\mathbf{Z}}_s \mathbf{S} \mathbf{R} \neq 0 \quad (5.24)$$

gilt. Es wird dann jeweils der Anteil einer Reaktion k im Quellterm auf Null gesetzt

$$\mathbf{R}_k = (R_1, \dots, R_k = 0, \dots, R_{n_r}), \quad (5.25)$$

der Quellterm in das schnelle Untersystem transformiert

$$F_{m,k} = \tilde{\mathbf{Z}}_m \mathbf{S} \mathbf{R}_k \quad (5.26)$$

und die relative Abweichung

$$\epsilon_{m,k} = \frac{|F_m - F_{m,k}|}{|F_m|} \quad (5.27)$$

berechnet. Für jede schnelle Zeitskala kann jetzt eine Liste der Reaktionen $\mathbf{R}l_m$ von der größten zur kleinsten Abweichung erstellt werden. Dabei werden die Referenzpunkte guter GQL-Zerlegungen verwendet $\mathbf{R} = \mathbf{R}(\Psi_r)$, was aus Gründen der Übersichtlichkeit in den Formeln nicht ausgeschrieben wird. An diesen Referenzpunkte wird die chemische Dynamik gut wiedergegeben, da sonst aus diesen Punkte keine gute GQL-Zerlegung erzeugt werden könnte. Zudem liegen die Punkte durch die zufällige Erzeugung normalerweise nicht auf der langsamen Mannigfaltigkeit, sodass die schnellen Prozesse nicht relaxiert sind. Um $n_{st,m}$ für jede Zeitskala abzuschätzen wird der Wert so lange erhöht, bis die relative Abweichung des resultierenden transformierten Quellterms

$$F_{m,st} = \tilde{\mathbf{Z}}_m \mathbf{S} \mathbf{R}_{m,st} \quad (5.28)$$

von F_m kleiner als 1 % ist.

Das Ergebnis der Rechnungen mit Gleichung 5.23 ist dann eine validierte Liste von notwendigen Reaktionen für jede schnelle Zeitskala, die beispielhaft wie im folgenden dargestellt aussehen könnte:

$$\begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \\ \vdots \\ R_{n_r} \end{array} \begin{pmatrix} 1 & 2 & \cdots & m_s \\ 0 & 1 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & \cdots & 1 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.29)$$

Alle Reaktionen mit mindestens einem Eintrag ungleich null in dieser Matrix werden als potentiell wichtig angesehen und bilden die Liste der für die schnelle Mannigfaltigkeit wichtigen Reaktionen $\mathbf{R}l_s$. Eine Schwierigkeit ist hierbei, dass dynamische Eigenschaften, die sich gleichzeitig über mehrere schnelle Zeitskalen bzw. Dimensionen erstrecken, durch diese Methode nicht unbedingt erfasst werden und somit wichtige Reaktionen fehlen können. Alle möglichen Kombinationen zu testen ist dabei aber aufgrund des Rechenaufwandes vor allem bei sehr großen Mechanismen mit vielen Dimensionen nicht möglich. Um diese Reaktionen trotzdem zu identifizieren ist ein zweiter Schritt nötig.

Das Vorgehen ist dabei analog zum vorherigen Schritt, nur das diesmal eine neue sortierte Gesamtliste aller Reaktionen $\mathbf{R}l_{ges}$ in reduzierten Rechnungen für alle schnellen Dimensionen gleichzeitig nach

$$\tilde{\mathbf{Z}}_s \mathbf{S} \mathbf{R}_{st} = 0 \quad (5.30)$$

mit

$$\mathbf{R}_{st}(\mathbf{R}l_{ges}(1 \dots n_{st})) = \mathbf{R}(\mathbf{R}l_{ges}(1 \dots n_{st})) \quad (5.31)$$

und

$$\mathbf{R}_{st}(\mathbf{R}_{ges}(n_{st} + 1 \dots n_r)) = 0. \quad (5.32)$$

angewendet wird. Es werden dann erneut ausgehend von einem Anfangswert n_{st} die Zahl der verwendeten Reaktionen aus \mathbf{R}_{ges} vergrößert oder verkleinert, bis eine Fehlerschwelle, die auch hier typischerweise 5 % beträgt, unterschritten bzw. überschritten wird.

Es ist aber zu erwarten, dass noch einige komplett unwichtige Reaktionen innerhalb der Liste enthalten sind, da das Kriterium zum Sortieren der verbleibenden Reaktionen nur eine Abschätzung ist. Als letztes werden daher die verbleibenden Reaktionen einzeln nacheinander mit steigender Wichtigkeit aus Gleichung 5.31 herausgenommen und überprüft, ob die Abweichung weiterhin unter der Fehlerschwelle liegt. Ist dies der Fall, so wird diese Reaktion dauerhaft von der Liste entfernt. Das Ergebnis ist eine neue gekürzte Liste der für die schnellen chemischen Prozesse wichtigen Reaktionen. Die sortierte Gesamtliste der Reaktionen für diesen Schritt wird aus der bereits bekannten Liste \mathbf{R}_s gebildet, die um die im vorherigen Schritt entfernten und nach ihrer wahrscheinlichen Wichtigkeit sortierten Reaktionen erweitert wird. Das Kriterium für die Wichtigkeit kann beispielsweise die Entropieproduktion jeder Reaktion nach Gleichung 5.17 für die schnellen oder alle Dimensionen oder die Abweichung nach Gleichung 5.27 aufsummiert über alle schnellen Dimensionen sein. Als Anfangswert n_{st} wird die Zahl der der bereits identifizierten wichtigen Reaktionen \mathbf{R}_s verwendet.

Durch die nach dem Zufallsprinzip ausgewählten Referenzpunkte für die GQL-Zerlegung sowie die Anfangsbedingungen der Vergleichsrechnung ist es wahrscheinlich, dass einzelne nicht benötigte Reaktionen ebenfalls als für die schnelle Dynamik relevant erkannt werden. Eine Möglichkeit zur Verbesserung der Ergebnisse und zum Erkennen solcher Reaktionen besteht darin, n_{GQL} gute GQL-Zerlegungen und n_p gute Referenzpunkten zu ermitteln und damit insgesamt $n_{GQL} \cdot n_p$ resultierende Reaktionslisten \mathbf{R}_s zu erzeugen. Diese werden anschließend addiert und alle Reaktionen, die in weniger als einer gewissen Zahl der Listen (hier 50 % bzw. 40 %) auftreten, als statistisch nicht relevant angesehen und entfernt.

Die resultierende Reaktionsliste wird anschließend im zweiten Schritt entsprechend Gleichungen 5.30 bis 5.32 für n_{GQL} unterschiedliche Zerlegungen getestet und nur die statistisch relevanten Reaktionen in die finale optimierte Liste wichtiger Reaktionen für die schnellen Zeitskalen übernommen [23]. Das Schema der Ermittlung der notwendigen schnellen Reaktionen auf Basis bereits vorhandener GQL-Zerlegungen sowie der Entropieanalyse ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Im Gegensatz zur Ermittlung der wichtigen langsamen

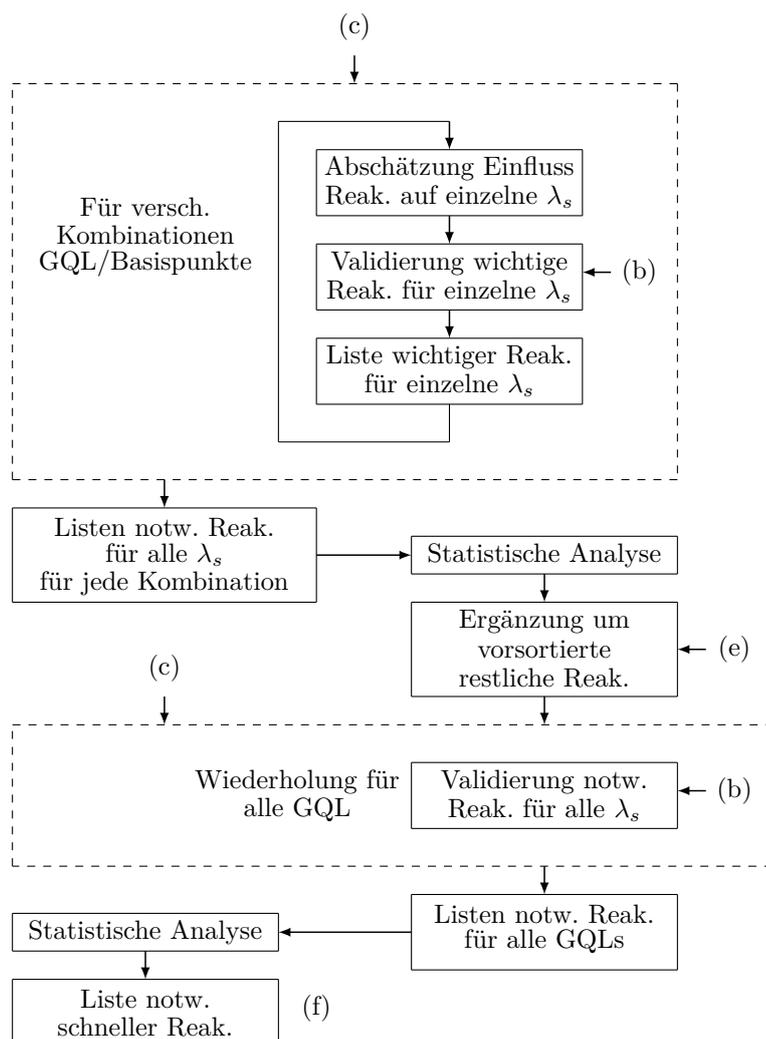


Abbildung 5.4.: Schematische Darstellung der Reaktionsanalyse mittel GQL (siehe Abbildungen 5.1 und 5.3 für (b-e)).

Reaktionen ist dieses Verfahren inklusive der Erzeugung der GQL-Zerlegungen deutlich aufwendiger und kann daher nur für einige repräsentative Anfangszustände durchgeführt werden. Es besteht aber auch hier die Möglichkeit, Reaktionslisten für verschiedene Anfangszustände zu kombinieren. Da die Überprüfung der Extrapolationsfähigkeit erst nach Kombination mit der Liste langsamer Reaktionen zu einem Skelettmechanismus sinnvoll möglich ist, wird im nächsten Schritt und Unterkapitel genauer auf diese Möglichkeit eingegangen.

Die vorgestellte Methode kann im Grundsatz auch zur Identifizierung der relevanten langsamen Reaktionen genutzt werden. Die Schwierigkeit ist dabei aber die Überprüfung der Reaktionslisten anhand einer reduzierten Rechnung. Die schnellen Prozesse bestimmen direkt über die Bedingung 4.33 die langsame Mannigfaltigkeit und können somit durch Anwendung der impliziten Formulierung der langsamen Mannigfaltigkeit 4.52 individuell für jede Zeitskala getestet werden. Für die langsamen Reaktionen gibt es keine vergleichbare Bedingung. Die Mannigfaltigkeit müsste zuerst entsprechend parametrisiert werden, da nur dann die Analyse mit der expliziten Formulierung für jede Parametrisierungscoordinate, sprich für jede Zeitskala einzeln, durchgeführt werden kann. Aufgrund der bereits genannten Probleme durch hohe Dimensionen langsamer Mannigfaltigkeiten ist dies nur begrenzt umsetzbar.

5.2.3. Validierung von Skelettmechanismen

Die mit den vorgestellten Methoden erzeugten Listen wichtiger schneller und langsamer Reaktionen werden im letzten Schritt zu einem Skelettmechanismus kombiniert, im gesamten Bereich relevanter Anfangsbedingungen aus Abbildung 5.1 angewendet und mit den Ergebnissen detaillierter Rechnungen verglichen. Die Abweichung der Ergebnisse von Rechnungen mit dem ursprünglichen Mechanismus wird erneut nach Gleichung 5.15 ermittelt. Dieser zusätzliche Validierungsschritt ist notwendig, da die Listen der wichtigen schnellen Reaktionen nur für einen spezifischen Anfangszustand erstellt und validiert werden. Es ist daher möglich, dass nur ein Teil der Dynamik von den GQL-Zerlegungen bzw. den daraus abgeleiteten Reaktionslisten abgebildet wird und die Extrapolationsfähigkeit auf andere Anfangsbedingungen eingeschränkt ist. Das kann auch nur begrenzt durch eine geschickte Auswahl der Anfangsbedingungen, z.B. besonders reaktive Anfangszustände, ausgeglichen werden.

Ist der Fehler zu groß, beispielsweise über der im vorherigen Schritt gegebenen Schwelle von 5 %, so sollten die Bedingungen mit der größten Abweichung als Anfangsbedingungen für die Vergleichsrechnung zur Erstellung der GQL-Zerlegungen und Ermittlung der wichtigen schnellen Reaktionen verwendet werden. Damit kann das Schema entsprechend Abbildung 5.1 wiederholt werden. Nur die Entropieanalyse der einzelnen Reaktionen bezüglich ihrer Zeitskalen (Unterabschnitt 5.2.1) muss nicht wiederholt werden, da hier bereits die Ergebnisse der lokalen Analysen für Rechnungen mit allen relevanten Anfangsbedingungen einfließen. In diesem Fall ist es auch nicht mehr notwendig GQL-Zerlegungen zu verwenden, die gut extrapolationsfähig sind. Sobald

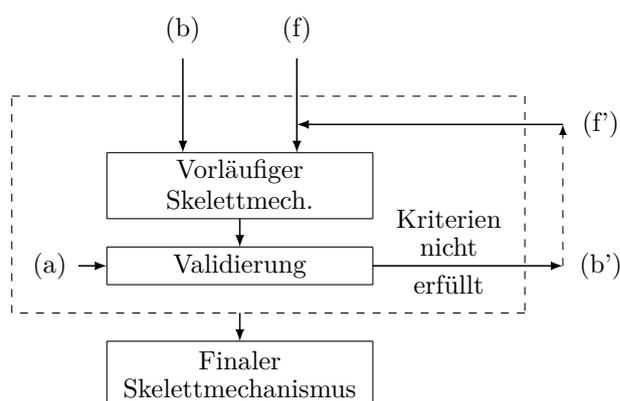


Abbildung 5.5.: Schematische Darstellung der Validierung des Skelettmechanismus (siehe Abbildungen 5.1, 5.3 und 5.4 für (a-f)).

die unterschiedlichen Listen notwendiger schneller Reaktionen den kompletten relevanten Parameterbereich abdecken, können diese kombiniert werden und zusammen mit den langsamen Reaktionen in den finalen Skelettmechanismus zusammengeführt werden. Das schematische Vorgehen für diesen Schritt ist in Abbildung 5.5 zu sehen.

5.3. REDIM

Die REDIM-Methode berücksichtigt sowohl den Einfluss der chemischen Reaktionen als auch der Transportprozesse bei der Erzeugung der invarianten langsamen Mannigfaltigkeit. Die Herleitung der REDIM-Entwicklungsgleichung 4.69 wurde bereits in Unterabschnitt 4.3.2 beschrieben. Hier werden nun die notwendigen Bedingungen für die Anwendung dieser Gleichung, die Gradientenabschätzung und die Rand- und Anfangsbedingungen der Mannigfaltigkeit, vorgestellt. Weiterhin werden die Gleichungen für die Implementierung der REDIM in eine reduzierte Rechnung gezeigt.

5.3.1. Gradientenabschätzung

Es gibt verschiedene Methoden zur Bereitstellung der Gradientenabschätzung χ [98]. In dieser Arbeit wird χ über die räumlichen Gradienten des Zustandsvektors Ψ [98]

$$\text{grad}(\Psi) = \begin{pmatrix} \frac{\partial \Psi_1}{\partial r} \\ \vdots \\ \frac{\partial \Psi_n}{\partial r} \end{pmatrix} \quad (5.33)$$

mit der Ortskoordinate r bestimmt. Da in den detaillierten eindimensionalen Rechnungen Ψ bereits als Funktion von r für den gesamten relevanten Bereich vorliegt, werden die Gradienten diesen Rechnungen entnommen. Multiplizieren von Gleichung 4.63 mit Ψ_θ^+ ergibt

$$\text{grad}(\theta) = \Psi_\theta^+ \text{grad}(\Psi). \quad (5.34)$$

Dieser Gradient wird durch χ dargestellt und kann anhand Gleichung 5.34 mit der Abschätzung ξ für die Gradienten des Zustandsvektors $\text{grad}(\Psi)$ durch [98]

$$\chi = \Psi_\theta^+ \xi \quad (5.35)$$

ermittelt werden. Diese Gradienten ξ werden auf der Anfangsmannigfaltigkeit \mathcal{M}_0^l bezüglich der Zustände Ψ_0 definiert. Im Verlauf der Integration der REDIM Gleichung ändern sich die Zustände an den diskreten Gitterpunkten und wodurch \mathcal{M}_{REDIM}^l von \mathcal{M}_0^l abweicht und keine Gradienten mehr für die neue Mannigfaltigkeit vorliegen. Es müssen also zur Bestimmung der Gradientenabschätzung die aktuellen Zustände $\Psi(t, \theta^*)$ den Zuständen der Anfangsmannigfaltigkeit Ψ_0 zugeordnet werden. Dafür wird der minimale quadratische Abstand des gesamten Zustandes [58]

$$\Psi_0 = \min[(\Psi(t, \theta^*) - \Psi_0)(\Psi(t, \theta^*) - \Psi_0)] \quad (5.36)$$

minimiert und dann die Gradientenabschätzung zwischen den entsprechenden Gitterpunkten linear interpoliert [69]. Dabei wird für den nächstliegenden Punkt $\Psi_0(\tilde{\theta}^*)$ die Ableitung $\Psi_{\tilde{\theta},0}$ gebildet. Mit $\Psi_{\tilde{\theta},0}^+$ wird der Verbindungsvektor zwischen $\Psi(\tilde{\theta}^*)$ und $\Psi(\theta^*)$ auf $\Psi_{\tilde{\theta},0}$ projiziert und damit der Parametervektor $\Delta\tilde{\theta}$ an der Stelle $\tilde{\theta}^*$ bestimmt. Nun kann die Gradientenabschätzung ξ mit [69, 98]

$$\xi(\theta^*) = \xi_0(\tilde{\theta}^*) + \Delta\tilde{\theta} \frac{\partial(\xi_0(\tilde{\theta}^*))}{\partial \tilde{\theta}} \quad (5.37)$$

an der Stelle $\tilde{\theta}^* \Delta\tilde{\theta} +$ ermittelt werden.

5.3.2. Rand- und Anfangsbedingungen

Die Ränder $\partial\mathcal{M}^l$ der Mannigfaltigkeit \mathcal{M}_{REDIM}^l begrenzen diese im Zustandsraum und ähnlich dem physikalischen Raum müssen für diese Randbedingungen formuliert werden. Hierfür kommen sowohl Dirichlet- und Neumann-Randbedingungen sowie komplexere Bedingungen in Frage [98]. Grundsätzlich kann man zwei Arten von Rändern einer REDIM unterscheiden. Es gibt Zustände, die sowohl im Zustandsraum als auch im physikalischen Raum am Rand des Rechengebiets liegen und Zustände, die nur im Zustandsraum auf dem Rand liegen [98].

Für die physikalischen Ränder der REDIM werden in dieser Arbeit Dirichlet-Randbedingungen angewendet, da die Zustände durch äußeren physikalischen Bedingungen vorgegeben sind und auch auf der REDIM diesen entsprechen sollen. Es gilt also für die entsprechenden Gitterpunkte auf dem Rand der REDIM θ^∂ , dass diese durch die Anfangsmannigfaltigkeit \mathcal{M}_0^l vorgegeben sind:

$$\Psi(\theta = \theta^\partial) = \Psi_0. \quad (5.38)$$

Diese Randbedingung ist einfach anwendbar und wurde bereits in vielen Arbeiten genutzt [22, 96, 97]. Sie kann auch für nicht physikalische Ränder der REDIM angewendet werden, wenn die Anfangsmannigfaltigkeit die zwischen den physikalischen Rändern stattfindende Systemdynamik im Bereich dieser Ränder bereits komplett abdeckt.

Ist dies nicht der Fall wird eine Randbedingung genutzt, die auf der geometrischen Interpretation der Invarianzbedingung basiert. Zeigt das auf die Parametrisierungskordinaten projizierte Vektorfeld am Rand der Mannigfaltigkeit nach außen, so wird der Rand der Mannigfaltigkeit für den entsprechenden Randpunkt θ^∂ in diese Richtung im Zustandsraum verschoben. Dies wird wiederholt, bis das Vektorfeld nur noch nach innen zeigt, sprich das Vektorfeld Φ auf dem gesamten Rand $\partial\mathcal{M}^l$ in das Innere der REDIM zeigt [69]. Die REDIM wird also nach außen expandiert. Die praktische Implementierung dieser Randbedingung basiert auf der Aufteilung in eine neue lokale Basis tangential zum Rand $\partial\mathcal{M}^l$ und eine lokale Basis Ψ_η normal zum Rand sowie der Annahme, dass die Gradienten auf dem Rand normal zu diesem verlaufen [69, 98]. Daher ist diese Randbedingung nicht für physikalische Ränder nutzbar. Die detaillierte Herleitung ist in [69] zu finden, die Evolutionsgleichung für die Expansion des Anfangsgitters an den Randpunkten lautet dann

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t} = (\Psi_\eta\Psi_\eta^+) \left(F(\Psi^\partial) + \frac{1}{\rho}(D\Psi_\theta\chi)_\theta\chi \right). \quad (5.39)$$

Zur Lösung der REDIM-Gleichung ist eine Anfangsmannigfaltigkeit \mathcal{M}_0^l notwendig, welche in diskreter Form vorliegen muss. Auf dieser sind sowohl die Anfangszustände Ψ_0 als auch die Gradientenabschätzung ξ gespeichert. Die Anfangslösung kann auf verschiedene Methoden erstellt werden [18, 70]. Es ist wichtig, dass die physikalischen Ränder bereits Teil der Anfangslösung der Mannigfaltigkeit sind, da von diesen Rändern nicht expandiert werden kann [98]. In dieser Arbeit wird die Anfangslösung mit Profilen aus den Ergebnissen detaillierter Rechnungen erstellt [98]. Dafür werden die Profile anhand einer vorgegebenen Parametrisierung auf ein strukturiertes Gitter interpoliert. Diese Anfangslösung hat den Vorteil, dass sie bereits nahe an der konvergierten REDIM liegt und daher schneller konvergiert. Ein wichtiges Kriterium ist nur, dass die Parametrisierung eindeutig ist und sich die Profile bezüglich der Parametrisierung nicht überschneiden. Die Parametrisierungsvariablen Γ erhält man durch Multiplikation des $(m_l \times n)$ -dimensionalen Parametrisierungsmatrix \mathbf{C} mit dem Zustandsvektor Ψ [96, 98]

$$\Gamma = \mathbf{C}\Psi. \quad (5.40)$$

Die Parametrisierungsmatrix \mathbf{C} ist abhängig von der geometrischen Konfiguration und dem chemischen System. Es ist zudem möglich Linearkombinationen des Zustandsvektors zu verwenden um die Eindeutigkeit sicherzustellen. Für ein beispielhaftes zweidimensionales System und den Zustandsvektor

$$\Psi = (h, p, \frac{w_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}, \frac{w_{\text{NH}_3}}{M_{\text{NH}_3}}, \dots)^T \quad (5.41)$$

sowie die Parametrisierungsmatrix

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix} \quad (5.42)$$

wären die Parametrisierungsvariablen

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &= h \\ \Gamma_2 &= \frac{w_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} - \frac{w_{\text{NH}_3}}{M_{\text{NH}_3}}. \end{aligned} \quad (5.43)$$

Diese Parametrisierungsvariablen entsprechen nicht den Parametrisierungskordinaten der REDIM, sondern stellen nur eine Methode dar, detaillierte Zustände auf eine Mannigfaltigkeit zu projizieren. Wie bereits am Ende von Unterabschnitt 4.2.2 beschrieben eignen sich hierfür besonders die Hauptspezies, da sie sich während der Relaxation der schnellen Prozesse kaum ändern. Bei der REDIM bietet sich, da diese nicht auf homogenen Systeme beschränkt ist, auch die Enthalpie als Parametrisierungsvariable an [99].

5.3.3. Implementierung der REDIM

Die Implementierung der REDIM für reduzierte Rechnungen ist analog zur Implementierung der reduzierten Modelle für rein chemische Prozesse. Hierfür werden Gleichung 4.39 und Gleichung 4.63 auf Gleichung 4.2 angewendet, womit sich [98]

$$\Psi_\theta \frac{\partial \theta}{\partial t} = \mathbf{F} - v \Psi_\theta \text{grad}(\theta) + \frac{1}{\rho} \text{div}(\mathbf{D} \Psi_\theta \text{grad}(\theta)) \quad (5.44)$$

ergibt. Multipliziert man wieder mit Ψ_θ^+ so ergibt sich die Modellgleichung in Parametrisierungskordinaten [18]

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \Psi_\theta^+ \mathbf{F} - v \text{grad}(\theta) + \frac{1}{\rho} \Psi_\theta^+ \text{div}(\mathbf{D} \Psi_\theta \text{grad}(\theta)). \quad (5.45)$$

Um diese Gleichung anwenden zu können muss im nächsten Schritt die REDIM in Abhängigkeit von θ tabelliert werden. Für die explizite Anwendung sind hier die Werte Ψ_θ^+ , $\Psi_\theta^+ \mathbf{F}$, $\mathbf{D} \Psi_\theta$ und die Zustände $\Psi(\theta)$ notwendig [18]. Da die Anfangslösung einer reduzierten Rechnung typischerweise in Zustandskoordinaten gegeben ist muss diese vor Beginn der Rechnung zuerst auf die Mannigfaltigkeit projiziert werden. Zusätzlich werden auch zeitabhängige Randbedingungen angewendet, die ebenfalls in Zustandskoordinaten gegeben sind. Für die Projektion wird das gleiche Verfahren wie für die Anfangslösung der REDIM auf Basis von Parametrisierungsvariablen entsprechend Gleichung 5.41 angewendet.

6. Analyse der Verdunstung und Zersetzung von Harnstoff-Wasser-Lösung

In diesem Kapitel werden die Eigenschaften der Verdunstung und Zersetzung von Tropfen und Wandfilmen aus HWL in Abgas als Vorbereitung für die Entwicklung reduzierter Modelle untersucht. Als erstes müssen dafür die verschiedenen Möglichkeiten der Modellierung der Harnstoffzersetzung betrachtet werden. Die bereits in Unterabschnitt 3.2.1 vorgestellten vier Varianten der Verdunstung mit Zersetzung (VZ) werden verglichen, die sinnvollste Variante ausgewählt und die Modellparameter angepasst. Weiterhin wird die Implementierung der Chemie der flüssigen Phase für die Modellierung als Zersetzung in der Flüssigkeit (ZF) anhand eines Vergleiches mit dem Programm DETCHEM^{MPTR} [27] verifiziert. Im Anschluss wird das Verhalten von HWL-Tropfen und Wandfilmen betrachtet und die Modelle für die Harnstoffzersetzung verglichen. Als Vorbereitung für die Modellreduktion werden dann die chemischen und physikalischen Zeitskalen analysiert, der gesamte Prozess in verschiedene Phasen aufgeteilt und die für jede Phase sinnvollen Reduktionsmethoden ausgewählt.

Soweit nicht anders angegeben, werden die Ortskoordinaten durchgehend von der flüssigen Phase bis in die Gasphase dargestellt. Die Gasphase beginnt somit nicht bei einer der Koordinate $r = 0$, sondern bei der Filmstärke oder dem Tropfendurchmesser $r = r_D$. Im Weiteren werden der quadratische Tropfendurchmesser geteilt durch den quadratischen Anfangsdurchmesser D^2/D_0^2 als normalisierte Tropfengröße und die Wandfilmstärke geteilt durch die Anfangsdicke D/D_0 als normalisierte Filmstärke bezeichnet.

6.1. Definition des Parameterbereichs

Die verwendeten Anfangs- und Randbedingungen sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. Die Zusammensetzung und Temperatur des umgebenden Gases basiert im Weiteren auf der typischen Zusammensetzung der Abgase eines Diesel-

6. ANALYSE DER VERDUNSTUNG UND ZERSETZUNG VON HARNSTOFF-WASSER-LÖSUNG

Parameter	Reichweite
Anfangsbedingungen	
Tropfendurchmesser	50 - 100 μm
Filmdicke	50 - 100 μm
Temperatur HWL	300 K
Zusammensetzung HWL	32.5 wt% Harnstoff in Wasser
Randbedingungen	
Äußerer Rand Tropfen	10 mm
Äußerer Rand Wandfilm	2.5 - 10 mm
Umgebungstemperatur	473 - 773 K (200 - 500 °C)
Wassergehalt Umgebung	0 - 20 mol%
Weitere Spezies Umgebung	10 mol% O ₂ , 10 mol% CO ₂ , 1000 ppm NO _x , Rest N ₂

Tabelle 6.1.: Anfangs- und Randbedingungen der Simulationen

motors [79]. Da in dieser Arbeit häufig nur die Harnstoffzersetzung ohne chemische Reaktionen zwischen Ammoniak und Stickoxiden betrachtet wird, kann die Zusammensetzung in diesen Fällen zur Verringerung der Rechenzeit deutlich vereinfacht werden. Gase mit einem Anteil von nahezu Null, wie beispielsweise verschiedene Radikale, werden durch Stickstoff ersetzt, womit sich die Anzahl der nötigen Variablen in der Gasphase von über 30 auf unter 10 reduziert.

So weit nichts Anderes angegeben ist, wird in diesem und den folgenden Kapiteln ein Wassergehalt der Umgebung von 10 mol% sowie ein Anfangsdurchmesser bzw. anfängliche Filmdicke von 100 μm verwendet. Die HWL hat einen Harnstoff-Massenanteil von 32.5 %. Die Tropfendurchmesser entsprechen typischen Messwerten aus dem Abgassystem [6, 33, 51, 64]. Für die Filmdicke werden ähnliche Werte angenommen [6]. Der äußere Rand liegt im Tropfenfall bei mindestens 100 Tropfendurchmessern, um einen direkten Einfluss auf den Tropfen zu vermeiden. Für den Wandfilm wird erwartet, dass sich näherungsweise ein linearer Verlauf zwischen Filmoberfläche und äußerem Rand einstellt. Dieser Abstand soll grob der Dicke der Grenzschicht an der Wand entsprechen und hier mit 10 mm angenommen. Um den Einfluss der Konvektion, welcher durch Erhöhung der Gradienten die Verdunstungs- und Zersetzungsrate vergrößert, vereinfacht zu modellieren, wird dieser Wert in einigen Fällen zwischen 10 mm und 2.5 mm variiert.

6.2. Modellierung der Harnstoffzersetzung

6.2.1. Auswahl Modellvariante für Harnstoffverdunstung mit Zersetzung

Um die beste Modellvariante für die Harnstoffverdunstung mit Zersetzung (siehe Unterabschnitt 3.2.1) auszuwählen, werden diese unter Verwendung der entsprechenden Dampfdruckkurve von Birkhold [6, 7]

$$p_d = \exp\left(62.419 - \frac{24588}{T/\text{K}}\right)\text{Pa}, \quad (6.1)$$

untersucht. Die Reaktionsrate der Harnstoffzersetzung der Varianten E1 und E2 wurde so hoch gewählt, dass gasförmiger Harnstoff nur im absoluten Nahbereich um die Flüssigphase existiert. Die Grund hierfür ist, dass experimentell kein gasförmiger Harnstoff nachgewiesen werden konnte. Es wird somit generell angenommen wird, dass gasförmiger Harnstoff, falls er überhaupt in signifikanten Mengen entsteht, sich sofort zersetzt [7]. Details zu den verwendeten Reaktionsraten sind im Anhang zu finden.

In Abbildung 6.1 sind die Verläufe der normalisierten Tropfengröße und Filmdicke sowie die Temperatur an der Oberfläche der Flüssigphase für beide Fälle und alle vier Modellvarianten dargestellt. Da die Wärmeleitung in der flüssigen Phase sehr groß ist treten in dieser nur Temperaturgradienten von wenigen K und das auch nur während größeren Temperaturänderungen auf. Die Oberflächentemperatur wird also im weiteren als näherungsweise identisch zur mittleren Temperatur der flüssigen Phase angesehen. Der Tropfen oder Film erwärmt sich zuerst kurz, danach verdunstet Wasser, es folgt eine weitere Erwärmungsphase und zuletzt die Harnstoffverdunstung und -zersetzung. Bis zur zweiten Erwärmung hängt das Verhalten erwartungsgemäß kaum von der Modellvariante ab. Während der Harnstoffverdunstung zeigen die Varianten K und I sowie E1 und E2 jeweils ein sehr ähnliches Verhalten. Insbesondere ist die Temperatur der Varianten E1 und E2 niedriger und die Verdunstungsdauer etwas kürzer. Die Ursache liegt hier in der Zersetzungsreaktion, durch die der verdunstende Harnstoff sehr nahe zur Oberfläche der Flüssigkeit verbraucht wird und so größere Gradienten entstehen. Dadurch verdunstet der Harnstoff schneller und der Tropfen wird kühler.

Abbildung 6.2 zeigt die produzierte Masse und Stoffmenge von NH_3 und HNCO . Für den Wandfilm werden Masse und Stoffmenge aufgrund des ein-dimensionalen Systems jeweils pro Fläche angegeben. Es werden nur die Varianten I und E2 gezeigt, da bei K keine Zersetzung stattfindet und E1 und E2 sind nahezu identisch sind. Entsprechend der Zersetzungsreaktion

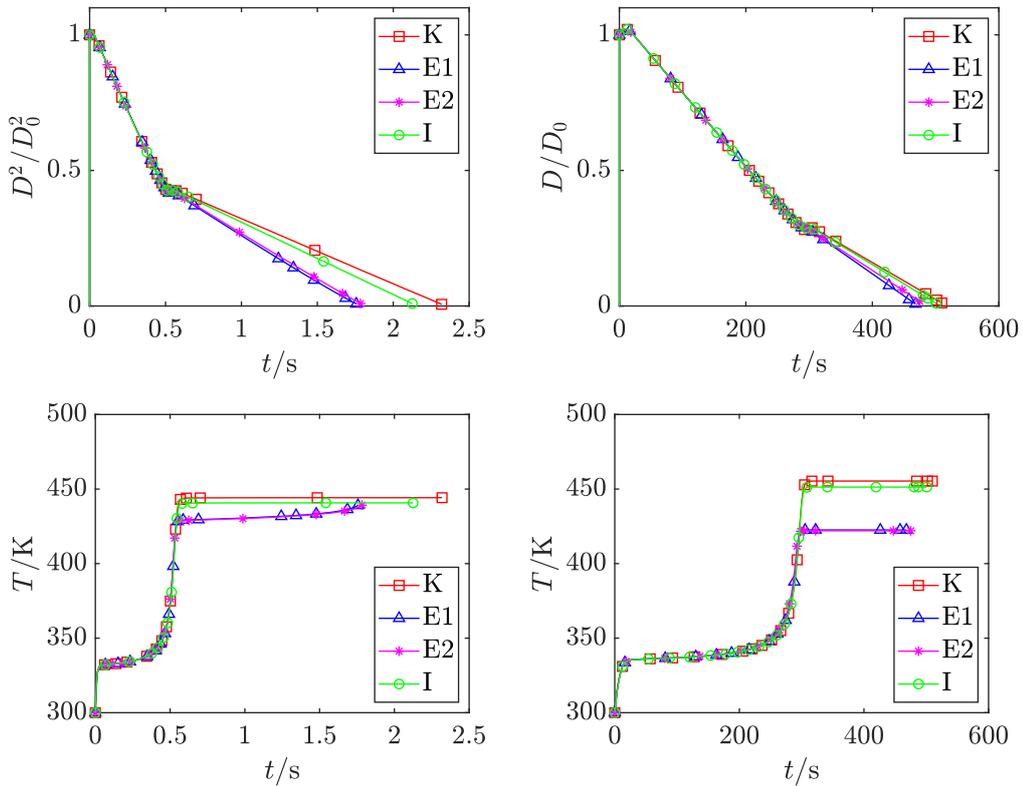


Abbildung 6.1.: Normalisierte Tropfengröße bzw. Filmdicke (oben) und Oberflächentemperatur (unten) eines HWL-Tropfens bei $T_\infty = 473$ K (links) und eines HWL-Wandfilms bei $T_\infty = 573$ K (rechts).

3.1 sollte das Molenvverhältnis von NH_3 und HNCN 1:1 betragen. Bei den Varianten E1 und E2 wird dieses Verhältnis eingehalten, während bei Variante I verhältnismäßig mehr NH_3 produziert wird. Die Ursache liegt in den Diffusionsströmen, die in Gleichung A.5 eingehen. Diese sind grundsätzlich stoffabhängig und bei detaillierter Modellierung des Transports daher nicht identisch, obwohl die Partialdrücke an der Tropfenoberfläche gleich sind und am äußeren Rand beide Stoffe nicht vorhanden sind, wodurch vergleichbare Gradienten vorliegen. Betrachtet man Gleichung 2.20 ist ersichtlich, dass eine größere Diffusionsstromdichte einer Spezies bei gleichbleibender Verdunstungsmassenstromdichte auch zu einem größeren Anteil der Spezies am Verdunstungsstrom führt. Aus diesem Grund ist die Variante I nicht für die weitere Verwendung in dieser Arbeit geeignet und nur die Varianten E1 und E2 kommen in Frage. Beide Varianten stellen praktisch nur leicht unterschiedliche Implementierungen des gleichen Modells dar, allerdings macht es

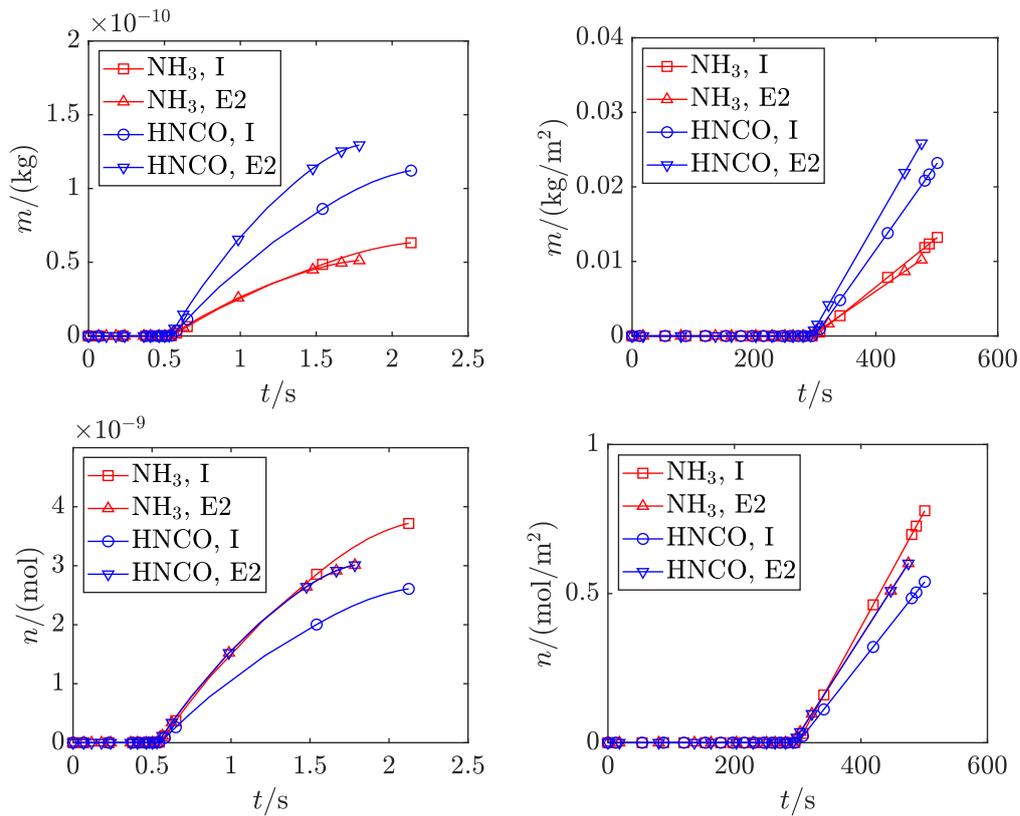


Abbildung 6.2.: Gesamtmenge und -masse von produziertem NH_3 und HNCO eines HWL-Tropfens bei $T_\infty = 473$ K (links) und HWL-Wandfilms bei $T_\infty = 573$ K (rechts) für die Modellvarianten I und E2.

chemisch betrachtet wenig Sinn, wenn die Zersetzungsreaktion in der Gasphase komplett ohne Enthalpieänderung abläuft. Aus diesem Grund wird die Variante E2 für alle weiteren Rechnungen gewählt.

Als nächsten Schritt müssen die Unterschiede zwischen den Verläufen der Varianten K und E2 minimiert werden. Variante K stellt den Referenzfall ohne Einfluss der Modellierung der Harnstoffzerersetzung dar, welcher auch zur Ermittlung der Dampfdruckkurve Gleichung 6.1 verwendet wurde. Der Fokus liegt hierbei auf der der Tropfen- bzw. Filmtemperatur, die im gesamten Parameterbereich ähnlich sein soll. Dadurch sind die Gradienten und damit der Energietransport zur Flüssigkeit ähnlich und als Konsequenz auch die Verdunstungsdauer. Der Dampfdruck soll also im Bereich der typischen Temperatur der Flüssigkeit während der Harnstoffverdunstung (440 - 460 K) mit dem ursprünglichen Wert gut übereinstimmen. Bei höheren bzw. niedrigeren Temperaturen steigt der Dampfdruck dann stärker bzw. sinkt stärker,

6. ANALYSE DER VERDUNSTUNG UND ZERSETZUNG VON HARNSTOFF-WASSER-LÖSUNG

sodass die entsprechende Temperatur eher eingehalten wird. Die resultierende Dampfdruckkurve des Harnstoffes lautet dann

$$p_d = \exp\left(102 - \frac{43600}{T/\text{K}}\right) \text{Pa.} \quad (6.2)$$

Die Verläufe der normierten quadratischen Tropfendurchmesser bzw. Filmdicken sowie Oberflächentemperaturen für den Referenzfall K und die Variante E2 mit den modifizierten Dampfdruckkurven werden in Abbildung 6.3 verglichen. Es ist erkennbar, dass die zeitlichen Verläufe sehr gut übereinstimmen, während es bei der Temperatur leichte Abweichungen gibt. Durch das grundsätzlich leicht unterschiedliche Verhalten beider Modelle aufgrund der Zersetzungsreaktion in Variante E2 lassen sich diese nicht komplett vermeiden, sie liegen aber unter 10 K.

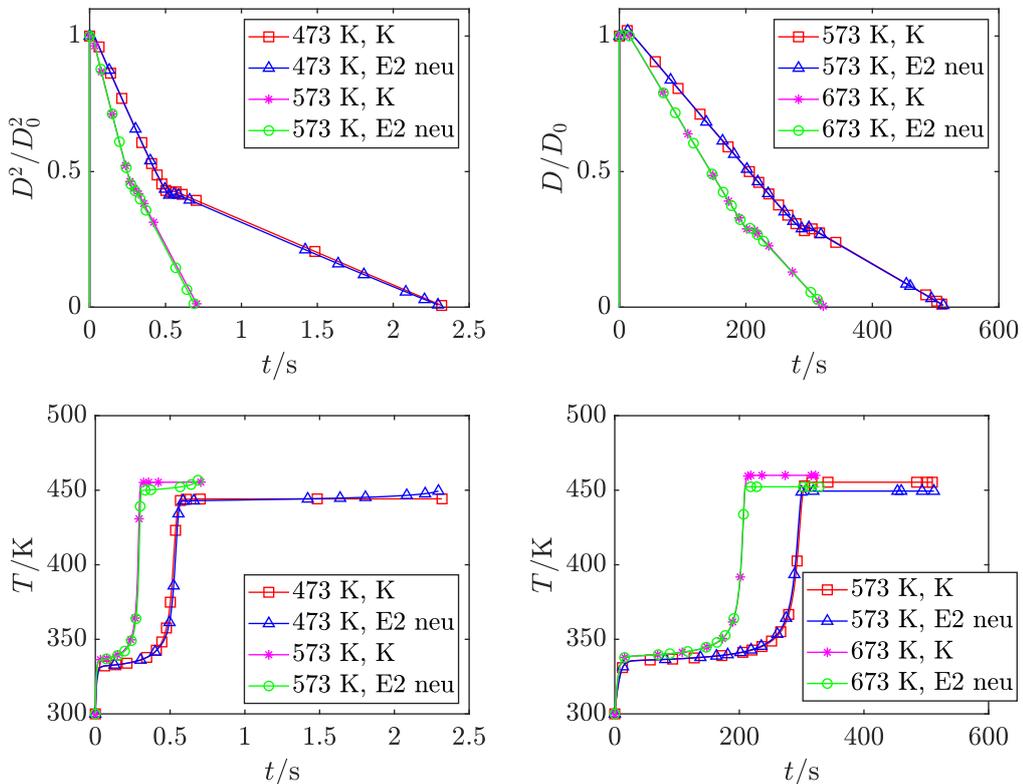


Abbildung 6.3.: Vergleich Modellvariante K und E2 mit modifizierten Dampfdruckkurven für Tropfen (links) und Wandfilm (rechts).

6.2.2. Verifizierung Reaktionsmodell in flüssiger Phase

Aufgrund der hohen Komplexität und des Zusammenspiels verschiedener Modellannahmen wurde die Implementierung der chemischen Reaktionen in der flüssigen Phase an einem vereinfachten Beispiel verifiziert. Als Referenzfall dient hier die thermogravimetrische Untersuchung der Harnstoffzersetzung, wie sie auch für die Herleitung des Mechanismus experimentell eingesetzt wurde. Hierbei wird eine Probe aus Harnstoff vom Umgebungstemperatur mit einer Rate von 2 K/min erwärmt und kontinuierlich das Gewicht der Probe aufgezeichnet. Dieser Prozess wird als Wandfilm modelliert, wobei entsprechend dem Experimentalaufbau [102] sowohl am äußeren als auch am inneren Rand die Temperatur fest vorgegeben wird. Für die Spezies wird am inneren Rand ein Gradient von null und am äußeren Rand die Zusammensetzung der Umgebung, reiner Stickstoff, gewählt. Als Vergleichsfall werden Rechnungen mit dem Programm DETCHEM^{MPTR} herangezogen [27], welches auch für die Entwicklung und Validierung des Mechanismus verwendet wurde [10, 13, 102]. Diesem Programm liegt im Vergleich zu INSFLA ein null-dimensionales Modell zugrunde, sodass Transport durch globale Modelle berücksichtigt wird.

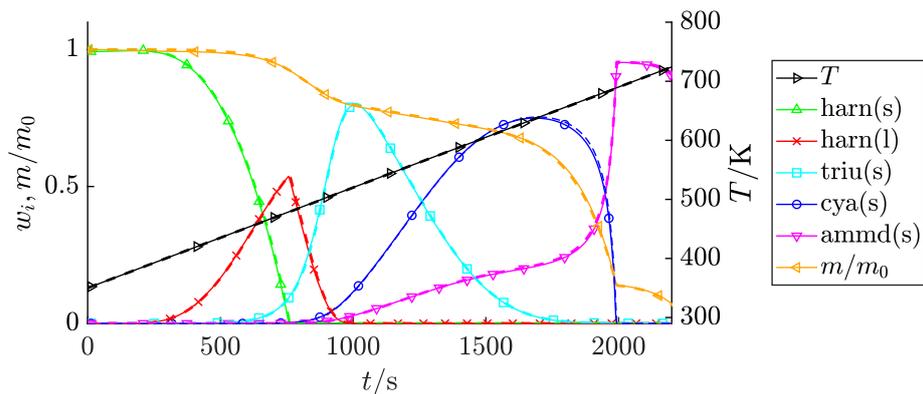


Abbildung 6.4.: Temperatur, relative Masse und Massenbrüche in einer Probe während der Harnstoffzersetzung mit INSFLA direkt unter der Phasengrenze (durchgezogen) und DETCHEM^{MPTR} (gestrichelt) [91].

In Abbildung 6.4 sind die Temperatur, relative Masse sowie Massenbrüche der Hauptspezies in der Probe über die Zeit aufgetragen. Für die Ergebnisse von INSFLA werden die Werte in der flüssigen Phase direkt an der Phasengrenze verwendet. Diese sollten dem nulldimensionalen Modell von DETCHEM^{MPTR} am besten entsprechen, da in beiden Fällen ein direkter Kontakt zur Gasphase besteht. Die Ergebnisse stimmen gut überein und

es sind nur minimale Unterschiede erkennbar. Diese werden wahrscheinlich durch die Berücksichtigung des Transports sowohl in der flüssigen Phase als auch in der Gasphase verursacht.

6.3. Verdunstung und Zersetzung von Tropfen und Wandfilmen

6.3.1. Ergebnisse unter Berücksichtigung von Verdunstung mit Zersetzung

Wie bereits in Unterabschnitt 6.2.1 grob beschrieben, lässt sich die Verdunstung und Zersetzung der Harnstoff-Wasser-Lösung mit der Modellierung der Harnstoffzersetzung als Verdunstung mit Zersetzung in mehrere Phasen unterteilen. Diese sind beispielhaft für einen Tropfen und einen Wandfilm in Abbildung 6.5 dargestellt [93]. Zu Beginn erwärmt sich die HWL schnell (I), bis Wasser anfängt zu verdunsten. Danach bleibt die Temperatur näherungsweise konstant, während Wasser verdunstet (II) und die normalisierte Tropfengröße bzw. Filmdicke linear abnehmen. Sobald das Wasser fast vollständig verdunstet ist erwärmt sich der verbleibende Harnstoff in kurzer Zeit erneut stark (III). Es folgt die Phase der Harnstoffverdunstung und -zersetzung (IV), während der sich die Temperatur erneut kaum ändert. Die normalisierte Tropfengröße und Filmdicke nehmen auch in dieser Phase linear ab, wobei die Steigung sich je nach Umgebungstemperatur von der Steigung der Phase (II) unterscheidet.

Ein wichtiger Unterschied zwischen Tropfen und Wandfilm ist, dass der Massenstrom der Filmverdunstung sowohl in Phase (II) als auch (IV) näherungsweise konstant ist und somit dieser Prozess als quasi-stationär betrachtet werden kann. Dies ist auch zu erwarten, da während der Filmverdunstung die Oberfläche konstant bleibt und sich auch der Abstand zum äußeren Rand nicht signifikant ändert. Somit ist die Verdunstungsrate konstant solange nur ein Stoff verdunstet. Bei einem Tropfen ändert sich dagegen die Oberfläche mit der Zeit, wodurch auch der Verdunstungsmassenstrom beeinflusst wird. Für sehr große Tropfen würde sich dieser allerdings dem quasi-stationären Fall des Wandfilms annähern, während bei sehr kleinen Tropfen der Einfluss der sich ändernden Oberfläche größer wird. Dies ist in Abbildung 6.5 auch an der verstärkten Temperaturänderung kurz vor der vollständigen Verdunstung der zu diesem Zeitpunkt bereits sehr kleinen Tropfen erkennbar.

6.3. VERDUNSTUNG UND ZERSETZUNG VON TROPFEN UND WANDFILMEN

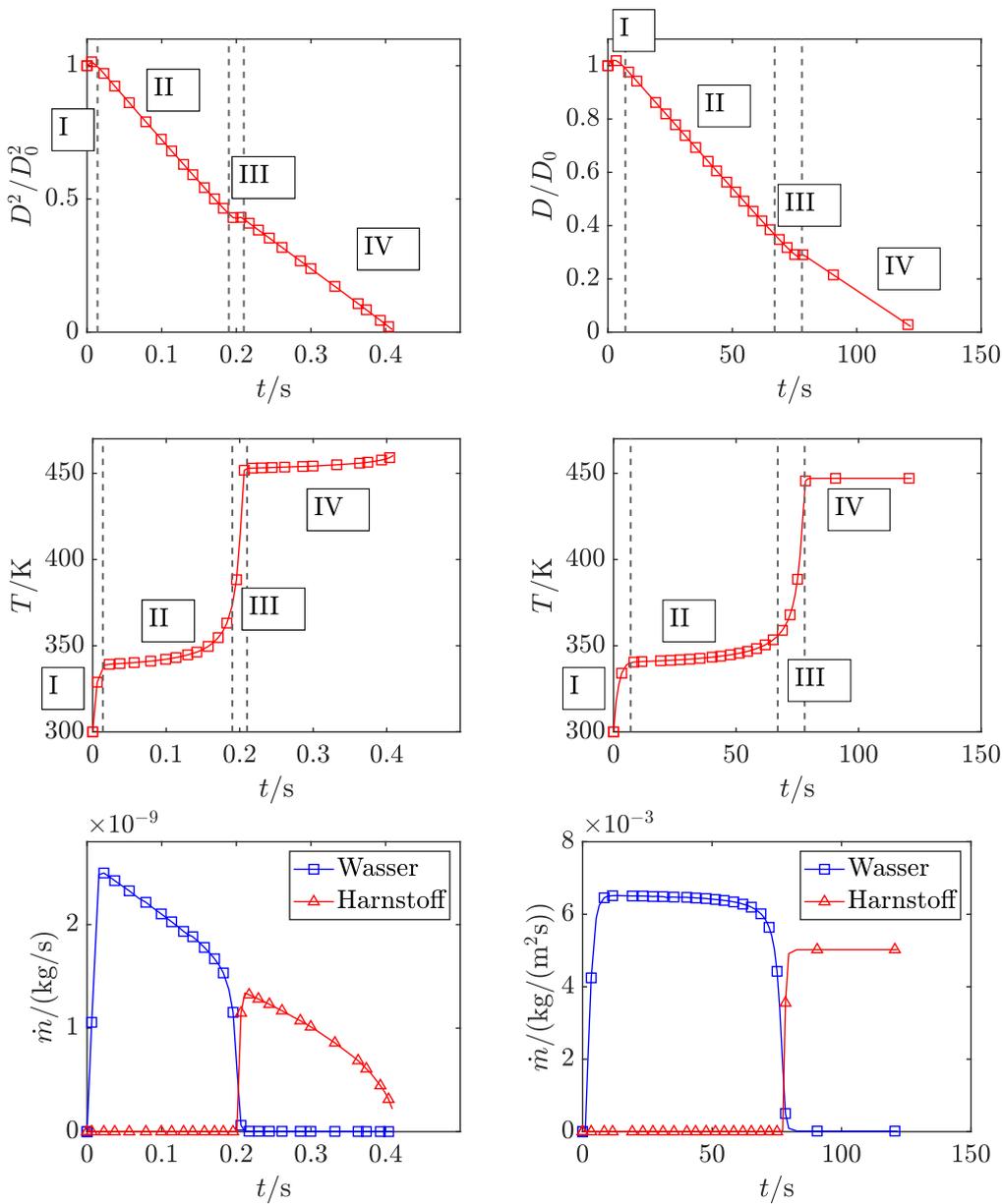


Abbildung 6.5.: Beispielhafte normalisierte Tropfengröße bzw. Filmdicke, Temperatur und Wasser und Harnstoff Massenfluss für einen Tropfen (links) [91, 93] und Wandfilm (rechts) bei $T_\infty = 673$ K mit Phasen der Verdunstung und Zersetzung.

In Abbildung 6.6 sind die Massenbrüche von Ammoniak und Isocyanensäure in der Gasphase über die Zeit für zwei Abstände von der Tropfenoberfläche

6. ANALYSE DER VERDUNSTUNG UND ZERSETZUNG VON HARNSTOFF-WASSER-LÖSUNG

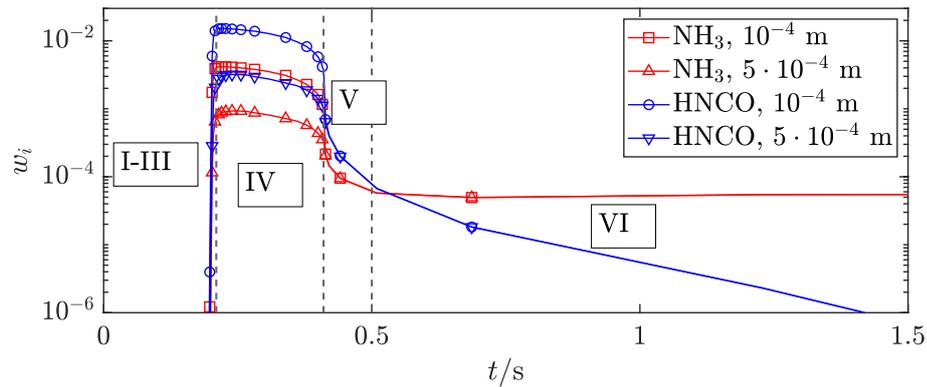


Abbildung 6.6.: Massenbrüche von NH_3 und HNCO in Gasphase bei Tropfenverdunstung mit $T_\infty = 673 \text{ K}$ und $r = r_D + 1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ sowie $r = r_D + 5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ Abstand von der Oberfläche der flüssigen Phase (bis Phase IV) bzw. des inneren Randes (ab Phase V).

bzw. Entfernung vom inneren Rand nach vollständiger Zersetzung dargestellt. Für diese Rechnung wurden am Rand der Gasphase Neumann-Bedingungen mit einem Gradient von Null für die Massenbrüche verwendet, da ansonsten alle Spezies in kürzester Zeit durch den Transport zum Rand auf Null fallen würden. Nur so sind die weiteren Phasen und der Einfluss chemischer Reaktionen gut erkennbar. Nachdem der Tropfen vollständig verdunstet ist verdünnen sich die gasförmigen Zersetzungsprodukte mit der Umgebung und es bildet sich ein homogenes Gemisch (V). Diese Phase fällt mit den regulär genutzten Dirichlet-Randbedingungen noch deutlich kürzer aus. Im weiteren Verlauf findet die Hydrolyse der Isocyan säure sowie die Reaktionen zwischen Ammoniak und Stickoxiden statt (VI). Da besonders der zweite Prozess viel langsamer abläuft, ist keine Änderung des Massenbruchs von Ammoniak erkennbar, während die der Massenbruch von Isocyan säure abnimmt. Mit den regulären Dirichlet-Randbedingungen würden aufgrund des Transports diese Reaktionen hauptsächlich außerhalb des Rechengebiets stattfinden.

Zusammengefasst lässt sich der Prozess sowohl für Tropfen als auch Wandfilm in die folgenden 6 Phasen einteilen [91, 93]:

- Phase I: Erwärmung
- Phase II: Wasserverdunstung
- Phase III: Erwärmung
- Phase IV: Harnstoffzersetzung

6.3. VERDUNSTUNG UND ZERSETZUNG VON TROPFEN UND WANDFILMEN

- Phase V: Homogenisierung
- Phase VI: Homogene Chemie

Diese Phasen sind unabhängig von den Umgebungs- und Anfangsbedingungen sowohl für den Tropfen als auch den Wandfilm immer vorhanden. Ein wichtiger Unterschied zwischen Tropfen und Wandfilm stellt das quasi-stationäre Verhalten eines Wandfilm während der Phasen der Wasserverdunstung und Harnstoffzerersetzung dar, welches beim Tropfen aufgrund der Oberflächenänderung nicht auftreten kann. Bei vollständiger Verdunstung und Zersetzung wird der Harnstoff zu Ammoniak und Isocyanensäure mit dem molaren Verhältnis Eins zu Eins zersetzt. Dies entspricht einem Ammoniakanteil von 0.283 und Isocyanensäureanteil von 0.717 relativ zur Harnstoffmasse.

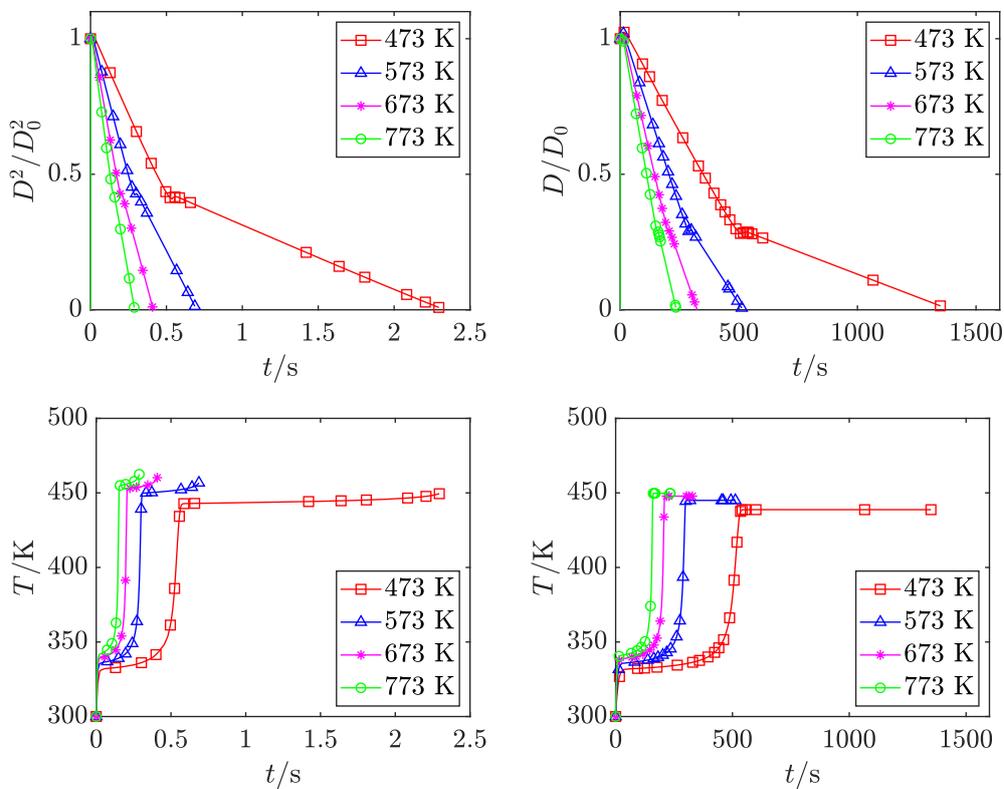


Abbildung 6.7.: Normalisierte Tropfengröße bzw. Filmdicke und Temperatur eines Tropfens (links) und eines Wandfilms (rechts) für verschiedene Umgebungstemperaturen.

Den größten Einfluss auf das Verdunstungsverhalten hat die Umgebungstemperatur. Bei steigenden Umgebungstemperaturen verlaufen alle Phasen

6. ANALYSE DER VERDUNSTUNG UND ZERSETZUNG VON HARNSTOFF-WASSER-LÖSUNG

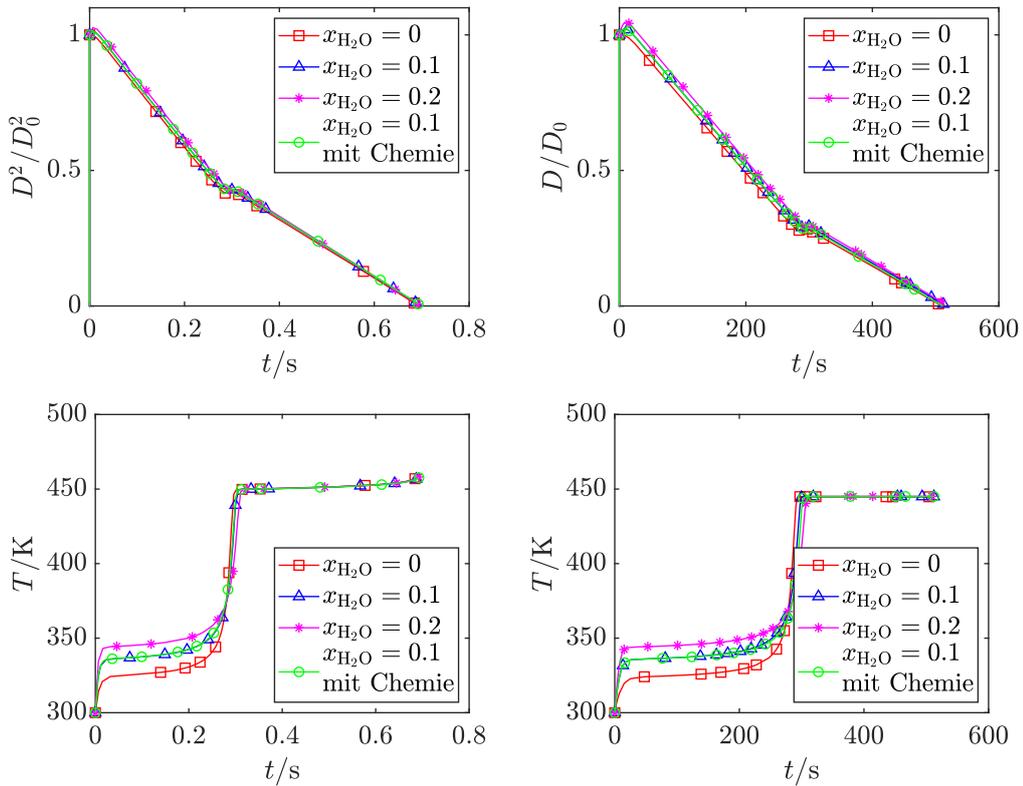


Abbildung 6.8.: Normalisierte Tropfengröße bzw. Filmdicke und Temperatur eines Tropfens (links) und eines Wandfilms (rechts) bei $T_\infty = 573$ K für unterschiedlichen Wassergehalt der Umgebung ohne H₂NCO Hydrolyse und NH₃-NO_x Mechanismus sowie für einen Fall mit diesen chemischen Reaktionen.

entsprechend schneller, wie in Abbildung 6.7 für die Verläufe normalisierten Tropfengröße bzw. Filmdicke gezeigt wird. Die Temperatur der flüssigen Phase steigt dagegen über die gesamte untersuchte Temperaturreichweite nur geringfügig an, was an den Temperaturverläufen in Abbildung 6.7 zu sehen ist. Weiterhin gibt es vor allem bei niedriger Umgebungstemperatur einen leichte Abhängigkeit vom Wassergehalt der Umgebung, was in Abbildung 6.8 sichtbar ist. Die Chemie in der Gasphase bestehend aus der Hydrolyse der Isocyansäure und den Reaktionen zwischen Ammoniak und Stickoxiden hat keinen Einfluss auf das Verdunstungsverhalten von Tropfen und Film. Der beispielhafte Verlauf in Abbildung 6.8 mit und ohne diese chemischen Reaktionen ist identisch.

6.3. VERDUNSTUNG UND ZERSETZUNG VON TROPFEN UND WANDFILMEN

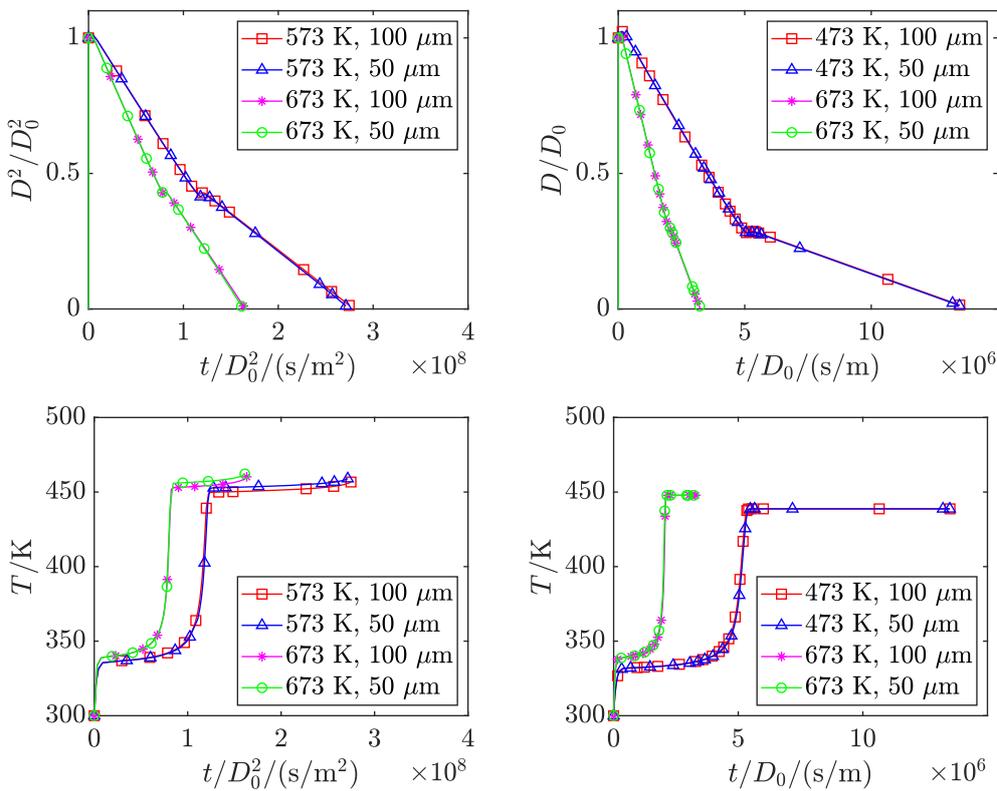


Abbildung 6.9.: Normalisierte Tropfengröße bzw. Filmdicke und Temperatur eines Tropfens (links) und eines Wandfilms (rechts) über der normalisierten Zeit für unterschiedlichen Anfangsgrößen und Umgebungstemperaturen.

Als weiterer wichtiger Einflussfaktor wird die Anfangsgröße des Tropfens bzw. Wandfilms variiert. Die Verläufe der normalisierten Tropfengröße und Filmdicke und der Temperatur sind in Abbildung 6.9 dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit wird statt der Zeit auf der X-Achse eine normalisierte Zeit t/D_0^2 für Tropfen und t/D_0 für Wandfilme benutzt. Es ist klar erkennbar, dass in dieser Darstellung unabhängig von der Anfangsgröße die Abnahme der normalisierten Tropfengröße proportional zum quadratischen Anfangsdurchmesser und die Abnahme der normalisierten Filmdicke proportional zur Anfangsdicke sind. Dies ist für die Entwicklung eines einfachen Modells zur Beschreibung des Tropfen- und Filmverhaltens von Bedeutung und wird in Kapitel 7 aufgegriffen.

Für den Wandfilm kann zudem die Abhängigkeit vom Abstand des äußeren Randes untersucht werden, wobei ebenfalls zur besseren Darstellung auf der X-Achse eine durch die äußere Randposition geteilte Zeit t/r_∞ verwendet

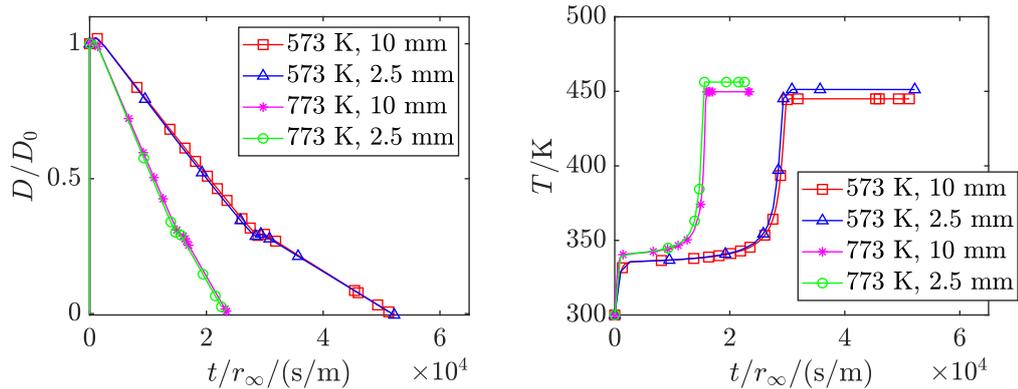


Abbildung 6.10.: Normalisierte Filmdicke und Temperatur über die Zeit geteilt durch die Position des äußeren Randes für unterschiedlichen Randabstände des Wandfilms und Umgebungstemperaturen.

wird. Typische Resultate sind in Abbildung 6.10 zu finden. Auch hier zeigt sich eine ähnliche Abhängigkeit, wobei die Verdunstungsrate und damit die Abnahme der normalisierten Filmdicke näherungsweise proportional zum Randabstand ist. Die entsprechenden Verläufe sind beispielhaft für die quasi-stationäre Phase der Harnstoffzerersetzung eines Wandfilms in Abbildung 6.11 links dargestellt. Diese lineare Abhängigkeit ist zu erwarten, da sich aufgrund der planaren Geometrie durch den Transport ein näherungsweise linearer Verlauf von Temperatur und Spezies ausbildet. Wird also beispielsweise der Randabstand halbiert, so verdoppeln sich die Gradienten und damit die Verdunstungsrate. Für die sphärische Geometrie eines Tropfens gilt dies nicht, da sich hier ein nichtlinearen Verlauf einstellt (siehe Abbildung 6.11 rechts), dessen Gradienten lange vor dem äußeren Rand näherungsweise Null erreichen. Solange der Randabstand nicht unter diese Grenzschicht verringert wird, ist die Verdunstungsrate also unabhängig vom Randabstand.

6.3.2. Ergebnisse unter Berücksichtigung von Zersetzung in der Flüssigkeit

Die Plots in Abbildung 6.12 zeigen den quadratischen Tropfendurchmesser bzw. die Filmdicke, Temperatur sowie die Massenbrüche der Hauptspezies der flüssigen Phase bei Modellierung der Harnstoffzerersetzung in der Flüssigkeit. Die ersten drei Phasen sind nahezu identisch zur Modellierung als Verdunstung mit Zersetzung: Zuerst erwärmt sich die flüssige Phase (I), es verdunstet das Wasser (II) und danach erwärmt sich die flüssige Phase erneut

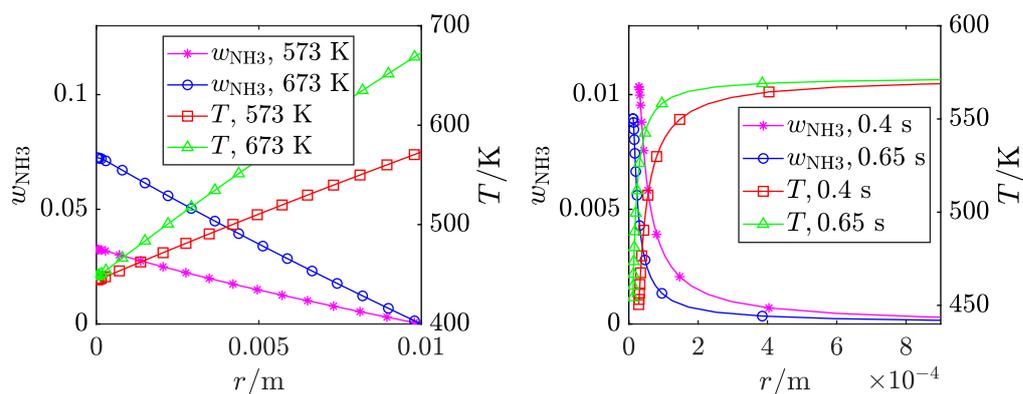


Abbildung 6.11.: Temperatur und Ammoniakmassenbruch über die Ortskoordinate eines Wandfilms (links) für verschiedene Umgebungstemperaturen und einen Tropfen (rechts) für verschiedene Zeitpunkte und $T_\infty = 573$ K.

(III). Da bei Zersetzung in der Flüssigkeit nicht angenommen wird, dass Harnstoff nach vollständiger Wasserverdunstung direkt als Flüssigkeit vorliegt, schmilzt dieser während der zweiten Erwärmungsphase bei ungefähr 410 K. Die Schmelzenthalpie ist mit 14.5 kJ/kg recht gering [6], wodurch diese Phase zeitlich gesehen sehr kurz bleibt.

Die folgende Zersetzung von Harnstoff (IV) fällt mit der Flüssigchemie aber deutlich komplexer aus. Die Temperatur steigt in mehreren Schritten bis zur Umgebungstemperatur an und die normierte Tropfengröße bzw. Filmdicke nimmt ebenfalls phasenweise und nichtlinear ab. Das liegt unter anderem daran, dass sich Harnstoff nicht nur in Ammoniak und Isocyanensäure zersetzt, sondern in verschiedene andere flüssige und feste Produkte, die bei steigender Temperatur auch weiter reagieren oder verdunsten [91]. Dies ist gut in Abbildung 6.13 zu erkennen, wo neben der Temperatur auch die relative Masse sowie die Massenbrüche der wichtigsten Spezies eines Tropfens dargestellt sind. Es bilden sich bei der Harnstoffzersetzung neben gasförmiger Produkte vor allem flüssiges Biuret und kurz danach auch Triuret. Bei entsprechend viel Zeit bzw. hohen Temperaturen bleibt ein Partikel aus Triuret übrig, welcher in den für Tropfen relevanten Zeitskalen nicht weiter zersetzt wird. Die relevanten Zeitskalen liegen bei maximal einigen Sekunden, da spätestens nach dieser Zeit der Tropfen oder Partikel eine Wand oder den Katalysator getroffen hat.

Auffällig ist zudem, dass der resultierende Partikel bei niedrigeren Temperaturen deutlich größer ist. Dies zeigt sich auch bei Betrachtung der von einem Tropfen produzierten Gasmasse relativ zur ursprünglichen Harnstoff-

6. ANALYSE DER VERDUNSTUNG UND ZERSETZUNG VON HARNSTOFF-WASSER-LÖSUNG

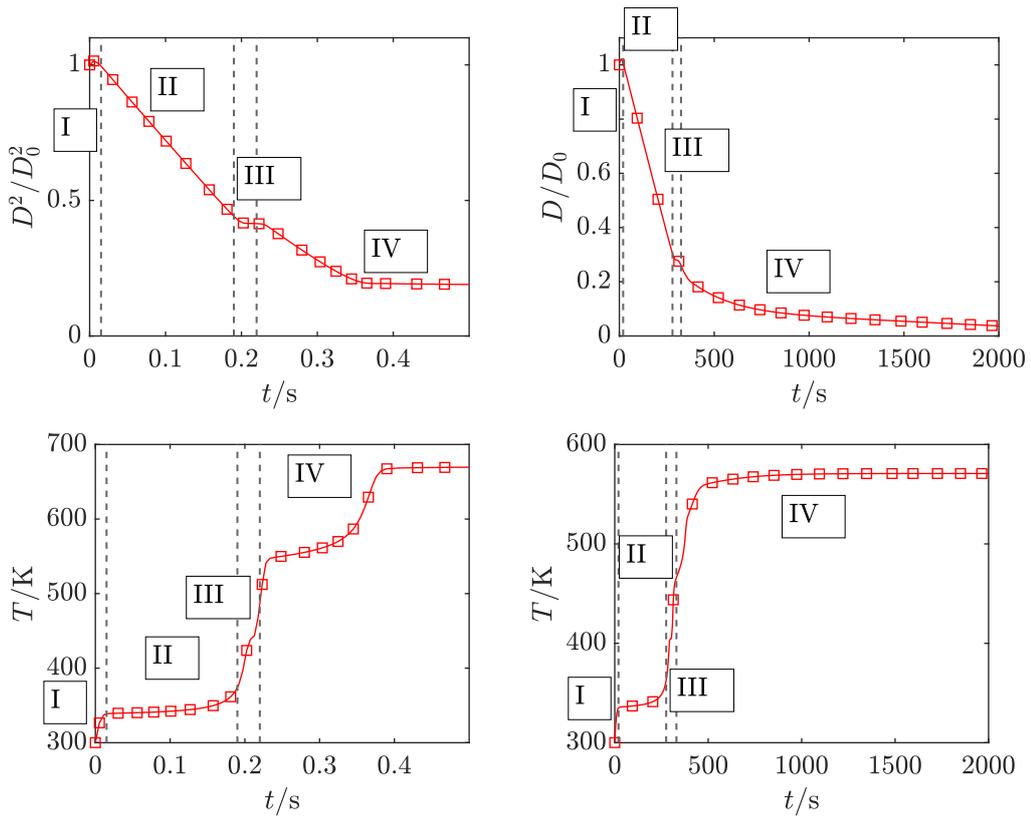


Abbildung 6.12.: Beispielhafte normalisierte Tropfengröße bzw. Filmdicke und Temperatur eines Tropfens (links, $T_\infty = 673$) und Wandfilms (rechts, $T_\infty = 573$) mit Phasen der Verdunstung und Zersetzung für Flüssigchemie.

masse in Tabelle 6.2 [91]. Alle weiteren entstehenden gasförmigen Spezies haben einen Anteil von unter 1 %. Je schneller der Zersetzungsprozess abläuft, d.h. je höher die Umgebungstemperatur und je kleiner die anfängliche Tropfengröße, desto mehr Masse wird in die Gasphase umgesetzt. Dabei sinkt aber der Anteil des Ammoniaks und es wird vor allem gasförmiger Harnstoff produziert. Es gibt in der Literatur nur sehr wenige Hinweise auf ein solches Verhalten [2] und normalerweise wird davon ausgegangen, dass gasförmiger Harnstoff höchstens in sehr geringen Mengen auftritt [7]. Da der Reaktionsmechanismus für deutlich langsamere Prozesse entwickelt wurde, ist es möglich, dass diese Anwendung außerhalb des Gültigkeitsbereich liegt. Allerdings basiert dieser Verdunstungsprozess im Gegensatz zur Modellierung als Verdunstung mit Zersetzung ausschließlich auf den thermodynamischen Daten des Harnstoffes [102] und kann somit als physikalisch angesehen werden.

6.3. VERDUNSTUNG UND ZERSETZUNG VON TROPFEN UND WANDFILMEN

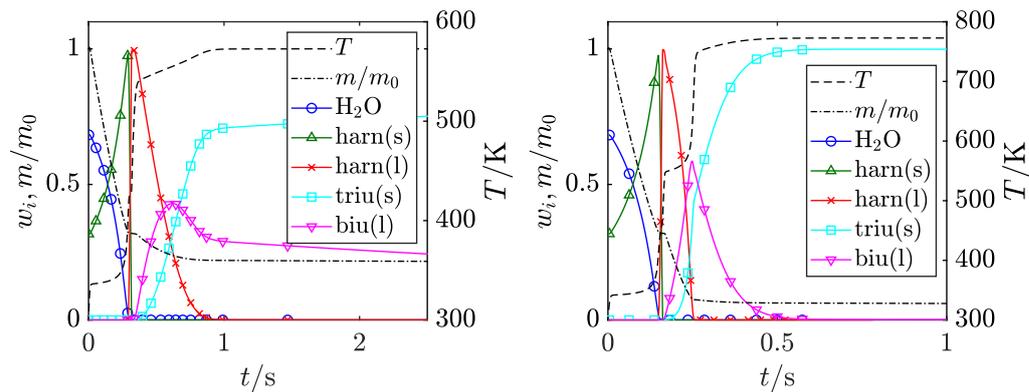


Abbildung 6.13.: Temperatur, relative Masse und Massenbrüche relevanter Spezies eines Tropfens für $T_\infty = 573$ K (links) und $T_\infty = 773$ K (rechts) [91].

Fall	NH ₃	Harn
523 K, 100 μm	0.17	0.03
573 K, 100 μm	0.16	0.16
573 K, 25 μm	0.14	0.25
673 K, 100 μm	0.09	0.55
673 K, 25 μm	0.06	0.73
773 K, 100 μm	0.06	0.7

Tabelle 6.2.: Produzierte Masse von gasförmigen NH₃ und Harnstoff eines Tropfens nach $\Delta t = 5$ s geteilt durch die anfängliche Harnstoffmasse für verschiedene Umgebungstemperaturen und Anfangsdurchmesser [91].

Eine mögliche zukünftige Lösung wäre hier analog zum Modell VZ ebenfalls eine Zersetzungsreaktion in der Gasphase einzuführen.

Die Abbildungen 6.14 und 6.15 zeigen die Verläufe der Temperatur, relativen Filmmasse sowie Massenbrüche der wichtigsten Spezies für Wandfilme bei verschiedenen Umgebungstemperaturen und Abständen des äußeren Randes. Das Verhalten ist bis einschließlich Phase III qualitativ vergleichbar zum Tropfen, nur deutlich langsamer. Auch der Beginn der Phase IV, bis fast der komplette Film nur noch aus Triuret besteht, ist noch ähnlich dem Tropfen. Während dieser Reaktionen wird zudem der Großteil des Ammoniaks gebildet. Ab diesem Zeitpunkt divergiert der Prozess vom Tropfen und die vorhandenen Spezies reagieren weiter zu Cyanursäure und Ammelid.

6. ANALYSE DER VERDUNSTUNG UND ZERSETZUNG VON HARNSTOFF-WASSER-LÖSUNG

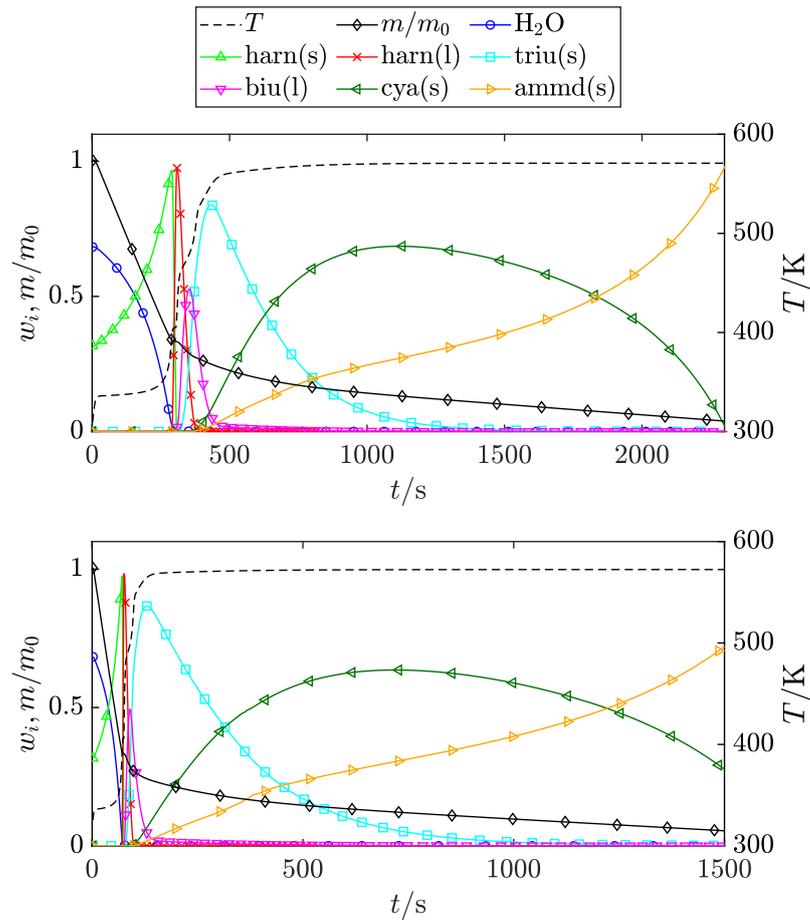


Abbildung 6.14.: Temperatur, relative Masse und Massenbrüche relevanter Spezies eines Wandfilms für $T_\infty = 573$ K und $r_\infty = 10$ mm (oben), $T_\infty = 573$ K und $r_\infty = 2.5$ mm (unten) [91].

Der gesamte Prozess ist bei höheren Umgebungstemperaturen und kleineren Abständen vom äußeren Rand deutlich schneller, wobei die Geschwindigkeit der chemischen Prozesse im Vergleich zur Verdunstungsrate stärker ansteigt [91]. Dies liegt wahrscheinlich an der exponentiellen Temperaturabhängigkeit der Reaktionsraten. Zudem ist die tatsächliche Zusammensetzung des Films nach der Bildung des Triurets auch von der Umgebungstemperatur abhängig. Ein Beispiel ist Cyanursäure, die bei 673 K und darüber nur kurzzeitig in geringen Mengen auftritt, während sie bei 573 K und darunter einen wichtigen Anteil an den Filmrückständen hat. Fast im gesamten Temperaturbereich und vor allem nach langer Zeit stellt aber Ammelid einen Hauptbestandteil

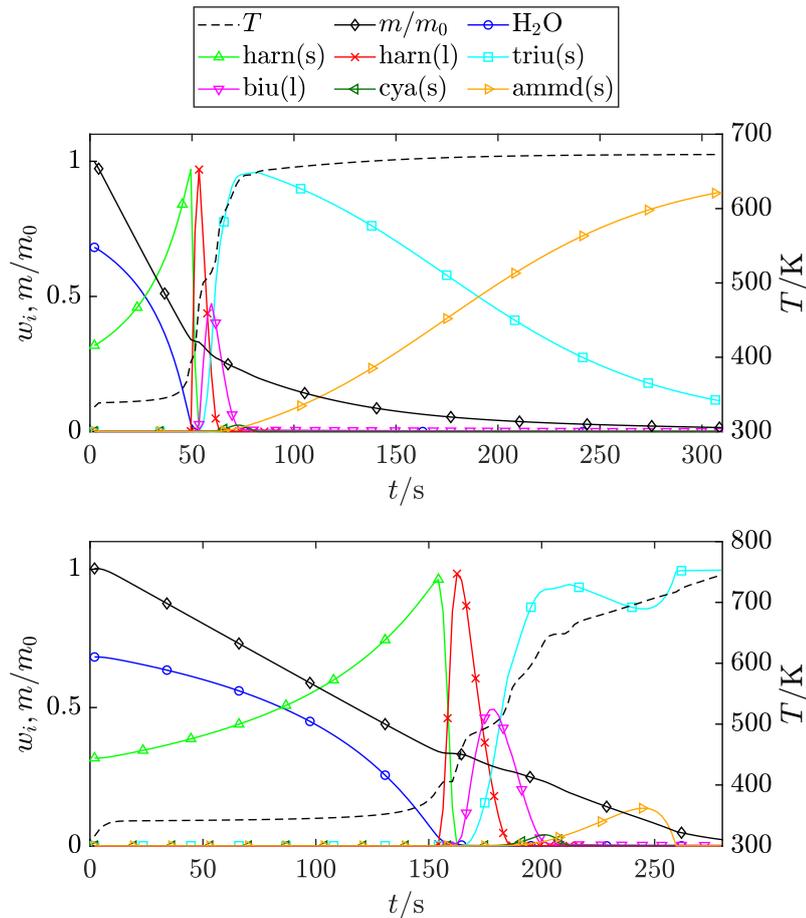


Abbildung 6.15.: Temperatur, relative Masse und Massenbrüche relevanter Spezies eines Wandfilms für $T_\infty = 673 \text{ K}$ und $r_\infty = 2.5 \text{ mm}$ (oben) sowie $T_\infty = 773 \text{ K}$ und $r_\infty = 10 \text{ mm}$ (unten) [91].

der Rückstände dar. Die Ausnahme sind sehr hohe Temperaturbereiche um 773 K in denen sich Triuret ohne Bildung größerer Mengen anderer Spezies direkt zersetzt. Im Gegensatz zum Tropfen sind beim Wandfilm alle flüssigen und festen Spezies relevant und treten in mindestens einem simulierten Fall mit Massenanteilen über 5% auf.

Eine besonderen Fall stellen Wandfilme bei 523 K Umgebungstemperatur dar. Nach dem Schmelzen des Harnstoffs und der Zersetzung in flüssiges Biuret erstarrt dieses zu festen Biuret, welches erst nach einiger Zeit mit steigender Filmtemperatur wieder schmilzt (siehe Abbildung 6.16). Biuret und Harnstoff bilden eine eutektische Mischung [102], was ebenfalls durch den

6. ANALYSE DER VERDUNSTUNG UND ZERSETZUNG VON HARNSTOFF-WASSER-LÖSUNG

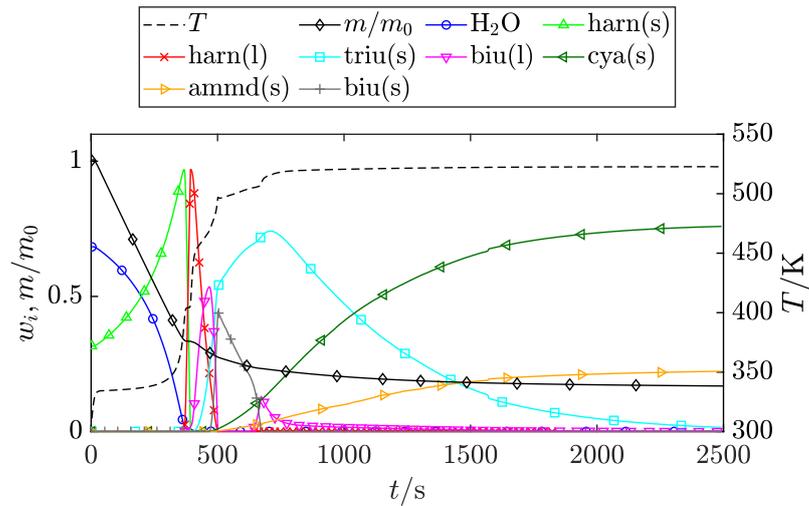


Abbildung 6.16.: Temperatur, relative Masse und Massenbrüche relevanter Spezies eines Wandfilms für $T_\infty = 523$ K und $r_\infty = 10$ mm.

Fall	NH ₃	HNCO	Cya	Ammd
523 K, 10 mm	0.25	0.16	0	0
573 K, 10 mm	0.27	0.20	0.23	0
573 K, 2.5 mm	0.27	0.22	0.35	0.01
673 K, 10 mm	0.27	0.23	0.40	0.1
673 K, 2.5 mm	0.27	0.24	0.39	0.1
773 K, 10 mm	0.27	0.24	0.38	0.11

Tabelle 6.3.: Produzierte Masse von gasförmigen NH₃, HNCO, Cyanursäure und Ammelid geteilt durch die anfängliche Harnstoffmasse nach $\Delta t = 1500$ s oder vorheriger kompletter Zersetzung für verschiedene Umgebungstemperaturen und Anfangsdurchmesser [91].

Reaktionsmechanismus berücksichtigt wird. Das ist nur bei Temperaturen unter 400 K und entsprechend hohen Biuret-Anteil in der Mischung aus Harnstoff und Biuret möglich, andernfalls bleibt Biuret flüssig. Bei höheren Umgebungstemperaturen erwärmt sich der Film deutlich schneller und es kommt nicht zur Bildung von signifikanten Mengen festen Biurets.

Die Verdunstung bzw. Sublimation der Spezies neben Ammoniak und Isocyanursäure spielt beim Wandfilm eine viel größere Rolle und trägt entscheidend zu dessen Massenverlust bei [91]. Die produzierten Massen relativ zur ursprünglichen Harnstoffmasse von gasförmigen Ammoniak, Isocyanursäure,

Cyanursäure und Ammelid nach 1500 s bzw. vorheriger vollständiger Zersetzung sind in Tabelle 6.3 zu finden. Die Zeitspanne von 1500 s wurde gewählt, da nach dieser Zeit die chemischen Prozesse im verbleibenden Film nur noch extrem langsam ablaufen und fast keine Gase mehr gebildet werden. Aufgrund des deutlich langsameren Gesamtprozesses spielt die direkte Verdunstung von Harnstoff hier keine Rolle. Es ist klar erkennbar, dass die erzeugten Massenanteile von Ammoniak und Isocyanensäure nur geringfügig von den Umgebungsbedingungen abhängen. Der Hauptgrund dafür ist, dass diese Spezies vor allem am Anfang der Phase IV während der Bildung von Biuret und Triuret freigesetzt werden. Mit steigenden Temperaturen stellt sich ein Großteil des Massenverlustes als gasförmige Cyanursäure und einen kleinen Anteil Ammelid dar. Da die Verdunstung von Ammelid nur als Platzhalter für die Hochtemperatur-Chemie eingesetzt wurde, kann davon ausgegangen werden, dass dieser Anteil entweder als Kruste langfristig bestehen bleiben oder weiter reagieren würde.

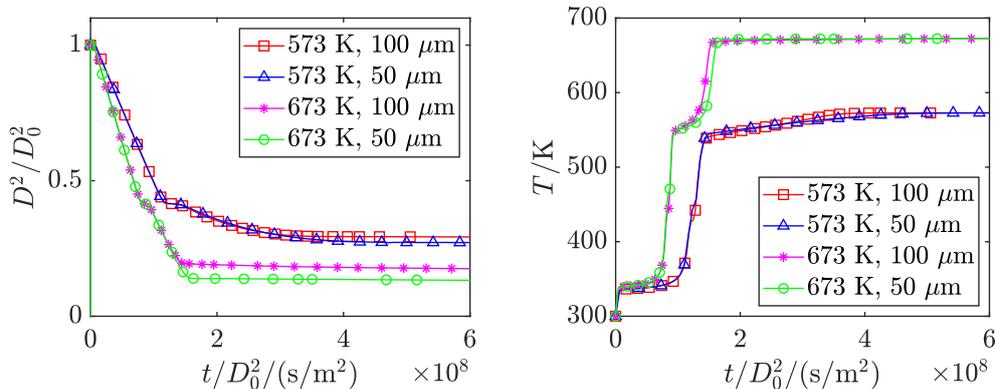


Abbildung 6.17.: Temperatur und normalisierte Tropfengröße für unterschiedliche Anfangsdurchmesser und Umgebungstemperaturen.

Die wichtigsten Einflussfaktoren auf die Harnstoffzersetzung mit Chemie in der flüssigen Phase sind wie bereits gezeigt die Umgebungstemperatur und der Abstand zum äußeren Rand. Der Wassergehalt der Umgebung beeinflusst zudem die Phase der Wasserverdunstung. Die chemischen Reaktionen in der Gasphase zeigen auch hier keine Einfluss auf das Verhalten. Ebenfalls lässt sich die Phase IV nicht komplett über eine normalisierte Zeit unabhängig von der Anfangsgröße darstellen. Dies ist beispielhaft für einen Tropfen bei verschiedenen Umgebungstemperaturen und Anfangsdurchmessern in Abbildung 6.17 dargestellt. Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit experimentellen Daten ist nur begrenzt möglich, da sehr wenig solche Daten existieren und

diese zudem stark variieren. Im nächsten Abschnitt wird ein solcher Vergleich gezeigt und genauer darauf eingegangen.

6.3.3. Modellvergleich

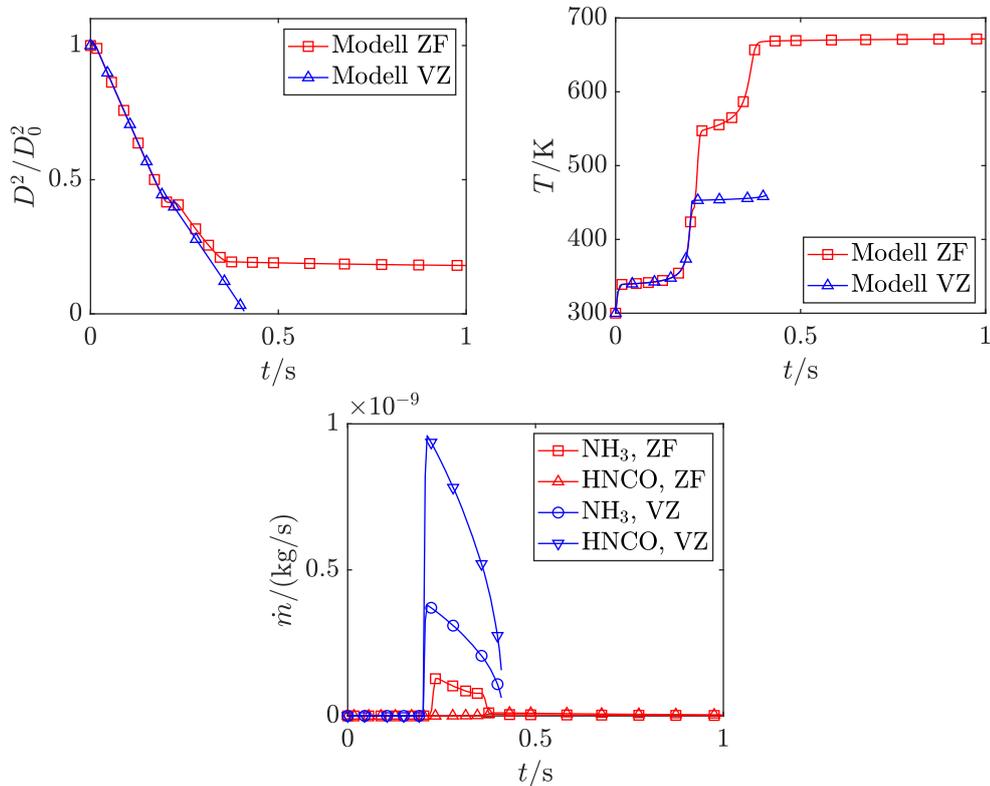


Abbildung 6.18.: Vergleich der Harnstoff-Zersetzungsmodelle für einen Tropfen bei $T_\infty = 673$ K [91].

In Abbildung 6.18 sind Temperatur, relative Tropfengröße sowie die Quellterme für Ammoniak und Isocyan säure für einen Tropfen und beide Modelle bei 673 K dargestellt. Die erste Erwärmungsphase sowie die Phase der Wasserverdunstung sind nahezu identisch [91]. Die zweite Erwärmungsphase enthält mit Zersetzung in der Flüssigkeit, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, auch das Schmelzen des Harnstoffes. Dadurch ist diese Phase minimal länger, aber trotzdem noch sehr ähnlich und endet mit einem sehr kleinen Absatz der Temperatur und der Tropfengröße. Für die folgenden Phase der Harnstoffzer setzung sind große Unterschiede erkennbar. Mit der Modellierung als Zersetzung in der Flüssigkeit erwärmt sich der Tropfen direkt nach dem

Schmelzen des Harnstoffs erneut in mehreren Phasen, wobei Harnstoff und dessen Zersetzungsprodukte reagieren [91]. Dieser Prozess dauert deutlich länger und es bleiben feste Rückstände übrig. Die Tropfentemperatur kann dabei die Umgebungstemperatur erreichen, was mit Verdunstung physikalisch nicht möglich ist, da sonst der Dampfdruck des Harnstoffs über den Umgebungsdruck steigen würde.

Bei Modellierung der Harnstoffzersetzung als Verdunstung mit Zersetzung ist zudem die produzierte Masse relativ zur Harnstoffmasse für Ammoniak und Isocyanensäure unabhängig von den Anfangs und Umgebungsbedingungen. Mit Zersetzung in der Flüssigkeit unterscheiden sich diese Werte abhängig von den Anfangs und Umgebungsbedingungen aufgrund der komplexeren Prozesse in der flüssigen Phase deutlich. Es wird innerhalb der relevanten Zeitskalen praktisch keine Isocyanensäure und erheblich weniger Ammoniak produziert (siehe auch Abbildung 6.18 unten). Das ist dadurch erklärbar, dass Harnstoff auch mit Flüssigchemie bei entsprechenden Bedingungen direkt in die Gasphase übergehen kann und zudem ein Teil der Harnstoffmasse als Triuretablagerungen zurückbleibt. Triuret kann nicht verdunsten und während der typischen Tropfenlebensdauer ist nicht ausreichend Zeit für weitere Zersetzungsreaktionen.

Wie in Abbildung 6.19 erkennbar sind für einen Wandfilm bei 573 K die qualitativen Unterschiede und Gemeinsamkeiten bezüglich der Temperatur und Filmdicke vergleichbar mit dem Tropfen, die Prozesse finden nur mit deutlich langsameren Zeitskalen statt. Aufgrund der sich ändernden chemischen Zustände kommt es mit Zersetzung in der Flüssigkeit nicht zur Ausbildung eines quasi-stationären Zustands. Es gibt weiterhin deutlich größere Unterschiede bezüglich der gasförmigen Reaktionsprodukte. Mit beiden Modellen ist die Masse an produzierten Ammoniak vergleichbar, während mit Zersetzung in der Flüssigkeit deutlich weniger Isocyanensäure abgegeben wird. Das bedeutet, dass auch beim Wandfilm mit Zersetzung in der Flüssigkeit nicht die gesamte Harnstoffmasse zu Ammoniak und Isocyanensäure umgesetzt wird. Dies gilt selbst bei höheren Temperaturen, wenn der Film komplett zersetzt wird. Der Grund hierfür ist, dass Cyanursäure und Ammelid bei hohen Temperaturen ebenfalls verdunsten können, wobei Cyanursäure den Hauptanteil ausmacht.

Zusammengefasst sind die Phasen I-III sowie V und VI, falls erreicht, zwischen beiden Modellen vergleichbar. Phase III ist mit Zersetzung in der Flüssigkeit keine reine Erwärmungsphase mehr, sondern enthält auch das Schmelzen des festen Harnstoffes. Für dieses Modell ist Phase IV erheblich länger und besteht nun aus verschiedenen Unterphasen, die für Tropfen kaum und für Wandfilme stark von der Umgebungstemperatur abhängen und sich nicht deutlich voneinander trennen lassen. Nur bei sehr hohen Temperaturen

6. ANALYSE DER VERDUNSTUNG UND ZERSETZUNG VON HARNSTOFF-WASSER-LÖSUNG

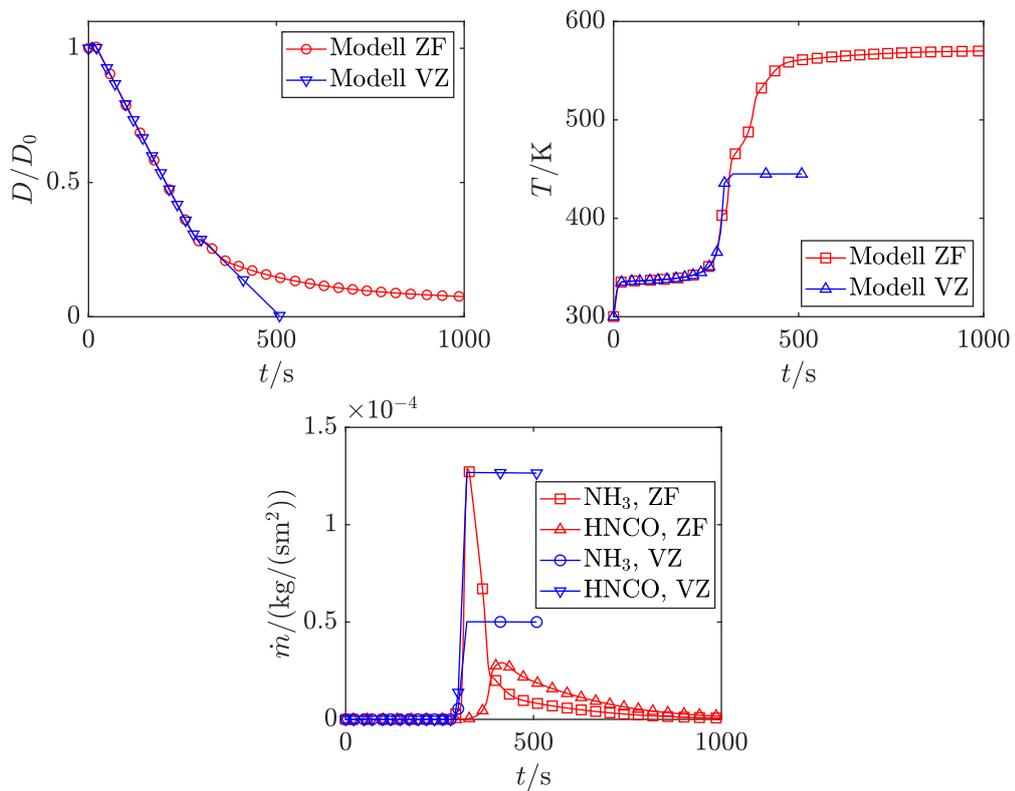


Abbildung 6.19.: Vergleich der Harnstoff-Zersetzungsmodelle für einen Wandfilm bei $T_\infty = 573$ K [91].

und ausreichend Zeit gibt es mit Flüssigchemie keine feste Rückstände. Dieser Fall kann praktisch nur bei Wandfilmen auftreten. Da Tropfen eine begrenzte Flugzeit haben, werden diese nie komplett zersetzt. Im Tropfenfall wird mit Flüssigchemie eine deutlich geringere Menge von Ammoniak und Isocyansäure produziert, während für den Wandfilm zumindest die Menge an Ammoniak vergleichbar zur Verdunstung mit Zersetzung ist.

Ein Vergleich der Modelle mit experimentellen Daten zur Verdunstung und Zersetzung von HWL ist nur in sehr begrenzten Umfang möglich. Für einen Wandfilm gibt es praktisch keine nutzbaren Vergleichsdaten in der Literatur. Die größte Ähnlichkeit haben die thermogravimetrischen Experimente, die als Validierungsdaten für die Entwicklung des Mechanismus der Harnstoffzersetzung verwendet wurden. Diese eignen sich aber aufgrund deutlich anderen Randbedingungen trotzdem nicht gut. Für Tropfen gibt es Experimente von Musa et al. [68], Wang et al. [105], Wei et al. [107] sowie Mikhil et al. [66]. Alle Experimente haben gemeinsam, dass die untersuchten Tropfen mit 1 mm

bis 2 mm Anfangsdurchmesser deutlich größer sind als die typischen Tropfen im Spray eines SCR-Systems [48].

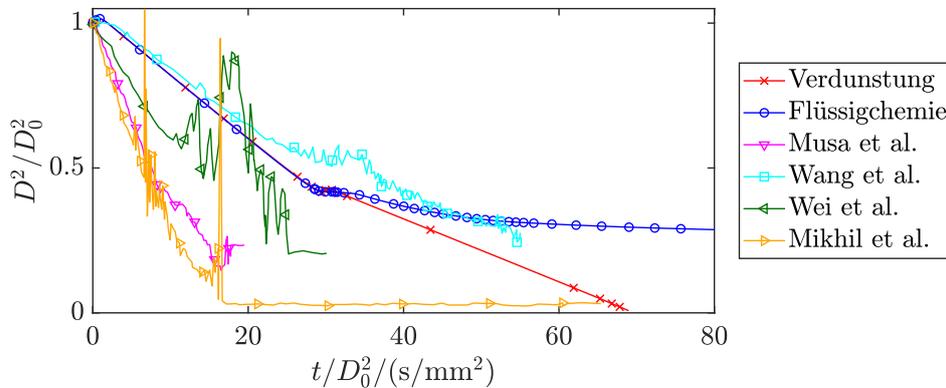


Abbildung 6.20.: Normalisierte Tropfengröße über der normalisierten Zeit bei $T_\infty = 573$ K und $r_\infty = 1$ mm für beide Modelle sowie experimentelle Vergleichsdaten [66, 68, 91, 105, 107].

Es wurden daher auch Rechnungen mit $D_0 = 1$ mm für beide Modelle durchgeführt und mit den experimentellen Daten verglichen [91], was beispielhaft in Abbildung 6.20 dargestellt ist. Die experimentelle Daten zeigen dabei eine sehr starke Variation untereinander sowie teilweise große Schwankungen der Messwerte, was unter anderen an den Experimentalbedingungen sowie generellen Messfehlern liegen kann. Musa et al. und Wei et al. haben mit einer im Vergleich zu den anderen Experimenten großen Tropfenaufhängung gearbeitet, die den Wärmeübergang und damit die Verdunstung und Zersetzung deutlich beschleunigen kann. Bei Mikhail et al. wurden die Experimente mit definierte Anströmung mit 2 m/s bis 4 m/s durchgeführt, was den Wärmeübergang und damit ebenfalls Verdunstungsrate erheblich vergrößert. Krum et al. [48] haben in eigenen Simulationen gezeigt, dass sich die Unterschiede zwischen den Ergebnissen von Wang et al. und Mikhail et al. sehr gut mit der Anströmung des Tropfens erklären lassen. Da in dieser Arbeit keine Anströmung berücksichtigt wird sollten die Ergebnisse nahe an denen von Wang et al. liegen, was für den gesamten Temperaturbereich auch erfüllt ist. Insbesondere für den weiteren Verlauf der Phase der Harnstoffzersetzung lassen sich aber aufgrund der großen Messungenauigkeiten sowie schlecht vergleichbarer bzw. nicht vorhandener Ergebnisse keine weiteren Aussagen treffen.

Die Modellierung der Harnstoffzersetzung mit chemischen Reaktionen in der flüssigen Phase ist eine deutliche Verbesserung gegenüber der Modellierung

als Verdunstung mit Zersetzung für die Simulation von Wandfilmen. Es wird nicht nur die Menge an erzeugten Gasen sondern auch die Bildung von festen Rückständen vorhergesagt. Dem gegenüber steht aber die hohe Komplexität der chemischen Prozesse, die sowohl eine Implementierung in umfangreichere Simulationen als auch die Modellreduktion erschweren. In diesen Fällen kann auch Verdunstung mit Zersetzung als simpler Ansatz mit ausreichender Genauigkeit verwendet werden, der sich zusätzlich aufgrund des einfachen und vorhersehbaren Verhaltens besser für die Modellreduktion eignet. Das gilt insbesondere falls nur die Ammoniakproduktion und nicht die Ablagerungsbildung relevant ist.

Für den Tropfenfall sagt die Anwendung der Flüssigchemie eine sehr geringe Produktion von Ammoniak und Isocyanensäure voraus, was scheinbar experimentellen Daten und der grundlegenden Anwendung im SCR-System widerspricht. Zudem entstehen große Mengen von gasförmigen Harnstoff ähnlich der Verdunstung mit Zersetzung, wofür es ebenfalls keinen experimentellen Nachweis gibt. Wenn die Ermittlung der Menge von erzeugten Gasen aus Tropfen das Hauptinteresse darstellt, ist Verdunstung mit Zersetzung aktuell der bessere Ansatz. Für andere Anwendungsfälle, wie beispielsweise die Interaktion zwischen Tropfen und Wandfilm, sollte Zersetzung in der Flüssigkeit genutzt werden, da nur damit die tatsächliche Zusammensetzung des Tropfens vorhergesagt werden kann. Dafür ist aufgrund der geringen Anzahl relevanter Spezies auch die Erstellung eines reduzierten chemischen Modells deutlich aussichtsreicher.

Insgesamt wird damit klar, dass die Modellierung der Harnstoffzersetzung als Zersetzung in der Flüssigkeit zwar den realen chemisch-physikalischen Prozessen näher kommt als die Modellierung als Verdunstung mit anschließender Zersetzung in der Gasphase, aber durchaus noch Verbesserungspotential besteht. Je nach Anwendungsfall ist es also sinnvoller, die Harnstoffzersetzung als Verdunstung mit Zersetzung zu modellieren. Daher werden in den nächsten Abschnitten und Kapiteln dieser Arbeit weiterhin beide Modelle betrachtet und entsprechende reduzierte Modelle entwickelt.

6.3.4. Chemische und physikalische Zeitskalen

Mit den vorhandenen Ergebnissen können nun die physikalischen und chemischen Zeitskalen ermittelt werden (siehe Abschnitt 4.1). Die Zeitskalen des Transports werden angenähert, indem für relevante Spezies die Zeit berechnet wird, die diese benötigen um durch Diffusion über eine charakteristische Länge transportiert zu werden. Hierfür wird die Diffusionsgeschwindigkeit der Hauptspezies über diese charakteristische Länge gemittelt und dann die

Transportzeit über die Länge während relevanter Zeitschritte ermittelt. Für Phasen I und II ist Wasser die relevante Spezies, für die Phasen III bis V sind es Harnstoff und Ammoniak.

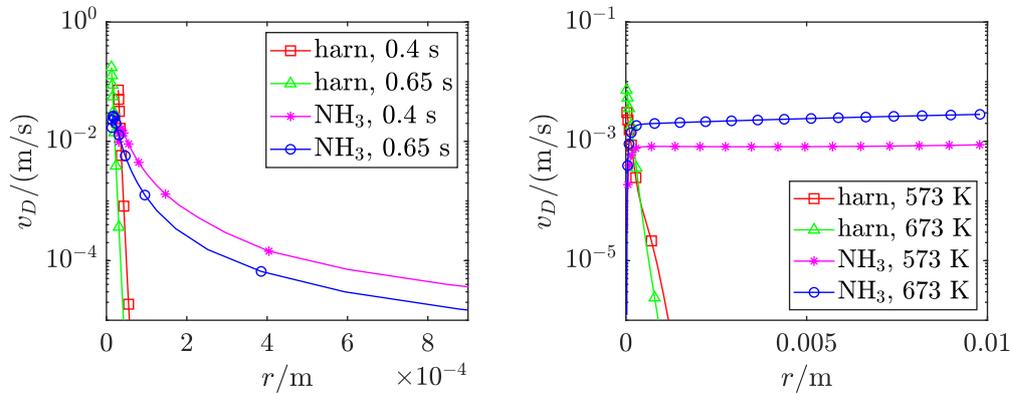


Abbildung 6.21.: Geschwindigkeit durch diffusiven Transport bei Modellierung der Harnstoffzersetzung als Verdunstung mit Zersetzung in Phase IV über der Ortskoordinate für Harnstoff und Ammoniak um einen Tropfen bei $T_\infty = 573$ K (links) und Wandfilm (rechts).

In Abbildung 6.21 sind beispielhaft für Phase IV und 573 K bei Modellierung der Harnstoffzersetzung als Verdunstung mit Zersetzung diese Geschwindigkeitsverläufe über der Ortskoordinate dargestellt. Alle von der flüssigen Phase durch Verdunstung oder chemische Reaktionen produzierten gasförmigen Spezies, außer Harnstoff bei Verdunstung mit Zersetzung, zeigen einen Verlauf qualitativ vergleichbar zu dem von Ammoniak. Der größte Unterschied zwischen beiden Modellen ist die Zersetzung des gasförmigen Harnstoffes bei Verdunstung mit Zersetzung, wodurch es zu erheblich größeren Speziesgradienten im Nahbereich um die flüssige Phase und damit kürzeren Zeitskalen des Transports kommt. Inwiefern dieser Effekt in der Realität physikalisch auftritt hängt davon ab, ob sich tatsächlich in größeren Mengen gasförmiger Harnstoff bildet und im Nahbereich um die flüssige Phase zersetzt oder die Zersetzung ausschließlich an der Oberfläche und in der flüssigen Phase stattfindet. Keiner der Fälle kann nach aktuellem Stand der Literatur und den vorhandenen Modellierungsansätzen ausgeschlossen werden.

Für den Tropfen wird als charakteristische Länge die Grenzschichtdicke verwendet, die als Distanz der Tropfenoberfläche bis zu dem Punkt, an dem die Abweichung der Temperatur weniger als 5 % von der Umgebungstemperatur beträgt, definiert wird. Dies führt zu charakteristischen Längen im Bereich von 10^{-4} m bis $5 \cdot 10^{-4}$ m, je nach gewählten Zeitpunkt und Umgebungstemperatur. Beim Wandfilm kann aufgrund der konstanten Gradienten für alle

6. ANALYSE DER VERDUNSTUNG UND ZERSETZUNG VON HARNSTOFF-WASSER-LÖSUNG

Parameter	Parameterbereich
Temperatur	473 - 773 K
Wasser	0 - 20 mol%
Ammoniak	0 - 2000 ppm
Isocyansäure	0 - 2000 ppm
Harnstoff (g)	0 - 2000 ppm
Stickoxide	500 - 2000 ppm
Verhältnis NO ₂ /NO	0 - 1
Weitere Spezies	10 mol% O ₂ , 10 mol% CO ₂ , Rest N ₂

Tabelle 6.4.: Anfangsbedingungen für homogene Simulation der Gasphasenchemie.

Spezies bis auf Harnstoff ein beliebiger Randabstand gewählt werden. Mit Harnstoffzersetzung in der Gasphase wird die Distanz von der Filmoberfläche genutzt, bis zu der der komplette Harnstoff reagiert hat und der Massenbruch auf nahezu null fällt. Diese Länge ist aufgrund des quasi-stationären Verhalten über die Rechenzeit konstant sowie unabhängig von der Umgebungstemperatur und liegt bei 10^{-4} m. Die typischen Transportzeiten variieren damit für die Phasen I bis IV je nach Randbedingungen, Zeitpunkt und Spezies zwischen 10^{-1} s und 10^{-4} s, wobei die Bandbreite für eine Rechnung typischerweise bei ein bis zwei Größenordnungen liegt und die kleinsten Werte nur mit Harnstoffzersetzung in der Gasphase erreicht werden. Während der darauf folgenden Homogenisierungsphase ohne Tropfen oder Wandfilm steigen die Zeitskalen des Transports stark an bis die Speziesgradienten und somit der diffusive Transport komplett verschwinden.

Zur Bestimmung der chemischen Zeitskalen der Gasphase werden repräsentative Zusammensetzung an unterschiedlichen Positionen während verschiedenen Zeitschritte ausgewählt [90]. Mit diesen wird dann ein homogenes System ohne Einfluss von Transportprozessen simuliert. Danach werden die Eigenwerte der Jacobimatrix des chemischen Quellterms berechnet, welchen dem Kehrwert der spezifischen Zeitskalen entsprechen (siehe Unterabschnitt 6.3.4). So lange kein Harnstoff verdunstet oder zersetzt wird (Phasen I - III) finden keine signifikanten chemischen Prozesse statt und die chemischen Zeitskalen sind extrem groß, was sehr langsamen Reaktionen entspricht. Während der Phase der Harnstoffzersetzung bewegen sich die relevanten chemischen Zeitskalen für einen Tropfen zwischen 10^{-5} s für die Zersetzung gasförmigen Harnstoffes und 10^{-2} s für die Hydrolyse der Isocyansäure. Für einen Wandfilm sind die chemischen Zeitskalen zwischen 10^{-3} s und 10^{-2} s, da eine

6.3. VERDUNSTUNG UND ZERSETZUNG VON TROPFEN UND WANDFILMEN

andere Reaktionsgleichung für die Harnstoffzerersetzung angewendet wird (siehe Anhang). Diese Zeitskalen werden in einem vereinfachten System ohne die Chemie zwischen Stickoxiden und Ammoniak ermittelt, da so die chemischen Zeitskalen aufgrund der geringen Anzahl von Reaktionen direkt den einzelnen Reaktionen zugeordnet werden können.

Für die $\text{NO}_x\text{-NH}_3$ Chemie zeigt Abbildung 6.22 einen beispielhaften Verlauf der chemischen Zeitskalen während Phase VI in Abbildung 6.22. Diese sind über die Integrationsschritte statt der Zeit aufgetragen, da so die charakteristischen Verläufe deutlich besser erkennbar sind. Es ist ersichtlich, dass die Zeitskalen dieses Mechanismus praktisch den kompletten Bereich von sehr schnellen bis zu extrem langsamen Prozessen abdecken und alleine aufgrund dieser Berechnung die übergeordneten charakteristischen chemischen Zeitskalen der Gesamtreaktion nicht ermittelt werden können. Es wird daher die Induktionszeit zur Beschreibung der übergeordneten Zeitskalen benutzt. Das ist die Zeit bis die Hälfte der Entropie bis zum Gleichgewicht produziert wurde. Diese bewegt sich in Größenordnungen von deutlich über 10 s. Dazu passt auch, dass selbst wichtige Radikale wie OH nur in ähnlichen zeitlichen Größenordnungen gebildet werden. Die $\text{NO}_x\text{-NH}_3$ Chemie ist also im hier untersuchten Temperaturbereich erheblich langsamer, was bedeutet, dass diese Reaktionen erst in großer Entfernung zur Flüssigphase relevant werden. Entsprechend sind die Zeitskalen, die in diesem relevanten langsamen Bereich liegen, in Abbildung 6.22 rot gestrichelt dargestellt.

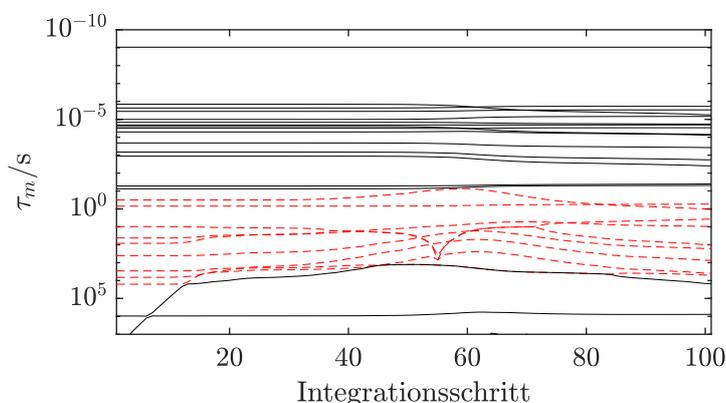


Abbildung 6.22.: Chemische Zeitskalen über den Integrationsschritten einer homogenen Vergleichsrechnung bei 773 K. Zeitskalen im relevanten Bereich sind rot gestrichelt.

Eine genauere Betrachtung der chemischen Zeitskalen in der flüssigen Phase ist an dieser Stelle nicht notwendig. Für die Verdunstung mit Zersetzung gibt

es keine Reaktionen in der flüssigen Phase. Bei der Harnstoffzerersetzung mit Flüssigchemie wurden bereits in, wie in Unterabschnitt 3.3.2 beschrieben, aufgrund des von einer null-dimensionalen Beschreibung abgeleiteten Modells sowie den großen Unsicherheiten bei den Stoffwerten deutlich vergrößerte Transportkoeffizienten angenommen. Es gibt daher nur geringe Gradienten in der flüssige Phase und sie kann näherungsweise als homogen und somit die relevanten chemischen Zeitskalen entkoppelt vom Transport betrachtet werden.

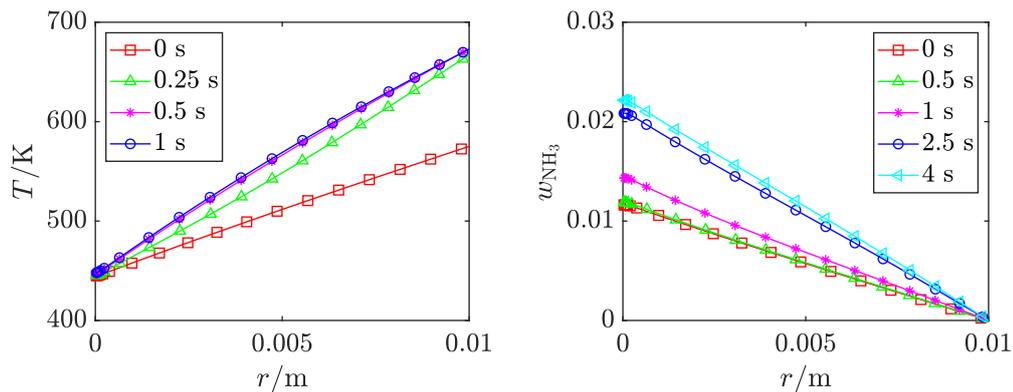


Abbildung 6.23.: Temperatur und Ammoniak-Massenbruch eines Wandfilms über der Ortskoordinate für verschiedene Zeitpunkte während und nach der Erhöhung von T_∞ von 573 K auf 673 K mit $t = 0$ s als Zeitpunkt des Beginns der Erhöhung.

Eine weitere wichtige Zeitskala ist die Zeit, die das System benötigt um auf wechselnde Randbedingungen zu reagieren. Dafür wurde die Umgebungstemperatur in einer im Vergleich zur gesamten Verdunstungsdauer sehr kurzen Zeit von 573 K auf 673 K erhöht und die Veränderung der Massenbrüche von Wasser bzw. Ammoniak betrachtet. Für einen Wandfilm kurz nach Beginn der Phase der Harnstoffzerersetzung sind die Profile der Temperatur und des Ammoniak-Massenbruchs in Abbildung 6.23 dargestellt. Die Zeitpunkte beziehen sich dabei auf den Beginn der ungefähr 0.5 s langen Erwärmung. Nach ungefähr 3 s hat sich ein neuer quasi-stationärer Zustand eingestellt und der Massenbruch von Ammoniak ändert sich nicht mehr. Diese Verzögerung von bis zu 2 s ist im Vergleich zur Gesamtdauer der Verdunstung und Zersetzung von mehreren 100 s sehr kurz, kann je nach Anwendung aber durchaus relevant sein.

Aufgrund des Einfluss der sphärischen Geometrie im Tropfenfall ist der äußere Rand weit von den Temperaturgradienten nahe des Tropfens entfernt

6.3. VERDUNSTUNG UND ZERSETZUNG VON TROPFEN UND WANDFILMEN

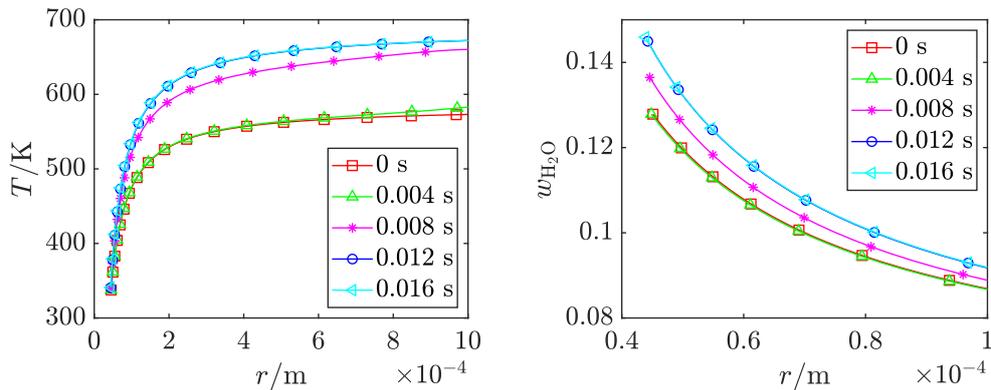


Abbildung 6.24.: Temperatur und Wasser-Massenbruch über der Ortskoordinate für verschiedene Zeitpunkte während und nach der Erhöhung von T_∞ von 573 K auf 673 K mit $t = 0$ s als Zeitpunkt des Beginns der Erhöhung.

und es dauert länger als die Verdunstungsdauer, bis eine Temperaturänderung komplett bis an diesen Bereich propagiert ist. Um den Effekt durch Änderung der Umgebungstemperatur trotzdem beurteilen zu können, wurden Rechnungen mit einem kürzeren Randabstand $r_a = 1$ mm durchgeführt. Beispielhafte Ergebnisse sind in Abbildung 6.24 für den Beginn der Phase der Wasserverdunstung zu finden. Auch hier bezieht sich der Zeitpunkt 0 s auf den Beginn der in diesem Fall 0.01 s langen Erwärmung. Es ist gut erkennbar, dass der Massenbruch von Wasser und damit die Verdunstungsrate nur mit minimaler Verzögerung von unter $2 \cdot 10^{-3}$ s der Temperaturerhöhung folgt.

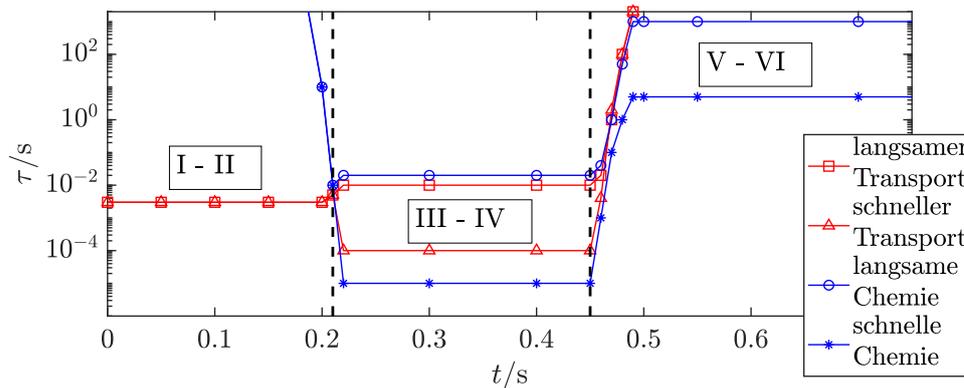


Abbildung 6.25.: Relevante Zeitskalen für Transport und Chemie während der verschiedenen Phasen beispielhaft für einen HWL-Tropfen.

Abbildung 6.25 zeigt die typischen relevanten Zeitskalen für Transport und Chemie für einen beispielhaften HWL-Tropfen bei 573 K Umgebungstemperatur bei Verdunstung mit Zersetzung. Insgesamt zeigt die Zeitskalenanalyse, dass es mehrere Phasen mit sehr ähnlichen charakteristischen Zeitskalen gibt [93]. Während der ersten Erwärmungsphase (I), der Phase der Wasserverdunstung (II) sowie einem Großteil der zweiten Erwärmungsphase (III) sind chemischen Reaktionen nicht relevant, da die Temperaturen noch zu niedrig sind. bzw. die notwendigen Spezies noch nicht vorhanden sind. Die chemischen Zeitskalen sind somit sehr groß und nur Transport läuft in relevanten Zeitskalen ab. Die beiden Prozesse sind in diesen Phasen nicht gekoppelt. Während der Phase der Harnstoffzersetzung (IV), welche direkt nach dem Ende der zweiten Erwärmungsphase beginnt, sind die relevanten Zeitskalen von Transport und Chemie in ähnlichen Größenordnungen und müssen als gekoppelt angesehen werden. Die langsameren Stickoxid-Ammoniak Reaktionen sind in dieser Phase zwar auch aktiv, können aber aufgrund ihrer deutlich langsameren Zeitskalen als entkoppelt angesehen werden. Dieser Teil der chemischen Reaktionen zeigt also im Prinzip das gleiche Verhalten im simulierten Rechengebiet wie auch in der homogenen Gasphase außerhalb davon und kann daher wie die letzte Phase (VI) behandelt werden. Nach der kurzen Homogenisierungsphase (V), während der sich sowohl die Zeitskalen des Transports und der Chemie stark ändern und zumindest zu Beginn noch gekoppelt sind, bleibt nur noch die langsame Chemie in der Gasphase ohne Einfluss von Transport aktiv. Die Gasphase kann näherungsweise als homogen angesehen werden und die langsame Chemie ist nicht mit dem Transport gekoppelt.

Zusammenfassend können die verschiedenen Phasen also in drei Hauptphasen eingeteilt werden [90, 93]. Der Prozess beginnt mit der Phase der Wasserverdunstung inklusive der ersten Erwärmungsphase, die durch Transportphänomene ohne Einfluss chemischer Reaktionen bestimmt wird. Es folgt die zweite Erwärmungsphase sowie die Phase der Harnstoffzersetzung, während denen bei Verdunstung mit Zersetzung Transport und Chemie voll gekoppelt sind. Mit Zersetzung in der Flüssigkeit ist dagegen keine Koppelung zwischen Transport und Chemie vorhanden. Die letzte Phase besteht aus der näherungsweise homogenen Gasphasenchemie ohne signifikanten Einfluss von Transportprozessen. Im nächsten Schritt werden den einzelnen Phasen soweit nötig die passenden reduzierten Modelle zugeordnet.

Phase	Verdunstung mit Zersetzung	Zersetzung in der Flüssigkeit
I,II	Keine chemischen Reaktionen	
III,IV	Gasphasenchemie stark mit Verdunstung und Transport gekoppelt	Nur Flüssigchemie
V		Langsame Gasphasenchemie
VI	Langsame Gasphasenchemie	

Tabelle 6.5.: Zusammenfassung Verhalten und Koppelung für alle Phasen der Verdunstung und Zersetzung von Harnstoff-Wasser-Lösung und beide Modelle.

6.4. Auswahl der Reduktionsmethoden für die zeitlichen Phasen

In der ersten Hauptphase verdunstet nur Wasser und es finden keine chemischen Prozesse in der Gasphase nahe der Oberfläche der Flüssigkeit statt. Es werde daher keine reduzierten Modelle für die Gasphase benötigt. Während in der flüssigen Phase ebenfalls Chemie nicht relevant ist, bietet es sich trotzdem an, die Quellterme und das Verhalten von Tropfen und Wandfilmen vereinfacht zu beschreiben. Dies ist sinnvoll, da in Simulationen des Abgasstranges insbesondere Tropfen häufig nur vereinfacht über ihre Quellterme berücksichtigt werden und weder die Tropfen selber noch die Gasphase um sie herum detailliert aufgelöst werden. Wie in Abschnitt 6.3 beschrieben zeigt sich sowohl für Tropfen als auch Wandfilme eine lineare Abhängigkeit des mit dem Anfangsdurchmessers normierten quadratischen Durchmessers bzw. der normierten Filmdicke. Über diese Abhängigkeit kann die Verdunstung sehr einfach beschrieben werden und es muss nur die jeweilige Steigung abhängig von den Umgebungsbedingungen tabelliert werden.

Die zweite Hauptphase stellt sich abhängig von der Modellierung der Harnstoffzersetzung unterschiedlich dar. Mit Zersetzung von gasförmigen Harnstoff gibt es eine starke Koppelung zwischen Transport und Chemie in der Gasphase nahe der Oberfläche der flüssigen Phase. Für die Beschreibung dieser Prozesse bietet sich die REDIM Methode an. Wird dagegen die detaillierte Chemie in der flüssigen Phase betrachtet, so finden alle wichtigen chemischen Reaktionen dort und nicht in der Gasphase statt. Aufgrund der in diesem Fall geringen Produktion von Isocyanensäure ist zudem die Hydrolyse zwischen Isocyanensäure und Wasser kaum relevant. Es ist also kein reduziertes Modell für die Gasphase nahe der flüssigen Phase nötig. Tropfen und Wandfilme zeigen ohne chemische Reaktionen in der flüssigen Phase ein ähnliches li-

6. ANALYSE DER VERDUNSTUNG UND ZERSETZUNG VON HARNSTOFF-WASSER-LÖSUNG

Phase	Verdunstung mit Zersetzung	Zersetzung in der Flüssigkeit
I,II	Einfaches Tropfen-/Filmmodell	
III,IV	REDIM Einfaches Tropfen- oder Filmmodell	Skelettmechanismus Flüssigphase
V		-
VI	Skelettmechanismus Gasphase	

Tabelle 6.6.: Sinnvolle Reduktionsmethoden beider Modellierungsansätze für die Harnstoffzerersetzung und die relevanten Phasen der Verdunstung und Zersetzung von HWL.

neares Verhalten wie in der ersten Hauptphase. Es bietet sich also an, das gleiche einfache Tropfen- bzw. Filmmodell auch zur Beschreibung der zweiten Hauptphase zu verwenden. Für die Flüssigchemie ist dies nicht direkt möglich, da das Verhalten deutlich komplexer ist. Der Mechanismus enthält allerdings nur wenige Reaktionen und insbesondere im Tropfenfall ist nur ein Teil der Spezies relevant. Es sollte daher möglich sein über die Zeitskalenanalyse direkt die relevanten Reaktionen zu ermitteln und einen einfachen Skelettmechanismus für diesen Fall zu bestimmen. Tabelle 6.6 zeigt zusammenfassend die für die jeweilige Phase sinnvollen Reduktionsmethoden, die in dieser Arbeit angewendet werden.

7. Modellreduktion für die Prozesse in der flüssigen Phase

In diesem Kapitel werden die reduzierten Modelle für die flüssige Phase vorgestellt und validiert. Dabei wird zwischen den beiden Modellen für die Harnstoffzersetzung, die Modellierung als Verdunstung mit Zersetzung (VZ) sowie die Zersetzung in der Flüssigkeit (ZF), unterschieden. Wird Modell VZ verwendet, so ist die Verdunstungsrate über einfache Beziehungen berechenbar. Daraus lässt sich ein einfaches Tropfen- bzw. Filmmodell zur Berechnung der Quellterme herleiten, welches im folgenden Abschnitt vorgestellt wird. Wird dagegen Modell ZF genutzt ist das Verhalten in dieser Phase deutlich komplexer und ein einfaches Modell kann nicht direkt hergeleitet werden. Aufgrund der Untersuchung der chemischen Zeitskalen ist es allerdings möglich, die wichtigsten Reaktionen zu identifizieren und daraus einen Skelettmechanismus für einen Teil des Parameterbereichs zu erzeugen. Dieses Verfahren wird im zweiten Abschnitt vorgestellt. Am Ende des Kapitels werden noch einmal die Anwendungsmöglichkeiten sowie die Grenzen und Verbesserungsmöglichkeiten der Modelle gezeigt.

7.1. Tropfen- und Filmmodell für Verdunstung mit Zersetzung

In Unterabschnitt 6.3.1 wurde bereits festgestellt, dass sich die Verläufe der normalisierte Tropfengröße und Filmdicke für unterschiedliche Anfangsdurchmesser und -filmdicken nicht unterscheiden, wenn sie über eine mit der Anfangsgröße normalisierte Zeit aufgetragen werden (siehe Abbildung 6.9). Insbesondere ist die Steigung der Kurven während der Phase der Wasserverdunstung und Harnstoffzersetzung konstant und unabhängig von der Anfangsgröße. Sie ist also nur abhängig von der Umgebungstemperatur und dem Wassergehalt der Umgebung. Im Falle eines Wandfilms spielt zudem der Abstand zwischen Umgebung und Film eine große Rolle, die Abnahme der

Filmdicke ist aber proportional zu diesem Abstand und die Steigung kann ebenfalls unabhängig von dieser dargestellt werden (siehe Abbildung 6.10).

Zusammengefasst bedeutet dies, dass für gegebene Umgebungsbedingungen die Abnahme der Filmdicke bzw. des quadratischen Tropfendurchmessers während eines Zeitschrittes direkt über diese Steigungen berechnet werden kann. Ist die Dichte der Flüssigkeit wie in dieser Arbeit temperaturabhängig, dann ist zusätzlich die normalisierte Tropfengröße bzw. Filmdicke, bei der die Wasserverdunstung in Harnstoffzersetzung übergeht, von den Umgebungsbedingungen abhängig und wird ebenfalls benötigt. Diese drei Parameter, die Steigung während der Wasserverdunstung k_1 , die Übergangsgröße k_t und die Steigung während der Harnstoffzersetzung k_2 sind in Abbildung 7.1 dargestellt.

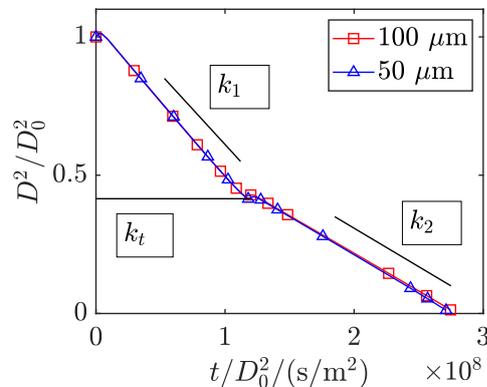


Abbildung 7.1.: Parameter zur vereinfachten Beschreibung der Verdunstung und Zersetzung eines HWL-Tropfens bei $T_\infty = 573$ K.

Das Ziel ist hierbei eine möglichst einfache Implementierung in mehrdimensionale Simulationscodes zu ermöglichen. In diesen wird typischerweise eine Lagrange'sche Betrachtungsweise angewendet [25, 29, 71], bei denen die Tropfengrenzschicht nicht aufgelöst wird und nur die Quellterme einer Anzahl Tropfen pro Volumenelement mit einem gemittelten Durchmesser berechnet werden. Zur Minimierung der Rechenzeit ist es wichtig, dass möglichst wenig Variablen mit den Tropfen transportiert werden. Sind die drei Parameter abhängig von den Umgebungsbedingungen sowie die Anfangsgröße D_0 und die aktuelle Größe D_1 eines Tropfens oder Wandfilms bekannt, so kann der Quellterm des Tropfens oder Wandfilms im einfachsten Fall für einen beliebigen Zeitschritt $\Delta t = t_2 - t_1$ näherungsweise berechnet werden. Für die Berechnung werden noch ein geometrieabhängiger Exponent $k_{ge} = \alpha + 1$ mit α aus Abschnitt 2.5 sowie ein geometrieabhängiger Faktor k_g benötigt, welcher

für den Tropfen $k_g = 2$ und den Film $k_g = 1$ ist. Soll für einen Wandfilm ein anderer Abstand r_∞ des äußeren Randes vom Film als der Abstand $r_{\infty,\text{ref}}$, bei dem die Steigungen k_1 und k_2 berechnet wurden, verwendet werden, müssen die Steigungen noch mit dem Verhältnis der Abstände multipliziert werden:

$$\begin{aligned} k_1 &= k_{1,\text{ref}} \frac{r_{\infty,\text{ref}}}{r_\infty} \\ k_2 &= k_{2,\text{ref}} \frac{r_{\infty,\text{ref}}}{r_\infty}. \end{aligned} \quad (7.1)$$

Die Volumen und Massen eines Wandfilms werden wie in den vorherigen Kapiteln als oberflächenabhängige Größen angegeben, also in den Einheiten m^3/m^2 bzw. kg/m^2 , da die tatsächliche Filmoberfläche unbekannt und für die Berechnung nicht relevant ist. Die normalisierte Tropfengröße bzw. die Filmdicke D_n ist damit allgemein

$$D_n = \left(\frac{D}{D_0} \right)^{k_g}. \quad (7.2)$$

Weiterhin ist für die Berechnung des Tropfenvolumens der Faktor

$$k_p = \left(\frac{1}{6} \pi \right)^{k_g - 1} \quad (7.3)$$

notwendig. Für den Wandfilm nimmt k_p den Wert eins an. Als erstes wird der Tropfendurchmesser bzw. die Filmdicke des Überganges von Wasserverdunstung zu Harnstoffzerersetzung berechnet

$$D_t = (k_t D_0^{k_g})^{1/k_g}. \quad (7.4)$$

Der normalisierte Zeitschritt Δt_n lautet

$$\Delta t_n = t_{n,2} - t_{n,1} = \frac{t_2}{D_0^{k_g}} = \frac{t_1}{D_0^{k_g}}. \quad (7.5)$$

Für $D_1 > D_t$ berechnet sich die normalisierte Tropfengröße bzw. die Filmdicke $D_{n,2}$ zum Zeitpunkt t_2 als

$$D_{n,2} = k_1 \Delta t_n + D_{n,1}. \quad (7.6)$$

Der Tropfendurchmesser bzw. die Filmdicke D_2 ist dann

$$D_2 = (k_1 \Delta t_n D_0^{k_g} + D_1^{k_g})^{1/k_g} = (k_1 \Delta t D_1^{k_g})^{1/k_g}. \quad (7.7)$$

Die Volumenänderung beträgt

$$\Delta V = (D_2^{k_{ge}} - D_1^{k_{ge}})k_p. \quad (7.8)$$

Die Gleichungen gelten analog auch für die Phase der Harnstoffzerersetzung $D_1 < D_t$, wobei statt k_1 der Wert k_2 eingesetzt werden muss. Während des Übergangs mit $D_1 > D_t$ und $D_2 < D_t$ müssen die Änderungen entsprechend auf beide Phasen aufgeteilt werden. Dafür wird der Zeitschritt Δt_t bis zum Übergang

$$\Delta t_t = \frac{D_1^{k_g} - k_t D_0^{k_g}}{k_1} \quad (7.9)$$

berechnet, welcher in die Gleichungen für die Wasserverdunstung als Zeitschritt eingesetzt wird. Der Zeitschritt für die zweite Phase ist dann $\Delta t - \Delta t_t$. Im einfachsten Fall können nun die Quellterme der Masse und Energie mit der Dichte ρ und der Verdampfungsenthalpie h_{vap} von Wasser oder Harnstoff berechnet werden

$$\begin{aligned} \Delta m &= \Delta V \rho \\ \Delta h &= \Delta m h_{vap}. \end{aligned} \quad (7.10)$$

Mit diesem Modell können auch Änderungen der Umgebungsbedingungen von Zeitschritt zu Zeitschritt berücksichtigt werden. Die dahinter liegende Annahme ist allerdings, dass sich der Tropfen oder Wandfilm im Vergleich zur Zeitschrittweite sehr schnell diesen Änderungen anpasst. Dies ist vor allem bei schnellen und großen Temperaturänderungen in der Realität nicht unbedingt gegeben (siehe Unterabschnitt 6.3.4) und muss bei Anwendung dieses Modells berücksichtigt werden. Da die Dichte bei wechselnden Umgebungsbedingungen während der Verdunstungsphasen nicht notwendigerweise konstant ist, kann sich mit der bisher gezeigten Methode der integrale Quellterm der Masse von der tatsächlich vorhandenen Gesamtmasse unterscheiden. Durch Hinzufügen der Massen von Wasser und Harnstoff zu den zu transportierenden Variablen kann dieser Fehler vermieden werden. Diese lauten zum Zeitpunkt t_1 entsprechend m_{1,H_2O} und $m_{1,harn}$. Für $D_1 > D_t$ kann mit dem verbleibenden Volumen des Wassers

$$V_{1,H_2O} = (D_1^{k_{ge}} - D_t^{k_{ge}})k_p \quad (7.11)$$

die Änderung der Wassermasse

$$\Delta m_{H_2O} = \frac{m_{1,H_2O} \Delta V}{V_{1,H_2O}} \quad (7.12)$$

und die verbleibende Wassermasse

$$m_{2,\text{H}_2\text{O}} = \Delta m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{1,\text{H}_2\text{O}} \quad (7.13)$$

berechnet werden. Obwohl auch dieser Wert für einen Zeitschritt einen kleinen Fehler enthalten kann, so liegt der Gesamtfehler am Ende der Wasserverdunstung durch den Bezug auf die vorhandene Wassermasse $m_{1,\text{H}_2\text{O}}$ bei null. Für die Harnstoffmasse gilt entsprechend

$$V_{1,\text{harn}} = D_1^{k_{ge}} k_p, \quad (7.14)$$

$$\Delta m_{\text{harn}} = \frac{m_{1,\text{harn}} \Delta V}{V_{1,\text{harn}}} \quad (7.15)$$

und

$$m_{2,\text{harn}} = \Delta m_{\text{harn}} + m_{1,\text{harn}}. \quad (7.16)$$

Während des Übergangs ist der Quellterm der Wassermasse einfach die Restmasse des Wassers $m_{1,\text{H}_2\text{O}}$ und für den zweiten Teil des Zeitschrittes werden die Gleichungen für die Phase der Harnstoffzerersetzung angewendet. Aus dem Quellterm der Harnstoffmasse kann zudem der Massenstrom der Zeretzungsprodukte Ammoniak und Isocyanensäure mit

$$\begin{aligned} \Delta m_{\text{NH}_3} &= \Delta m_{\text{harn}} \frac{M_{\text{NH}_3}}{M_{\text{harn}}} = \Delta m_{\text{harn}} \frac{17}{60} \\ \Delta m_{\text{HNCO}} &= \Delta m_{\text{harn}} \frac{43}{60} \end{aligned} \quad (7.17)$$

berechnet werden.

Zur Verwendung dieses Modells sind die Steigungen der Wasserverdunstung und Harnstoffzerersetzung sowie der Übergangspunkt als Funktion der Umgebungstemperatur und des Wassergehalts der Umgebung notwendig. Hierfür werden detaillierte Rechnungen im gesamten Parameterbereich durchgeführt und die entsprechenden Werte ermittelt. k_t wird definiert als der Mittelwert der normalisierte Tropfengröße bzw. Filmdicken nach Ende der ersten Erwärmungsphase, für die $dD_n/dt = 0$ erfüllt ist. Durch die kurzzeitige Ausdehnung eines Tropfens oder Wandfilms während einer Erwärmung wird diese Bedingung zu Beginn und am Ende der zweiten Erwärmungsphase erfüllt. Die Steigungen k_1 und k_2 werden vor und nach diesem Zeitpunkt als Mittelwert der Steigungen aller Zeitschritte berechnet. Stellt man die Werte als Funktion der Umgebungsbedingungen über der Umgebungstemperatur und dem Wassergehalt der Umgebung dar, so bilden diese mit guter Näherung

eine Fläche. Die Flächen aller drei Größen können als polynomiale Fläche mit der Formel

$$f(T_\infty, x_{\infty, \text{H}_2\text{O}}) = \sum c_{ij} T_\infty^i x_{\infty, \text{H}_2\text{O}}^j \quad (7.18)$$

mit Termen bis zur zweiten Ordnung parametrisiert werden, wofür das Programm MATLAB [63] mit der fit-Funktion „poly22“ verwendet wurde. Die ursprünglichen Punkte sowie die parametrisierte Fläche eines Wandfilms sind für k_1 und k_t in Abbildung 7.2 dargestellt. Insbesondere bei der Ermittlung von k_t kommt es je nach Zeitschrittweite der detaillierten Rechnung und numerischen Fehlern zu leichten Ungenauigkeiten, die wie in Abbildung 7.2 zu sehen ist zu einer gewissen Streuung der Werte führen. Der Fehler ist aber gegenüber dem Absolutwert klein und daher nicht kritisch. Dieses Verfahren ist sowohl für den Wandfilm als auch den Tropfen gleichermaßen anwendbar.

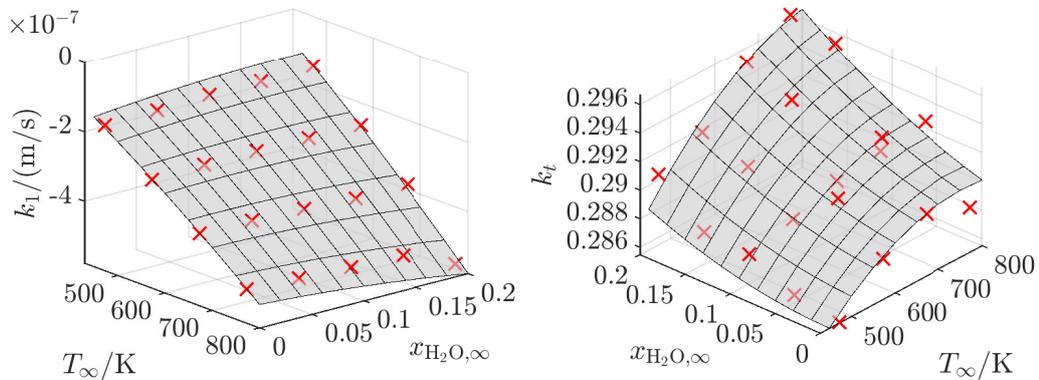


Abbildung 7.2.: Werte und parametrisierte Fläche der Modellparameter k_1 (links) und k_t (rechts) eines Wandfilms abhängig von Umgebungstemperatur und Wassergehalt.

Mit diesem Modell können die Quellterme eines Tropfens oder Wandfilms einfach berechnet werden, ohne dass genaue Kenntnis über den Zustand der flüssigen Phase notwendig ist. Abbildung 7.3 zeigt den Vergleich der Verläufe detaillierter und vereinfachter Berechnungen für einen Tropfen und einen Wandfilm bei 573 K. Die Steigungen und die Tropfengröße bzw. Filmdicke des Phasenübergangs stimmen gut überein. Allerdings sorgt die fehlende Modellierung der Erwärmungsphasen für größere Fehler in der Gesamtdauer. Dies fällt besonders bei den Massenströmen von Wasser und Harnstoff auf, die ebenfalls in Abbildung 7.3 gezeigt werden. Das Hinzufügen des Anfangs- und Phasenübergangzeitpunktes als weitere Modellvariable erlaubt auch die Berücksichtigung der Erwärmungsphasen. Die normalisierte Dauer k_{e1} der ersten Erwärmungsphase wird definiert als der Zeitraum bis D_n wieder den

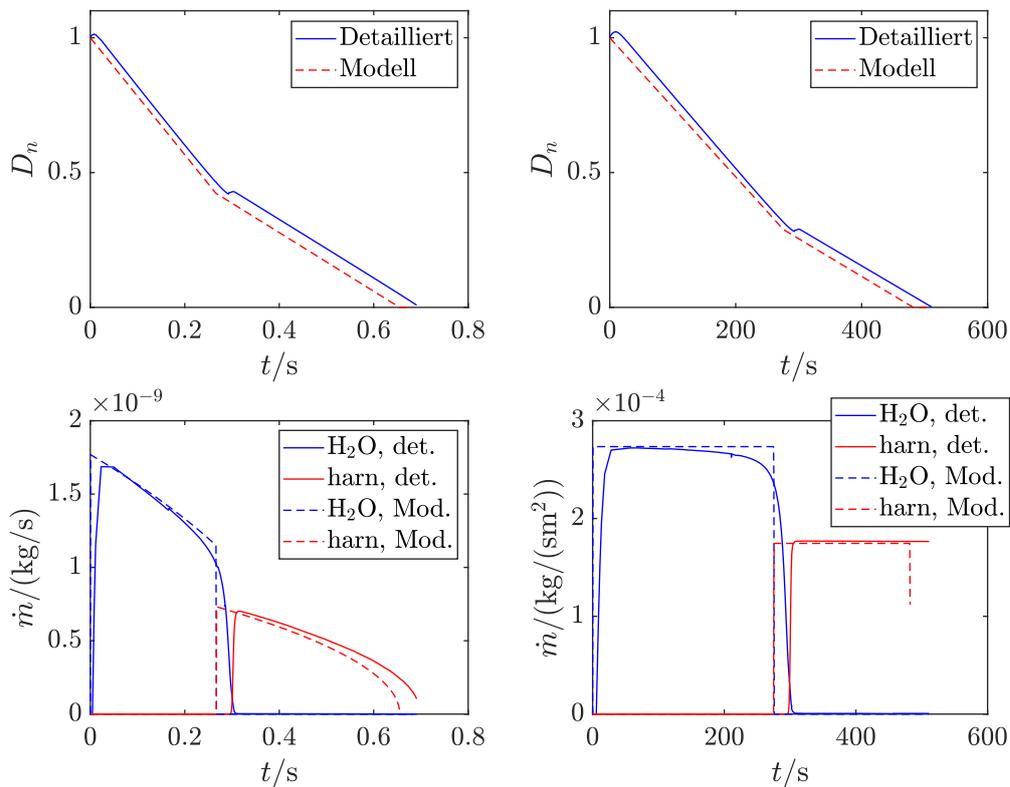


Abbildung 7.3.: Vergleich von D_n und \dot{m} einer detaillierter Rechnung und einer Modellrechnung für einen Tropfen (links) und Wandfilm (rechts) bei $T_\infty = 573$ K und $x_{\text{H}_2\text{O},\infty} = 0.1$.

Wert eins unterschreitet und wird aufgrund des etwas anderen Verhaltens mit der Formel aus Gleichung 7.18 aber Termen bis zur dritten Ordnung parametrisiert. Für die Dauer k_{e2} der zweiten Erwärmungsphase wird die Definition von k_t herangezogen und der Zeitraum zwischen den bereits ermittelten beiden Zeitpunkten mit $dD_n/dt = 0$ verwendet und mit Gleichung 7.18 parametrisiert. Die Parameter für alle Modellgrößen sind in Tabelle 7.1 für Tropfen und in Tabelle 7.2 für Wandfilme zu finden. Die Berechnung des Modells verändert sich mit dieser Erweiterung nur geringfügig. Bevor Wasser anfängt zu verdunsten gibt es eine Wartezeit k_{e1} und erst danach reduziert sich die normalisierte Größe D_n von ihrem Anfangswert eins mit der Rate k_1 . Analog wird bei Erreichen von $D_n = k_t$ ebenfalls eine Wartezeit k_{e2} eingefügt.

Für die gleichen Anfangs- und Randbedingungen wie in Abbildung 7.3 sind die Verläufe der normalisierten Größe und des Massenstromes in Abbildung 7.4 für das mit den Erwärmungsphasen erweiterte Modell dargestellt.

7. MODELLREDUKTION FÜR DIE PROZESSE IN DER FLÜSSIGEN PHASE

Para.	$k_1/(m^2/s)$	$k_2/(m^2/s)$	k_t	$k_{e1}/(s/m^2)$	$k_{e2}/(s/m^2)$
c_{00}	$2.209 \cdot 10^{-8}$	$2.044 \cdot 10^{-8}$	$4.761 \cdot 10^{-1}$	$2.202 \cdot 10^7$	$2.565 \cdot 10^7$
c_{10}	$-6.175 \cdot 10^{-11}$	$-2.181 \cdot 10^{-11}$	$-1.942 \cdot 10^{-4}$	$-1.018 \cdot 10^5$	$-7.251 \cdot 10^4$
c_{01}	$3.021 \cdot 10^{-8}$	$2.337 \cdot 10^{-8}$	$4.527 \cdot 10^{-2}$	$1.834 \cdot 10^8$	$1.645 \cdot 10^7$
c_{20}	$-2.557 \cdot 10^{-14}$	$-5.675 \cdot 10^{-14}$	$1.644 \cdot 10^{-7}$	$1.595 \cdot 10^2$	$5.188 \cdot 10^1$
c_{11}	$-5.307 \cdot 10^{-11}$	$-4.275 \cdot 10^{-11}$	$5.727 \cdot 10^{-6}$	$-4.274 \cdot 10^5$	$-1.835 \cdot 10^4$
c_{02}	$1.465 \cdot 10^{-9}$	$-8.211 \cdot 10^{-9}$	$-1.227 \cdot 10^{-1}$	$-2.299 \cdot 10^8$	$-2.376 \cdot 10^7$
c_{30}				$-8.197 \cdot 10^{-2}$	
c_{21}				$2.480 \cdot 10^2$	
c_{12}				$3.064 \cdot 10^5$	

Tabelle 7.1.: Parameter zur Berechnung der Modellgrößen k_1 , k_2 , k_t , k_{e1} und k_{e2} eines Tropfens.

Para.	$k_1/(m/s)$	$k_2/(m/s)$	k_t	$k_{e1}/(s/m)$	$k_{e2}/(s/m)$
c_{00}	$1.824 \cdot 10^{-7}$	$1.174 \cdot 10^{-7}$	$2.613 \cdot 10^{-1}$	$8.033 \cdot 10^4$	$1.628 \cdot 10^6$
c_{10}	$-5.573 \cdot 10^{-10}$	$1.817 \cdot 10^{-10}$	$7.659 \cdot 10^{-5}$	$5.496 \cdot 10^2$	$-4.664 \cdot 10^3$
c_{01}	$9.371 \cdot 10^{-7}$	$4.112 \cdot 10^{-7}$	$-2.295 \cdot 10^{-2}$	$1.476 \cdot 10^6$	$1.399 \cdot 10^6$
c_{20}	$-3.879 \cdot 10^{-13}$	$-1.0649 \cdot 10^{-12}$	$-5.078 \cdot 10^{-8}$	-1.828	3.397
c_{11}	$-1.377 \cdot 10^{-9}$	$-1.028 \cdot 10^{-9}$	$5.241 \cdot 10^{-5}$	$4.095 \cdot 10^3$	$1.871 \cdot 10^3$
c_{02}	$-8.490 \cdot 10^{-7}$	$5.628 \cdot 10^{-7}$	$6.804 \cdot 10^{-2}$	$4.028 \cdot 10^6$	$-8.732 \cdot 10^5$
c_{30}				$1.406 \cdot 10^{-3}$	
c_{21}				-7.066	
c_{12}				$4.203 \cdot 10^3$	

Tabelle 7.2.: Parameter zur Berechnung der Modellgrößen k_1 , k_2 , k_t , k_{e1} und k_{e2} eines Wandfilms mit $r_{a,ref} = 10$ mm.

Es ist klar erkennbar, dass die Ergebnisse deutlich besser mit den detaillierten Ergebnissen übereinstimmen. Das Modell zeigt ebenfalls gute Übereinstimmung für von den Referenzwerten, an denen die Modellgrößen berechnet wurden, abweichende Anfangsgrößen, Randabstände und über die Zeit variierende Umgebungsbedingungen. Dies wird beispielhaft in Abbildung 7.5 gezeigt. In diesem Fall verdunstet ein Wandfilm mit einer Anfangsdicke von $50\mu\text{m}$ bei einem Randabstand von 5mm während sich die Umgebungstemperatur zwischen den Zeitpunkt 38 s und 48 s von 573 K auf 673 K erhöht. Dieser Temperaturübergang wird zur Vermeidung von Unstetigkeiten mit einer logistischen Funktion berechnet. Das vorgestellte einfache Tropfen- und Filmmmodell kann also für alle vorgesehen Anwendungsfälle genutzt werden.

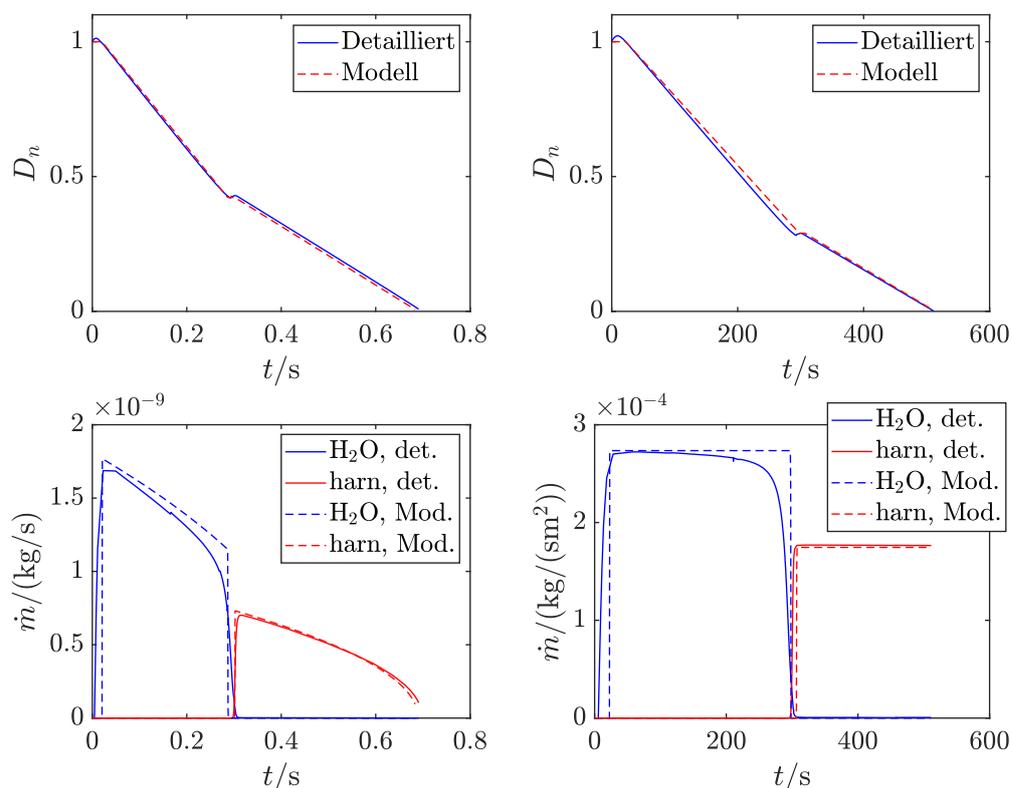


Abbildung 7.4.: Vergleich von D_n und \dot{m} einer detaillierter Rechnung und einer Rechnung mit dem erweiterten Modell für einen Tropfen (links) und Wandfilm (rechts) bei $T_\infty = 573 \text{ K}$ und $x_{\text{H}_2\text{O},\infty} = 0.1$.

7.2. Skelettmechanismus für Harnstoffzersetzung in der Flüssigkeit

Die Harnstoffzersetzung mit Chemie in der flüssigen Phase kann, wie bereits in der Zeitskalenanalyse beschrieben, als homogen und entkoppelt vom Transport betrachtet werden. Da der Mechanismus zudem nur 13 Reaktionen mit 14 Spezies enthält, gibt es mit Enthalpie und Druck auch nur maximal 16 Variablen und damit Zeitskalen. Es ist unter diesen Bedingungen naheliegend anzunehmen, dass jede für den Reaktionsfortschritt relevante Reaktion für eine charakteristische Zeitskala verantwortlich ist. Es sollte also möglich sein, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, den Einfluss jeder Reaktion auf die Zeitskalen durch Entfernen dieser Reaktion aus der Berechnung der Jacobi-Matrix zu bestimmen [91].

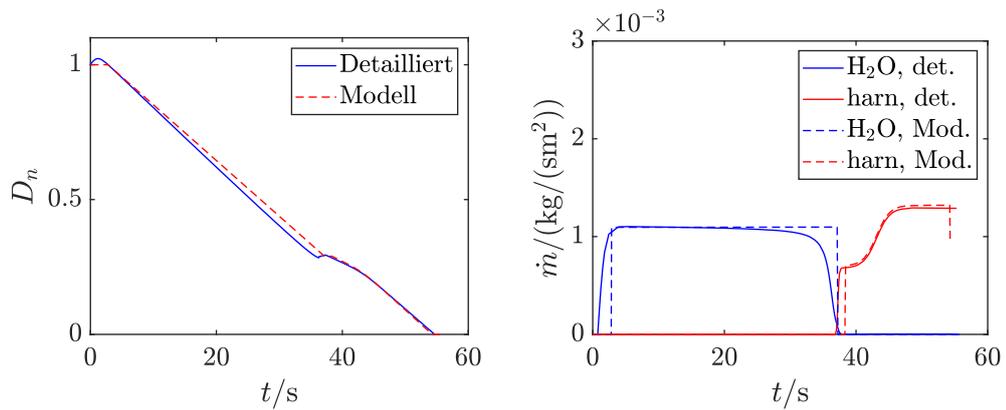


Abbildung 7.5.: Vergleich von D_n und \dot{m} einer detaillierten Rechnung und einer Rechnung mit dem erweiterten Modell für einen Wandfilm (rechts) mit $D_0 = 50 \mu\text{m}$, $r_\infty = 5 \text{ mm}$ und Anstieg von T_∞ von 573 K auf 673 K zwischen $t = 38 \text{ s}$ und $t = 48 \text{ s}$ und $x_{\text{H}_2\text{O},\infty} = 0.1$.

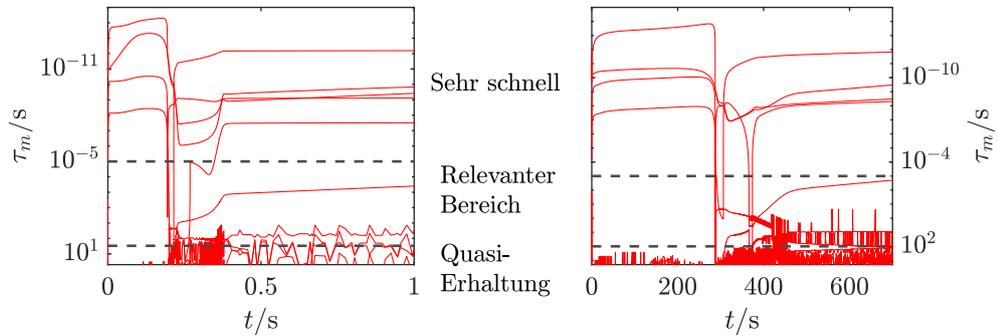


Abbildung 7.6.: Zeitskalen eines Tropfens $T_\infty = 673 \text{ K}$ (links) and Wandfilms bei $T_\infty = 573 \text{ K}$ (rechts) mit relevanten Bereichen [91].

Die zwei Diagramme in Abbildung 7.6 zeigen die Zeitskalen über der Zeit für einen Tropfen und Wandfilm. Die logarithmische Y-Achse ist gedreht, so dass langsame Prozesse unten und schnelle Prozesse oben sind. Der relevante Zeitskalenbereich ist in dieser Arbeit definiert als der Bereich kleiner als die Tropfen- und Filmlebensdauer und größer als die minimal für die Anwendung der Simulation aufzulösenden Zeitskalen. Die Lebensdauer eines Wandfilms ist dabei mit über 1000 s um mindestens 2 Größenordnungen größer als die eines Tropfens. Die minimal notwendige Zeitauflösung liegt im Bereich von 10^{-4} s für einen Wandfilm bis 10^{-5} s für einen Tropfen. Sehr langsame Zeitskalen entsprechen Quasi-Erhaltungsgrößen, wozu die Erhaltung der Enthalpie, Druck und der Elemente H, N, C und O gehören. Durch die Transportprozesse sind allerdings keine der genannten Größen tatsächlich konstant über

der Zeit. Im Bereich der sehr langsamen Zeitskalen, insbesondere bei den Quasi-Erhaltungsgrößen, kommt es aufgrund der großen Skalenunterscheide bei der Berechnung der Jacobi-Matrix und der Eigenwerte zu numerischen Ungenauigkeiten, die in den Diagrammen als Rauschen sichtbar sind. Daher wird dieser Bereich in den Diagrammen nicht komplett dargestellt.

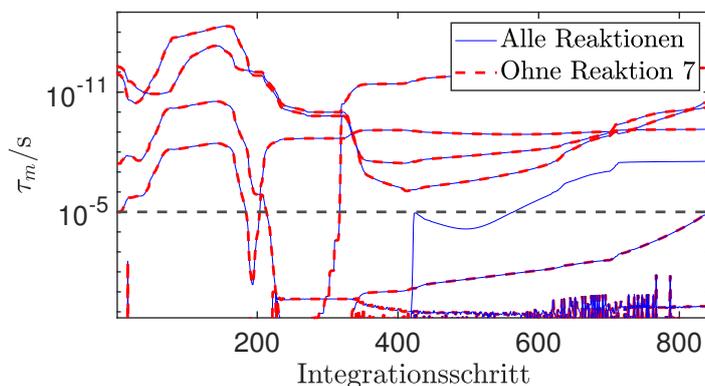


Abbildung 7.7.: Zeitskalen eines Tropfens bei $T_\infty = 673$ K mit allen Reaktionen und ohne Reaktion 7 aus Tabelle 3.1 mit relevanten Bereich.

Nr.	Reaktion	A_k (m,s,mol)	β_k	$E_{a,k}$ (kJ mol $^{-1}$)
Homogene Reaktionen				
1	$\text{harn(l)} + \text{HNCO(l)} \rightleftharpoons \text{biu(l)}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0	0
2	$\text{biu(l)} + \text{HNCO(l)} \rightleftharpoons \text{triu(s)}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0	0
Oberflächenreaktionen				
3	$2 \text{ harn(l)} \rightarrow \text{biu(l)} + \text{NH}_3(\text{g})$	$3.5 \cdot 10^0$	0	99
4	$\text{biu(l)} + \text{harn(l)} \rightarrow \text{triu(s)} + \text{NH}_3(\text{g})$	$2 \cdot 10^2$	0	116.5
5	$\text{harn(g)} \rightleftharpoons \text{harn(l)}$	$4.7 \cdot 10^{-2}$	0.5	0
6	$\text{harn(l)} \rightleftharpoons \text{harn(s)}$	$1 \cdot 10^{-6}$	0	0

Tabelle 7.3.: Skelettmechanismus für Tropfen [91].

Um die Reaktionen zu bestimmen, die am meisten zu den relevanten Zeitskalen beitragen, wird die Reaktionsrate jeder einzelnen Reaktion nacheinander in der Zeitskalenanalyse entfernt. Dabei zeigt sich, dass bei bestimmten Reaktionen die Kurve einer Zeitskala in den sehr langsamen Bereich verschoben wird. Dies wird beispielhaft für Reaktion 7 des Mechanismus (siehe Tabelle 3.1) in Abbildung 7.7 gezeigt. Zur besseren Übersicht sind die Zeitskalen

wieder über die Integrationsschritte statt der Zeit aufgetragen. Es ist klar erkennbar, dass diese Reaktion für einen gewissen Zeitraum einen großen Einfluss auf die relevanten Zeitskalen hat. Für Tropfen zeigt sich, dass 6 Reaktionen hauptsächlich für die relevanten Zeitskalen verantwortlich sind [91]. Die 6 Reaktionen mit insgesamt 7 verbleibenden Spezies sind in Tabelle 7.3 gegeben und können also als geschwindigkeitsbestimmend angesehen werden. Dazu gehören die Reaktionen, die das Schmelzen und Verdunsten von Harnstoff beschreiben, wobei diese Reaktionen aufgrund ihrer speziellen Eigenschaften auch stark zu anderen Zeitskalen beitragen.

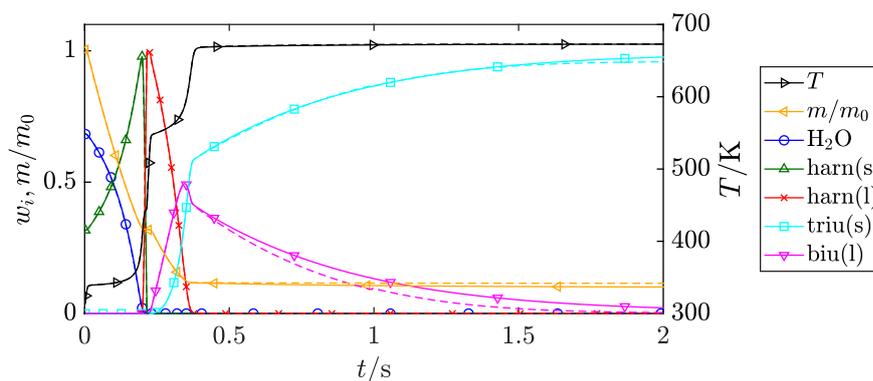


Abbildung 7.8.: Vergleich Tropfen zwischen detailliertem (durchgezogen) und Skelettmechanismus (gestrichelt) bei $T_\infty = 673$ K [91].

Mit den 6 Reaktionen können die Prozesse in einem HWL-Tropfen innerhalb des relevanten Zeitbereichs mit guter Genauigkeit berechnet werden, was in Abbildung 7.8 für einen Tropfen bei 673 K zu sehen ist. Die erkennbaren Unterschiede werden vor allem durch die Produktion von geringen Mengen Isocyanensäure im späteren Teil des Prozesses verursacht. Die produzierten Gasmassen sind trotzdem nahezu identisch und weichen um weniger als 5 % von den ursprünglichen Werten ab. Der Skelettmechanismus zeigt eine vergleichbare Genauigkeit über den gesamten Parameterbereich.

Die Analyse der Reaktionen des Wandfilms zeigt, dass mindestens 8 Reaktionen für die Zeitskalen im relevanten Bereich verantwortlich sind. Das grundsätzliche Verhalten ist aber, wie bereits beschrieben, deutlich komplexer und es sind auch schnelle Reaktionen zur Beschreibung des Gesamtprozesses notwendig. Die hier verwendete Methode alleine ist somit nicht ausreichend für die Erstellung eines einfachen Skelettmechanismus. Allerdings zeigen auch Wandfilme bis ungefähr 470 K Filmtemperatur ein qualitativ vergleichbares Verhalten zum Tropfen mit der Bildung von Biuret und Triuret aus flüssigem Harnstoff. In Abbildung 7.9 wird für einen Wandfilm bei 573 K der detaillierte

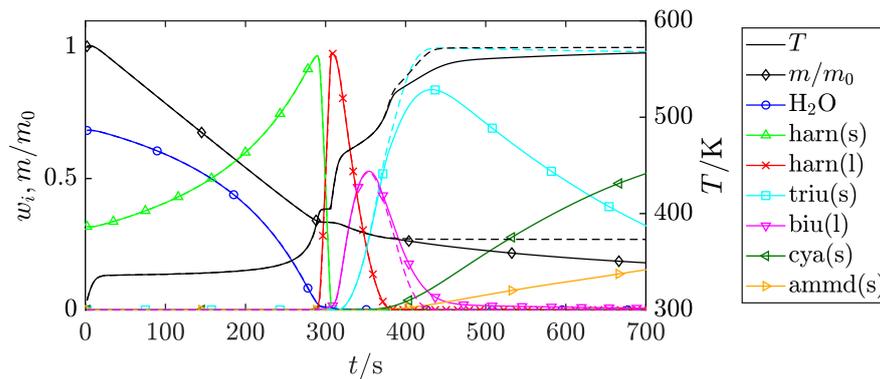


Abbildung 7.9.: Vergleich Wandfilm zwischen detailliertem (durchgezogen) und Skelettmechanismus (gestrichelt) bei $T_\infty = 573$ K.

Mechanismus mit dem Skelettmechanismus verglichen und es ist erkennbar, dass der Skelettmechanismus für Tropfen ist bis zu diesem Punkt ebenfalls für den Wandfilm anwendbar ist.

7.3. Anwendungsmöglichkeiten und Modellgrenzen

Das polynomiale Tropfen- und Filmmmodell wurde für das Modell Harnstoffverdunstung mit Zersetzung hergeleitet und erstellt. Es stellt eine Möglichkeit dar, das Verhalten und die Quellterme von Tropfen und Wandfilmen aus HWS zu beschreiben und lässt sich aufgrund der einfachen Form auch ohne größere Probleme in komplexere Simulationen integrieren. Ein bereits vorgestelltes Beispiel ist die Modellierung von Tropfen in Sprays über eine LES-basierte Euler-Lagrange-Beschreibung, bei der nur die Quellterme der in einer Gaszelle vorhandenen Tropfen berechnet werden [72]. Eine mögliche zukünftige Erweiterung stellt die Tabellierung von weiteren Zustandswerten wie der Temperatur oder der Gaszusammensetzung direkt an der Flüssigkeitsoberfläche in Abhängigkeit vom Verdunstungsfortschritt dar. Diese Werte können dann auch als Randbedingungen für die im nächsten Kapitel vorgestellten reduzierten Modelle in der Gasphase genutzt werden. Ist dagegen das genaue Verhalten der flüssigen Phase von Bedeutung und soll diese räumlich aufgelöst werden, dann wird kein reduziertes Modell benötigt, da in der flüssigen Phase nur zwei Spezies vorhanden sind und keine chemischen Reaktionen stattfinden.

Weiterhin wurden auch in Unterabschnitt 6.3.2 für die Harnstoffzersetzung in der Flüssigkeit mit chemischen Reaktionen bei Tropfen ein Verhalten festgestellt, dass eine große Ähnlichkeit bezüglich D_n zeigt (siehe Abbildung 6.17). Auch hierfür sollte es möglich sein, ein vergleichbares einfaches Modell zu erstellen. Dieses müsste allerdings mehrere Unterphasen abdecken und eine Parametrisierung oder Tabellierung der Zusammensetzung und Quellterme enthalten, da diese sich während einer Phase ändern. Werden dagegen Wandfilme mit Flüssigchemie betrachtet, ist das Verhalten zu komplex um ein einfaches polynomiale Modell daraus herzuleiten. Einzig bei Beschränkung auf eine begrenzten Reichweite von Rand- und Anfangsbedingungen sollte es trotzdem möglich sein.

Sind die genauen Prozesse in der flüssigen Phase inklusive der räumlich aufgelösten Zusammensetzung und Ablagerungsbildung von Bedeutung, wie es beispielsweise bei detaillierten Simulationen von Wandfilmen mit Tropfenaufprall der Fall ist [108], ist das polynomiale Modell unzureichend. Dann müssen die Spezies und chemischen Reaktionen in der flüssigen Phase mitgerechnet werden. Für die Anwendung in typischen Tropfen wurde mithilfe der Zeitskalenanalyse ein Skelettmechanismus ermittelt, mit dem statt 13 Reaktionen mit 14 Spezies nur noch 6 Reaktionen mit 7 Spezies benötigt werden, was detaillierte Berechnungen deutlich vereinfacht. Dieser Mechanismus ist auch für Wandfilme bis ungefähr 470 K Filmtemperatur nutzbar. Grundsätzlich gibt es für höhere Temperaturen mehrere Möglichkeiten einen reduzierten Mechanismus zu erzeugen, die in dieser Arbeit aber nicht angewendet werden. Reaktionen die besonders zu schnellen Zeitskalen beitragen, können mit der Quasistationaritätsbedingung angenähert werden und Reaktionen die nur zu sehr langsamen Zeitskalen beitragen können wie bei der bisherigen Methode vernachlässigt werden. Falls nur ein bestimmter Temperaturbereich betrachtet werden soll, sind möglicherweise weitere Reaktionen vernachlässigbar. Die Ergebnisse können dann zur Erzeugung eines Skelettmechanismus oder tabellierter Chemie genutzt werden.

8. Modellreduktion für die Prozesse in der Gasphase

Die Modellreduktion für die chemischen Prozesse in der Gasphase unterteilt sich in zwei grundlegende Bereiche. Der erste Bereich sind langsame und damit vom Transport entkoppelte chemische Prozesse. Zur Reduktion dieser Prozesse wird ein Skelettmechanismus für einen begrenzten Bereich von Anfangs- und Randbedingungen erzeugt. Die hier verwendeten Methoden basieren auf einer Analyse der intrinsischen Zeitskalen und bieten damit als zusätzliches Ergebnis auch eine Unterteilung in wichtige langsame und schnelle Reaktionen. Der zweite Bereich wird charakterisiert durch eine starke Koppelung von Transport und chemischen Reaktionen. Hierfür wird die REDIM-Methode angewendet. In beiden Fällen wird die flüssige Phase nicht detailliert berechnet und soweit nötig vereinfacht über tabellierte Anfangs- und Randbedingungen berücksichtigt. Im Anschluss wird ähnlich dem vorherigen Kapitel auf die Anwendungsmöglichkeiten, Grenzen sowie Verbesserungsmöglichkeiten der Reduktionsverfahren eingegangen.

8.1. Entkoppelte Reduktion der chemischen Kinetik

Chemische Prozesse unter näherungsweise homogenen Bedingungen, also ohne direkte Koppelung mit Transportprozessen, finden im Abgasstrang vor allem in größerer Entfernung von der flüssigen Phase oder Wänden statt. Sie betreffen daher auch nicht den Prozess der Harnstoffzersetzung, sondern nur die chemischen Reaktionen zwischen Stickoxiden und Ammoniak. Das Ziel ist es nun ein möglichst einfaches reduziertes Modell zu erzeugen. Die Erstellung von Skelettmechanismen bietet sich dafür besonders an, da diese direkt ohne die unter Umständen aufwendige Implementierung eines parametrisierten reduzierten Modells angewendet werden können. Die je nach Anwendung kritische Grenze einer maximalen langsamen Dimension, für die in der Praxis noch eine Parametrisierung erzeugt werden kann, ist somit nicht relevant. Ein

Variable	Werte
T	573 K, 673 K, 773 K
x_{NH_3}	$5 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-3}$
$x_{\text{NO}_x} = x_{\text{NO}_2} + x_{\text{NO}}$	$1 \cdot 10^{-3}$
$x_{\text{NO}_2}/x_{\text{NO}}$	0, 1/4, 1/1
x_{O_2} , x_{CO_2} , $x_{\text{H}_2\text{O}}$	0.1
x_{N_2}	Rest

Tabelle 8.1.: Einteilung Parameterbereich der Stickoxidreduktion für entkoppelte Reduktion der chemischen Kinetik [23].

großer Vorteil ist, dass die Methode stark automatisiert ist und nur wenige Eingaben seitens des Benutzers benötigt, was für andere Reduktionsmethoden nicht so einfach möglich ist. Zusätzlich wird die Methode auf ein Beispiel mit Ammoniakverbrennung außerhalb der typischen SCR-Bedingungen angewendet, um sie auch für schnellere Prozesse unter homogenen Bedingungen zu validieren [23].

Die Reduktion der Chemie zwischen Ammoniak und Stickoxiden besteht aus mehreren Schritten. Zuerst werden die relevanten langsamen Reaktionen mit Hilfe einer erweiterten Zeitskalenanalyse unter Gewichtung der produzierten Entropie ermittelt. Mit der GQL-Methode werden dann langsame Mannigfaltigkeiten erzeugt, die die chemische Dynamik möglichst gut wiedergeben. Diese bilden die Grundlage für die weitere Analyse und Erstellung eines Skelettmechanismus und bieten zudem weitere wichtige Informationen über die Zerlegbarkeit und die notwendigen Dimensionen des reagierenden Systems. Auf Basis der generierten GQL-Zerlegungen und deren Referenzpunkte werden dann die relevanten schnellen Reaktionen ermittelt. Dabei werden neben den Quelltermen auch Informationen aus der Entropieanalyse als Kriterium verwendet. Die resultierenden Listen wichtiger schneller Reaktionen werden optimiert, mit den relevanten langsamer Reaktionen zu einem Skelettmechanismus kombiniert und validiert.

Der Parameterbereich der Anfangsbedingungen wird aus Tabelle 6.4 abgeleitet und beschränkt sich auf die Variation der für die chemischen Prozesse relevanten Größen, woraus der Parameterbereich in Tabelle 8.1 resultiert. Alle anderen Größen werden konstant gehalten. Es werden alle aus Tabelle 8.1 möglichen Kombinationen der Anfangswerte betrachtet. Als Stickoxide NO_x werden vereinfacht nur NO und NO_2 betrachtet. Der Endzeitpunkt aller Rechnungen beträgt 100 s. Dieser Anwendungsfall wird im Folgenden als Stickoxidreduktion bezeichnet.

Variable	Werte
T	1800 K, 2000 K, 2200 K 2400 K
$x_{\text{NH}_3} + x_{\text{O}_2}$	0.01
ϕ_q	0.5, 1, 2
x_{Ar}	0.99
p	1.4 bar

Tabelle 8.2.: Einteilung Parameterbereich der Ammoniakzündung für entkoppelte Reduktion der chemischen Kinetik [23].

Als zweites Beispiel zur Validierung der Reduktionsmethode werden typische Bedingungen für die Zündung von Ammoniak in einem Stoßrohr bei höheren Temperaturen getestet, welche zur bereits Entwicklung und Validierung des Mechanismus betrachtet wurden [62, 86]. Die relevanten Anfangsbedingungen sind in Tabelle 8.2 zu finden und die Endzeitpunkt beträgt 0.1 s, was ausreichend Zeit zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes lässt. Die Ergebnisse für diese Parameterkombinationen dienen dazu, die genutzten Methoden auch auf schneller reagierende Verbrennungsprozesse als die langsamen Prozesse im Abgasstrang anzuwenden. Dieser Anwendungsfall wird im Weiteren als Ammoniakzündung bezeichnet. Die gesamte Dimension, d.h. die Anzahl der Spezies plus Druck und Enthalpie, beträgt $n = 32$ und entspricht der Summe aus der schnellen und langsamen Dimension.

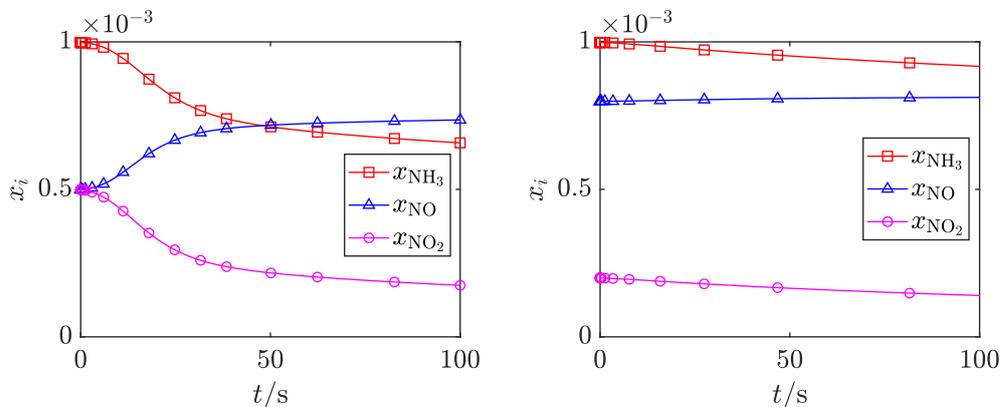


Abbildung 8.1.: Molenbrüche der Hauptspezies während der Stickoxidreduktion für die Anfangszustände $T = 773$ K mit $x_{\text{NO}_2}/x_{\text{NO}} = 1$ (links) [23] und $x_{\text{NO}_2}/x_{\text{NO}} = 0.25$ (rechts).

Das grundsätzliche Verhalten zwischen Stickoxiden und Ammoniak ist in Abbildung 8.1 für zwei unterschiedliche Verhältnisse von NO zu NO₂ bei

773 K Anfangstemperatur zu sehen. Besonders bei hohen Anteilen von NO_2 ist das System reaktiver. Ein Teil des NO_2 wird in NO umgewandelt und ein weiterer Teil mit NH_3 abgebaut. Im gewählten Zeitraum gibt es bei 673 K und geringeren Anfangstemperaturen keine signifikanten Änderungen der Hauptspezies mehr. Da die verschiedenen Kriterien zur Analyse des Reaktionssystems, wie beispielsweise die Halbwertszeit τ_h , nur oberhalb minimaler Änderungen Sinn machen, werden im Weiteren für die Analyse der schnellen Reaktionen nur Anfangstemperaturen von 773 K betrachtet. Die Ergebnisse werden aber weiterhin für den ganzen Parameterbereich validiert.

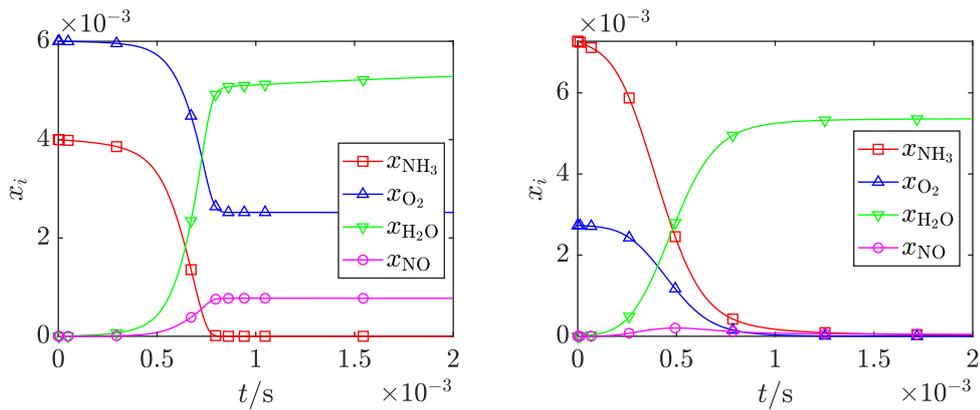


Abbildung 8.2.: Molenbrüche der Hauptspezies während der Ammoniakzündung für die Anfangszustände $T = 2000$ K, $\phi_q = 0.5$ (links) [23] und $T = 2200$ K, $\phi_q = 2$ (rechts).

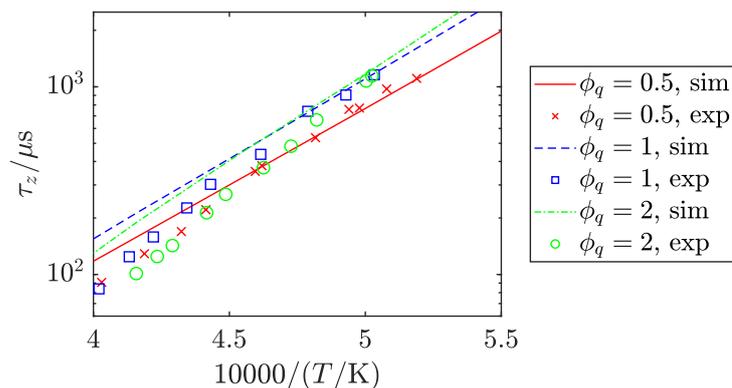


Abbildung 8.3.: Zündverzugszeiten von Ammoniak mit experimentellen Werten [62] für verschiedene Äquivalenzverhältnisse bei 1.4 bar [23].

Für die Ammoniakzündung zeigt sich das in Abbildung 8.2 dargestellte Verhalten. Ammoniak reagiert mit Sauerstoff und bildet dabei abhängig von den Anfangsbedingungen neben den Hauptprodukten Wasser und Stickstoff auch eine gewisse Menge Stickoxide, wobei es sich bei diesen Temperaturen praktisch ausschließlich um NO handelt. Die Zündverzugszeiten werden anhand des größten Anstiegs des OH-Radikals ermittelt und sind zusammen mit den experimentellen Daten in Abbildung 8.3 zu sehen. Die leichte Unterschätzung der Zündverzugszeiten bei hohen Temperaturen ist im Mechanismus begründet und wurde bereits bei dessen Validierung festgestellt [86].

8.1.1. Ermittlung der wichtigen langsamen Reaktionen mit Entropieanalyse

Für die Ermittlung der wichtigen langsamen Reaktionen wird auf das in Unterabschnitt 5.1.1 und Unterabschnitt 5.2.1 vorgestellte Verfahren zurückgegriffen. Dabei wird das reagierende System mit der Analyse der Jacobi-Matrix des chemischen Quellterms in die intrinsischen Zeitskalen aufgespalten und für jede Zeitskala und jede Reaktion die produzierte Entropie berechnet [23]. Diese Analyse ist lokal, das heißt sie wird für jeden Zeitschritt einer Rechnung durchgeführt. Eine Reaktion kann in mehreren Zeitskalen gleichzeitig relevant sein und der Index dieser Zeitskalen kann sich mit dem Reaktionsfortschritt ändern, wenn die verantwortliche Prozesse schneller oder langsamer werden. Zudem ist die Zeitschrittweite variabel, wodurch es schwierig ist, für bestimmte Prozesse relevante Zeiträume einzugrenzen. Aus diesen Gründen macht es nur Sinn, die Entropieänderung durch jede Reaktion integral im gesamten Zeitraum bis zum Gleichgewicht sowie über den gesamten Bereich der relevanten Zeitskalen zu betrachten. Die Analyse wurde jeweils für die Parameterbereiche aus Tabelle 8.1 und Tabelle 8.2 durchgeführt.

In Abbildung 8.4 ist der Betrag der relativen Entropieänderung $|\Delta s_j|/\Sigma\Delta s$ logarithmisch über alle Zeitskalen für verschiedene Anfangsbedingungen dargestellt. Die X-Achse ist hier der Index m der Zeitskala, wobei die schnellsten Zeitskalen links und die langsamsten rechts sind. Einzelne Reaktionen, und damit auch Zeitskalen, können eine negative Entropieänderung hervorrufen, obwohl in der Summe in jedem Zeitschritt Entropie erzeugt wird. Es wird daher der Betrag der Entropieänderung verwendet. Wie zu erwarten wird ein Großteil der Entropie in den langsamen Zeitskalen erzeugt, während in den schnellen Zeitskalen dieser Wert mehrere Größenordnungen kleiner ist. Die ganz langsamen Zeitskalen am rechten Rand (Index 27 bis 32) entsprechen den 6 Quasi-Erhaltungsgrößen Enthalpie, Druck und den Elementen H, O, N und

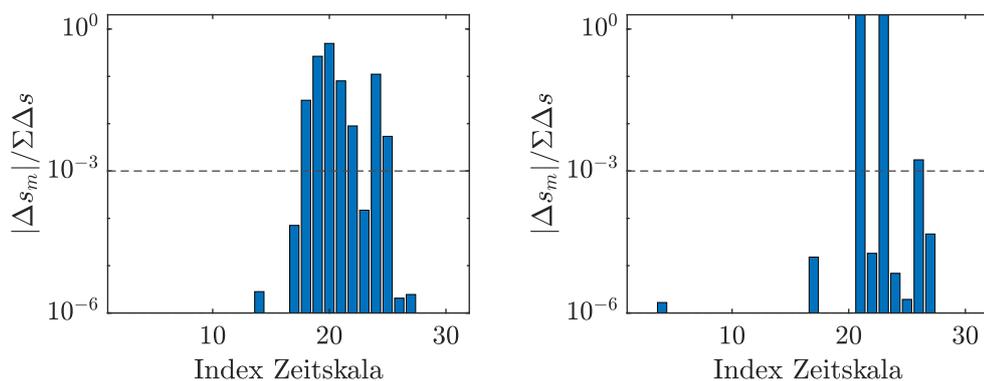


Abbildung 8.4.: Relative Entropieänderung aller Zeitskalen für die Anfangszustände $T = 773 \text{ K}$, $x_{\text{NO}_x} = 1 \cdot 10^{-3}$ mit $x_{\text{NO}_2}/x_{\text{NO}} = 1$ (links) und $x_{\text{NO}_2}/x_{\text{NO}} = 0$ (rechts) mit 0.1 % Grenze [23].

C (Stickoxidreduktion) oder Ar (Ammoniakzündung) und sollten für keine Entropieänderung verantwortlich sein. Dies ist nicht komplett erfüllt, was unter anderem an einer nicht kompletten Trennung extrem langsamer Prozesse von Quasi-Erhaltungsgrößen aufgrund von numerischen Fehlern liegen kann. Die Werte für diese 6 Zeitskalen liegen aber immer mehrere Größenordnungen unter den Maximalwerten. Abhängig von den Anfangsbedingungen treten einige langsame Zeitskalen ohne signifikante Entropieproduktion auf. Es ist nicht klar, ob die diesen Zeitskalen zugrunde liegenden langsamen Prozesse wichtig sind oder nur mathematische Ursachen, wie komplex konjugierte Eigenwert-Paare, haben.

Für Anfangsbedingungen mit $x_{\text{NO}_2}/x_{\text{NO}} = 0$ sind die rechten 12–13 Zeitskalen für mehr als 99 % der Entropieproduktion verantwortlich, bei $x_{\text{NO}_2}/x_{\text{NO}} > 0$ sind es dagegen 15–17. Es ist daher zu erwarten, dass eine langsame Mannigfaltigkeit mindestens die gleiche Dimension m_l haben muss, wenn sie den die jeweiligen Prozesse mit ausreichender Genauigkeit wiedergeben soll. Für eine Extrapolation auf den gesamten Parameterbereich wird eine langsame Dimension entsprechend den Werten für $x_{\text{NO}_2}/x_{\text{NO}} > 0$ notwendig sein. Weiterhin muss in der folgenden Analyse nicht nach dem relevanten Bereich der Zeitskalen unterschieden werden und es kann über alle Zeitskalen integriert werden, da der in den schnellen Zeitskalen erzeugte Entropieanteil nicht signifikant ist.

Für die Ammoniakzündung ergibt sich das in Abbildung 8.5 gezeigte Verhalten. Mit den ebenfalls erkennbaren 6 Erhaltungsgrößen gibt es einen Bereich von 11–13 Zeitskalen mit signifikanter Entropieproduktion. Darauf folgt ein

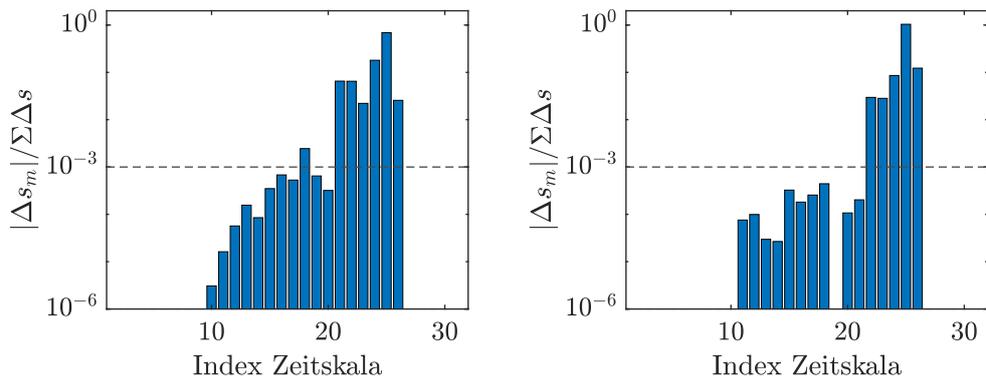


Abbildung 8.5.: Relative Entropieänderung aller Zeitskalen für die Anfangszustände $T = 2000$ K, $\phi_q = 0.5$ (links) und $T = 2200$ K, $\phi_q = 2$ (rechts) mit 0.1 % Grenze [23].

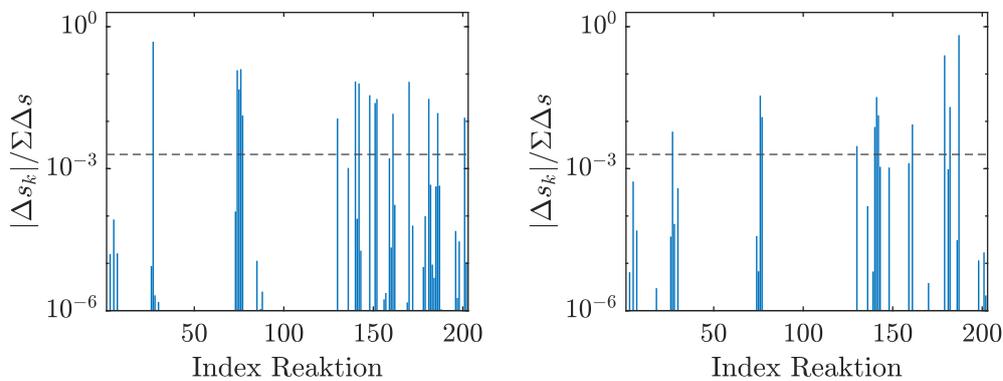


Abbildung 8.6.: Relative Entropieänderung aller Reaktionen für die gleichen Anfangsbedingungen wie in Abbildung 8.4 mit 0.2 % Grenze..

weiterer Bereich von ungefähr 10 Zeitskalen mit einer im Vergleich um 2–3 Größenordnungen geringerem Δs . Ob dieser Bereich noch zu den relevanten langsamen Zeitskalen gehört, kann erst in der GQL-Analyse ermittelt werden.

Die relative Entropieänderung der einzelnen Reaktionen ist beispielhaft in Abbildungen 8.6 und 8.7 dargestellt. Auch hier wird aufgrund von Reaktionen mit negativer Entropieänderung der Betrag verwendet. Aus diesem Grund können einzelne Reaktionen Werte über eins haben. Als guter Grenzwert für wichtige Reaktionen hat sich für die Stickoxidreduktion 0.2 % und für die Ammoniakzündung 0.1 % der gesamten Entropieproduktion herausgestellt. Bei der Stickoxidreduktion sind damit abhängig von den Anfangsbedingungen 15–20 und bei der Ammoniakzündung 30–40 der 203 Reaktionen über dem

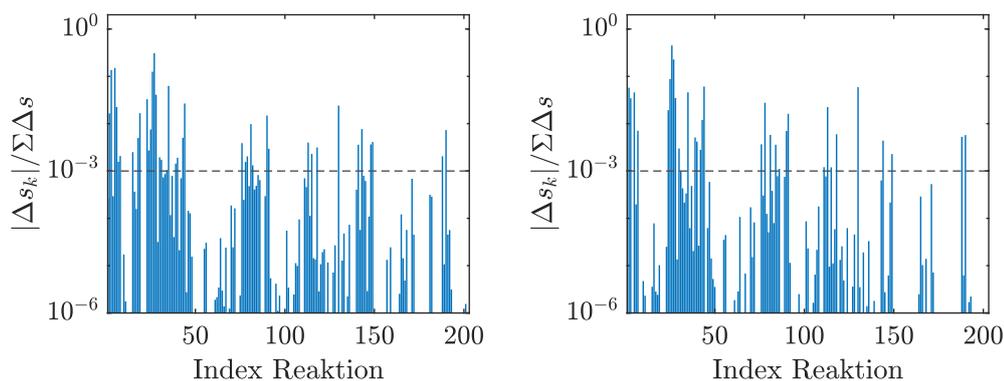


Abbildung 8.7.: Relative Entropieänderung aller Reaktionen für die gleichen Anfangsbedingungen wie in Abbildung 8.5 mit 0.1 % Grenze..

Grenzwert. Damit alle möglichen Anfangszustände des Parameterbereichs abgedeckt werden, wird dieser entsprechend unterteilt und die Analyse für eine Liste repräsentativer Anfangszustände durchgeführt (siehe Abbildung 5.3). Es werden alle Reaktionen, die in mehr als einem Fall über dem Grenzwert liegen, in eine gemeinsame Liste überführt. Die resultierende Liste relevanter langsamer Reaktionen enthält für die Stickoxidreduktion 23 Reaktionen und für die Ammoniakzündung 52 Reaktionen. Diese Liste kann später möglicherweise durch wiederholte Anwendung des gesamten Reduktionsschemas (siehe Unterabschnitt 8.1.4) verkleinert werden.

8.1.2. Generierung von GQL-Zerlegungen

Die Generierung der Referenzpunkte für die GQL-Zerlegung erfolgt nach dem Zufallsprinzip mit dem Schema in Abbildung 5.1, wobei als Wertebereich die nach Gleichung 5.8 definierte Hülle zwischen dem Anfangszustand und der Halbwertszeit von Ammoniak bzw. der Zündverzugszeit herangezogen wird. Das Verhältnis der als GQL-Zerlegung nutzbaren Referenzpunkte zu allen getesteten Referenzpunkte für eine gegebene Dimension ist bei dieser Variante am besten. Die Verwendung einfacher Zufallspunkte und eines Wertebereichs zwischen Anfangszustand und Gleichgewichtszustand liefert besonders für die Stickoxidreduktion deutlich weniger nutzbare Referenzpunkte, während es für die Ammoniakzündung nur geringe Unterschiede gibt. Das liegt unter anderem daran, dass eine Zerlegung basierend auf einem Referenzpunkte mit großem Abstand im Zustandsraum von der langsamen Mannigfaltigkeit auch für den Reaktionsfortschritt nicht relevante Prozesse abbilden kann und

somit ungeeignet ist. Es kann angenommen werden, dass die Mannigfaltigkeit zu großen Teilen mit der Trajektorie im Zustandsraum übereinstimmt. Durch die Nutzung der Hülle sind die Zufallspunkte für die Zerlegung immer relativ nah an diesem Bereich. Dies ist bei anderen Mechanismen oder Anfangsbedingungen nicht notwendigerweise der Fall.

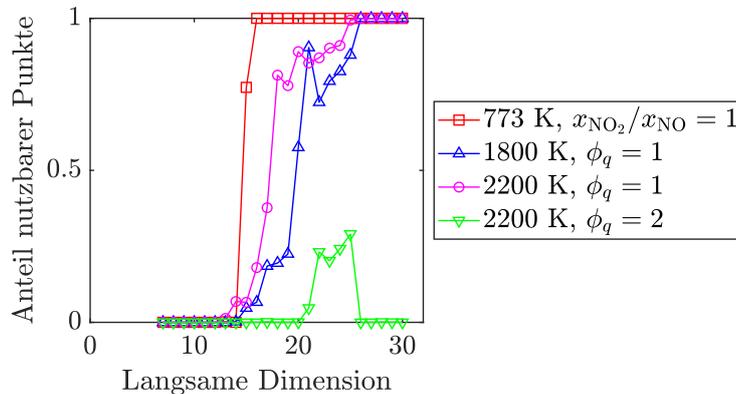


Abbildung 8.8.: Anteil der generierten Referenzpunkte für verschiedene Anfangsbedingungen, die eine GQL-Zerlegung mit $\epsilon_{red} < 0.05$ ergeben.

Der Anteil der generierten Referenzpunkte, der für verschiedene Anfangsbedingungen und langsame Dimensionen eine gute GQL-Zerlegung ergibt, ist in Abbildung 8.8 dargestellt. Für die meisten Bedingungen ist ein steiler Anstieg der nutzbaren Referenzpunkte bei einer bestimmten langsamen Dimension zu erkennen, während für geringere Dimensionen kaum bis keine guten Punkte gefunden werden. Auf diese Art kann die minimal nötige langsame Dimension $m_{l,min}$ zur korrekten Beschreibung des chemischen Reaktionen ermittelt werden. Diese ist von den Anfangsbedingungen für die detaillierten und reduzierten Rechnungen abhängig. Bei der Stickoxidreduktion ist $m_{l,min} = 12$ für $T = 773$ K und $x_{NO_2}/x_{NO} = 0$, im restlichen Parameterbereich gilt dagegen $m_{l,min} = 15-16$. Beide Werte entsprechen gut den erwarteten Dimensionen aus der Entropieanalyse. Ab einer langsamen Dimension von 16 sind die Zerlegungen auf den gesamten Parameterbereich mit einem Fehler unter 5 % nach Gleichung 5.15 extrapolierbar. Typischerweise sind ab der minimal möglichen Dimension alle zufallsgenerierten Referenzpunkte auch für eine gute Zerlegung nutzbar.

Im Parameterbereich der Ammoniakzündung ist $m_{l,min}$ ebenfalls stark von den Bedingungen abhängig und liegt für magere und stöchiometrische Verhältnisse im Bereich 14–17, wobei $m_{l,min}$ mit steigender Temperatur abnimmt. Unter fetten Anfangsbedingungen mit $\phi_q = 2$ ist abweichend

davon ab 2000 K eine deutlich größere Dimension von 19–21 notwendig. Es gibt im Unterschied zur Stickoxidreduktion keine scharfe Grenze, ab der alle Referenzpunkte nutzbar sind. Der Anteil nutzbarer Punkte wird mit steigendem m_l größer. Bezogen auf die Ergebnisse der Entropieanalyse bedeutet das, dass ein Teil oder alle der Zeitskalen mit $1 \cdot 10^{-6} < |\Delta s_j| / \Sigma \Delta s < 1 \cdot 10^{-3}$ ebenfalls für die langsamen Prozesse relevant sind. Eine Anwendung der GQL-Zerlegungen auf den gesamten Parameterbereich mit nur geringen Abweichungen ist daher auch erst ab einer entsprechend großen Dimension $m_l = 21$ möglich und selbst ab dieser Dimension sind die meisten Zerlegungen bei 2400 K ungeeignet. Die Ursache dafür ist mit hoher Wahrscheinlichkeit, dass nur eine Berechnung auf der langsamen Mannigfaltigkeit durchgeführt wird. Die anfängliche Projektion auf diese Mannigfaltigkeit kann die sehr schnellen Prozesse zu Beginn der Reaktionen bei hohen Temperaturen nur unzureichend wiedergeben. Die Zerlegungen mit den geringsten Abweichungen von detaillierten Rechnungen für die jeweiligen Anfangsbedingungen werden dann zur Reaktionsanalyse im nächsten Abschnitt herangezogen.

8.1.3. Ermittlung der wichtigen schnellen Reaktionen auf Basis der GQL

Die Ermittlung der wichtigen schnellen Reaktionen in diesem Unterkapitel folgt dem in Abbildung 5.4 schematisch aufgezeichneten Vorgehen. Im Temperaturbereich unter 773 K für die Stickoxidreduktion sind die Reaktionsraten sehr gering, womit dieser Bereich als Anfangsbedingung der Vergleichsrechnungen ungeeignet ist. Für die Ammoniakzündung wird nur der Parameterbereich unter 2400 K und $\phi_q \leq 1$ betrachtet, da wie im vorherigen Abschnitt beschrieben die meisten Zerlegungen für diesen Bereich nicht geeignet sind oder eine deutlich größere langsame Dimension notwendig ist. Der komplette Parameterbereich wird aber weiterhin zur Validierung des Skelettmechanismus genutzt. Im ersten Schritt werden entsprechend den Gleichungen 5.18 bis 5.21 sowie 5.24 bis 5.27 vorsortierte Listen der wichtigen Reaktionen für jede schnelle Zeitskala erzeugt, aus denen dann anhand reduzierter Rechnungen (siehe Gleichungen 5.22 und 5.23) die tatsächlich notwendigen Reaktionen für jede schnelle Zeitskala ermittelt werden. Dies wird für die Stickoxidreduktion mit der langsamen Dimension $m_l = 16$ durchgeführt. Bei der Analyse für die Ammoniakzündung wird $m_l = 17$ angewendet, da mit dieser ein Großteil des Parameterbereich gut abgedeckt wird. Dazu kommt noch eine zusätzliche Analyse bei 1800 K, $\phi_q \leq 2$ und $m_l = 19$.

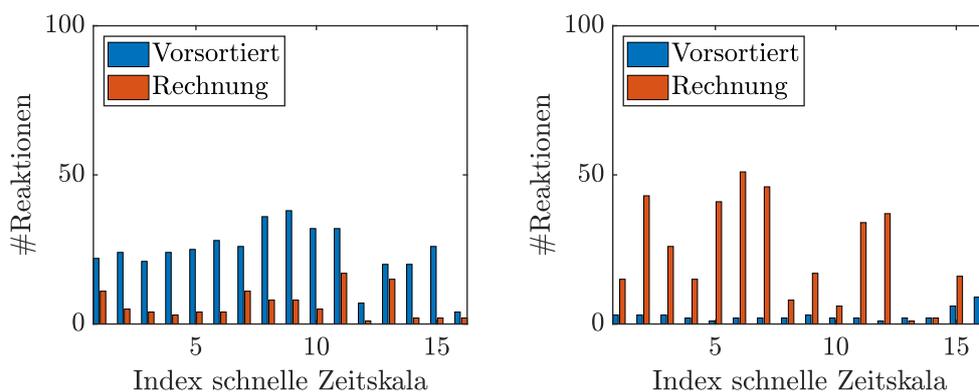


Abbildung 8.9.: Beispielhafte Abschätzung der Anzahl notwendiger Reaktionen für jede schnelle Zeitskala $n_{st,m}$ der vorsortierten Listen und die tatsächlich benötigte Anzahl Reaktionen nach den Testrechnungen für $m_l = 16$, $T = 773$ K und $x_{\text{NH}_3} = 2 \cdot 10^{-3}$ und $x_{\text{NO}_2}/x_{\text{NO}} = 1$ (links) sowie $x_{\text{NH}_3} = 5 \cdot 10^{-4}$ und $x_{\text{NO}_2}/x_{\text{NO}} = 0$ (rechts).

Für jeden Anfangszustand und die entsprechende Dimension der Stickoxidreduktion werden $n_{GQL} = 10$ dafür optimierten GQL-Zerlegungen und jeweils $n_p = 10$ Referenzpunkte, die eine Zerlegung mit einem Fehler $\epsilon_{red} < 0.05$ ergeben, verwendet. Über die Kombinationen aus Zerlegungen und Referenzpunkte führt das zu insgesamt $n_{GQL} \cdot n_p = 100$ resultierenden Reaktionslisten \mathbf{Rl}_s für jeden untersuchten Anfangszustand und m_l . Diese Zahl hat sich als guter Kompromiss aus notwendiger Rechenzeit und ausreichend großer Anzahl von Fällen für eine statistische Betrachtung herausgestellt. Bei der Ammoniakzündung kam es mit dieser Anzahl Kombinationen immer noch zu recht großen Variationen im Ergebnis, sodass $n_{GQL} = 30$ und $n_p = 40$ gewählt wurde und womit sich 1200 Listen ergeben.

In Abbildung 8.9 sind zwei typische Ergebnisse der Stickoxidreduktion für die Zahl der notwendigen Reaktionen $n_{st,m}$ in den vorsortierten Listen \mathbf{Rl}_m und sowie die tatsächlich benötigte Anzahl Reaktionen nach den reduzierten Testrechnungen dargestellt. Bis auf den rechts dargestellten Fall mit $x_{\text{NO}_2}/x_{\text{NO}} = 0$ verhalten sich die Ergebnisse für $x_{\text{NO}_2}/x_{\text{NO}} > 0$ wie im linken Plot. Die meisten schnellen Zeitskalen enthalten nur einzelne wichtige Reaktionen. Die vorsortierten Listen überschätzen bis auf einzelne Zeitskalen die Anzahl an Reaktionen deutlich, enthalten aber alle notwendigen Reaktionen. Die Fehlerschwelle für die Anzahl der Reaktion pro Listeneintrag kann also in Zukunft noch angepasst werden. Nur im rechts gezeigten Fall ist die vorsortierte Liste unzureichend und teilweise stehen die wichtige Reaktionen sehr weit hinten auf der jeweiligen \mathbf{Rl}_m , was zu einer scheinbar sehr großen Zahl

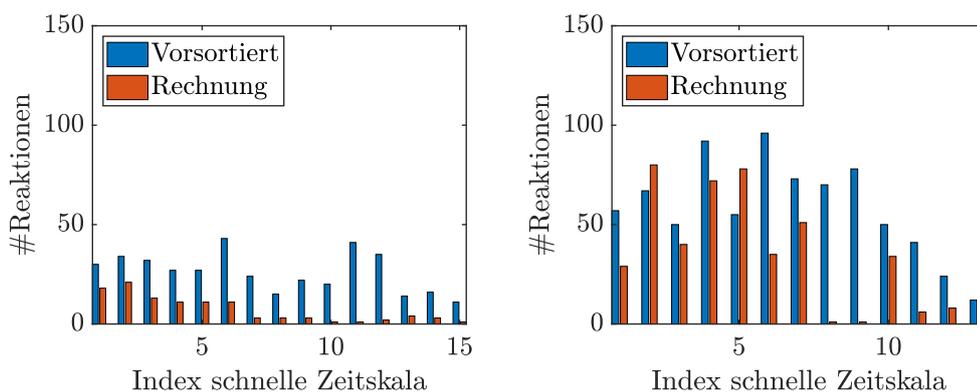


Abbildung 8.10.: Beispielhafte Abschätzung der Anzahl notwendiger Reaktionen für jede schnelle Zeitskala der vorsortierten Listen $n_{st,m}$ und die tatsächlich benötigte Anzahl Reaktionen nach den Testrechnungen für $m_l = 17$, $T = 2000$ K, $\phi_q = 1$ (links) und $m_l = 19$, $T = 1800$ K, $\phi_q = 2$ (rechts).

notwendiger schneller Reaktionen bis hin zu fast dem gesamten Mechanismus führen kann. Die Ursache hierfür sind die sehr geringen Reaktionsraten unter diesen Bedingungen, wodurch die berechneten Abweichungen extrem gering ausfallen und als Kriterium zum Sortieren der Reaktionen nur unzureichend geeignet sind. Der Fall $x_{\text{NO}_2}/x_{\text{NO}} = 0$ wird daher wie auch $T < 773$ K nicht weiter berücksichtigt. Insgesamt sind die Ergebnisse im verbleibenden Parameterbereich sehr konsistent und liegen zwischen 23 und 27 Reaktionen.

Abbildung 8.9 zeigt für die Ammoniakzündung zwei repräsentative Ergebnisse. Im Parameterbereich unter 2400 K für mageren und stöchiometrische Anfangsbedingungen zeigen sich abgesehen von mageren Verhältnissen bei 1800 K zeigen sich typischerweise Resultate wie im linken Plot. Die Ergebnisse schwanken zwar etwas, aber die resultierenden Listen \mathbf{Rl}_s enthalten abgesehen von einzelnen Ausreißern bei 35 bis 50 Reaktionen. Die Vorsortierung ist gut geeignet und überschätzt nur die Zahl der notwendigen Reaktionen etwas. Der rechte Plot ist ein beispielhaftes Ergebnis für fette Verhältnisse bei beliebiger Temperatur oder mageren Verhältnissen bei 1800 K. Die Gesamtzahl der wichtigen Reaktionen schwankt je nach Zerlegung und Referenzpunkt stärker zwischen 50 und 150 und es gibt größere Diskrepanzen zwischen der Abschätzung $n_{st,m}$ und der tatsächlich benötigten Anzahl Reaktionen aus den reduzierten Rechnungen. Dies könnte daran liegen, dass die einige Zerlegungen zwar gute Ergebnisse bei einer reduzierten Rechnung liefern, aber auch nicht relevante Prozesse abdecken und so für die Vorsortierung der Reaktionen dieser Reaktionsdynamik nicht gut geeignet sind.

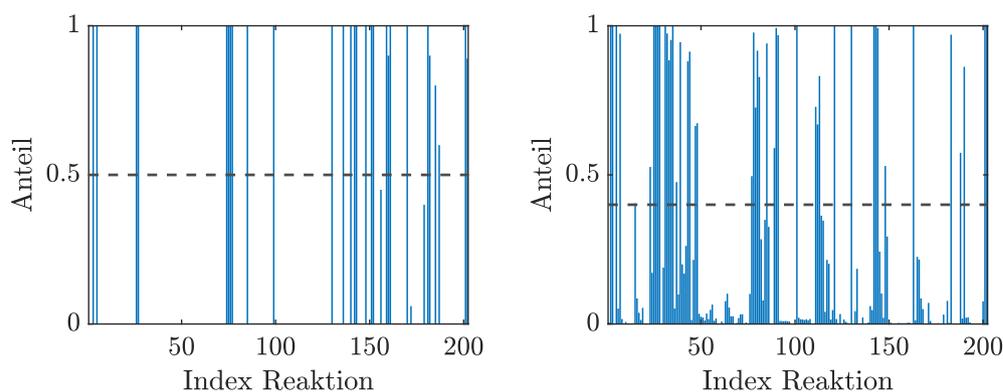


Abbildung 8.11.: Anteil wie oft eine Reaktion in den getesteten Kombinationen als relevant erkannt wird mit 50 % bzw. 40 % Grenze für $m_l = 16$, $T = 773$ K, $x_{\text{NH}_3} = 2 \cdot 10^{-3}$, $x_{\text{NO}_2}/x_{\text{NO}} = 1$ (links) und $m_l = 17$, $T = 2000$ K, $\phi_q = 1$ (rechts).

	1800 K	2000 K	2200 K
$\phi_q = 0.5$	67	42	54
$\phi_q = 1$	70	46	42
$\phi_q = 2$	95	-	-

Tabelle 8.3.: Anzahl wichtiger schneller Reaktionen nach der statistischen Auswertung der Ergebnisse einzelner schnelle Zeitskalen für verschiedene Anfangsbedingungen.

Als nächstes wird für jede Anfangsbedingung und die untersuchten m_l die statistische Auswertung der 100 bzw. 1200 Kombinationen bzw. resultierenden Reaktionslisten \mathbf{Rl}_s durchgeführt. So können die Ergebnisse einzelner ungünstiger Kombinationen herausgefiltert werden, bei denen die resultierende Liste einen Großteil oder im Extremfall den kompletten Mechanismus enthält. Es hat sich hier als guter Wert herausgestellt, dass eine Reaktion in 50 % der \mathbf{Rl}_s bei der Stickoxidreduktion und in 40 % der \mathbf{Rl}_s bei der Ammoniakzündung enthalten sein muss. Zwei typische Beispiele einer solchen Verteilung mit der jeweiligen Grenze sind in Abbildung 8.11 dargestellt. Bei der Stickoxidreduktion sind die Ergebnisse auch in diesem Schritt sehr konsistent. Es bleiben nach der statistischen Auswertung 25–27 relevante Reaktionen übrig, wobei sich zwischen den einzelnen Anfangsbedingungen höchstens 3–4 Reaktionen unterscheiden. Für den Bereich der Ammoniakzündung sind die Wert in Tabelle 8.3 angegeben. Hier gibt es deutlichere Unterschiede, wobei bei 2000 K ein Optimum für diese Analyseverfahren erreicht wird.

Der letzte Teil dieser Analyse ist nun der Test des schnellen Systems nach den Gleichungen 5.30 bis 5.32 ohne Aufteilung in verschiedene Zeitskalen. Dafür werden die im vorherigen Schritt berechneten Reaktionslisten verwendet und alle dabei entfernten Reaktionen mit der über die schnelle Dimension und alle Zeitschritte produzierte Entropie der jeweiligen Reaktionen einem Gewichtungsfaktor an die Listen angehängt. Für jeden Anfangszustand gibt es nur noch eine Gesamtliste \mathbf{Rl}_{ges} , wobei diese Liste mit allen 10 bzw. 30 GQL-Zerlegungen angewendet werden. Ist eine Reaktion in wenigstens der Hälfte der nach diesem Schritt gekürzten Listen vorhanden, so wird sie Teil der finalen Liste der relevanten schnellen Reaktionen für einen Anfangszustand. Dieser Schritt zeigt dann, wie gut das entwickelte Verfahren die relevanten schnellen Reaktionen erkennt und aus den anderen Reaktionen herausfiltern kann.

Unabhängig vom Parameterbereich enthalten die Listen aus dem vorherigen Analyseschritt nicht alle notwendigen schnellen Reaktionen und es müssen zusätzlich Reaktionen aus der angehängten, nach der Entropieproduktion sortierten, Liste hinzugefügt werden. Dies passiert durch Hinzufügen von Reaktionen während der Integrationstests. Die Entropieproduktion als Kriterium für die Sortierung ist eine gute Wahl, da alle weiteren benötigten schnellen Reaktionen bereits in hinzugefügten Liste ganz oben stehen. Abgesehen von Ausnahmefällen wie $T = 1800$ K und $\phi_q = 2$ kommen durch beide Methoden weniger als 10 schnelle Reaktionen dazu. Im Parameterbereich der Stickoxidreduktion wird so eine Liste von 32–34 schnellen Reaktionen erzeugt, von denen aber nur jeweils 23–24 nach dem Herausstreichen verbleiben und die sich untereinander um 3 Reaktionen unterscheiden. Es werden also ungefähr 10 Reaktionen zu viel von der Analysemethode erfasst.

Für die Ammoniakzündung sind die Ergebnisse in Tabelle 8.4 zusammengefasst. Wie bereits beschrieben werden nur wenige zusätzliche Reaktionen im Vergleich zum vorherigen Analyseschritt (Tabelle 8.3) benötigt, allerdings sind diese zusätzlichen Reaktionen praktisch für jede Zerlegung notwendig. Je nach Anfangsbedingung gibt es aber einen großen Unterschied zwischen der Zahl der benötigten Reaktionen der Gesamtliste und der Zahl der Reaktionen der gekürzten Liste, wobei erstere im Extremfall mehr als doppelt so groß sein können. Das bedeutet, dass die Methoden zum Sortieren der schnellen Reaktionen des Mechanismus nach der Wichtigkeit für diese Anfangsbedingungen noch verbessert werden können. Wichtige Reaktionen werden entweder nicht als solche erkannt oder andere Reaktionen fälschlicherweise als wichtig eingestuft.

Die finalen zusammengefassten Listen liegen dann bis auf den wenig geeigneten Fall $T = 1800$ K mit $\phi_q = 2$ im Bereich von 41–51 Reaktionen. Die Listen

	1800 K	2000 K	2200 K
$\phi_q = 0.5$	94 → 90	50 → 45	59 → 42
$\phi_q = 1$	79 → 48	53 → 51	46 → 41
$\phi_q = 2$	95 → 42	-	-

Tabelle 8.4.: Anzahl der notwendigen schnellen Reaktionen aus der Gesamtliste $\mathbf{R}l_{ges}$ (jeweils links) und der finale Listen nach Herausstreichen nicht benötigter Reaktionen (jeweils rechts).

für 2000 K entsprechen praktisch denen für 2200 K mit 5–10 zusätzlichen Reaktionen, während es zu den Listen bei 1800 K größere Unterschiede von mehr als 15 Reaktionen gibt. Um sicher zu stellen, dass die unterschiedlichen Ergebnisse nicht durch eine unzureichende Anzahl von zufallsgenerierten Zerlegungen und Referenzpunkten und damit zu geringe statistische Signifikanz verursacht werden, wurden die Rechnungen für einige Anfangsbedingungen mit neuen Punkten und Zerlegungen wiederholt. Die Ergebnisse unterscheiden sich dabei höchstens um einzelne Reaktionen, d.h. es wurden ausreichend Zufallspunkte für die Auswertung verwendet.

Die Ergebnisse dieser Analyse auf Basis der GQL-Methode zur Erkennung wichtiger schneller Reaktionen zeigt eine große Abhängigkeit von der Anfangsbedingungen, auf die sie angewendet wird. Die Kriterien zur Sortierung der Reaktionen bezüglich ihrer Wichtigkeit sind in einigen Fällen noch unzureichend und müssen verbessert werden. Ebenfalls muss getestet werden, ob es für die Erzeugung der GQLs und die Integration mit der Gesamtliste sinnvoll ist, vorher das schnelle Untersystem zu integrieren, da die Projektion auf die langsame Mannigfaltigkeit zu Fehlern führen kann. Unabhängig von den Anfangsbedingungen sind einzelne Zerlegungen oder Referenzpunkte wenig geeignet und liefern schlechte Ergebnisse. Dies wird aber durch die statistische Auswertung einer große Anzahl von berechneten Zerlegungen und Punkten ausreichend kompensiert. Die tatsächliche Nutzbarkeit der Reaktionslisten als Teil eines Skelettmechanismus wird im nächsten Abschnitt analysiert und liefert auch bessere Informationen über die Extrapolierbarkeit im gesamten Parameterbereich.

8.1.4. Erzeugung und Validierung des Skelettmechanismus für die $\text{NO}_x\text{-NH}_3$ Reaktion

Die in Unterabschnitt 8.1.1 ermittelten Listen wichtiger langsamer Reaktionen für beide Parameterbereiche werden mit den verschiedenen Listen wichtiger

schneller Reaktionen aus dem vorherigen Unterkapitel zu einem gemeinsamen Mechanismus kombiniert [23]. Dieser Skelettmechanismus kann dann für den gesamten Parameterbereich validiert werden. Im Parameterbereich der Stickoxidreduktion entstehen aus den 23 wichtigen langsamen Reaktionen und 23–24 wichtigen schnellen Reaktionen jeweils kombinierte Mechanismen mit 29 Reaktionen, die 28 Reaktionen gemeinsamen haben. Alle Varianten lassen sich im gesamten Parameterbereich der Stickoxidreduktion mit sehr guter Übereinstimmung und einem relativen Gesamtfehler $\epsilon_{red} < 0.025$ anwenden. Die in Unterabschnitt 5.2.3 vorgeschlagene Methode, die schnellen Reaktionslisten für verschiedene Anfangsbedingungen zu verknüpfen, ist in diesem Fall nicht notwendig.

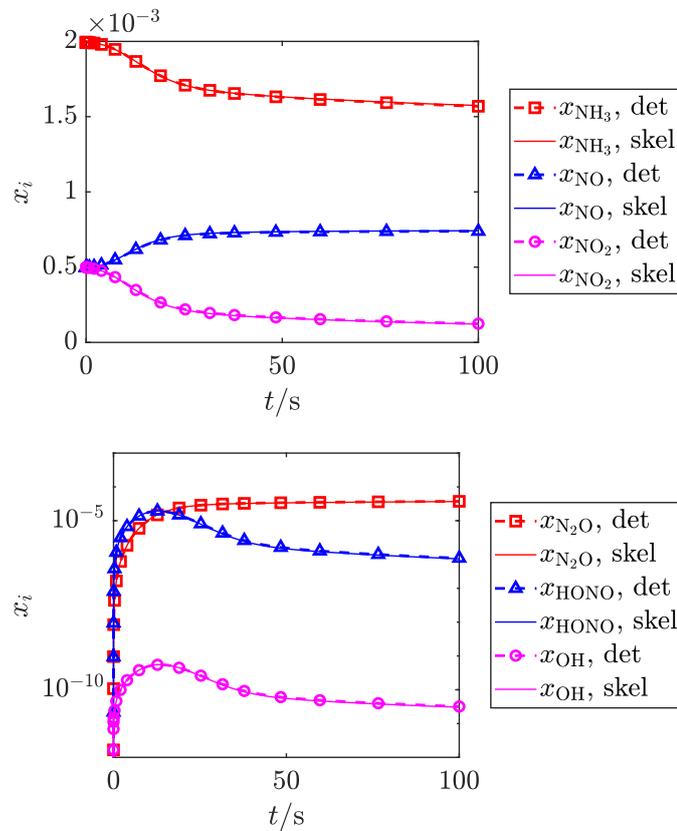


Abbildung 8.12.: Vergleich der Molenbrüche der Hauptspezies (oben) sowie andere interessante Spezies bzw. Radikale (unten) zwischen detaillierten Mechanismus und Skelettmechanismus für die Anfangsbedingungen $T = 773$ K, $x_{NH_3} = 2 \cdot 10^{-3}$, $x_{NO_x} = 1 \cdot 10^{-3}$ und $x_{NO_2}/x_{NO} = 1$ [23].

Zum Überprüfen, ob noch weiteres Potential zu Verkleinerung und den Skelettmechanismus zu optimieren besteht wird die gesamte Methode begin-

nend von der Entropieanalyse und GQL-Erzeugung erneut durchgeführt. Die Ergebnisse der Entropieanalyse sind unverändert, während 28 Reaktionen als wichtig für die schnellen Prozesse erkannt werden. Der resultierende Skelettmechanismus für die Stickoxidreduktion besteht aus 28 Reaktionen und zeigt ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Originalmechanismus (siehe Abb. 8.12). Es bleiben damit 28 Reaktionen mit 25 Spezies statt der ursprünglich 203 Reaktionen mit 30 Spezies. Der Skelettmechanismus ist in Tabelle 8.7 aufgelistet. Die Reaktionen 1, 2 und 17–19 sind nur durch die globale Analyse identifiziert worden, alle anderen Reaktionen durch beide Methoden.

	1800 K	2000 K	2200 K
$\phi_q = 0.5$	96	67	63
$\phi_q = 1$	68	67	63
$\phi_q = 2$	69	-	-

Tabelle 8.5.: Anzahl Reaktionen im Skelettmechanismus für den Bereich der Ammoniakzündung nach Kombination der wichtigen langsamen und schnellen Reaktionen.

In Tabelle 8.5 ist die Anzahl der Reaktionen der Skelettmechanismen für verschiedene Anfangsbedingungen der Ammoniakzündung gegeben. Da in allen Fällen die gleiche Liste 52 wichtiger langsamer Reaktionen verwendet wird, die sich stark mit den schnellen Reaktionen überschneidet, verringern sich die Unterschiede zwischen den Anfangsbedingungen deutlich. Alle verbleibenden Differenzen sind also alleine auf die analysierten wichtigen schnellen Reaktionen zurückzuführen.

Die Skelettmechanismen für 2000 K sind bis auf 2 Reaktionen identisch und enthalten jeweils die kompletten 63 Reaktionen der Skelettmechanismen für 2200 K. Diese unterscheiden sich ebenfalls um 2 Reaktionen, wobei es sich um andere Reaktionen als die bei 2000 K handelt. Die beiden Mechanismen für 1800 K und $\phi_q = 1$ sowie $\phi_q = 2$ unterscheiden sich dagegen untereinander, sowie zu den Mechanismen der anderen Temperaturbereiche, jeweils um mehr als 10 Reaktionen. Der größere Skelettmechanismus für 1800 K und $\phi_q = 0.5$ enthält alle Reaktionen der anderen Mechanismen. Bis auf einen Fall sind alle Mechanismen mit $\epsilon_{red} < 0.05$ auf ihre Anfangsbedingungen anwendbar, wobei die Abweichung der Zündverzugszeit ϵ_z auch leicht über 5 % liegen kann. Die Ausnahme ist 1800 K und $\phi_q = 2$ mit $\epsilon_{red} \approx 0.6$ und $\epsilon_z \approx 0.1$. Hier kommt es möglicherweise zu einem ungünstigen Zusammenspiel zwischen den im

	1800 K	2000 K	2200 K
$\phi_q = 0.5$	$\epsilon_{red} < 0.02$	$\epsilon_{red} < 0.05$	$\epsilon_{red} < 0.05$
$\phi_q = 1$	$\epsilon_{red} < 0.05$	$\epsilon_{red} < 0.02$	$\epsilon_{red} < 0.1$
$\phi_q = 2$	$\epsilon_{red} < 0.1$	-	-

Tabelle 8.6.: Größter relativer Gesamtfehler ϵ_{red} des für die jeweiligen Anfangsbedingungen erstellten Skelettmechanismus bei Anwendung im gesamten Parameterbereich.

Skelettmechanismus zusammengefügt langsame und schnelle Reaktionen, was für einen etwas größeren Fehler sorgt.

Als nächstes wird Anwendbarkeit dieser Skelettmechanismen für den Parameterbereich der Ammoniakzündung überprüft. Generell ist die Abweichung der Ergebnisse der Skelettmechanismen von denen des Gesamtmechanismus bei geringeren Temperaturen größer. Insbesondere sind praktisch alle Mechanismen für 2400 K von mager bis fett geeignet, obwohl die Analyse zur Erkennung der wichtigen schnellen Reaktionen für diesen Bereich nicht sinnvoll anwendbar ist. In Tabelle 8.6 ist der größte relative Gesamtfehler ϵ_{red} bei Anwendung des jeweiligen Mechanismus im gesamten Parameterbereich aufgeführt. Am besten schneiden die Skelettmechanismen für 2000 K und $\phi_q = 1$ sowie 1800 K und $\phi_q = 0.5$ ab, wobei zweiterer fast 30 Reaktionen mehr enthält. Im gesamten Parameterbereich wird $\epsilon_{red} < 0.025$ erreicht und ein ähnliches Niveau wird auch bezüglich der Einzelfehler, wie beispielsweise die Zündverzugszeit ϵ_z , gehalten. Die weiteren Mechanismen liefern ein etwas höheres Fehlerniveau. Diese Unterschiede liegen aufgrund der großen Überschneidungen zwischen den Mechanismen also an sehr wenigen Reaktionen.

Zum Ermitteln des möglichen Optimierungspotentials, wird auch für die Ammoniakzündung die komplette Analyse mit einem Skelettmechanismus wiederholt. Der Mechanismus für 2000 K und $\phi_q = 1$ wird verwendet, da dieser die besten Ergebnisse liefert und nur minimal mehr Reaktionen enthält als die anderen Mechanismen. Als Anfangswert werden ebenfalls nur diese Bedingungen verwendet, da damit bisher die besten Analyseergebnisse erreicht wurden. Zusätzlich wird für die Analyse der schnellen Reaktionen die maximale Abweichung auf ϵ_{red} auf 0.025 verkleinert. Durch die Entropieanalyse werden die gleichen 52 Reaktionen als relevant ermittelt, während durch die verringerte Fehlerschwelle 53 statt 51 Reaktionen als wichtig für die schnellen Prozesse identifiziert werden. Der resultierende Skelettmechanismus hat 62 statt der vorherigen 67 Reaktionen. Es gibt also eine größere Überschneidung zwischen

beiden Analysemethoden. Dies deckt sich mit der Erfahrung im Bereich der Stickoxidreduktion, bei der in diesem Schritt fast alle Reaktionen durch die Analyse der schnellen Prozesse erfasst wurden. Allerdings ist die Abweichung des optimierten Skelettmechanismus gegenüber dem Gesamtmechanismus in einem Großteil des Parameterbereich deutlich größer, wobei noch $\epsilon_{red} < 0.05$ erreicht wird.

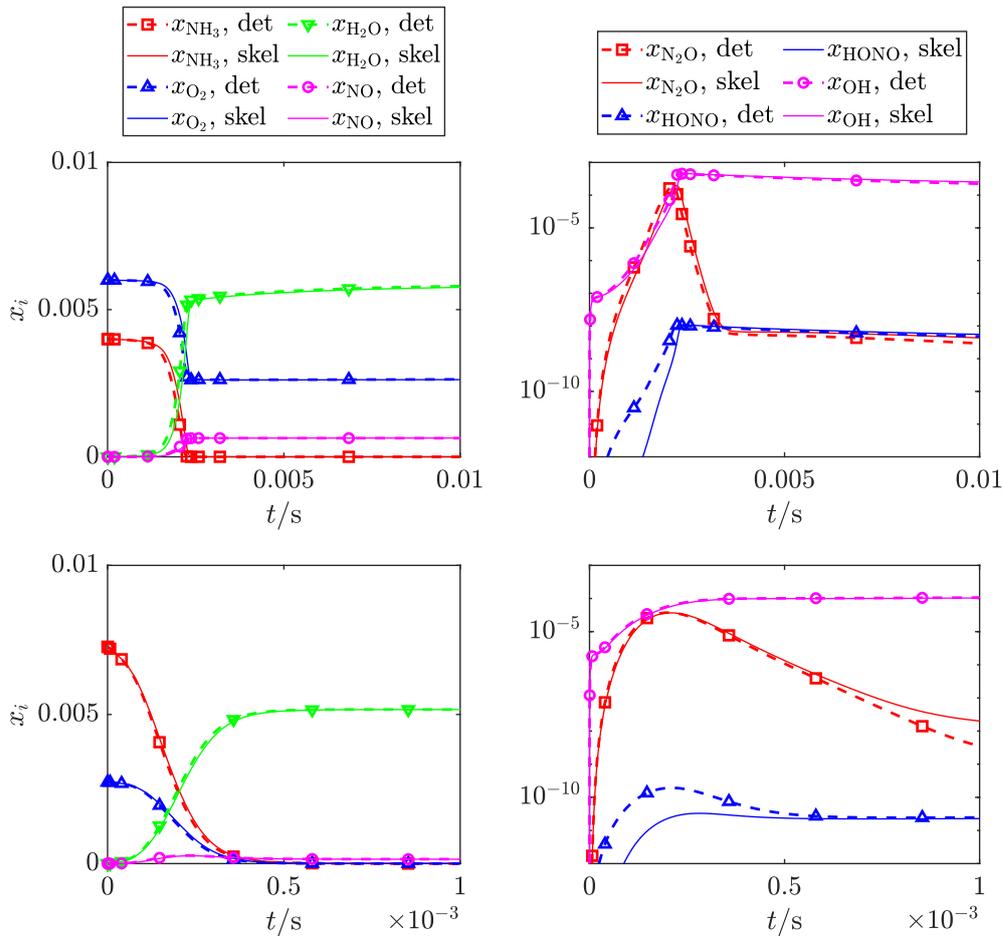


Abbildung 8.13.: Vergleich der Molenbrüche der Hauptspezies (links) sowie andere interessante Spezies bzw. Radikale (rechts, logarithmisch) zwischen detaillierten Mechanismus und Skelettmechanismus für die Anfangsbedingungen $T = 1800 \text{ K}$, $\phi_q = 0.5$ (oben) [23] und $T = 2400 \text{ K}$, $\phi_q = 2$ (unten).

In Abbildung 8.13 sind die Ergebnisse für die Hauptspezies und einige Radikale dargestellt. Die Unterschiede sind relativ gering und erscheinen

bei den Radikalen für sehr kleine Werte aufgrund der logarithmischen Skala größer. Eine erneute Optimierung durch wiederholte Anwendung des gesamten Schemas wird nicht durchgeführt, da eine weitere Verkleinerung des Skelettmechanismus nur mit Vergrößerung des Fehlers möglich ist. Der Skelettmechanismus mit 62 Reaktionen statt der ursprünglichen 203 Reaktionen ist ebenfalls in Tabelle 8.7 aufgelistet. Die Zahl der notwendigen Spezies ist unverändert bei 30. Die Reaktionen 19, 25–27 und 29–34 wurden nur mit der globalen Analyse, die Reaktionen 28 und 35–42 nur mit der lokalen Analyse ermittelt.

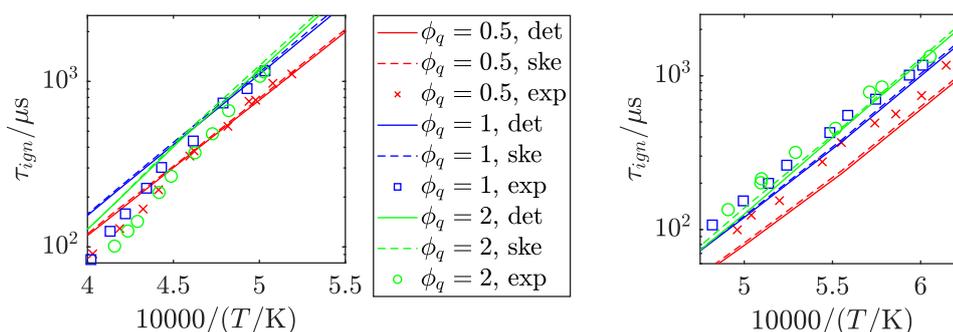


Abbildung 8.14.: Vergleich der Zündverzugszeiten des Skelettmechanismus, des Gesamtmechanismus und von Experimenten [62] für verschiedene Äquivalenzverhältnisse bei 1.4 bar (links) und 11 bar (rechts) [23].

Obwohl die Analyse im Bereich der Ammoniakzündung nur für 1.4 bar durchgeführt wurde, ist der Skelettmechanismus auch für höhere Drücke mit ähnlichem Fehler anwendbar. Zur Berechnung der druckabhängigen Reaktionsraten muss bei einigen Reaktionen eine lineare Interpolation auf Basis des Logarithmus des Druckes durchgeführt werden. Die entsprechenden Reaktionen haben in Tabelle 8.7 zusätzliche Einträge für höhere Drücke, während der erste Eintrag für 1 bar gilt. In Abbildung 8.14 sind die Zündverzugszeiten für 1.4 bar und 11 bar mit dem Gesamtmechanismus und mit dem Skelettmechanismus dargestellt. Für die Berechnung der Zündverzugszeit bewegt sich der Fehler mit dem Skelettmechanismus auf einem Niveau deutlich unter der Abweichung des detaillierten Mechanismus von den experimentellen Ergebnissen, wie sie in Abbildung 8.3 zu sehen sind.

Durch die verwendete Analysemethode zur Erkennung der wichtigen schnellen Reaktionen auf Basis der GQL-Zerlegungen ist es bei einer ausreichend kleinen Fehlerschwelle unwahrscheinlich, dass wichtigen schnellen Reaktionen für den jeweils getesteten Anfangszustand nicht erkannt werden. Größere Abweichungen der Ergebnisse mit den Skelettmechanismen von den detail-

lierten Ergebnissen liegen daher vermutlich an der Entropieanalyse. Eine weitere Verringerung des minimalen Δs für einzelne Reaktionen ist nicht sinnvoll, da der Wert mit 0.1 % bereits sehr niedrig ist und selbst bei einer Verringerung um eine Größenordnung nur wenige Reaktionen dazukommen, die das Ergebnis nicht verbessern.

Zusammen mit der starken Abhängigkeit der Qualität der Ergebnisse von den Anfangsbedingungen zeigt sich hier, dass die aktuell verwendete entropiebasierte Erkennung der wichtigen langsamen Reaktionen in einigen Fällen unzureichend ist und Verbesserungspotential besteht. Trotzdem können mit den entwickelten Methoden bei Auswahl geeigneter Anfangsbedingungen die wichtigsten schnellen und langsamen Reaktionen identifiziert und daraus jeweils Skelettmechanismen erzeugt werden. Deren Anwendung in einem begrenzten Parameterbereich führt nur zu geringen Abweichungen vom Gesamtmechanismus. Eine Extrapolation des Mechanismus für die Ammoniakzündung in den Bereich der Stickoxidreduktion oder andersherum ist dagegen nicht möglich. Dies ist auch in Tabelle 8.7 ersichtlich, da sich beide Skelettmechanismen nur um 12 Reaktionen überschneiden.

Nr.	Reaktion	A_k (m,s,mol)	β_k	$E_{a,k}$ (cal mol ⁻¹)
Stickoxidreduktion				
1	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{NH}_2$	$4 \cdot 10^{12}$	0	11916
2	$\text{H}_2\text{NN} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_2 + \text{NO}_2$	$1.5 \cdot 10^{12}$	0	5961
3	$\text{NH}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow$ $\text{H}_2\text{NO} + \text{NO}$	$8.6 \cdot 10^{11}$	0.11	-1186
4	$\text{NH}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$2.2 \cdot 10^{11}$	0.11	-1186
5	$\text{NO} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{OH}$	$2.11 \cdot 10^{12}$	0	-480
6	$\text{HNO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons$ $\text{HONO} + \text{NO}$	$4.42 \cdot 10^{04}$	2.64	4041.6
7	$\text{HNO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{NO}$	$6.03 \cdot 10^{11}$	0	1990
8	$\text{HONO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.7 \cdot 10^{12}$	0	-520
9	$\text{HONO} + \text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{NO}_2$	$3.17 \cdot 10^2$	2.83	-3570
10	$\text{H}_2\text{NO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons$ $\text{HONO} + \text{HNO}$	$6 \cdot 10^{11}$	0	2000
11	$\text{NO}_3 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{O}_2$	$2.5 \cdot 10^6$	0	12120
12	$\text{H} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{NO}$	$8.85 \cdot 10^{13}$	0	0
13	$\text{NO}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{O}_2$	$3.92 \cdot 10^{12}$	0	-238
14	$\text{NO}_2 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_2 + \text{O}_2$	$1.9 \cdot 10^1$	3.26	4983
15	$\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow$ $\text{NO} + \text{NO} + \text{O}_2$	$1.63 \cdot 10^{12}$	0	26030
16	$\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_3 + \text{NO}$	$1 \cdot 10^{13}$	0	25800

Stickoxidreduktion und Ammoniakzündung				
17	$\text{NH} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{H}$	$5.328 \cdot 10^{12}$	0.026	-2893.9
18	$\text{N} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{O} + \text{N}_2$	$4.28 \cdot 10^{13}$	0	1570
19	$\text{H}_2\text{NO} \rightleftharpoons \text{HNOH}$	$1.3 \cdot 10^{27}$	-4.99	43982.2
	10 bar	$2.6 \cdot 10^{28}$	-5.06	44767.1
20	$\text{NH}_3 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2$	$1.559 \cdot 10^5$	2.372	118.9
21	$\text{NH}_2 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2.6 \cdot 10^{19}$	-2.369	870
22	$\text{NNH} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{H}$	$1 \cdot 10^9$	0	0
23	$\text{OH} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{HONO}$	$3.09 \cdot 10^{23}$	-4.17	1621
	10 bar	$6.35 \cdot 10^{23}$	-3.97	2222
	100 bar	$7.29 \cdot 10^{22}$	-3.41	2660
24	$\text{HNO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{HO}_2$	$2 \cdot 10^{13}$	0	14896
25	$\text{NH}_2 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{NNH} + \text{OH}$	$4.3 \cdot 10^{10}$	0.294	-866
26	$\text{OH} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{HNO}_2$	$1.43 \cdot 10^{18}$	-3.03	3899
	10 bar	$2.04 \cdot 10^{17}$	-2.49	5125
	100 bar	$1.95 \cdot 10^{15}$	-1.64	6099
27	$\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightleftharpoons$ $\text{HONO}_2 + \text{M}$	$3 \cdot 10^{13}$	0	0
	Niedrigdruck-Limit	$2.938 \cdot 10^{25}$	-3	0
	Troe-Parameter	$0.4 \cdot 10^{-30}, 10^{30}, 10^{30}$		
28	$\text{NO} + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{M}$	$1.3 \cdot 10^{15}$	-0.75	0
	Niedrigdruck-Limit	$4.72 \cdot 10^{24}$	-2.87	1550
	Troe-Parameter	$0.75, 10^3, 10^5, 10^{30}$		
	Stoßeffizienz:	$\text{N}_2: 1.7 \text{ O}_2: 1.5 \text{ H}_2\text{O}: 10$		
Ammoniakzündung				
29	$\text{NH}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{NH} + \text{OH}$	$3.3 \cdot 10^8$	1.5	5076.8
30	$\text{NH}_2 + \text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_4$	$5.6 \cdot 10^{48}$	-11.3	11882.3
	10 bar	$3.2 \cdot 10^{49}$	-11.18	13988.5
31	$\text{NH}_2\text{OH} + \text{M} \rightleftharpoons$ $\text{NH}_2 + \text{OH} + \text{M}$	$1.4 \cdot 10^{20}$	-1.310	64080
	Niedrigdruck-Limit	$5.4 \cdot 10^{37}$	-5.96	66783
	Troe-Parameter	$0.35 \cdot 10^{-30}, 10^{30}, 10^{30}$		
32	$\text{HNO} + \text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{NH}_3$	$3.67 \cdot 10^7$	1.63	-1250
33	$\text{NH} + \text{OH} \rightarrow \text{HNO} + \text{H}$	$2 \cdot 10^{13}$	0	0
34	$\text{N}_2\text{H}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}$	$3.6 \cdot 10^{47}$	-10.38	68973.8
	10 bar	$1.8 \cdot 10^{45}$	-9.390	70105.8
35	$\text{H}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{H} + \text{H} + \text{M}$	$4.577 \cdot 10^{19}$	-1.4	104400
	Stoßeffizienz:	$\text{H}_2: 2.5 \text{ H}_2\text{O}: 12 \text{ He}: 0.83$		
36	$\text{O}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{O} + \text{OH}$	$1.14 \cdot 10^{14}$	0	15286
37	$\text{O} + \text{H} + \text{M} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{M}$	$4.714 \cdot 10^{18}$	-1	0
38	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$7 \cdot 10^{12}$	0	-1092.9
39	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$4.5 \cdot 10^{14}$	0	10929

8.1. ENTKOPPELTE REDUKTION DER CHEMISCHEN KINETIK

40	$\text{NH} + \text{NH} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H} + \text{H}$	$5.634 \cdot 10^{13}$	-0.036	-160.9
41	$\text{NH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HNO} + \text{O}$	$4.05 \cdot 10^{11}$	0.09	10670
42	$\text{NH} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{OH}$	$3.635 \cdot 10^{10}$	0.361	-2844.3
43	$\text{H}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{H} + \text{OH}$	$5.08 \cdot 10^4$	2.67	6292
44	$\text{H}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$4.38 \cdot 10^{13}$	0	6990
45	$\text{H}_2 + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	$3.5 \cdot 10^{22}$	-2	0
	Stoßeffizienz:	$\text{H}_2: 0.73 \text{ H}_2\text{O}: 3.65 \text{ Ar}: 0.38$		
46	$\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{OH}$	$6.7 \cdot 10^7$	1.7	14987
	Stoßeffizienz:	$\text{H}_2: 2.5 \text{ H}_2\text{O}: 12 \text{ Ar}: 0.75 \text{ He}: 0.75$		
47	$\text{HO}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{OH}$	$7.079 \cdot 10^{13}$	0	295
48	$\text{O} + \text{OH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{M}$	$1 \cdot 10^{16}$	0	0
49	$\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_2 + \text{H}$	$3.497 \cdot 10^{30}$	-5.224	111163.3
	10 bar	$1.975 \cdot 10^{31}$	-5.155	111887.8
	100 bar	$2.689 \cdot 10^{31}$	-4.92	112778.7
50	$\text{NH}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{NH} + \text{H}_2$	$4 \cdot 10^{13}$	0	3650
51	$\text{NH}_3 + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{NH}_2$	$1.96 \cdot 10^4$	2.85	8520.2
52	$\text{NH}_3 + \text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_2 + \text{OH}$	$4.43 \cdot 10^2$	3.18	6739.9
53	$\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_2 + \text{HO}_2$	$1.415 \cdot 10^{10}$	1.285	55224
54	$\text{NH}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{HNO} + \text{H}$	$1.5 \cdot 10^{15}$	-0.547	836.7
55	$\text{NH}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{HNO} + \text{H}$	$7.73 \cdot 10^{13}$	-0.277	646.4
56	$\text{NH}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{NH} + \text{OH}$	$7 \cdot 10^{12}$	0	0
57	$\text{NH}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NH} + \text{H}_2\text{O}$	$9.6 \cdot 10^6$	1.97	670
58	$\text{NH}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{NO} + \text{O}$	$2.6 \cdot 10^{11}$	0.487	29050
59	$\text{NH}_2 + \text{NH} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}$	$1.5 \cdot 10^{15}$	-0.5	0
60	$\text{NH}_2 + \text{NH} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{N}$	$9.6 \cdot 10^3$	2.46	107
61	$\text{NH} + \text{NH} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2$	$6.26 \cdot 10^{12}$	-0.036	-160.9
62	$\text{NH}_2 + \text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{NH}$	5.64	3.53	550.0
63	$\text{NH} + \text{H} \rightarrow \text{N} + \text{H}_2$	$3.01 \cdot 10^{13}$	0	0
64	$\text{NH} + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{H}$	$3 \cdot 10^{13}$	0	0
65	$\text{NH} + \text{OH} \rightarrow \text{N} + \text{H}_2\text{O}$	$2 \cdot 10^9$	1.2	0
66	$\text{NH} + \text{N} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}$	$6.41 \cdot 10^{11}$	0.51	20
67	$\text{N} + \text{OH} \rightarrow \text{NO} + \text{H}$	$2.83 \cdot 10^{13}$	0	0
68	$\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$9.027 \cdot 10^9$	1	6500
69	$\text{N}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{NNH} + \text{H}$	$1.8 \cdot 10^{40}$	-8.41	73353
	10 bar	$3.1 \cdot 10^{41}$	-8.420	76004.2
70	$\text{N}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{NNH} + \text{H}$	$2.6 \cdot 10^{40}$	-8.53	72886.2
	10 bar	$1.3 \cdot 10^{44}$	-9.220	77036.9
71	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{NNH} + \text{H}_2$	$4.121 \cdot 10^9$	1.289	-224.1
72	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons$ $\text{NNH} + \text{H}_2\text{O}$	$5.923 \cdot 10^1$	3.4	-1363.7
73	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{NH}_2 \rightleftharpoons$ $\text{NNH} + \text{NH}_3$	$8.8 \cdot 10^{-2}$	4.05	-1610

74	$\text{HNO} \rightleftharpoons \text{H} + \text{NO}$	$1.826 \cdot 10^{20}$	-3.008	47880
	10 bar	$1.276 \cdot 10^{21}$	-2.959	48100
	100 bar	$5.645 \cdot 10^{21}$	-2.855	48459
75	$\text{HNO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2$	$9.68 \cdot 10^{11}$	0.62	360
76	$\text{NO}_2 + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons$			
	$\text{NO}_3 + \text{M}$	$3.5 \cdot 10^{12}$	0.24	0
	Niedrigdruck-Limit	$2.5 \cdot 10^{20}$	-1.5	0
	Troe-Parameter	$0.71, 10^{-30}, 1700, 10^{30}$		
77	$\text{N}_2\text{O} + \text{M} \rightleftharpoons$			
	$\text{N}_2 + \text{O} + \text{M}$	$9.9 \cdot 10^{10}$	0	57901
	Niedrigdruck-Limit	$6.02 \cdot 10^{14}$	0	57444
	Stoßeffizienz:	$\text{N}_2: 1.7 \text{ O}_2: 1.4 \text{ H}_2\text{O}: 12$		
78	$\text{N}_2\text{O} + \text{H} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{OH}$	$5 \cdot 10^{14}$	0	18100

Tabelle 8.7.: Skelettmechanismen für Stickoxidreduktion und Ammoniakzündung. Druckabhängige Reaktionen nutzen entweder die Lindemann-Formulierung (Niedrigdruck-Limit), Troe-Formulierung (Troe-Parameter) oder eine lineare Interpolation auf Basis des Logarithmus des Druckes (Werte für 1 bar, 10 bar sowie falls vorhanden 100 bar) [23].

8.2. Gekoppelte Reduktion von Transport und chemischer Kinetik

Wie in Unterabschnitt 6.3.4 gezeigt, sind die chemische Reaktionen in der Gasphase im Nahbereich um einen verdunstenden HWL-Tropfen oder Wandfilm bei der Modellierung der Harnstoffzersetzung als Verdunstung mit Zersetzung stark mit den Transportprozessen gekoppelt. Zur Reduktion solcher Prozesse ist die REDIM-Methode (siehe Abschnitt 5.3) gut geeignet, insbesondere da sich der Prozess relativ einfach mit einer geringen Dimension parametrisieren lässt. Zu Beginn muss anhand von detaillierten Rechnungen eine Anfangslösung gefunden und parametrisiert werden, auf deren Basis dann die REDIM Gleichung zusammen mit passenden Randbedingungen und einer Gradientenabschätzung gelöst wird. Das Vorgehen ist für sowohl für Tropfen als auch Wandfilm nahezu identisch.

Für feste Randbedingungen sind dabei zwei Parametrisierungsvariablen notwendig, sodass eine 2D-REDIM entwickelt wird [93]. Aufgrund der unterschiedlichen Zeitskalen der Verdunstung eines Wandfilmes und der Anpassung an äußere Temperaturänderungen kann die REDIM für den Wandfilm um eine Dimension erhöht werden, sodass eine 3D-REDIM für Wandfilme bei variablen Umgebungstemperaturen erzeugt werden kann. Die Zusammen-

setzung der Umgebung ist 10 mol% H₂O, 10 mol% CO₂, 10 mol% O₂ mit dem Rest N₂. Reaktionen zwischen Stickoxiden und Ammoniak werden nicht berücksichtigt, da diese in den Zeitskalen des Transports nicht relevant sind. Weiterhin werden nur die möglichen Zustände gegen Ende der zweiten Erwärmungsphase und während der Phase der Harnstoffzersetzung (Phase III und IV) berücksichtigt. Vor dieser Phase treten keine chemischen Prozesse auf und für die Beschreibung des Transports von Wasser ist kein reduziertes Modell nötig. Die resultierenden REDIMs werden dann für den Tropfen und Wandfilm angewendet und mit detaillierten Resultaten verglichen.

8.2.1. Erstellung 2D-REDIM

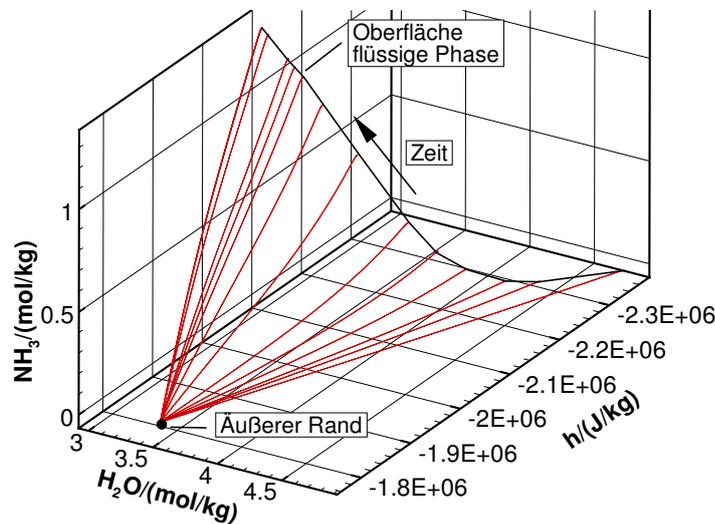


Abbildung 8.15.: Detaillierte Lösungen im Zustandsraum für einen verdunstenden Wandfilm ab Ende der zweiten Erwärmungsphase bei $T_{\infty} = 673$ K.

Zur Erzeugung einer REDIM sind eine Anfangsmannigfaltigkeit, eine Gradientenabschätzung sowie Randbedingungen notwendig. Für die Erstellung einer Anfangsmannigfaltigkeit werden die Profile der detaillierten Ergebnisse der Gasphase des relevante Teil des Prozesses, also von Beginn der Phase der Harnstoffzersetzung bis zu deren Ende, im Zustandsraum betrachtet. Als erstes werden sinnvolle Parametrisierungsvariablen zur Erstellung einer Parametrisierungsmatrix für Gleichung 5.40 gesucht, mit der sich diese Profile eindeutig und mit möglichst geringer Dimension im Zustandsraum darstellen lassen.

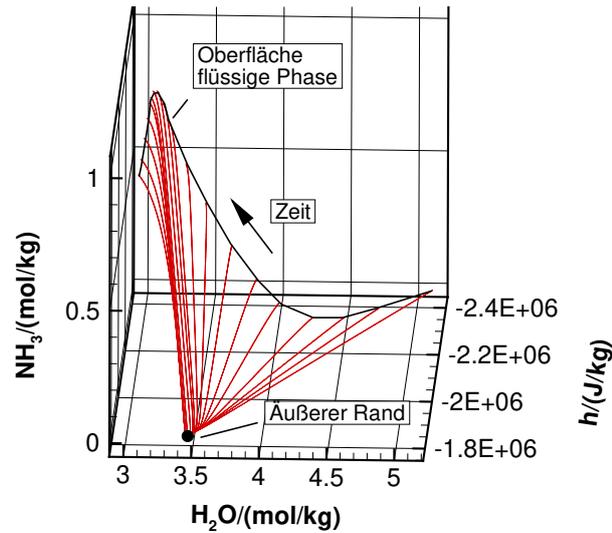


Abbildung 8.16.: Detaillierte Lösungen im Zustandsraum für einen verdunstenden Tropfen ab Ende der zweiten Erwärmungsphase bei $T_\infty = 673$ K.

In Abbildung 8.15 sind diese zeitlichen Profile für einen Wandfilm bei 673 K ab Ende der zweiten Erwärmungsphase dargestellt. Die Anfangs- und Endpunkte der einzelnen Profile sind dabei der äußere Rand und die Bedingungen direkt an der Filmoberfläche. Es ist direkt erkennbar, dass die Profile eine Fläche im Zustandsraum bilden und somit eine zweidimensionale Mannigfaltigkeit zur Beschreibung dieser Prozesse ausreichend sein sollte. Wie bereits in Kapitel 6 gezeigt nimmt die Filmzersetzung nach der Übergangsphase einen quasi-stationären Zustand an, d.h. die Zustände in der Gasphase ändern sich ab diesem Zeitpunkt nicht mehr. Dies entspricht letzten Profil am linken oberen Rand. Die Profile für einen Tropfen sind in der gleichen Darstellungsweise in Abbildung 8.16 zu sehen. Es ist erkennbar, dass sich Zustände in der Gasphase um einen Tropfen auch nach Erreichen der Phase der Harnstoffzersetzung noch ändern. Diese Änderungen sind allerdings in dieser Projektion des Zustandsraumes sehr klein. Für eine gute Interpolation auf ein Anfangsgitter sollte dieser Bereich besser aufgelöst werden, wofür entsprechende Parametrisierungsvariablen nötig sind. Als sinnvoll haben sich die Variablen

$$\begin{aligned}\Gamma_1 &= h \\ \Gamma_2 &= \frac{w_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} - 0.5 \frac{w_{\text{harn}}}{M_{\text{harn}}}\end{aligned}\quad (8.1)$$

herausgestellt. Die Enthalpie repräsentiert dabei den Wärmetransport zur Oberfläche der flüssigen Phase und damit indirekt auch den Transport der

Spezies. Der Fortschritt des Prozesses, der sich vor allem in der Änderung der Tropfen- und Gaszusammensetzung äußert, wird gut durch die gegebene Linearkombination der spezifischen Massenbrüche wiedergegeben. Diese Variablen werden der Einfachheit halber sowohl für den Wandfilm als auch den Tropfen angewendet.

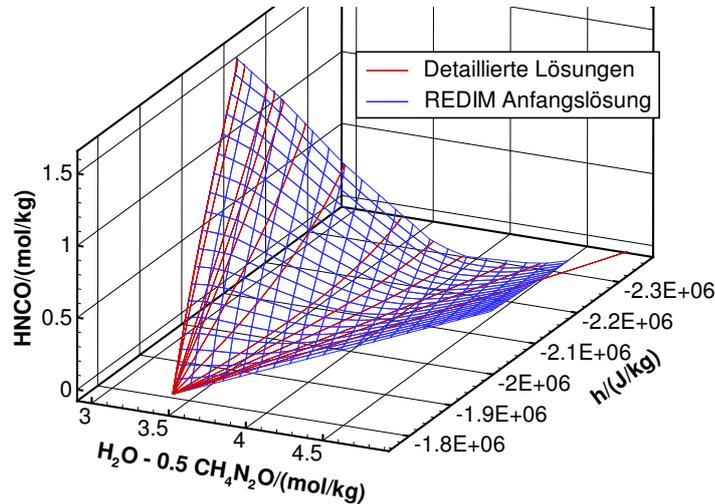


Abbildung 8.17.: Detaillierte Lösungen und REDIM Anfangsgitter im Zustandsraum für Wandfilm bei $T_\infty = 673$ K.

Abbildung 8.17 zeigt die Profile zusammen mit dem resultierenden Anfangsgitter bestehend aus 20×20 Punkten für einen Wandfilm in einer Projektion des Zustandsraumes mit den Parametrisierungsvariablen. Der Abstand der Gitterpunkte wurde ungefähr konstant bezüglich der Parametrisierungsvariablen gehalten. Für den Tropfen muss dagegen die Phase der Harnstoffzerersetzung deutlich präziser abgebildet werden, weswegen die Gitterpunkteverteilung in diesem Bereich deutlich verfeinert wurde und das Gesamtgitter 110×30 Punkte hat. Das resultierende Gitter mit den ursprünglichen Profilen ist in Abbildung 8.18 dargestellt. Zusätzlich werden in diesem Schritt auch die lokalen Gradienten für die Gradientenabschätzung ermittelt. Diese können mit den für jeden Punkte eines detaillierten Profils vorhandenen Ortskoordinaten direkt berechnet und ebenfalls auf das Gitter interpoliert werden. Dieses Verfahren zur Erstellung der Anfangslösung und Gradientenabschätzung kann für jede Randbedingung der detaillierten Rechnungen wiederholt werden.

Die Randbedingungen für das Lösen der REDIM sind ebenfalls in Abbildung 8.18 für einen Tropfen dargestellt. Auf den linken Rand wird die

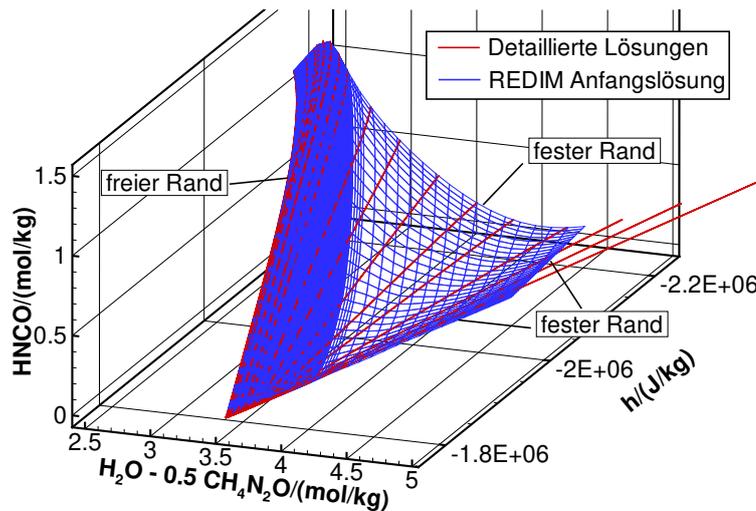


Abbildung 8.18.: Detaillierte Lösungen und REDIM Anfangsgitter im Zustandsraum mit Randbedingungen für einen Tropfen bei $T_\infty = 673$ K.

Bedingung 5.39 für einen freien Rand angewendet. Dies ist notwendig, da hier selbst bei kleinsten Störungen die Lösungsprofile den Rand überschreiten können und somit die REDIM die mögliche Systemdynamik nur unzureichend abdeckt. Alle anderen Ränder werden als feste Ränder (Gleichung 5.38) angewendet, da diese entweder physikalischen Rändern entsprechen oder die REDIM bereits die gesamte Systemdynamik in diesem Bereich abdeckt.

Als nächstes wird REDIM-Entwicklungsgleichung 4.69 auf die Anfangsmannigfaltigkeiten angewendet und integriert. In diesem Fall bildet die REDIM allerdings die schnellsten chemischen Prozesse ab, da diese mit dem Transport gekoppelt sind und alle anderen chemischen Prozesse, wie die Reaktionen zwischen Stickoxiden und Ammoniak, erheblich langsamer sind. Diese langsamen Reaktionen haben, wie bereits in Kapitel 6 festgestellt, keinen signifikanten Einfluss auf die Lösung. Die aus den detaillierten Profilen generierte Anfangslösung sollte also bereits nahezu der konvergierten invarianten Mannigfaltigkeit entsprechen. Es ist somit auch nicht notwendig die Gleichung bis $t \rightarrow \infty$ zu integrieren, sondern nur bis ungefähr eine Größenordnung oberhalb der größten relevanten Zeitskala. Die größten Abweichungen von der Invarianzbedingung sind hier eher Interpolationsfehler auf das Anfangsgitter sowie die notwendige Expansion am freien Rand der REDIM. Diese werden aber ebenso durch Anwendung der REDIM-Gleichung korrigiert. Abbildung 8.19 zeigt beispielhaft das Anfangsgitter sowie die fertige REDIM für einen Tropfen

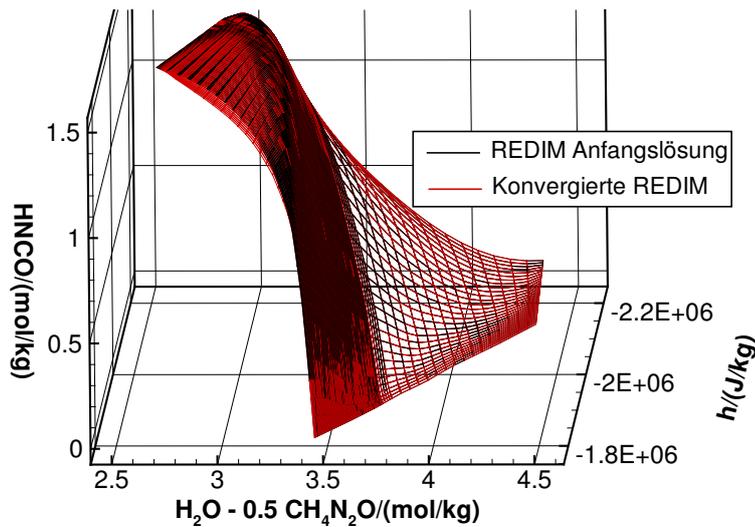


Abbildung 8.19.: REDIM Anfangsgitter und konvergierte REDIM im Zustandsraum für einen Tropfen bei $T_{\infty} = 673$ K.

bei 673 K. Signifikante Unterschiede beschränken sich wie zu erwarten auf den Bereich um den freien Rand.

8.2.2. Hierarchische Dimensionserhöhung

Die bis jetzt erzeugten 2D-REDIMs sind nur für eine spezifische Kombination von Randbedingungen anwendbar. Da im Falle des Wandfilm die Phase der Harnstoffzerersetzung sehr lang ist und zudem in einem quasi-stationären Zustand abläuft, bietet sich hier eine Erweiterung für variable Randbedingungen an. Die dafür nötige Annahme ist, dass sich sowohl Temperatur als auch Quellterm der flüssigen Phase sowie Gradienten und Zusammensetzung der Gasphase bei Änderung der Umgebungstemperatur sehr schnell der neuen Temperatur anpassen. Tatsächlich ist diese Annahme bei Änderungen der Temperatur über 50 K/s nicht mehr erfüllt (siehe Unterabschnitt 6.3.4). Bei langsameren Änderungen kann aber angenommen werden, dass die möglichen Zustände direkt eine Funktion der Umgebungstemperatur sind. Ändert sich also die Umgebungstemperatur so findet der Prozess auf einer anderen zweidimensionalen Fläche im Zustandsraum statt. Diese Flächen sind zwar abhängig von der Temperatur, haben aber im Zustandsraum grundsätzlich eine ähnliche Form und sind für verschiedene Temperaturen in Abbildung 8.20 dargestellt. Sie entsprechen den Anfangsmannigfaltigkeiten der 2D-REDIMs für unterschiedliche Umgebungstemperaturen. Es ist ersichtlich, dass bei aus-

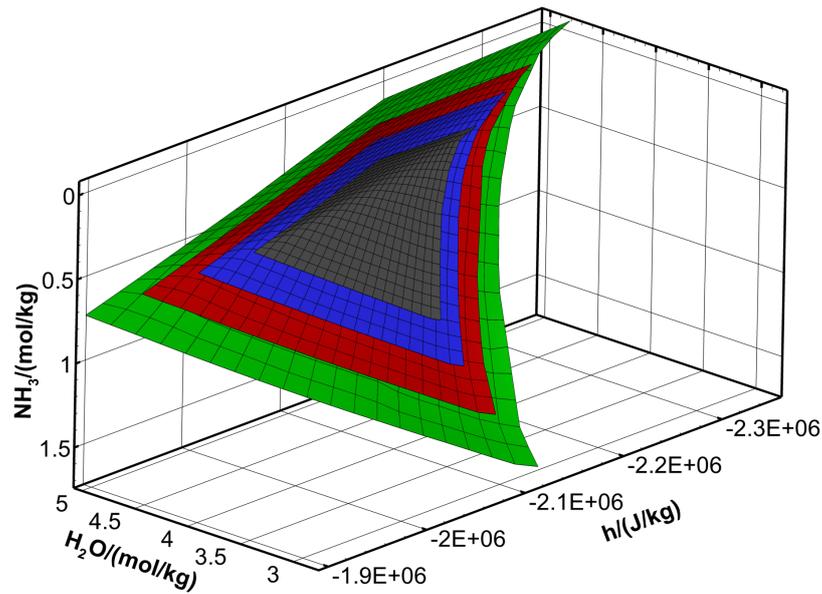


Abbildung 8.20.: 2D-REDIM Anfangsgitter für 573 K (grün), 623 K (rot), 673 K (blau) und 723 K (grau) Umgebungstemperatur.

reichend geringen Abstand zwischen den Flächen die jeweiligen Zustände für eine andere Umgebungstemperatur mit hinreichender Genauigkeit interpoliert werden können.

Die Grundidee ist nun diese Anfangslösungen in ein Gitter zu kombinieren, wobei die Parametrisierungsvariablen dann

$$\begin{aligned}\Gamma_1 &= h \\ \Gamma_2 &= \frac{w_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} - 0.5 \frac{w_{\text{harn}}}{M_{\text{harn}}} \\ \Gamma_3 &= T_\infty\end{aligned}\tag{8.2}$$

lauten. Die Gradientenabschätzung wird weiterhin nur auf den jeweiligen 2D-Anfangsmannigfaltigkeiten berechnet und die Gradienten sind somit tangential zu diesen Anfangsmannigfaltigkeiten [97]. Die Gradienten in die Richtung der dritten Parametrisierungscoordinate haben also den Wert Null. Dies ist kein Problem, da aufgrund der getroffenen Annahmen die Trajektorien in guter Näherung parallel zu den durch die ersten beiden Parametrisierungscoordinate aufgespannten Ebenen sind und daher Gradienten in die dritte Richtung nicht relevant sind. Das weitere Vorgehen zu Erzeugung der 3D-REDIM ist identisch zur zweidimensionalen Anwendung.

Hierbei ist wichtig hervorzuheben, dass die Parametrisierungskordinaten der 3D-REDIM nicht von der Umgebungstemperatur bzw. den Parametrisierungsvariablen abhängen. Die REDIM ist also nur über ihre Zustandsbereiche definiert und enthält keine Informationen über die Umgebungstemperatur. Sie ist somit auch für deutlich schnellere Temperaturänderungen nutzbar. Bei Anwendung der REDIM für eine reduzierte Rechnung werden allerdings die Parametrisierungsvariablen für die Projektion der detaillierten Anfangslösung auf die Mannigfaltigkeit benötigt. Bei zeitabhängigen Randbedingungen, wie sie an der Oberfläche der flüssigen Phase auftreten, ist ebenfalls für jeden Zeitschritt eine Projektion der detaillierten Randbedingungen notwendig. Beides ist praktisch nur mit der Umgebungstemperatur möglich und als Konsequenz müssen reduzierte Rechnung die oben getroffene Annahme zur Temperaturänderung erfüllen.

8.2.3. Anwendung und Validierung der REDIMs

Die REDIMs werden als nächstes wie in Unterabschnitt 5.3.3 beschrieben angewendet und Rechnungen mit den reduzierten Variablen und Erhaltungsgleichungen durchgeführt. Da für den Tropfen nur 2D-REDIMs für feste Randbedingungen erzeugt wurden, sind diese auch nur dafür anwendbar und jede REDIM muss einzeln validiert werden. Für Wandfilme steht dagegen eine 3D-REDIM zur Verfügung, die im gesamten Temperaturbereich eingesetzt werden kann. Dies ermöglicht auch die Berücksichtigung zeitlich variabler Umgebungstemperaturen. Die Randbedingungen sowohl für den inneren als auch den äußeren Rand der Gasphase für die reduzierten Rechnungen sind als tabellierte Zustandswerte der detaillierten Vergleichsrechnungen gegeben. Sie werden für jeden Zeitschritt einer reduzierten Rechnung linear interpoliert und dann auf die reduzierte Mannigfaltigkeit projiziert. Für die Ausgabe der Ergebnisse können die den reduzierten Variablen entsprechenden detaillierten Werte aus der REDIM ausgelesen werden.

Die reduzierten Rechnungen für Tropfen und Wandfilme zeigen gute Übereinstimmungen mit den detaillierten Ergebnissen. Die Massenbrüche von Ammoniak w_{NH_3} sind in Abbildung 8.21 jeweils für eine repräsentative Umgebungstemperatur dargestellt, wobei die flüssige Oberfläche hier der Ortskoordinate $x = 0$ m entspricht. Die oberen Diagramme zeigen w_{NH_3} über dem Ort für verschiedene Zeitpunkte. In den mittleren Diagrammen ist w_{NH_3} über der Zeit für verschiedene Abstände von der flüssigen Phase zu sehen. Die unteren Diagramme zeigen den relativen Fehler ϵ_{red} der Massenbrüche von NH_3 , H_2O

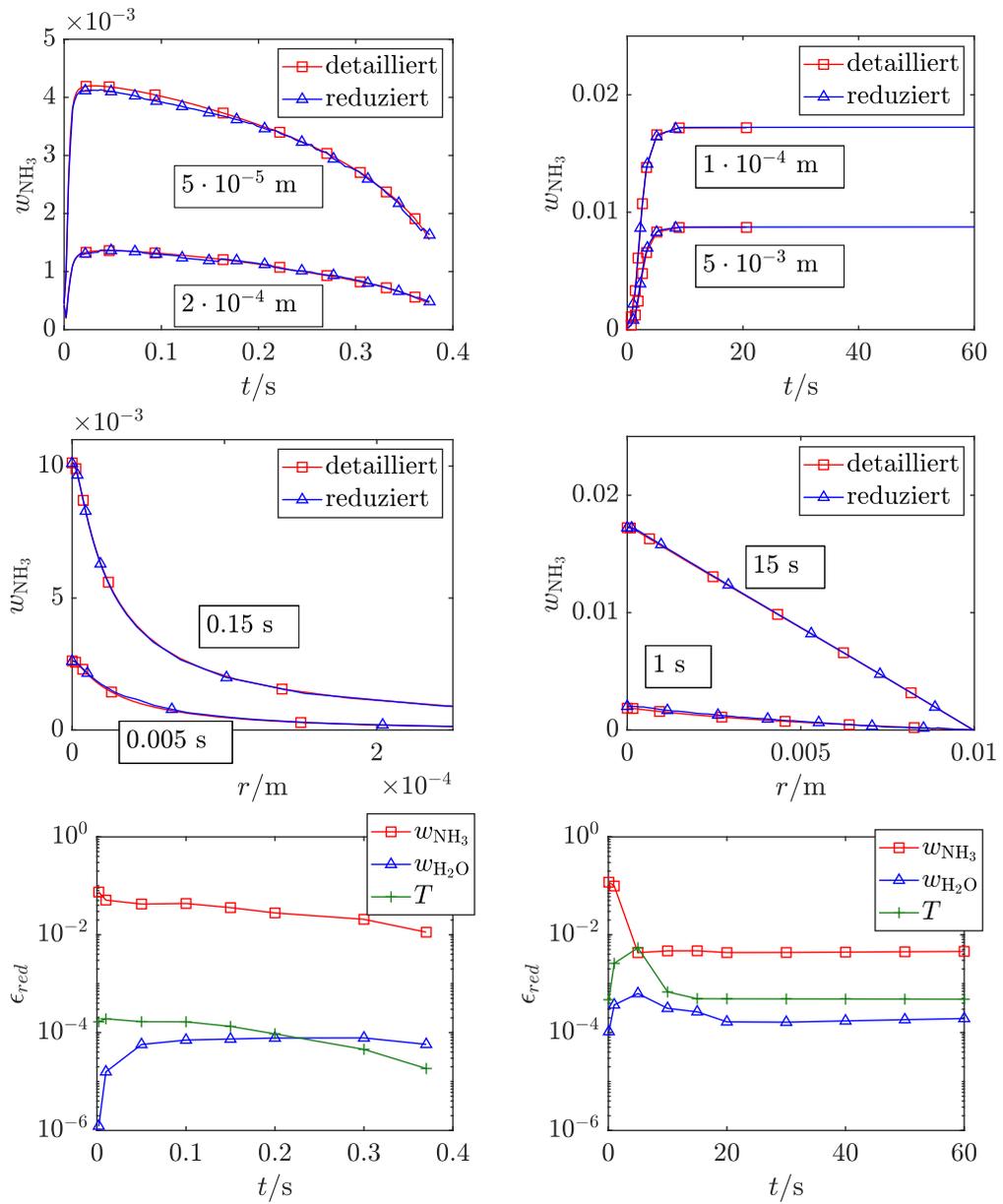


Abbildung 8.21.: Vergleich detaillierter und REDIM reduzierter Rechnungen eines Tropfens bei $T_\infty = 573$ K (links) und eines Wandfilms bei $T_\infty = 623$ K (rechts) für w_{NH_3} über der Zeit (oben) und über dem Ort (mittig) sowie der relative Fehler ϵ_{red} über der Zeit (unten). Die relevante Phase beginnt bei $t = 0$ s und $r = 0$ m bezeichnet die Oberfläche der flüssigen Phase.

und der Temperatur über der Zeit. Um diesen zu berechnen wird für jeden Zeitschritt der integrale Wert über der Ortskoordinate bestimmt

$$i = \int_{r=r_D}^{r_\infty} \Psi_i(r) dr \quad (8.3)$$

und damit die relative Abweichung

$$\epsilon_{red} = \frac{|i_{det} - i_{red}|}{i_{det}} \quad (8.4)$$

gebildet. Für einen Wandfilm ist zudem klar erkennbar, dass sich die Werte kurz nach Beginn der Phase der Harnstoffzersetzung nicht mehr ändern und der quasi-stationäre Zustand bis zur kompletten Verdunstung erreicht ist.

Zusätzlich können für Wandfilme auch reduzierte Rechnungen mit veränderlichen Umgebungstemperaturen durchgeführt werden. Ein Beispiel ist in Abbildung 8.22 zu finden. In diesem Fall wurde die Umgebungstemperatur von 663 K zu Beginn der Harnstoffzersetzung nach 25 s um 60 K innerhalb von 5 s verringert. Die reduzierten Ergebnisse passen ebenfalls gut zu den detaillierten Resultaten. Die 3D-REDIM ist also sowohl für feste als auch für veränderliche Umgebungstemperaturen gut geeignet.

Als letztes wird überprüft, ob sich die REDIMs auch für die Homogenisierungsphase (Phase V) nach vollständiger Verdunstung und Zersetzung des Tropfens oder Wandfilms eignet. Es werden hier nur die zeitlichen Verläufe von w_{NH_3} in Abbildung 8.23 verglichen, wobei $t = 0$ s dem Zeitpunkt der vollständigen Verdunstung des in Abbildung 8.21 gezeigten Tropfens und Wandfilms entspricht. Für Tropfen ist die REDIM in dieser Phasen mit nur geringer Abweichung anwendbar. Bei Wandfilmen divergieren die Ergebnisse nach einer gewissen Zeit und die Rechnung kann nicht fortgesetzt werden. Die Hauptursache liegt wahrscheinlich darin, dass bei Wandfilmen die Gradienten aufgrund des linearen Verlaufes zwischen äußeren und inneren Rand praktisch konstant sind und nur zu Beginn der relevanten Phase sowie abhängig von der Umgebungstemperatur variieren und insbesondere für die Temperatur immer deutlich über Null liegen. In der Homogenisierungsphase nähern sich diese Gradienten aber dem Wert Null an. Betrachtet man den Zustandsraum, so bewegen sich die Lösungen auf der REDIM kurz vor Abbruch der Rechnung zu Bereichen niedrigerer Umgebungstemperaturen entsprechend geringerer Gradienten. Für Tropfen existiert dieses Problem nicht, da durch die Geometrie die in die REDIM-Berechnung eingeflossenen lokalen Gradienten den gesamten Bereich von Null am äußeren Rand bis zum Maximalwert an der Tropfenoberfläche abdecken. Wenn Zeitskalen im Rahmen der gesamten Verdunstungsdauer eines Wandfilms betrachtet werden

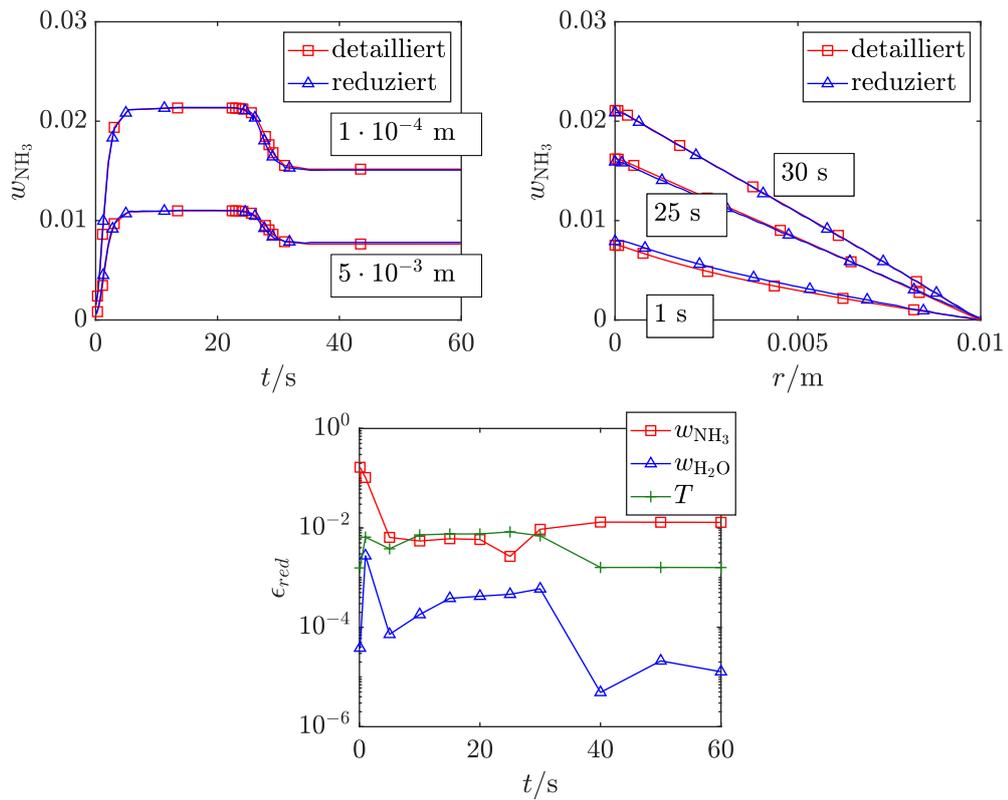


Abbildung 8.22.: Vergleich detaillierter und REDIM reduzierter Rechnungen eines Wandfilms bei veränderlichem T_∞ für w_{NH_3} über der Zeit (links) und über dem Ort (rechts) sowie der relative Fehler ϵ_{red} über der Zeit (unten). Die relevante Phase beginnt bei $t = 0 \text{ s}$, T_∞ sinkt zwischen 25 s und 30 s von 663 K auf 603 K und $r = 0 \text{ m}$ bezeichnet die Oberfläche der flüssigen Phase.

ist die Homogenisierungsphase allerdings sehr kurz und die Annahme einer sofortigen Homogenisierung stellt eine mögliche Alternative dar.

Insgesamt zeigt sich die REDIM-Methode als gut geeignet für die reduzierte Berechnung der gekoppelten Prozesse in der Gasphase nahe der Oberfläche eines sich zersetzenden HWL-Tropfens oder Wandfilms. Die Anzahl der nötigen Variablen kann dabei von ursprünglich 9 ($h, p, \text{H}_2\text{O}, \text{Harn.}, \text{NH}_3, \text{HNCO}, \text{CO}_2, \text{N}_2, \text{O}_2$) auf 2 bzw. 3 Variablen reduziert werden.

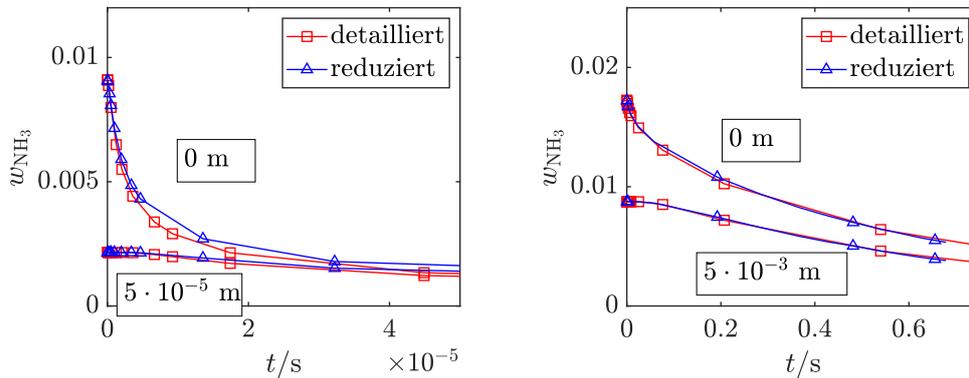


Abbildung 8.23.: Vergleich detaillierter und REDIM reduzierter Rechnungen der Homogenisierungsphase eines Tropfens (links) und eines Wandfilms (rechts) für w_{NH_3} über der Zeit. Die Rechnungen sind eine Fortsetzung der Rechnungen aus Abbildung 8.21, wobei die flüssige Phase bei $t = 0$ s komplett verdunstet ist.

8.3. Anwendungsmöglichkeiten und Modellgrenzen

Es gibt verschiedene Methoden zu Erzeugung von Skelettmechanismen [54, 76, 87], wobei diese häufig in der Mechanismuserwicklung zum Einsatz kommen, da viele Validierungsexperimente unter näherungsweise homogenen Bedingungen (idealer Reaktor) durchgeführt werden. Das hier entwickelte Verfahren liefert als Ergebnis ebenfalls Skelettmechanismen und hat daher den gleichen weiten Einsatzbereich. Es wurde in dieser Arbeit für zwei verschiedene Anwendungsbereiche, Ammoniakzündung und Reaktionen zwischen Stickoxiden und Ammoniak bei Abgastemperaturen, benutzt. Der Hauptvorteil gegenüber tabellierten Mannigfaltigkeiten ist, dass die Skelettmechanismen direkt anstelle des detaillierten Mechanismus für Simulationen dieser Prozesse im entsprechenden Parameterbereich eingesetzt werden können. Ein spezifischer Vorteil des in dieser Arbeit verwendeten Verfahrens ist die automatische Durchführung des gesamten Analyse- und Reduktionsverfahrens mit nur sehr wenig Nutzereingaben, die kein tiefes Verständnis des Verfahrens voraussetzen. Es muss aber in Zukunft noch ermittelt werden, ob die Entropie auch in anderen Anwendungsbereichen ein ausreichendes Kriterium für die Ermittlung der wichtigen langsamen Reaktionen ist. Ein Nachteil des Verfahrens ist allerdings der hohe Rechenaufwand bei zunehmender Größe des Mechanismus. Dieser wird zwar durch verschiedenen Methoden zur Abschätzung

der notwendigen Reaktionen wieder etwas verringert, hier besteht aber noch deutliches Verbesserungspotential. Auch ist das Reduktionspotential unter Umständen eingeschränkt. Im Falle der Ammoniakzündung ist die Anzahl der Spezies mit dem Skelettmechanismus trotz Reduktion von 203 auf 62 Reaktionen gleichbleibend bei 30.

Zusätzlich liefert das Verfahren eine Aufteilung in wichtige schnelle und langsame Reaktionen und als Zwischenergebnis werden auch langsame Mannigfaltigkeiten mit der GQL-Methode erzeugt, da auf deren Basis die schnellen Reaktionen identifiziert werden. Diese Ergebnisse können also auch für die weitere Analyse des Mechanismus oder als Grundlage für die Anwendung anderer Reduktionsmethoden verwendet werden. Es zeigte sich dabei allerdings, dass eine langsame Dimension von über 10 notwendig ist. Eine Ursache dafür stellt unter anderem der Parameterbereich dar, welcher bereits aufgrund der verschiedenen Spezies- und Temperaturkombinationen einen mehrdimensionalen Raum aufspannt. Eine Parametrisierung und Tabellierung solcher Mannigfaltigkeiten ist daher praktisch kaum umsetzbar, sodass die direkte Anwendung von Methoden wie GQL, ILDM oder REDIM schwierig ist. Eine Möglichkeit ist die Beschränkung auf einzelne Anfangs- und Randbedingungen, wie es auch bei der Anwendung der REDIM-Methode gemacht wurde.

Handelt es sich dagegen um Prozesse, bei denen Transport und chemische Reaktionen gekoppelt sind, können die Reduktionsmethoden für homogene Chemie, wie ILDM oder GQL, nicht eingesetzt werden und die REDIM-Methode bietet sich an. Typische Beispiele hierfür sind nicht vorgemischte Flammen [58] oder chemische Prozesse in Wandnähe [100]. Die in dieser Arbeit betrachteten Prozesse nahe der Oberfläche der flüssigen Phase mit Zersetzung des gasförmigen Harnstoffes zeigen vergleichbare Eigenschaften zu anderen wandnahen Prozessen und lassen sich somit ebenfalls mit der REDIM-Methode reduziert beschreiben. Es wurden REDIMs für die Phase der Harnstoffzersetzung sowohl für Tropfen als auch Wandfilme erzeugt, die die detaillierten Ergebnisse gut wiedergeben. Dabei gab es allerdings einige Schwierigkeiten, die die praktische Anwendung erschweren. Es konnten für Tropfen nur REDIMs für feste Randbedingungen erstellt werden. Ändern sich diese, so ist eine andere REDIM notwendig. Bei Wandfilmen war es dagegen möglich eine REDIM für verschiedene Umgebungstemperaturen zu erzeugen. Dies bedeutet aber die Erhöhung der REDIM-Dimension um Eins, obwohl die Anzahl der Systemvariablen unverändert ist. Weiterhin ist die Implementierung eines REDIM reduzierten Modells in andere Simulationsprogramme kompliziert und wurde trotz des erheblichen Vorteils der verkleinerten Modelldimension bisher nur in wenigen Fällen vollständig durchgeführt [55]. Trotzdem bietet sich die REDIM-Methode insbesondere für die zukünftige

Reduktion von chemischen Prozessen im SCR-Katalysator an, da hier ein starker Wandeinfluss zu erwarten ist.

Grundsätzlich besteht jetzt die Möglichkeit, reduzierte Modelle in der Gasphase sowohl für die langsamen, näherungsweise homogenen chemischen Prozesse zwischen Stickoxiden und Ammoniak als auch für die schnellen und mit dem Transport und der Verdunstung gekoppelten Prozesse nahe flüssigen Phase zu erzeugen. Damit können bis auf einzelne Ausnahmen, wie Wandfilme mit Flüssigchemie bei hohen Temperaturen, alle zeitlichen Phasen des Gesamtprozesses der Verdunstung und Zersetzung von HWS mit chemischen Reaktionen in der gasförmigen und flüssigen Phase mit reduzierten Modellen abgedeckt werden. Die vorgestellten Modelle haben aber gewisse Grenzen wie beispielsweise sehr hohe Modelldimensionen, schwierige Implementierung, Einschränkungen bezüglich des Parameterbereichs oder keine räumliche Auflösung. Dafür müssen noch Lösungsansätze und verbesserte reduzierte Modelle entwickelt werden, wobei die in diesen Zusammenhängen erwähnten Ansätze dafür verwendet werden können.

9. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die chemischen und physikalischen Prozesse um die Verdunstung und Zersetzung von Harnstoff-Wasser-Lösung unter Bedingungen, wie sie typischerweise im Abgassystem eines Fahrzeugs zur Stickoxidreduktion bei der selektiven katalytischen Reduktion mit Harnstoff auftreten, untersucht und reduzierte Modelle für diese Prozesse entwickelt. Aus Harnstoff bilden sich dabei unter anderem Ammoniak, Isocyanensäure und verschiedene feste Rückstände. Ammoniak kann anschließend mit den Stickoxiden zur reinem Stickstoff und Wasser reagieren. Aufgrund des hohen Rechenaufwands können nicht alle chemischen und physikalischen Prozesse in Simulationen des Abgassystems direkt implementiert werden. Da diese Prozesse trotzdem berücksichtigt werden sollen, sind vereinfachte oder reduzierte Modelle notwendig. Das Ziel dieser Arbeit war, solche reduzierten Modelle für alle wichtigen chemischen Prozesse in und um Tropfen und Wandfilme aus Harnstoff-Wasser-Lösung zu entwickeln.

Dafür wurde zuerst ein eindimensionales Vergleichssystem für Tropfen und Wandfilme definiert, in dem die gasförmige und die flüssige Phase durch ein Interface auf Basis eines Verdunstungsmodells verbunden sind. Dieses Interface wurde weiterentwickelt, um auch Stoffe mit sehr unterschiedlichen Dampfdrücken handhaben zu können. Das bereits seit einiger Zeit verwendete Modell, Harnstoffzersetzung als Verdunstungsprozess mit anschließender Zersetzung in der Gasphase zu modellieren, wurde um ein alternatives Modell erweitert. Die Beschreibung der Harnstoffzersetzung erfolgt hierbei durch einen Reaktionsmechanismus aus 13 Reaktionen mit 14 Spezies in der flüssigen Phase. Dies hat den Vorteil, dass so auch verschiedene Zwischenprodukte und die Bildung fester Rückstände modelliert werden können. Zusätzlich wurden in der Gasphase die Hydrolyse der Isocyanensäure mit einer Reaktionsgleichung sowie die chemischen Reaktionen zwischen Ammoniak und Stickoxiden mit einem Mechanismus aus 203 Reaktionen mit 30 Spezies berücksichtigt.

Mit dem resultierende Modell wurden Parameterstudien bezüglich der relevanten Anfangs- und Randbedingungen im Abgassystem durchgeführt. Für das einfache Modell Harnstoffverdunstung mit Zersetzung kann der Gesamt-

prozess, unabhängig von den Bedingungen und ob ein Tropfen oder Wandfilm betrachtet wird, in verschiedene Phasen unterteilt werden. Zuerst erwärmt sich die Flüssigkeit und das Wasser verdunstet. Nachdem kein Wasser mehr vorhanden ist, erwärmt sich der verbleibende Harnstoff weiter, verdunstet und zersetzt sich zu Ammoniak und Isocyanensäure. Nach der kompletten Verdunstung folgt eine Homogenisierungsphase. Im weiteren Verlauf reagiert Ammoniak mit den Stickoxiden in der Gasphase. Die beiden Erwärmungsphasen und die Homogenisierungsphase sind dabei deutlich kürzer als die anderen Phasen. Wird die Harnstoffzersetzung in der Flüssigkeit modelliert, sind die Phasen sehr ähnlich. Die zweite Erwärmungsphase beschreibt auch den Schmelzprozess von Harnstoff. Die Phase der Harnstoffzersetzung besteht in diesem Fall aus mehreren Unterphasen. Außer bei den höchsten Temperaturen und entsprechend langen Zeiträumen bleiben immer feste Rückstände übrig. Hier gibt es größere Unterschiede zwischen Tropfen und Wandfilmen, die vor allem durch die stark unterschiedlichen Zeitskalen der Erwärmung und die kurze Lebensdauer eines Tropfens, bis dieser eine Wand trifft oder das System verlassen hat, verursacht werden. Die Menge an produziertem Ammoniak und insbesondere Isocyanensäure ist mit diesem Modell aufgrund der gebildeten Rückstände sowie der Verdunstung und Sublimation anderer Spezies, wie beispielsweise Cyanursäure, deutlich geringer.

Als Vorbereitung für die Erzeugung der reduzierten Modelle wurden die intrinsischen chemischen und physikalischen Zeitskalen analysiert. Damit wird klar, welche Prozesse als gekoppelt betrachtet werden müssen und welche Reduktionsmethode geeignet ist. Es zeigt sich dabei, dass nur mit dem Modell Harnstoffverdunstung mit Zersetzung während der Phase der Harnstoffzersetzung Reaktionen mit Transport und Verdunstung gekoppelt sind. In allen anderen Phasen treten mit beiden Modellen entweder keine chemischen Reaktionen auf (Wasserverdunstung) oder die relevanten chemischen Zeitskalen sind deutlich langsamer als die Zeitskalen der Transportprozesse. Dabei können die chemischen Prozesse als homogen betrachtet werden. Zur reduzierten Beschreibung der gekoppelten Prozesse wurde die REDIM-Methode (Reaktions-Diffusions-Mannigfaltigkeit) verwendet. Die homogenen chemischen Prozesse lassen sich auf Basis der Analyse der chemischen Zeitskalen sowie der GQL-Methode zu Skelettmechanismen vereinfachen.

Unabhängig von der Chemie können zudem die Quellterme von Tropfen und Filmen mit Harnstoffzersetzung als Verdunstung vereinfacht mittels Linearisierungsansatz beschrieben werden. Während der Phase der Wasserverdunstung und Harnstoffzersetzung ist die Steigung der mit der Anfangsdicke normierten Filmdicke bzw. des mit dem Anfangsdurchmesser normierten quadratischen Tropfendurchmessers konstant. Diese Steigung ist von der Um-

gebungstemperatur und dem Wassergehalt der Umgebung abhängig und kann einfach als zwei bzw. dreidimensionale polynomiale Oberfläche in Abhängigkeit dieser beiden Größen beschrieben werden. Damit können die Änderung des Tropfendurchmessers und der Filmdicke sowie die daraus resultierenden Quellterme der Masse und Energie für gegebene Anfangsbedingungen explizit für beliebige Zeitschritte berechnet werden. Eine Änderung der Randbedingungen mit der Zeit ist ebenfalls problemlos möglich. Bei Berücksichtigung der detaillierten chemischen Reaktionen in der flüssigen Phase und der Ablagerungsbildung ist das Verhalten während der Harnstoffzersetzung deutlich komplexer. Der Linearisierungsansatz kann in diesem Fall nicht direkt angewendet werden. Auf Basis der Analyse der chemischen Zeitskalen konnten alternativ für Tropfen innerhalb deren typischer Lebensdauer die relevanten langsamen Reaktionen identifiziert werden. Der Mechanismus ließ sich so von 13 Reaktionen mit 13 Spezies zu einem Skelettmechanismus mit 6 Reaktionen und 7 Spezies reduzieren. Dieser Skelettmechanismus ist auch bis 470 K für Wandfilme einsetzbar. Damit sind reduzierte Modelle für die Prozesse in der flüssigen Phase für beide Ansätze zur Modellierung der Harnstoffzersetzung verfügbar.

In der näherungsweise homogenen Gasphase wurden die Reaktionen zwischen Ammoniak und Stickoxiden auf Basis der Trennung der Zeitskalen analysiert und reduziert. Zusätzlich wurde auch die Ammoniakzündung untersucht, um die Anwendbarkeit der entwickelten Methoden für schnelle chemische Prozesse zu überprüfen. Da praktisch die gesamte Entropie in den langsamen Zeitskalen erzeugt wird, kann diese zur Erkennung der relevanten langsamen Reaktionen genutzt werden. Für die Identifizierung der relevanten schnellen Reaktionen wurde die GQL-Methode angewendet. Die langsame Mannigfaltigkeit definiert sich durch die Annahme, dass alle schnellen Prozesse relaxiert sind. Durch das Entfernen von Reaktionen aus der Bedingung der langsamen Mannigfaltigkeit kann der Einfluss der Reaktionen auf die schnellen Zeitskalen ermittelt werden. Die erkannten relevanten schnellen und langsamen Reaktionen wurden dann zu einem Skelettmechanismus kombiniert, wobei das gesamte Verfahren stark automatisiert wurde und nur minimaler Input des Benutzers nötig ist. Insgesamt ließ sich so der Mechanismus für nur geringe Abweichungen im relevanten Parameterbereich von 203 Reaktionen mit 30 Spezies auf 28 Reaktionen mit 25 Spezies für die Stickoxidreduktion und 62 Reaktionen mit allen 30 Spezies für die Ammoniakzündung reduzieren.

Als letztes wurde die REDIM Methode für die gekoppelten Prozesse in der Gasphase nahe der flüssigen Oberfläche mit Modellierung der Harnstoffzersetzung als Verdunstung angewendet. Im Falle eines Tropfens konnten nur 2D-REDIMs für spezifische Randbedingungen erstellt werden. Diese können

mit sehr guter Übereinstimmung die chemischen Prozesse und den diffusiven Transport nahe der Tropfenoberfläche während der Harnstoffzersetzung und in der folgenden Homogenisierungsphase beschreiben. Für Wandfilme war es dagegen möglich, die REDIM um eine Dimension zu erweitern, sodass auch verschiedene Umgebungstemperaturen berücksichtigt werden können. Damit ist es möglich, mit einer 3D-REDIM reduzierte Rechnungen mit variablen Umgebungsbedingungen durchzuführen, ohne dass die Genauigkeit signifikant beeinflusst wird.

Somit stehen reduzierte Modelle für alle Phasen der Verdunstung und Zersetzung von Harnstoff-Wasser-Lösung, in denen chemische Reaktionen eine Rolle spielen, sowohl für die Verdunstung mit Zersetzung als auch für die Zersetzung in der Flüssigkeit zur Verfügung. Mit der Harnstoffverdunstung mit Zersetzung kann das linearisierte Tropfen- und Filmmodell die Quellterme an der Phasengrenze liefern, während mit einer REDIM die Gasphase in der Grenzschicht nahe des Tropfens oder Wandfilms reduziert berechnet werden kann. Für die Zersetzung in der Flüssigkeit steht ein Skelettmechanismus zur Verfügung. Da mit diesem Modell in der Gasphasen-Grenzschicht chemische Prozesse nicht relevant sind, ist auch kein reduziertes Modell notwendig. Außerhalb der Grenzschicht im nahezu homogenen Fernfeld kann bei beiden Modellen der Skelettmechanismus für die Stickoxidreduktion angewendet werden.

Es bestehen allerdings noch einige Einschränkungen der vorhandenen Modelle sowie sinnvolle Erweiterungsmöglichkeiten. Bis jetzt wurde das einfache Tropfen- und Filmmodell nur für die Berechnung der Quellterme angewendet. Zukünftig könnten auch die Randbedingungen in der Gasphase an der flüssigen Oberfläche parametrisiert und tabelliert werden. Dies wurde bereits partiell für die Anwendung der REDIM umgesetzt, aber noch nicht allgemein implementiert. Erste Analysen haben zudem gezeigt, dass eine Erweiterung des einfachen Tropfen- und Filmmodells mit mehr Schritten und Polynomen höherer Ordnung wahrscheinlich auch für die Zersetzung in der Flüssigkeit genutzt werden kann. Für die Prozesse im Wandfilm bei höheren Temperaturen konnte kein Skelettmechanismus entwickelt werden. Hier könnte untersucht werden, inwiefern sich die chemischen Prozesse in einzelne Unterphasen unterteilen lassen, während derer nur einzelne Reaktionen relevant sind. Die Analyse der schnellen und langsamen Reaktionen in der homogenen Gasphase und die daraus resultierende Erzeugung eines Skelettmechanismus kann ebenfalls noch verbessert werden. Es hat sich gezeigt, dass die genutzten Kriterien zur Bewertung der Wichtigkeit einzelner Reaktionen teilweise unzureichend sind. Dies bedingt mehrere aufwendige Optimierungsschritte sowie eine zufallsverteilte statistische Analyse, um alle wichtigen Reaktionen zu

erfassen. Eine Kombination aus neuen Kriterien als Ergänzung zu den vorhandenen Kriterien, Entropieproduktion und Quellterme bezogen auf einzelne Zeitskalen, wären sinnvoll. Um die Methode zu verbessern könnte genauer untersucht werden, ob es einen Zusammenhang zwischen der Extrapolationsfähigkeit der GQL-Zerlegungen und der damit ermittelten Reaktionen gibt. Die REDIM-Methode konnte sinnvoll für das Modell Verdunstung mit Zersetzung angewendet werden, wobei im hier genutzten Anwendungsbereich das Reduktionspotential aufgrund der geringen Anzahl von Reaktionen und Spezies eingeschränkt ist. Allerdings würde sich die Methode sehr gut für den SCR-Katalysator anbieten, da dort weitere chemische Prozesse in Wandnähe mit einer Koppelung von Transport und katalytischen Reaktionen zu erwarten sind. Für die praktische Anwendbarkeit der REDIM-Methode wäre eine weitere Dimensionserhöhung sinnvoll, um den in einem abgegrenzten Bereich der Simulation vorkommenden Parameterbereich komplett abzudecken.

A. Anhang

A.1. Numerische Anpassungen

Verschiedene Werte und Formeln mussten angepasst werden, um numerische Schwierigkeiten zu vermeiden. Diese werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt.

A.1.1. Konzentrationen verschwindender Spezies bei Berücksichtigung chemischer Reaktionen in der flüssigen Phase

Wenn bei Anwendung chemischer Reaktionen in der Flüssigkeit eine Phase nur aus einer Spezies besteht, so gibt es mit dem verwendeten Modell mit Gleichung 2.40 das Problem, dass der Massenanteil dieser Phase w_j gleich dem Massenanteil der Spezies w_i ist. Dadurch ist unabhängig davon, wie klein der Massenteil dieser Spezies an der Gesamtmasse ist, die Konzentration dieser Spezies immer die des Reinstoffes. Aus diesem Grund wird während der Berechnung der Konzentrationen zu jeder Phase eine weitere fiktive inerte Spezies mit einem sehr kleinen Volumen V_{min} bzw. zugehörigen Massenbruch w_{min} hinzugefügt, sodass bei verschwinden einer Phase die Konzentration ebenfalls gegen null strebt. Die modifizierte Gleichung für die Konzentration lautet dann

$$c_i = \frac{n_i}{V_j + V_{min}} = \frac{w_i}{M_i \left(\frac{w_j}{\rho_j} + \frac{w_{min}}{\rho} \right)}. \quad (\text{A.1})$$

Als guter Wert hat sich nach einigen Testrechnungen $w_{min} = 10^{-9}$ herausgestellt.

A.1.2. Stoffwerte flüssige Phase

In der flüssigen bzw. heterogenen Phase entstehen auch gasförmige Spezies, die wie in Unterabschnitt 3.3.2 beschrieben schnell in die Gasphase übergehen sollen. Die dynamische Viskosität der Gase wird als 0.01 kg/(ms) gewählt, wodurch die Gase sehr schnell an die Oberfläche der flüssigen Phase

transportiert werden. An dieser Stelle wird der Übergang von der flüssigen Phase in die gasförmige Phase grundsätzlich als Verdunstung modelliert. Obwohl es sich bereits im Gase handelt, müssen sie also trotzdem aufgrund der Implementierung des Gesamtmodells noch „verdunsten“. Dafür wird die Beziehung

$$p_d = \exp\left(12 - \frac{500}{T}\right) \quad (\text{A.2})$$

für den Dampfdruck p_d sowie eine Verdampfungsenthalpie h_{vap} von 100 J/kg genutzt, was mehrere Größenordnungen unter typischen Verdampfungsenthalpien liegt, da der Wert Null numerische Schwierigkeiten bereitet. Mit diesen Werten gehen alle Gase, die die Oberfläche erreichen, ohne Widerstand direkt in die Gasphase über. Die Wärmeleitfähigkeit für entstehende Gase in der flüssigen Phase wird mit 0.025 W/(mK) angenommen und ist in der Praxis aufgrund des minimalen Anteils der Gase in der flüssigen Phase nicht von Relevanz. Nicht verdunstende Spezies haben eine Dampfdruck von 0 Pa und eine Verdampfungsenthalpie von 0 J/kg, da die in diesem Zusammenhang physikalisch sinnvolle Verdampfungsenthalpie von ∞ numerische Schwierigkeiten macht.

A.1.3. Reaktionsraten für Harnstoffzersetzung als Verdunstungsprozess

Um die in Unterabschnitt 6.2.1 gezeigte Bedingung, dass gasförmiger Harnstoff nur im absoluten Nahbereich der flüssigen Phase existieren soll, zu erreichen, musste eine entsprechend hohe Reaktionsrate gewählt werden. Die Bedingung hierfür ist, dass unabhängig von der Temperatur der Massenbruch von Harnstoff sich bis zu einem Abstand von 10^{-4} m um mindestens 2 Größenordnungen verringern soll. Aufgrund der massiv unterschiedlichen Gradienten und damit Transportgeschwindigkeiten würden aber die notwendige hohe Reaktionsrate für den Tropfenfall zu numerischen Problemen für den Filmfall sorgen. Daher werden für Tropfen und Film unterschiedliche Reaktionsraten verwendet. Anhand der Ergebnisse einiger einfacher Testrechnungen wurden die folgenden Reaktionsraten

$$\dot{r}_{dec} = c_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2} \cdot 2 \cdot 10^6 \frac{1}{\text{s}} \quad (\text{A.3})$$

für die Tropfengeometrie und

$$\dot{r}_{dec} = c_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2} \cdot 2 \cdot 10^3 \frac{1}{\text{s}} \quad (\text{A.4})$$

für die Filmgeometrie gewählt.

A.2. Modellvariante I für Harnstoffzerersetzung als Verdunstungsprozess

Die Modellvariante I ähnelt dem Referenzfall K, nur dass am Interface in der Gasphase statt gasförmigen Harnstoff Ammoniak und Isocyanensäure mit jeweils dem gleichen Partialdruck, der dem Dampfdruck des Harnstoffes entspricht, anliegen. Zur Umsetzung der Variante I müssen die Gleichungen 2.20 und 2.29 durch die Gleichungen

$$\begin{aligned}\phi_{vap,CO(NH_2)_2} &= w_{CO(NH_2)_2}^l \phi_{vap} + j_{CO(NH_2)_2}^l \\ &= w_{NH_3}^g \phi_{vap} + j_{NH_3}^g \\ &\quad + w_{HNCO}^g \phi_{vap} + j_{HNCO}^g,\end{aligned}\tag{A.5}$$

$$w_{NH_3}^g = \frac{M_{NH_3}}{\bar{M}_v^g} \frac{p_{d,CO(NH_2)_2}}{p_{amb}} x_{CO(NH_2)_2}^l,\tag{A.6}$$

und

$$w_{HNCO}^g = \frac{M_{HNCO}}{\bar{M}_v^g} \frac{p_{d,CO(NH_2)_2}}{p_{amb}} x_{CO(NH_2)_2}^l\tag{A.7}$$

ersetzt werden. Damit verteilt sich der Verdunstungsmassenstrom von Harnstoff auf Ammoniak und Isocyanensäure.

Literatur

- [1] J. BAUER, V. BYKOV und U. MAAS. »Implementation of ILDMs based on a representation in generalized coordinates«. In: *Proceedings of the European Conference on Computational Fluid Dynamics (ECCOMAS CFD), Egmond aan Zee, Niederlande, 2006*.
- [2] A. M. BERNHARD, I. CZEKAJ, M. ELSENER, A. WOKAUN und O. KRÖCHER. »Evaporation of Urea at Atmospheric Pressure«. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 115 (2011), S. 2581–2589.
- [3] A. M. BERNHARD, D. PEITZ, M. ELSENER, A. WOKAUN und O. KRÖCHER. »Hydrolysis and thermolysis of urea and its decomposition byproducts biuret, cyanuric acid and melamine over anatase TiO₂«. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 115-116 (2012), S. 129–137.
- [5] R. B. BIRD, W. E. STEWART und E. N. LIGHTFOOT. *Transport Phenomena*. 2. Auflage, John Wiley & Sons Inc., New York, Vereinigte Staaten, 2002.
- [6] F. BIRKHOLOLD. »Selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden in Kraftfahrzeugen: Untersuchung der Einspritzung von Harnstoffwasserlösung«. Dissertation. Institut für Technische Thermodynamik, Universität Karlsruhe, 2007.
- [7] F. BIRKHOLOLD, U. MEINGAST, P. WASSERMANN und O. DEUTSCHMANN. »Modeling and simulation of the injection of urea-water solution for automotive SCR DeNO_x-systems«. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 70.1 (2007), S. 119–127.
- [8] M. BÖRNHORST und O. DEUTSCHMANN. »Single droplet impingement of urea water solution on a heated substrate«. In: *International Journal of Heat and Fluid Flow* 69 (2018), S. 55–61.
- [9] M. BÖRNHORST und O. DEUTSCHMANN. »Advances and challenges of ammonia delivery by urea-water sprays in SCR systems«. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 87 (2021), S. 100949.

- [10] M. BÖRNHORST, C. KUNTZ, S. TISCHER und O. DEUTSCHMANN. »Urea derived deposits in diesel exhaust gas after-treatment: Integration of urea decomposition kinetics into a CFD simulation«. In: *Chemical Engineering Science* 211 (2020), S. 115319.
- [11] C. T. BOWMAN. »Control of combustion-generated nitrogen oxide emissions: Technology driven by regulation«. In: *Symposium (International) on Combustion*. Bd. 24. 1. Sydney, Australien, 1992, S. 859–878.
- [12] W. BRACK, B. HEINE, F. BIRKHOFF, M. KRUSE, G. SCHOCH, S. TISCHER und O. DEUTSCHMANN. »Kinetic modeling of urea decomposition based on systematic thermogravimetric analyses of urea and its most important by-products«. In: *Chemical Engineering Science* 106 (2014), S. 1–8.
- [13] U. BUDZIANKOU, M. BÖRNHORST, C. KUNTZ, O. DEUTSCHMANN und T. LAUER. »Deposit Formation from Urea Injection – a Comprehensive Modeling Approach«. In: *Emission Control Science and Technology* 6 (2020), S. 211–227.
- [14] V. BYKOV. »Manifolds Based Model Reduction for Reacting Flows«. Habilitation. Institut für Technische Thermodynamik (ITT), Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2013.
- [15] V. BYKOV, V. GOL'DSHTEIN und U. MAAS. »Simple global reduction technique based on decomposition approach«. In: *Combustion Theory and Modelling* 12.2 (2008), S. 389–405.
- [16] V. BYKOV und V. GOL'DSHTEIN. »Fast and slow invariant manifolds in chemical kinetics«. In: *Computers & Mathematics with Applications* 65.10 (2013). Grasping Complexity, S. 1502–1515.
- [17] V. BYKOV und U. MAAS. »Extension of the ILDM method to the domain of slow chemistry«. In: *Proceedings of the Combustion Institute*. Bd. 31. 1. Heidelberg, Deutschland, 2007, S. 465–472.
- [18] V. BYKOV und U. MAAS. »The extension of the ILDM concept to reaction–diffusion manifolds«. In: *Combustion Theory and Modelling* 11.6 (2007), S. 839–862.
- [19] V. BYKOV und U. MAAS. »Investigation of the Hierarchical Structure of Kinetic Models in Ignition Problems«. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 223.4-5 (2009), S. 461–479.

-
- [20] V. BYKOV und U. MAAS. »Problem adapted reduced models based on Reaction–Diffusion Manifolds (REDIMs)«. In: *Proceedings of the Combustion Institute*. Bd. 32. 1. Montreal, Kanada, 2009, S. 561–568.
- [21] V. BYKOV, A. NEAGOS, A. KLIMENKO und U. MAAS. »Hierarchical Structure of Slow Manifolds of Reacting Flows«. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 229.6 (2015), S. 833–856.
- [22] V. BYKOV, A. NEAGOS und U. MAAS. »On transient behavior of non-premixed counter-flow diffusion flames within the REDIM based model reduction concept«. In: *Proceedings of the Combustion Institute*. Bd. 34. 1. Warschau, Polen, 2013, S. 197–203.
- [23] V. BYKOV, M. STEIN und U. MAAS. »Study of mechanism of ammonia decomposition and oxidation: from NO_x reduction to ammonia auto-ignition problem«. In: *Veröffentlichung angenommen bei Proceedings of the Combustion Institute 39, Vancouver, Kanada* (2022).
- [24] E. CHIAVAZZO, A. N. GORBAN und I. V. KARLIN. »Comparison of invariant manifolds for model reduction in chemical kinetics«. In: *Communications in Computational Physics* 2.5 (2007), S. 964–992.
- [25] M. CHRIGUI, A. SADIKI und G. AHMADI. »Study of interaction in spray between evaporating droplets and turbulence using second order turbulence RANS modelling and a Lagrangian approach«. In: *Progress in Computational Fluid Dynamics* 4 (2004), S. 162–174.
- [26] P. DEUFLHARD, E. HAIRER und J. ZUGCK. »One-step and extrapolation methods for differential-algebraic systems«. In: *Numerische Mathematik* 51.5 (1987), S. 501–516.
- [27] O. DEUTSCHMANN u. a. *DETCHEM*. 2.7 ed., Institut für Technische Chemie und Polymerchemie (ITCP), Karlsruher Institut für Technologie (KIT). 2020.
- [28] A. DONINI, R. J. M. BASTIAANS, J. A. VAN OIJEN und L. P. H. DE GOEY. »Differential diffusion effects inclusion with flamelet generated manifold for the modeling of stratified premixed cooled flames«. In: *Proceedings of the Combustion Institute*. Bd. 35. 1. San Francisco, Vereinigte Staaten, 2015, S. 831–837.
- [29] J. K. DUKOWICZ. »A particle-fluid numerical model for liquid sprays«. In: *Journal of Computational Physics* 35.2 (1980), S. 229–253.
- [30] V. EBRAHIMIAN, A. NICOLLE und C. HABCHI. »Detailed modeling of the evaporation and thermal decomposition of urea-water solution in SCR systems«. In: *AIChE Journal* 58.7 (2012), S. 1998–2009.

- [31] N. FENICHEL. »Geometric singular perturbation theory for ordinary differential equations«. In: *Journal of Differential Equations* 31.1 (1979), S. 53–98.
- [32] S. FISCHER, R. BITTO, T. LAUER, C. KRENN, J. TAUER und G. PESSL. »Impact of the Turbulence Model and Numerical Approach on the Prediction of the Ammonia Homogenization in an Automotive SCR System«. In: *SAE International Journal of Engines* 5.3 (2012), S. 1443–1458.
- [33] J. FRÜHHABER, C. LIEBER, D. MATTES, T. LAUER, R. KOCH und H.-J. BAUER. »Modeling the Formation of Urea-Water Sprays from an Air-Assisted Nozzle«. In: *Applied Sciences* 10.16 (2020). 5723.
- [34] R. G. GILBERT, K. LUTHER und J. TROE. »Theory of Thermal Unimolecular Reactions in the Fall-off Range. II. Weak Collision Rate Constants«. In: *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 87.2 (1983), S. 169–177.
- [35] V. M. GOL'DSHTEIN und V. A. SOBOLEV. »Qualitative Analysis of Singularly Perturbed Systems of Chemical Kinetics«. In: *Singularity Theory and Some Problems of Functional Analysis, American Mathematical Society Translations, Series 2*. Hrsg. von S. G. GINDIKIN. Bd. 153. 2. American Mathematical Society, Providence, RI, Vereinigte Staaten, 1992, S. 73–92.
- [36] P. GOLDA. »Integration der REDIM-Gleichung zur numerischen Simulation von Verbrennungsprozessen durch Anwendung von Kollokationsmethoden sowie verschiedener Parametrisierungs/Optimierungsstrategien«. Masterarbeit. Institut für Technische Thermodynamik (ITT), Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2016.
- [37] D. A. GOUSSIS und U. MAAS. »Model Reduction for Combustion Chemistry«. In: *Turbulent Combustion Modeling, American Mathematical Society Translations, Series 2*. Hrsg. von T. ECHEKKI und E. MASTORAKOS. Bd. 95. Springer, Dordrecht, Niederlande, 2011, S. 193–220.
- [38] S. GROUT, J.-B. BLAISOT, K. PAJOT und G. OSBAT. »Experimental investigation on the injection of an urea–water solution in hot air stream for the SCR application: Evaporation and spray/wall interaction«. In: *Fuel* 106 (2013), S. 166–177.

-
- [39] C. HABCHI, J. BOHBOT, S. QUAN und S. DRENNAN. »Towards Quantitative Prediction of Urea Thermo-Hydrolysis and Deposits Formation in Exhaust Selective Catalytic Reduction (SCR) Systems«. In: *WCX SAE World Congress Experience*. SAE International, Apr. 2019.
- [40] J. O. HIRSCHFELDER und C. F. CURTISS. »Theory of propagation of flames. Part I: General equations«. In: *Symposium on Combustion and Flame, and Explosion Phenomena* 3.1 (1948), S. 121–127.
- [41] J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS und R. B. BIRD. *Molecular Theory of Gases and Liquids*. Wiley, New York, 1964.
- [42] T. JOHNSON und A. JOSHI. »Review of Vehicle Engine Efficiency and Emissions«. In: *SAE International Journal of Engines* 11.6 (2018), S. 1307–1330.
- [43] M. KOEBEL, M. ELSENER und M. KLEEMANN. »Urea-SCR: a promising technique to reduce NO_x emissions from automotive diesel engines«. In: *Catalysis Today* 59.3 (2000), S. 335–345.
- [44] M. KOEBEL, M. ELSENER und T. MARTI. »NO_x-Reduction in Diesel Exhaust Gas with Urea and Selective Catalytic Reduction«. In: *Combustion Science and Technology* 121.1-6 (1996), S. 85–102.
- [45] M. KOEBEL und E. O. STRUTZ. »Thermal and Hydrolytic Decomposition of Urea for Automotive Selective Catalytic Reduction Systems: Thermochemical and Practical Aspects«. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42.10 (2003), S. 2093–2100.
- [46] K. KÖNIG. *Hierarchische Implementierungsstrategien für reduzierte Reaktionsmechanismen basierend auf Intrinsischen Niedrigdimensionalen Mannigfaltigkeiten*. 1. Auflage, Universitätsverlag Karlsruhe, Deutschland, 2008.
- [47] M. KOOSHKBAGHI, C. E. FROUZAKIS, K. BOULOUCHOS und I. V. KARLIN. »Entropy production analysis for mechanism reduction«. In: *Combustion and Flame* 161.6 (2014), S. 1507–1515.
- [48] K. KRUM, J. ALLINGHAM, S. POULSEN, H. CHRISTENSEN, H. HASHEMI, S. LI, P. GLARBORG und H. WU. »Modeling the decomposition and byproduct formation of a urea-water-solution droplet«. In: *Chemical Engineering Science* 237 (2021), S. 116587.
- [49] K. KRUM, R. PATIL, H. CHRISTENSEN, H. HASHEMI, Z. WANG, S. LI, P. GLARBORG und H. WU. »Kinetic modeling of urea decomposition and byproduct formation«. In: *Chemical Engineering Science* 230 (2021), S. 116138.

- [50] C. KUNTZ, C. KUHN, H. WEICKENMEIER, S. TISCHER, M. BÖRNHORST und O. DEUTSCHMANN. »Kinetic modeling and simulation of high-temperature by-product formation from urea decomposition«. In: *Chemical Engineering Science* 246 (2021), S. 1168–76.
- [51] T. LAUER. »Preparation of Ammonia from Liquid AdBlue – Modeling Approaches and Future Challenges«. In: *Chemie Ingenieur Technik* 90.6 (2018), S. 783–794.
- [52] J. M. LEE. *Introduction to Smooth Manifolds*. Springer, New York, Vereinigte Staaten, 2012.
- [53] F. A. LINDEMANN, S. ARRHENIUS, I. LANGMUIR, N. R. DHAR, J. PERRIN und W. C. MCC. LEWIS. »Discussion on “the radiation theory of chemical action”«. In: *Transactions of the Faraday Society* 17 (0 1922), S. 598–606.
- [54] T. LU und C. K. LAW. »A directed relation graph method for mechanism reduction«. In: *Proceedings of the Combustion Institute*. Bd. 30. 1. Chicago, Vereinigte Staaten, 2005, S. 1333–1341.
- [55] Y. LUO, C. STRASSACKER, C. HASSE und U. MAAS. »Simulation of side-wall quenching of laminar premixed flames with manifold-based reduced kinetic models implemented in generalised coordinates«. In: *Combustion Theory and Modelling* 25.4 (2021), S. 669–694.
- [56] U. MAAS. »Mathematische Modellierung instationärer Verbrennungsprozesse unter verwendung detaillierter chemischer Reaktionsmechanismen«. Dissertation. Universität Heidelberg, 1988.
- [57] U. MAAS. »Automatische Reduktion von Reaktionsmechanismen zur Simulation reaktiver Strömungen«. Habilitation. Institut für Technische Verbrennung, Universität Stuttgart, 1993.
- [58] U. MAAS und V. BYKOV. »The extension of the reaction/diffusion manifold concept to systems with detailed transport models«. In: *Proceedings of the Combustion Institute*. Bd. 33. 1. Peking, China, 2011, S. 1253–1259.
- [59] U. MAAS und S. B. POPE. »Simplifying chemical kinetics: Intrinsic low-dimensional manifolds in composition space«. In: *Combustion and Flame* 88.3 (1992), S. 239–264.
- [60] U. MAAS und J. WARNATZ. »Ignition Processes in Hydrogen-Oxygen Mixtures«. In: *Combustion and Flame* 74.1 (1988), S. 53–69.

-
- [61] A. J. MARCHESE und F. L. DRYER. »The effect of liquid mass transport on the combustion and extinction of bicomponent droplets of methanol and water«. In: *Combustion and Flame* 105.1 (1996), S. 104–122.
- [62] O. MATHIEU und E. L. PETERSEN. »Experimental and modeling study on the high-temperature oxidation of Ammonia and related NO_x chemistry«. In: *Combustion and Flame* 162.3 (2015), S. 554–570.
- [63] MATLAB. *Release 2019B*. Natick, Massachusetts, Vereinigte Staaten: The MathWorks Inc., 2019.
- [64] G. MEHDI, S. ZHOU, Y. ZHU, A. H. SHAH und K. CHAND. »Numerical Investigation of SCR Mixer Design Optimization for Improved Performance«. In: *Processes* 7.3 (2019). 168.
- [65] C. D. MEYER. *Matrix Analysis and Applied Linear Algebra*. Society for Industrial und Applied Mathematics, Philadelphia, PA, Vereinigte Staaten, 2000, S. 221–222.
- [66] S. MIKHIL, T. N. C. ANAND und S. BAKSHI. »Experimental investigation of the evaporation behavior of urea-water-solution droplets exposed to a hot air stream«. In: *AIChE Journal* 66.2 (2020), e16845.
- [68] S. N. A. MUSA, M. SAITO, T. FURUHATA und M. ARAI. »Evaporation characteristics of a single aqueous urea solution droplet«. In: *10th International Conference on Liquid Atomization and Spray Systems (2006), Kyoto, Japan*.
- [69] A. NEAGOS. »Adaptive Generierung von Reaktions-Diffusions-Mannigfaltigkeiten für die reduzierte Beschreibung chemisch reagierender Strömungen«. Dissertation. Institut für Technische Thermodynamik (ITT), Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2017.
- [70] A. NEAGOS, V. BYKOV und U. MAAS. »Adaptive hierarchical construction of Reaction–Diffusion Manifolds for simplified chemical kinetics«. In: *Proceedings of the Combustion Institute*. Bd. 36. 1. Seoul, Korea, 2017, S. 663–672.
- [71] K. NISHAD, F. RIES, J. JANICKA und A. SADIKI. »Analysis of spray dynamics of urea–water-solution jets in a SCR-DeNO_x system: An LES based study«. In: *International Journal of Heat and Fluid Flow* 70 (2018), S. 247–258.
- [72] K. NISHAD, M. STEIN, F. RIES, V. BYKOV, U. MAAS, O. DEUTSCHMANN, J. JANICKA und A. SADIKI. »Thermal Decomposition of a Single AdBlue® Droplet Including Wall–Film Formation in Turbulent Cross-Flow in an SCR System«. In: *Energies* 12.13 (2019), S. 2600.

- [73] S. B. POPE. »Computations of turbulent combustion: Progress and challenges«. In: *Symposium (International) on Combustion*. Bd. 23. 1. Orléans, Frankreich, 1991, S. 591–612.
- [74] S. PORRAS. »Entwicklung von Reaktionsmechanismen für Systeme bei der Polygeneration«. Dissertation. Institut für Technische Thermodynamik (ITT), Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2020.
- [75] S. PORRAS, Vi. BYKOV, V. GOL'DSHTEIN und U. MAAS. »Joint Characteristic Timescales and Entropy Production Analyses for Model Reduction of Combustion Systems«. In: *Entropy* 19.6 (2017). 264.
- [76] J. PRAGER, H. N. NAJM, M. VALORANI und D. A. GOUSSIS. »Skeletal mechanism generation with CSP and validation for premixed n-heptane flames«. In: *Proceedings of the Combustion Institute*. Bd. 32. 1. Montreal, Kanada, 2009, S. 509–517.
- [77] F.-M. RAOULT. »Loi générale des tensions de vapeur des dissolvants«. In: *C. R. Acad. Sci.* 107 (1888), S. 442–445.
- [78] R. REID, J. PRAUSNITZ und B. POLING. *The Properties of Gases and Liquids*. fourth. McGraw–Hill, New-York, Vereinigte Staaten, 1989.
- [79] İ. A. REŞİTOĞLU, K. ALTINIŞIK und A. KESKIN. »The pollutant emissions from diesel-engine vehicles and exhaust aftertreatment systems«. In: *Clean Techn Environ Policy* 17.1 (2015), S. 15–27.
- [80] P. M. SCHABER, J. COLSON, S. HIGGINS, D. THIELEN, B. ANSPACH und J. BRAUER. »Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel«. In: *Thermochimica Acta* 424.1 (2004), S. 131–142.
- [81] W. A. SIRIGNANO. »Fuel droplet vaporization and spray combustion theory«. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 9.4 (1983), S. 291–322.
- [82] K. SKALSKA, J. S. MILLER und S. LEDAKOWICZ. »Trends in NOx abatement: A review«. In: *Science of the Total Environment* 408.19 (2010), S. 3976–3989.
- [83] H. SMITH, T. LAUER, M. MAYER und S. PIERSON. »Optical and Numerical Investigations on the Mechanisms of Deposit Formation in SCR Systems«. In: *SAE International Journal of Fuels and Lubricants* 7.2 (2014), S. 525–542.

-
- [84] L. J. SMITH, H. J. C. BERENDSEN und W. F. VAN GUNSTEREN. »Computer Simulation of Urea-Water Mixtures: A Test of Force Field Parameters for Use in Biomolecular Simulation«. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 108.3 (2004), S. 1065–1071.
- [85] Y. SONG, L. MARRODÁN, N. VIN, O. HERBINET, E. ASSAF, C. FITTSCHEN, A. STAGNI, T. FARAVELLI, M. U. ALZUETA und F. BATTIN-LECLERC. »The sensitizing effects of NO₂ and NO on methane low temperature oxidation in a jet stirred reactor«. In: *Proceedings of the Combustion Institute*. Bd. 37. 1. Dublin, Irland, 2019, S. 667–675.
- [86] A. STAGNI, C. CAVALLOTTI, S. ARUNTHANAYOTHIN, Y. SONG, O. HERBINET, F. BATTIN-LECLERC und T. FARAVELLI. »An experimental, theoretical and kinetic-modeling study of the gas-phase oxidation of ammonia«. In: *Reaction Chemistry & Engineering* 5 (4 2020), S. 696–711.
- [87] A. STAGNI, A. FRASSOLDATI, A. CUOCI, T. FARAVELLI und E. RANZI. »Skeletal mechanism reduction through species-targeted sensitivity analysis«. In: *Combustion and Flame* 163 (2016), S. 382–393.
- [88] R. STAUCH. »Detaillierte Simulation von Verbrennungsprozessen in Mehrphasensystemen«. Dissertation. Institut für Technische Thermodynamik, Universität Karlsruhe, 2007.
- [89] R. STAUCH, S. LIPP und U. MAAS. »Detailed numerical simulations of the autoignition of single n-heptane droplets in air«. In: *Combustion and Flame* 145.3 (2006), S. 533–542.
- [90] M. STEIN, V. BYKOV, A. BERTÓTINÉ ABAI, C. JANZER, U. MAAS, O. DEUTSCHMANN und M. OLZMANN. »A reduced model for the evaporation and decomposition of urea–water solution droplets«. In: *International Journal of Heat and Fluid Flow* 70 (2018), S. 216–225.
- [91] M. STEIN, V. BYKOV, C. KUNTZ, M. BÖRNHORST, O. DEUTSCHMANN und U. MAAS. »Modeling the decomposition of urea-water-solution in films and droplets under SCR conditions with chemistry in the liquid phase«. In: *International Journal of Heat and Fluid Flow* 94 (2022), S. 108936.
- [92] M. STEIN, V. BYKOV und U. MAAS. »The Effect of Evaporation Models on Urea Decomposition from Urea-Water-Solution Droplets in SCR Conditions«. In: *Emission Control Science and Technology* 3 (2017), S. 263–274.

- [93] M. STEIN, V. BYKOV und U. MAAS. »Reduced simulation of the evaporation and decomposition of droplets and films of urea-water solution in exhaust gas environment«. In: *Proceedings of the Combustion Institute*. Bd. 38. 4. Adelaide, Australien, 2021, S. 6687–6694.
- [96] G. STEINHILBER. »Numerische Simulation turbulenter Verbrennungsprozesse mittels statistischer Verfahren und REDIM reduzierter Kinetik«. Dissertation. Institut für Technische Thermodynamik (ITT), Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2015.
- [97] G. STEINHILBER und U. MAAS. »Reaction-diffusion manifolds for unconfined, lean premixed, piloted, turbulent methane/air systems«. In: *Proceedings of the Combustion Institute*. Bd. 34. 1. Warschau, Polen, 2013, S. 217–224.
- [98] C. STRASSACKER. »Reaktions-Diffusions-Mannigfaltigkeiten für Verbrennungsprozesse in Wandnähe«. Dissertation. Institut für Technische Thermodynamik (ITT), Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2020.
- [99] C. STRASSACKER, V. BYKOV und U. MAAS. »Parametrization and projection strategies for manifold based reduced kinetic models«. In: *Proceedings of the Combustion Institute*. Bd. 37. 1. Dublin, Irland, 2019, S. 763–770.
- [100] C. STRASSACKER, V. BYKOV und U. MAAS. »REDIM reduced modeling of flame quenching at a cold wall – The influence of detailed transport models and detailed mechanisms«. In: *Combustion Science and Technology* 191.2 (2019), S. 208–222.
- [101] M. TAYYEB JAVED, N. IRFAN und B. M. GIBBS. »Control of combustion-generated nitrogen oxides by selective non-catalytic reduction«. In: *Journal of Environmental Management* 83.3 (2007), S. 251–289.
- [102] S. TISCHER, M. BÖRNHORST, J. AMSLER, G. SCHOCH und O. DEUTSCHMANN. »Thermodynamics and reaction mechanism of urea decomposition«. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 21 (30 2019), S. 16785–16797.
- [103] M. VALORANI, S. PAOLUCCI, P. P. CIOTTOLI und R. M. GALASSI. »Entropy production and timescales«. In: *Combustion Theory and Modelling* 21.1 (2017), S. 137–157.
- [104] J. A. VAN OIJEN und L. P. H. DE GOEY. »Modelling of Premixed Laminar Flames using Flamelet-Generated Manifolds«. In: *Combustion Science and Technology* 161.1 (2000), S. 113–137.

-
- [105] T. J. WANG, S. W. BAEK, S. Y. LEE, D. H. KANG und G. K. YEO. »Experimental investigation on evaporation of urea-water-solution droplet for SCR applications«. In: *AIChE Journal* 55.12 (2009), S. 3267–3276.
- [106] J. WARNATZ, U. MAAS und R. W. DIBBLE. *Verbrennung*. Springer, Berlin, Heidelberg, Deutschland, 2001.
- [107] L. WEI, Z. YOUTONG und M. ASIF. »Investigation on UWS evaporation for vehicle SCR applications«. In: *AIChE Journal* 62.3 (2016), S. 880–890.
- [108] M. WÖRNER, N. SAMKHANIANI, X. CAI, Y. WU, A. MAJUMDAR, H. MARSCHALL, B. FROHNAPFEL und O. DEUTSCHMANN. »Spreading and rebound dynamics of sub-millimetre urea-water-solution droplets impinging on substrates of varying wettability«. In: *Applied Mathematical Modelling* 95 (2021), S. 53–73.
- [109] C. L. YAWS. *Chemical Properties Handbook*. McGraw-Hill, New-York, Vereinigte Staaten, 1999.
- [110] S. D. YIM, S. J. KIM, J. H. BAIK, I.-S. NAM, Y. S. MOK, J.-H. LEE, B. K. CHO und S. H. OH. »Decomposition of Urea into NH₃ for the SCR Process«. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43.16 (2004), S. 4856–4863.
- [111] C. YU, V. BYKOV und U. MAAS. »Global quasi-linearization (GQL) versus QSSA for a hydrogen–air auto-ignition problem«. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 20 (16 2018), S. 10770–10779.
- [112] C. YU, F. MINUZZI, V. BYKOV und U. MAAS. »Methane Air Auto-Ignition Based on Global Quasi-Linearization (GQL) and Directed Relation Graph (DRG) Implementation and Comparison«. In: *Combustion Science and Technology* 192.9 (2020), S. 1802–1824.

Liste eigener Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

Eigene Veröffentlichungen

M. STEIN, V. BYKOV und U. MAAS. »The Effect of Evaporation Models on Urea Decomposition from Urea-Water-Solution Droplets in SCR Conditions«. In: *Emission Control Science and Technology* 3 (2017), S. 263–274

M. STEIN, V. BYKOV, A. BERTÓTINÉ ABAI, C. JANZER, U. MAAS, O. DEUTSCHMANN und M. OLZMANN. »A reduced model for the evaporation and decomposition of urea–water solution droplets«. In: *International Journal of Heat and Fluid Flow* 70 (2018), S. 216–225

K. NISHAD, M. STEIN, F. RIES, V. BYKOV, U. MAAS, O. DEUTSCHMANN, J. JANICKA und A. SADIKI. »Thermal Decomposition of a Single AdBlue® Droplet Including Wall–Film Formation in Turbulent Cross-Flow in an SCR System«. In: *Energies* 12.13 (2019), S. 2600

M. STEIN, V. BYKOV und U. MAAS. »Reduced simulation of the evaporation and decomposition of droplets and films of urea-water solution in exhaust gas environment«. In: *Proceedings of the Combustion Institute*. Bd. 38. 4. Adelaide, Australien, 2021, S. 6687–6694

M. STEIN, V. BYKOV, C. KUNTZ, M. BÖRNHORST, O. DEUTSCHMANN und U. MAAS. »Modeling the decomposition of urea-water-solution in films and droplets under SCR conditions with chemistry in the liquid phase«. In: *International Journal of Heat and Fluid Flow* 94 (2022), S. 108936

M. MILDENBERGER, O. SCHUMACHER, M. STEIN, P. STEPHAN und T. GAMBARYAN-ROISMAN. »Numerical simulation of the evaporation process of pinned urea-water droplets in cavities«. In: *International Journal of Heat and Fluid Flow* 95 (2022), S. 108970

V. BYKOV, M. STEIN und U. MAAS. »Study of mechanism of ammonia decomposition and oxidation: from NO_x reduction to ammonia auto-ignition problem«. In: *Veröffentlichung angenommen bei Proceedings of the Combustion Institute 39, Vancouver, Kanada (2022)*

E. BERSZANY, M. STEIN, V. BYKOV und U. MAAS. »An improved reduced model for the evaporation and decomposition of urea-water solution (UWS) droplets«. In: *Veröffentlichung angenommen bei Proceedings of the Combustion Institute 39, Vancouver, Kanada (2022)*

Eigene Konferenzbeiträge

M. STEIN, V. BYKOV und U. MAAS. »Reduced simulation of the evaporation and decomposition of droplets and films of urea-water solution in exhaust gas«. In: *29. Deutscher Flammentag (2019), Bochum, Deutschland*

M. STEIN, V. BYKOV und U. MAAS. »Modelling the decomposition of urea-water-solution in films and droplets under SCR conditions with chemistry in the liquid phase«. In: *8th European Congress on Computational Methods in Applied Science and Engineering (ECCOMAS) (2020), Paris, Frankreich*