

# Kapitel 1

## Einleitung

Chemisch reaktive Strömungen sind die Basis vieler bedeutender technischer Vorgänge wie etwa von Verbrennungsprozessen und verfahrenstechnischen Anwendungen. Aufgrund der daraus resultierenden enormen wirtschaftlichen und ökologischen Bedeutung ist das Interesse an ihrer Erforschung hoch. Das dadurch erlangte Wissen kann eingesetzt werden, um Verbrennungsprozesse effizienter und umweltfreundlicher durchzuführen. Zur Untersuchung von reaktiven Strömungen werden neben experimentellen Verfahren zunehmend auch numerische Methoden eingesetzt. Der Zustand eines Reaktionssystems ist eindeutig durch den thermochemischen Zustandsvektor beschrieben. Er setzt sich aus dem Druck, der Enthalpie und der Stoffzusammensetzung zusammen. Der numerischen Simulation von reaktiven Strömungen liegen daher neben den Navier–Stokes–Gleichungen Erhaltungsgleichungen für die thermochemischen Zustandsgrößen zugrunde [1], [4], [43], [48], [37], [38]. Durch die mathematische Modellierung von Konvektions-, Diffusions- und Reaktionsprozessen wird darin die Interaktion von chemischer Reaktion mit der Strömung und den molekularen Transportprozessen beschrieben. Es resultiert ein System partieller Differentialgleichungen, das in Ort und Zeit gelöst wird. Der Lösungsraum des Systems wird als Zustandsraum bezeichnet und durch Koordinatenachsen aufgespannt, auf denen die thermochemischen Zustandsvariablen aufgetragen sind [2]. Zur Beschreibung der chemischen Kinetik ist die Verwendung detaillierter Reaktionsmechanismen, die auf dem Konzept der Elementarreaktionen basieren, grundsätzlich von Vorteil. Die Zeitgesetze von Elementarreaktionen sind relativ leicht zu bestimmen und gelten für alle physikalisch sinnvollen Reaktionsbedingungen [5], [44], [14]. Auf

Elementarreaktionen basierende detaillierte Reaktionsmechanismen ermöglichen außerdem, da grundsätzlich alle Reaktionszwischenprodukte erfasst werden, die Beschreibung von Zündprozessen und der Schadstoffbildung. Komplexere Reaktionssysteme enthalten jedoch oft eine große Anzahl von chemischen Spezies und führen daher zu einer hohen Dimension des zu lösenden Erhaltungsgleichungssystems [6]. Die starke Kopplung der Teilchenerhaltungsgleichungen und die gleichzeitig sehr unterschiedlichen Zeitskalen der chemischen Kinetik (im Bereich von mehreren Zehnerpotenzen) verursachen eine hohe Steifigkeit des Differentialgleichungssystems [7]. Detaillierte Reaktionsmechanismen bestehen außerdem oft aus einer großen Anzahl von Reaktionen, wodurch sich ein hoher Aufwand zur Berechnung der chemischen Quellterme ergibt [5]. Zusätzliche Skalierungsprobleme werden außerdem durch die Ortsauflösung hervorgerufen. Die Längenskalen in realen Systemen erstrecken sich von den Gesamtabmessungen der Reaktoren, mit einer Ausdehnung im Bereich von manchmal mehreren Metern, bis hin zu den kleinsten im Millimeterbereich auftretenden turbulenten Wirbelstrukturen. Es ergibt sich daher oft ein Rechenaufwand, der mit derzeit verfügbaren Computern nicht zu bewältigen ist und der die Verwendung detaillierter Modelle zur Simulation realer Reaktionssysteme unmöglich macht. Es ist deshalb von großem Interesse, mathematische Modelle zur Beschreibung der chemischen Reaktion zu finden, deren Rechenzeitaufwand vertretbar ist, die aber chemische und physikalische Prozesse dennoch zuverlässig beschreiben können. Mehrere Arbeitsgruppen arbeiten an Lösungsansätzen für dieses Problem [2], [15], [36], [9] [6], einige von ihnen nutzen zur Vereinfachung der detaillierten Reaktionsmechanismen die charakteristischen Eigenschaften der chemischen Dynamik aus. Während nämlich die Zeitskalen der chemischen Reaktion in typischen Reaktionssystemen über einen großen Bereich variieren, erstrecken sich dahingegen die Zeitskalen der physikalischen Prozesse nur über einen kleinen Bereich. Nur Prozesse, die im gleichen Zeitskalenbereich ablaufen, können koppeln. Chemische Prozesse, die viel schneller als die physikalischen Vorgänge ablaufen, führen zu partiellen Gleichgewichten von Reaktionen und zu quasistationären Zuständen von Spezies [6], [2], [47]. Ein quasistationärer Zustand ist gleichbedeutend mit der verschwindenden Bildungsrate einer Spezies und ein partielles Gleichgewicht entspricht der verschwindenden Umsatzrate einer Reaktion. Mit jeder Quasistationarität und jedem partiellen Gleichgewicht wird eine Differentialgleichung in eine algebraische Gleichung überführt. Dadurch werden Korrelationen zwischen Variablen eingeführt welche die Dimension des Lösungsraums jeweils um 1 reduzieren. Das System relaxiert da-

her mit wachsendem Reaktionsfortschritt auf Unterräume des Zustandsraums von immer niedrigerer Dimension. In typischen Reaktionssystemen existieren daher niedrigdimensionale Attraktoren im Zustandsraum in denen sich die Zustände befinden [22]. Das zu lösende Gleichungssystem weist für typische Reaktionssysteme aus diesem Grund deutlich weniger Freiheitsgrade auf als es Parameter hat [9], [6], [49]. Deshalb ist es möglich, zur Beschreibung der Wechselwirkung von chemischen und physikalischen Vorgängen, nicht mehr Erhaltungsgleichungen für alle Zustandsvariablen, sondern stellvertretend nur noch Erhaltungsgleichungen für wenige Parameter zu lösen, die in der Lage sind als Reaktionsfortschrittsvariable den Zustand voll zu repräsentieren [27], [29], [13]. Die chemische Reaktion wird dann nicht mehr als Bewegung im gesamten Zustandsraum aufgefasst, sondern auf eine Bewegung in einem niedrigdimensionalen Unterraum beschränkt. Die allgemeine Vorgehensweise bei der Mechanismenreduktion besteht darin, den attraktiven Unterraum zu bestimmen und zu speichern. Er wird anschließend einem CFD-Code als Datenbibliothek zur Verfügung gestellt. Der CFD-Code löst schließlich Erhaltungsgleichungen für die wenigen Reaktionsfortschrittsvariablen, kann aber, durch Interpolation in der Datenbibliothek den Ort im Zustandsraum ermitteln und daher dennoch den gesamten Zustand liefern. Sowohl die Dimension als auch die Steifigkeit des zu lösenden Gleichungssystems kann dadurch so reduziert werden, dass auch bei komplexen Strömungskonfigurationen eine zuverlässige Behandlung der Chemie möglich ist. Die unterschiedlichen Verfahren zur Mechanismenreduktion unterscheiden sich im Wesentlichen durch die Definition des niedrigdimensionalen Unterraums. Einige Verfahren verwenden dazu Quasistationaritäts- oder partielle Gleichgewichtsannahmen [6]. Das erforderte jedoch eine genaue Kenntnis der chemischen Dynamik des betreffenden chemischen Systems und oft einen beachtlichen Arbeitsaufwand. Die getroffenen Annahmen wurden außerdem im gesamten Zustandsraum als gültig angesehen, was nicht mit dem tatsächlichen Verhalten der chemischen Kinetik übereinstimmt. Andere Verfahren verwenden sogenannte Flamelets [36], [1]. Dabei werden mehrere Flammenstrukturen berechnet, als Unterraum zu einer Datenbibliothek zusammengefügt und einem CFD-Code zur Verfügung gestellt. Die Methode ist relativ einfach durchzuführen und berücksichtigt implizit bereits die physikalischen Prozesse. Allerdings ist der Unterraum von den (willkürlich gewählten) Anfangsbedingungen der Flammenrechnungen abhängig und die Parametrisierung ist nicht fest definiert. In dieser Arbeit wird die Methode der intrinsischen niedrigdimensionalen Mannigfaltigkeiten (ILDM = *Intrinsic Low Dimensional Manifold*) ein-

gesetzt [2], [6], [7], [11], [47], [45]. Die ILDM-Methode ist ein automatisches Verfahren zur Reduktion von Reaktionsmechanismen. Eingabedaten des Verfahrens sind nur der detaillierte Reaktionsmechanismus und die gewünschte Dimension des Lösungsraums (der Grad der Vereinfachung). Die Methode basiert nicht auf global im Zustandsraum getroffenen Annahmen, sondern auf lokalen Eigenvektoranalysen der Jacobimatrix der chemischen Quellterme des detaillierten Mechanismus. Damit kann eine Trennung in schnelle und langsame Prozesse durchgeführt werden. Die mathematische Analyse gewährleistet eine optimale und automatische Wahl der zur Reduktion verwendeten Annahmen. Für die schnellen Prozesse wird unendlich schnelle Relaxation angenommen und dadurch ein Unterraum des Zustandsraums, die intrinsische niedrigdimensionale Mannigfaltigkeit, definiert. Damit ist der thermokinetische Zustand anhand von wenigen (2-4) Reaktionsfortschrittsvariablen bestimmt. Diese Variablen beschreiben die langsame Bewegung des Zustands innerhalb der ILDM. In Kapitel zwei werden zuerst die Eigenschaften der chemischen Dynamik von reaktiven Systemen vorgestellt, auf denen das ILDM-Verfahren basiert. Das dritte Kapitel behandelt das der ILDM-Methode zugrundeliegende mathematische Modell. Es wird außerdem auf Methoden zur Bestimmung der ILDMs eingegangen und schließlich Beispiele vorgestellt. Kapitel vier befaßt sich mit der Anwendung der ILDM-Methode auf "Chemical Vapour Deposition" (CVD)-Systeme. Es wird untersucht, ob das ILDM-Verfahren, das sich bisher bei laminaren und turbulenten Kohlenwasserstoffreaktionssystemen bewährt hat [30], [31], [26], [32], [33] auch auf typische CVD-Reaktionssysteme (hier die Silizium Abscheidung durch Monosilan) angewendet werden kann. In Kapitel fünf wird ein Verfahren zur effizienten Implementierung von ILDM-Tabellen in CFD-Codes vorgestellt. Bis jetzt wurden ILDMs in Strömungscodes anhand einer festen Parametrisierung berechnet, die z.B. durch Spezieskonzentrationen gegeben ist. Im Interesse einer Verbesserung der numerischen Stabilität als auch im Hinblick auf das Ziel einer reduzierten Strömungsberechnung mit zukünftig adaptiver Dimension des reduzierten Mechanismus wurden generalisierte Koordinaten als Reaktionsfortschrittsvariable im Strömungssystem eingeführt. Kapitel sechs schließt mit einer Zusammenfassung.

# Kapitel 2

## Dynamisches Verhalten chemisch reagierender Systeme

### 2.1 Erhaltungsgleichungen

Der Zustand einer chemisch reaktiven Strömung ist durch die Eigenschaften Dichte  $\rho$ , Geschwindigkeit  $v$ , Enthalpie  $h$  und die Massenbrüche  $w_i$  der  $n_{spec}$  chemischen Spezies eindeutig bestimmt.  $n_{spec}$  bezeichnet dabei die Anzahl der im System enthaltenen chemischen Spezies. Die Systemgrößen können sich im Ort  $r$  und in der Zeit  $t$  durch physikalische (Strömung, Transport) und chemische (Reaktion) Prozesse ändern. Die Wechselwirkung zwischen chemischen und physikalischen Prozessen wird beschrieben, indem für jede Systemgröße eine Erhaltungsgleichung formuliert wird, in der diese Prozesse mathematisch modelliert werden [4], [1], [37], [48], [43], [38]. Der Zusammenhang von Druck  $p$  und Temperatur  $T$  mit den Systemeigenschaften wird durch die Zustandsgleichungen (dem idealen Gasgesetz) hergestellt.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div}(\rho v) \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial \rho v}{\partial t} = -\operatorname{div}(\rho v \otimes v - \bar{p}) + \rho g \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial \rho h}{\partial t} = -\operatorname{div}(\rho h v - q) - \bar{p} : \operatorname{grad} v - \operatorname{div}(p v) \quad (2.3)$$

$$\frac{\partial \rho w_i}{\partial t} = -\operatorname{div}(\rho w_i v) - \operatorname{div} j_i + M_i \omega_i \quad (2.4)$$

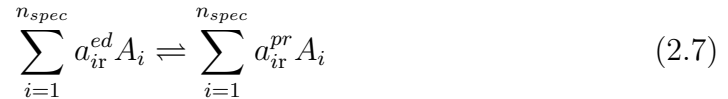
Dabei bezeichnet  $M_i$  die molare Masse,  $\omega_i$  die Bildungsgeschwindigkeit und  $j_i$  die Diffusionsstromdichte von Stoff  $i$ .  $g$  beschreibt die Erdbeschleunigung,  $\bar{p}$  den Drucktensor und  $q$  die Wärmestromdichte. Zunächst sollen die Eigenschaften des chemische Reaktionsterms detaillierter betrachtet werden. Der chemische Reaktionsterm  $\omega_i$  mit

$$\omega_i = \frac{\partial c_i}{\partial t} \quad (2.5)$$

ist explizit von der Enthalpie, dem Druck und der chemischen Stoffzusammensetzung  $\phi_i$  abhängig, wobei  $\phi_i$  die spezifische Molzahl der Spezies  $i$  in den Einheiten  $[\frac{w_i}{M_i}]$  und  $c_i$  die Konzentration von Spezies  $i$  bezeichnet. Die Größen  $h$ ,  $p$  und  $\phi_i$  werden als thermochemischer Zustand eines chemisch reaktiven Systems zusammengefasst und im Folgenden durch den  $n = 2 + n_{spec}$ -dimensionalen Vektor  $\Psi$  und seine zeitliche Ableitung  $F(\Psi)$  beschrieben:

$$\Psi(h, p, \phi_i, i=1, n_{spec}) \quad F(\Psi) = \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (2.6)$$

Zur Evaluation des chemischen Quellterms  $\omega_i$  werden in dieser Arbeit detaillierte Reaktionsmechanismen eingesetzt, die auf Elementarreaktionen basieren. Als Elementarreaktionen werden dabei chemische Reaktionen bezeichnet, die in der Natur genauso ablaufen, wie es durch ihre Reaktionsgleichung beschrieben wird. Ihre Zeitgesetze sind relativ leicht zu bestimmen und für alle physikalisch sinnvollen Reaktionsbedingungen gültig [5], [1]. Die auf dem Konzept der Elementarreaktionen basierenden Mechanismen erlauben eine detaillierte und exakte Beschreibung der Chemie. Die Gleichung einer Reaktion  $r$  in einem Mechanismus mit  $n_r$  Reaktionen und  $n_{spec}$ -Spezies kann allgemein formuliert werden [2], [44]:



Dabei bezeichnet  $A_i$  das Teilchensymbol der Spezies  $i$ ,  $a_{ir}$  den stöchiometrischen Koeffizienten von Spezies  $i$  in der Reaktion  $r$ . Die Superskripte  $ed$  und  $pr$  stehen für Edukte bzw. Produkte. Die Bildungsgeschwindigkeit von Spezies  $i$  ergibt sich durch Summation über die Zeitgesetze aller im chemischen Reaktionsmechanismus auftretenden Elementarreaktionen

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial t} = \frac{1}{\rho} \omega_i = \frac{1}{\rho} \frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{1}{\rho} \sum_{r=1}^{n_r} k_r (a_{ri}^{pr} - a_{ri}^{ed}) \prod_{i=1}^{n_{spec}} c_i^{a_{ri}^{ed}} \quad (2.8)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten  $k_r$  ergeben sich aus dem Gesetz von Arrhenius [10]:

$$k_r = \mathcal{A}_r \cdot T^{b_r} \cdot \exp\left(\frac{-E_a^r}{\mathfrak{R} \cdot T}\right) \quad (2.9)$$

Darin sind  $\mathcal{A}_r$  der Präexponentielle Faktor,  $b_r$  der Temperaturexponent und  $E_a^r$  die Aktivierungsenergie einer Reaktion.  $\mathfrak{R}$  ist die allgemeine Gaskonstante.

Da chemische Reaktionen im allgemeinen reversibel sind, haben die Produkte einer Hinreaktion  $fr$  das Bestreben, sich in einer Rückreaktion  $br$  wieder in die Edukte umzusetzen [1]. Nach einiger Zeit stellt sich ein dynamischer Gleichgewichtszustand ein, an dem beide Umsatzgeschwindigkeiten gleich sind. Die Wirkungen von Hin- und Rückreaktion heben sich dann in ihrer Bilanz auf, so daß die Umsatzrate der Reaktion verschwindet. Der Gleichgewichtszustand ist allein eine Funktion des Drucks  $p$ , der Enthalpie  $h$  und der Elementzusammensetzung  $\chi$ . Für eine Reaktion im chemischen Gleichgewicht gelten die Beziehungen:

$$k^{fr} \prod_{i=1}^{n_{spec}} c_i^{a_i^{ed}} = k_r^{br} \prod_{i=1}^{n_{spec}} c_i^{a_i^{pr}} \quad (2.10)$$

$$\frac{\prod_{i=1}^{n_{spec}} c_i^{a_i^p}}{\prod_{i=1}^{n_{spec}} c_i^{a_i^e}} = \frac{k_{fr}}{k_{br}} = \exp\left(-\Delta_R \frac{\overline{F^0}}{RT}\right) = K_{cr} \quad (2.11)$$

Dabei ist die freie Energie  $\overline{F^0} = \overline{U^0} - T \cdot \overline{S^0}$ . Im Hinblick auf die Simulation eines chemisch reaktiven Systems ergeben sich aus den beschriebenen Zusammenhängen einige Konsequenzen:

- Die Dimension des Erhaltungsgleichungssystems hängt von der Anzahl der Spezies ab und kann sehr groß werden.
- Der chemische Quellterm jeder Spezies ist eine Funktion des vollen Zustands, die Erhaltungsgleichungen sind daher stark gekoppelt.
- Die Zeitskalen der chemischen Prozesse können sehr unterschiedlich sein.
- Die chemischen Reaktionen streben Gleichgewichtszustände an.

Die Kopplung der Spezieserhaltungsgleichungen in Verbindung mit den stark unterschiedlichen Zeitskalen der Chemie führt zu einer hohen Steifigkeit des resultierenden Differentialgleichungssystems. Gemeinsam mit der hohen Dimension des Gleichungssystems führt die Verwendung detaillierter Chemie bei der Simulation

realer Reaktionssysteme zu einem Berechnungsaufwand, der mit heutigen Computern nicht zu bewältigen ist. Eine vereinfachte Beschreibung der chemischen Reaktion ist daher erforderlich.

## 2.2 Homogene chemische Reaktionssysteme

Um das Verhalten der chemischen Dynamik isoliert von Transport- und Strömungsprozessen betrachten zu können, soll das Modell der räumlich homogenen Reaktionssysteme herangezogen werden. Da in homogenen Systemen keine Gradienten bezüglich der Systemeigenschaften vorliegen, treten entsprechend keine physikalischen Transport- und Strömungsprozesse auf. Homogene Reaktionssysteme können daher durch den, in diesem Fall nur noch zeitabhängigen, thermodynamischen Zustandsvektor  $\Psi(t)$  eindeutig beschrieben werden [5]. Um eine geometrische Interpretation der chemischen Dynamik zu ermöglichen wird ein durch  $n = 2 + n_{spec}$ -Vektoren aufgespannter Zustandsraum  $\mathcal{Z}$  definiert, indem jede Erhaltungsgröße durch eine Dimension repräsentiert ist. Ein Zustand  $\Psi$  kann dann als Punkt, eine Zustandsänderung (z.B. durch chemische Reaktion) als Verschiebung in  $\mathcal{Z}$  veranschaulicht werden [2]. Ausgehend von einer Ausgangszusammensetzung  $\Psi_0$  bewegt die chemische Reaktion den Zustand entlang einer Lösungskurve (Trajektorie) in  $\mathcal{Z}$ . Liegt der Anfangszustand innerhalb der Zündgrenzen relaxiert er, nach theoretisch unendlich langer Zeit, ins chemische Gleichgewicht. Das chemische Gleichgewicht ist dabei allein eine Funktion des Drucks, der Enthalpie und der Elementzusammensetzung  $\chi$  [1]. In Abb. 2.1 sind mehrere Trajektorien eines stöchiometrischen Methan-Luft Gemisches für einen Druck von  $p = 1$  bar und eine Temperatur des unverbrannten Gemisches von  $T = 298$  K in 2- und 3-dimensionalen Projektionen von  $\mathcal{Z}$  zu sehen. Jede Trajektorie stellt die Lösungskurve eines homogenen Reaktionssystems unter Verwendung von detaillierter Chemie dar, wobei die Anfangszusammensetzungen unterschiedlich, Druck, Enthalpie und Elementzusammensetzung aber identisch sind. Dargestellt sind Projektionen von  $\mathcal{Z}$  in die Koordinaten  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}$  bzw. in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ . Obwohl die Anfangszusammensetzungen unterschiedlich sind, relaxieren alle Trajektorien auf denselben Ort im Zustandsraum, der durch den chemischen Gleichgewichtspunkt gegeben ist. Schon vor Erreichen des Gleichgewichtspunkts relaxieren die Trajektorien auf eine 1-dimensionale Kurve, zuvor auf eine