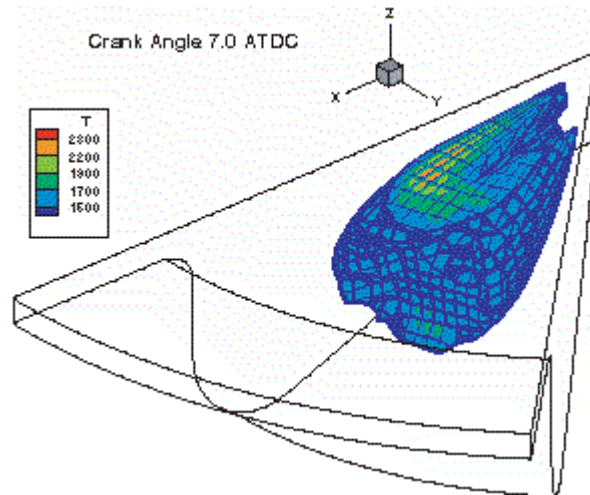




Forschungsgruppe Reaktive Strömung



Chemisch reaktive Strömungen - "Heiße" Anwendungen der Chemie

Forschungsgruppe Reaktive Strömung

Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen (IWR), Universität Heidelberg

Verbrennungsprozesse in Motoren, Turbinen und Feuerungen oder Öfen, die Vorgänge während der Katalyse in einem industriellen chemischen Reaktor oder einer Auto-Abgasanlage, der Wiedereintrittsvorgang eines Raumfahrzeuges in die Erdatmosphäre oder die Prozesse bei der Herstellung von synthetischem Diamant durch chemische Gasphasen-Deposition - diese und noch viele andere Vorgänge beinhalten chemisch reaktive Strömungen.

Die Beschreibung solcher chemisch reaktiven Strömungen verlangt einerseits die detaillierte Kenntnis der ablaufenden Reaktionen, wobei die auftretenden Reaktionsmechanismen Tausende von Reaktionen von Hunderten von Stoffen enthalten können. Andererseits muß man sich - besonders in turbulenten Strömungen - mit Details des Strömungsfeldes auseinandersetzen, um zu einer quantitativen Beschreibung der betrachteten Vorgänge zu kommen.

Die daraus resultierende Komplexität erfordert die Benutzung von Supercomputern und von Methoden, wie sie das Wissenschaftliche Rechnen bereitstellt: Der zu betrachtende Prozeß muß zuerst in die Sprache der Mathematik umgesetzt werden ("Modellierung"), danach werden diese Gleichungen mit geeigneten Methoden gelöst ("Simulation") und in einer weiteren Stufe wird nach den günstigsten Lösungen gesucht ("Optimierung"). Die Flut der Ergebnisse kann schließlich nur durch geeignete graphische Methoden verständlich gemacht werden ("Visualisierung").

Abgesehen von ihrer wissenschaftlichen Attraktivität bietet die Beschäftigung mit chemisch reaktiven Strömungen Lösungsmöglichkeiten in Bezug auf viele drängende Fragen, z. B.

- Schadstoffbildung und Effizienz von Verbrennungsprozessen, von denen etwa 90% der Energieversorgung der Menschheit abhängen,
- Wirkungsgrad von Katalysatoren in der chemischen Industrie und bei der Abgasreinigung; in diesem Bereich werden weltweit etwa 500 Mrd. EUR jährlich umgesetzt,
- Herstellung von neuen Materialien, neue Verfahren zur Herstellung von Mikroprozessoren in Gasphasen-Depositionsprozessen,
- Hochorganisierte Funktionalität in biologischen Zellsystemen durch Kopplung von physikalischem Transport und biochemischen Reaktionen

Verbrennung

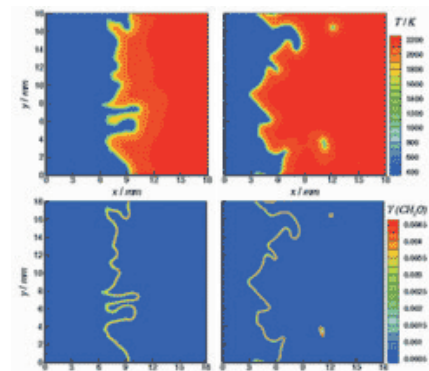
Prof. Dr. Dr. h.c. Jürgen Warnatz

Verbrennungsprozesse decken derzeit etwa 90% des Welt-Energiebedarfs. Leider führen sie zu einer Reihe von lokal (NO_x , Ruß) und - noch schlimmer - global wirksamen Schadstoffen (CO_2 , CH_4 , N_2O). An dieser Wichtigkeit der Verbrennungsvorgänge wird sich in den nächsten 20 Jahren nichts Wesentliches ändern, so daß die Aufgabe bleibt, sich Gedanken zu machen, wie man hauptsächlich die Schadstoffe reduzieren kann. Die Modellierung, Simulation und die dann mögliche Optimierung von Verbrennungsprozessen bieten sich hier also an, Motoren, Turbinen und Brenner schadstoffarm auszulegen.

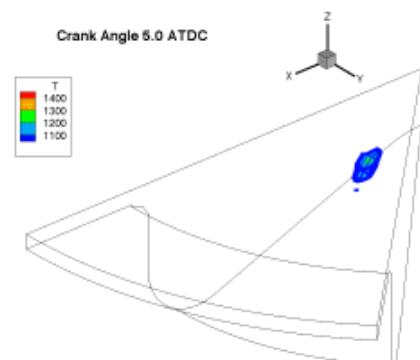
Gasphasen-Verbrennungsprozesse werden durch die sogenannten Navier-Stokes-Gleichungen beschrieben, die zwar recht komplex aussehen (Systeme von gekoppelten partiellen Differentialgleichungen), jedoch konzeptionell sehr einfach sind, nämlich Bilanzen für die Erhaltungsgrößen Masse, Impuls, Energie und Massen der Teilchen im betrachteten Gemisch.

Die Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen verlangt (außer einer möglichst schnellen Lösungsmethode) die Bereitstellung von thermodynamischen Größen (Enthalpien, Wärmekapazitäten), Transportkoeffizienten (Wärmeleitung, Diffusionskoeffizient, Viskosität) und - wohl das schwierigste Problem - Reaktionsgeschwindigkeiten. Dazu müssen Reaktions-mechanismen für die Oxidation der verwendeten Brennstoffe vorhanden sein, die normalerweise aus Tausenden von Reaktionen von mehreren Hundert Stoffen bestehen. Die sich so ergebende Direkte Numerische Simulation (DNS) ist jedoch - auch auf den größten zur Verfügung stehenden Rechnern - so langsam, daß sie nur in sehr kleinen zweidimensionalen Bereichen durchgeführt werden kann (einige cm^2).

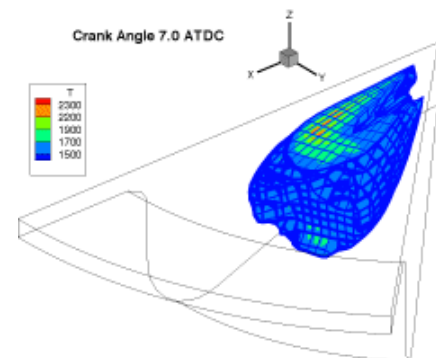
Das erste Bild zeigt Ergebnisse solch einer DNS, nämlich Darstellungen der Temperatur und des Formaldehyd-Anteils im Gemisch zu zwei verschiedenen Zeitpunkten nach Start der Rechnung. Wegen der Langsamkeit der DNS ist man für technische Anwendungen gezwungen, die Navier-Stokes-Gleichungen nur für Mittelwerte der interessierenden Größen (Geschwindigkeit, Gemischzusammensetzung, Dichte, Temperatur) zu



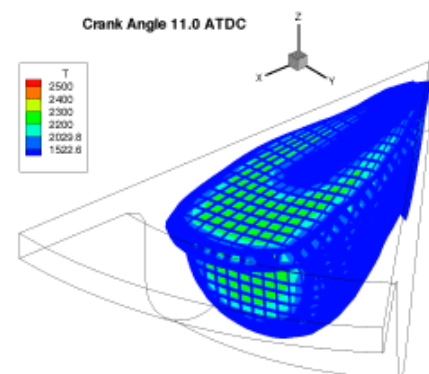
Crank Angle 6.0 ATDC



Crank Angle 7.0 ATDC



Crank Angle 11.0 ATDC



lösen und die turbulenten Schwankungen zu vernachlässigen (RANS, Reynolds-averaged Navier-Stokes). Probleme ergeben sich jedoch aufgrund der hierbei notwendigen Turbulenz-Modellierung und bei der Einbeziehung der chemischen Reaktion; auch die Rechengitter sind bisher noch nicht so fein, daß wirklich vertrauenswürdige Ergebnisse produziert werden.

Die zweite Abbildung zeigt als Beispiel für die Simulation eines turbulenten Verbrennungsvorganges die Ausbreitung einer Flammenfront in einem Dieselmotor bei drei verschiedenen Zeitpunkten (5, 7 und 11 Grad nach dem oberen Totpunkt).

Tröpfchen- und Sprayverbrennung

Prof. Dr. Eva Gutheil

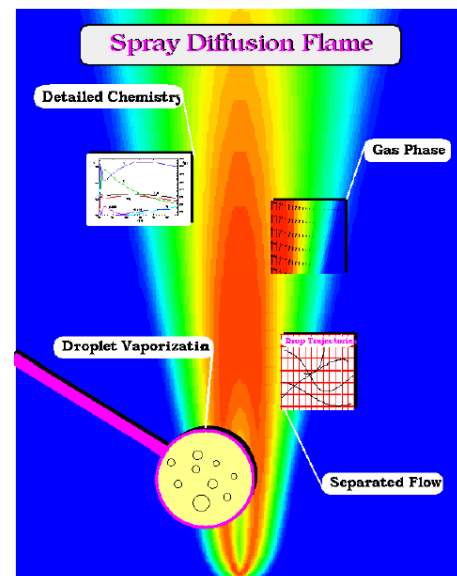
Forschungsgruppe Mehrphasenströmungen und Verbrennung
Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen (IWR), Universität Heidelberg

Die Tröpfchen- und Sprayverbrennung findet ihre Anwendung in Gasturbinenbrennkammern, Raketenbrennkammern, in Industriefeuerungen und bei der motorischen Verbrennung. Die grundlegenden Prozesse beinhalten den Strahlerfall und -Aufbruch, die Atomisierung, die Aufheizung und Verdampfung der Flüssigkeit sowie die anschließende Zündung und Verbrennung in der Gasphase. Die nebenstehende Abbildung verdeutlicht die relevanten Teilprozesse.

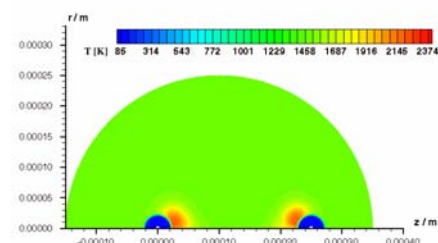
Das am wenigsten erforschte Gebiet in Sprayverbrennungsprozessen ist derzeit der Prozeß der Spraybildung, d.h. das Aufbrechen des Flüssigkeitsstrahls sowie die anschließende Atomisierung. Des weiteren ist die Schadstoffbildung in diesen Flammen eines der herausragendsten Probleme, wobei hier insbesondere die Rußbildung zu nennen ist.

In realen Sprays ist die Verteilung der Tröpfchen statistisch, und man findet charakteristische Tröpfchengrößenverteilungen wie in der nebenstehenden Abbildung gezeigt ist. Dabei liegen die typischen Tropfendurchmesser in den oben genannten Anwendungen im Bereich von bis zu 100-200 Mikrometer.

In gängigen Spraymodellen wird das Aufheizen, die Verdampfung und Verbrennung der Tröpfchen unter der Annahme modelliert, daß die Tröpfchen als Einzeltröpfchen in unendlicher oder konvektiver Atmosphäre ruhen. Die Abbildungen auf der rechten

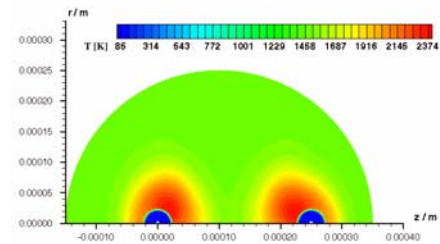


(C) Hollmann und Gutheil, 1996



Seite zeigen jedoch, dass dies im allgemeinen nicht der Fall ist.

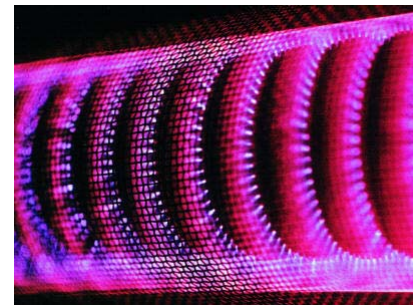
Es sind zwei Sauerstofftröpfchen in konvektivem Wasserstoff dargestellt, die unter kryogenen Hochdruckbedingungen und erhöhtem Druck (10 bar) zünden. Dabei zeigt sich, dass das Zündverhalten der beiden Tröpfchen jeweils deutlich verschieden ist: Die Zündung erfolgt bei dem stromauf (links) gelegenen Tröpfchen im Nachlauf während sie beim stromabwärtigen Tröpfchen stromauf stattfindet. Im weiteren Verlauf der Verbrennung bildet sich um die beiden Tröpfchen jeweils eine umhüllende Flamme. Bei dem gezeigten Fall handelt es sich um Tröpfchen, die im Abstand von fünf Tröpfchen-Durchmessern liegen. Bei einer Verringerung des Abstands auf drei findet die Verbrennung in einer gemeinsamen Flamme statt.



Abgasreinigung mit Plasmaquellen

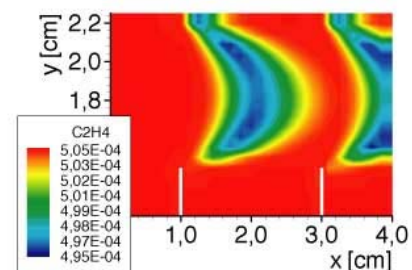
Dr. Uwe Riedel

Im Zuge einer effizienten Ressourcennutzung und verstärkter Anstrengungen zum Klimaschutz gibt es immer strengere Grenzwerte für die Emissionen von Verbrennungsmotoren im Straßenverkehr. Neben primären Maßnahmen zur Schadstoffvermeidung während der Verbrennung wird zur Erreichung der gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerte intensiv die Abgasnachbehandlung untersucht.

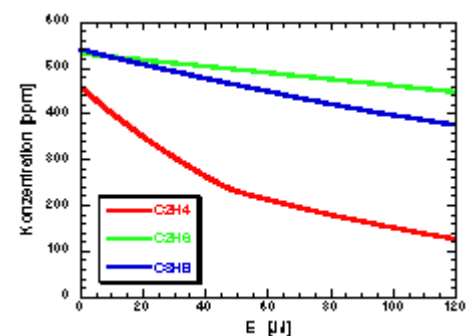


Quelle: Siemens AG

Ein möglicher Weg ist die plasmainduzierte Abgasreinigung. Grundidee des Verfahrens: Abgas wird in einen Reaktor geleitet, in dem ein nicht-thermisches Plasma durch Stöße mit hochenergetischen Elektronen Radikale erzeugt und so chemische Prozesse auslöst, die bevorzugt die Schadstoffe NO_x und unverbrannte Kohlenwasserstoffe angreifen.



Zur Beseitigung der Kohlenwasserstoffe sind dies hauptsächlich Sauerstoff- oder Hydroxid-Radikale, die eine Oxidation zu CO_2 und Wasser einleiten. Als Reaktionsprodukt des NO tritt aber vor allem NO_2 auf: Das Plasmaverfahren baut diesen Schadstoff also zunächst nicht zu Stickstoff und Sauerstoff ab, sondern liefert höhere Oxidationsprodukte, die dann katalytisch entfernt werden.



Die mittlere Abbildung zeigt den Abbau von unverbranntem Ethen im Abgas in der numerischen

Simulation eines von der Siemens AG entwickelten Plasmareaktors (Bild oben). Das Simulationsmodell basiert auf detaillierten Reaktionsmechanismen zur Beschreibung der durch das Plasma ausgelösten Reaktionen und löst die strömungsmechanischen Gleichungen voll gekoppelt mit diesem reaktionskinetischen Modell.

Der Schadstoffabbau hängt spezifisch vom unverbrannten Kohlenwasserstoff ab. Die Abbildung unten zeigt die erreichte Minderung für ein Modellabgas bestehend aus 72 % N₂, 18 % O₂, 10 % H₂O und 440 ppm - 540 ppm unverbranntem Kohlenwasserstoff (abhängig von experimentellen Bedingungen). Es wird der Abbau von Ethan (grün), Propan (blau) und Ethen (rot) untersucht.

Katalyse

Oliver Inderwildi, Prof. Dr. Dr. h.c. Jürgen Warnatz

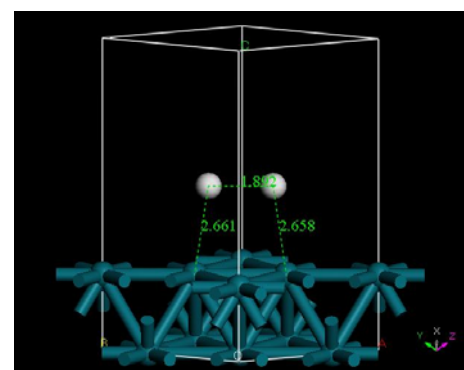
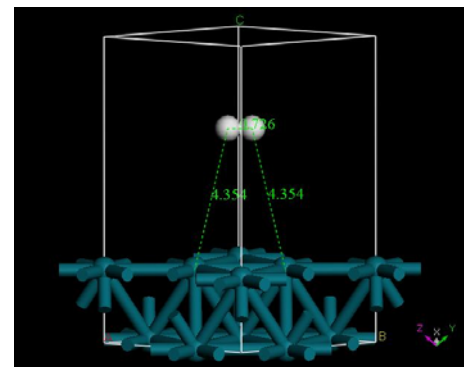
Abgasnachbehandlung durch verändernde Abgaszusammensetzung

Neben der plasmainduzierten Abgasreinigung können Stickoxide (NO_x) auch mit konventionellen Katalysatoren, die durch Zusatz einer Speicherkomponente in der Lage sind Stickoxide (NO_x) einzuspeichern, effizient entfernt werden. Durch kurzzeitiges Umschalten der Motorbetriebsbedingungen zu Konditionen, in denen Schadstoffe entfernt werden, wird diese Speicherkomponente regeneriert und kann somit wieder Schadstoffe aufnehmen. Werden diese Konditionen zyklisch durchlaufen, ist effiziente Schadstoffminimierung auch über lange Zeiträume möglich. Der 'Clou' an diesem Verfahren ist, daß - wie auch beim Plasmaverfahren - eine Verunreinigung durch andere Verunreinigungen entfernt wird.

Zur Berechnung der Aktivität des Katalysators werden mikrokinetische Simulationen der katalytisch aktiven Komponenten mit der Simulation der Strömung im Abgaskatalysator verknüpft (siehe <http://www.detchem.de>). Diese Simulationen sollen die Entwicklung neuartiger Katalysatoren unterstützen.

Berechnung kinetischer Parameter

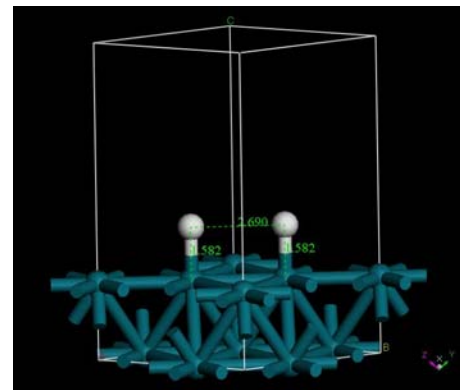
Die kinetischen Parameter der chemischen Reaktionen, die für die mikrokinetische Simulation (siehe oben) notwendig sind, können durch kinetische



Messungen bestimmt werden, aber auch durch quantenmechanische Rechnungen abgeschätzt bzw. verifiziert werden. Bei diesen Berechnungen wird die elektronische Struktur der Edukte, der Produkte sowie des Übergangszustandes berechnet und hieraus können die kinetischen Parameter der Reaktion abgeleitet werden.

Beispielhaft ist die Zersetzung von Wasserstoff auf einer Rhodiumoberfläche dargestellt. Der Energieunterschied zwischen reagierenden Molekülen (Bild oben) und Übergangszustand (Bild mitte) spiegelt die Aktivierungsenergie wieder, während der Energieunterschied zwischen Produkten (Bild unten) und Edukten (Bild oben) die Energieänderung des kompletten Systems beschreibt.

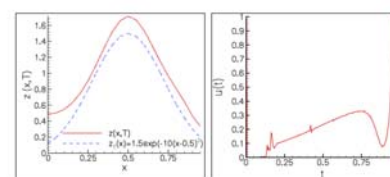
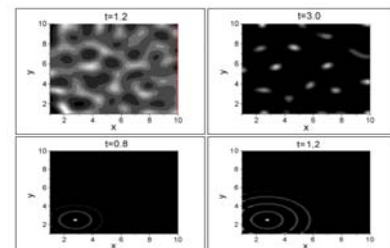
Diese über Berechnung der elektronischen Struktur bestimmten Parameter fließen dann in die Simulation der reaktiven Strömung ein (siehe oben).



Simulation, Steuerung und Optimierung chemischer und biologischer Systeme

Dr. Dirk Lebiecz

Auch im Bereich der Biologie spielen Reaktions-Transportmodelle - analog zu denen für chemisch reaktive Strömungen - eine wichtige Rolle für die Modellierung raum-zeitlicher Prozesse. Insbesondere biologische Systeme zeichnen sich durch einen hohen Grad an Struktur, Selbstorganisation und Feinregulation aus. Diese Funktionalitäten erfordern eine ganz spezielle Dynamik wie sie nur in Systemen fern vom chemischen Gleichgewicht gewährleistet werden kann. Charakteristisch für viele biologische Funktionen ist dabei eine nichtlineare Kopplung physikalischer Transportprozesse mit biochemischen Reaktionen. Das führt häufig zu komplexer Systemdynamik als Grundlage für selbstorganisierende Prozesse und spontane Strukturbildung.



Ein zentrales Ziel jeder Art von Modellierung ist nicht nur die Analyse, Reproduktion und Vorhersage experimenteller Daten sondern insbesondere ein Verständnis des Zusammenhangs zwischen Systemdynamik und Funktionalität. Dies ist auch ein Kernziel des modernen Forschungsschwerpunkts „Systembiologie“. In vielen Anwendungen sind darüber hinaus Optimierung und gezielte externe Steuerung dynamischer Systeme wünschenswert.

Die Abbildung zeigt als Beispiel eine numerische

Simulation (2-D) und eine externe Optimalsteuerung (1-D) von raum-zeitlicher Strukturbildung für ein Modell der bakteriellen Chemotaxis.

[Forschungsgruppe Reaktive Strömung: Homepage](#)