Lehrstuhl für Thermodynamik
Technische Universität München

Einfluss von Temperaturinhomogenitäten auf den Reaktionsablauf bei der klopfenden Verbrennung

Marcus Pöschl

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Maschinenwesen
der Technischen Universität München
zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTOR – INGENIEURS
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender:		Univ.-Prof. Dr.-Ing. Bernd Heißing
Prüfer der Dissertation:	1.	Univ.-Prof. Dr.-Ing. Thomas Sattelmayer
	2.	Univ.-Prof. Dr.-Ing. Georg Wachtmeister

Die Dissertation wurde am 03.07.2006 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Maschinenwesen am 16.10.2006 angenommen.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Assistent am Lehrstuhl für Thermodynamik der Technischen Universität München.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Professor Dr.-Ing. Thomas Sattelmayer für die Übernahme des Hauptreferates, die Betreuung meiner Arbeit, die Freiheit in der Bearbeitung der mir gestellten wissenschaftlichen Aufgabe und das mir entgegengebrachte Vertrauen. Er zeigte stets großes Interesse am Fortgang der Arbeit und stand jederzeit für intensive und richtungsweisende Gespräche zur Verfügung.

Herrn Professor Dr.-Ing. Georg Wachtmeister danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferates und Herrn Professor Dr.-Ing. Bernd Heißing für den Vorsitz bei der mündlichen Prüfung.

Großer Dank gebührt allen meinen Kolleginnen und Kollegen des Lehrstuhls inklusive dem Sekretariat, der elektrischen und der mechanischen Werkstatt. Von ihnen durfte ich jederzeit hilfreiche und wohlwollende Unterstützung erfahren und sie sorgten für eine ausgesprochen freundschaftliche und angenehme Atmosphäre am Lehrstuhl. Besonders erwähnen möchte ich dabei folgende Kollegen, die mir große Unterstützung zukommen ließen: Die Herren Fabian Hoseit und Dr.-Ing. Robert Tauscher betreuten zahlreiche Aktivitäten während meiner Studienzeit. Die Herren Dr.-Ing. Sven Eisen und Dr.-Ing. Bernd Ofner übergaben mir die von Ihnen entwickelte Versuchsanlage und verhalfen mir zu einem schnellen Einstieg in den Versuchsbetrieb. Herr Dr.-Ing. Christoph Hirsch hat durch zahlreiche fachliche Diskussionen und Anregungen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Die Herren Dr.-Ing. Martin Kröner und Dr.-Ing. Thomas Lex gaben mir große Hilfestellung bei der Betreuung der Vorlesungsfächer „Thermodynamik I“ und „Wärmetransportphänomene“ und standen mir ebenso wie die Herren Dr.-Ing. Markus Rothenwöhrer, Dr.-Ing. Stefan Pettinger, Dr.-Ing. Christian Pankiewitz und Frau Edurne Carpintero auf freundschaftlicher Ebe-

ne zur Seite. Auch allen Studenten gebührt der Dank, die mit tatkräftiger Unterstützung an der Arbeit beteiligt waren. Hier seien vor allem Herr Christoph Heinz und Herr Rafael Rossi genannt.

Ganz besonderen Dank möchte ich meinem Büro-Kollegen Herrn Thomas Steinhilber für die freundschaftliche Zusammenarbeit und die moralische und fachliche Unterstützung aussprechen.

Meinen Eltern und Alvina danke ich von ganzem Herzen für den Rückhalt und den Zuspruch, die sie mir jederzeit und in jeglicher Hinsicht gegeben haben. Ihre Unterstützung stellt die Basis für diese Arbeit dar.

München, im Oktober 2006 Marcus Pöschl

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**
1.1 Ursprung des Otto-Motors 1
1.2 Zielsetzung der Arbeit 3

2 Grundlagen der Verbrennung **9**
2.1 Entflammung von Kohlenwasserstoffen 9
2.1.1 Chemische Kinetik 10
2.1.2 Gleichgewicht chemischer Reaktionen 15
2.1.3 Chemische Zeitskalen 19
2.1.4 Kraftstoffzusammensetzung und Oktanzahl . . 20
2.1.5 Reaktionspfade 25
2.2 Chemilumineszenz 33
2.3 Eindimensionale Detonation 36
2.3.1 Druckwellen ohne Reaktionsfront 36
2.3.2 Druckwellen mit Reaktionsfront 41
2.3.3 Modell von Chapman und Jouguet 42
2.3.4 Modell von Zeldovich, von Neumann und Döring 44
2.3.5 Bildung von Detonationswellen 46

3 Klopfende Verbrennung **51**
3.1 Wesen der klopfenden Verbrennung 51
3.2 Bisherige Erkenntnisse über die klopfende Verbrennung 53

4 Versuchsanlage und Messtechnik **61**
4.1 Aufbau und Funktionsprinzip der Versuchsanlage . . 61
4.2 Messtechnik 67
4.2.1 Konventionelle Messtechnik 67
4.2.2 Optische Lichtleitmesstechnik 68
4.2.3 Gaschromatographie 74

5 Modelle für reaktionskinetische Berechnungen **78**
5.1 0-dimensionale Reaktionskinetik 78
5.2 ZND-Detonation 80

6 Ergebnisse **82**
6.1 Variation des Zündzeitpunktes 83
6.2 Untersuchung der Vorgänge im Bereich des Endgases 87
6.2.1 Ablauf der Vorgänge bei klopfendem und nichtklopfendem Betrieb 87
6.2.2 Analyse der einzelnen Phasen 96
6.2.2.1 Kalte Flamme 97
6.2.2.2 Hauptwärmefreisetzung 108
6.2.2.3 Beginn der Druckschwingungen . . . 115
6.3 Variation des Zündortes 122
6.4 Variation des Temperaturfeldes 131
6.5 Variation des Luftverhältnisses 137
6.6 Variation der Kompressionsgeschwindigkeit 144

7 Übertragung der Ergebnisse auf den konventionellen Motorbetrieb **150**

8 Zusammenfassung **154**

A Gleichgewichtskriterien für chemische Reaktionen **158**

B Effizienz des Gleichraumprozesses **163**
B.1 Variation T_1 bei adiabater Kompression und Expansion 167
B.2 Variation n_{12} mit ε=const. 171
B.3 Variation n_{12} und ε mit T_2=const. 173
B.4 Variation T_1 und ε mit T_2=const. 175

Literatur **178**

Abbildungsverzeichnis

1 Nicolaus August Otto 1
2 Indikatordiagramme der Prozesse Lenoir und Otto 2
3 Reaktionsgeschwindigkeit: Änderung der Konzentrationen der Spezies A während einer Reaktion 12
4 Mögliche Orientierungen zweier HJ-Moleküle mit und ohne folgender Reaktion bei der Kollision [Kuo86] 14
5 Gleichgewichtseinstellung im System während der Reaktion $H_2 + J_2 \rightleftharpoons 2HJ$ [Chr79] 15
6 Molekülstruktur der Alkane bzw. Paraffine 21
7 Molekülstruktur der Alkene und aromatischen Verbindungen 23
8 Oktanzahlen von Paraffinen, Naphthenen, Olefinen und Aromaten aufgetragen über dem molaren Volumen v_m [Spa53] 24
9 Beispiel für den Ablauf einer Isomerisation [GB95][WP87] 28
10 Qualitativer Druck- bzw. Temperaturverlauf während der mehrphasigen Niedertemperaturentflammung [Url89][Wos88] 29
11 Temperaturverlauf und Spezieskonzentrationen während einer Mehrstufenzündung bei p_0=1 bar und Variation der Starttemperatur T_0 31
12 Chemische Zündverzugszeiten von n-Heptan in Abhängigkeit der Temperatur bei $p = 1\ atm$ 32
13 Chemilumineszenzspektren relevanter Gase einer Propan-Luft-Flamme und einer Kohlenmonoxid-Oxidation [Gay57] 35
14 Entwicklung eines Verdichtungsstoßes nach Becker 37
15 Hugoniot-Kurve ohne Wärmefreisetzung 39
16 Hugoniot-Kurve und Rayleigh-Gerade ohne Wärmefreisetzung 40
17 Hugoniot-Kurve und Rayleigh-Gerade mit Wärmefreisetzung 41
18 Darstellung der unterschiedlichen Bereiche auf einer Hugoniot-Kurve mit Wärmezufuhr 43
19 Verlauf der Zustandsgrößen während einer ZND-Detonation [Gla96][Kuo86] 45
20 Ermittlung der Klopfintensität KI 53
21 Schnelle Kompressionsmaschine 61
22 Schematische Längsschnitte der Schnellen Kompressionsmaschine in der Startposition und am oberen Totpunkt 62
23 Kolben inklusive Glaseinsatz für den optischen Zugang 63
24 Vergleich der Hubverläufe im konventionellen Motor und in der Schnellen Kompressionsmaschine für die Ermittlung der simulierten Drehzahl 64
25 Beheizung des Brennraums und Temperaturverteilung des Brennstoff-Luftgemisches vor und während der Kompression 66
26 Zylinderkopf und verwendete Komponenten für die Fixierung der optischen Sonden 69
27 Aufbau der Glasfaser und Ermittlung des Akzeptanzwinkels Θ mit und ohne Verwendung einer Kugellinse 70
28 Spektrale Empfindlichkeit bzw. Dämpfung der optischen Komponenten . . 72
29 Schaltbild der Datenerfassung der optischen Lichtleitmesstechnik und aufgezeichnete Signalverläufe von Probemessungen 73

30 Einzonen- und Mehrzonenmodell für die 0-dimensionale Berechnung der Reaktionskinetik . . . 78
31 Schematische Darstellung der Temperaturverteilung und Modell zur Berechnung der sequentiell ablaufenden, lokalen Selbstzündvorgänge infolge des Temperaturgradienten . . . 79
32 Druckverläufe bei Variation des Zündzeitpunktes . . . 83
33 Variation des Zündzeitpunktes; restlichtverstärkte Kamera mit Interferenzfilter $\lambda_m = 431,4\ nm$; Aufnahmerate $f = 15.000\ BpS$ . . . 85
34 Druckverläufe bei Variation des Verdichtungsverhältnisses ε . . . 88
35 Nichtklopfende Verbrennung; Verdichtungsverhältnis ε_1; Aufnahmerate $f = 13.500\ BpS$ . . . 89
36 Klopfende Verbrennung; Verdichtungsverhältnis ε_2; Aufnahmerate $f = 13.500\ BpS$ . . . 89
37 Positionen der optischen Sonden, Zündkerze und Druckaufnehmer im Zylinderkopf beim Einsatz der Lichtleitmesstechnik . . . 90
38 Druckverläufe und Signale der Photomultiplier-Röhren bei nichtklopfender Verbrennung mit dem Verdichtungsverhältnis ε_1 . . . 92
39 Druckverläufe und Signale der Photomultiplier-Röhren bei klopfender Verbrennung mit dem Verdichtungsverhältnis ε_2 . . . 92
40 Druckverläufe und Signale der Fotodioden mit mittlerer Verstärkungsstufe bei nichtklopfender Verbrennung mit dem Verdichtungsverhältnis ε_1 . . . 94
41 Druckverläufe und Signale der Fotodioden mit mittlerer Verstärkungsstufe bei klopfender Verbrennung mit dem Verdichtungsverhältnis ε_2 . . . 94
42 Druckverläufe und Signale der Fotodioden mit niedriger Verstärkungsstufe bei nichtklopfender Verbrennung mit dem Verdichtungsverhältnis ε_1 . . . 95
43 Druckverläufe und Signale der Fotodioden mit niedriger Verstärkungsstufe bei klopfender Verbrennung mit dem Verdichtungsverhältnis ε_2 . . . 95
44 Positionen der optischen Sonden beim Einsatz von Photomultiplier-Röhren 98
45 Druckverläufe und Signale der Photomultiplier-Röhren zur Beschreibung der kalten Flamme bei einer Kompressionszündung . . . 99
46 Druck- und Temperaturverläufe bei reaktionskinetischer Berechnung mit dem 4-Zonen-Modell; ε=11,0 . . . 101
47 Abhängigkeit zwischen der mittleren Fortpflanzungsgeschwindigkeit der kalten Flamme $s_{KF,m}$ und dem Verdichtungsverhältnis ε bei reaktionskinetischer Berechnung mit dem 4-Zonen-Modell . . . 102
48 Bestimmung der einzelnen Phasen der Niedertemperaturkinetik mithilfe der spektralen Analyse der Chemilumineszenz . . . 103
49 Verlauf der Lichtemission im CH-Band, OH-Band und im langwelligen Bereich für die spektrale Analyse der Verbrennung . . . 104
50 Temperatur- und Konzentrationsverläufe ausgewählter Spezies bei reaktionskinetischer Berechnung mit dem 4-Zonen-Modell; ε=11,0 . . . 105
51 Konzentrationsverläufe ausgewählter Spezies bei reaktionskinetischer Berechnung mit dem 4-Zonen-Modell; ε=11,0 . . . 106
52 Ermittlung des Brennstoffumsatzes in den reaktionskinetischen Berechnungen und den durchgeführten Versuchen . . . 107

53 Sequenz aus Aufnahmen der kalten Flamme mit restlichtverstärkter Einzelbildkamera und dazugehörige Druckverläufe 108
54 Kompressionszündung ohne Druckschwingungen; Aufnahmerate $f = 13.500\ BpS$ 109
55 Abhängigkeit zwischen der mittleren Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Hauptwärmefreisetzung $s_{H,m}$ und dem Verdichtungsverhältnis ε 110
56 Abhängigkeit zwischen dem Klopfindex KI und der mittleren Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Hauptwärmefreisetzung $s_{H,m}$ 110
57 Abhängigkeit zwischen dem Klopfindex KI und der lokalen Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Hauptwärmefreisetzung s_H 111
58 Temperaturverlauf während der Hauptwärmefreisetzung bei reaktionskinetischer Berechnung mit dem 4-Zonen-Modell 113
59 Abhängigkeit zwischen der mittleren Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Hauptwärmefreisetzung $s_{H,m}$ und dem Verdichtungsverhältnis ε bei reaktionskinetischer Berechnung mit dem 4-Zonen-Modell 114
60 Abhängigkeit zwischen dem Klopfindex KI und dem Beginn der kalten Flamme, dem Beginn der Druckschwingungen bzw. der Hauptwärmefreisetzung bei nichtklopfenden Verbrennungen und der Zündverzugszeit τ_c . 115
61 Von der Hochgeschwindigkeitskamera detektierter Bereich des Brennraums bei einer Aufnahmerate von $f = 87.600\ BpS$ 116
62 Druckverläufe und Aufnahmen der Hochgeschwindigkeitskamera mit einer Frequenz von $f = 87.600\ BpS$ während der Hauptwärmefreisetzung und dem Beginn der Druckschwingungen 117
63 Charakteristisches Leistungsdichtespektrum klopfender Verbrennungen . . 119
64 Reaktionskinetische Berechnung der Zustandsgrößen während einer ZND-Detonation 120
65 Fokussierung der Druckwellen an der unteren Brennraumwand 122
66 Variation des Zündortes 123
67 Druckverläufe bei Variation des Zündortes und frühem Zündzeitpunkt . . 124
68 Druckverlauf bei Variation des Zündortes und spätem Zündzeitpunkt . . . 125
69 Variation des Zündortes; restlichtverstärkte Kamera mit Interferenzfilter $\lambda_m = 431,4\ nm$; Aufnahmerate $f = 15.000\ BpS$ 127
70 Druckverläufe bei Variation des Zündortes und des Verdichtungsverhältnisses $\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \varepsilon_3$ 128
71 Zündung oben bei ε_3; restlichtverstärkte Kamera mit Interferenzfilter $\lambda_m = 431,4\ nm$; Aufnahmerate $f = 15.000\ BpS$ 129
72 Druckverläufe und Aufnahmen bei Variation des Temperaturfeldes; Aufnahmerate $f = 13.500\ BpS$ 132
73 Druckverläufe und Aufnahmen bei Variation des Temperaturfeldes; Aufnahmerate $f = 13.500\ BpS$ 133
74 Abhängigkeit zwischen dem Klopfindex KI und dem Verdichtungsverhältnis ε bei einer Variation des Temperaturfeldes 136
75 Leistungsdichtespektren bei Variation des Temperaturfeldes (Verwendung der Druckverläufe aus Abbildung 73) 136
76 Reaktionskinetische Berechnung mit dem 4-Zonen-Modell: Variation des Luftverhältnisses λ 139

77 Druckverläufe bei Variation des Luftverhältnisses λ 140
78 Abhängigkeit zwischen dem Verdichtungsverhältnis ε und der Klopfintensität KI für unterschiedliche Luftzahlen 141
79 Gaschromatographische Untersuchung der Abgase mit Flammenionisationsdetektor (FID) und Wärmeleitdetektor (WLD) bei unterschiedlichen Luftverhältnissen λ 142
80 Hub- und Druckverläufe bei Kompressionszündung und Variation der Kompressionsgeschwindigkeit 145
81 Druckverläufe bei Verbrennung mit Fremdzündung und Variation der Kompressionsgeschwindigkeit 147
82 Reaktionskinetische Berechnung mit dem 1-Zonen-Modell: Variation der Kompressionsgeschwindigkeit 148
83 pV-Diagramm des Gleichraumprozesses inklusive auftretender Energie- und Exergieströme 163
84 Ts-Diagramm und pV-Diagramm des Kreisprozesses bei Variation der Temperatur T_1 und adiabater Kompression und Expansion 168
85 Ts-Diagramm und pV-Diagramm des Kreisprozesses bei Variation des Polytropenexponenten n_{12} 172
86 Ts-Diagramm und pV-Diagramm des Kreisprozesses bei Variation des Polytropenexponenten n_{12} und $T_2 = 700\ K = const.$ 174
87 Ts-Diagramm und pV-Diagramm des Kreisprozesses bei Variation der Anfangstemperatur T_1 uund des Verdichtungsverhältnisses ε bei konstanter Temperatur $T_2 = 700\ K = const.$ 176

Tabellenverzeichnis

1 Auszug aus einem Reaktionsmechanismus mit dem präexponentiellen Faktor A, dem Temperaturexponenten b und der Aktivierungsenergie E_A für jede Elementarreaktion [CGP+02] 14
2 Molares Volumen und Oktanzahl von n-Oktan und verschiedener Iso-Formen des Iso-Oktans [Spa53] 22
3 Bestimmung der unterschiedlichen Phasen der Niedertemperaturentflammung mithilfe der Chemilumineszenz 35
4 Beschreibung und Kenngrößen der in Kombination mit dem WLD verwendeten Trennsäule 76
5 Beschreibung und Kenngrößen der in Kombination mit dem FID verwendeten Trennsäule 76
6 Variation des Zündzeitpunktes; Zeitpunkte der Erhöhung der Druckanstiegsrate 86
7 1. Eigenmode der Brennkammer in Abhängigkeit der Gastemperatur . . . 118
8 Reaktionskinetische Berechnung mit dem 4-Zonen-Modell: Brennstoffumsatz während der kalten Flamme $\eta_{U,KF}$ und Zündverzugszeit τ_{23} zwischen der kalten Flamme und der Hauptwärmefreisetzung bei unterschiedlichen Luftverhältnissen λ 138
9 Variation der Temperatur T_1 bei adiabater Kompression und Expansion . 169
10 Variation des Polytropenexponenten n_{12} bei konstantem Verdichtungsverhältnis ε=const. 171
11 Variation des Polytropenexponenten n_{12} und des Verdichtungsverhältnisses ε bei konstanter Temperatur $T_2 = 700\ K = const.$ 173
12 Variation der Anfangstemperatur T_1 und des Verdichtungsverhältnisses ε bei konstanter Temperatur $T_2 = 700\ K = const.$ 175

Nomenklatur

Lateinische Buchstaben

a	$[m/s]$	Schallgeschwindigkeit
A	$[m^2]$	Fläche
A	$[m^3/mol\ s]$	Frequenzfaktor
b	$[-]$	Temperaturexponent
c_p	$[J/kgK]$	spezifische isobare Wärmekapazität
c_v	$[J/kgK]$	spezifische isochore Wärmekapazität
c	$[m/s]$	Geschwindigkeit
d	$[m]$	Durchmesser
E	$[J]$	Energie
E_A	$[kJ/mol]$	Aktivierungsenergie
f	$[Hz]$	Aufnahmerate
f	$[Hz]$	Frequenz
ex	$[J/kg]$	spezifische Exergie
Ex	$[J]$	Exergie
f	$[J/kg]$	spezifische Freie Energie
F	$[J]$	Freie Energie
F	$[N]$	Kraft
g	$[J/kg]$	spezifische Freie Enthalpie
G	$[J]$	Freie Enthalpie
h	$[J/kg]$	spezifische Enthalpie
H	$[J]$	Enthalpie
H	$[WE]$[1]	Hubsignal
H	$[J/kg]$	spezifischer Heizwert
I	$[WE]$[1]	Intensität
k	$[m^3/mol\ s]$	Geschwindigkeitskoeffizient
K_P	$[-]$	Gleichgewichtskonstante
K_c	$[-]$	chemische Gleichgewichtskonstante
KI	$[bar^2]$	Klopfindex
m	$[kg]$	Masse
$\dot{m}$	$[kg/s]$	Massenstrom
n	$[-]$	Brechungsindex
n	$[-]$	Konstante
n	$[-]$	Polytropenexponent
OZ	$[-]$	Oktanzahl
p	$[bar]$	Druck
p	$[-]$	Sterischer Faktor
$\hat{p}$	$[bar]$	Amplitude der Druckschwingung
P_{xx}	$[Pa/Hz]$	Leistungsdichtespektrum
$\dot{q}$	$[W/m^2]$	Wärmestrom je Fläche
q	$[J/kg]$	spezifische Wärmeenergie

[1] **W**illkürliche **E**inheit

Q	$[J]$	Wärmeenergie
R	$[J/kgK]$	spezifische Gaskonstante
s	$[m/s]$	Flammenausbreitungsgeschwindigkeit
s	$[J/kg\ K]$	spezifische Entropie
S	$[J/K]$	Entropie
t	$[s]$	Zeit
T	$[K]$	Temperatur
u	$[J/kg]$	spezifische innere Energie
U	$[1/min]$	Drehzahl
U	$[J]$	innere Energie
v	$[m^3/kg]$	spezifisches Volumen
v_m	$[m^3/Mol]$	molares Volumen
V	$[m^3]$	Volumen
w	$[J/kg]$	spezifische Arbeit
W	$[J]$	Arbeit
x	$[m]$	Ortskoordinate
y	$[m]$	Ortskoordinate
Z	$[m^3/mol\ s]$	Stoßzahl

Griechische Buchstaben

α	$[°]$	Einfallswinkel
α	$[W/m^2\ K]$	Wärmeübergangskoeffizient
γ	$[-]$	volumetrische Konzentration
ε	$[-]$	Verdichtungsverhältnis
η_{ex}	$[\%]$	exergetischer Wirkungsgrad
η_{th}	$[\%]$	thermischer Wirkungsgrad
η_U	$[\%]$	Brennstoffumsatz
κ	$[-]$	Isentropenexponent
λ	$[-]$	Luftzahl
λ	$[m]$	Wellenlänge
ν	$[Hz]$	Frequenz der elektromagnetischen Strahlung
ξ	$[-]$	Massenkonzentration
ρ	$[kg/m^3]$	Dichte
τ	$[s]$	chemisches Zeitmaß
τ_c	$[s]$	chemisches Zeitmaß
τ	$[-]$	Transmissionskoeffizient
υ	$[-]$	Reaktionsordnung
Θ	$[°]$	Akzeptanzwinkel
ω	$[°]$	Kurbelwinkel
$\dot{\omega}_A$	$[Mol/s]$	Reaktionsgeschwindigkeit der Spezies A

Indices

0	Referenz
0	Startgröße
B	Brennstoff
CJ	Chapman-Jouguet
f	laminare oder turbulente Flammenfront
filt	gefiltertes Signal
FID	Flammenionisationsdetektor
G	Glasfaser
ges	gesamt
H	Hauptwärmefreisetzung
Hwb	Halbwertsbreite
irr	Irreversibilität
KF	kalte Flamme
K	Kern
K	Kugellinse
l	laminar
L	Luft
m	Mittelwert
mat	materiegebunden
max	Maximalwert
M	Mantel
o	oben
oS	optische Sonde
OT	oberer Totpunkt
PF	Primärflamme
Q	Wärmeübertragung
Ref	Referenz
rev	reversibel
Sg	Systemgrenze
sp	spontaneous propagation
Sys	System
u	unten
U	Umgebung
UT	unterer Totpunkt
V	Volumenänderung
W	Arbeit
W	Wand
WLD	Wärmeleitdetektor
Z	Zentrum
Z	Zylinder
Z	Zylinderkopf

Universelle Konstanten

h	$=$	$6,6251 \cdot 10^{-34}$ Js	Plancksches Wirkungsquantum

Dimensionslose Kennzahlen

Ma	c/a	Machzahl

1 Einleitung

1.1 Ursprung des Otto-Motors

Erfinder und Namensgeber des Otto-Motors war Nicolaus August Otto, geboren am 10. Juni 1832 [Lan49]. Ausgangspunkt seiner Erfindung war die Gasmaschine des französischen Erfinders Lenoir. Diese Maschine saugte in der ersten Phase des Hubs ein Gemisch aus Kohlengas und Luft an. Nach in etwa einem Drittel bis zur Hälfte des Hubs erfolgte eine Fremdzündung. Sobald der Kolben den unteren Totpunkt erreichte, öffnete sich der Auspuff und das verbrannte Gemisch wurde während der Bewegung zum oberen Totpunkt ausgeschoben (Abbildung 2(a)). Die Vision von Otto war die Weiterentwicklung dieses Prinzips zu einem Motor, der mit flüssigem Brennstoff betrieben und „für den Antrieb selbstfahrender Fahrzeuge besonders geeignet sein“ sollte. Im Jahr 1860 begann er mit der Weiterentwicklung der Gasmaschine, die im Jahr 1862 in die Entwicklung des Viertakt-Prinzips mündete:

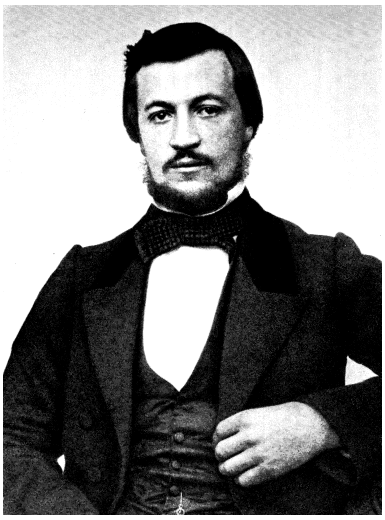
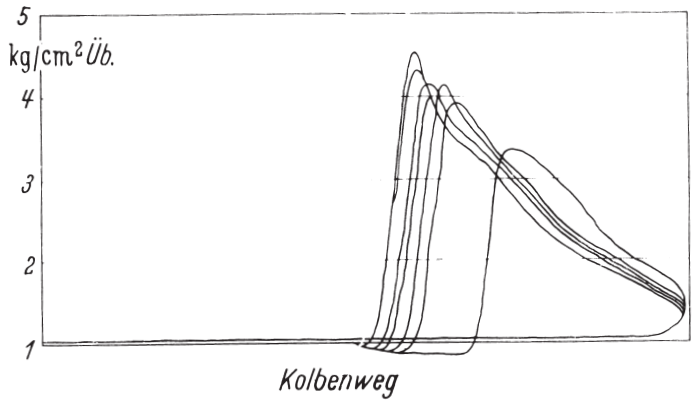


Abbildung 1: Nicolaus August Otto

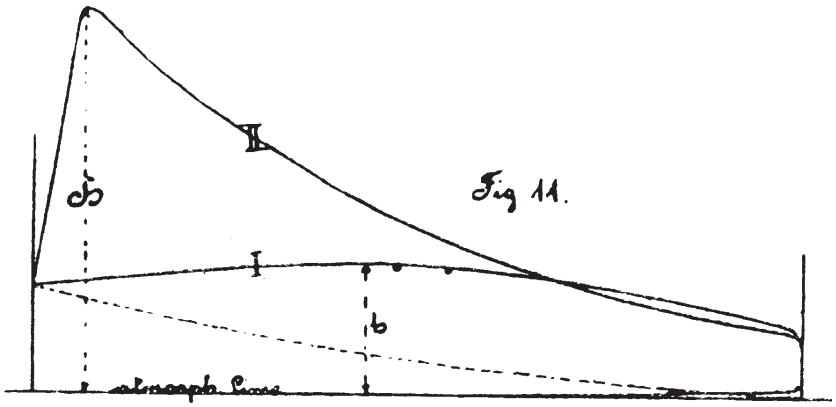
> „Noch in demselben Jahre war die Zeichnung für einen solchen (Viertaktmotor) fertig; ich glaubte meiner Sache so sicher zu sein, daß ich alle Vorsicht vergaß und anstatt eine einzylindrige Modellmaschine, gleich eine große Vierzylinder-Maschine baute [...] 1862 lief dieselbe und war auch in demselben Jahr total ruiniert durch die heftigen Stöße, welche in derselben auftraten“ [Lan49].

Da Otto die „schweren Schläge der Gasexplosion“ nicht zu meistern verstand, folgte eine Abkehr vom neuen Prinzip hin zu einer „At-

mosphärischen Maschine“, die ihre Kraft lediglich aus dem Unterdruck heißer, sich abkühlender Gase nutzte. Gefertigt und vertrieben wurden diese durch die mit Eugen Lange und dessen Brüdern gegründete „Gasmotorenfabrik Deutz“, in der Gottlieb Daimler die Geschäftsführung und Wilhelm Maybach die Leitung des Konstruktionsbüros übernahmen. Es dauerte 14 Jahre, ehe man sich aufgrund der Leistungsgrenze, die bei der „Atmosphärischen Maschine“ mit 3 PS beziffert wurde, zur Wiederaufnahme des ursprünglichen Gedankens des „Viertakt-Hochdruckmotors“ gezwungen sah. Im Gegensatz dazu erreichte die in Konkurrenz zur „Atmosphärischen Maschine“ stehende, neu entwickelte „Heißluftmaschine“ bei leiserem



(a) Lenoir-Maschine, aufgenommen von R. Schöttler [Sas62]



(b) Diagramm aus der Patentschrift von Otto [Lan49]

Abbildung 2: Indikatordiagramme der Prozesse Lenoir und Otto

Betrieb Leistungen von bis zu 8 PS. Zur Vermeidung der „Explosionsschläge“, die offenbar einen großen Eindruck bei Otto hinterließen, versuchte er anstelle der homogenen Ladung den Einsatz einer Schichtladung. Durch die späte Zufuhr des Brennstoffs während des Ansaughubs sollten magere Stellen im Bereich des Kolbenbodens erreicht werden, die die scharfe Zündung dämpfen. Der Prototyp wurde erfolgreich im April 1876 in Betrieb genommen und später in Serie gefertigt. Für Nicolaus August Otto war die Schichtladung der Schlüssel zur erfolgreichen Beherrschung der Verbrennung und stellte in der Patentschrift einen zentralen Punkt dar. Ob es sich tatsächlich um eine heterogene Mischung handelte und somit eine notwendige Voraussetzung für die Realisierbarkeit darstellte, wurde aufgrund patentrechtlicher Verhandlungen zum Gegenstand verschiedener Untersuchungen. Letztendlich scheiterten an dieser kontrovers diskutierten Frage Ottos Patentansprüche.

Für die von Nicolaus August Otto beschriebenen Explosionsschläge macht Sass [Sas62] eine unzureichende Steuerung der Zündung verantwortlich, die „schlimme Frühzündungen“ auslöste. Um welche Art der anormalen Verbrennung es sich bei den von Otto beschriebenen Explosionsschlägen handelte, kann rückwirkend nicht bestimmt werden. Die Beschreibungen verdeutlichen aber, dass anormale Verbrennungen, möglicherweise sogar klopfende Vorgänge, bereits in den ersten Stunden des Otto-Motors bedeutende Schwierigkeiten verursachten.

1.2 Zielsetzung der Arbeit

Ausgehend von der Atmosphärischen Maschine erreichte Otto durch Komprimierung des Gasgemisches neben einer Erhöhung der Leistung auch eine Verbesserung des Wirkungsgrades. Auf Basis des idealisierten Otto-Vergleichsprozesses, bestehend aus reversibel adiabater Kompression, isochorer Verbrennung, reversibel adiabater Expansion

und isochorer Wärmeabfuhr, ergibt sich der Zusammenhang:

$$\eta_{th} = 1 - \left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^{\kappa-1} \tag{1}$$

Folglich wird mit einer Erhöhung des Isentropenexponenten κ oder der Erhöhung des Verdichtungsverhältnisses ε eine Verbesserung des thermischen Wirkungsgrades η_{th} erzielt. Da der Isentropenexponent κ eine Stoffgröße des Gasgemisches darstellt, gilt in erster Linie eine möglichst hohe Kompressionsrate als Schlüsselfaktor im Hinblick auf eine Steigerung der Effizienz der motorischen Verbrennung. Dabei stellte sich die klopfende Verbrennung als primär limitierender Faktor heraus.

Seit Beginn der motorischen Entwicklung befassen sich zahlreiche Untersuchungen mit der Thematik der anormalen Verbrennung. Durch Optimierung und Einsatz zahlreicher Maßnahmen, wie beispielsweise durch

- Optimierung der Kraftstoffe,
- Optimierung der Brennraumgeometrie,
- Optimierung der Brennraumströmung oder
- durch Einsatz elektronischer Regelsysteme (z.B. Klopfregelung),

konnte sukzessive das Verdichtungsverhältnis erhöht und eine Steigerung der Effizienz bei gleichzeitig erhöhter Motorleistung erreicht werden. Trotz der beachtlichen Fortschritte sind das Phänomen der klopfenden Verbrennung und die Wirkung einiger Gegenmaßnahmen noch immer nicht eindeutig geklärt und verstanden. Zum Teil wurden diese lediglich durch Zufall oder *trial and error*-Verfahren gefunden und optimiert. So war beispielsweise die Wirkungsweise des in früheren Zeiten hauptsächlich eingesetzten Antiklopf-Additives Bleitetraethyl trotz zahlreicher Arbeiten nicht geklärt [MT62]. „Der Grund

hierfür liegt in der außerordentlichen Verwickeltheit des Klopfvorganges, der von zahlreichen chemischen, physikalischen, konstruktiven und betriebstechnischen Faktoren beeinflußt wird, sowie in den Schwierigkeiten, die sich einer versuchsmäßigen Forschung entgegenstellen“ [Spa53]. Nahe der Klopfgrenze können bereits kleine Temperatur- oder Druckänderungen den weiteren Reaktionsablauf entscheidend verändern. Die zahlreichen Einflussgrößen und deren Wechselwirkungen führen zu Vorgängen mit stochastischem Charakter und hohen Zyklusschwankungen.

Die Vermeidung anormaler Verbrennungsabläufe wird durch neue und sich ändernde Parameter und Randbedingungen weiter erschwert, die sich durch den kontinuierlichen Wandel energetischer, politischer und sozialer Forderungen und Vorgaben ergeben. Dazu zählen beispielsweise schwindende Ölreserven, neue Abgasgesetzgebungen oder die sich ändernden Ansprüche der Konsumenten. Den veränderten Anforderungen begegnet man unter anderem mit der Entwicklung neuartiger Antriebskonzepte (Hybrid-Antrieb etc.), neuartiger Brennverfahren (vorgemischte Kompressionszündung, Schichtladung bei direkteinspritzenden Motoren etc.) und der Verwendung alternativer Kraftstoffe (Wasserstoff, Alkohole, Rapsöl, synthetisches Benzin etc.). Des Weiteren sieht man sich durch die Erschließung neuer Märkte mit Randbedingungen konfrontiert, die den üblichen Entwicklungsstandards nicht entsprechen. Als Beispiele seien hier die geänderten Umgebungsbedingungen (Umgebungstemperatur, Luftfeuchtigkeit etc.) und die im Vergleich zu europäischen Standards zum Teil erheblich schlechtere Kraftstoffqualität genannt.

Die Vielzahl der neuen und sich ändernden Randbedingungen stellt die Motorenentwicklung fortlaufend vor neue Herausforderungen, da bewährte Maßnahmen, die zum Teil pragmatisch über viele Jahre entwickelt und optimiert wurden, nicht in vollem Umfang nutzbar sind. Auch neue Entwicklungsaufgaben erfordern somit eine fundierte Kenntnis über das Phänomen der klopfenden Verbrennung.

Diese Arbeit will einen Beitrag zum grundlegenden Verständnis der klopfenden Verbrennung liefern. Aufgrund der oben bereits beschriebenen komplexen Reaktionskinetik und der zahlreichen Einflussgrößen wurde versucht, die Wirkung eines Parameters auf die klopfenden Vorgänge möglichst unabhängig von weiteren Faktoren zu untersuchen. Der Fokus dieses Beitrags liegt auf der Untersuchung des Einflusses der Temperatur, die zu den wichtigsten Parametern bei der Entstehung einer klopfenden Verbrennung zählt. Mithilfe einer Analyse der einzelnen Phasen der Selbstzündung, die über den Reaktionspfad der Niedertemperaturkinetik eingeleitet wird, sollen die Mechanismen ermittelt werden, die zu einer klopfenden Verbrennung führen. Durch weitere Variationen einzelner Parameter sollen anschließend deren Einflüsse auf die klopfende Verbrennung ermittelt werden. Die daraus abgeleiteten Maßnahmen zur Vermeidung klopfender Verbrennungen sollen darüber hinaus auf die Gegebenheiten eines konventionellen Motors übertragen werden.

Da im realen Motor zwangsläufig zahlreiche Einflussgrößen vorliegen, die in der Regel nicht beliebig ausgeblendet werden können, wird anstelle des konventionellen Motors eine Schnelle Kompressionsmaschine als Versuchsanlage verwendet. Der Einsatz einer Schnellen Kompressionsmaschine bietet die Möglichkeit, grundlegende Untersuchungen zu den reaktionskinetischen Abläufen der Verbrennung durchzuführen. Durch Reduzierung der Einflussgrößen und durch Schaffung definierter Zustände sind die reaktionskinetischen Vorgänge weitgehend unabhängig von stochastischen Schwankungen, wie zum Beispiel Ladungsinhomogenitäten, zu untersuchen. Im Gegensatz zu einem konventionellen Motor, in dem das Fluid viele kleinskalige Temperaturbereiche mit Ausdehnungen von $x = 1 \,..\, 10\ mm$ und lokalen Temperaturunterschieden von mehr als $\Delta T = 20\ K$ [SM03] besitzt, liegt in der Schnellen Kompressionsmaschine ein definiertes und großflächiges Temperaturfeld vor. Hierdurch wird die Untersuchung der schnellen Vorgänge bei der klopfenden Verbrennung erleichtert.

Dabei wird bewusst in Kauf genommen, dass die im konventionellen Motor gegebenen Randbedingungen nicht gänzlich eingehalten werden und somit die gewonnen Erkenntnisse nicht unmittelbar auf die motorischen Gegebenheiten übertragen werden können. Vielmehr stellen diese einen Baustein zum besseren Verständnis der komplexen Vorgänge im konventionellen Motor dar.

Zunächst werden im folgenden Kapitel die Grundlagen der Verbrennung, speziell der Reaktionskinetik, dargestellt. Da viele der bislang durchgeführten Untersuchungen und ebenso die in dieser Arbeit gewonnen Ergebnisse darauf hinweisen, dass es sich bei einer klopfenden Verbrennung um eine Kopplung gasdynamischer und reaktionskinetischer Vorgänge handelt, wird zusätzlich in Kapitel 2.3 auf die Detonation im eindimensionalen Fall eingegangen. Anschließend wird das Erscheinungsbild der klopfenden Verbrennung beschrieben und ein kurzer Überblick über bisher gewonnene Erkenntnisse gegeben.

Neben der verwendeten Versuchsanlage werden in Kapitel 4 die eingesetzten Messtechniken vorgestellt, wobei ein Hauptaugenmerk auf der entwickelten Lichtleitmesstechnik liegt. Anschließend sind in Kapitel 5 die reaktionskinetischen Berechnungen beschrieben, die parallel zu den Experimenten durchgeführt wurden. Die Darstellung der Versuchsergebnisse in Kapitel 6 wird mit einer Variation des Zündzeitpunktes eingeleitet, anhand derer die charakteristischen Merkmale und Abläufe, wie z.B. Flammenausbreitung und Druckverlauf, bei normalen und anormalen Verbrennungsvorgängen in der eingesetzten Schnellen Kompressionsmaschine beschrieben werden. In Kapitel 6.2 werden die Vorgänge im Bereich des Endgases während der Selbstzündung unter anderem mithilfe der entwickelten Lichtleitmesstechnik analysiert. Anschließend werden weitere Versuchsreihen vorgestellt, bei denen Variationen des Zündortes, des zu Beginn der Kompression vorliegenden Temperaturfeldes, des Luftverhältnisses und der Kompressionsgeschwindigkeit durchgeführt und deren Einfluss auf die klopfende Verbrennung untersucht werden. Abschließend werden aus den gewonnenen Erkenntnissen Maßnahmen zur Vermeidung einer klopfenden Verbrennung und zur Verbesserung des Wir-

kungsgrades abgeleitet. Diese werden in Kapitel 7, losgelöst von ihrer wirtschaftlichen oder technischen Realisierbarkeit, auf die Gegebenheiten eines konventionellen Motors übertragen.

2 Grundlagen der Verbrennung

Verbrennungsvorgänge lassen sich grundsätzlich je nach vorliegendem Brennstoff-Luftgemisch in die beiden Gruppen der Diffusionsflammen und der vorgemischten Flammen unterteilen. Die weiteren Ausführungen beschränken sich in erster Linie auf die vorgemischte Verbrennung, die weiterführend als Explosion, Deflagration oder Detonation charakterisiert werden kann. Bei der ottomotorischen Verbrennung wird über Fremdzündung eine deflagrative Flamme ausgelöst, die sich sukzessive über den gesamten Brennraum ausbreitet. Je nach Randbedingungen treten jedoch unerwünscht hohe Druckanstiegsraten und nachfolgende Druckwellen auf. Bei diesen anormalen Verbrennungsabläufen kann es sich entweder um einen explosiven oder einen detonativen Vorgang handeln. Dies hängt entscheidend davon ab, in welchem Maße und wie schnell die chemisch gebundene Energie des Kraftstoffs bei den vorliegenden thermodynamischen Zuständen umgesetzt werden kann. Die entsprechenden reaktionskinetischen Grundlagen und die Grundlagen der Chemilumineszenz, die die Möglichkeit bietet, Verbrennungsvorgänge verhältnismäßig einfach zu analysieren, werden im folgenden Kapitel dargestellt. Zusätzlich wird auf die gasdynamische und reaktionskinetische Kopplung bei der Detonation eingegangen.

2.1 Entflammung von Kohlenwasserstoffen

Bei Systemen mit beliebigen Gemischen aus Gasen, Flüssigkeiten oder Feststoffen stellen sich zwei grundsätzliche Fragen hinsichtlich der Kinetik:

1. In welchem Maße ist unter den gegebenen Bedingungen eine Reaktion der unterschiedlichen Substanzen möglich?

2. Wie schnell ist im Falle einer Reaktion der Reaktionsablauf?

Ein Gemisch aus Wasserstoff und Sauerstoff bleibt unter gewissen Randbedingungen beliebig lange unverändert [Chr79]. Gleichzeitig besitzt das Gemisch jedoch eine hohe *Triebkraft*, die sich bei thermodynamischen Zuständen, die eine Reaktion erlauben, zeigt. Das Gemisch wird explosionsartig, also mit einer sehr hohen Reaktionsgeschwindigkeit umgesetzt. Anhand dieses Beispiels zeigt sich, dass die *Stabilität* und die *Reaktivität* des Systems unabhängig voneinander sind und unabhängig voneinander betrachtet werden müssen. Mithilfe einer thermodynamischen Analyse kann für einen beliebigen Zustand die Gleichgewichtskonzentration der beteiligten Spezies ermittelt werden, wie dies in Kapitel 2.1.2 zu sehen sein wird. Man erhält somit eine Aussage über die Stabilität des Gemisches und darüber hinaus über den Umsetzungsgrad der Reaktion. Es können jedoch keine Informationen über die zeitliche Abfolge und über gegebenenfalls beteiligte Zwischenprodukte gewonnen werden. Diese Punkte behandelt die chemische Kinetik, dargestellt in Kapitel 2.1.1, die sich mit den Geschwindigkeitsgesetzen beschäftigt und Aussagen zum Reaktionsablauf liefert.

2.1.1 Chemische Kinetik

Betrachtet man die Reaktion von Joddampf mit Wasserstoff zu Jodwasserstoff

$$H_2 + J_2 \quad \rightarrow^k \quad 2HJ \tag{2}$$

so ist zu erkennen, dass die zeitliche Änderung der HJ-Konzentration proportional zum Produkt der Konzentrationen der beiden Edukte ist. Diesen Zusammenhang beschreibt eine Reaktion 1. Ordnung bezogen auf das Edukt Wasserstoff, auch partielle Reaktionsordnung genannt. Gleiches gilt für das Jod. Die Größe k steht dabei für den Geschwindigkeitskoeffizienten dieser Reaktion.

Die folgende Gleichung 3 beschreibt die zeitliche Zunahme der Jodwasserstoff-Konzentration:

$$\frac{d[HJ]}{dt} = k \cdot [H_2]^1 \cdot [J_2]^1 \tag{3}$$

Die beiden Reaktionsordnungen finden sich in dieser Gleichung als Exponent der entsprechenden Konzentration wieder. Die Gesamtreaktionsordnung ergibt sich aus der Summe aller einzelnen Exponenten. In diesem Fall ist die Gesamtreaktionsordnung somit 2.

Die Jodwasserstoff-Reaktion kann auf molekularer Ebene analysiert werden, da die Edukte direkt und ohne weitere Zwischenschritte bzw. Zwischensubstanzen miteinander reagieren. Es handelt sich um eine so genannte *Elementarreaktion*. Die meisten Elementarreaktionen beschreiben wie in diesem Fall bimolekulare Interaktionen, also Stöße zwischen 2 Partnern. Dissoziationsvorgänge sind unimolekulare Reaktionen und gelten formell als Reaktionen 1. Ordnung. Aufgrund der häufig notwendigen Stoßpartner für den Dissoziationsvorgang sind diese in Realität jedoch meist auch Reaktionen 2. Ordnung. Bei trimolekularen Reaktionen sind drei Stoßpartner notwendig. Da die Wahrscheinlichkeit für ein gleichzeitiges Zusammentreffen von 3 Molekülen gering ist, sind diese eher unwahrscheinlich. In folgendem Beispiel, in dem nur zwei unterschiedliche Stoffe reagieren

$$A + A + B \quad \rightarrow^k \quad Produkt \tag{4}$$

$$-\frac{1}{(1+1)}\frac{d[A]}{dt} = k(T) \cdot [A]^1 \cdot [A]^1 \cdot [B]^1 = k(T) \cdot [A]^2 \cdot [B]^1 \tag{5}$$

$$-\frac{1}{1}\frac{d[B]}{dt} = k(T) \cdot [A]^1 \cdot [A]^1 \cdot [B]^1 = k(T) \cdot [A]^2 \cdot [B]^1 \tag{6}$$

wird ersichtlich, dass bei allen Elementarreaktionen die partiellen Reaktionsordnungen $\upsilon_a, \upsilon_b, \upsilon_c, \upsilon_d$,.. den stöchiometrischen Koeffizienten a, b, c, d, .. entsprechen:

$$a\ A\ +\ b\ B \quad \rightarrow^k \quad c\ C\ +\ d\ D \tag{7}$$

$$-\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = k(T) \cdot [A]^{\upsilon_a} \cdot [B]^{\upsilon_b} \tag{8}$$

$$-\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = k(T) \cdot [A]^{a} \cdot [B]^{b} \tag{9}$$

Die zeitliche Änderung der Moldichte wird auch als Reaktionsgeschwindigkeit definiert (Abbildung 3):

$$\dot{\omega}_A = \frac{d[A]}{dt} \tag{10}$$

In den meisten Fällen wird das Produkt nicht in einem Schritt gebildet. Es sind mehrere, sequentiell ablaufende Zwischenschritte notwendig, in denen weitere Zwischenprodukte entstehen und miteinander reagieren. Diese komplexe, *globale Reaktion* lässt sich in einem so genannten Reaktionsmechanismus mehr oder weniger präzise über eine Vielzahl von Elementarreaktionen darstellen. Es kann auch direkt ein Geschwindigkeitsgesetz formuliert werden, jedoch entsprechen nun die partiellen Reaktionsordnungen nicht mehr den stöchiometrischen Koeffizienten. Vielmehr müssen diese aus experimentell gewonnenen Daten ermittelt oder sogar extrapoliert werden. In der

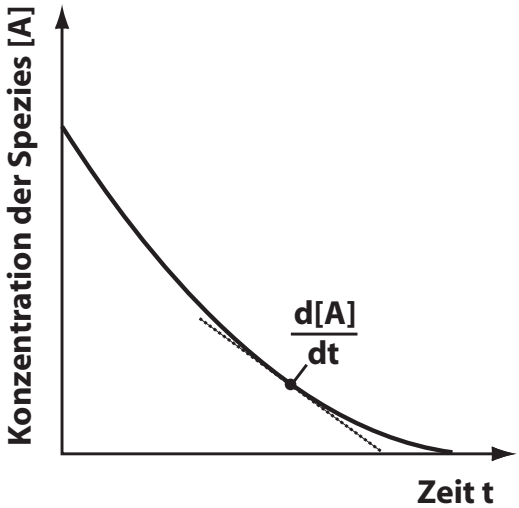


Abbildung 3: Reaktionsgeschwindigkeit: Änderung der Konzentrationen der Spezies A während einer Reaktion

Regel ergeben sich nichtganzzahlige Reaktionsordnungen, die auch negative Werte annehmen können.

Bislang wurde nur die Reaktion von der Edukt- zur Produktseite betrachtet. Tatsächlich sind jedoch bei allen Reaktionen auch Rückwärtsreaktionen möglich:

$$a\ A\ +\ b\ B\ \ \rightleftarrows^{k^+}_{k^-}\ \ c\ C\ +\ d\ D \tag{11}$$

Die Erhöhung der Produktkonzentration bei Rückwärtsreaktionen muss im Geschwindigkeitsgesetz berücksichtigt werden:

$$-\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = k^+(T)\cdot[A]^{\upsilon_a}\cdot[B]^{\upsilon_b} - k^-(T)\cdot[C]^{\upsilon_c}\cdot[D]^{\upsilon_d} \tag{12}$$

Zusätzlich zum bereits verwendeten Geschwindigkeitskoeffizienten für die Vorwärtsreaktion $k^+(T)$, wird nun auch derjenige für die Rückwärtsreaktion $k^-(T)$ benötigt. Für einen nicht zu großen Temperaturbereich verhalten sich diese gemäß der phänomenologischen Gleichung von Arrhenius[1]:

$$k(T) = \underbrace{Z\cdot p}_{A}\ \cdot\ exp\ \left[\frac{-E_A}{R\cdot T}\right] \tag{13}$$

Die Größe E_A kann als Energieschwelle angesehen werden, die für den Start der Reaktion von der Stoßenergie $R\cdot T$ (Gaskonstante R, Temperatur T) überschritten werden muss. A ist der präexponentielle Faktor, auch Frequenzfaktor oder Häufigkeitsfaktor genannt, und bildet sich aus dem Produkt der Stoßzahl Z und dem Sterischen Faktor p. Die Stoßzahl Z kann über die kinetische Gastheorie berechnet werden. Jedoch führt nicht jeder Zusammenstoß von Molekülen zwangsweise zu einer Reaktion. Dies muss durch einen Wahrscheinlichkeitsfaktor, den Sterischen Faktor, berücksichtigt werden. Dieser

[1] schwedischer Nobelpreisträger (1859-1927)

gibt wieder, wie wahrscheinlich es ist, dass die kollidierenden Moleküle für eine Reaktion richtig orientiert zusammenstoßen. Während zum Beispiel zwei HJ-Moleküle in der in Abbildung 4(a) dargestellten Orientierung miteinander reagieren können, prallen diese bei der in Abbildung 4(b) dargestellten Anordnung lediglich aneinander ab.

(a) Kollision mit Reaktion (b) Kollision ohne Reaktion

Abbildung 4: Mögliche Orientierungen zweier HJ-Moleküle mit und ohne folgender Reaktion bei der Kollision [Kuo86]

Untersuchungen zeigten, dass der präexponentielle Faktor A eine, wenn auch geringe Temperaturabhängigkeit besitzt:

$$k(T) = A \cdot T^b \cdot exp \left[\frac{-E_A}{R \cdot T}\right] \tag{14}$$

Da der Temperaturexponent b, die Aktivierungsenergie E_A und der präexponentielle Faktor A nicht immer experimentell oder analytisch zu ermitteln sind, müssen diese Größen zum Teil empirisch bestimmt

Reaktion			A	b	E_A
ch4+oh	=	ch3+h2o	1,930E+05	2,40	2,106E+03
		rev	4,820E+02	2,90	1,486E+04
ch4+o	=	ch3+oh	2,130E+06	2,21	6,480E+03
		rev	3,557E+04	2,21	3,920E+03
co+oh	=	co2+h	1,400E+05	1,95	-1,347E+03
		rev	1,568E+07	1,95	2,099E+04
⋮			⋮	⋮	⋮

Tabelle 1: Auszug aus einem Reaktionsmechanismus mit dem präexponentiellen Faktor A, dem Temperaturexponenten b und der Aktivierungsenergie E_A für jede Elementarreaktion [CGP+02]

werden. Tabelle 1 zeigt einen Auszug eines Reaktionsmechanismus für Verbrennungsvorgänge. Dieser beinhaltet alle möglichen Elementarreaktionen von den Edukten bis zu den Produkten. Sowohl für die Vorwärts- wie auch für die Rückwärtsreaktion (*rev*) sind darin die notwendigen Größen für die Ermittlung der Geschwindigkeitskoeffizienten aufgelistet.[2]

2.1.2 Gleichgewicht chemischer Reaktionen

Es ist ersichtlich, dass je nach Temperatur der Geschwindigkeitskoeffizient der Vorwärts- oder der Rückwärtsreaktion dominieren kann. Dementsprechend ergeben sich temperaturabhängige Gleichgewichtszustände mit einer häufig unvollständigen Umwandlung der Ausgangsstoffe. Betrachtet man erneut die Reaktion von Joddampf mit Wasserstoff, so ist eine Umwandlung zu Jodwasserstoff zu erkennen, die anfangs sukzessive kleiner wird, da sich auch die Konzentrationen der Ausgangsstoffe verringern (Abbildung 5). Demgegenüber steht eine Rückumwandlung, die zu Beginn der Reaktion anwächst. Nach einer gewissen Zeitspanne wird ein Gleichgewichtszustand erreicht,

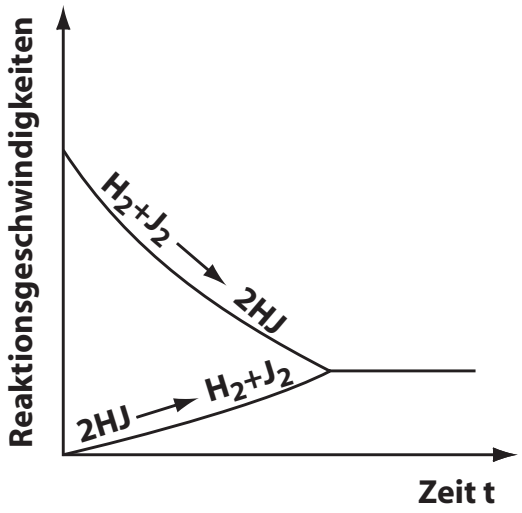


Abbildung 5: Gleichgewichtseinstellung im System während der Reaktion $H_2 + J_2 \rightleftharpoons 2HJ$ [Chr79]

[2]In einigen Mechanismen sind lediglich die Größen für *eine* Reaktionsrichtung gegeben. In diesen Fällen muss die zweite Richtung über den Gleichgewichtszustand ermittelt werden.

währenddessen genau so viele Moleküle an Jodwasserstoff gebildet werden, wie auch wieder zerfallen.

Ausgehend von Gleichung 11 ist ein Gleichgewichtszustand erreicht, wenn die Konzentration der Substanz A unverändert bleibt bzw. die Reaktionsrate sich zu 0 ergibt:

$$0 = k^{+}(T) \cdot [A]^{\upsilon_a} \cdot [B]^{\upsilon_b} - k^{-}(T) \cdot [C]^{\upsilon_c} \cdot [D]^{\upsilon_d} \tag{15}$$

Gleiches gilt natürlich für die weiteren beteiligten Substanzen B, C und D. Durch Umwandlung erhält man den Quotienten der beiden Geschwindigkeitskoeffizienten, die chemische Gleichgewichtskonstante K_c:

$$K_c = \frac{k^{+}(T)}{k^{-}(T)} = \frac{[C]^{\upsilon_c} \cdot [D]^{\upsilon_d}}{[A]^{\upsilon_a} \cdot [B]^{\upsilon_b}} \tag{16}$$

Diese Gleichung stellt das so genannte *Massenwirkungsgesetz* dar. Die Gleichgewichts- bzw. Massenwirkungskonstante K_c ist in Abhängigkeit der Temperatur für eine gegebene Ausgangszusammensetzung zu ermitteln und gibt die Zusammensetzung eines Gemisches im Gleichgewichtszustand wieder.

Anhang A beschreibt einen weiteren Ansatz für die Ermittlung des Gleichgewichtszustandes einer chemischen Reaktion, nämlich über die thermodynamischen Zustände des Systems. Für *adiabate Systeme* kann der Gleichgewichtszustand über die Bestimmung des Maximums der Systementropie dS_{Sys} bestimmt werden:

$$dS_{Sys} = 0 \tag{17}$$

Aufgrund der sehr strikten Vorgabe der Adiabasie wird bei chemischen Reaktionen in erster Linie die Freie Enthalpie G als Gleichgewichtskriterium herangezogen, die im Falle einer *isotherm-*

isobaren Zustandsänderung ein Minimum im Gleichgewichtszustand aufweist:[3]

$$(dG)_{T,p} = \sum_i (dG_i)_{T,p} = \sum_i (\bar{g}_i \; dn_i)_{T,p} = 0 \tag{18}$$

Die Berechnung der Freien Enthalpie $\bar{g}_i$ erfolgt über den Referenzpunkt $\bar{g}_i^0$(T) bei der Gleichgewichtstemperatur T und dem Referenzdruck p_0 bei üblicherweise 1 atm:

$$\bar{g}_i(T, p_i) = \bar{g}_i^0(T) + (\Delta \bar{g}_i)_T(p_i) \tag{19}$$

Ausgehend von diesem Referenzpunkt wird über eine isotherme Zustandsänderung der Gleichgewichtsdruck erreicht. Bei idealen Gasen ist eine isotherme Zustandsänderung gleichzeitig auch eine isenthalpe Zustandsänderung. Gleichung 54 kann deshalb vereinfacht werden zu:

$$dg \equiv \cancelto{0}{dh} - d(Ts) = -T \; ds \tag{20}$$

In Kombination mit Gleichung 44 und Gleichung 19 folgt:

$$\bar{g}_i(T, p_i) = \bar{g}_i^0(T) + R \; T \; ln \left(\frac{p_i}{p_0} \right) \tag{21}$$

Betrachten wir erneut die allgemeine Reaktionsgleichung 11, in der die vier Spezies A, B, C und D an der Reaktion beteiligt sind: die Änderung der jeweiligen Teilchenzahlen n_i ist proportional zu den stöchiometrischen Koeffizienten a, b, c und d. Nähert man sich vom Ausgangszustand dem Gleichgewichtszustand, so werden netto Reaktanden verbraucht und Produkte gebildet. Die Koeffizienten der Edukte sind somit negativ und die der Produkte positiv anzusetzen:

$$c \; \bar{g}_C + d \; \bar{g}_D - a \; \bar{g}_A - b \; \bar{g}_B = 0 \tag{22}$$

[3]Bei *isotherm-isochoren* Zustandsänderungen besitzt die Freie Energie F im Gleichgewicht ein Minimum: $(dF)_{T,v} = 0$.

Durch Einsetzen von Gleichung 21 folgt:

$$\underbrace{c\ \bar{g}_C^0(T) + d\ \bar{g}_D^0(T) - a\ \bar{g}_A^0(T) - b\ \bar{g}_B^0(T)}_{\equiv \Delta G^0(T)} = ...$$

$$... = -R\ T\ ln \underbrace{\left[\frac{\left(\frac{p_C}{p_0}\right)^c \cdot \left(\frac{p_D}{p_0}\right)^d}{\left(\frac{p_A}{p_0}\right)^a \cdot \left(\frac{p_B}{p_0}\right)^b} \right]}_{\equiv K_P}$$

$$... = -R\ T\ ln \left[\frac{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b} \right] \cdot \left(\frac{p}{p_0}\right)^{c+d-a-b} \tag{23}$$

Die spezifische Gibbs-Enthalpie $\bar{g}_i^0(T)$ ist eine Zustandsgröße und somit für einen gegebenen thermodynamischen Zustand eindeutig bestimmt. Mithilfe von $\Delta G^0(T)$ können für einen thermodynamischen Zustand, beschrieben durch die Zustandsgrößen T und p, analytisch oder auch numerisch die volumetrischen Konzentrationen γ_i ermittelt werden.

Die Gleichgewichtskonstante K_P ist unabhängig vom Gesamtdruck p und von inerten Gasen. Sie kann als Funktion der Temperatur für einfache Reaktionen bestimmt werden. Durch ihre Verknüpfung mit $\Delta G^0(T)$

$$K_P = exp\left(\frac{-\Delta G^0(T)}{R\ T}\right) \tag{24}$$

liefert sie Aussagen zum Reaktionsablauf. Für $\Delta G^0(T)$ <0 folgt aus Gleichung 24 K_P >1. Nach Gleichung 23 bedeutet dies wiederum, dass die Reaktion in Richtung der Produktseite dominiert. Je größer K_P ist, desto vollständiger werden die Edukte miteinander reagieren und desto mehr Produkte werden im Gleichgewichtszustand produziert worden sein.

2.1.3 Chemische Zeitskalen

Die Gleichungen 12 und 14 ermöglichen die Aussagen, wie schnell eine Spezies in Abhängigkeit der thermodynamischen Zustände gebildet bzw. abgebaut wird. Bei parallel ablaufenden Elementarreaktionen können mithilfe der ermittelten chemischen Zeitskalen die dominierenden Reaktionspfade ermittelt werden. Gerade bei komplexen Reaktionsmechanismen ist dies von besonderer Wichtigkeit. Durch Vernachlässigung der Reaktionspfade mit langen Zeitskalen ist eine Reduzierung des Mechanismus und somit eine Verkürzung der Rechenzeit möglich. Turns [Tur00] leitet beispielsweise die chemischen Zeitmaße für uni-, bi- und trimolekulare Reaktionen her. Als Endzustand wird dabei definiert, dass die Konzentration von $[A]$, bezogen auf die Anfangskonzentration $[A]_0$, einen Wert von 1/e erreicht:

$$\frac{[A]}{[A]_0} = \frac{1}{e} \approx 0,37 \tag{25}$$

Eine wichtige Größe zur Beschreibung von Brennstoffen und Verbrennungen stellt die chemische Zündverzugszeit τ_c (auch Induktionszeit genannt) dar, die die Zeitspanne bis zur tatsächlich einsetzenden Druck- bzw. Temperaturerhöhung beschreibt. Für vorgemischte Brennstoff-Luftgemische kann diese beispielsweise mithilfe von Stoßwellenrohren ermittelt werden. Als Kriterium für dessen Bestimmung dient häufig das Maximum des Druckgradienten, das mit der Hauptwärmefreisetzung korreliert. Kohlenwasserstoffverbindungen bieten darüber hinaus die Möglichkeit einer spektrographischen Identifizierung, da zeitgleich ein Maximum der CH-Bandenstrahlung vorliegt. Bei langkettigen Kohlenwasserstoffen sind neben der Hauptwärmefreisetzung noch weitere Wärmefreisetzungen und damit verbundene Druckanstiege möglich, denen große Bedeutung bei der Analyse von Selbstzündvorgängen zukommt. Für deren Charakterisierung wird die Zündverzugszeit in weitere chemische Zeitmaße unterteilt, wie in Kapitel 2.1.5 noch zu sehen sein wird. Ein Vergleich mit anderen Zeitmaßen, wie zum Beispiel der

benötigten Zeit für die Verdampfung des Kraftstoffs, die physikalische Zündverzugszeit, ermöglicht eine Bestimmung der Relevanz der einzelnen Faktoren auf den entsprechenden Verbrennungsablauf.

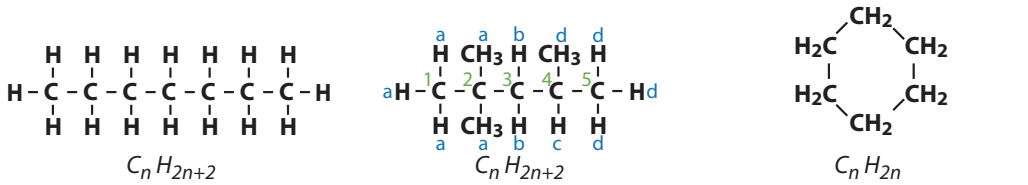
2.1.4 Kraftstoffzusammensetzung und Oktanzahl

In den bisherigen Ausführungen wurde lediglich die Oxidation einer einzelnen Substanz betrachtet. Handelsübliche Motorenkraftstoffe setzen sich jedoch aus einer Vielzahl von Kohlenwasserstoffverbindungen unterschiedlicher Struktur und Länge zusammen, deren allgemeine Formel C_xH_y lautet. Im Hinblick auf die klopfende Verbrennung lässt sich die Güte des Kraftstoffs mithilfe der Oktanzahl OZ quantifizieren und vergleichen, die in erster Linie über die anteilige Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe und der hinzugefügten Kraftstoffzusätze (Additive) bestimmt wird. Je höher die Oktanzahl des Kraftstoffs ist, desto hochwertiger und unkritischer ist der Kraftstoff hinsichtlich der Klopfneigung einzuordnen. Als Referenz dienen per Definition, unabhängig vom verwendeten Prüfverfahren, die reinen Substanzen n-Heptan mit der Oktanzahl $OZ = 0$ und Iso-Oktan (2,2,4-Trimethylpentan) mit der Oktanzahl $OZ = 100$, deren Strukturen in Abbildung 6(a) bzw. Abbildung 6(b) dargestellt sind. Besitzt beispielsweise ein Kraftstoff die Oktanzahl $OZ = 90$, so weist dieser eine Klopfneigung auf, die der einer Mischung aus $\gamma = 10$ Vol.-% n-Heptan und $\gamma = 90$ Vol.-% 2,2,4-Trimethylpentan entspricht.[4] Je nach Prüfverfahren ist die ermittelte Oktanzahl benannt als

- Research-Oktanzahl (ROZ),
- Motor-Oktanzahl (MOZ) oder
- Straßen-Oktanzahl (SOZ).

Eine ausführliche Beschreibung der Prüfverfahren, inklusive der Randbedingungen und der dabei verwendeten Motoren („C.F.R.-Research-Methode“, „A.S.T.M.-C.F.R.-Motor-Methode“ usw.), ist

[4] Die volumetrischen Anteile beziehen sich auf die flüssige Phase.



(a) n-Paraffin: n-Heptan (b) Iso-Paraffin: 2,2,4-Trimethylpentan (c) Naphthen: Cyclohexan

Abbildung 6: Molekülstruktur der Alkane bzw. Paraffine

in der weiterführenden Literatur von Woschni [Wos88] und Spausta [Spa53] gegeben.

Einen Hauptanteil am motorischen Kraftstoff bilden mit $\xi = 35 \,..\, 65$ Massenprozent gesättigte Kohlenwasserstoffe, so genannte Alkane bzw. Paraffine (Abbildung 6) [Ara00]. Prinzipiell lassen sich die Paraffine unterscheiden nach geraden Ketten (n-Paraffine), verzweigten Ketten (Iso-Paraffine) und Ringstrukturen (Naphthene). Sie enthalten lediglich Einfachbindungen, so genannte sigma-Verbindungen[5], und entsprechen der molekularen Gleichung C_nH_{2n+2} bei einer Ketten- bzw. C_nH_{2n} bei einer Ringstruktur. In Abbildung 8 sind die Oktanzahlen einer Auswahl der im Kraftstoff enthaltenen Bestandteile als Funktion des molaren Volumens dargestellt. Anhand der n-Paraffine ist eindeutig die abnehmende Klopffestigkeit mit wachsender Kettenlänge zu erkennen.

Bei den Iso-Paraffinen sind unterschiedliche Verzweigungen möglich, so existieren zum Beispiel insgesamt 18 verschiedene Iso-Formen des Iso-Oktans. Neben dem n-Oktan ist eine Auswahl der möglichen Iso-Strukturen in Tabelle 2 aufgelistet. Die Bezeichnung richtet sich nach der Summe der C-Atome in der unverzweigten Grundstruktur und nach dem Ort der Verzweigungen (siehe Abbildung 6(b)). Je nach Struktur weisen die Isomere und Ringstrukturen trotz gleicher Anzahl an Kohlen- und Wasserstoffen signifikante Unterschiede im chemischen und physikalischen Verhalten, wie zum Beispiel molares Volumen, Klopffestigkeit, Siedepunkt etc., auf. Je näher die einzelnen Kohlenstoffatome des Moleküls zueinander positioniert sind, je höher

[5] Bei diesem Bindungstyp befindet sich das Maximum der Elektronendichte auf der Kernverbindungsachse.

der Verzweigungsgrad ist und je mehr sich die Molekülstruktur der Form einer Kugel annähert, desto höher ist dessen Klopffestigkeit. Während sich die Reaktion bei einem n-Paraffin ungestört ausbreiten kann, wird sie an den Verzweigungspunkten eines Iso-Paraffins abgebrochen [Spa53]. Iso-Paraffine können somit als Verbindungen mit einer guten Klopffestigkeit eingestuft werden.

Die Gruppe der Alkene bzw. Olefine (Abbildung 7(a)) besitzt einen Anteil von $\xi = 0$ .. 18 Massenprozent am Kraftstoff. Sie lassen sich über die molekulare Gleichung C_nH_{2n} beschreiben und weisen sowohl gerade, wie auch verzweigte Strukturen auf. Aufgrund einer Doppelbindung, die sich aus einer sigma- und einer pi-Bindung[6] zusammensetzt, werden sie als ungesättigte Kohlenwasserstoffe bezeichnet. Die Bezeichnung der Moleküle richtet sich nach dem Ort der Doppelbindung, die die Eigenschaft des Alkens entscheidend bestimmt und die funktionelle Gruppe des Moleküls darstellt.[7] In Summe ist die Bindungsenergie größer als bei einer Einfach- also sigma-Bindung, was bedeutet, dass mehr Energie aufgewendet werden muss, um zwei Fragmente zu erhalten. Da jedoch die Bindungsenergie der pi-

Paraffin	**Molares Volumen** (bei 20° C) $[cm^3/Mol]$	**Oktanzahl** (A.S.T.M. Motor-Methode)
n-Oktan	162,5	-17
3-Methylpentan	161,7	35
2,3-Dimethylhexan	160,2	76
2,4-Dimethylhexan	163,0	85
2,5-Dimethylhexan	164,4	59
2,2,3-Trimethylpentan	159,4	102
2,2,4-Trimethylpentan	165,1	**100**
2,2,3,3-Tetramethylbutan	158,1	103

Tabelle 2: Molares Volumen und Oktanzahl von n-Oktan und verschiedener Iso-Formen des Iso-Oktans [Spa53]

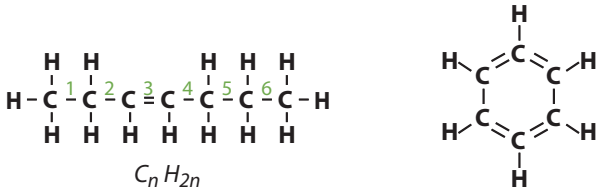
[6] Bei diesem Bindungstyp befindet sich das Maximum der Elektronendichte ober- und unterhalb der Kernverbindungsachse.

[7] Als Beispiel für die geänderten Eigenschaften sei hier der Unterschied bei der Selbstzündung von 1-Hepten und 3-Hepten erwähnt. Während das 1-Hepten eine zweistufige Zündung mit einer Zündverzugszeit von τ_c=1,55 ms aufweist, zeigt das 3-Hepten eine einstufige Zündung mit τ_c=4,825 ms [TAK+03].

Bindung geringer ist als die der sigma-Bindung, sind die Alkene reaktiver als die Gruppe der Alkane. Trotzdem bleibt die Wahrscheinlichkeit einer kettenabbrechenden Reaktion höher, wie in der vergleichenden Darstellung der Oktanzahlen in Abbildung 8 deutlich wird.

Eine Sonderform der ungesättigten Kohlenwasserstoffe bilden die aromatischen Verbindungen (Abbildung 7(b)), die mit einem Anteil von $\xi = 25 \,..\, 42$ Massenprozent im Kraftstoff vertreten sind. Aufgrund der kompakten und stabilen Ringstruktur mit Doppelbindungen sind diese sehr zündunwillig. Ein hoher Anteil an aromatischen Verbindungen im Kraftstoff führt somit zu einer entscheidenden Verminderung der Klopfneigung des Kraftstoffs (siehe Abbildung 8). Darüber hinaus weisen die Aromaten einen hohen volumetrischen Heizwert auf, der beispielsweise bei Benzol und Toluol um circa 15 % höher liegt als bei n-Heptan oder Iso-Oktan. Dies ist speziell bei Kraftfahrzeugen von großer Bedeutung, da sich dadurch ein hoher Anteil an aromatischen Verbindungen im Kraftstoff in einem reduzierten Verbrauch, üblicherweise in $l/100\ km$ ausgedrückt, widerspiegelt. Aufgrund der toxischen Wirkung, speziell des häufig zitierten Benzols, und des niedrigen H/C-Verhältnisses, das einen erhöhten Ausstoß an CO_x-Verbindungen bedingt, wird jedoch ein niedriger Anteil der aromatischen Verbindungen im Kraftstoff angestrebt bzw. gefordert.

Abbildung 8 verdeutlicht den Zusammenhang zwischen der Kompaktheit der Moleküle und deren Klopffestigkeit. Kompakte Moleküle, wie beispielsweise das mit Ziffer 24 gekennzeichnete Benzol, besitzen ein kleines molares Volumen und weisen eine hohe Oktanzahl auf. Demgegenüber stehen die langkettigen n-Paraffine, wie zum



(a) Olefin: 3-Hepten (b) Aromat: Benzol

Abbildung 7: Molekülstruktur der Alkene und aromatischen Verbindungen

Beispiel das mit Ziffer 6 gekennzeichnete n-Oktan, die ein großes molares Volumen und eine niedrige Klopffestigkeit besitzen.

Zusätzlich werden dem Kraftstoff Additive hinzugefügt. Neben der Vermeidung von Korrosion, Vereisung oder Verbrennungsrückständen wird durch so genannte Antiklopfmittel eine Erhöhung der Klopffestigkeit erreicht. Seit dem Verbot bleihaltigen Benzins werden anstelle der sehr wirkungsvollen Antiklopfmittel Bleitetraethyl (TEL) und Bleitetramethyl (TML) in erster Linie Ether-Verbindungen eingesetzt.[8] In Deutschland kommt

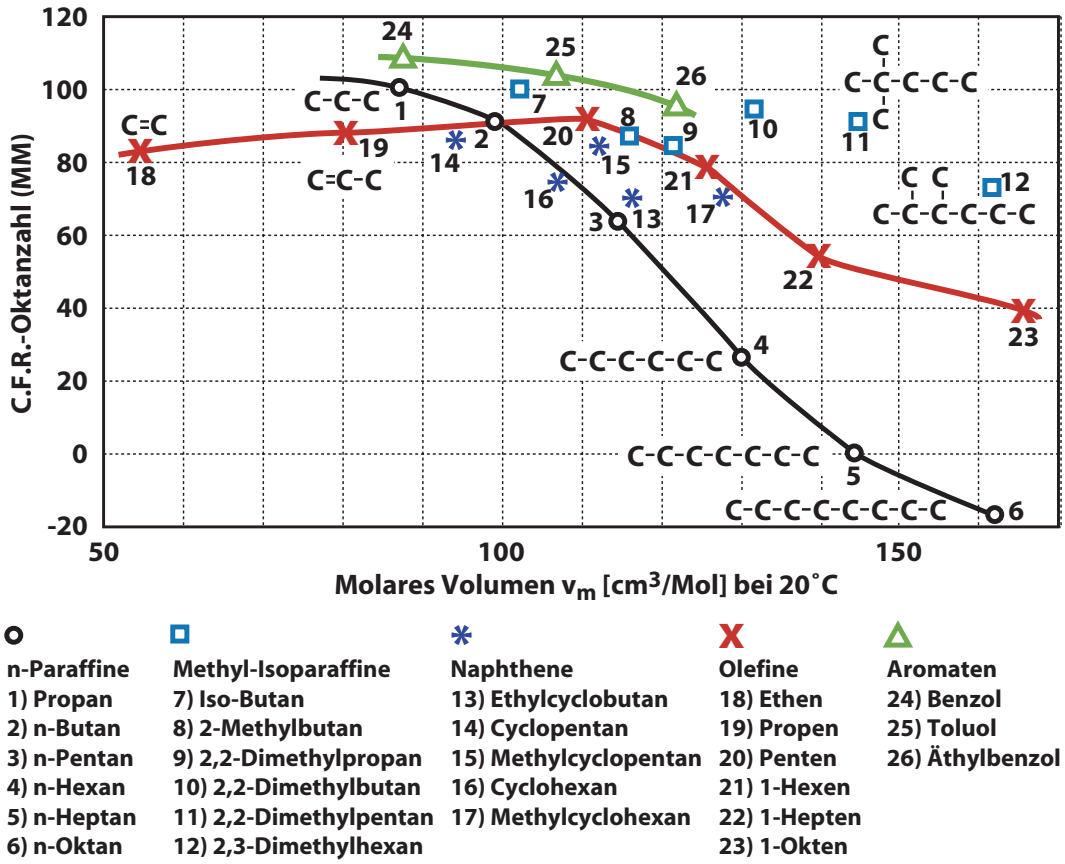


Abbildung 8: Oktanzahlen von Paraffinen, Naphthenen, Olefinen und Aromaten aufgetragen über dem molaren Volumen v_m [Spa53]

[8]Reaktionen von Radikalen mit Paraffinen führen zu Kettenreaktionen, was bedeutet, dass für jedes verbrauchte Radikal zwei neue Radikale gebildet werden. Im Gegensatz dazu führt die Reaktion eines Radikals mit einer Ether-Verbindung zu einer Kettenfortpflanzung: für jedes verbrauchte Radikal entsteht lediglich ein neues Radikal. Darüber hinaus wird mit Wasserstoffperoxid H_2O_2 ein weniger reaktives Radikal gebildet als im Fall der Paraffin-Reaktion, bei der das sehr reaktive Hydroxyl-Radikal $\dot{O}H$ entsteht [Lep91].

hauptsächlich Methyl-tertiär-Buthyl-Ether (MTBE) in der folgenden Bandbreite zum Einsatz [Ara]:

- Normal-Benzin: γ = 0,0 .. 1,1 Vol.-%
- Super-Benzin: γ = 1,1 .. 5,4 Vol.-%
- SuperPlus-Benzin: γ = 3,1 .. 13,1 Vol.-%

2.1.5 Reaktionspfade

Die beschriebenen Kohlenwasserstoffverbindungen stellen das Grundgerüst dar, aus dem sich durch Abspaltung und Anbindung von Atomen bzw. Molekülen vielfältige Moleküle ableiten lassen. Durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms entsteht aus einem Alkan ein Alkylrest mit einem ungebundenen Elektron. Eine Alkylgruppe wird analog zur Nomenklatur von Curran et al. [CPW+98] mit dem Symbol R abgekürzt. Ein Alkan besitzt somit die allgemeine Struktur RH. Wird von dem Alkylrest R ein weiteres Wasserstoffatom H abgespaltet, so wird diese Spezies im Folgenden mit Q gekennzeichnet (R = QH). Die sich anlagernden Moleküle bestimmen zum Teil maßgeblich die Eigenschaften des entstehenden Moleküls und stellen somit die funktionelle Gruppe der Verbindung dar. Bei Verbrennungsprozessen sind die funktionellen Gruppen der Hydroxyle $\dot{O}H$ und der Aldehyde $\dot{C}OH$ von großer Bedeutung.

Anhand des in Kapitel 2.1.2 beschriebenen thermodynamischen Gleichgewichtes wurde ersichtlich, dass sich in Abhängigkeit des thermodynamischen Zustandes, wobei die Temperatur dominierend ist, unterschiedliche Gleichgewichtszustände einstellen. Die in unterschiedlichen Konzentrationen vorliegenden Substanzen, unter anderem auch Radikale, beeinflussen naturgemäß in großem Maße den weiteren Reaktionsablauf und die daraus resultierenden thermodynamischen Zustände. Trotz mehrerer unterschiedlicher Reaktionspfade zeigen die kurzkettigen Kohlenwasserstoffe mit steigender Temperatur eine stetige Verringerung der chemischen Zündverzugszeit τ_c.

Anders verhält es sich bei höheren Kohlenwasserstoffen, deren Reaktionspfade im Folgenden näher beleuchtet werden. Dabei ist zu beachten, dass bei den aufgezeigten Reaktionen prinzipiell sowohl eine Vorwärts- als auch eine Rückwärtsreaktion möglich ist. Trotzdem werden viele davon nur in eine Richtung verlaufend dargestellt, da bei den betrachteten Zuständen eine Reaktionsrichtung vernachlässigt werden kann.

Die Reaktionspfade der langkettigen Kohlenwasserstoffe werden grob in drei Temperaturbereiche unterteilt, die je nach Molekül und vorliegendem Druck unterschiedlich sind [GB95][WMD01][WP87].

Bei **hohen Temperaturen** wird der Verbrennungsablauf hauptsächlich von der folgenden Reaktion dominiert:

$$\dot{H} + O_2 \quad \rightarrow \quad \dot{O} + \dot{O}H$$

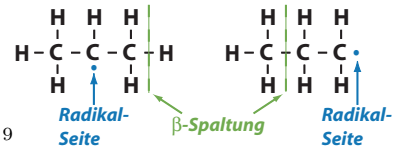
Aus einem Radikal, atomaren Wasserstoff $\dot{H}$, werden über die Reaktion mit Sauerstoff O_2 zwei Radikale $\dot{O}$ und $\dot{O}H$ gebildet. Diese leiten wiederum weitere Reaktionen durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms von einem Alkan (externe H-Atom-Abstraktion) ein:

$$RH + \dot{O}, \dot{H}, \dot{O}H \quad \rightarrow \quad \dot{R} + \dot{O}H, H_2, H_2O \quad \text{H-Atom-Abstraktion}$$

Über den thermischen Zerfall einer β-Spaltung[9] der langkettigen Alkylradikale entstehen kurzkettige Alkylradikale $\dot{R}$' und Alkene

$$R'\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}H\text{-}R'' \quad \rightarrow \quad \dot{R}'\text{+}CH_2\text{=}CH\text{-}R'' \quad \beta\text{-Spaltung}$$

bis hin zu den stabilen Alkylradikalen Methyl (CH_3) und Ethyl (C_2H_5), die bestimmend für den weiteren Verlauf sind. Je höher das vorliegende Energieniveau ist, desto schneller werden die Bindungen der Moleküle aufgebrochen. Folglich nimmt die Zündverzugszeit τ_c



9 Die Regel der β-Spaltung besagt, dass das ungebundene Elektron der Radikal-Seite die direkt benachbarte Bindung auf Kosten der einen Platz weiter entfernten Bindung stärkt. Dementsprechend wird die geschwächte $C-C$- bzw. $C-H$-Bindung aufgebrochen [Tur00].

mit steigender Temperatur stetig ab. Des Weiteren ist ersichtlich, dass der prinzipielle Reaktionsablauf weitgehend unabhängig vom verwendeten Kraftstoff bzw. der Molekülgröße ist.

Im **mittleren Temperaturbereich**, unterhalb von $T \lesssim 1200\ K$ [WMD01] bei $p = 1\ bar$, zeigt sich eine höhere Konzentration des Hydroperoxid-Radikals $H\dot{O}_2$, das über die dominierende Rekombination mit einem Stoßpartner M gebildet wird [WP87]:

$$\dot{H} + O_2 + M \rightarrow H\dot{O}_2 + M$$

Durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms von einem Alkan entsteht Wasserstoffperoxid H_2O_2, das wiederum durch Wechselwirkung mit einem Stoßpartner M in zwei Hydroxyl-Radikale $\dot{O}H$ zerfällt und eine Kettenverzweigung einleitet:

$$RH + H\dot{O}_2 \rightarrow \dot{R} + H_2O_2$$
$$H_2O_2 + M \rightarrow \dot{O}H + \dot{O}H + M$$

Das Wasserstoffatom H wird bevorzugt an einer tertiären Seite abgespaltet, welche in Abbildung 6(b) mit dem Buchstaben *c* gekennzeichnet ist. Die Bindungskraft zwischen dem Kohlenstoffatom C und dem Wasserstoffatom H ist an dieser Stelle geringer als die Bindungen an den sekundären Seiten *b*. Aufgrund der stärksten Bindung ist die Reaktionsrate der Wasserstoff-Abspaltung je Bindung an den primären Stellen *a* und *d* am geringsten. Da jedoch dieser Bindungstyp am häufigsten vorhanden ist, folgt meist eine höhere Gesamtreaktionsrate, als an den tertiären Seiten [WP90].

Dieser Reaktionspfad findet lediglich innerhalb eines schmalen Temperaturbereichs statt. Einerseits muss die Temperatur ausreichend hoch sein für die Dissoziation des Wasserstoffperoxides H_2O_2, andererseits setzt bei zu hohen Temperaturen die Hochtemperaturkinetik ein [WP87].

Bei vorgemischten Selbstzündvorgängen im Motor kommt der **Niedertemperaturkinetik** ($T \approx 800\ ..\ 900\ K$ [WMD01]) große Bedeutung zu, da der entsprechende Temperaturbereich während der Kompressionsphase durchlaufen und die Zündung über diese Reakti-

onspfade eingeleitet wird. Im Gegensatz zu den hohen und mittleren Temperaturbereichen zeigt sich eine mehrstufige Entflammung, deren charakteristische Druck- bzw. Temperaturverläufe in Abbildung 10 dargestellt sind.

Der Beginn der Reaktion ist durch Bildung von Alkylperoxy-Radikalen $R\dot{O}_2$ gekennzeichnet:

$$\begin{array}{lcll} RH + O_2 & \rightarrow & \dot{R} + H\dot{O}_2 & \\ \dot{R} + O_2 & \rightleftarrows & R\dot{O}_2 & \text{1. } O_2\text{-Addition} \end{array}$$

Durch Isomerisation (interne H-Abstraktion)[10]

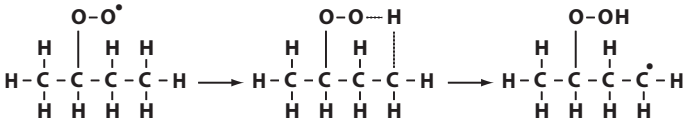


Abbildung 9: Beispiel für den Ablauf einer Isomerisation [GB95][WP87]

folgt aus dem Alkylperoxy-Radikal:

$$\begin{array}{lcll} R\dot{O}_2 & \rightarrow & Q\dot{O}OH & \text{Isomerisation} \\ Q\dot{O}OH & \rightarrow & QO + \dot{O}H & \text{Kettenfortpflanzung} \\ & \rightarrow & Q + H\dot{O}_2 & \text{Kettenfortpflanzung} \\ & \rightarrow & \text{Produkte durch} & \\ & & \beta\text{-Spaltung} & \end{array}$$

Gekennzeichnet wird die Zeitdauer dieser Vorgänge über die Zündverzugszeit τ_1. Da sich die Konzentration der Radikale nicht erhöht, sondern lediglich erhalten bleibt, handelt sich es sich um eine so genannte Kettenfortpflanzung, die zu keinem detektierbaren Druck- bzw. Temperaturanstieg führt. Bislang war eine externe H-Atom-Abstraktion durch Wechselwirkung mit einem anderen Molekül nicht

[10] Welches Wasserstoffatom abgespaltet wird hängt einerseits von der Bindungsenergie an der primären, sekundären bzw. tertiären Seite ab. Andererseits wird es über die Steifigkeit des Moleküls und somit über die Verformungsenergie bestimmt, die aufzuwenden ist, um die beiden reagierenden Punkte genügend nahe für den Transfer zueinander zu bringen [WP90]. Bei steifen Molekül-Strukturen ist die Isomerisation und somit eine Zweistufenzündung ausgeschlossen. Griffiths et al. [GHR93] begründen beispielsweise damit die niedrigere Reaktivität des Iso-Butans, das eine steife Struktur aufweist, im Vergleich zum n-Butan, das eine Isomerisation und somit auch eine Zweistufenzündung ermöglicht.

möglich, da die dafür notwendigen Zeitskalen zu lange sind. Möglich werden diese erst durch eine weitere O_2-Addition:

$$\mathrm{QOO\dot{H}} + \mathrm{O_2} \rightleftarrows \mathrm{O_2QOO\dot{H}} \qquad \text{2. } \mathrm{O_2}\text{-Addition}$$

Über diesen Reaktionspfad werden sowohl durch externe Abstraktion

$$\begin{array}{lcll} \mathrm{O_2QOO\dot{H}} + \mathrm{RH} & \rightarrow & \mathrm{HO_2QOOH} + \dot{\mathrm{R}} & \text{ext. H-Abstraktion} \\ \mathrm{HO_2QOOH} & \rightarrow & \mathrm{HO_2Q\dot{O}} + \dot{\mathrm{O}}\mathrm{H} & \text{Kettenverzweigung} \\ \mathrm{HO_2Q\dot{O}} & \rightarrow & \mathrm{OQO} + \dot{\mathrm{O}}\mathrm{H} & \text{Kettenfortpflanzung} \end{array}$$

als auch durch interne Abstraktion

$$\begin{array}{lcll} \mathrm{O_2QOO\dot{H}} & \rightarrow & \mathrm{HO_2Q'OO\dot{H}} & \text{int. H-Abstraktion} \\ \mathrm{HO_2Q'OO\dot{H}} & \rightarrow & \mathrm{HO_2Q'O} + \dot{\mathrm{O}}\mathrm{H} & \text{Kettenfortpflanzung} \\ \mathrm{HO_2Q'O} & \rightarrow & \mathrm{OQ'\dot{O}} + \dot{\mathrm{O}}\mathrm{H} & \text{Kettenverzweigung} \end{array}$$

Kettenverzweigungen erreicht, die eine Beschleunigung der Reaktion bewirken. Die zuvor entstandenen Peroxide werden in dieser nachfolgenden Phase unter anderem in Aldehyde umgewandelt. Während dieser Reaktion, die auch als *kalte Flamme* bezeichnet wird, ist aufgrund einer kleinen Wärmefreisetzungsrate der erste moderate Druckanstieg erkennbar. Der Übergang vom Bereich der kalten Flamme zur *blauen Flamme* ist an der Entstehung von Kohlenmonoxid CO

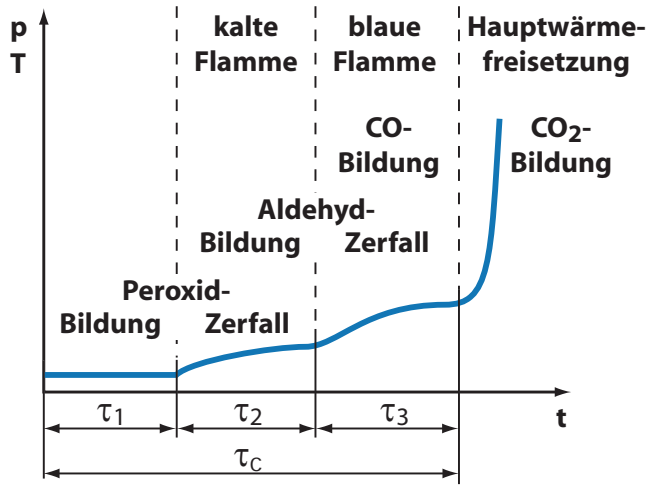


Abbildung 10: Qualitativer Druck- bzw. Temperaturverlauf während der mehrphasigen Niedertemperaturentflammung [Url89][Wos88]

zu erkennen. Verbunden ist damit ein weiterer moderater Druckanstieg, der die Zündverzugszeit τ_2 kennzeichnet.

Während der *Hauptwärmefreisetzung*, die mit einem starken Druckanstieg verbunden ist, oxidiert das Kohlenmonoxid CO zu Kohlendioxid CO_2. Erst jetzt wird Hydroxyl OH netto gebildet, außerdem bildet sich das Endprodukt Wasser H_2O.

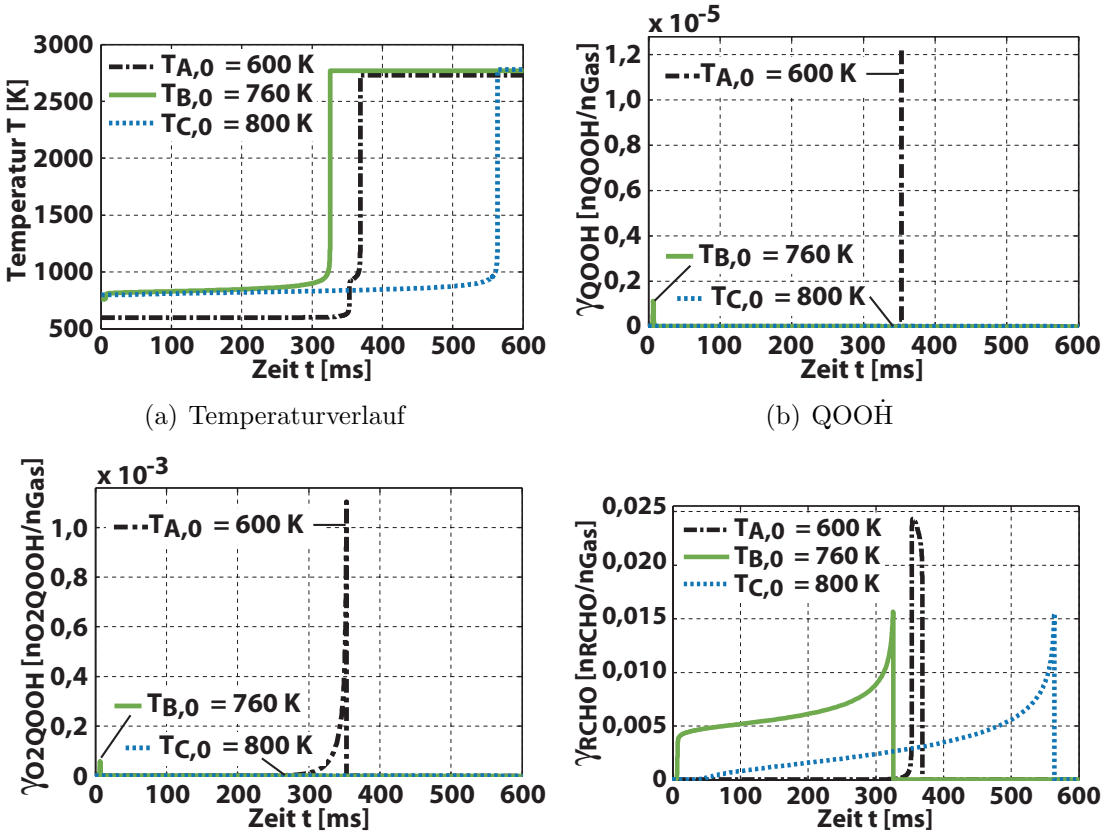
Die Zündverzugszeit τ_3 der blauen Flamme ist im Vergleich mit den anderen Zeitmaßen gering. Die dreistufig ablaufende Verbrennung ist in Realität in den allermeisten Fällen lediglich als eine Zweistufenzündung detektierbar. Dies verdeutlicht der in Abbildung 11(a) dargestellte Temperaturverlauf für die Starttemperatur $T_{A,0} = 600\ K$. Es handelt sich dabei um reaktionskinetische Berechnungen der Selbstzündung von n-Heptan für unterschiedliche Starttemperaturen in einem isochoren und adiabaten System. Der verwendete Reaktionsmechanismus und das verwendete Berechnungsprogramm werden in Kapitel 5 näher beschrieben.

Bei der Reaktion der zweiten Sauerstoff-Addition ist neben der Vorwärts- auch die Rückwärtsreaktion dargestellt, da bei höheren Temperaturen die Aktivierungsenergie für die Rückwärtsreaktion erreicht wird und das gebildete Molekül $O_2QOO\dot{H}$ wieder in die ursprünglichen Edukte zerfällt. Eine Temperaturerhöhung unterbindet folglich die interne und externe Abstraktion und die nachfolgenden Kettenverzweigungen. Es verbleiben lediglich die durch die erste Sauerstoff-Addition eingeleiteten Kettenfortpflanzungen, bis das Temperaturniveau der Hochtemperaturkinetik erreicht ist. Diese *degenerierte Kettenverzweigung* führt zu einer inversen Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur (engl.: **N***egative* **T***emperature* **C***oefficient*).

Zur Verdeutlichung der Vorgänge sind die Speziesverläufe der Moleküle $QOO\dot{H}$ und $O_2QOO\dot{H}$ für drei unterschiedliche Temperaturen in den Abbildungen 11(b) und 11(c) dargestellt. Bei der Starttemperatur $T_{A,0} = 600\ K$ wird eine hohe $O_2QOO\dot{H}$-Konzentration gebildet. Obwohl das $QOO\dot{H}$-Molekül der Vorläufer dessen ist, ist ei-

ne bedeutend geringere Konzentration vorhanden. Dies unterstreicht die sehr schnell ablaufende zweite Sauerstoff-Addition der Niedertemperaturkinetik. Nach der Zündverzugszeit τ_1 bewirkt die kalte Flamme einen Temperaturhub von $\Delta T_A = 300\ K$, wodurch ein thermodynamischer Zustand erreicht wird, der ausreichend für den Beginn der Hochtemperaturkinetik ist. Aufgrund der hohen $O_2QOO\dot{H}$-Konzentration wurde eine hohe Konzentration an Aldehyden RCHO (Abbildung 11(d)) erzeugt, die stark beschleunigend auf die weiteren Reaktionen der Hochtemperaturkinetik wirken.

Eine Erhöhung der Starttemperatur auf $T_{B,0} = 760\ K$ führt dazu, dass die kalte Flamme bereits nach $\tau_{1,B} = 6,5\ ms$ erreicht wird. Durch die geringe Konzentration an $O_2QOO\dot{H}$-Molekülen ist die In-



(a) Temperaturverlauf (b) $QOO\dot{H}$

(c) $O_2QOO\dot{H}$ (d) RCHO

Abbildung 11: Temperaturverlauf und Spezieskonzentrationen während einer Mehrstufenzündung bei p_0=1 bar und Variation der Starttemperatur T_0

tensität der Reaktion mit einem Temperaturhub von $\Delta T_B = 50\ K$ zu gering, als dass die Hochtemperaturkinetik einsetzen kann. Hinzu kommt, dass weitere $O_2QOO\dot{H}$-Moleküle durch die einsetzende schnelle Rückwärtsreaktion nicht netto gebildet werden können. Die Zündverzugszeit zwischen der kalten Flamme und der Hochtemperaturkinetik liegt mit $\tau_{23,B} = 318\ ms$ circa 20-mal höher als bei der Starttemperatur $T_{A,0} = 600\ K$.

Trotz der höchsten Starttemperatur von $T_{C,0} = 800\ K$ ist die Zündverzugszeit mit $\tau_C = 564\ ms$ am größten. Von Beginn an dominiert die Rückwärtsreaktion der zweiten Sauerstoff-Addition, wodurch die Kettenverzweigungen nicht eingeleitet werden können.

Abbildung 12 verdeutlicht den soeben beschriebenen Zusammenhang zwischen der Zündverzugszeit und der Temperatur. Die inverse Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur ist im Temperaturbereich zwischen $T = 660\ ..\ 820\ K$ zu erkennen. Außerhalb dieses Bereichs wird mit einer Erhöhung der Temperatur auch eine verkürzte Zündverzugszeit erreicht.

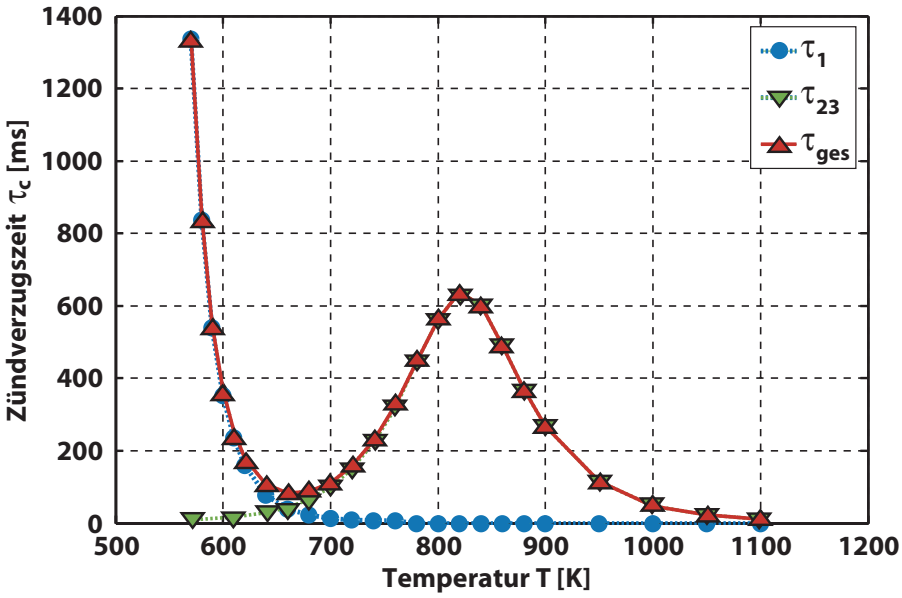


Abbildung 12: Chemische Zündverzugszeiten von n-Heptan in Abhängigkeit der Temperatur bei $p = 1\ atm$

2.2 Chemilumineszenz

Verbrennungsvorgänge werden in Abhängigkeit der beteiligten Reaktanden und der vorliegenden Randbedingungen von Lichtemissionen unterschiedlicher Intensität und unterschiedlichen Spektrums begleitet. Rein physikalisch handelt es sich dabei um elektromagnetische Wellen, die je nach Wellenlänge dem Bereich der Wärmestrahlung, dem sichtbaren oder auch dem nichtsichtbaren Lichtwellenbereich zuzuordnen sind.

Zwischen dem Gasgemisch und der Brennraumwand findet durch thermische Strahlung ein Energietransfer statt. Bei der vom Gemisch emittierten Strahlung spricht man von der so genannten Gasstrahlung. Das Spektrum der Lichtwellen ist dabei charakteristisch für die Zusammensetzung des Gases, da die beteiligten Moleküle wellenlängenabhängige Emissionsgrade und Absorptionsgrade besitzen. Treten bei der Verbrennung Rußpartikel auf, wie es zum Beispiel bei der Diffusionsflamme der dieselmotorischen Verbrennung der Fall ist, so handelt es sich um Festkörperstrahlung. Die Intensität und die spektrale Energieverteilung hängen neben der Zusammensetzung des Gasgemisches bzw. der Oberfläche des Festkörpers von deren Temperaturen ab.

Weitere Lichtemissionen treten auf, wenn Moleküle durch Absorption diskreter Energiemengen, auch Quanten genannt, in einen angeregten Zustand gelangen. Beim Übergang des Elektrons vom angeregten Zustand, der in der chemischen Reaktionsgleichung mit * gekennzeichnet ist, in den Grundzustand wird diese Energie unter Emission elektromagnetischer Strahlung abgegeben. Im Allgemeinen spricht man hier von Fluoreszenz. Wird der angeregte Zustand während einer chemischen Reaktion erreicht, so wird der Vorgang als Chemilumineszenz bezeichnet, wie z.B. [Gay57]:

$$\mathrm{CO} + \mathrm{O} + \mathrm{M} \quad \rightleftarrows \quad \mathrm{CO}_2^* + \mathrm{M} \tag{26}$$

$$\mathrm{CO}_2^* \quad \rightleftarrows \quad \mathrm{CO}_2 + h\nu \tag{27}$$

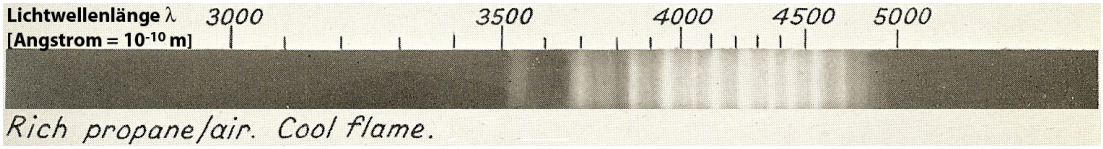
Die abgegebene Energie und somit die energetische Differenz der beiden Zustände wird von der Struktur des Moleküls bestimmt. Gemäß dem 2. Postulat von Bohr entspricht die abgegebene Energie dem Produkt aus Planckschem Wirkungsquantum h[11] und Wellenlänge ν: $\Delta E = h\nu$. Somit lassen sich mithilfe spektraler Analysen Rückschlüsse auf die beteiligten Moleküle, Reaktionsraten und die Reaktionspfade der Verbrennung schließen.

Bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen stammt die Chemilumineszenz hauptsächlich von den vier an der Reaktion beteiligten Spezies CH^*, C_2^*, OH^* und CO_2^*, die für die Detektion der Reaktionszone und der Reaktionsrate verwendet werden können [SEB95]. Abbildung 13(b) zeigt einen Ausschnitt der emittierten Spektren einer Propan-Luft-Flamme mit den charakteristischen Wellenlängen und Höchstwerten der Spezies OH^*, CH^* und C_2^*:

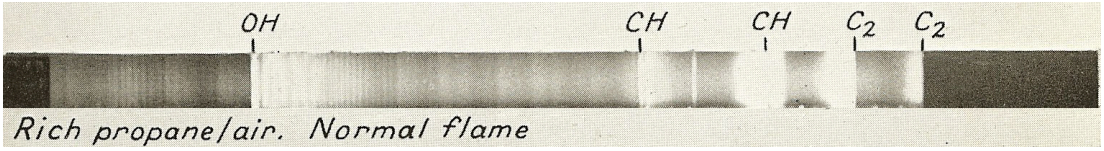
- OH^*: $\lambda_{OH^*} = 260,8\ nm$ .. $347,2\ nm$ mit
  $\lambda_{OH^*,max} = 306,4\ nm$
- CH^*: $\lambda_{CH^*} = 362,8\ nm$ .. $449,4\ nm$ („390 nm System“) mit
  $\lambda_{CH^*,max} = 387,2\ nm$ und
  $\lambda_{CH^*} = 431,5\ nm$ .. $494,1\ nm$ („$431,5\ nm$ System“) mit
  $\lambda_{CH^*,max} = 431,4\ nm$
- C_2^*: $\lambda_{C_2^*} = 436,5\ nm$ .. $667,7\ nm$ („Swan System“) mit
  $\lambda_{C2^*,max} = 473,7\ nm$ und $\lambda_{C_2^*,max} = 516,5\ nm$ und
  $\lambda_{C_2^*} = 237,8\ nm$ .. $328,3\ nm$ („Fox-Herzberg System“) mit
  $\lambda_{C2^*,max} = 237,8\ nm$

Das Hintergrund-Signal stammt dabei von Kohlendioxid CO_2^*, das aufgrund des dreiatomigen Aufbaus viele Molekülniveaus aufweist, die zu einem breitbandigen Spektrum zwischen $\lambda_{CO_2^*} = 340$ .. $500\ nm$ ohne charakteristische Übergänge führen (Abbildung 13(c)). Während der vorgeschalteten kalten Flamme (engl.: cool flame), die, wie bereits in Kapitel 2.1.5 ausgeführt wurde,

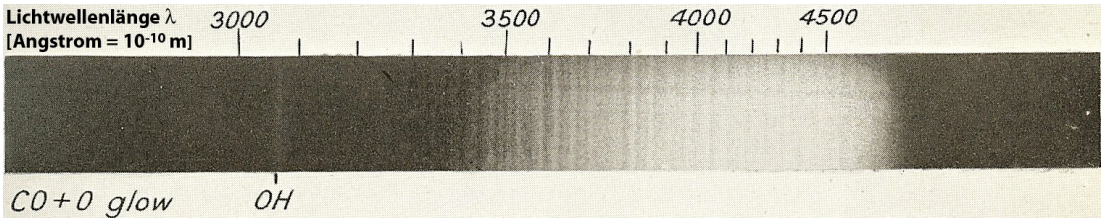
[11] Plancksches Wirkungsquantum $h = 6,6251 \cdot 10^{-34}\ Js$



(a) CH_2O^*



(b) OH^*, CH^* und C_2^*



(c) CO_2^*

Abbildung 13: Chemilumineszenzspektren relevanter Gase einer Propan-Luft-Flamme und einer Kohlenmonoxid-Oxidation [Gay57]

durch die Bildung von Aldehyden gekennzeichnet ist, sind Lichtemissionen im Bereich von $\lambda_{CH_2O^*} = 350 \,..\, 500\ nm$ („Emeléus-Band“) zu detektieren. Diese stammen in erster Linie von Formaldehyd CH_2O^*, das in dieser Phase der Verbrennung hohe Konzentrationen aufweist [CA91][Gay57][SW73][WIS75].

Infolgedessen kann eine Flamme mithilfe der Chemilumineszenz und der Verwendung von zwei schmalbandigen Filtern im Bereich $\lambda_m = 306,4\ nm$ und $\lambda_m = 431,4\ nm$ sowie einem Langpassfilter mit

Chemilumineszenz bei			**Phase**
$\lambda_m = 306,4\ nm$	$\lambda_m = 431,4\ nm$	$\lambda > 580\ nm$	
keine	Formaldehyd CH_2O^*	keine	kalte Flamme
Hydroxyl OH^*	Kohlenwasserstoff CH^* Kohlendioxid CO_2^*	Kohlenstoff C_2^* Wasser H_2O^* ⋮	Hauptwärme-freisetzung

Tabelle 3: Bestimmung der unterschiedlichen Phasen der Niedertemperaturentflammung mithilfe der Chemilumineszenz

einer Transmission bei $\lambda > 580\ nm$ eindeutig einer der beiden Hauptphasen der Niedertemperaturkinetik, nämlich der kalten Flamme oder der Hauptwärmefreisetzung, zugeordnet werden (Tabelle 3).

2.3 Eindimensionale Detonation

2.3.1 Druckwellen ohne Reaktionsfront

Die Ausbreitung einer akustischen Druckwelle in einem Gas erfolgt durch eine kleine Verschiebung der Moleküle, ohne dass sich eine konvektive Gasströmung einstellt. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle wird in erster Linie über die mittlere Geschwindigkeit der ungeordneten Molekülbewegung bestimmt, die wiederum eine Funktion der Gastemperatur ist. Die Geschwindigkeit, mit der sich über diesen Mechanismus kleine Druckstörungen ausbreiten, ist die Schallgeschwindigkeit. Starke Störungen, die sich mit Überschallgeschwindigkeit ausbreiten, führen zu steilen Temperatur-, Dichte- und Druckgradienten vor der Störung. Die Entstehung eines derartigen Verdichtungsstoßes mit Überschallgeschwindigkeit ist mit einer Modellvorstellung nach Becker zu verdeutlichen [LE51]. Die stetige Beschleunigung eines Kolbens in einem Rohr, das mit einem bewegungslosen Fluid gefüllt ist, wird als eine Abfolge inkrementeller Erhöhungen der Geschwindigkeit betrachtet (Abbildung 14). Nach der ersten Beschleunigung verläuft eine Druckwelle, deren Stärke über die vertikal verlaufende Strichlänge dargestellt ist, mit Schallgeschwindigkeit entlang des Rohres. Das von der Druckwelle erfasste Gas erfährt eine Druck- und Temperaturerhöhung. Die nachfolgend erzeugte Druckwelle durchläuft aufgrund der erhöhten Temperatur das Gasgemisch mit einer höheren Geschwindigkeit als die zuvor ausgesendeten Druckwellen. Bezogen auf die ursprünglichen thermodynamischen Zustände des Gases breitet sie sich infolgedessen mit Überschallgeschwindigkeit aus. Dieser sich wiederholende Vorgang führt zu einer kontinuierlichen Erhöhung der *lokalen* Schallgeschwindigkeit. Die Druckwellen holen die zuvor entstandenen Druckwellen

ein und bilden gemeinsam einen Verdichtungsstoß, der einen steilen Druckgradienten aufweist.

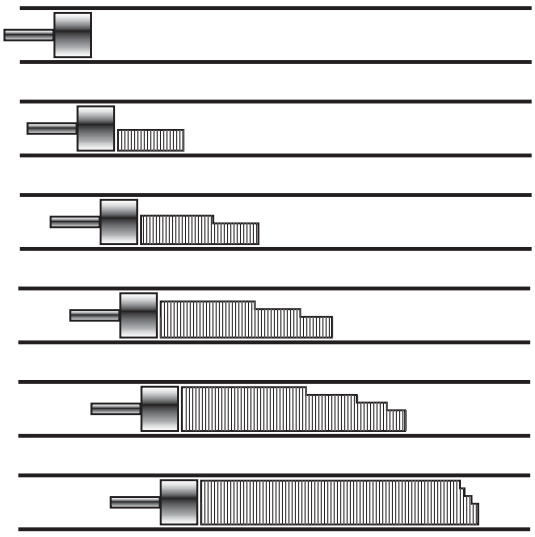


Abbildung 14: Entwicklung eines Verdichtungsstoßes nach Becker

Für die rechnerische Ermittlung der Zustände nach der Druckwelle (Druck p_2, Dichte $\rho_2 = 1/v_2$, Enthalpie h_2 und Geschwindigkeit c_2) stehen die folgenden Gleichungen zur Verfügung:

- Massenerhaltung:

$$\dot{m} = \rho_1 \cdot c_1 \cdot A_1 = \rho_2 \cdot c_2 \cdot A_2 = konstant \tag{28}$$

  Ist die durchströmte Fläche A_1 vor der Druckwelle gleich der durchströmten Fläche A_2 nach der Druckwelle anzusetzen, so vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$\frac{\dot{m}}{A} = \rho_1 \cdot c_1 = \rho_2 \cdot c_2 = konstant \tag{29}$$

- Impulserhaltung (reibungsfrei):

$$\sum \text{angreifende Kräfte} = \text{Änderung des Impulsstroms}$$

$$\sum dF = \dot{m} \cdot dc \tag{30}$$

$$-p_1 \cdot A_1 + p_2 \cdot A_2 = -\dot{m} \cdot c_2 + \dot{m} \cdot c_1 \tag{31}$$

$$p_1 + \rho_1 \cdot c_1^2 = p_2 + \rho_2 \cdot c_2^2 = konstant \tag{32}$$

- Energieerhaltung:

$$h_1 + \frac{c_1^2}{2} = h_2 + \frac{c_2^2}{2} = konstant, \tag{33}$$

  wobei der Zusammenhang gilt:

$$h = u + p \cdot v \tag{34}$$

- Zustandsgleichungen:
  Alle Zustandsgrößen eines einphasigen Systems sind über zwei weitere beliebige Zustandsgrößen eindeutig beschreibbar. Somit gelten für die spezifische innere Energie u und die spezifische Enthalpie h die folgenden Zusammenhänge:

$$u = u(p, \rho) \quad \text{und} \quad h = h(p, \rho) \tag{35}$$

Durch Kombination der Massen-, der Impuls- und der Energieerhaltung erhält man bei Elimination der Geschwindigkeiten die *Rankine-Hugoniot-Gleichung*:

$$u_2 - u_1 = \frac{1}{2}(p_1 + p_2)(v_1 - v_2) \tag{36}$$

Liegt ein ideales Gas vor und kann die spezifische Wärmekapazität als konstant angenommen werden, so lässt sich Gleichung 36 weiter umformen zu:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{\frac{\kappa+1}{\kappa-1} - \frac{\rho_1}{\rho_2}}{\frac{\kappa+1}{\kappa-1} \cdot \frac{\rho_1}{\rho_2} - 1} \tag{37}$$

Für einen definierten Ausgangszustand 1 gibt im allgemeinen Fall Gleichung 36 mit Einbeziehung der Gleichung 35 alle möglichen Endzustände für den Druck und das spezifische Volumen wieder. Diese sind, bezogen auf den Ausgangszustand 1, in dem in Abbildung 15 aufgeführten p-ρ-Diagramm eingetragen und stellen die so genannte *Hugoniot-Kurve* dar.

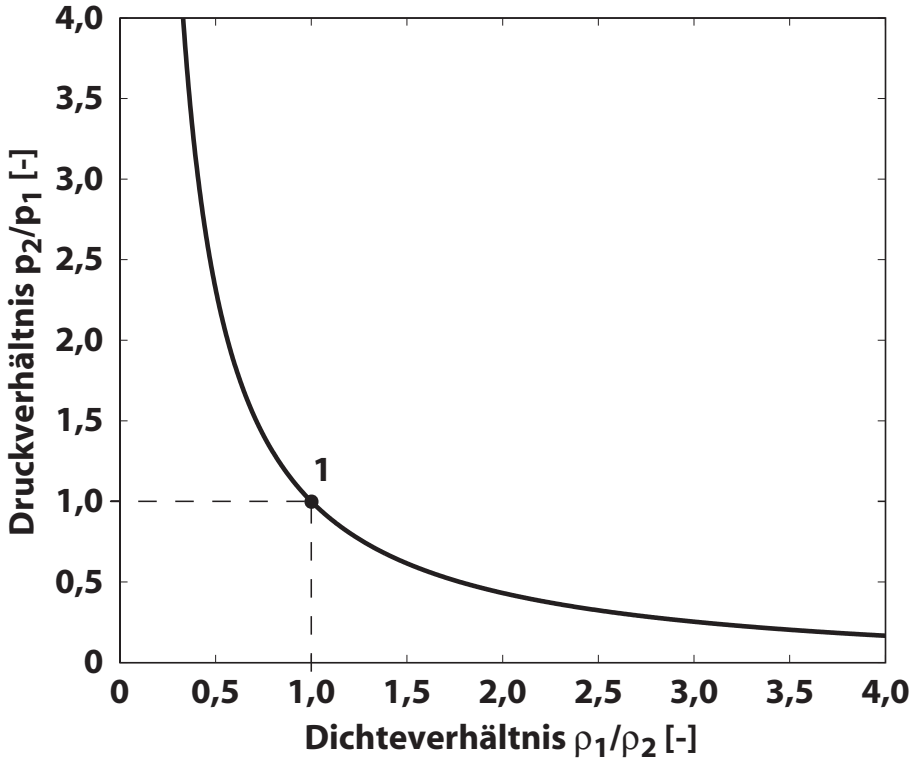


Abbildung 15: Hugoniot-Kurve ohne Wärmefreisetzung

Für die Ermittlung des Endzustandes ist eine weitere Bestimmungsgleichung notwendig, die die Anströmgeschwindigkeit beinhaltet. Hierzu wird die Kontinuitätsgleichung 28 mit der Impulsgleichung 32 kombiniert:

$$\frac{\dot{m}}{A} = -\left(\frac{p_2 - p_1}{v_2 - v_1}\right) \tag{38}$$

Diese Gleichung lässt sich mit der Definition der Machzahl $Ma = \frac{c}{a}$

und der Beziehung $a = \sqrt{\kappa \cdot \frac{p}{\rho}}$ weiter umformen zu:

$$\frac{p_2}{p_1} = 1 + \kappa \cdot Ma_1^2 \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_2}\right) \tag{39}$$

Die resultierende Geradengleichung wird als *Rayleigh-Gerade* bezeichnet, wobei die Geradensteigung $\left(-\kappa \cdot Ma_1^2\right)$ durch den Ausgangspunkt 1 ein Maß für die Anströmgeschwindigkeit darstellt (Abbildung 16).

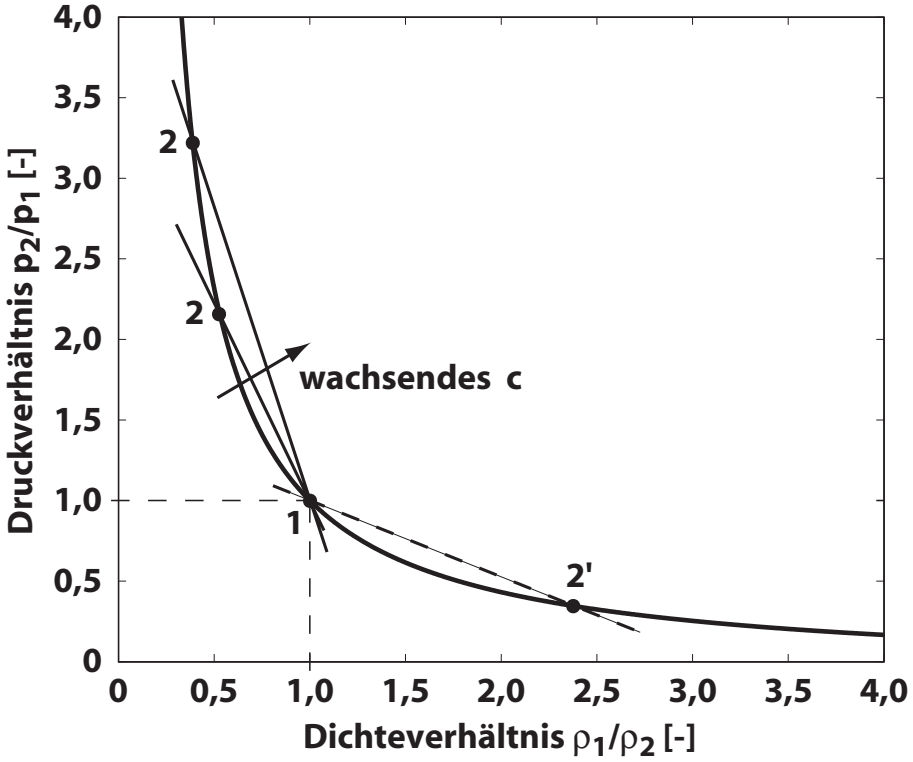


Abbildung 16: Hugoniot-Kurve und Rayleigh-Gerade ohne Wärmefreisetzung

Links vom Ausgangspunkt 1 befinden sich alle möglichen Zustände nach einem Verdichtungsstoß. Der rechte Kurvenast stellt die Lösungen für einen Verdünnungsstoß ohne Reaktionsfront dar, wobei die hierfür notwendigen Zustandsänderungen jedoch gegen den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik verstoßen. Es handelt sich somit um Zustände, die physikalisch nicht sinnvoll und nicht erreichbar sind.

2.3.2 Druckwellen mit Reaktionsfront

Die in Kapitel 2.3.1 verwendeten Gleichungen sind weiterhin anwendbar, jedoch ist der Energieerhaltungssatz 33 um die bei der Reaktion frei werdende spezifische Energie q_{12} zu erweitern:

$$h_1 + \frac{c_1^2}{2} + q_{12} = h_2 + \frac{c_2^2}{2} = konstant \tag{40}$$

Daraus folgt die *Hugoniot*-Gleichung für die Reaktionsfront im allgemeinen Fall:

$$u_2 - u_1 = q_{12} + \frac{1}{2}(p_1 + p_2)(v_1 - v_2) \tag{41}$$

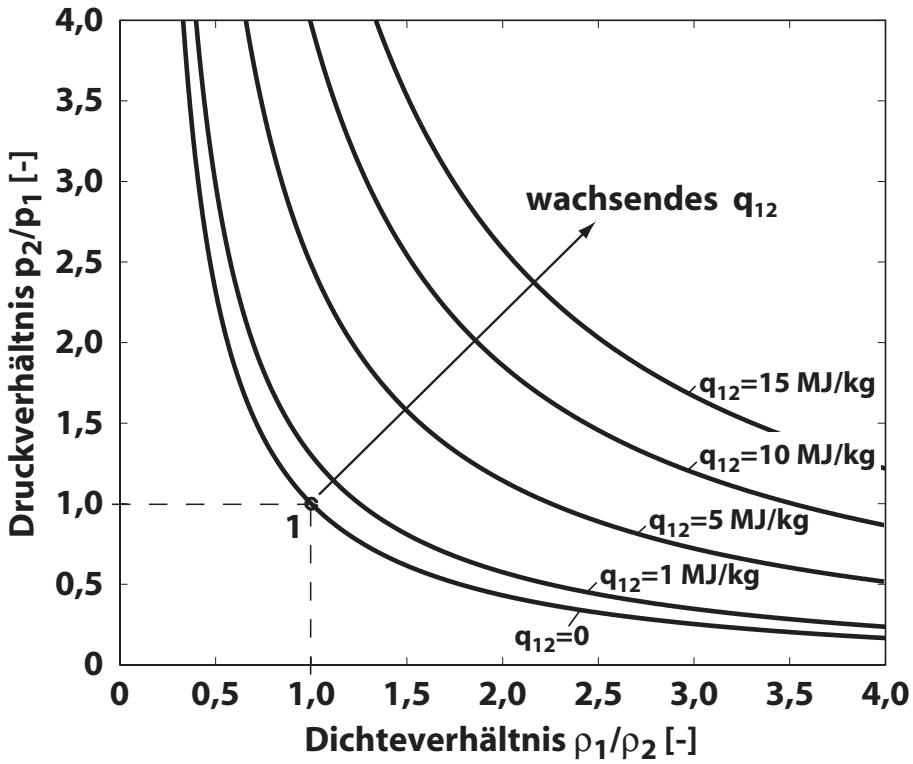


Abbildung 17: Hugoniot-Kurve und Rayleigh-Gerade mit Wärmefreisetzung

Bei Verwendung eines idealen Gases mit konstanter Wärmekapazität ergibt sich:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{\frac{\kappa+1}{\kappa-1} - \frac{\rho_1}{\rho_2} + \frac{2\cdot\kappa}{\kappa-1} \cdot \frac{q_{12}}{c_p \cdot T_1}}{\frac{\kappa+1}{\kappa-1} \cdot \frac{\rho_1}{\rho_2} - 1} \tag{42}$$

Mit wachsender spezifischer Wärmefreisetzung q_{12} entfernen sich die *Hugoniot*-Kurven vom Ursprung (Abbildung 17). Die durch den Ausgangspunkt 1 verlaufende Kurve stellt die Zustände bei adiabater Reaktionsfront dar, was bedeutet, dass keine Wärme freigesetzt wird.

2.3.3 Modell von Chapman und Jouguet

Eine Detonation ist definiert als eine Druckwelle, die über die Energiefreisetzung einer Verbrennung angetrieben wird. Die chemische Reaktion der Verbrennung wird andererseits erst durch die Druckwelle ermöglicht, die beim Durchlaufen des brennbaren Gemisches hohe Drücke und hohe Temperaturen erzeugt. Es handelt sich somit bei einer Detonation um eine bidirektionale Kopplung zwischen einer Druckwelle und der Energiefreisetzung durch chemische Reaktionen des Gasgemisches [Tur00].

Beim klassischen Modell der Detonationstheorie nach Chapman und Jouguet erfolgt die Energiefreisetzung des Gasgemisches innerhalb einer infinitesimal dünnen Reaktionsfront, die sich unmittelbar hinter dem Verdichtungsstoß befindet. Abbildung 18 zeigt alle möglichen Zustände einer deflagrativen Flammenausbreitung und einer *Chapman-Jouguet*-Detonation (CJ-Detonation).

Der linke Ast der *Hugoniot*-Kurve stellt alle Zustände einer Überschallanströmung, der rechte Kurvenast alle Zustände einer Unterschallanströmung dar. Legt man die *Rayleigh*-Gerade tangential an die *Hugoniot*-Kurve an, so erhält man den oberen (Punkt A) und den unteren *Chapman-Jouguet*-Punkt (Punkt D). In diesen Punkten entspricht die Geschwindigkeit c_2 nach der Reaktionsfront der örtlichen Schallgeschwindigkeit. Oberhalb des Punktes B steigt der Druck

und die Dichte gegen ∞ an. Nach der Kontinuitätsgleichung (28) sinkt demnach die Geschwindigkeit auf Null ab. Bis zum oberen *Chapman-Jouguet*-Punkt (Bereich II) herrscht nach der Reaktionsfront noch eine Überschallströmung vor. Dieser Bereich kennzeichnet eine Überschallverbrennung ohne stoßinduzierte Wärmefreisetzung. Als Beispiel nennt Bartlmä [Bar75] eine Wärmefreisetzung durch plötzlich auftretende Kondensationsvorgänge in einer Überschallströmung. Der Bereich I gibt die Zustandspunkte nach einer Detonation wieder. Infolge einer stoßinduzierten Wärmefreisetzung erfolgt ein Übergang in den Unterschallbereich.

Aus Gleichung 38 ist ersichtlich, dass sich für eine positive Steigung der *Rayleigh*-Gerade ein negativer Massenstrom je durchströmter Fläche ergeben würde. Der Bereich III zwischen den Punkten B und C stellt somit physikalisch unmögliche Zustände dar. Ebenso sind die Zustände im Bereich V nicht erreichbar, da in diesem Fall

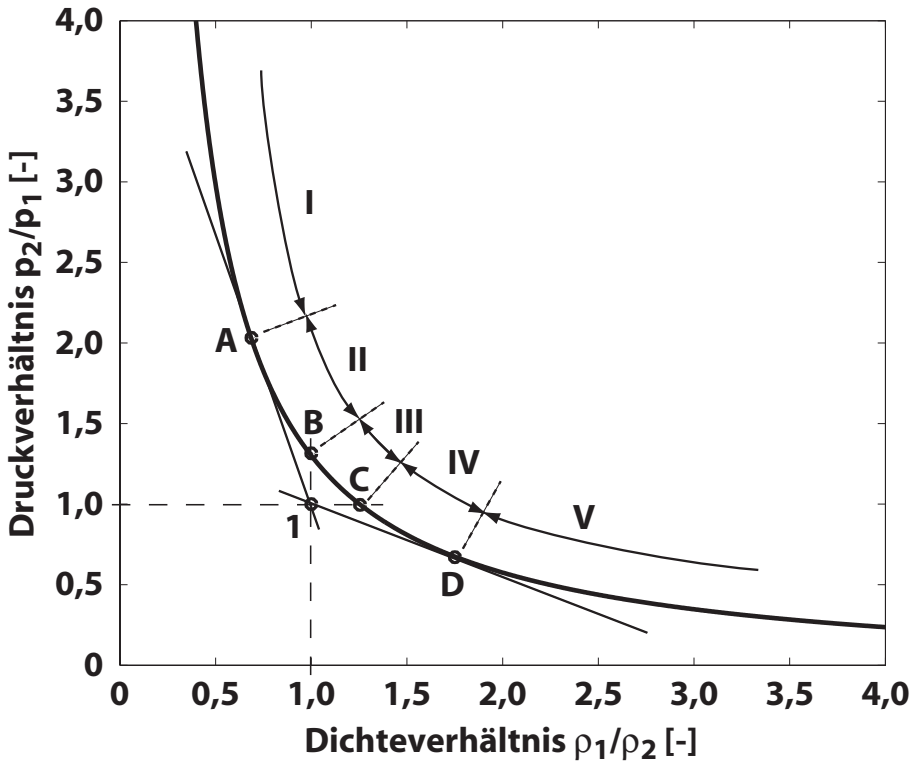


Abbildung 18: Darstellung der unterschiedlichen Bereiche auf einer Hugoniot-Kurve mit Wärmezufuhr

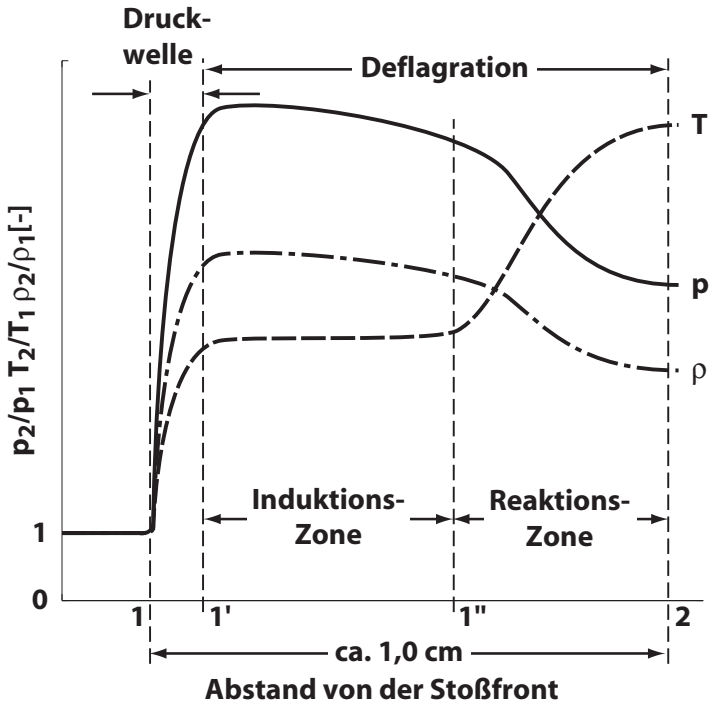
die Unterschallströmung allein durch Wärmezufuhr in eine Überschallströmung überführt werden müsste [Bar75]. Der Bereich IV beschreibt die Zustände nach einer schwachen Deflagration mit einem etwas niedrigeren Druck innerhalb der Reaktionszone im Vergleich zu dem des verbrannten Gases.

2.3.4 Modell von Zeldovich, von Neumann und Döring

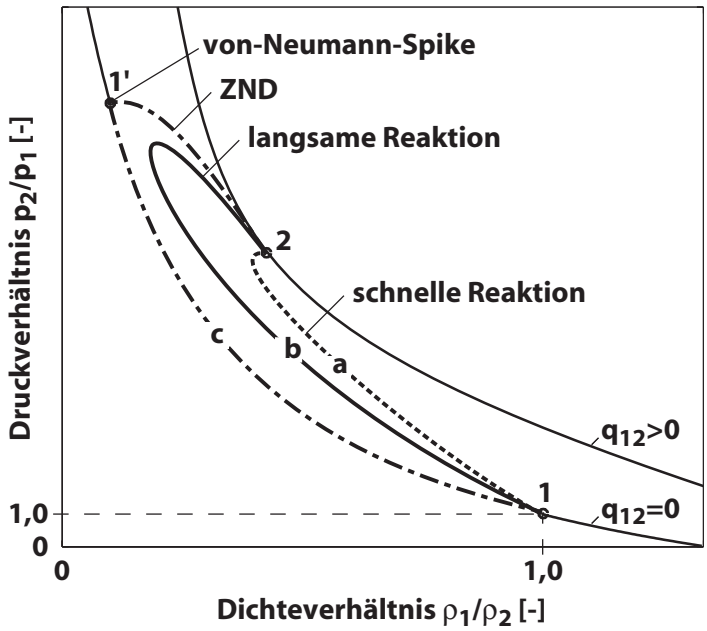
Die bisherigen Betrachtungen zur Detonation zeichneten das Bild einer Druckwelle, die unmittelbar nach dem Durchlaufen einer reaktiven Gasmischung zur Freisetzung der chemisch gebundenen Energie führt. Die Ausführungen in Kapitel 2.1 zeigen zugleich, dass nach Änderung der thermodynamischen Zustände viele Elementarreaktionen bis zur Energiefreisetzung bzw. bis zum Erreichen des chemischen Gleichgewichtes notwendig sind. Innerhalb des schmalen Bereichs der Druckwelle sind jedoch nur wenige Moleküle für ein Aufeinandertreffen und somit für eine Reaktion vorhanden. Unter diesem Gesichtspunkt erweiterten unabhängig voneinander Zeldovich (1940), von Neumann (1942) und Döring (1943) das Modell von Chapman und Jouguet. Gemäß dem so genannten *ZND-Detonationsmodell* wird nach dem Durchlaufen der Druckwelle die chemisch gebundene Energie des Gasgemisches erst nach einer Zündverzugszeit τ_c freigesetzt.

Der Verlauf des Zustands während einer ZND-Detonation ist in Abbildung 19(a) dargestellt. Der Zustand 1' direkt nach der Druckwelle hängt im allgemeinen Fall von der bis zu diesem Zeitpunkt freigesetzten Energie ab. Die möglichen Verläufe im p-ρ-Diagramm sind in Abbildung 19(b) dargestellt. Pfad a zeigt einen schnellen Reaktionsverlauf, bei dem kurz nach Beginn der Kompression die Freisetzung der chemisch gebundenen Energie erfolgt. Mit einer Verlangsamung der Reaktion nähert sich der Verlauf der *Hugoniot*-Kurve ohne Wärmefreisetzung an (Pfad b). Die ZND-Detonation (Pfad c) stellt den Grenzfall dar, bei dem keine Energie während der Druckwelle freigesetzt wird und somit der erste Teil des Verlaufs mit der *Hugoniot*-Kurve ohne Wärmefreisetzung zusammenfällt. Der maxi-

male Druck hinter dem Verdichtungsstoß wird in diesem Fall als *von-Neumann-Spike* bezeichnet.



(a) Verlauf der Zustände



(b) Zustandsänderung in p-ρ-Diagramm

Abbildung 19: Verlauf der Zustandsgrößen während einer ZND-Detonation [Gla96][Kuo86]

Während der Induktionszeit bis zum Zustand 1", die durch flache Gradienten gekennzeichnet ist, finden Reaktionen ohne nennenswerte Energiefreisetzung statt. Im Anschluss daran folgt die Reaktionszone mit hohen Umsatzraten und steilen Gradienten.[12]

2.3.5 Bildung von Detonationswellen

Wie bereits in Kapitel 2.3.3 beschrieben, handelt es sich bei einer Detonation um eine bidirektionale Kopplung zwischen einer Druckwelle und der Energiefreisetzung einer Verbrennung. Diese Kopplung kann durch unterschiedliche Mechanismen ausgelöst werden.

• **Direkte Bildung einer Detonation hinter einer Stoßwelle:** Durchläuft eine starke Druckwelle ein brennfähiges Gemisch und erhöht aufgrund der Kompression die Temperatur des Gemisches so weit, dass eine schnelle Freisetzung der chemisch gebundenen Energie direkt im Anschluss an die Druckwelle erfolgt, so ist von einer *direkten Bildung der Detonation hinter einer Stoßwelle* die Rede. Diese Form der Detonationsauslösung erfolgt häufig in unmittelbarer Nähe von Wänden. Zum einen durchlaufen und komprimieren die Druckwellen, die beim ersten Durchlaufen des Gasgemisches für die Auslösung einer Detonation zu schwach sind, nach der Reflektion an den Wänden das Gemisch in Wandnähe erneut. Zum anderen werden die Druckwellen speziell bei konkaven Flächen fokussiert. Im Fokus der reflektierten Druckwellen werden schnell Bedingungen erreicht, die zur Zündung des Gemisches führen und infolgedessen eine Verstärkung der reflektierten Druckwelle bis hin zur Bildung einer Detonationsfront ermöglichen. Dieser Effekt wird unter anderem in Stoßwellenrohren genutzt, die bevorzugt für die Untersuchung von Detonationen Verwendung finden.

[12] Der Abstand zwischen der Druckwelle (Zustand 1) und dem Endzustand 2 der Reaktion wird von Kuo und Glassman für nicht näher bestimmte Gemische und Randbedingungen mit einer Größenordnung von 1 cm beziffert [Kuo86][Gla96]. Um zwei Größenordnungen kleinere Reaktionszonen werden bei zahlreichen theoretischen Untersuchungen des *California Institute of Technology* angegeben, die für unterschiedliche Gemische unter anderem Reaktionszonen mit einer Dicke von weniger als 0,1 mm ermittelten [Kan99][PS98][SS00].

• **Übergang einer Deflagration zu einer Detonation (DDT):** Eine weitere Möglichkeit stellt der *Übergang einer Deflagration zu einer Detonation (DDT)* dar. Beim Übergang einer deflagrativ ablaufenden Verbrennung in eine Detonation spielt die Flammenbeschleunigung eine entscheidende Rolle. Notwendige Voraussetzung ist hierfür die Ausbildung hoher Turbulenz in der Flammenfront, die zu einer Einmischung von Frischgasanteilen in die Reaktionszone und einer Vergrößerung der Flammenoberfläche führt. Als *Rayleigh-Taylor*-Instabilität wird eine Überlagerung des an der Flammenfront vorhandenen Dichtegradienten mit den entstehenden Druckwellen an bereits stark gekrümmten Flammenoberflächen beschrieben, die zu einer Einmischung unverbrannten Gemisches in die Flammenfront führt. In Stoßwellenrohren wurde der Einfluss der *Richtmyer-Meshkov*-Instabilität untersucht. Dabei kommt es zu Wechselwirkungen zwischen der deflagrativen Flamme und mehreren Druck- und Verdünnungswellen, die sowohl am geschlossenen Rohrende wie auch an der Flamme reflektiert werden. Neben der Einmischung von Frischgas in die Flammenfront bewirkt das höhere Druckniveau eine Erhöhung der Reaktionsrate um mehr als das Hundertfache im Vergleich zur ungestörten, laminaren Flamme [KO99].

Beide Instabilitäten führen zu einer Beschleunigung der Flammenfront bis hin zur isobaren Schallgeschwindigkeit und ermöglichen den Übergang einer Deflagration in eine Detonation. Während sich die Beschleunigung im Fall der *Rayleigh-Taylor*-Instabilität in Folge schwacher Druckwellen sukzessive erhöht, handelt es sich im Fall der *Richtmyer-Meshkov*-Instabilität um einen sprunghaften Anstieg der Geschwindigkeit, der durch eine starke Druckwelle hervorgerufen wird [Ede01].

Eine weitere Möglichkeit zur Beschleunigung der Flammenausbreitung bis in Nähe der Schallgeschwindigkeit stellt die Erzeugung von Turbulenz durch periodisch angeordnete Hindernisse oder Spiralen in Rohren (Turbulenzpromotoren) dar [SL92]. So erreichten beispielsweise Knystautas et al. bei Benzol-Luft-Gemischen Flammengeschwindigkeiten im Bereich von $s = 700 \,..\, 900 \; m/s$

(„choking regime“). Es wurden somit Geschwindigkeiten im Bereich der Schallgeschwindigkeit, bezogen auf das verbrannte Gasgemisch, erreicht und eröffneten dadurch die Möglichkeit für einen Übergang zu einer Detonation („quasi-detonation regime“) mit einer Ausbreitungsgeschwindigkeit von $s = 1450\ m/s$ [KLS+98].

Im Anschluss an die Beschleunigung führen starke, lokale Explosionen innerhalb der Reaktionszone zwischen Druckwelle und Flammenfront zur Ausbildung der Detonation („explosion in an explosion“) [Sic92][SL92][ST95].

• **Bildung einer Detonation aufgrund von Inhomogenitäten:** Die theoretischen Grundlagen zur *Bildung einer Detonation infolge von Temperaturinhomogenitäten* basieren auf den Arbeiten von Zeldovich et al. [ZLM+70][Zel80]. Den Ausgangspunkt der Überlegungen stellt ein Gasgemisch mit einem Temperaturgradienten dar, wie sich dieser beispielsweise im Bereich exothermer Zentren[13] bilden kann. Aufgrund der inhomogenen Anfangsbedingungen weist das Gasgemisch unterschiedliche Zündverzugszeiten auf, die zu einer Flammenausbreitung infolge lokaler, sequentiell ablaufender Selbstzündungen („spontaneous propagation“) führen. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit s_{sp} wird dabei bestimmt über den Gradienten der chemischen Zündverzugszeiten τ_c der einzelnen Bereiche, der wiederum eine Funktion des als Anfangsbedingung vorgegebenen linearen Temperaturverlaufs ist. Zeldovich et al. nennen vier unterschiedliche Arten der Verbrennung, die sich infolgedessen einstellen können. Als Grenzfall wird dabei eine sehr langsame Ausbreitungsgeschwindigkeit der sequentiellen Selbstzündung s_{sp} betrachtet:

1. $s_{sp} < s_f$:
   Die Ausbreitungsgeschwindigkeit ist langsamer als die einer normalen laminaren oder turbulenten Flammenfront s_f. Die defla-

[13] Das Wesen exothermer Zentren wurde ausführlich von Oppenheim [Opp84] beschrieben: Ausgangspunkt sind thermochemische Inhomogenitäten eines Brennstoff-Luftgemisches, das komprimiert wird. Die chemischen Reaktionen beginnen an den heißen, punktuellen Stellen (engl.: hot spots) und führen zu Druckwellen, ausgelöst durch die Expansion der Gase, die in das angrenzende Gemisch laufen. Sowohl die Druckwelle als auch Wärmeleitung führen zu einer Erhöhung der Temperatur des angrenzenden Gasgemisches.

grative Flamme wird über Wärmeleitung und Diffusion gesteuert.

Der Ablauf der Verbrennung wird nur dann über die Temperaturinhomogenität gesteuert, wenn die Ausbreitungsgeschwindigkeit s_{sp} schneller ist als die einer normalen laminaren oder turbulenten Flammenfront s_f:

2. $s_f < s_{sp} \ll a < s_{CJ}$[14]:
   Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der sequentiellen Selbstzündung s_{sp} ist schneller als die einer normalen laminaren oder turbulenten Flammenfront s_f, jedoch ausreichend langsam für den Ausgleich von Druckungleichgewichten.

Da für die Bildung einer Detonation eine Kopplung zwischen der Druckwelle und der Energiefreisetzung notwendig ist, muss die sequentielle Selbstzündung eine Geschwindigkeit erreichen, die mindestens der Schallgeschwindigkeit entspricht.

3. $s_{sp} \lesssim s_{CJ}$:
   Mit Beginn der Selbstzündung eines Teils des Gemisches wird eine Druckwelle erzeugt, die sich in dem unverbrannten Gemisch ausbreitet. Da die Ausbreitung der sequentiellen Selbstzündung eine ähnliche Größenordnung aufweist, ist eine Kopplung zwischen der Energiefreisetzung und der Druckwelle und somit die Entstehung einer *Detonation* möglich.

Als weiteren Grenzfall definieren Zeldovich et al. eine sequentielle Selbstzündung, deren Ausbreitungsgeschwindigkeit schneller ist als die einer Chapman-Jouguet-Detonation:

4. $s_{sp} > s_{CJ}$:
   Die Flammenausbreitung als Folge sequentieller Selbstzündungen s_{sp} eilt der Druckwelle voraus. Das unverbrannte Gemisch kann vor dem Einsetzen der chemischen Reaktion nicht durch die Druckwelle vorkonditioniert werden. Die Bildung einer Detonation ist in diesem Fall nicht möglich.

[14] Ausbreitungsgeschwindigkeit einer *Chapman-Jouguet*-Detonation

Während die Untersuchungen von Zeldovich et al. rein theoretischer Art waren, konnten Lee et al. [LKY78] diese Form der Ausbreitung experimentell nachweisen, indem sie ein explosives Gasgemisch mithilfe einer Xenon-Blitzlicht-Röhre beleuchteten. Entlang des Strahlenweges absorbierte das Gasgemisch Strahlungsenergie, wodurch sich Zwischenprodukte und Radikale bildeten. Über die Strahlungsintensität konnten der Konzentrationsverlauf beeinflusst und Detonationen ausgelöst werden, die sich in den beobachteten Fällen in weniger als einem Zentimeter ausbildeten. Die durch eine lokale Explosion erzeugte Druckwelle läuft in den benachbarten Bereich, der bereits einen Zustand nahe der Zündgrenze aufweist. Die Druckwelle startet die lokale Selbstzündung, wird durch die Energiefreisetzung verstärkt und läuft weiter in den angrenzenden Bereich. Die in Phase verlaufende Druckwelle und Energiefreisetzung führt zu einer stetigen Verstärkung der Explosionswelle bis die Stärke einer Detonationsfront erreicht ist. Lee et al. bezeichnen diesen Vorgang als SWACER[15]-Mechanismus.

[15] SWACER=Shock Wave Amplification by Coherent Energy Release

3 Klopfende Verbrennung

3.1 Wesen der klopfenden Verbrennung

Eine normal ablaufende Verbrennung zeichnet sich beim ottomotorischen Prozess durch eine Flamme aus, deren Zündung zu einem definierten Zeitpunkt erfolgt und sich sukzessive über den gesamten Brennraum ausbreitet [Hey88]. Die Flammenausbreitung führt zu einem Verbrennungsablauf mit moderaten Drücken und moderaten Druckanstiegsraten. Im Gegensatz dazu spricht man von einer anormalen Verbrennung, sobald unkontrollierte Verbrennungsvorgänge einsetzen. Diese führen in der Regel aufgrund hoher Drücke und Druckschwingungen zu einer erhöhten Belastung der Motorkomponenten bis hin zu deren Zerstörung.

Wird die unerwünschte Entflammung durch überhitzte Bauteile, wie z.B. die Auslassventile, oder heiße Ablagerungen im Brennraum ausgelöst, so wird sie der Gruppe der *Glühzündungen* zugeordnet. Je nach Verbrennungsablauf unterscheidet man weiter in [Hey88][Url89][Wos88]:

- Normale bzw. späte Glühzündung:
  Die Entflammung erfolgt gleichzeitig oder auch später als die gesteuerte Fremdzündung. Sie kann den gleichen Effekt wie der Einsatz einer zweiten Zündkerze besitzen und somit durchaus positiv auf die Verbrennung wirken. Bei Vergasermotoren ist trotz Abschaltung der Zündung ein Nachlaufen des Motors möglich. Außerdem besteht die Gefahr, dass durch höhere Verbrennungstemperaturen eine frühe bzw. beschleunigte Glühzündung eingeleitet wird.

- Frühe bzw. beschleunigte Glühzündung:
  Die Entflammung setzt bereits vor der gesteuerten Fremdzündung ein und führt zu einer erhöhten thermischen Belastung der Bauteile, die eine Vorverlagerung der Zündzeitpunkte nach sich ziehen kann.

- Rumble:
  Eine hohe Umsatzrate, die durch Selbstzündung an mehreren Stellen ausgelöst werden kann, bewirkt eine raue Verbrennung mit hohen Druckanstiegsraten und Drücken. Es treten niederfrequente Druckschwingungen im Bereich von $f = 800 \,..\, 1000\ Hz$ auf.

- Klopfende Glühzündung:
  Heiße Bauteile leiten eine frühe Entzündung des Gemisches ein und führen zu wiederkehrenden hohen Druckspitzen und hochfrequenten Druckschwingungen. Die Namensgebung für diese Verbrennungsform beruht auf den metallisch klingenden, wiederkehrenden Geräuschen.

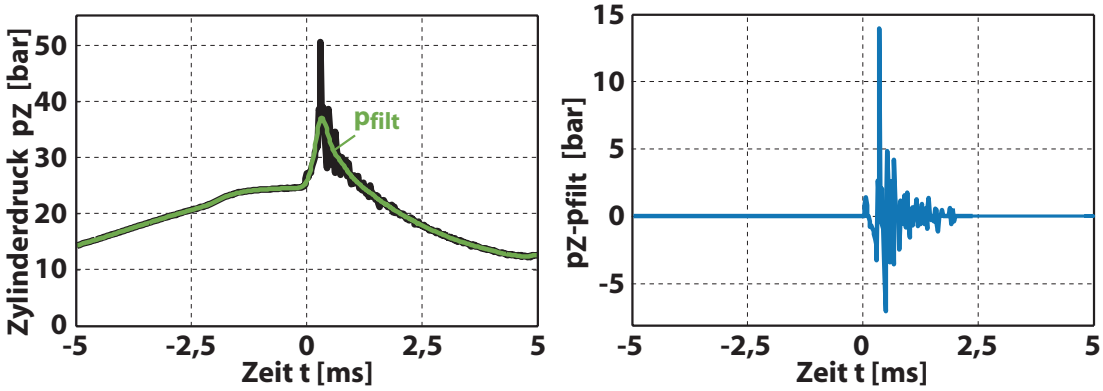
- Wild Ping:
  Die für die klopfende Verbrennung charakteristischen Druckspitzen und Druckamplituden treten nur vereinzelt oder stochastisch auf. Vermutlich lösen heiße Partikel die Frühzündung aus und werden anschließend ausgeschoben oder abgebrannt, wodurch die nächste Verbrennung wieder normal ablaufen kann.

Diese Arten der anormalen Verbrennung besitzen die Gemeinsamkeit, dass sie nicht kontrollierbar sind. Demgegenüber steht die klassische Form der klopfenden Verbrennung (engl.: spark knocking), die über die Verlagerung des Zündzeitpunktes steuerbar bzw. vermeidbar ist. Die sich ausbreitende, fremdgezündete Primärflamme komprimiert das noch unverbrannte Gemisch bis hin zur Selbstzündung. Durch spätere Zündzeitpunkte wird diese Kompression in den Expansionshub verlagert, wodurch thermodynamische Zustände erreicht werden, die im Hinblick auf Selbstzündvorgänge unkritischer sind.

Im Vergleich zu der als Rumble beschriebenen Verbrennung treten während der klopfenden Verbrennung höherfrequente Druckschwingungen mit Frequenzen von $f > 5\ kHz$ auf [SDR+98]. Die Intensität der Druckschwingungen, die so genannte Klopfintensität, wird über den Klopfindex KI ausgedrückt. Dieser berechnet sich in vorliegender Arbeit aus der Differenz des Druckverlaufs p_Z und des in geeig-

neter Weise tiefpassgefilterten Drucksignals p_{filt} (Abbildung 20) für jeden Messpunkt n, bezogen auf die Summe der relevanten Messpunkte n_{ges}:

$$KI = \frac{1}{n_{ges}} \cdot \sum_{n=1}^{n_{ges}} [p_Z(n) - p_{filt}(n)]^2 \qquad [bar^2] \tag{43}$$



(a) Rohwerte und tiefpassgefilterte Werte des Druckverlaufs

(b) Druckschwingungen

Abbildung 20: Ermittlung der Klopfintensität KI

3.2 Bisherige Erkenntnisse über die klopfende Verbrennung

Seit Beginn der Motorenentwicklung werden intensive Untersuchungen durchgeführt, die sich der Analyse klopfender Verbrennungen widmen. Trotz zahlreicher Studien gibt es noch kein einheitliches Bild und Verständnis über die ablaufenden Vorgänge, vielmehr haben sich mehrere Theorien entwickelt. Die im Folgenden beschriebenen Arbeiten, die lediglich einen Ausschnitt der durchgeführten Untersuchungen berücksichtigen, sollen einen kurzen Überblick über die Thematik geben und stellvertretend für die wichtigsten Theorien stehen.

Eine Vielzahl der Untersuchungen beschreiben die Abläufe klopfender Verbrennungen mithilfe optischer Messtechniken. So erwähnt beispielsweise Ricardo in seinem bereits 1923 erschienenen Buch [Ric23]

die Selbstzündtheorie. Demnach wird durch die Selbstzündung der unverbrannten Restladung abseits der regulären Flammenfront, die fast gleichzeitig in ihrer gesamten Masse erfolgt, eine Explosionswelle erzeugt. Die reguläre Flammenfront wirkt nur durch die zusätzliche Kompression des unverbrannten Gemisches auf die Vorgänge ein. Withrow und Rassweiler [WR36] bestätigen diese Theorie anhand von Filmaufnahmen mit einer Aufnahmerate von $f = 5.000$ *Bilder pro Sekunde (BpS)*. Sie detektierten mehrere lokale, klar von der regulären Flammenfront getrennte Selbstzündungen, die sowohl örtlich wie auch zeitlich unterschiedlich auftraten.

Sokolik et al. [SV40] [Sok63] berichten über ihre Versuche mit punktuellen Selbstzündungen an heißen Stellen im Bereich des Endgases, die keine klopfende Verbrennung, sondern lediglich gewöhnliche turbulente Flammenfronten auslösten. Demgegenüber zeigten klopfende Verbrennungen keine homogene Selbstzündung des Endgases, sondern eine rasche Flammenausbreitung. Die Ausbreitungsgeschwindigkeiten konnten nur annähernd ermittelt werden, wurden jedoch mit Geschwindigkeiten im Bereich von $s = 2000\ m/s$ beziffert. Die Autoren unterstreichen in ihren Ausführungen die Bedeutung des bereits reagierenden Gemisches abseits der regulären Flammenfront, in dem der klopfende Vorgang seine Ursprung besitzt und sich ausbreitet. Die Ergebnisse konnten durch die Untersuchungen des „National Advisory Committee for Aeronautics“ (NACA) bestätigt werden, das in den 30er und 40er Jahren des 20. Jahrhunderts intensive Untersuchungen zur klopfenden Verbrennung an einem Einzylindermotor durchführte [Mil46] [MOL+46] [RSM41]. Es wird vermutet, dass sich die klopfende Verbrennung nur in den Bereichen entwickeln kann, die sich in einem gewissen Reaktionsfortschritt befinden. Es müssen bereits chemische Reaktionen ablaufen, jedoch darf das Gemisch noch keinen zu weiten Reaktionsfortschritt aufweisen. Dabei ist es unerheblich, ob die Reaktionen durch Selbstzündung oder durch die fortschreitende Primärflamme eingeleitet wurden. Die durch Inhomogenitäten zu unterschiedlichen Zeitpunkten auftretenden exothermen Reaktionen im Bereich des Endgases führen zu leichten Druckschwingungen, die in der Untersuchung von Miller et al. [ML44] als

„preknock vibrations“ bezeichnet werden. Male [Mal49] beobachtete darüber hinaus bei seinen Schlierenaufnahmen mit einer Aufnahmerate von $f = 500.000\ BpS$, dass sich diese Stellen zu mehreren Detonationen im Bereich des Endgases ausbilden. Die einsetzende klopfende Verbrennung zeigt eine signifikant höhere Lichtintensität als normal ablaufende Verbrennungsvorgänge, die auf vermehrte Rußbildung zurückzuführen ist.

Beide Forschergruppen vermuten, dass es sich bei den Vorgängen um Detonationen handelt. Für diese Theorie spricht, dass die detektierten Druckamplituden und Ausbreitungsgeschwindigkeiten zwar über Detonationen, jedoch nicht über Explosionen, also homogene Selbstzündungen, im Endgas zu erreichen sind. Schwierig ist jedoch die Erklärung, wie sich die Kopplung zwischen der Energiefreisetzung und der Druckausbreitung in kleinen Bereichen, wie zum Beispiel innerhalb des Brennraums eines Motors, entwickeln kann. Auf Basis der Arbeit von Oppenheim [Opp84] und den in Kapitel 2.3.5 beschriebenen Ausführungen von Zeldovich et al. und Lee et al. befassen sich vielfältige Untersuchungen mit dem Einfluss exothermer Zentren und inhomogener Temperatur- bzw. Konzentrationsverteilungen im Hinblick auf die Detonationsbildung bei klopfenden Verbrennungen [DM98] [GEB03] [GMW90] [HL96] [Smi96]. Unter anderem bestätigen diese Arbeiten, dass die Bildung einer Detonation innerhalb sehr kurzer Längen möglich ist und somit klopfende Vorgänge im Motor über diese Mechanismen eingeleitet werden können.

Bäuerle [Bäu01] beschreibt das Auftreten und die Ausbreitung exothermer Zentren im Bereich des Endgases mittels zweidimensionaler LIF-Aufnahmen von Formaldehyd. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der exothermen Zentren beträgt bei klopfenden Zyklen leichter und mittelstarker Ausprägung 40 .. 160 m/s, während bei stark klopfenden Zyklen Geschwindigkeiten zwischen 30 .. 940 m/s erreicht werden. Durch die Expansion der heißen Gase wird die reguläre Flammenfront mit Geschwindigkeiten zwischen 90 .. 260 m/s zurückgedrängt.

König et al. [KMB+90] und Pan et al. [PST+98] [PS94] unterstreichen anhand experimenteller und numerischer Untersuchungen den Einfluss des Temperaturniveaus und des Temperaturgradienten auf den Verbrennungsablauf in einem Verbrennungsmotor:

1. **Deflagration**: Ein niedriges Temperaturniveau mit großen Temperaturgradienten führt zu einer normalen Verbrennung mit nur schwachen Druckwellen.

2. **Thermische Explosion**: Ein hohes Temperaturniveau mit zugleich kleinen Temperaturgradienten bewirkt eine in etwa gleichzeitig ablaufende Selbstzündung des nahezu homogenen Gemisches.

3. **Detonation**: Durch ein mittleres Temperaturniveau mit mittleren Temperaturgradienten besteht die Möglichkeit der Bildung starker Druckwellen, die zu Detonationen führen können.

Die phänomenologischen Betrachtungen zeigen, dass Selbstzündvorgänge im Bereich des Endgases eine entscheidende Rolle bei der Entstehung klopfender Verbrennung einnehmen. Aus diesem Grund konzentriert sich ein Teil der Forschungsarbeiten auf die Untersuchung der reaktionskinetischen Vorgänge im Bereich des Endgases bei klopfenden und nichtklopfenden Zyklen.

In einem Versuchs-Motor ermittelten Green et al. [GL85] mittels der „Kohärenten Anti-Stokes Raman-Streuung“ (CARS) Endgas-Temperaturen, die bei klopfenden Verbrennungen um circa 100 K über den Temperaturen bei normal ablaufenden Verbrennungen lagen. Sie vermuten, dass die höheren Gastemperaturen auf eine heißere Brennraumwand zurückzuführen sind. Bradley et al. [BKG96] zeigen in ihren Versuchen, dass Kraftstoffe mit niedrigen Oktanzahlen eine höhere Wärmefreisetzung bei Selbstzündvorgängen im Bereich des Endgases aufweisen, die zu einer Erhöhung der Temperaturen und einer Erhöhung der Klopfneigung führen. Die Untersuchung von Grandin et al. [GDB+00] bestätigen die Abhängigkeit zwischen der Oktanzahl und der Endgas-Temperatur. Bei Verwendung des Kraftstoffs PRF75 liegen die Temperaturen im Randbereich des Brenn-

raums etwas höher als bei Verwendung von Iso-Oktan. Bei anormalen Verbrennungen werden bereits zu einem frühen Zeitpunkt vor Detektion der Selbstzündung hohe Konzentrationen an OH*-Radikalen im Bereich des Endgases produziert [INT95] [SSW+94] [SYS95]. Die ablaufenden Vorreaktionen der kalten und der blauen Flamme bewirken dabei keinen klaren Druckanstieg, jedoch ist erkennbar, dass die blaue Flamme die Ausbreitung der fremdgezündeten Flamme eindämmt. Erst kurz nach Beginn der Hauptwärmefreisetzung, die im gleichen Bereich wie die kalte und blaue Flamme detektiert wird, ist ein rasanter Druckanstieg, gefolgt von Druckschwingungen, zu erkennen [KHM+97]. Laut Green et al. [GCP+87] beeinflussen die Vorreaktionen über die Vorkonditionierung und die Temperaturerhöhung des Endgases die Vorgänge, die zur Selbstzündung und zur klopfenden Verbrennung führen, in entscheidender Weise. Die Intensität der Vorreaktionen wurde in ihren experimentellen Untersuchungen über die Gemischzusammensetzung bestimmt. Während die Zugabe von vollständig oxidierten Verbrennungsprodukten die Selbstzündung unterbindet, führt die Beimischung von partiell oxidierten Zwischenprodukten zu einer intensiven Vorreaktion und dadurch bedingt zur Selbstzündung des Gemisches.

Die soeben aufgeführten Forschungsarbeiten zeigen auf, dass die Niedertemperaturkinetik eine entscheidende Rolle bei der Entstehung klopfender Vorgänge spielt. Griffiths et al. [GW02] [GMS+02] unterstreichen darüber hinaus die Wirkung des negativen Temperaturkoeffizienten, indem sie den Einfluss der Temperatur auf die reaktionskinetischen Abläufe der Selbstzündung anhand von Verbrennung von n-Pentan verdeutlichen. Als Versuchsanlage wurde eine Schnelle Kompressionsmaschine verwendet, in der sich eine horizontale Temperaturschichtung von $\Delta T = 8\ K$ einstellte. Werden Kompressionstemperaturen im Bereich positiver Temperaturkoeffizienten erreicht, so setzen die Reaktionen im heißesten Bereich ein. Im Gegensatz dazu ergibt sich bei Kompressionstemperaturen im Bereich negativer Temperaturkoeffizienten eine erhöhte Reaktivität im kalten Bereich, wodurch Temperaturinhomogenitäten ausgeglichen werden. Die erhöhte Produktion von Zwischenprodukten und Radikalen führt zu einer

klopfenden Verbrennung, die ihren Ausgangspunkt im ursprünglich kältesten Bereich besitzt. Der Übergang von normal ablaufenden Verbrennungen zu klopfenden Verbrennungen findet bei Temperaturen statt, bei denen die Zündverzugszeit ein Minimum aufweist. Es wird vermutet, dass sich bei nichtklopfenden Verbrennungen eine blaue Flamme aus der kalten Flamme entwickelt und der Reaktionspfad für den mittleren Temperaturbereich über die Bildung von Hydroperoxid HO_2 (siehe 2.1.5) dominiert. Im Gegensatz dazu setzt bei klopfenden Verbrennungen der Reaktionspfad der Hochtemperaturkinetik ein.

Die grundlegenden Abläufe der Selbstzündung [CA91] [CCD+93] [GDH04] [GHR93] [Fie96] [TAK+03] [WCP+98], wie beispielsweise die Ermittlung der beteiligten Zwischenprodukte und der Zündverzugszeiten, und der Bildung von Detonationen [AS03] [JS04] [SSA99] [ST95] werden aufgrund der im Vergleich zum realen Motor besser zu definierenden Randbedingungen bevorzugt in Stoßwellenrohren oder Kompressionsmaschinen durchgeführt. Auf Basis der reaktionskinetischen Erkenntnisse werden Reaktionsmechanismen für die Simulation der Selbstzündung zahlreicher Brennstoffe, wie beispielsweise Dimethylether, n-Butan, Iso-Butan, n-Pentan, n-Heptan oder Iso-Oktan [CKH+90] [CLM+90] [MCP03] [MCR+95] [MRC+94] [WPW+90] [YSS+05] abgeleitet, die darüber hinaus für die Modellierung klopfender Verbrennungen weiter entwickelt werden [WP90]. Kurze Zusammenfassungen der grundlegenden Erkenntnisse zur Selbstzündung von Kohlenwasserstoffen sind in Kapitel 2.1.5 und zur Bildung von Detonationen in Kapitel 2.3.5 gegeben.

Neben der Analyse der Vorgänge klopfender Verbrennungen mithilfe optischer Messtechniken, die in vielen weiteren Arbeiten [CG88] [HTK+84][LN84][SBK96][SKG91][SSS96][TRW+00] zu finden sind, wurden zusätzlich zahlreiche Studien durchgeführt, in denen durch Variation einzelner Parameter deren Einfluss auf die klopfende Verbrennung beleuchtet wird. Als Beispiel sind hierfür zwei Arbeiten aufgeführt.

Nakada et al. [NKI94] untersuchten in ihrer experimentellen Arbeit den Einfluss von Inhomogenitäten des Kraftstoff-Luftgemisches auf die Klopfneigung. Es zeigt sich dabei eine um so höhere Klopfneigung, je besser das Kraftstoff-Luftgemisch homogenisiert werden kann. Obwohl die inhomogenen Gasgemische bei diesen Versuchsreihen höhere Temperaturen als die homogenen Gasgemische erreichten, wiesen diese die geringste Klopfneigung auf.

Ganser [Gan94] erreichte durch Erhöhung der Grundströmung und der Turbulenz eine schnellere Ausbreitung der Primärflamme. Die reduzierte Zeitspanne, die dem Endgas für Vorreaktionen zur Verfügung steht, vermindert die Gefahr klopfender Verbrennung. Andererseits konnte festgestellt werden, dass bei klopfenden Vorgängen die Erhöhung der Turbulenz einen nahezu proportionalen Anstieg der Klopfstärke und einen früheren Beginn der Druckschwingungen bedingt. Ganser mutmaßt, dass höhere Turbulenzen aufgrund von intensiveren Wärme- und Stoffaustauschvorgängen die Vorreaktionen und die Flammenausbreitung begünstigen.

In Anlehnung an die Ausführungen von Jenkin et al. [JJM97] kann zusammenfassend festgestellt werden, dass die reaktionskinetischen Abläufe im Bereich des Endgases bereits vor dem Einsetzen der Selbstzündung und der für Klopfen charakteristischen Druckschwingungen eine entscheidende Rolle bei der Entstehung klopfender Verbrennung einnehmen. Ausgangspunkt für die Reaktionen stellen Inhomogenitäten im Bereich des Endgases, so genannte exotherme Zentren (engl.: exothermic centres (ETCs) oder hot spots), dar. Eingeleitet werden die Reaktionen über die kalte und blaue Flamme der Niedertemperaturkinetik, die sowohl zu einer Erhöhung der Temperatur wie auch einer Anreicherung des Gemisches mit reaktiven Zwischenprodukten führen. Die weitere Ausbreitung der Reaktion, ausgehend von den exothermen Zentren, ist abhängig von deren örtlichen Verteilung und den vorliegenden Temperaturgradienten.

Trotz der Fülle an Forschungsarbeiten und gewonnenen Erkenntnissen verbleiben Unsicherheiten und offene Fragen. Dies verdeut-

lichen die Aussagen zur klopfenden Verbrennung von Pischinger et al. [Pis01] in ihrem ausführlichen Abschlussbericht des Sonderforschungsbereichs 224:

> „An dieser Stelle muß deutlich betont werden, daß der Ausbreitungsmechanismus der Selbstzündungen im Frischgas, wenngleich er mithilfe der Schlierenaufnahmen als detonativ bezeichnet werden kann, keineswegs geklärt ist. [...] Aus den hier durchgeführten Untersuchungen ergeben sich keine eindeutigen Hinweise, warum die Selbstzündungen grundsätzlich in Zonen einsetzen, die von der ‚normalen' Flamme deutlich getrennt sind."

Problematisch erscheint vor allem die Unterscheidung eines detonativen Vorgangs zu der schnellen Ausbreitung sequentiell ablaufender, örtlich beschränkter Selbstzündungen. Darüber hinaus gibt es noch keine eindeutigen experimentellen Nachweise dafür, wie sich im Fall einer Detonation die bidirektionale Kopplung zwischen Druckwelle und Energiefreisetzung bildet. Ein entscheidendes Hindernis bei der Analyse der Vorgänge sind die sehr schnellen Vorgänge, die in kleinskaligen Bereichen ablaufen.

4 Versuchsanlage und Messtechnik

4.1 Aufbau und Funktionsprinzip der Versuchsanlage

Das grundlegende Funktionsprinzip der verwendeten Versuchsanlage, das auf konzentrisch angeordneten, sich entgegengesetzt zueinander bewegenden Massensystemen beruht, wurde am Lehrstuhl für Thermodynamik der Technischen Universität München im Rahmen einer Studie zur Verbrennung in Wasserstoff-Großdieselmotoren entwickelt [Dor00]. Neben einer guten optischen Zugänglichkeit des Verbrennungsraums mit einem Durchmesser von $d = 240\ mm$ bestand die Hauptanforderung in einem vibrationsarmen Versuchsbetrieb, der den Einsatz optischer Messtechniken ermöglicht. Für die Untersuchung dieselmotorischer Verbrennung in PKW-Motoren wurde dieses Prinzip bei der Entwicklung einer kleineren Schnellen Kompressionsmaschine, die in Abbildung 21 abgebildet ist, aufgegriffen [Eis03]. Die Längsschnitte der Anlage sind für die Ausgangsposition zu Beginn des Versuchs und den oberen Totpunkt in Abbildung 22 gezeigt. Zu Versuchsbeginn (Abbildung 22(a)) befinden sich das Pleuelrohr (1) rechts in der Drosselblende (2) und der Antriebskolben (3) nahe der Zu- und Abluftanschlüsse für den Antriebsdruck (4). Durch Beauf-

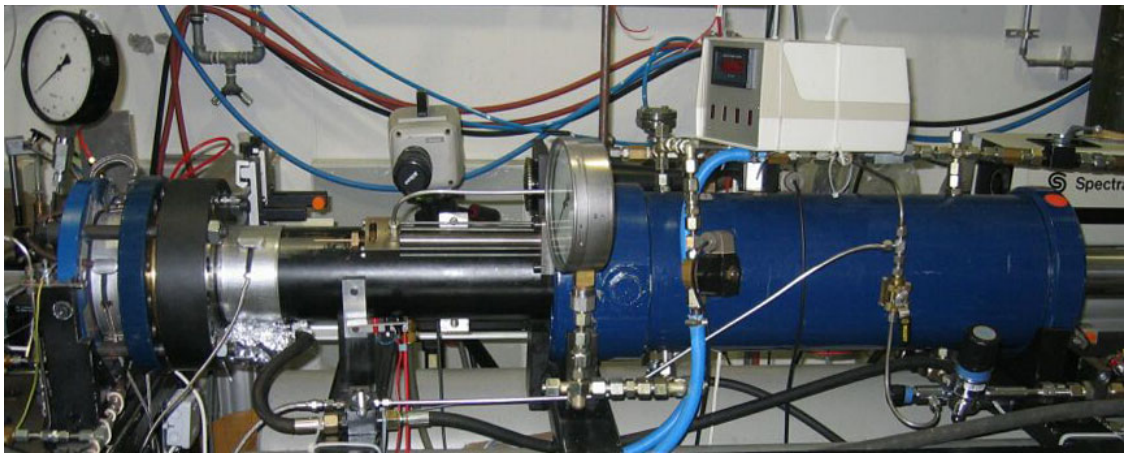
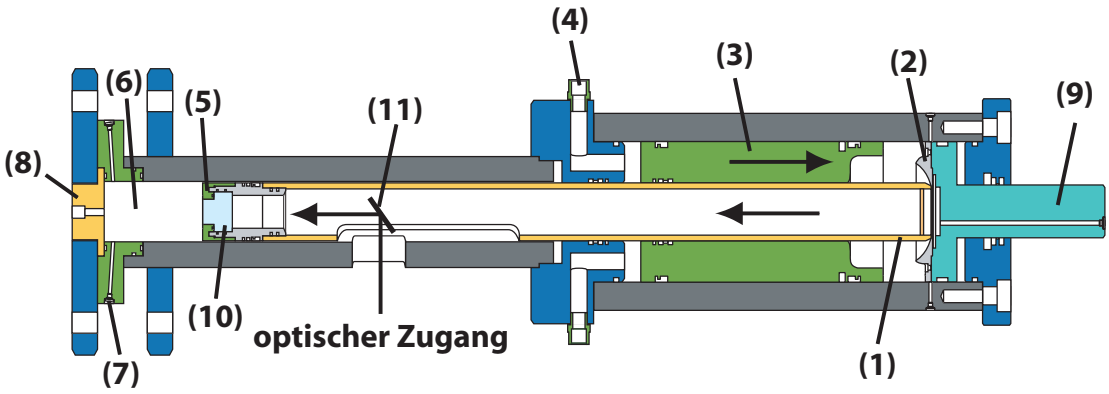
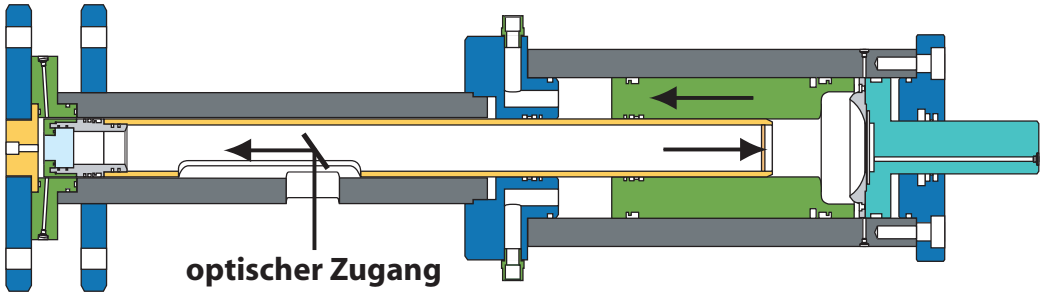


Abbildung 21: Schnelle Kompressionsmaschine

schlagung des Antriebskolbens (3) mit Druckluft (Antriebsdruck) aus einem Druckluftspeicher mit variablem Volumen über die Einlässe (4) wird dieser in Richtung der Drosselblende (2) bewegt. Eine hydraulische Kopplung zwischen dem Antriebskolben (3) und dem konzentrisch angeordneten Pleuelrohr (1) inklusive dem daran fixierten Kolben (5) erzwingt eine gleichzeitige und entgegengerichtete Bewegung der beiden Massen. Beim Einfahren des Antriebskolbens (3) in die Drosselblende (2) entsteht eine Scherströmung, die die beiden bewegten Massensysteme abbremst. Zusätzlich baut sich ein Kompressions- und Verbrennungsdruck im Brennraum (6) auf, der neben der Ab-



(a) Startposition



(b) Oberer Totpunkt

(1) Pleuelrohr
(2) Drosselblende
(3) Antriebskolben
(4) Zu- und Abluftanschlüsse Antrieb
(5) Kolben
(6) Brennraum
(7) Zu- und Abluftanschlüsse Brennraum
(8) Zylinderkopf
(9) Stellkolben
(10) Glaseinsatz
(11) Umlenkspiegel

Abbildung 22: Schematische Längsschnitte der Schnellen Kompressionsmaschine in der Startposition und am oberen Totpunkt

bremsung auch eine Rückbeschleunigung des Kolbens und des Antriebskolbens bewirkt.

Der Druck im Brennraum kann zu Versuchsbeginn variiert werden, um die Aufladung eines konventionellen Kolbenmotors zu simulieren. Die Zu- und Abluftanschlüsse zum Brennraum (7) befinden sich tangential im oberen Teil der Laufbuchse, wodurch im Zylinderkopf (8) die Ventile bzw. der Ventiltrieb eines konventionellen Motors entfallen. Durch Gaseinblasung über die Zu- und Abluftanschlüsse (7) während des Kompressionshubs können im Brennraum Drall und Turbulenz erzeugt werden. Die Kolbenposition zu Beginn des Versuchs und somit der maximal mögliche Hubweg bis zum Erreichen des Zylinderkopfs wird über die hydraulisch justierbare Position des Stellkolbens (9) definiert. Die Ausgangsposition und die Position des oberen Totpunktes (Abbildung 22(b)) bestimmen das Verdichtungsverhältnis ε. Während die Kolbenkinematik im konventionellen Motor über den Kurbeltrieb definiert ist, bestimmt sich diese bei der Schnellen Kompressionsmaschine über das Zusammenspiel

Abbildung 23: Kolben inklusive Glaseinsatz für den optischen Zugang

aus Antriebsvolumen, Antriebsdruck, Brennraumdruck und Blendenströmung. Die Variation dieser Parameter ermöglicht die Simulation der gewünschten Betriebspunkte.

Anhand der Längsschnitte in Abbildung 22 ist der modulare Aufbau der Versuchsanlage inklusive Teilung der Laufbuchse zu erkennen. Die Teilung der Laufbuchse bedingt eine Versetzung des 1. Kompressionsringes in Richtung des Kolbenhemdes, wie dies in Abbildung 23 zu erkennen ist. Anstelle des im konventionellen Kolben verbauten 2. Kompressionsringes wird ein Dichtring verwendet, der die bei der Aufladung auftretenden Überdrücke vor dem Experiment halten kann.

Im Gegensatz zu einem konventionellen Motor wird die Versuchsanlage nicht kontinuierlich betrieben, sondern es werden lediglich die Vorgänge während eines Kompressionshubs und des nachfolgenden Expansionshubs betrachtet. Der zeitliche Verlauf der Hubbewegung ist in Abbildung 24 im Vergleich zum Hubverlauf eines realen Motors dargestellt. Während der ersten Phase der Kompressi-

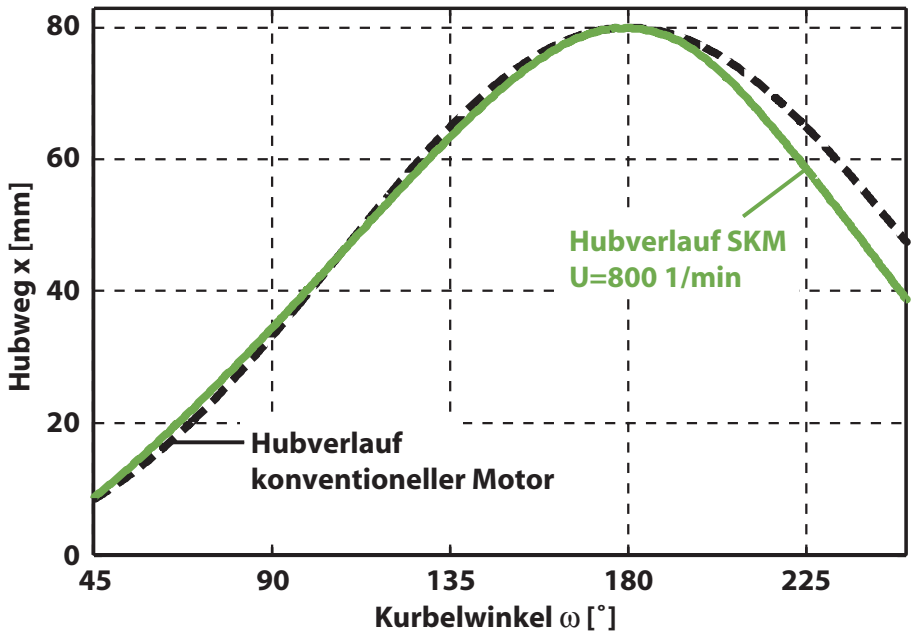


Abbildung 24: Vergleich der Hubverläufe im konventionellen Motor und in der Schnellen Kompressionsmaschine für die Ermittlung der simulierten Drehzahl

on besitzt der Kolben eine nahezu konstante Geschwindigkeit. Im Bereich des oberen Totpunktes führt die oben beschriebene Scherströmung im Bereich der Drosselblende und der Kompressions- und Verbrennungsdruck zu einer Verzögerung der Bewegung. Bis kurz nach Erreichen des oberen Totpunktes ergibt sich ein Verlauf, der in guter Übereinstimmung dem eines konventionellen Motors entspricht. Größere Abweichungen ergeben sich erst während des Expansionshubs, der hauptsächlich vom Verbrennungsdruck bestimmt wird. Hohe Drücke, wie sie bei der klopfenden Verbrennung auftreten, führen zu einer schnelleren Rückbewegung des Kolbens als dies im realen Motor der Fall ist. Da der Hubverlauf bis kurz nach dem oberen Totpunkt von Interesse ist, wird dieser Bereich zur Ermittlung der Geschwindigkeit, die im Fall des in Abbildung 24 dargestellten Versuchs $U = 800\ 1/min$ beträgt, benutzt. Es wird ein iteratives Vorgehen eingesetzt, das die Summe der Fehlerquadrate zwischen dem Hubverlauf des realen Motors und dem der Schnellen Kompressionsmaschine minimiert.

Über einen im Kolben integrierten Glaseinsatz (10), der einen optisch nutzbaren Durchmesser von $d = 49\ mm$ aufweist, erfolgt der optische Zugang zum Brennraum mit einem Durchmesser von $d = 78,3\ mm$. Die Lichtemissionen werden über den Umlenkspiegel (11) aus der Versuchsanlage ausgekoppelt und können außerhalb der Versuchsanlage mittels optischer Messsysteme erfasst und aufgezeichnet werden.

Der modulare Aufbau der Anlage gewährleistet eine hohe Flexibilität und schnelle Adaptierbarkeit an unterschiedliche Betriebsmodi, wie zum Beispiel:

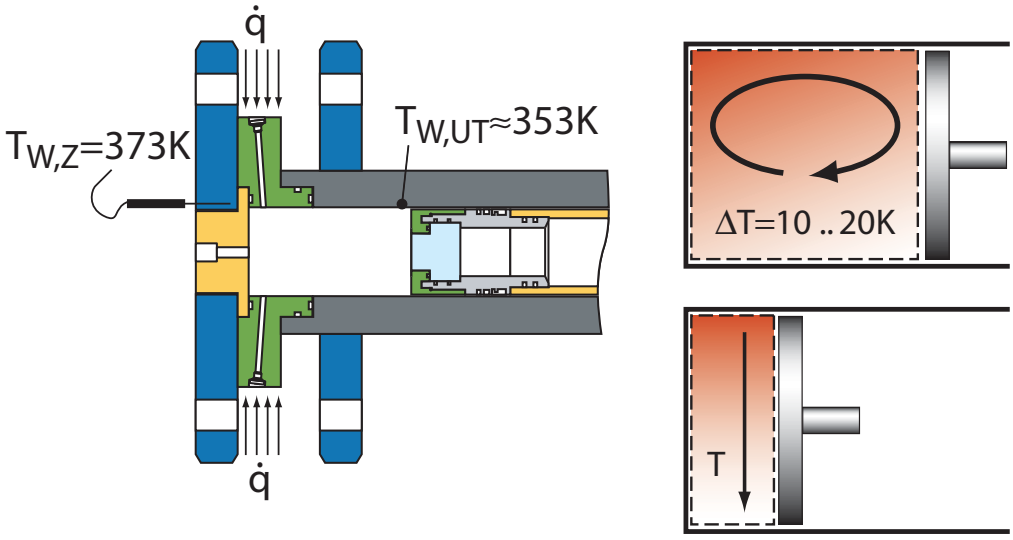
Kompressionszündung	$\Leftrightarrow$	Fremdzündung
Kompression ohne Ladedruck	$\Leftrightarrow$	Kompression mit Ladedruck
Drall-/Tumbleströmung des Gasgemisches	$\Leftrightarrow$	Gasgemisch ohne Strömung

Bei den vorgestellten Versuchen wurde eine Mischung der Referenzkraftstoffe n-Heptan und Iso-Oktan mit einer Oktanzahl von $OZ = 69$ verwendet. Zur Vermeidung von Inhomogenitäten des Brennstoff-Luftgemisches wurde der in flüssiger Form vorliegende

Kraftstoff in einer externen Mischkammer vollständig verdampft, mit Luft vermischt und homogenisiert. Vor Versuchsbeginn wurde der Brennraum evakuiert und mit dem Brennstoff-Luftgemisch gespült und befüllt.

Die Beheizung der Anlage erfolgte, wie in Abbildung 25(a) dargestellt, im oberen Bereich des Brennraums. Das verwendete Heizband wurde mittels eines in der Nähe des Zylinderkopfs integrierten Thermoelementes auf eine Temperatur von $T_{W,Z} = 373\ K$ geregelt. In der horizontal angeordneten Zylinderlaufbuchse ergab sich in axialer Richtung eine inhomogene Temperaturverteilung mit einer Wandtemperatur im Bereich des unteren Totpunktes von in etwa $T_{W,UT} \approx 353\ K$.

Die Zeitspanne zwischen der Ladungsbefüllung und dem Versuchsbeginn war ausreichend für die Ausbildung einer freien Konvektionsströmung, die zu einer inhomogenen Temperaturverteilung des Gasgemisches führte. Mithilfe von Widerstandsthermometern wurde



(a) Beheizung des Brennraums

(b) Konvektionsströmung vor Versuchsbeginn und qualitative Temperaturverteilung während der Kompression

Abbildung 25: Beheizung des Brennraums und Temperaturverteilung des Brennstoff-Luftgemisches vor und während der Kompression

für diese Konfiguration zu Beginn des Versuchs ein Temperaturunterschied des Gasgemisches von in etwa $\Delta T = 10$ .. $20\ K$ zwischen dem oberen und dem unteren Teil des Zylinders ermittelt.

In den dargestellten Versuchsreihen wurde während der Kompression kein Drall durch Gaseinblasung oder andere Maßnahmen erzeugt. Es wurde einzig durch den Kompressionshub Turbulenz generiert, die jedoch eine vernachlässigbare Größe und Intensität für die Temperaturverteilung besaß. In den Versuchen war während der Kompression keine Fluidbewegung zu erkennen und die fremdgezündete Flamme zeigte ein für die laminare Verbrennung charakteristisches Bild. Während des Kompressionshubs blieb somit mit Ausnahme der in Kapitel 6.4 beschriebenen Versuche eine vertikale Temperaturänderung des Brennstoff-Luftgemisches (Abbildung 25(b)) erhalten.

Untersuchungen von Schießl et al. [SM03] zeigen, dass im konventionellen Motor Temperaturdifferenzen in der gleichen Größenordnung auftreten. Mittels der laserinduzierten Fluoreszenz wurden örtliche Formaldehyd-Konzentrationen (H_2CO) des Brennstoff-Luftgemisches bestimmt. Unter der Vorgabe, dass die Temperatur mit der Konzentration dieser Spezies korreliert, ermittelten sie daraus die örtlichen Temperaturen im unverbrannten Endgas. Es konnten Inhomogenitäten mit einer Ausdehnung im Bereich von $x = 1$ .. $10\ mm$ festgestellt werden, die Temperaturunterschiede von mehr als $\Delta T = 20\ K$ aufwiesen.

4.2 Messtechnik

4.2.1 Konventionelle Messtechnik

Die Bestimmung der Kolbenposition erfolgt mit dem induktiven Wegmesssystem PMK-02-25 der Fa. AMO, bestehend aus Sensor, Metallmaßstab und Zählereinheit. Ein an der Schnellen Kompressionsmaschine ortsfest montierter Sensor tastet den am Pleuelrohr befestigten Metallmaßstab berührungslos ab und ermöglicht die Er-

mittlung des zurückgelegten Hubwegs mit einer Genauigkeit von $\Delta x = 0,04\ mm$. Für die Messung des Zylinderdrucks werden piezoelektrische Druckaufnehmer des Typs 7061B in Kombination mit Ladungsverstärker des Typs 5011 der Fa. Kistler eingesetzt.

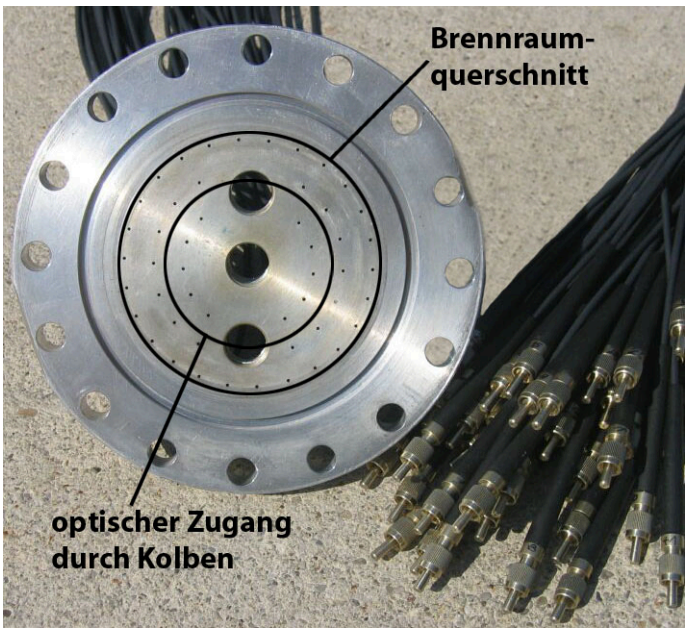
Die Aufzeichnung der Lichtemissionen erfolgte in den dargestellten Versuchen wahlweise mithilfe einer intensivierten Hochgeschwindigkeitskamera *Photron ultima APX I* [2], einer Hochgeschwindigkeitskamera *Kodak Ektapro 4540* oder einer intensivierten CCD-Einzelbildkamera *LaVision Flamestar II*. Der durch den Glaseinsatz im Kolben detektierte Bereich des Brennraums ist in Abbildung 26(a) gekennzeichnet.

4.2.2 Optische Lichtleitmesstechnik

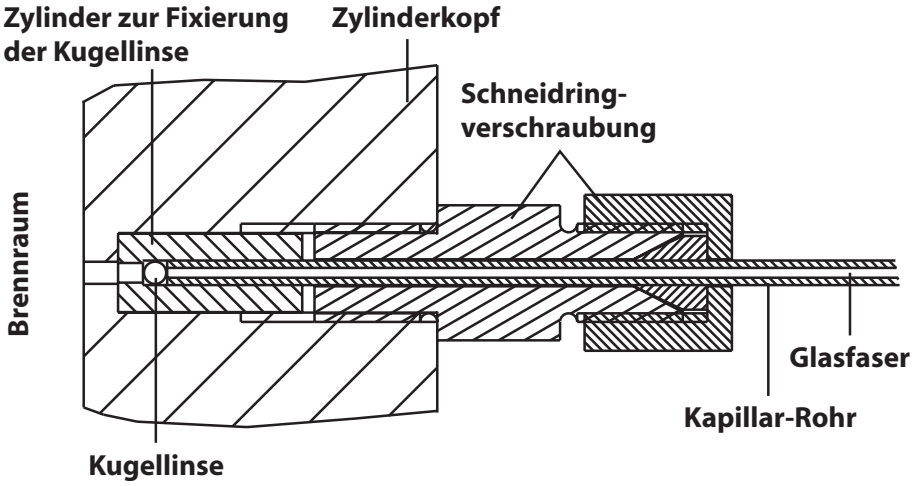
Zusätzlich wurde eine optische Lichtleitmesstechnik entwickelt, um die schnellen Verbrennungsabläufe innerhalb des gesamten Brennraums mit einer möglichst hohen zeitlichen Auflösung zu erfassen, wobei das Hauptaugenmerk auf den äußeren Bereich gerichtet ist. Es wurden dazu insgesamt 50 optische Sonden über den gesamten Brennraumquerschnitt, wie dies in Abbildung 26(a) zu sehen ist, in den Zylinderkopf integriert. Die optischen Sonden, bestehend aus Glasfasern und Kugellinsen, sind mittels Schneidringverschraubungen senkrecht zum Zylinderkopf fixiert (Abbildungen 26(b) und 26(c)). Diese Anordnung ermöglicht eine zweidimensionale Detektion der Flammenausbreitung über den gesamten Brennraumquerschnitt. Aussagen über die dritte Dimension in Richtung der Zylinderachse sind infolge der integralen Erfassung der Lichtemissionen nicht möglich.

Alle verwendeten Komponenten (Kugellinse, Glasfaser, Fotodiode/Photomultiplier und Datenerfassung) wurden hinsichtlich ihrer spektralen Transmission bzw. Empfindlichkeit und/oder ihrer Geschwindigkeit untersucht.

Bei der Glasfaser handelt es sich um eine Stufenindexfaser, bestehend



(a) Zylinderkopf

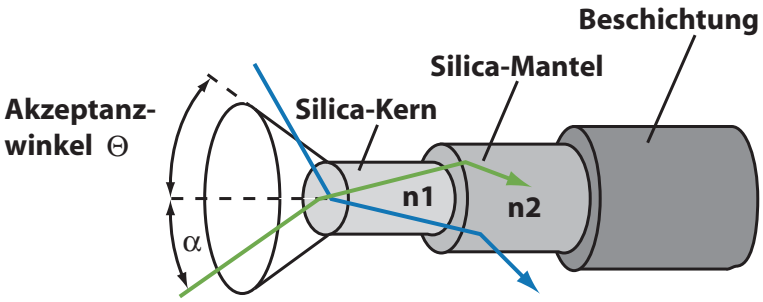


(b) Fixierung der optischen Sonden

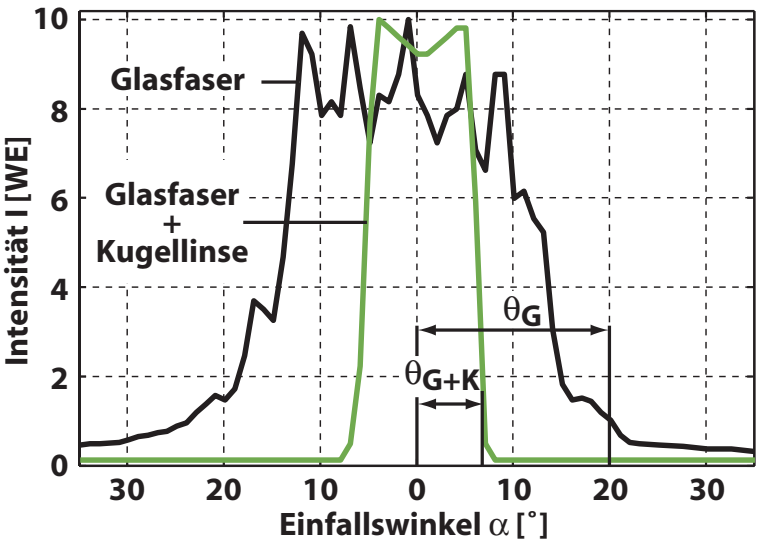
(c) Komponenten für die Fixierung der optischen Sonden

Abbildung 26: Zylinderkopf und verwendete Komponenten für die Fixierung der optischen Sonden

aus einem Silica-Kern (Brechungsindex n_1=1,453) mit einem Durchmesser von $d_K = 400\ \mu m$ und einem Silica-Mantel (Brechungsindex n_2=1,436) mit einem Durchmesser von $d_M = 440\ \mu m$. Abbildung 27(a) zeigt schematisch den Aufbau der Faser. Der Akzeptanzwinkel, der vom Hersteller mit Θ=12,7°±1,2° angegeben wird, entspricht dem maximalen Winkel α zur Achse der Glasfaser, bei dem einfallende Lichtstrahlen in die Faser eingekoppelt und weitergeleitet werden. Für eine möglichst ortsgenaue Erfassung der Flammenfront ist ein kleiner Akzeptanzwinkel wünschenswert. Zur Reduzierung des erfassten Bereichs wird vor der Faser eine Silica-Kugellinse mit einem Durchmesser von $d_K = 1,01\ mm$ durch eine zylindrische Aufnahme fixiert (Abbildung 26(b)).



(a) Aufbau der Glasfaser



(b) Ermittlung des Akzeptanzwinkels Θ

Abbildung 27: Aufbau der Glasfaser und Ermittlung des Akzeptanzwinkels Θ mit und ohne Verwendung einer Kugellinse

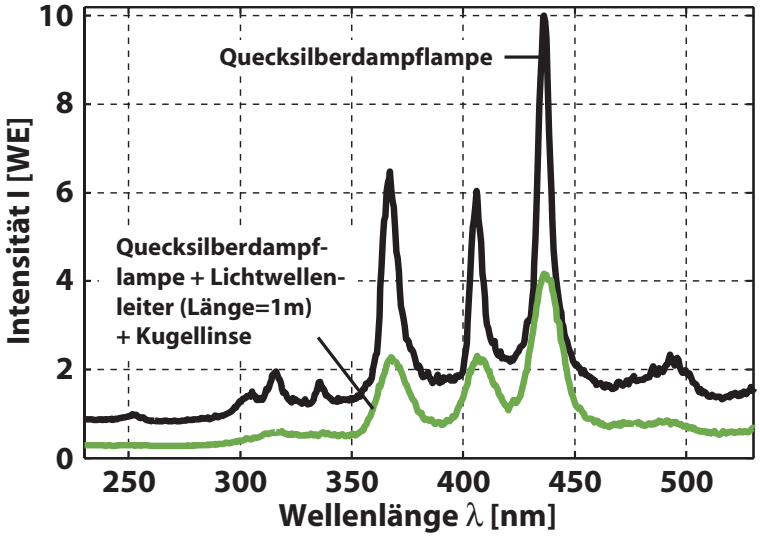
Für die Ermittlung des Akzeptanzwinkels Θ bei beiden Konfigurationen, mit und ohne Kugellinse, wurden Laserstrahlen über ein Linsensystem aufgeweitet und parallelisiert. Die Intensität der von den optischen Komponenten transmittierten Strahlen wurde für unterschiedliche Winkel zwischen den parallelen Laserstrahlen und der Achse der Glasfaser, der dem Einfallswinkel α entspricht, von einer Fotodiode gemessen. In Abbildung 27(b) ist die von der Fotodiode erzeugte Spannung über dem Einfallswinkel α aufgetragen. Es zeigt sich bei der Glasfaser ein im Vergleich zur Herstellerangabe größerer Akzeptanzwinkel von $\Theta_G \approx 20°$, der durch die Kugellinse und durch die Blendenwirkung der Fixierung auf $\Theta_{G+K} \approx 7°$ reduziert werden kann.

In Kapitel 2.2 wurde bereits ausgeführt, dass mithilfe der Chemilumineszenz der Verbrennungsvorgang analysiert werden kann. Notwendige Voraussetzung ist hierfür, dass die optischen Bauteile möglichst große Bereiche der sichtbaren und der ultravioletten Strahlung transmittieren. Dies stellt hohe Anforderungen an das eingesetzte Material der für die Übertragung verwendeten optischen Komponenten, also Kugellinse und Lichtwellenleiter, die einen hohen spektralen Transmissionskoeffizienten τ in den betrachteten Bereichen aufweisen müssen. Als besonders geeignet erweist sich synthetisches Quarzglas, das speziell im UV-Bereich eine im Vergleich zu anderen Materialien hohe Transmission besitzt. Die spektrale Transmission der verwendeten optischen Komponenten wurde mithilfe einer Quecksilberdampflampe in Kombination mit einem Spektrometer vermessen. Da die eingekoppelten Lichtintensitäten nicht quantifiziert werden konnten, können keine Aussagen zur absoluten spektralen Dämpfung getroffen werden. Es zeigt sich jedoch anhand der Verläufe in Abbildung 28(a), dass die für die Untersuchung der Verbrennungsvorgänge relevanten Lichtwellen im UV-Bereich $\lambda > 290\ nm$ übertragen werden.

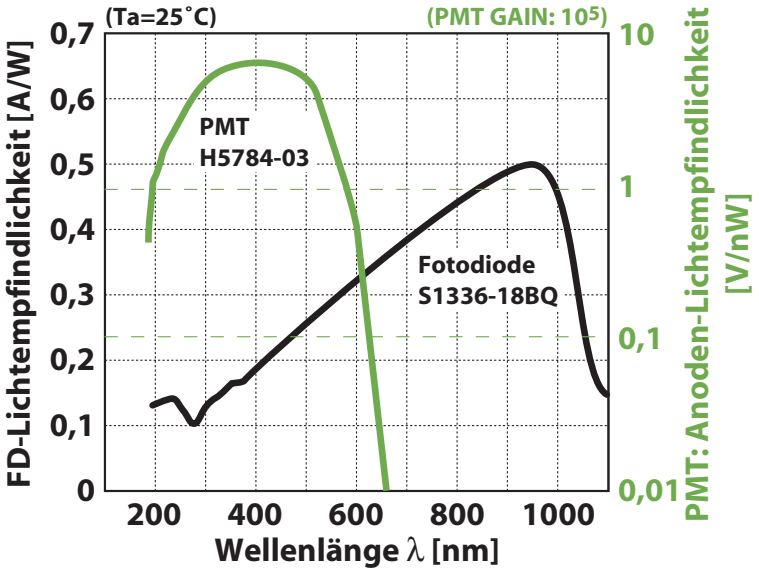
Je nach Bedarf können die übertragenen Lichtsignale mithilfe von Photomultiplier-Röhren oder Fotodioden analysiert werden. Beide verwendeten Detektoren, die Photomultiplier-Röhre Typ H5784-03 und die Fotodiode Typ S1336-18BQ von Hamamatsu, weisen spek-

trale Empfindlichkeiten auf, die den gewünschten Bereich abdecken (siehe Abbildung 28(b)). Die Photomultiplier-Röhren erweisen sich für die Untersuchung von Reaktionen, die im UV-Bereich Strahlung emittieren, durch ihre hohe Empfindlichkeit im Bereich der kurzwelligen Strahlung als besonders geeignet.

Ein wichtiges Ziel bei der Entwicklung der Lichtleitmesstechnik stell-



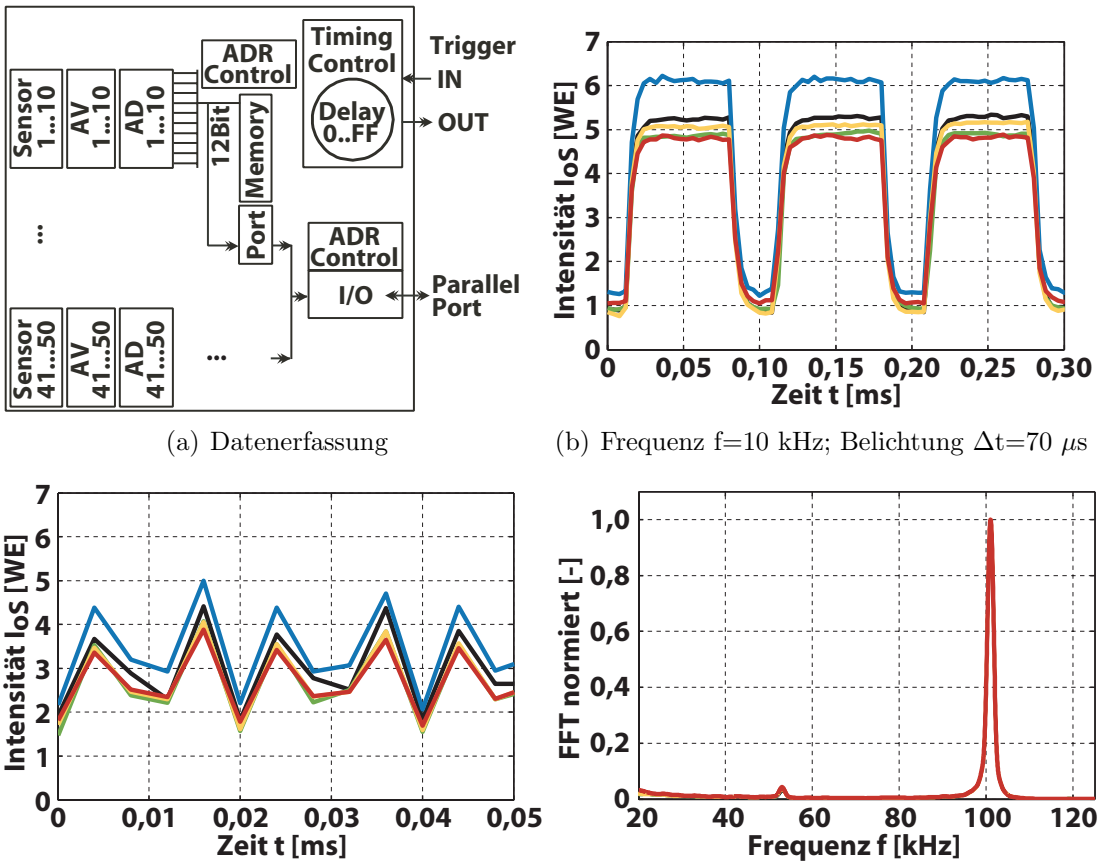
(a) Spektrale Dämpfung der Glasfaser



(b) Spektrale Empfindlichkeit der Fotodetektoren

Abbildung 28: Spektrale Empfindlichkeit bzw. Dämpfung der optischen Komponenten

te die zeitlich hoch aufgelöste Erfassung der Verbrennungsvorgänge dar. Die Datenerfassung ermöglicht eine gleichzeitige Erfassung der 50 Fotodetektoren mit einer Aufnahmerate von $f = 250\,kHz$ je Messstelle. Das Schaltbild ist in Abbildung 29(a) dargestellt. Die vom Fotodetektor bzw. Sensor erzeugte Spannung wird separat für jede Messstelle von einem Analogverstärker AV verstärkt, durch einen AD-Wandler in ein digitales 12 Bit-Signal umgewandelt und anschließend zwischengespeichert. Nach Ende des Versuchs erfolgt die Übertragung der Daten über eine parallele Schnittstelle zum Rechner. Der Beginn der Messwerterfassung ist über ein Triggersignal zu steuern. In den Abbildungen 29(b) und 29(c) sind exemplarisch die detektierten Signale von fünf Messstellen dargestellt. Die optischen Sonden



(a) Datenerfassung

(b) Frequenz f=10 kHz; Belichtung Δt=70 μs

(c) Frequenz f=100 kHz; Belichtung Δt=5 μs

(d) Frequenzanalyse f=100 kHz; Belichtung Δt=5 μs

Abbildung 29: Schaltbild der Datenerfassung der optischen Lichtleitmesstechnik und aufgezeichnete Signalverläufe von Probemessungen

wurden dazu mit Laserlicht belichtet, das über einen akustooptischen Modulator mit einer Frequenz von $f = 10\ kHz$ und einer Belichtungszeit von $\Delta t = 70\mu s$ bzw. $f = 100\ kHz$ und $\Delta t = 5\mu s$ gesteuert wurde. Zur Aufweitung des Laserstrahls diente ein Linsensystem, um die optischen Sonden möglichst homogen zu beleuchten. Die Frequenzanalyse der Belichtung mit einer Frequenz von $f = 100\ kHz$ in Abbildung 29(d) zeigt, dass die optische Lichtleitmesstechnik ausreichend schnell für die Auflösung von Lichtsignalen dieser Frequenz ist. Die Verläufe verdeutlichen aber auch, dass sich die Signalauflösung in diesem Frequenzbereich an der Grenze der möglichen Auflösung befindet. Außerdem wird anhand der unterschiedlichen Signalstärken deutlich, dass die einzelnen optischen Komponenten unterschiedliche Dämpfungen bzw. Lichtempfindlichkeiten aufweisen und über eine Anpassung der Verstärkungsstufe angeglichen oder wahlweise nachträglich korrigiert werden müssen.

4.2.3 Gaschromatographie

Unter dem Begriff Chromatographie versteht man eine Vielzahl von Methoden zur Trennung einer Mischung in die einzelnen Komponenten, die durch Wechselwirkungen des zu untersuchenden Substanzgemisches mit zwei Phasen ermöglicht wird. Bei den beiden Phasen handelt es sich um eine strömende Phase (Gas oder Flüssigkeit), die so genannte mobile Phase, und einer stationären Phase, die sich in der Trennsäule befindet und an der sich die mobile Phase vorbeibewegt. Liegt die mobile Phase als Gas vor, so wird das Verfahren als Gaschromatographie bezeichnet. Die stationäre Phase kann entweder eine Flüssigkeit oder ein Feststoff sein. Man unterscheidet dementsprechend nach Gas-Flüssig-Chromatographie (engl.: GLC=Gas-Liquid-Chromatography) und Gas-Fest-Chromatographie (engl.: GSC=Gas-Solid-Chromatography). Bei der GLC ist die Innenseite der Trennsäule mit einer nicht verdampfbaren Flüssigkeit benetzt. Die Filmkapillarsäule, abgekürzt WCOT (engl.: Wall Coated Open Tube), ist der heutzutage meist verwendete Typ. Die Trennung er-

folgt darin auf Basis der Verteilungs-Chromatographie: Infolge der unterschiedlichen Löslichkeiten der zu trennenden Substanzen in der mobilen und stationären Phase stellt sich für jeden Stoff ein charakteristisches Verteilungsgleichgewicht ein. Die durch die Kapillare nachströmende mobile Phase nimmt einen Teil der in der stationären Phase gelösten Substanzen auf und gibt sie weiter stromabwärts wieder an diese ab. Je besser sich eine Substanz in der stationären Phase lösen lässt, desto länger ist deren Aufenthaltsdauer in der stationären Phase und desto kürzer der Transport in der mobilen Phase, bevor die Substanz wieder an die stationäre Phase abgegeben wird. Die Wiederholung dieser Vorgänge über eine ausreichend lange Strecke führt zu einer Auftrennung des Gemisches in die einzelnen Substanzen. Bei der GSC ist ein Adsorbermaterial, wie beispielsweise Aluminiumoxid oder poröse Polymere, mit einer Schichtdicke zwischen 0,1 .. 5 μm in Schichtkapillarsäulen, abgekürzt PLOT (engl.: Porous Layer Open Tubular), aufgetragen. Die Trennwirkung beruht auf den unterschiedlichen Anziehungskräften zwischen den einzelnen Substanzen und der stationären Phase. Die Anziehungskräfte führen zu einer Anlagerung ohne feste chemische Bindung, zur Adsorption.

Diese Art der Trennung wird auch als Elutionsmethode (eluieren=ausspülen) bezeichnet. Eine Substanz, die nicht mit der stationären Phase interagiert, strömt ungebremst durch die Kapillare. Je stärker die Wechselwirkung des Stoffes mit der stationären Phase ist, desto größer ist die Verzögerung gegenüber dem ungebremsten Stoff. Die Zeitspanne, die durch die Verzögerung hervorgerufen wird, wird als Retentionszeit bezeichnet und ist charakteristisch für jede Substanz.

Nach der Trennung werden die einzelnen Substanzen zur Quantifizierung einem

- Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) und einem
- Flammenionisationsdetektor (FID)

zugeführt. Beide Messsysteme sind in den eingesetzten Gaschroma-

tographen Autosys XL der Firma Perkin Elmer integriert.

Mittels des Wärmeleitfähigkeitsdetektors werden die Komponenten H_2, O_2, N_2 und CO gemessen, die zuvor in der Säule PE-Molsieb N931-6361 der Firma Perkin Elmer getrennt wurden (GSC). Der WLD besteht aus zwei separaten Leitungen, dem Referenz- und dem Messkanal. Durch den Referenzkanal strömt kontinuierlich reines Trägergas, in unserem Fall Argon, während der Messkanal mit der Trennsäule verbunden ist. Beide Kanäle beinhalten jeweils einen Heizdraht, die über eine Wheatstone'sche Messbrücke miteinander verschaltet sind und vom jeweiligen Gas umspült werden. Abhängig von der Wärmeleitfähigkeit und der Menge der zugeführten Gaskomponente ändert sich im Messkanal aufgrund der entsprechenden Wärmeabfuhr die Temperatur des Heizdrahtes. Die daraus resultierende Differenz des elektrischen Widerstandes zwischen den Heizdrähten im Mess- und Referenzkanal ermöglicht die Bestimmung der Gasmenge.

Name	**Säulentyp**	**stat. Phase**	**Länge**	**Durchmesser**	**Filmdicke**
Elite Series	PLOT-Kap.	PE-Molsieb	30 m	0,53 mm	-

Tabelle 4: Beschreibung und Kenngrößen der in Kombination mit dem WLD verwendeten Trennsäule

Ein weiterer Teil des Abgases wurde mithilfe der Säule N931-6076 der Firma Perkin Elmer getrennt und dem Flammenionisationsdetektor für die Analyse der unverbrannten Kohlenwasserstoffe zugeführt. Die Trennsäule besitzt eine Flüssigkeit als stationäre Phase (GLC). Die Filmdicke von 0,25 μm ermöglicht die Trennung von Kraftstof-

Name	**Säulentyp**	**stat. Phase**	**Länge**	**Durchmesser**	**Filmdicke**
Elite Series	WCOT-Kap.	5%-Diphenyl-dimethylpoly-siloxansäure	30 m	0,25 mm	0,25 μm

Tabelle 5: Beschreibung und Kenngrößen der in Kombination mit dem FID verwendeten Trennsäule

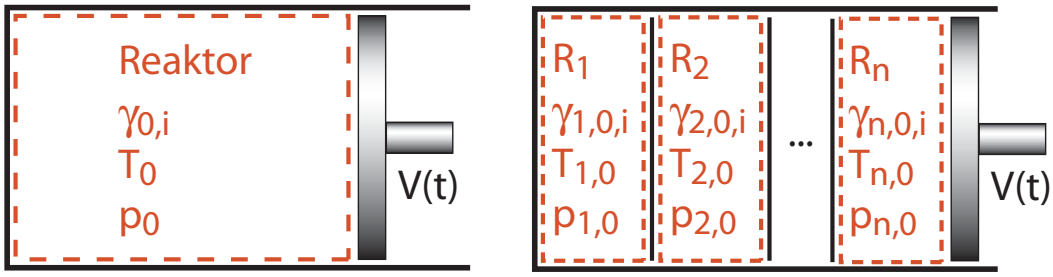
fen mit einer Anzahl an Kohlenstoffatomen beginnend bei in etwa 4 C-Atomen bis hin zu 22 C-Atomen. Die Kohlenwasserstoffverbindungen werden einer kontinuierlich brennenden Wasserstoffflamme zugeführt, die sich zwischen zwei Elektroden befindet. Während der Verbrennung erfolgt eine thermische Ionisierung der organischen Probenkomponenten. Die gebildeten Elektronen werden mittels der Elektroden abgegriffen. Je höher die Anzahl der Kohlenstoffatome ist, desto größer ist der sich einstellende Ionenstrom.

5 Modelle für reaktionskinetische Berechnungen

Parallel zu den Versuchen wurden reaktionskinetische Berechnungen mit einem detaillierten Reaktionsmechanismus für die Analyse der reaktionskinetischen Vorgänge durchgeführt. In diesem Abschnitt werden die hierfür verwendeten Modelle vorgestellt. 0-dimensionale Berechnungen dienen zur Ermittlung der Reaktionspfade und der beteiligten Zwischenprodukte und Radikale. Für jeden beliebigen Zeitpunkt während der Kompression und der Verbrennung können somit Informationen über die thermodynamischen Zustände und über die stoffspezifischen Größen des Gasgemisches gewonnen werden. Diese Daten dienen unter anderem als Eingabegrößen für das zweite verwendete Berechnungsmodell einer ZND-Detonation, mithilfe dessen sich die Zustandsverläufe während und hinter einer Detonationsfront ermitteln lassen.

5.1 0-dimensionale Reaktionskinetik

Mithilfe 0-dimensionaler Berechnungen lassen sich die zeitlichen Verläufe der Reaktionsraten, der thermodynamischen Zustände und der Spezieskonzentrationen innerhalb eines Verbrennungsraums (Reaktor) ermitteln. Dieses Modell ermöglicht es, den Einfluss un-

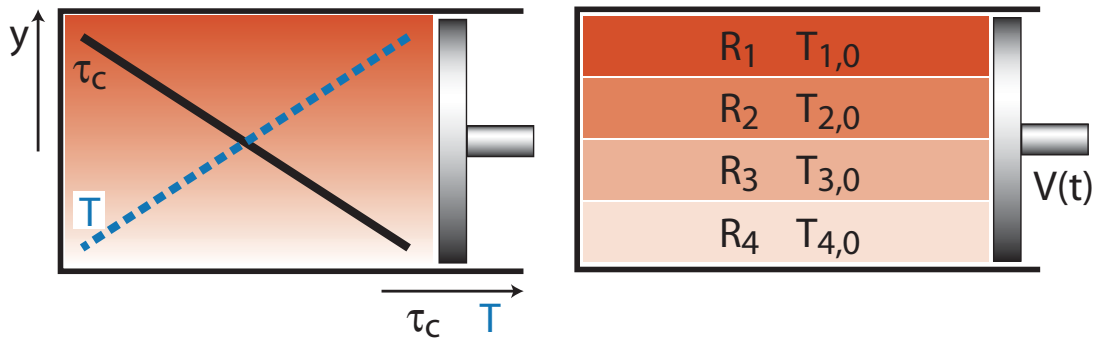


(a) Einzonenmodell (b) Mehrzonenmodell

Abbildung 30: Einzonen- und Mehrzonenmodell für die 0-dimensionale Berechnung der Reaktionskinetik

terschiedlicher Randbedingungen auf den Ablauf der Selbstzündvorgänge zu untersuchen. Innerhalb des gesamten Reaktors, der als adiabates wie auch diabates System definiert werden kann, herrschen identische Bedingungen, wobei die Anfangsbedingungen, wie z.B. Konzentrationen der Spezies $\gamma_{0,i}$, Druck p_0 und Temperatur T_0, vorgegeben werden. Das Reaktorvolumen $V(t)$ wird als Funktion der Zeit von außen aufgeprägt. Neben der Betrachtung eines einzelnen Reaktors (Abbildung 30(a)) ist ebenso die Betrachtung mehrerer Reaktoren möglich. Das von außen aufgeprägte Volumen entspricht dem Gesamtvolumen $V(t) = V_1(t) + V_2(t) + ... + V_n(t)$ aller n Reaktoren. Für jeden Verbrennungsraum sind die Anfangsbedingungen separat zu definieren. Die Kopplung der Reaktoren erfolgt über reibungsfrei verschiebbare Wände, die einen sofortigen, unendlich schnellen Druckausgleich zwischen den Reaktoren ermöglichen. Demnach bleibt für den Druckausgleich die über die Schallgeschwindigkeit bestimmte Laufzeit der Druckwellen unberücksichtigt.

In dieser Arbeit wurde neben einem 1-Zonen-Modell ein Mehrzonenmodell verwendet, um die in Kapitel 4.1 beschriebene Temperaturverteilung zu modellieren. Ein Augenmerk liegt dabei auf einer möglichst genauen Abbildung der reaktionskinetischen Abläufe, weshalb ein detaillierter Reaktionsmechanismus Verwendung findet. Aufgrund der dadurch bedingten hohen Rechenzeit kann die im Ex-



(a) Temperaturverlauf (b) Modell

Abbildung 31: Schematische Darstellung der Temperaturverteilung und Modell zur Berechnung der sequentiell ablaufenden, lokalen Selbstzündvorgänge infolge des Temperaturgradienten

periment vorliegende Temperaturschichtung nur grob über 4 diskrete Temperaturbereiche abgebildet werden (Abbildung 31(b)). In diesem 4-Zonen-Modell wurden in den Reaktoren, die zu Beginn der Berechnung gleich groß waren, die Starttemperaturen $T_{1,0} = 373\ K$, $T_{2,0} = 369,6\ K$, $T_{3,0} = 366,3\ K$ und $T_{4,0} = 363\ K$ vorgegeben. Jeder einzelne Reaktor wurde als adiabates System modelliert. Das gesamte Volumen $V(t)$ der vier sich nicht mischenden Reaktionszonen wurde als Funktion der Zeit vorgegeben und entspricht dem Hubverlauf der Schnellen Kompressionsmaschine.

Diese Berechnungen wurden mit dem frei zugänglichen Programm *Cantera* des *California Institute of Technology* [CAN] in Kombination mit einem detaillierten Reaktionsmechanismus [LLNL] durchgeführt. Dieser beinhaltet 4238 Elementar-Reaktionen mit 1034 Spezies und wurde speziell für Reaktionen von Luft mit Gemischen aus n-Heptan und Iso-Oktan bei motorischen Randbedingungen entwickelt. Der Mechanismus wurde experimentell verifiziert für den Druckbereich $p = 1\ ..\ 45\ atm$, den Temperaturbereich $T = 550\ ..\ 1700\ K$ und die Luftzahlen $\lambda = 0,67\ ..\ 3,33$. Eine detaillierte Beschreibung ist in [CGP+02] gegeben.

5.2 ZND-Detonation

Die Berechnung der thermodynamischen Zustände innerhalb und hinter einer Detonationsfront erfolgte mit dem auf FORTRAN basierenden Programm *ZND*, das von Professor J.E. Shepherd vom *California Institute of Technology* entwickelt wurde.[16] Dabei werden die Gleichungen für den Druck, die Dichte und die Zusammensetzung des Gemisches entlang der Rayleigh-Geraden vom Anfangszustand bis zum oberen *Chapman-Jouguet*-Punkt integriert (siehe Kapitel 2.3.3 und 2.3.4).

Als Startbedingung sind die Spezieskonzentrationen, die thermody-

[16] Herrn Professor J.E. Shepherd sei an dieser Stelle herzlich gedankt für die Überlassung des *ZND-Codes* sowie für die freundliche Unterstützung.

namischen Zustände und die *Chapman-Jouguet*-Geschwindigkeit erforderlich. Die CJ-Geschwindigkeit ist beispielsweise durch das Programm *NASA Chemical Equilibrium Code* zu ermitteln, das den chemischen Gleichgewichtszustand hinter der Detonationsfront berechnet [MG96]. Die Vorgänge innerhalb der Detonationsfront werden durch eine detaillierte Reaktionskinetik beschrieben. Dazu ist das Reaktionskinetik-Programm *Chemkin II* [KRM89] in den *ZND-Code* integriert. Als Reaktionsmechanismus wird erneut der in Kapitel 5.1 beschriebene Reaktionsmechanismus verwendet.

Neben der Länge der Reaktionszone liefert das Programm *ZND* Informationen über den Verlauf der Reaktionsraten der einzelnen Spezies, des thermodynamischen Zustands (Druck, Temperatur etc.) und die Spezieskonzentrationen innerhalb und hinter der Reaktionszone. Im Rahmen dieser Arbeit sollen mithilfe dieser Berechnungen in erster Linie Aussagen getroffen werden, ob für die vorliegenden Randbedingungen ein detonativer Vorgang möglich ist und welche Drücke und Temperaturen sich in diesen Fällen innerhalb und hinter der Detonationsfront einstellen. Als Eingabegrößen dienen hierfür die mittels der in Kapitel 5.1 beschriebenen 0-dimensionalen reaktionskinetischen Berechnung gewonnenen Spezieskonzentrationen und der thermodynamische Zustand in Kombination mit der experimentell ermittelten Ausbreitungsgeschwindigkeit der Reaktionsfront.

6 Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die in der Schnellen Kompressionsmaschine durchgeführten Versuchsreihen dargestellt. Es werden dabei die durch die Zündkerze gezündete Flamme als *Primärflamme* und das sich abseits der Primärflamme befindliche Gasgemisch als *Endgas* bezeichnet. Treten *innerhalb des Endgases* Selbstzündvorgänge auf, so laufen diese in mehreren Stufen ab, die als *kalte Flamme*, *Hauptwärmefreisetzung* und *Beginn der Druckschwingungen* beschrieben werden.

Einleitend werden anhand einer Variation des Zündzeitpunktes die Verbrennungsvorgänge bei klopfendem und nichtklopfendem Betrieb analysiert und charakterisiert. Neben der Hochgeschwindigkeitskamera wurde die Lichtleitmesstechnik eingesetzt, um die Vorgänge im äußeren Rand des Brennraums, dem Bereich des Endgases, erfassen zu können. Die Primärflamme stellt dabei in erster Linie eine zusätzliche, zur Kompression des Kolbens überlagerte Verdichtung dar, die auf das Endgas wirkt. Aus diesem Grund wird in den nachfolgend dargestellten Versuchsreihen auf die Primärflamme verzichtet und anstelle dessen das Kompressionsverhältnis weiter erhöht. Die Selbstzündvorgänge finden somit innerhalb des gesamten Brennraums statt und können großflächig und ohne den störenden Einfluss der Primärflamme untersucht werden. Bei diesen Kompressionszündungen werden mehrere Phasen identifiziert und analysiert. In der anschließenden Versuchsreihe wird eine Variation des Zündortes durch unterschiedliche Positionierungen der Zündkerze, sowohl im heißesten wie auch im kältesten Bereich des Endgases, durchgeführt. Dabei wird der Einfluss der Position der Primärflamme auf die Selbstzündvorgänge und die Klopfneigung untersucht. Hier zeigt sich, dass die Ausbreitung der Selbstzündung, die maßgeblich über die vorliegende Temperatur des Gasgemisches bestimmt wird, einen entscheidenden Einfluss auf die klopfende Verbrennung besitzt. Dies wird bestätigt durch die nachfolgende Versuchsreihe mit reinen Kompressionszündungen, bei der die Temperatur des Gasgemisches unter-

schiedlich gestaltet wird. In den abschließenden Versuchsreihen wird der Einfluss des Luftverhältnisses und der Kompressionsgeschwindigkeit auf die klopfende Verbrennung untersucht.

6.1 Variation des Zündzeitpunktes

Abbildung 32 zeigt ausgewählte Druckverläufe als Funktion der Zeit bei Versuchen mit unterschiedlichen Zündzeitpunkten. Alle weiteren Parameter, wie z.B. die Kompressionsgeschwindigkeit oder das Verdichtungsverhältnis, wurden konstant gehalten. Mit einer Verlagerung der Zündung zu späteren Zeitpunkten der Kompression verschiebt sich die Wärmefreisetzung weiter in den Expansionshub und reduziert somit die Klopfintensität bis hin zur Verbrennung ohne Druckschwingungen. Bei den hier stattfindenden anormalen Verbrennungen handelt es sich demnach um keine Form der Glühzündung gemäß der in Kapitel 3.1 vorgenommenen Klassifizierung, sondern um die klassische Form der klopfenden Verbrennung, die in der angelsächsischen Literatur als *spark knocking* bezeichnet wird.

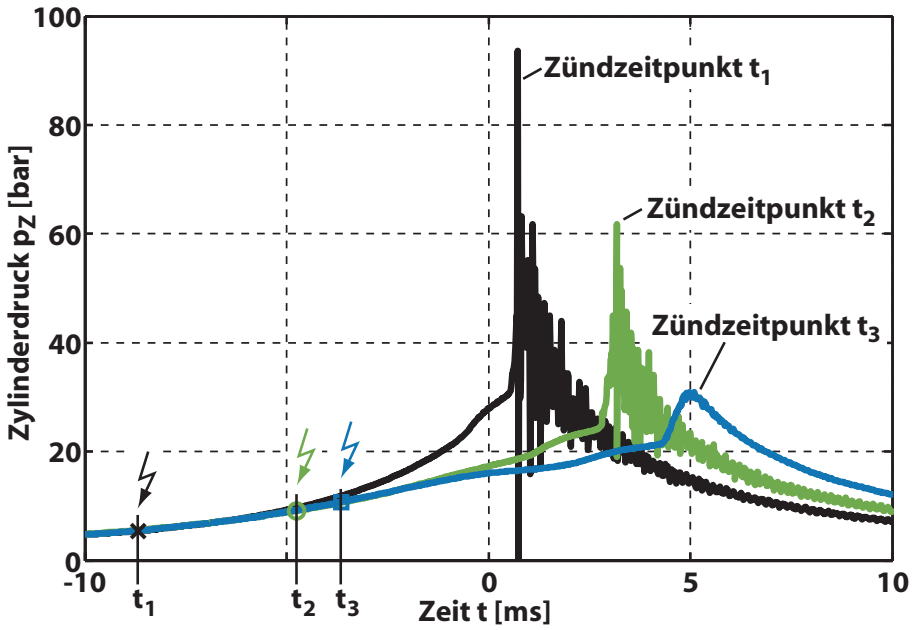


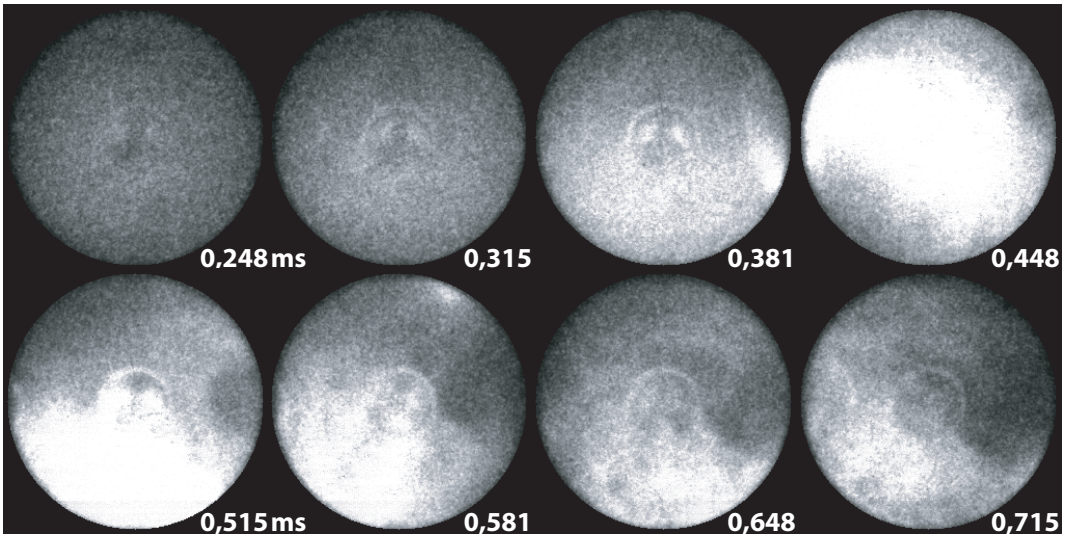
Abbildung 32: Druckverläufe bei Variation des Zündzeitpunktes

Die dazugehörigen Aufnahmen der Hochgeschwindigkeitskamera bei einer Aufnahmerate von 15.000 *Bilder pro Sekunde (BpS)* zeigt Abbildung 33. Es kam die intensivierte Kamera Photron ultima APX I^2 in Kombination mit einem schmalbandigen Interferenzfilter mit einer Mittenwellenlänge im CH-Band ($\lambda_m = 431,4\ nm$) zum Einsatz. In allen drei Sequenzen hat die Primärflamme in der ersten dargestellten Aufnahme bereits den gesamten durch den Kolben optisch zugänglichen Bereich durchlaufen. Zuvor war, ähnlich wie in den Abbildungen 35 und 36 noch genauer zu sehen sein wird, die radiale, nach außen gerichtete Ausbreitung der Primärflamme mit einer Geschwindigkeit im Bereich von $s_{PF} = 3\ m/s\ ..\ 6\ m/s$ zu erkennen, die sich aus der Überlagerung der laminaren Flammengeschwindigkeit[17] und der Expansion der heißen Gase ergibt. Anhand einer kreisförmigen, für eine laminare Verbrennung charakteristischen Flammenkontur zeigt sich, dass keine großskalige Turbulenz durch die Kolbenbewegung während der Kompression erzeugt wird. Bei dieser Versuchsreihe können keine Aussagen über die Vorgänge im äußeren Bereich des Brennraums, der nicht über den optischen Zugang durch den Kolben einsehbar ist (siehe Abbildung 26(a)), getroffen werden.

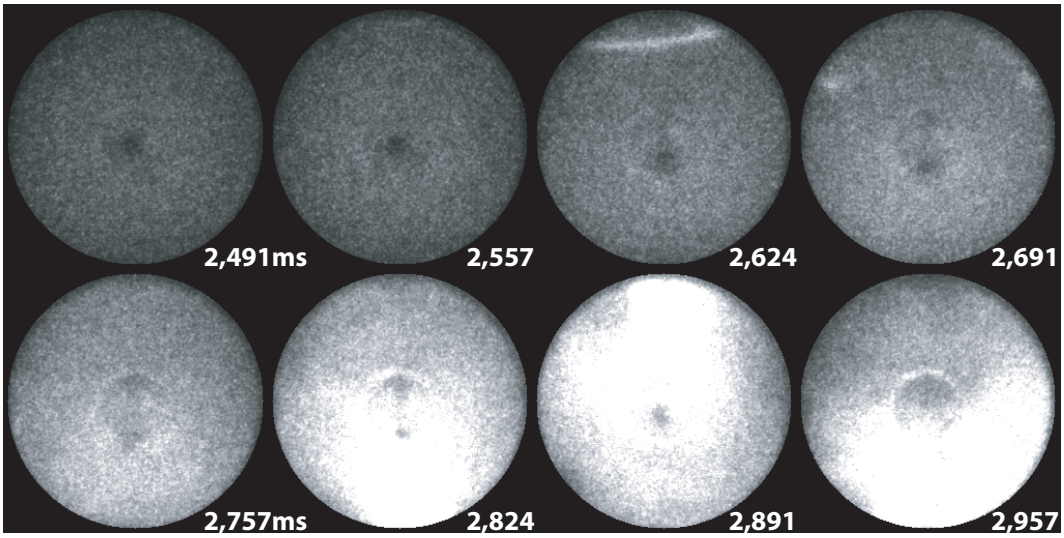
Die Verbrennung, bei der die Zündung der Primärflamme zum frühen Zeitpunkt t_1 erfolgt, weist während des ersten starken Druckanstiegs zum Zeitpunkt $t = 0,381\ ms$ ein verstärktes Leuchten in der unteren Hälfte des Brennraums auf, das anschließend weiter verstärkt an unterschiedlichen Orten wiederzufinden ist. Der Druckverlauf zeigt den klopfenden Charakter der Verbrennung mit Druckschwingungen von bis zu $\hat{p} = 80\ bar$. Selbstzündvorgänge sind innerhalb des optisch zugänglichen Bereichs nicht zu erkennen, jedoch können diese im Randbereich des Brennraums aufgrund der beschränkten optischen Zugänglichkeit nicht ausgeschlossen werden.

Wird die Primärflamme zu dem späteren Zündzeitpunkt t_2 gezündet, so ist dem hellen Verbrennungsleuchten in der unteren Hälfte des Brennraums eine Reaktionsfront vorgeschaltet, die sich horizontal

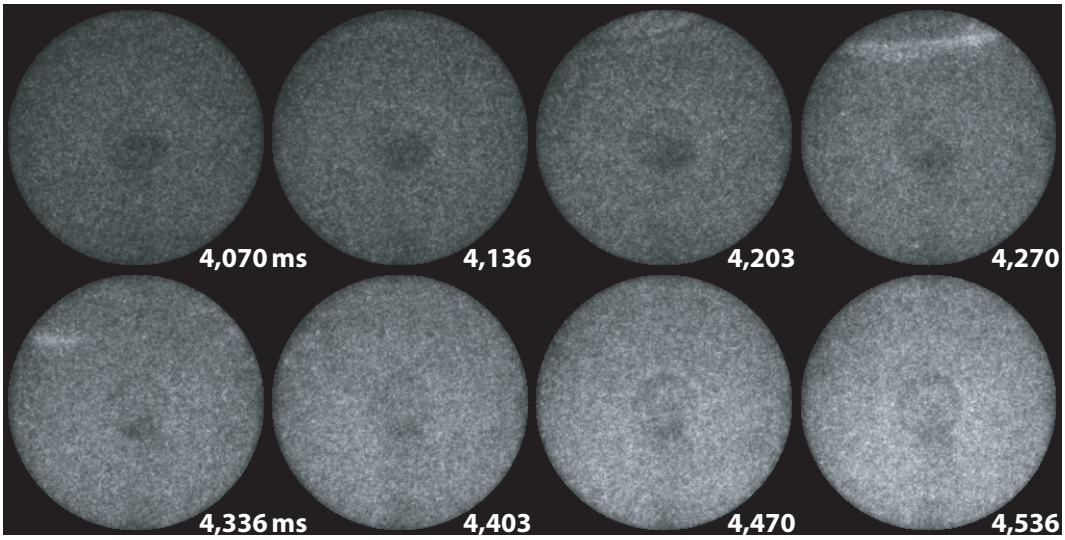
[17] Die laminare Flammengeschwindigkeit stöchiometrischer Gemische bei $p = 1\ atm$ und $T = 298\ K$ aus Luft und n-Heptan, Iso-Oktan bzw. Gemischen dieser beiden Kraftstoffe beträgt $s_l = 33\ ..\ 38\ cm/s$ [HSE04].



(a) Verbrennung bei Zündzeitpunkt t_1



(b) Verbrennung bei Zündzeitpunkt t_2



(c) Verbrennung bei Zündzeitpunkt t_3

Abbildung 33: Variation des Zündzeitpunktes; restlichtverstärkte Kamera mit Interferenzfilter $\lambda_m = 431,4\ nm$; Aufnahmerate $f = 15.000\ BpS$

von oben nach unten bewegt. Wie später noch dargestellt wird, handelt es sich hierbei um eine propagierende Selbstzündung, die im oberen Teil des Zylinders einsetzt. Aufgrund der Temperaturschichtung besitzt das unverbrannte Gemisch in diesem Bereich die höchste Temperatur. Der Druckverlauf zeigt im Vergleich zur Verbrennung mit dem Zündzeitpunkt t_1 bedeutend schwächere Druckschwingungen.

Die beschriebene Reaktionsfront ist ebenso bei der Verbrennung zu erkennen, bei der die Zündung der Primärflamme zum spätesten Zeitpunkt t_3 erfolgt. Das nachfolgende Verbrennungsleuchten ist jedoch signifikant schwächer. Trotz der Selbstzündung des Endgases werden keine Druckschwingungen ausgelöst. Eine Selbstzündung des Endgases führt somit nicht zwingend zu einer klopfenden Verbrennung, bedingt aber eine Erhöhung der Brennstoffumsetzungsrate, was durch den Druckanstieg und die höhere Lichtintensität verdeutlicht wird.

Alle drei Druckverläufe zeigen zwei eindeutig erkennbare Erhöhungen der Druckanstiegsrate:

Zündzeitpunkt	Zeitpunkt 1. Erhöhung der Druckanstiegsrate	Zeitpunkt 2. Erhöhung der Druckanstiegsrate	Zeitspanne
t_1	$-0,5\ ms$	$+0,4\ ms$	$0,9\ ms$
t_2	$+1,1\ ms$	$+2,8\ ms$	$1,7\ ms$
t_3	$+1,8\ ms$	$+4,1\ ms$	$2,3\ ms$

Tabelle 6: Variation des Zündzeitpunktes; Zeitpunkte der Erhöhung der Druckanstiegsrate

Dieser für die Niedertemperaturentflammung charakteristische, zweistufige Verlauf deutet darauf hin, dass die Druckentwicklung trotz der fremdgezündeten Primärflamme entscheidend von den Selbstzündvorgängen bestimmt wird. Aufgrund fehlender Turbulenz handelt es sich bei der Primärflamme um eine hauptsächlich laminare Verbrennung mit einer niedrigen Flammengeschwindigkeit und einer niedrigen Umsetzungsrate des Brennstoffs. Wegen der langen Zeitspanne, die für die vollständige Umsetzung des Kraftstoffs benötigt wird, ist eine Überlagerung der im Zentrum ablaufenden deflagrativen Ver-

brennung mit den von oben nach unten verlaufenden Selbstzündvorgängen möglich. Obwohl die Primärflamme lediglich einen geringen Druckanstieg bewirkt und einen im Vergleich zum konventionellen Motor merklich geringeren Einfluss auf den Verbrennungsablauf besitzt, ist die Art der Verbrennung maßgeblich durch eine Variation des Zündzeitpunktes zu beeinflussen.

6.2 Untersuchung der Vorgänge im Bereich des Endgases

Die oben dargestellten Versuche zeigen, dass Selbstzündvorgänge nicht zwingend zu klopfenden Verbrennungen führen. Neben dem Erreichen der Selbstzündtemperatur im Bereich des Endgases sind weitere Bedingungen bzw. Vorgänge notwendig, damit sich ein klopfender Vorgang entwickeln kann. In dem folgenden Abschnitt werden die unterschiedlichen Phasen der reaktionskinetischen Vorgänge im Bereich des Endgases bei klopfendem und bei nichtklopfendem Betrieb näher beleuchtet und charakterisiert. Bei den hier vorgestellten Versuchsreihen handelt es sich sowohl um Verbrennungen mit Fremdzündung als auch um reine Selbstzündvorgänge, die durch entsprechende Erhöhung des Verdichtungsverhältnisses erreicht werden. Parallel dazu werden reaktionskinetische Berechnungen mit einem detaillierten Reaktionsmechanismus dargestellt. Die hierfür verwendeten Modelle wurden bereits in Kapitel 5 beschrieben.

6.2.1 Ablauf der Vorgänge bei klopfendem und nichtklopfendem Betrieb

Abbildung 34 zeigt zwei Druckverläufe bei Versuchen mit zentrischer Fremdzündung und einer Variation des Verdichtungsverhältnisses. Beide Zündungen der Primärflamme erfolgten zum gleichen Zeitpunkt t_1=t_2. Im Fall des Verdichtungsverhältnisses ε_1 ergibt sich eine Verbrennung ohne Druckschwingungen. Im Gegensatz da-

zu führt eine Erhöhung des Verdichtungsverhältnisses auf $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$ zu einem klopfenden Vorgang. Die Aufnahmen der Hochgeschwindigkeitskamera Kodak Ektra Pro 4540 mit einer Aufnahmerate von $f = 13.500\ BpS$, die in Abbildung 35 und Abbildung 36 zu sehen sind, zeigen erst am Ende der Sequenz einen signifikanten Unterschied zwischen den beiden Betriebspunkten. Im Fall der klopfenden Verbrennung treten deutlich höhere Lichtemissionen auf. Dies deutet auf einen erhöhten Brennstoffumsatz während dieser Phase hin. Auch bei diesem Vergleich führen die Selbstzündvorgänge im Bereich des Endgases zu Druckverläufen, die den Charakter einer zweistufigen Entflammung aufweisen. Im Gegensatz dazu bewirkt die Primärflamme nur eine schwache Druckerhöhung ohne charakteristische Druckanstiegsraten.

Weiterführende Aussagen, speziell zu den Abläufen im Bereich des Endgases, können mithilfe der Lichtleitmesstechnik erzielt werden. Wegen der sehr unterschiedlichen Lichtintensitäten, die während der einzelnen Phasen der Verbrennung auftreten, besitzen die Fotodetektoren, in denen die Lichtemissionen in Spannungssignale umgewandelt werden, drei unterschiedliche Verstärkungsstufen.

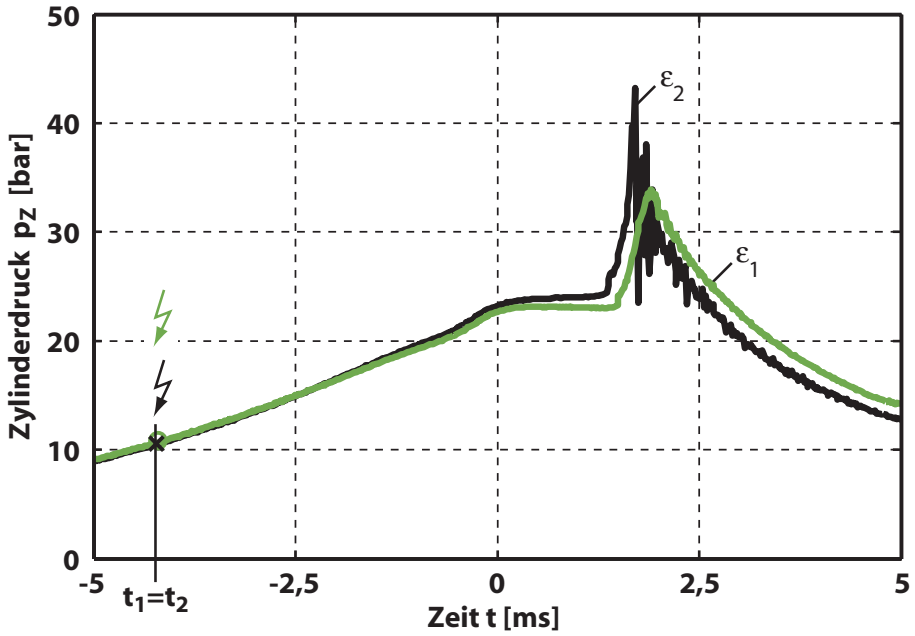


Abbildung 34: Druckverläufe bei Variation des Verdichtungsverhältnisses ε

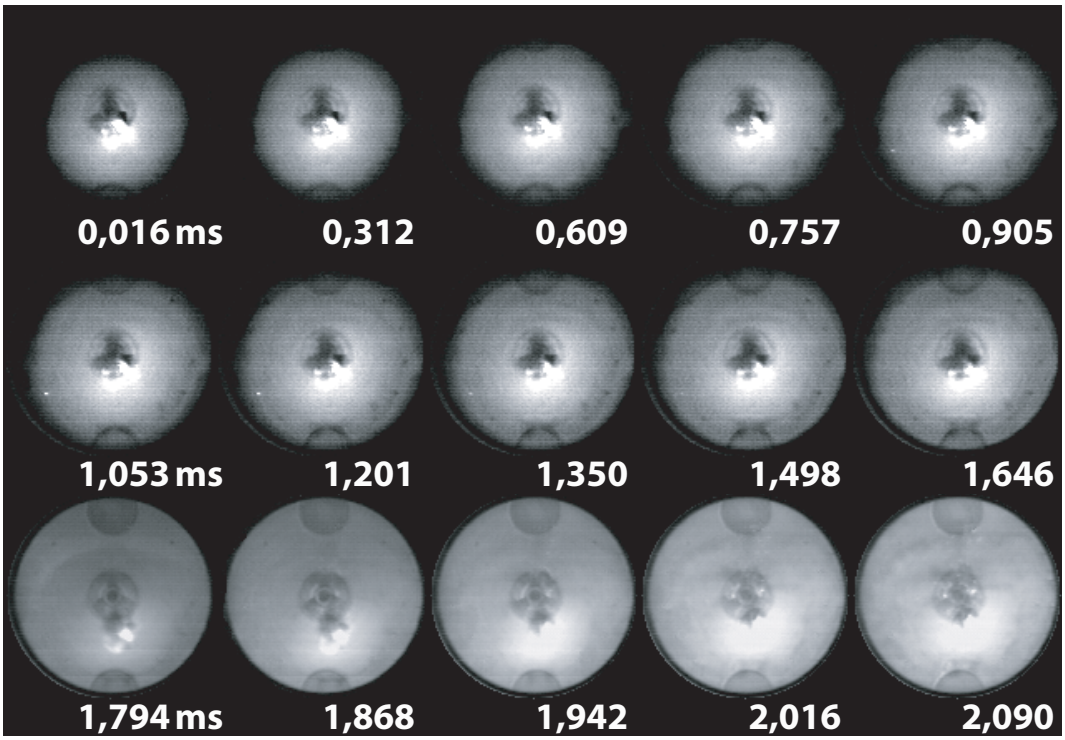


Abbildung 35: Nichtklopfende Verbrennung; Verdichtungsverhältnis ε_1; Aufnahmerate $f = 13.500\ BpS$

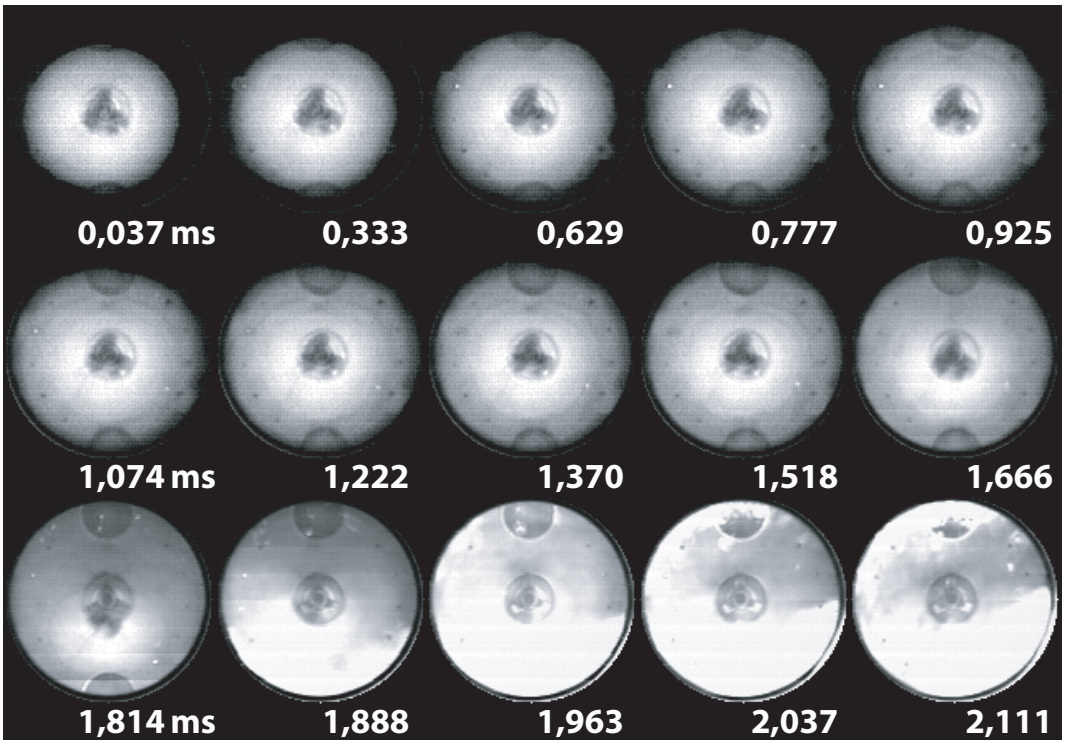


Abbildung 36: Klopfende Verbrennung; Verdichtungsverhältnis ε_2; Aufnahmerate $f = 13.500\ BpS$

Die Signale der optischen Sonden, deren Position im Zylinderkopf in Abbildung 37 gekennzeichnet sind, werden simultan detektiert und aufgezeichnet:

- Messstellen PM1, PM5 und PM7:
  Verwendung von Photomultiplier-Röhren mit einer hohen Verstärkungsstufe für die Detektion schwacher Lichtintensitäten. Die Signale sind in den Abbildungen 38 und 39 aufgetragen.
- Messstellen FD1−FD5:
  Verwendung von Fotodioden mit einer mittleren Verstärkungsstufe für die Detektion mittelstarker Lichtintensitäten. Die Signale sind in den Abbildungen 40 und 41 aufgetragen.
- Messstellen FD6−FD9:
  Verwendung von Fotodioden mit einer niedrigen Verstärkungsstufe für die Detektion starker Lichtintensitäten. Die Signale sind in den Abbildungen 42 und 43 aufgetragen.

In dieser Versuchsreihe werden alle Messstellen ohne optische Filter betrieben. Zusätzlich markiert sind in Abbildung 37 die Positionen

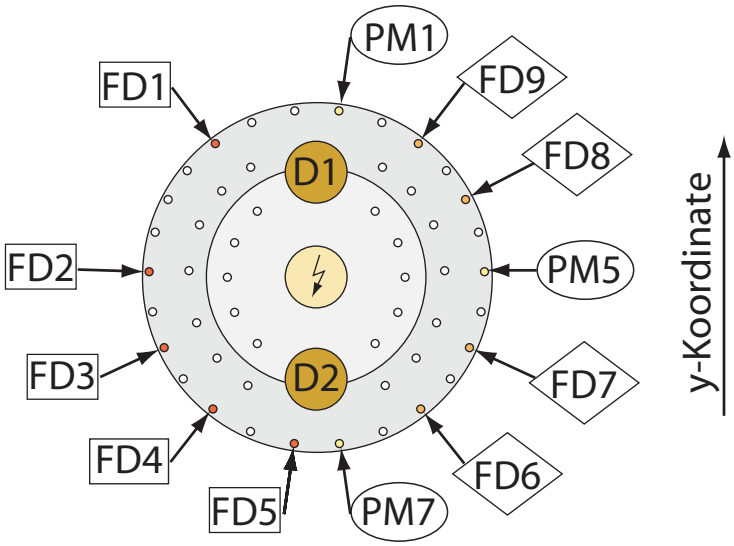


Abbildung 37: Positionen der optischen Sonden, Zündkerze und Druckaufnehmer im Zylinderkopf beim Einsatz der Lichtleitmesstechnik

der Zündkerze und der beiden Druckaufnehmer D1 und D2.

Die Druckverläufe weisen bei beiden Versuchen eine moderate Erhöhung der Druckanstiegsrate zum Zeitpunkt $t = -0,4\ ms$ auf. Im gleichen Zeitbereich ist anhand der in den Abbildungen 38 und 39 aufgezeigten Intensitätsverläufe der optischen Sonden PM1, PM5 und PM7 eine von oben nach unten verlaufende Reaktionsfront zu erkennen.

Die nachfolgend in Kapitel 6.2.2 beschriebene Analyse der einzelnen Reaktionen zeigt, dass es sich dabei um die kalte Flamme im Bereich der Niedertemperaturkinetik handelt. In dieser Phase findet eine Umwandlung der zuvor gebildeten Peroxide unter anderem in Aldehyde statt, die mit einer kleinen Wärmefreisetzungsrate verbunden ist. Die kalte Flamme erweist sich als eine klar abgegrenzte Phase: Die detektierte Intensität steigt nicht kontinuierlich an, sondern fällt nach dem Erreichen eines lokalen Maximums wieder ab. Die Reaktion beginnt im oberen und somit heißesten Bereich und pflanzt sich kontinuierlich nach unten fort, wobei die Intensität der Signale wie auch die Ausbreitungsgeschwindigkeit in beiden Fällen ähnlich ist. Werden die Aufnahmen der Hochgeschwindigkeitskamera schnell abgespielt, so ist zeitgleich aufgrund der örtlich inhomogenen Druckverteilung ein kleiner Versatz der Primärflamme nach unten hin zu erkennen. Der beschriebene Intensitätsverlauf mit dem lokalen Maximum ist von einem stetig ansteigenden Signal überlagert. Dabei handelt es sich um die von der Primärflamme erzeugten Lichtemissionen. Obwohl sich die Primärflamme nicht im Bereich der hier ausgewerteten optischen Sensoren befindet, werden die an der Brennraumwand reflektierten Lichtwellen durch die hohen Verstärkungsstufen erfasst.

Wenige Millisekunden später folgt in beiden Versuchen nahezu zeitgleich zum Zeitpunkt $t \approx 1,6\ ms$ die zweite Phase der Niedertemperaturkinetik, die Hauptwärmefreisetzung.[18] Diese Phase ist gleichbedeutend mit dem Reaktionspfad der Hochtemperaturkinetik (siehe Kapitel 2.1.5). Damit verbunden ist eine deutlich höhere Druckan-

[18] Es ist anzumerken, dass auch zu diesem Zeitpunkt die Primärflamme den äußeren Bereich des Brennraums, in dem sich die betrachteten optischen Sonden befinden, noch nicht erfasst hat.

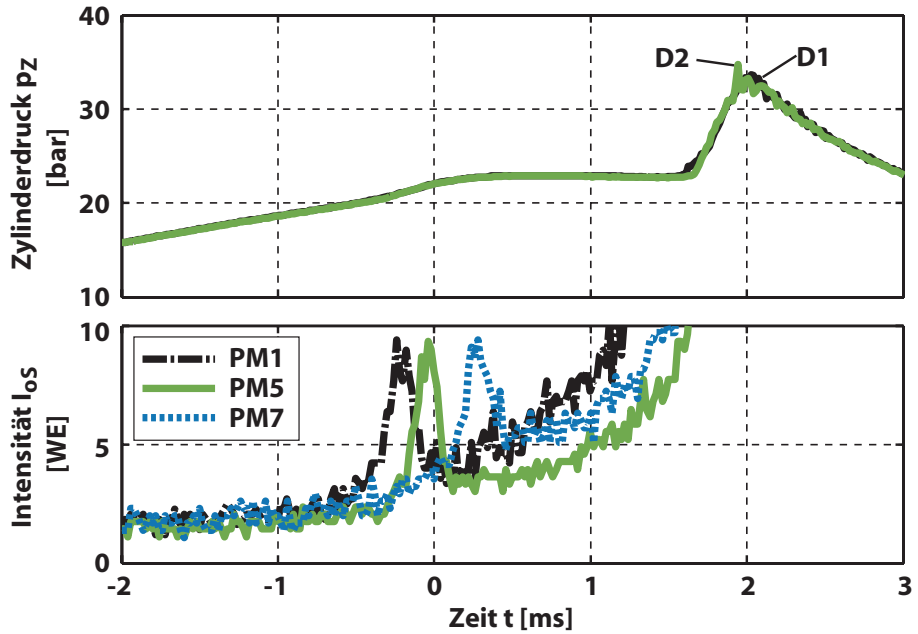


Abbildung 38: Druckverläufe und Signale der Photomultiplier-Röhren bei nicht-klopfender Verbrennung mit dem Verdichtungsverhältnis ε_1

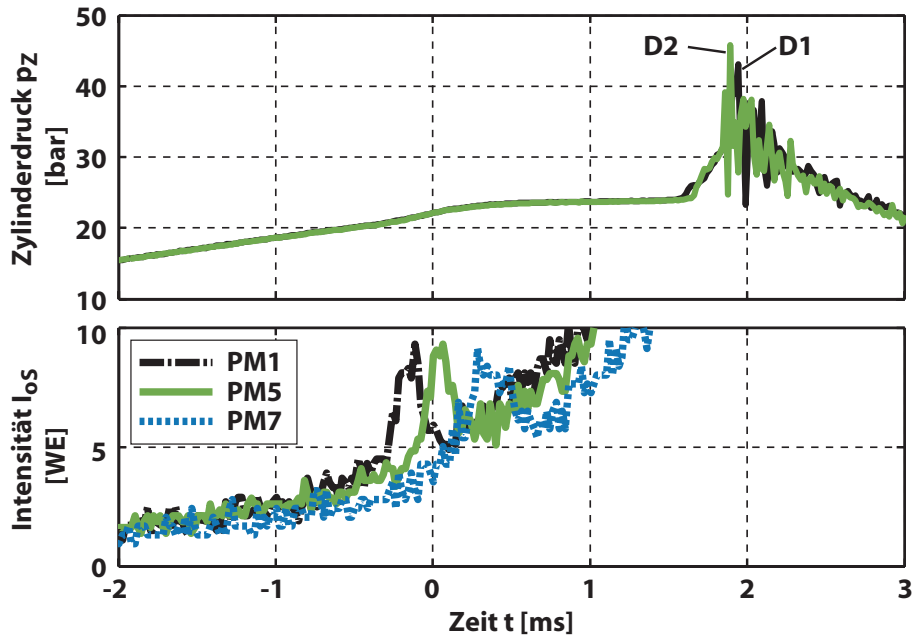


Abbildung 39: Druckverläufe und Signale der Photomultiplier-Röhren bei klopfender Verbrennung mit dem Verdichtungsverhältnis ε_2

stiegsrate. In den Abbildungen 33(b), 33(c) und 35 ist in diesem Zeitraum eine auch im sichtbaren Bereich emittierende Reaktion zu detektieren, die erneut im oberen und somit heißesten Bereich beginnt. Ausgewählte Signale der optischen Lichtleitmesstechnik mit mittlerer Verstärkungsstufe sind für den nichtklopfenden Betrieb in Abbildung 40 und für den klopfenden Betrieb in Abbildung 41 dargestellt. In etwa zeitgleich mit der erhöhten Druckanstiegsrate kann bei beiden Versuchen eine Reaktion im oberen Bereich detektiert werden. Die nachfolgende Reaktionsfront verläuft bei der nichtklopfenden Verbrennung mit einer mittleren Geschwindigkeit von $s = 200\ m/s$ von oben nach unten. Die Intensitätsverläufe an den einzelnen Messpunkten im unteren Bereich der Brennkammer zeigen einen ähnlichen Verlauf, was auf eine konstant bleibende Reaktionsrate hinweist. Bei der klopfenden Verbrennung liegt die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit mit $s = 300\ m/s$ deutlich höher. Darüber hinaus ist an der Steigung und an der Abfolge der Intensitätsverläufe festzustellen, dass sowohl die Reaktionsrate als auch die Geschwindigkeit im unteren Bereich signifikant ansteigt. Während die Anstiegszeit des Signals der Messstelle FD2 $\Delta t_{FD2} = 1,5\ ms$ beträgt, liegt diese bei den Messstellen FD4 und FD5 unterhalb der messtechnisch detektierbaren Zeitspanne von $\Delta t = 0,4\ \mu s$. Die örtlichen Geschwindigkeiten steigen im unteren Bereich der Brennkammer bis auf etwa $s = 1000\ ..\ 1200\ m/s$ an. Diese Größe kann nur als grober Richtwert angesehen werden, da die zeitliche Auflösung der Messtechnik für diese Geschwindigkeiten nicht ausreichend ist.

Die bisher diskutierten Vorgänge während der kalten Flamme und dem Beginn der Hauptwärmefreisetzung waren bei der klopfenden und bei der nichtklopfenden Verbrennung qualitativ ähnlich. Im Anschluss daran zeigen sich jedoch klare Unterschiede. Bei der nichtklopfenden Verbrennung (Abbildung 35) erhöht sich nach Beginn der Hauptwärmefreisetzung die Lichtintensität kontinuierlich und gleichmäßig über den gesamten Bereich, was auf eine erhöhte Umsetzungsrate zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu zeigt sich in Abbildung 36, erstmals zum Zeitpunkt $t = 1,888\ ms$, eine stark erhöhte Lichtintensität bei der klopfenden Verbrennung. Diese ist anfangs auf

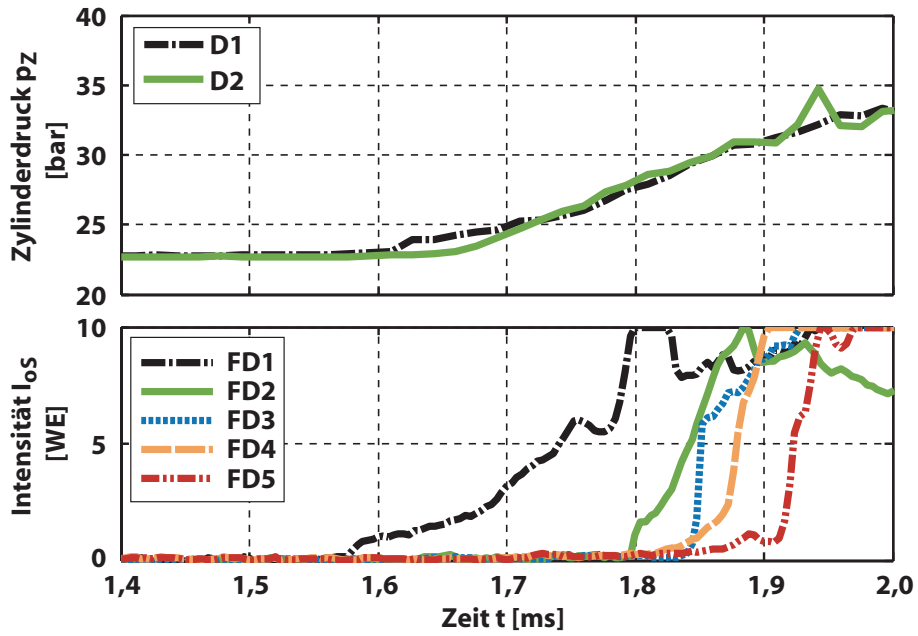


Abbildung 40: Druckverläufe und Signale der Fotodioden mit mittlerer Verstärkungsstufe bei nichtklopfender Verbrennung mit dem Verdichtungsverhältnis ε_1

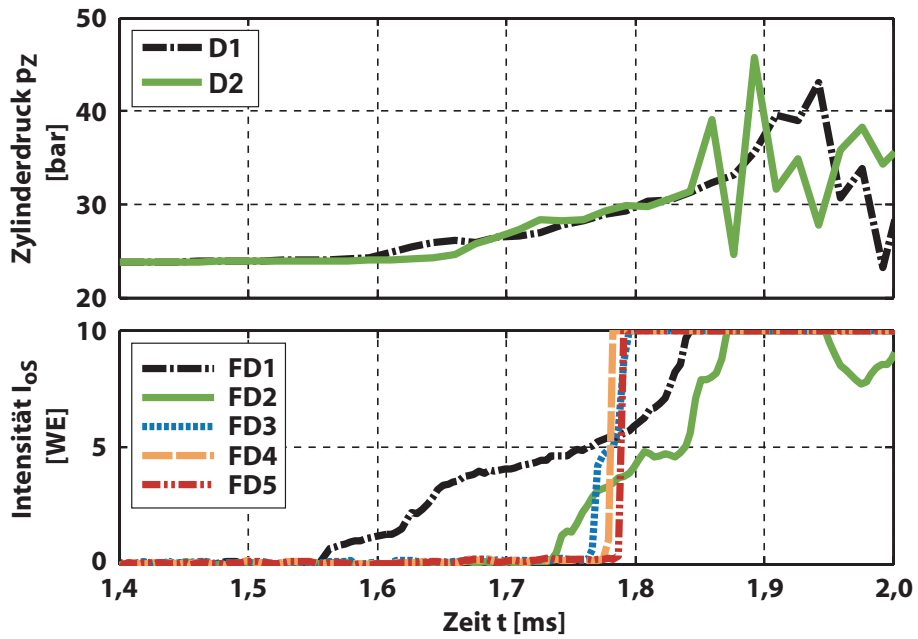


Abbildung 41: Druckverläufe und Signale der Fotodioden mit mittlerer Verstärkungsstufe bei klopfender Verbrennung mit dem Verdichtungsverhältnis ε_2

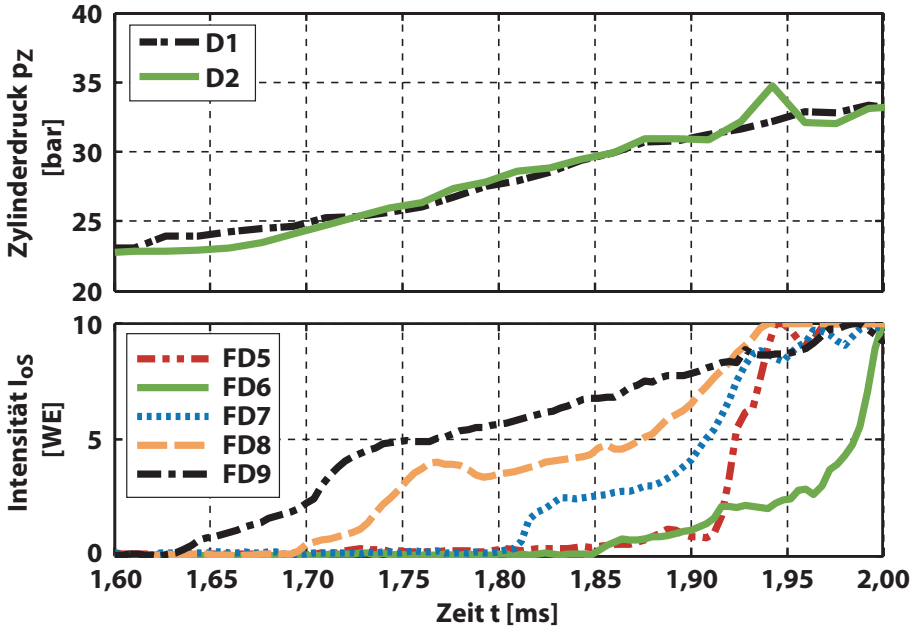


Abbildung 42: Druckverläufe und Signale der Fotodioden mit niedriger Verstärkungsstufe bei nichtklopfender Verbrennung mit dem Verdichtungsverhältnis ε_1

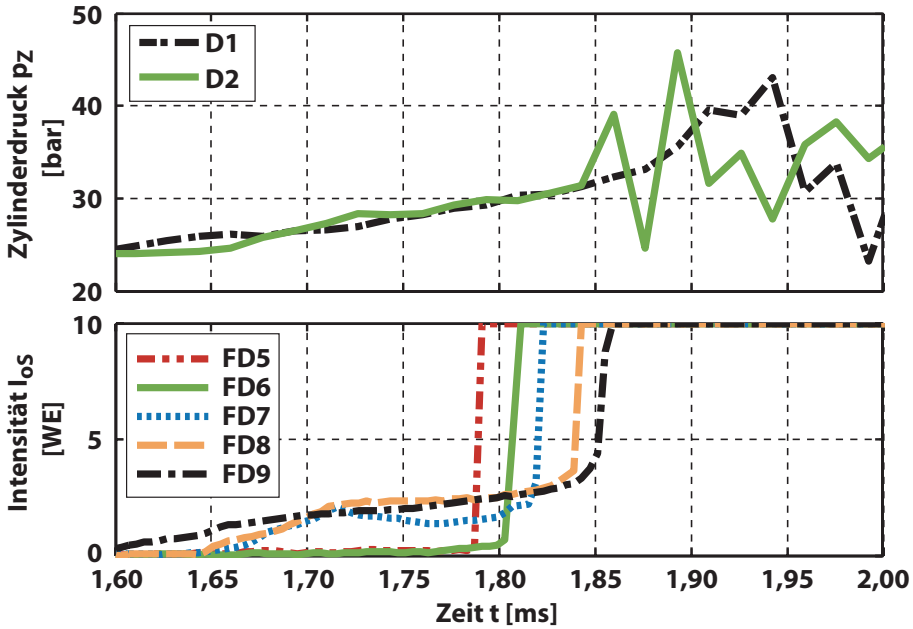


Abbildung 43: Druckverläufe und Signale der Fotodioden mit niedriger Verstärkungsstufe bei klopfender Verbrennung mit dem Verdichtungsverhältnis ε_2

den unteren Bildbereich beschränkt, tritt jedoch anschließend auch teilweise im oberen Bildbereich auf. Es besteht die Möglichkeit, dass diese Lichtemissionen aus dem von der Kamera nicht einsehbaren Randbereich stammen. In den Abbildungen 42 und 43 sind die über die Messstellen FD6−FD9 detektierten Signale dargestellt. Als Referenz ist zusätzlich eine Messstelle mit einer mittleren Verstärkungsstufe eingetragen. Dabei handelt es sich um die Messstelle FD5, die im unteren Bereich der Brennkammer positioniert ist. Bei der nichtklopfenden Verbrennung ist erneut die nach unten verlaufende Reaktionsfront zu erkennen, die im Vergleich zu den Messstellen FD1−FD5 aufgrund der niedrigeren Verstärkung etwas später detektiert wird. Bei der klopfenden Verbrennung zeigt sich nach Beginn der Hauptwärmefreisetzung im unteren Bereich, die über FD5 detektiert wird, eine Reaktion mit hoher Lichtintensität, die sich von unten nach oben bewegt. Die Gradienten der Intensitätsverläufe deuten auf eine sehr hohe Reaktionsrate hin. Die in diesem Beispiel auftretende mittlere Geschwindigkeit der Reaktion liegt im Bereich von $s = 1300\ m/s$, wobei dieser Wert erneut lediglich einen Richtwert darstellt.

6.2.2 Analyse der einzelnen Phasen

Anhand der bisher beschriebenen Versuche mit Fremdzündung konnten zwei parallel ablaufende Verbrennungsvorgänge identifiziert werden, nämlich

- die deflagrative *Primärflamme*, die von der Zündkerze gezündet wird, und
- die Selbstzündvorgänge innerhalb des ringförmigen, äußeren Bereichs des Brennraums, dem *Endgas*.

Trotz der örtlichen Trennung der beiden Reaktionen, die in vielen der dargestellten Versuche klar zu erkennen war, kann die Selbstzündung durch den Zündzeitpunkt der Primärflamme entscheidend beeinflusst

werden. Je früher die Zündung erfolgt, desto stärker wird das Endgas durch die Volumenproduktion der Primärflamme komprimiert. Dies ist gleichbedeutend mit einer erhöhten Gefahr von Selbstzündvorgängen im Bereich des Endgases und der Entstehung klopfender Verbrennungen. Diese zusätzliche, zur Kompression des Kolbens überlagerte Verdichtung kann über eine entsprechende Erhöhung des Verdichtungsverhältnisses kompensiert werden. Die entscheidenden Vorteile liegen darin, dass bei reinen Kompressionszündungen die Vorgänge ohne die störenden Lichtemissionen der Primärflamme erfasst und analysiert werden können und die Selbstzündung großflächig über den gesamten Bereich des Brennraums abläuft.

Im folgenden Abschnitt werden reine Kompressionszündungen vorgestellt. Der Fokus der Untersuchung liegt dabei auf der Analyse der im *Endgas* ablaufenden Selbstzündvorgänge, die in die folgenden Phasen untergliedert werden können:

- Kalte Flamme
- Hauptwärmefreisetzung
- Beginn der Druckschwingungen

6.2.2.1 Kalte Flamme

Für die in Abbildung 45 dargestellten Verläufe wurde das Verdichtungsverhältnis in der Art gewählt, dass lediglich die kalte Flamme, jedoch nicht die Hauptwärmefreisetzung einsetzt. Für die Detektion der Reaktionsfronten wurden drei Photomultiplier-Röhren in vertikaler bzw. horizontaler Anordnung verwendet, deren Positionen im Brennraum in Abbildung 44 gezeigt sind. Die Photomultiplier-Röhren werden ohne spektrale Filter eingesetzt und erfassen somit das gesamte Spektrum der mithilfe der Lichtwellenleiter übertragenen Lichtsignale. Abbildung 45(a) zeigt die Verläufe der von den vertikal angeordneten Messstellen PM1, PM5 und PM7 erfassten Signale. Es bestätigt sich der Verlauf in Richtung des Temperaturgradienten von oben nach unten, wie dies bereits bei den Versuchen

mit Fremdzündung in Kapitel 6.2.1 zu sehen war. Zusätzlich sind die Intensitätsverläufe bei einer horizontalen Anordnung der optischen Sonden PM4, PM5 und PM6 in Abbildung 45(b) dargestellt, die aufzeigen, dass die kalte Flamme horizontal über die gesamte Breite der Brennkammer verläuft.

Wie sich in Kapitel 6.2.1 bereits zeigte, sind die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten bei klopfendem und nichtklopfendem Betrieb ähnlich. Es ist somit kein Zusammenhang zwischen der Ausbreitungsgeschwindigkeit der kalten Flamme und dem weiteren Verlauf der Verbrennung festzustellen. Mit Fortpflanzungsgeschwindigkeiten von bis zu $s_{KF} = 200\ m/s$ entsprechen sie jedoch nicht den möglichen laminaren oder auch turbulenten Flammengeschwindigkeiten. Geschwindigkeiten dieser Größenordnung sind jedoch über die von Zeldovich et al. [ZLM+70][Zel80] beschriebenen lokalen, örtlich beschränkten Selbstzündvorgänge, die wegen der Temperaturschichtung sukzessive nach unten fortschreiten, erklärbar (siehe Kapitel 2.3.5). Gemäß der darin beschriebenen Unterteilung der unterschiedlichen Arten der als „spontaneous propagation“ bezeichneten Verbrennung liegt in der hier beschriebenen Phase der kalten Flamme eine Verbrennung mit $s_f < s_{sp} \ll a < s_{CJ}$ vor: Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der sequentiellen Selbstzündung s_{sp} ist schneller als die einer normalen laminaren oder turbulenten Flammenfront s_f, jedoch ausreichend

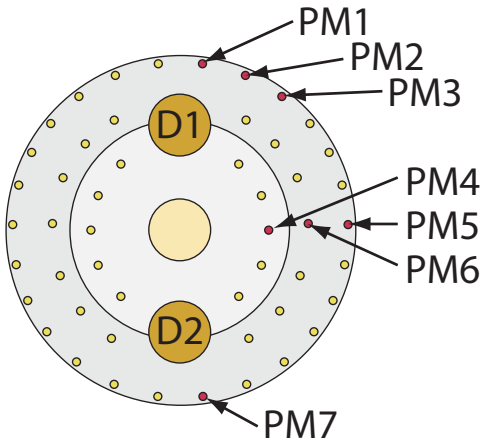
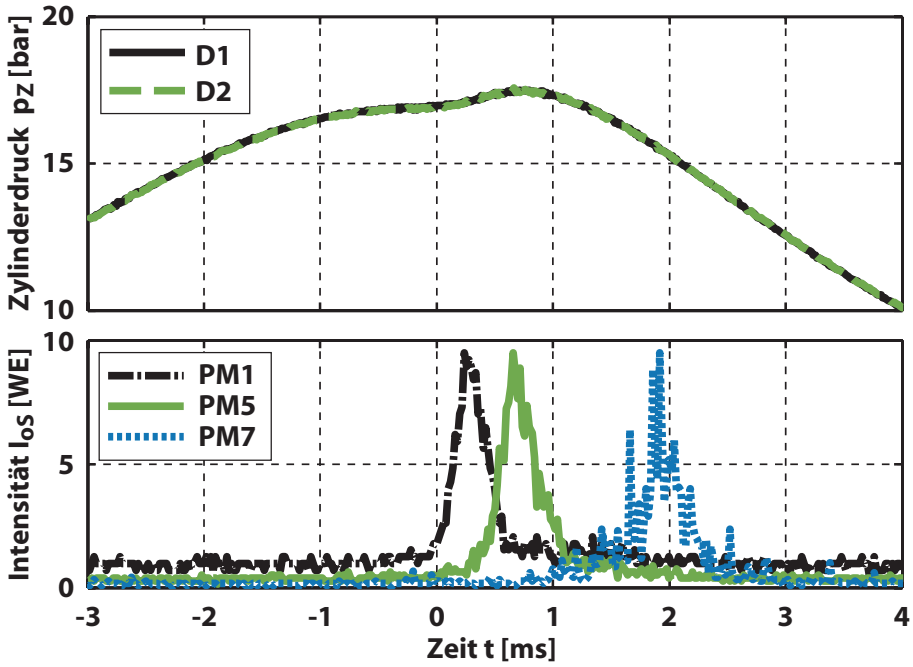
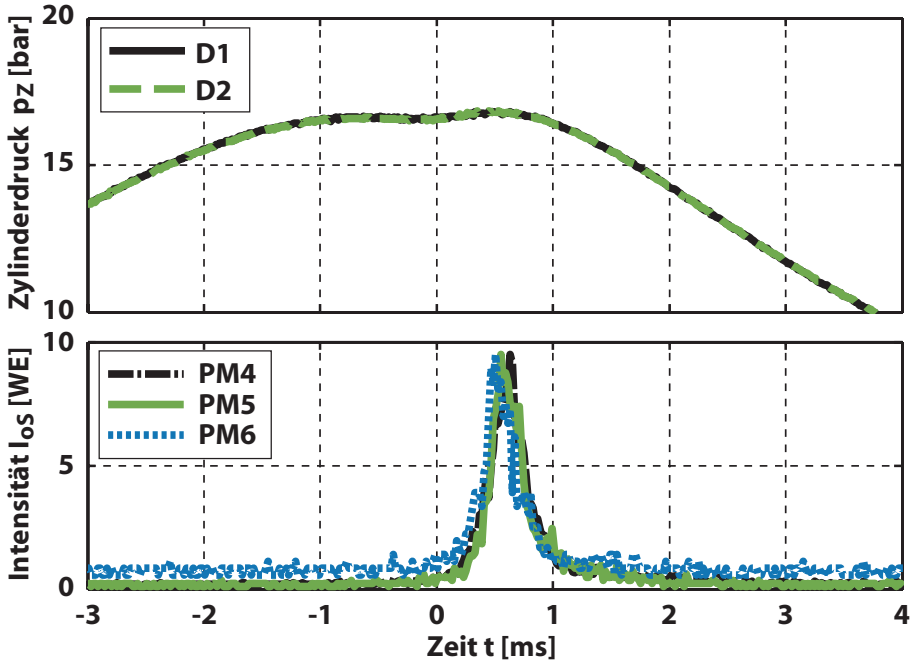


Abbildung 44: Positionen der optischen Sonden beim Einsatz von Photomultiplier-Röhren

langsam für den Ausgleich von Druckungleichgewichten. Abbildung 31(a) stellt schematisch die Zonen mit den unterschiedlichen Tempe-



(a) Vertikale Anordnung der optischen Sonden



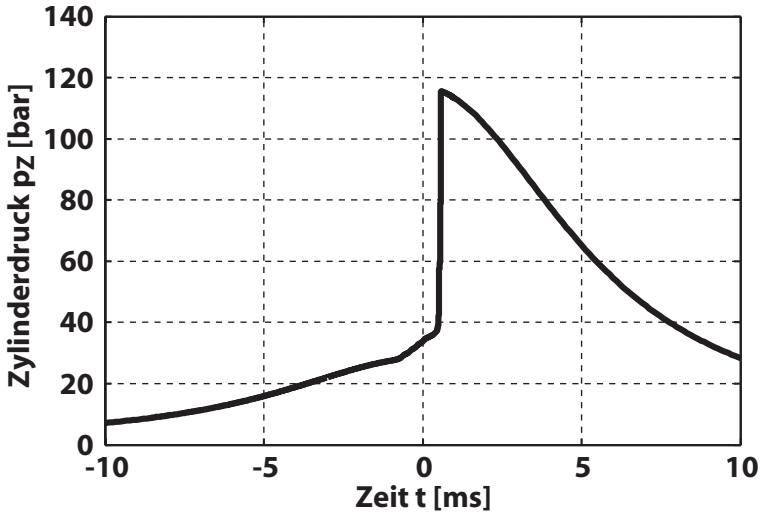
(b) Horizontale Anordnung der optischen Sonden

Abbildung 45: Druckverläufe und Signale der Photomultiplier-Röhren zur Beschreibung der kalten Flamme bei einer Kompressionszündung

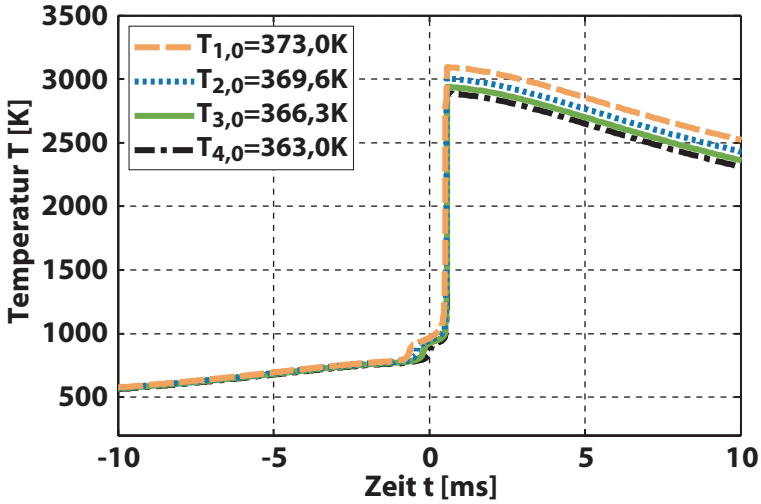
raturen dar. Mit sinkender Temperatur (dunkel/oben → hell/unten) steigt die chemische Zündverzugszeit τ_c, bezogen auf den Beginn der Kompression, an. Über den Temperaturgradienten ist die zeitliche Abfolge der lokalen Selbstzündvorgänge und somit auch die Geschwindigkeit der Reaktionsfront bestimmt.

Mithilfe reaktionskinetischer Berechnungen soll überprüft werden, ob bei den im Experiment vorliegenden Randbedingungen eine über sequentielle Selbstzündungen bestimmte Flammenausbreitung mit den detektierten Geschwindigkeiten möglich ist. Dazu wurden 0-dimensionale Berechnungen mit dem in Kapitel 5.1 beschriebenen 4-Zonen-Modell durchgeführt. Da die einzelnen Reaktoren als adiabate Systeme modelliert werden und somit die Energieabfuhr durch Wärmeübertragung zur Brennraumwand unberücksichtigt bleibt, werden im Vergleich zu den durchgeführten Versuchen Selbstzündvorgänge bereits bei niedrigeren Verdichtungsverhältnissen erreicht. Außerdem werden bei den 0-dimensionalen Berechnungen durch eine örtlich homogene Wärmefreisetzung innerhalb eines Reaktors höhere Druckanstiegsraten und Drücke ermittelt, als diese in den dargestellten Experimenten zu erkennen sind.

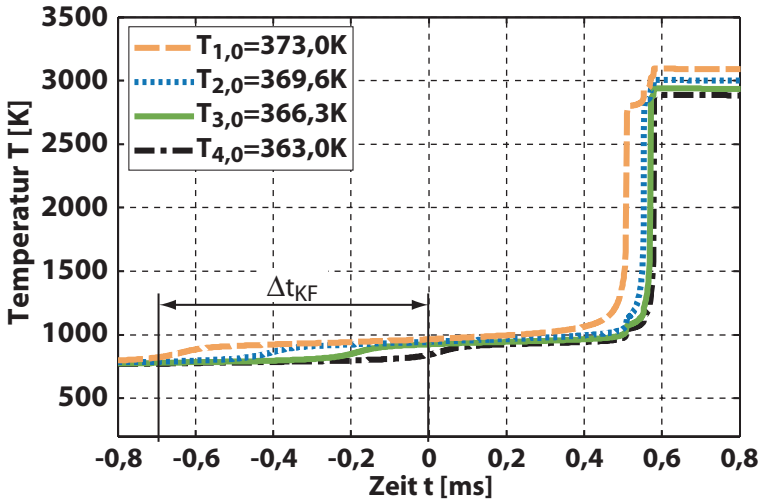
Für ein Verdichtungsverhältnis von ε=11,0 sind die resultierenden Druck- und Temperaturverläufe in Abbildung 46 dargestellt. Zum Zeitpunkt $t_{KF,1} = -0,7\ ms$ beginnt die Phase der kalten Flamme in Reaktor 1. Nach und nach setzt die kalte Flamme in den einzelnen Reaktoren ein und erreicht den Reaktor 4 zum Zeitpunkt $t_{KF,4} = 0\ ms$. Bei einer sequentiellen Selbstzündung in der Schnellen Kompressionsmaschine folgt aus der daraus resultierenden zeitlichen Differenz von $\Delta t_{KF} = 0,7\ ms$ und dem Zylinderdurchmesser von $d_Z = 78,3\ mm$ eine Reaktionsgeschwindigkeit der kalten Flamme von $s_{KF,m} = 112\ m/s$. Die so bestimmten mittleren Reaktionsgeschwindigkeiten der kalten Flamme, die für unterschiedliche Verdichtungsverhältnisse in Abbildung 47 gegeben sind, betragen $s_{KF,m} = 40\ ..\ 200\ m/s$ und stimmen sehr gut mit den experimentell ermittelten Werten überein.



(a) Druckverlauf



(b) Temperaturverlauf



(c) Temperaturverlauf Zoom

Abbildung 46: Druck- und Temperaturverläufe bei reaktionskinetischer Berechnung mit dem 4-Zonen-Modell; ε=11,0

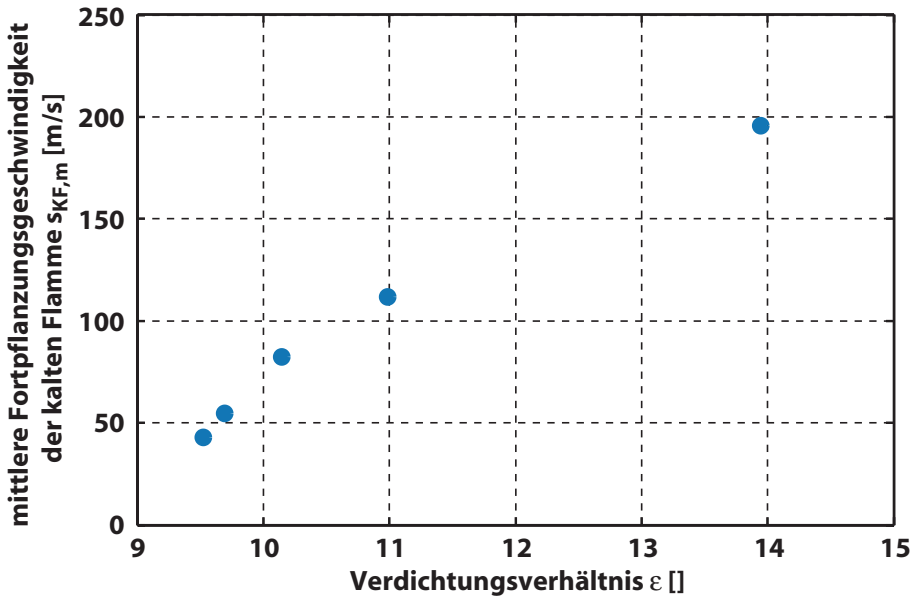


Abbildung 47: Abhängigkeit zwischen der mittleren Fortpflanzungsgeschwindigkeit der kalten Flamme $s_{KF,m}$ und dem Verdichtungsverhältnis ε bei reaktionskinetischer Berechnung mit dem 4-Zonen-Modell

Die berechnete Geschwindigkeit wird einzig durch die sequentiellen Selbstzündungen von Reaktionszonen unterschiedlicher Temperaturen bestimmt. Die experimentell ermittelten Ausbreitungsgeschwindigkeiten beinhalten darüber hinaus noch einen weiteren Effekt: Durch die Ausdehnung der heißen Gase werden das unverbrannte Gasgemisch und die Reaktionsfront in Ausbreitungsrichtung verschoben. Die Nichtbeachtung dieses Effektes bei der reaktionskinetischen Berechnung führt somit tendenziell zu niedrigeren Werten für die Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu den experimentell ermittelten Werten.

Die Ausführungen in Kapitel 2.2 zeigen, dass mithilfe der spektralen Analyse der Chemilumineszenz die einzelnen Phasen der Niedertemperaturkinetik zu bestimmen sind. Hierfür wurden die drei nahe zueinander positionierten optischen Sonden PM1, PM2 und PM3 (Abbildung 44) in Kombination mit den folgenden drei spektralen Filtern verwendet:

- schmalbandiger Interferenzfilter mit Transmission im OH-Band; Mittenwellenlänge $\lambda_m = 305,9\ nm$;

Halbwertsbreite $\lambda_{Hwb} = 8,7\ nm$

- schmalbandiger Interferenzfilter mit Transmission im CH-Band; Mittenwellenlänge $\lambda_m = 431,4\ nm$; Halbwertsbreite $\lambda_{Hwb} = 5,3\ nm$
- Langpassfilter; Transmission $\tau \approx 0$ für $\lambda < 580\ nm$

Die qualitativen Verläufe der spektralen Transmission der Filter sind in Abbildung 48 dargestellt.[19] Die spektrale Empfindlichkeit der Photomultiplier-Röhren ermöglicht die Erfassung des gesamten Bereichs der von den beiden Interferenzfiltern transmittierten Strahlung. Die vom Langpassfilter transmittierte, langwellige Strahlung ist bis zu einer Wellenlänge von $\lambda < 650\ nm$ detektierbar.

Abbildung 49 zeigt die beiden Druckverläufe der Druckaufnehmer D1 und D2 und die simultan gemessenen Intensitätsverläufe der

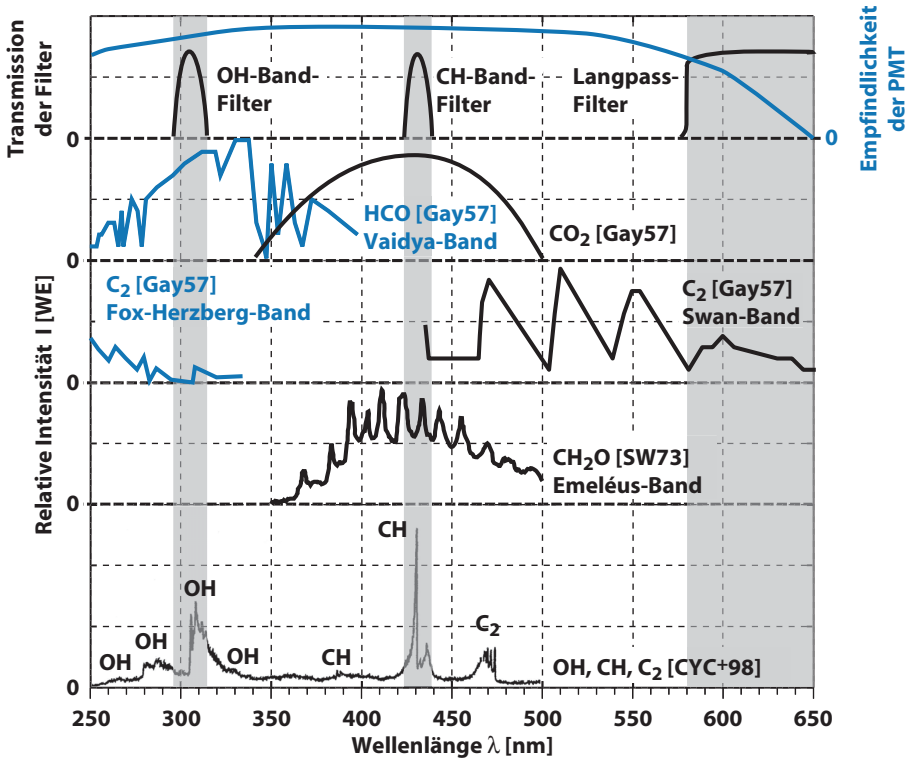


Abbildung 48: Bestimmung der einzelnen Phasen der Niedertemperaturkinetik mithilfe der spektralen Analyse der Chemilumineszenz

[19] Die Intensitäten der einzelnen Verläufe sind nicht miteinander vergleichbar.

optischen Sonden. Zum Zeitpunkt der ersten moderaten Erhöhung der Druckanstiegsrate werden Emissionen im CH-Band detektiert, während im langwelligen Bereich und im OH-Band keine Signale zu erkennen sind. Die in Abbildung 50 und Abbildung 51 dargestellten Speziesverläufe der reaktionskinetischen Berechnung zeigen, dass Kohlenwasserstoff CH, Kohlendioxid CO_2, das Hydroxyl-Radikal OH und das Formyl-Radikal HCO in etwa gleichzeitig zu einem späten Zeitpunkt der Verbrennung gebildet werden.[20] Mit der Bildung dieser Spezies sind somit Lichtemissionen im CH-Band wie auch im OH-Band verbunden. Die in Abbildung 49 fehlenden Signale im OH-Band weisen daraufhin, dass zu diesem Zeitpunkt die Lichtemissionen im CH-Band nicht von einer dieser Spezies stammen können. Es wird in dieser Phase der Verbrennung hauptsächlich Formaldehyd CH_2O^* detektiert, was somit eindeutig zeigt, dass es sich hier um die kalte

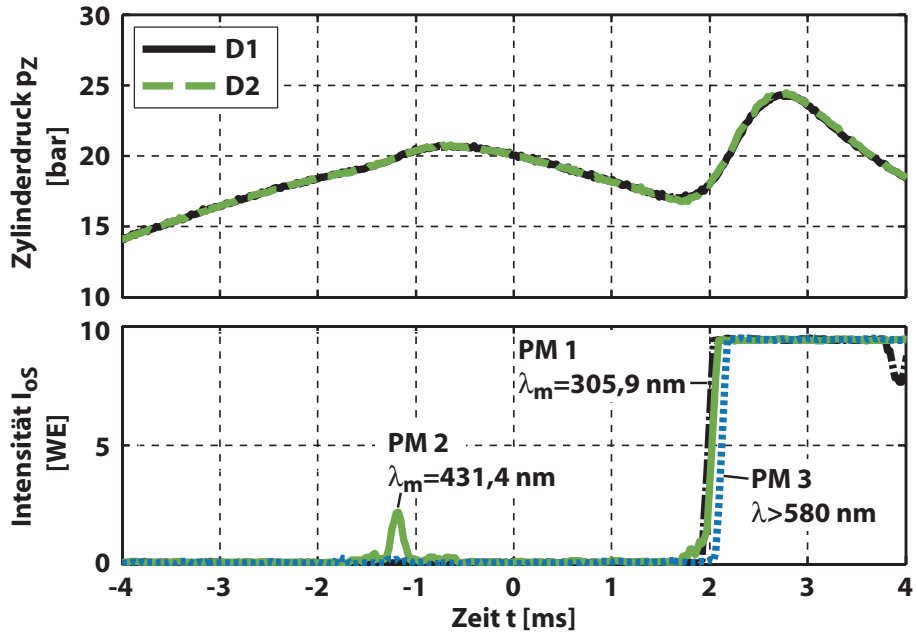
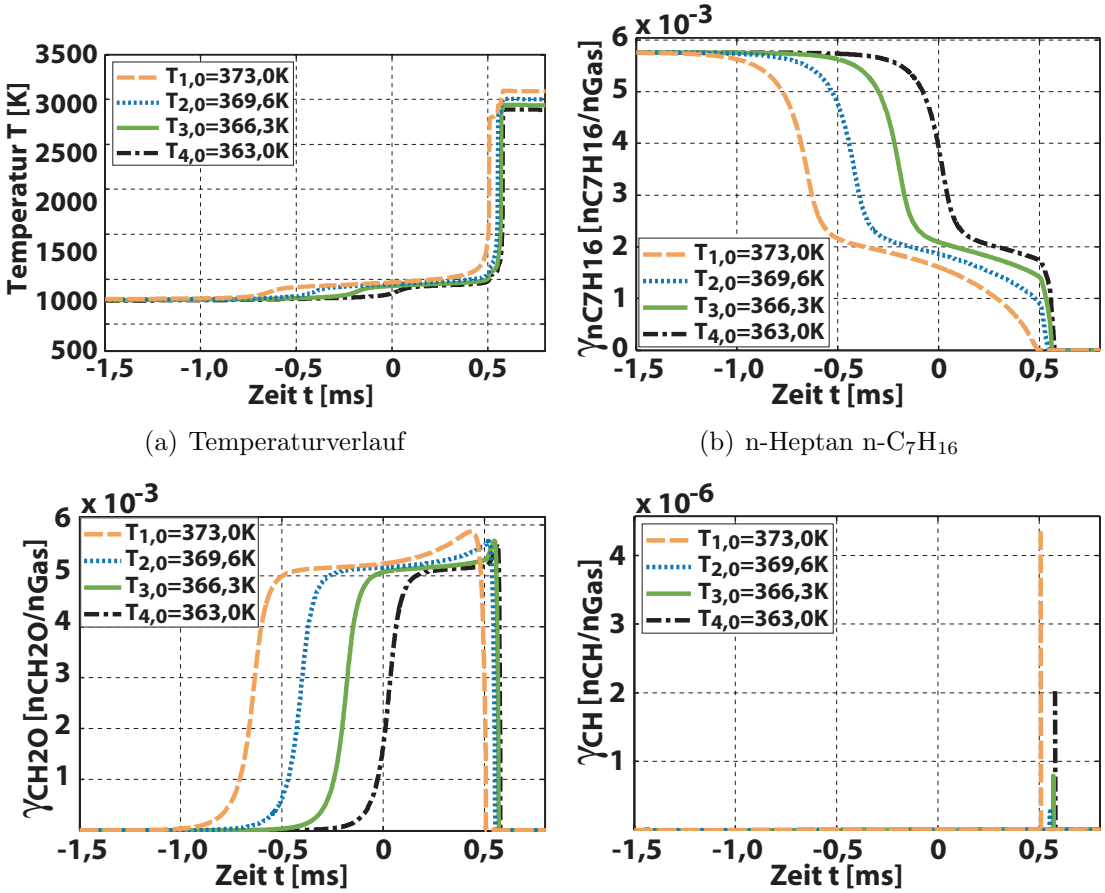


Abbildung 49: Verlauf der Lichtemission im CH-Band, OH-Band und im langwelligen Bereich für die spektrale Analyse der Verbrennung

[20] An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass sich die im Reaktionsmechanismus verwendeten Spezies nicht im angeregten Zustand (CH^*, CO_2^*, OH^*, HCO^*, CH_2O^* usw.), sondern im Grundzustand befinden. Da jedoch bei vielen Reaktionen der angeregte Zustand unter Abgabe der elektromagnetischen Strahlung in den Grundzustand übergeht, wie dies beispielsweise in Gleichung 27 der Fall ist, kann davon ausgegangen werden, dass sowohl die nichtangeregte wie auch die angeregte Spezies nahezu gleichzeitig vorhanden sind.

Flamme der Niedertemperaturkinetik handelt.

In den Abbildungen 52(a) und 52(c) sind die Druckverläufe und die entsprechenden Brennstoffumsätze, bezogen auf die chemisch gebundene Energie beim Referenzdruck $p_{Ref} = 1\ atm$ und der Referenztemperatur $T_{Ref} = 298\ K$, bei unterschiedlichen Verdichtungsverhältnissen gezeigt. Laut den reaktionskinetischen Berechnungen wird während der kalten Flamme $\eta_{U,KF} = 8\ ..\ 10\ \%$ der chemisch gebundenen Energie freigesetzt. Bei der Berechnung mit dem höchsten dargestellten Kompressionsverhältnis $\varepsilon = 13,9$ ergibt sich mit einem Brennstoffumsatz von $\eta_{U,KF} = 8\ \%$ die niedrigste Umsatzrate in diesem Vergleich. Durch die hohe Verdichtung und die dadurch beding-



(a) Temperaturverlauf

(b) n-Heptan n-C_7H_{16}

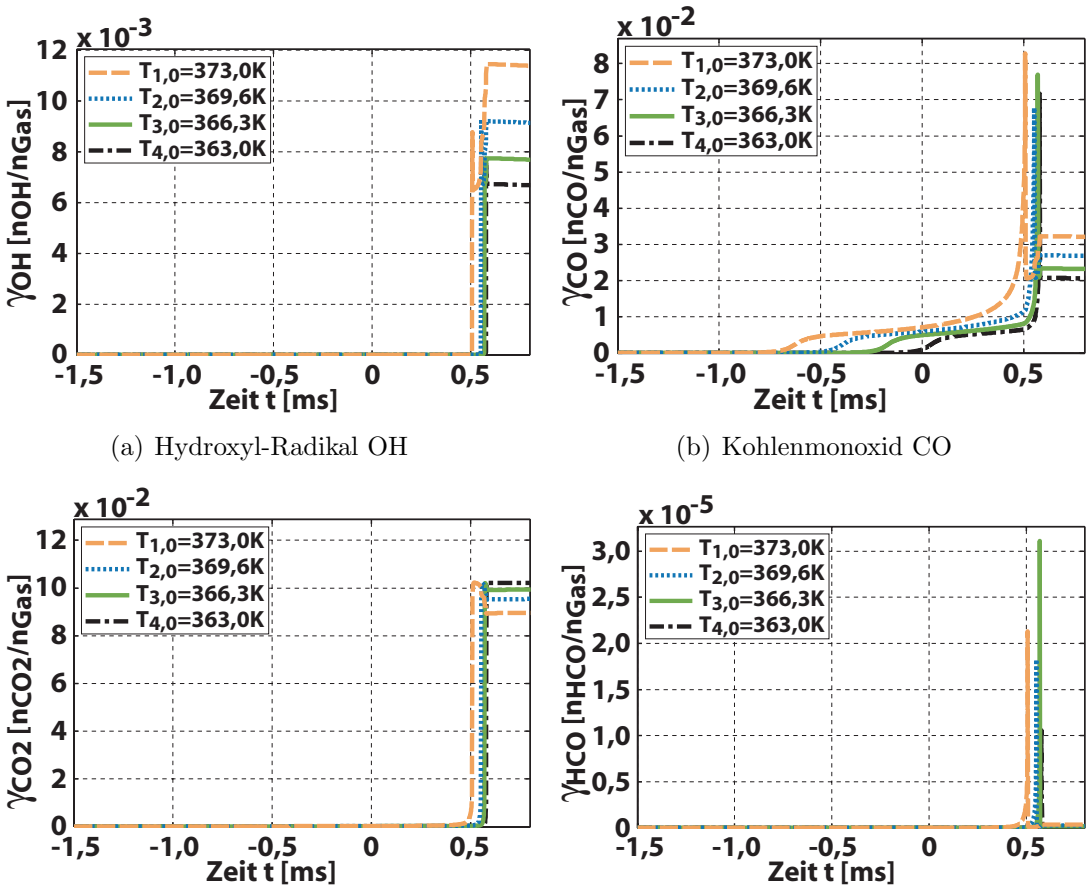
(c) Formaldehyd CH_2O

(d) Kohlenwasserstoff CH

Abbildung 50: Temperatur- und Konzentrationsverläufe ausgewählter Spezies bei reaktionskinetischer Berechnung mit dem 4-Zonen-Modell; ε=11,0

ten hohen Temperaturen ist die Zeitspanne zwischen dem Beginn der Niedertemperaturkinetik und dem Einsetzen der Hochtemperaturkinetik, der Hauptwärmefreisetzung, am kürzesten.

Die Brennverlaufsanalysen der Experimente weisen mit durchschnittlich $\eta_{U,KF} = 5$ % durchgängig niedrigere Umsatzraten als die Berechnungen auf, was auf unvollständig ablaufende Verbrennungen hindeutet. Letztendlich können diese Verläufe jedoch nur für qualitative Aussagen Verwendung finden, da einige für die Brennverlaufsanalyse notwendigen Größen, wie zum Beispiel die an die Wand übertragene Wärme, sich nur annähernd bestimmen lassen.



(a) Hydroxyl-Radikal OH

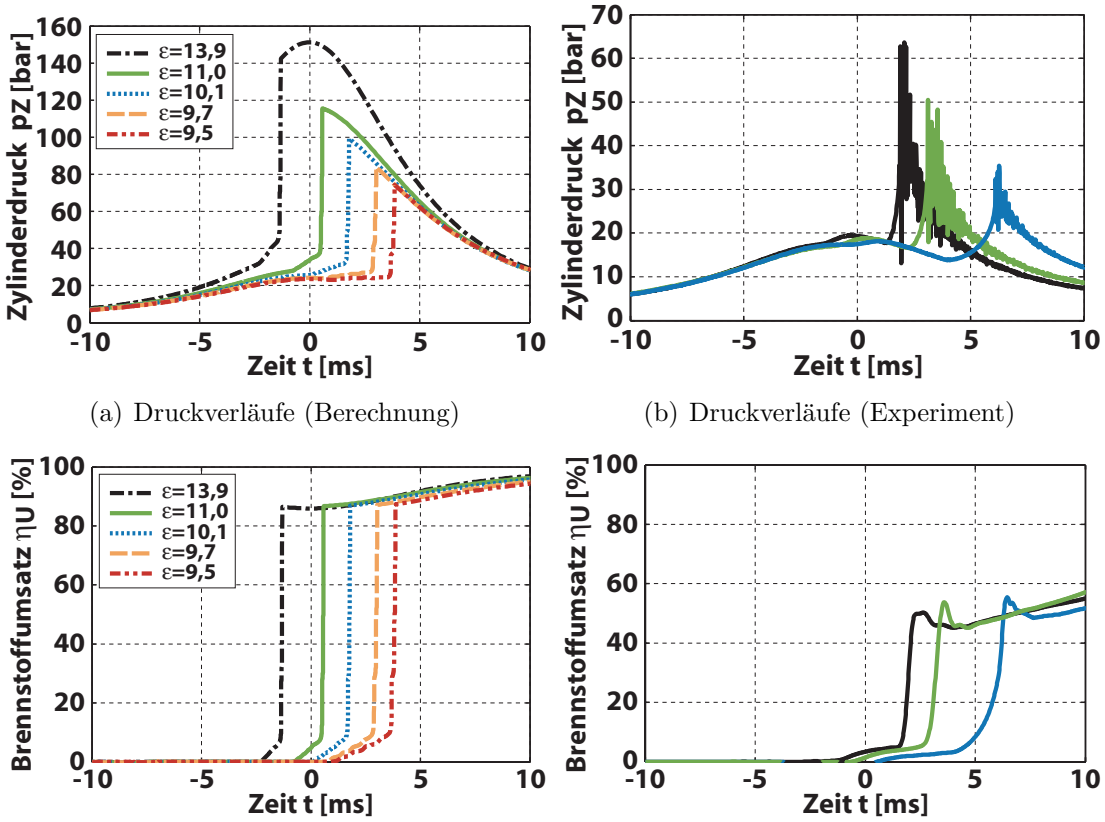
(b) Kohlenmonoxid CO

(c) Kohlendioxid CO_2

(d) Formyl-Radikal HCO

Abbildung 51: Konzentrationsverläufe ausgewählter Spezies bei reaktionskinetischer Berechnung mit dem 4-Zonen-Modell; ε=11,0

Für eine Visualisierung der Reaktionsfront kam zusätzlich die intensivierte CCD-Einzelbildkamera LaVision Flamestar zum Einsatz. In Abbildung 53 ist eine aus zehn Aufnahmen und somit aus zehn unterschiedlichen Versuchen bestehende Sequenz zusammengestellt. Die Verdichtungsverhältnisse bewegen sich hierbei zwischen ε=15,5 und ε=16,1. Anhand der überlagert dargestellten Druckverläufe ist ersichtlich, dass die Versuche ähnlich abliefen. Die Einzelbild-Aufnahmen wurden zeitlich versetzt zueinander ausgelöst. Der entsprechende Bereich ist im Diagramm mit den Druckverläufen grau hinterlegt. Mithilfe der Aufnahmen können die Aussagen bestätigt werden, die bereits mittels der optischen Sonden gewonnen wurden: Die kalte Flamme zeigt sich als eine klar abgegrenzte Phase, deren Intensität nach einer kurzen Reaktionszeit abfällt und nicht unmittelbar in die Hauptwärmefreisetzung übergeht. Darüber hinaus ist



(a) Druckverläufe (Berechnung)

(b) Druckverläufe (Experiment)

(c) Brennstoffumsatz (Berechnung)

(d) Brennstoffumsatz (Experiment)

Abbildung 52: Ermittlung des Brennstoffumsatzes in den reaktionskinetischen Berechnungen und den durchgeführten Versuchen

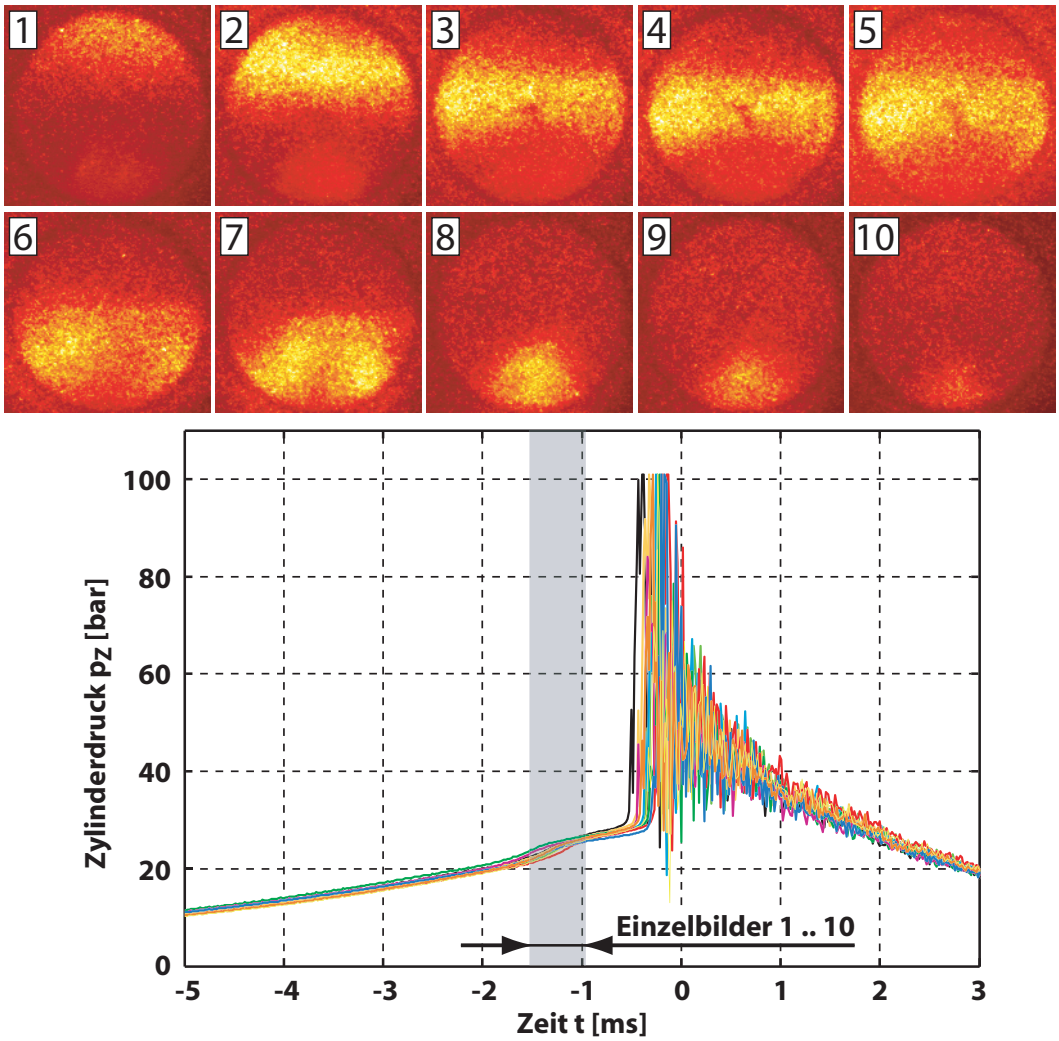


Abbildung 53: Sequenz aus Aufnahmen der kalten Flamme mit restlichtverstärkter Einzelbildkamera und dazugehörige Druckverläufe

der horizontale Verlauf der Reaktionsfront über den gesamten optisch zugänglichen Bereich ersichtlich.

6.2.2.2 Hauptwärmefreisetzung

Abbildung 54 zeigt die Aufnahmen der Hochgeschwindigkeitskamera, die mit dem Druckverlauf in Abbildung 49 korrespondieren. Die im sichtbaren Bereich detektierten Lichtemissionen beginnen im oberen und somit heißesten Teil des Zylinders und verlaufen entlang des Temperaturgradienten in den kältesten Bereich. Die Hauptwärme-

freisetzung führt zu einer Kompression der Gase, die sich unterhalb der scheinbaren Reaktionsfront befinden. Je nach Betriebspunkt erfolgt dieser Vorgang unterschiedlich schnell und unterschiedlich stark. In diesem Beispiel verläuft die Hauptwärmefreisetzung vergleichsweise langsam. Die Druckverläufe der Druckaufnehmer D1 im oberen und D2 im unteren Bereich des Brennraums zeigen keine Druckunterschiede innerhalb des Brennraums. Nachdem die Hauptwärmefreisetzung im gesamten Zylinder eingesetzt hat, reagiert das Gemisch in diesem Fall und bei allen nichtklopfenden Verbrennungen bis zum Ende der Verbrennung nahezu homogen aus.

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Reaktionsfront wird entscheidend über das Verdichtungsverhältnis beeinflusst. Die Zusammenstellung in Abbildung 55 wurde mittels einer Versuchsreihe mit einer Variation des Verdichtungsverhältnisses bei ansonsten konstant gehaltenen Randbedingungen ermittelt. Es zeigt sich ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen der über den gesamten Verlauf gemittelten Fortpflanzungsgeschwindigkeit und dem Verdichtungsverhältnis.

In Abbildung 56 ist die Klopfintensität der Verbrennung, ausgedrückt über den in Kapitel 3.1 eingeführten Klopfindex KI, als Funktion der über den gesamten Verlauf gemittelten Fortpflanzungsge-

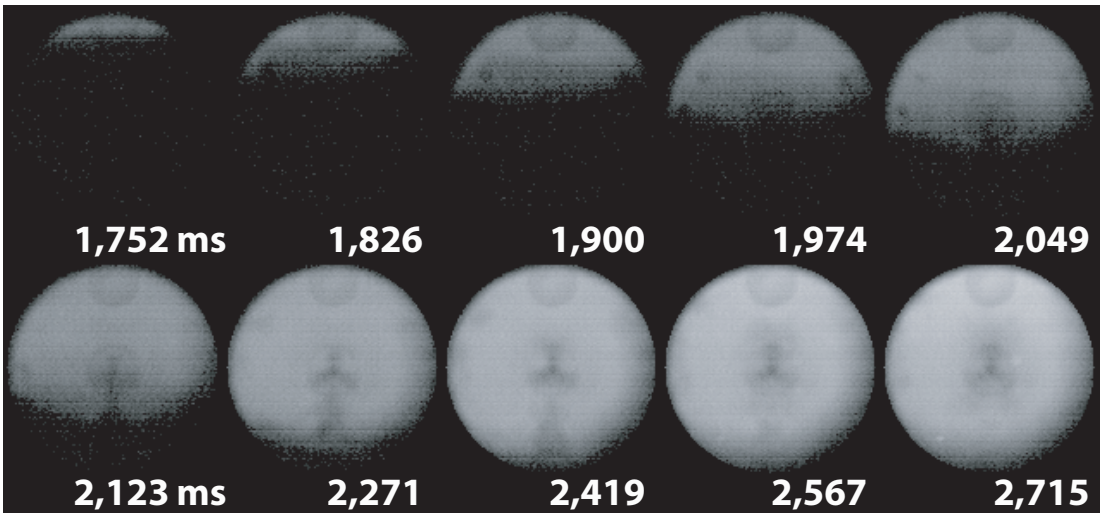


Abbildung 54: Kompressionszündung ohne Druckschwingungen; Aufnahmerate $f = 13.500\ BpS$

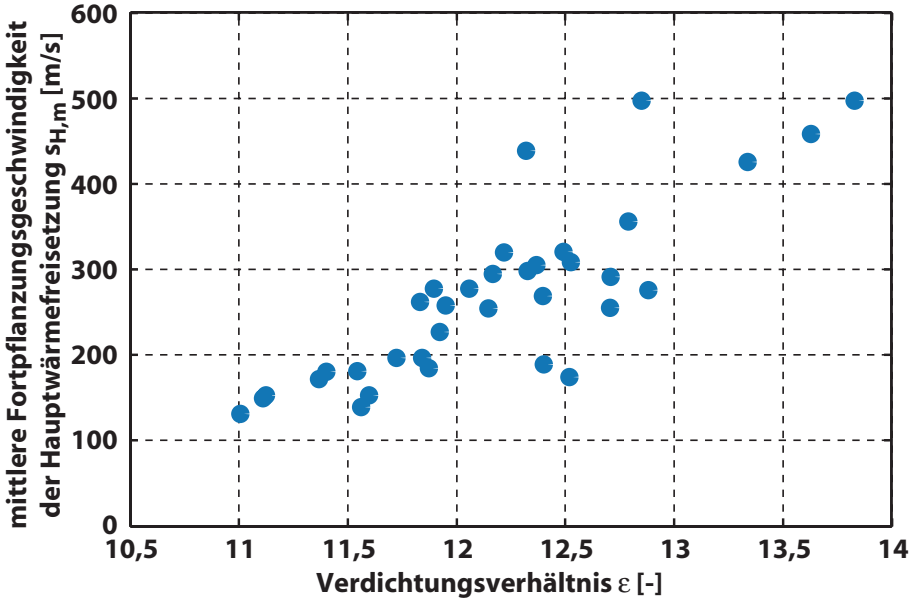


Abbildung 55: Abhängigkeit zwischen der mittleren Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Hauptwärmefreisetzung $s_{H,m}$ und dem Verdichtungsverhältnis ε

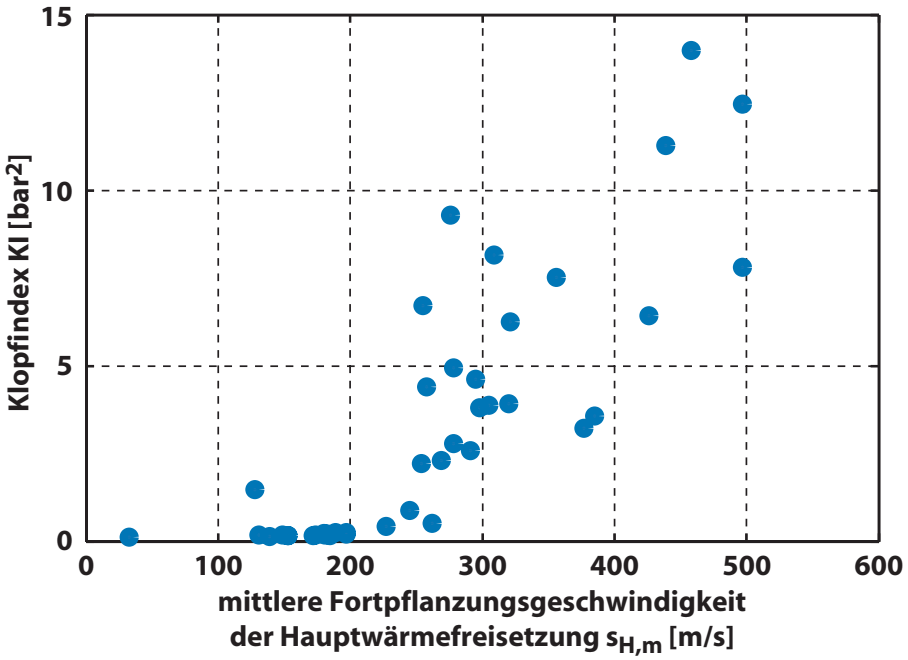


Abbildung 56: Abhängigkeit zwischen dem Klopfindex KI und der mittleren Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Hauptwärmefreisetzung $s_{H,m}$

schwindigkeiten und somit indirekt als Funktion des Verdichtungsverhältnisses aufgetragen. Es zeigt sich hier ein klarer Zusammenhang zwischen den beiden Größen. Unterhalb einer Geschwindigkeit von $s_{H,m}$=200 m/s treten bis auf eine Ausnahme keine Druckschwingungen auf. Oberhalb dieser Geschwindigkeit ist Klopfen nicht zu vermeiden. Je schneller sich die Hauptwärmefreisetzung ausbreitet und das darunter liegende Gasgemisch komprimiert wird, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit von Druckschwingungen hoher Intensität. Die maximal detektierte mittlere Geschwindigkeit beträgt $s_{H,m} = 500\ m/s$. Durch Reduzierung des Verdichtungsverhältnisses lässt sich somit eine Reduzierung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Hauptwärmefreisetzung und damit auch der Klopfneigung erreichen.

Im Folgenden wird die lokale Entwicklung der Flammenausbreitung näher betrachtet. Dazu ist die lokale Geschwindigkeit der von oben nach unten verlaufenden Flammenfront (in negativer Richtung der y-Koordinate) für eine Auswahl der in Abbildung 55 und 56 eingetragenen Versuche aufgeführt (Abbildung 57). Die Geschwindigkeiten wurden im Randbereich mithilfe der optischen Lichtleitmesstechnik

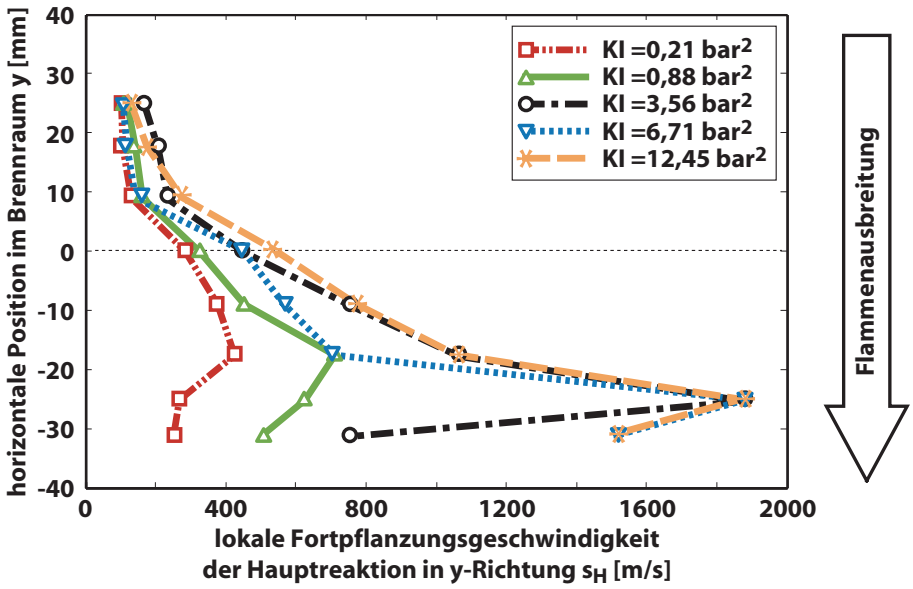


Abbildung 57: Abhängigkeit zwischen dem Klopfindex KI und der lokalen Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Hauptwärmefreisetzung s_H

ermittelt (vgl. Kapitel 6.2.1). Unabhängig von der Klopfintensität ist zunächst eine Beschleunigung der Reaktionsfront zu erkennen, bevor diese im unteren Teil des Zylinders verzögert wird. Die Fluidbewegung wird aufgrund der Druckerhöhung im unteren Randbereich, bedingt durch die Ausdehnung der bereits reagierenden Gase, abgebremst. Die Abtastrate der optischen Messtechnik ist nicht ausreichend schnell, um die Geschwindigkeit der Reaktionsfront genau zu quantifizieren. Sie besitzt jedoch eine ausreichende Dynamik für die Feststellung, dass die Geschwindigkeiten, die im unteren Viertel mit bis zu $s_H = 1800\ m/s$ detektiert werden, oberhalb der Schallgeschwindigkeit liegen. Es werden somit Geschwindigkeiten erreicht, die einen Übergang von der sequentiellen Selbstzündung in eine Detonation, gemäß der in Kapitel 2.3.5 erwähnten Darstellung von Zeldovich et al., ermöglichen.

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Hauptwärmefreisetzung ist erneut zu schnell, als dass es sich um eine laminare oder turbulente Flammenfront handeln könnte. Wie bereits bei der kalten Flamme bestätigen auch hier die reaktionskinetischen Berechnungen, dass durch sequentielle Selbstzündvorgänge Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht werden, die den experimentell ermittelten Werten entsprechen.

In gleicher Weise wie in Kapitel 6.2.2.1 sind die Temperaturverläufe der vier Reaktoren aus der reaktionskinetischen Berechnung für ein Verdichtungsverhältnis von $\varepsilon = 11,0$ in Abbildung 58 aufgezeigt. Der Beginn der Hauptwärmefreisetzung wird über den hier nicht dargestellten Druckverlauf bestimmt. Eine merkbare Erhöhung der Druckanstiegsrate ist zum Zeitpunkt $t_{H,1} = 0,43\ ms$ zu erkennen. Die Hauptwärmefreisetzung des kältesten Reaktors 4 beginnt zum Zeitpunkt $t_{H,4} = 0,58\ ms$, woraus sich eine zeitliche Differenz von $\Delta t_H = 0,15\ ms$ und eine mittlere Reaktionsgeschwindigkeit von $s_{H,m} = 522\ m/s$ ergeben. Darüber hinaus zeigt sich anhand der Temperaturverläufe eine Beschleunigung der zeitlichen Abfolge der sequentiellen Selbstzündungen. Setzt innerhalb eines Reaktors die Hauptwärmefreisetzung ein, so werden wegen des Druckausgleichs die

anderen Reaktoren zusätzlich komprimiert. Die durch Volumenänderungsarbeit zugeführte Energie erhöht den Druck und die Temperatur des Systems und verringert die Zündverzugszeit τ_c bis zum Beginn der Hauptwärmefreisetzung.

Zusätzlich zu den in Abbildung 47 bereits dargestellten Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der kalten Flamme sind in Abbildung 59 die entsprechenden Ausbreitungsgeschwindigkeiten der Hauptwärmefreisetzung als Funktion des Verdichtungsverhältnisses eingetragen. Der Vergleich mit den experimentell ermittelten Fortpflanzungsgeschwindigkeiten in Abbildung 55 lässt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentell ermittelten Werten erkennen. Darüber hinaus bestätigt sich eindeutig, dass eine Erhöhung des Verdichtungsverhältnisses zu einer schnelleren Ausbreitung der Reaktionsfront führt.

König et al. [KS90] stellten Abhängigkeiten zwischen der Klopfintensität, dem Beginn der klopfenden Verbrennung und der Temperatur im Bereich des Endgases fest: Die Druckschwingungen waren bei ihren Versuchen an einem 1-Zylinder-Motor umso stärker, je früher die-

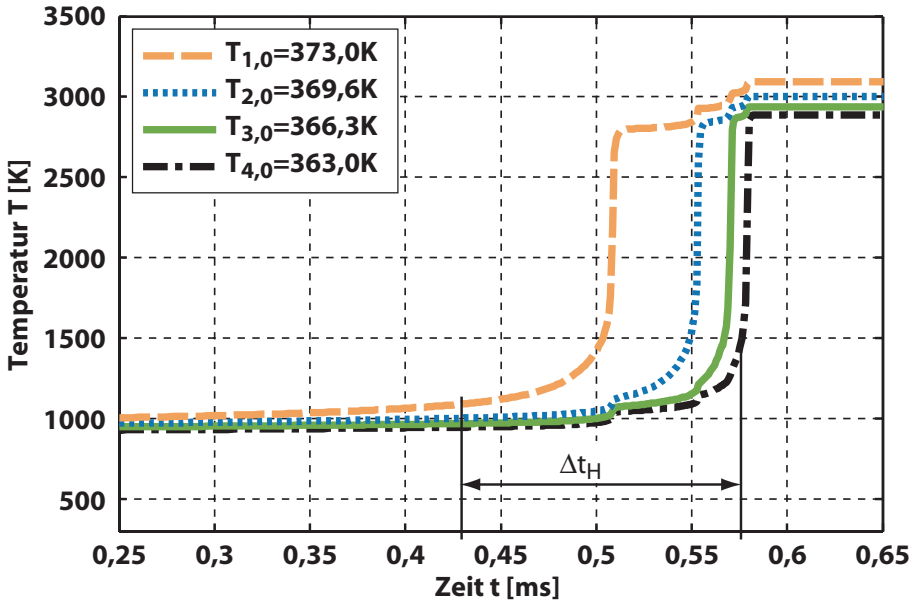


Abbildung 58: Temperaturverlauf während der Hauptwärmefreisetzung bei reaktionskinetischer Berechnung mit dem 4-Zonen-Modell

se begannen und je höher die Temperatur zu diesem Zeitpunkt lag. Diese Zusammenhänge sind für diese Versuchsreihe in Abbildung 60 zu erkennen. Darin sind die experimentell ermittelten Klopfindizes der in den Abbildungen 55, 56 und 57 verwendeten Versuche über den Anfangszeitpunkt[21] der kalten Flamme, über den Anfangszeitpunkt der Druckschwingungen bzw. bei nichtklopfenden Verbrennungen über den Anfangszeitpunkt der Hauptwärmefreisetzung und über der Zündverzugszeit eingetragen. Versuche mit einem hohen Klopfindex KI zeigen tendenziell einen früheren Beginn der Druckschwingungen. Dieser Trend ist ebenso für den Beginn der kalten Flamme gegeben, jedoch ist die Ausprägung etwas geringer. Die Zusammenstellung der chemischen Zündverzugszeit τ_c lässt erkennen, dass Verbrennungen mit kürzeren Zündverzugszeiten tendenziell mit höheren Klopfintensitäten verbunden sind. Da die Zündverzugszeit entscheidend von der Temperatur bestimmt wird, kann eine abnehmende Zündverzugszeit mit einer ansteigenden Temperatur korreliert werden. Auch in diesem Punkt können somit die Aussagen von König

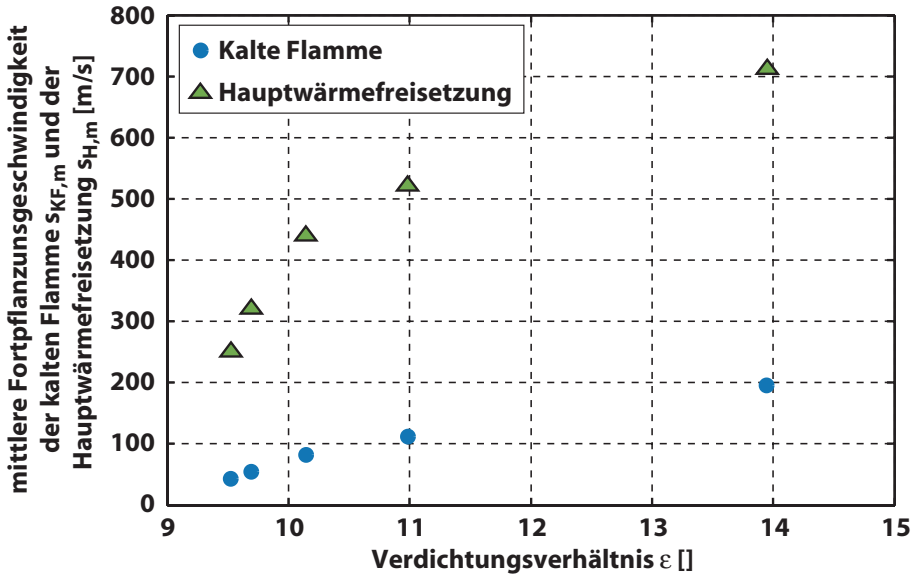


Abbildung 59: Abhängigkeit zwischen der mittleren Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Hauptwärmefreisetzung $s_{H,m}$ und dem Verdichtungsverhältnis ε bei reaktionskinetischer Berechnung mit dem 4-Zonen-Modell

[21] bezogen auf den oberen Totpunkt

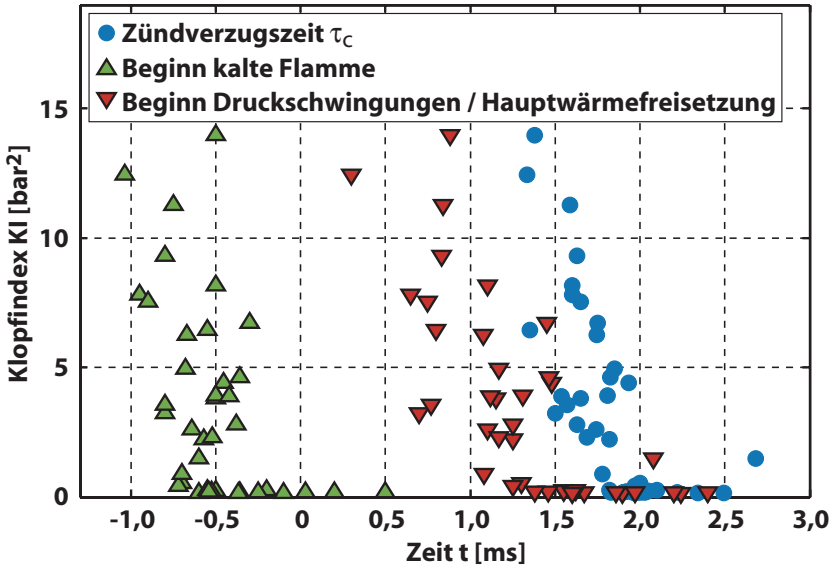


Abbildung 60: Abhängigkeit zwischen dem Klopfindex KI und dem Beginn der kalten Flamme, dem Beginn der Druckschwingungen bzw. der Hauptwärmefreisetzung bei nichtklopfenden Verbrennungen und der Zündverzugszeit τ_c

et al. bestätigt werden. Die Autoren schließen aus ihren Beobachtungen, dass die Klopfintensität entscheidend von der Temperatur des Endgases bei Beginn der Selbstzündung beeinflusst wird. Die hier dargestellten Versuche bestätigen, dass das globale Temperaturniveau des Endgases eine wichtige Rolle einnimmt. Entscheidender Faktor bei der Entstehung der klopfenden Verbrennung ist jedoch die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Hauptwärmefreisetzung, die neben der globalen Temperatur auch von der örtlichen Temperaturverteilung bzw. den vorliegenden Temperaturgradienten entscheidend bestimmt wird.

6.2.2.3 Beginn der Druckschwingungen

Sowohl die Phase der kalten Flamme als auch die der Hauptwärmefreisetzung zeigen eine Reaktionsfront, die sich über die gesamte Breite des Brennraums fortpflanzt. Aufgrund dieses geordneten Verlaufs ergibt sich die Möglichkeit, den Bildbereich der Hochgeschwindigkeitskamera ohne den Verlust wichtiger Informationen zu reduzieren. Während die bislang verwendete Auflösung von 256*256 Pi-

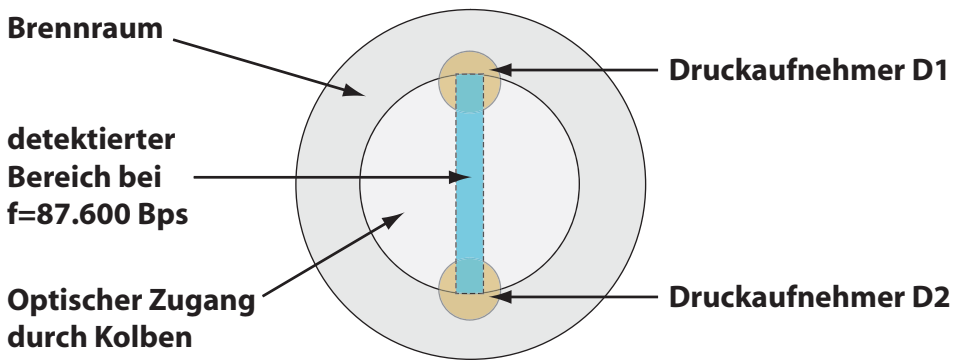


Abbildung 61: Von der Hochgeschwindigkeitskamera detektierter Bereich des Brennraums bei einer Aufnahmerate von $f = 87.600\ BpS$

xel die Aufnahmerate auf $f = 15.000\ BpS$ beschränkt, ist mit einer Verkleinerung der Auflösung auf 256*32 Pixel eine Aufnahmerate von $f = 87.600\ BpS$ möglich. Der ausgewählte Bereich ist in Abbildung 61 dargestellt. Die Hochgeschwindigkeitskamera zeichnet die Vorgänge innerhalb eines schmalen, senkrecht orientierten Ausschnitts des Brennraums auf.

Eine entsprechende Sequenz einer stark klopfenden Verbrennung zeigt Abbildung 62 inklusive der Druckverläufe im oberen (D1) und unteren Bereich (D2) des Brennraums. Die Aufnahmen wurden mithilfe der intensivierten Kamera Photron ultima APX I^2 in Kombination mit einem schmalbandigen Interferenzfilter mit einer Mittenwellenlänge im CH-Band ($\lambda_m = 431,4\ nm$) aufgezeichnet. Anhand dieses Versuchs soll der Übergang von der Hauptwärmefreisetzung zum Beginn der Druckschwingungen analysiert werden.

Zum Zeitpunkt $t_{D1} = 1,97\ ms$ ist ein Druckanstieg im oberen Bereich der Brennkammer zu erkennen, der mit dem Beginn der Hauptwärmefreisetzung korreliert. Eine Druckwelle breitet sich nach unten aus, die zum Zeitpunkt $t_{D2} = 2,06\ ms$ im unteren Bereich detektiert wird. Diese Zeitspanne entspricht mit guter Übereinstimmung der Laufzeit einer Schallwelle zwischen den beiden Druckaufnehmern bei der vorliegenden Temperatur von annähernd $T_Z = 800\ K$. Der Verlauf der Hauptwärmefreisetzung ist bis zum Zeitpunkt $t = 2,295\ ms$ zu erkennen. Die Fortpflanzungsgeschwin-

digkeit ist in diesem Beispiel deutlich schneller als bei dem in den Abbildungen 54 und 49 beschriebenen Versuch ohne Druckschwingungen und erreicht eine Größenordnung, die im Bereich der Schallgeschwindigkeit liegt. Durch die Kompression der Gase, die sich unterhalb der Hauptwärmefreisetzung befinden, entsteht ein höheres

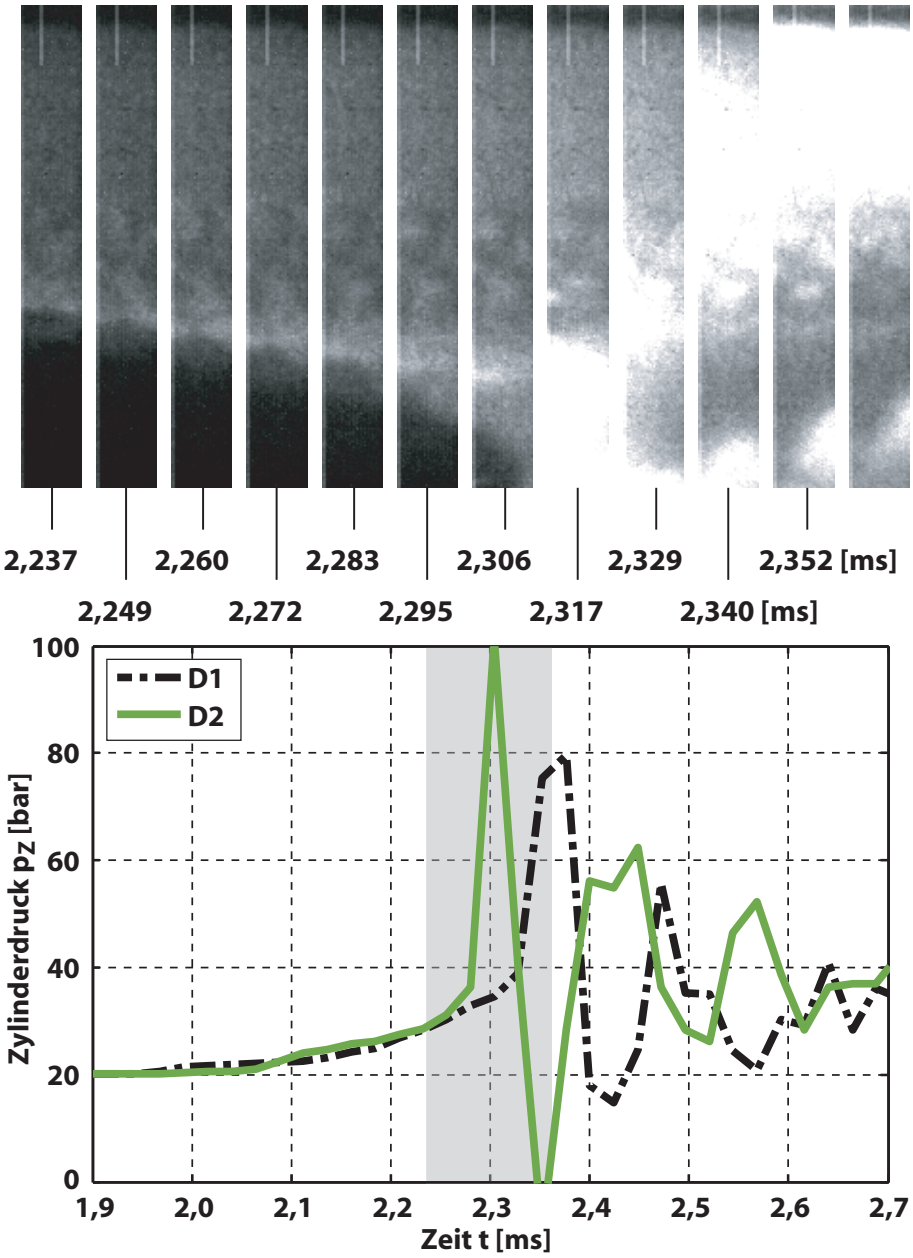


Abbildung 62: Druckverläufe und Aufnahmen der Hochgeschwindigkeitskamera mit einer Frequenz von $f = 87.600\ BpS$ während der Hauptwärmefreisetzung und dem Beginn der Druckschwingungen

Druckniveau im unteren Teil des Zylinders. In diesem Bereich zeigen die Aufnahmen der Hochgeschwindigkeitskamera zum Zeitpunkt $t = 2,306\ ms$ die ersten Lichtemissionen. Verbunden ist damit ein sprunghafter Druckanstieg mit einem Druckunterschied von mehr als $\Delta p = 60\ bar$ zwischen den Druckaufnehmern D1 und D2. Während die Hauptwärmefreisetzung bei den nichtklopfenden Verbrennungen nahezu homogen und ohne Druckschwingungen bis zum Ende der Verbrennung ausreagiert, ist im Fall einer klopfenden Verbrennung ein abrupter Übergang zu erkennen: Eine sehr hell leuchtende Flamme, die charakteristisch für klopfende Verbrennungen ist, breitet sich mit Überschallgeschwindigkeit von bis zu $s = 1400\ m/s$ aus.

Bemerkenswert ist dabei, dass die dritte Phase ihren Ausgangspunkt im ursprünglich kältesten Bereich hat und entgegengesetzt zur bisherigen Ausbreitungsrichtung der kalten Flamme und der Hauptwärmefreisetzung verläuft. Der nachfolgende Druckverlauf mit den starken, für das Klopfen charakteristischen Druckschwingungen korreliert eindeutig mit dieser Front. Die gegenläufigen Druckschwingungen verdeutlichen die horizontal durch die Brennkammer laufende Druckwelle. Abbildung 63 zeigt ein für die klopfende Verbrennung charakteristisches Leistungsdichtespektrum mit hohen Werten im Bereich von $f = 6,6\ ..\ 8\ kHz$ und einem Maximum bei $f_{max} = 7\ kHz$. Dieser Frequenzbereich stimmt sehr gut mit der 1. akustischen Eigenmode der Brennkammer bei den mittels einer Brennverlaufsanalyse berechneten Gastemperaturen während der Druckschwingungen überein (siehe Tabelle 7).

Gastemperatur $T\ [K]$	**1. Eigenmode** $f\ [kHz]$
1600	6,68
1800	7,07
2000	7,44

Tabelle 7: 1. Eigenmode der Brennkammer in Abhängigkeit der Gastemperatur

Die von unten nach oben verlaufende Front wirft die Frage auf, ob es sich bei der Interaktion zwischen der Druckwelle und der Wärmefreisetzung in dieser dritten Phase um einen detonativen Vorgang

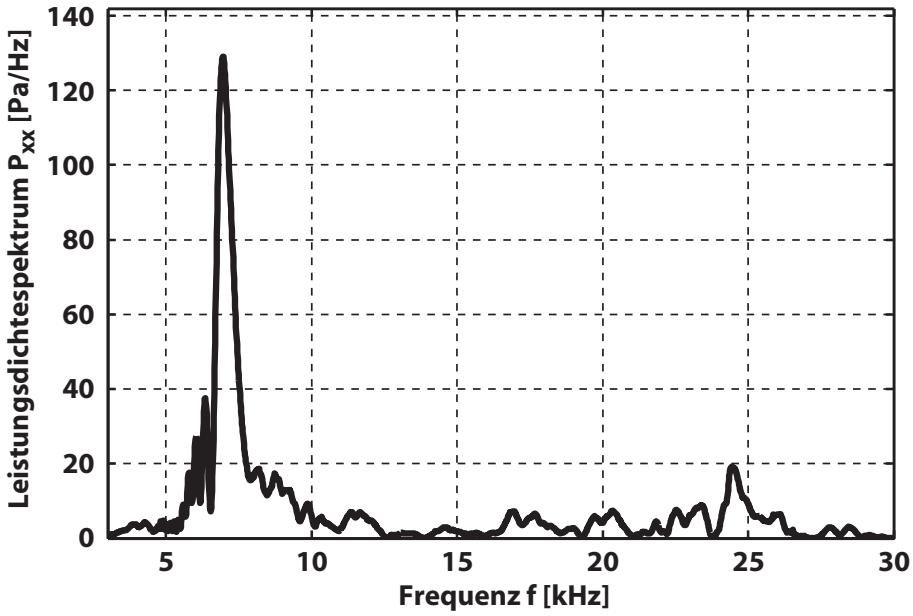
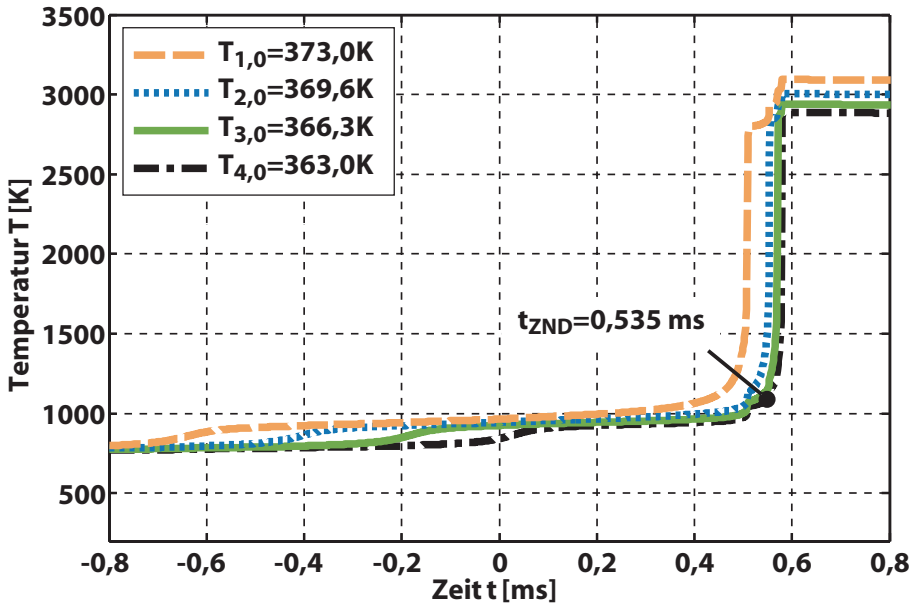


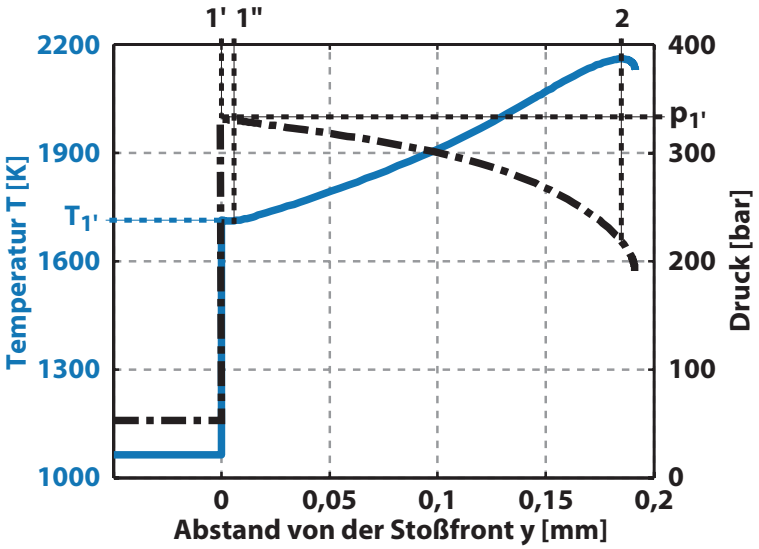
Abbildung 63: Charakteristisches Leistungsdichtespektrum klopfender Verbrennungen

handelt. Für eine zweifelsfreie Klärung dieses Punktes müssten die Verläufe der Druckwelle und der Flammenfront mit einer hohen zeitlichen Aufnahmerate bestimmt und zu einander korreliert werden, jedoch war die eingesetzte Druckindizierung aufgrund der zu geringen zeitlichen wie auch räumlichen Auflösung dafür nicht ausreichend. Es besteht jedoch die Möglichkeit, mithilfe des in Kapitel 5.2 beschriebenen Programms *ZND* zu klären, ob für die gegebenen Zustände ein detonativer Vorgang stattfinden kann und welche Zustände sich innerhalb und nach einer Detonationsfront einstellen würden. Die verwendeten Startbedingungen stützen sich auf die Ergebnisse der Simulation mit dem 4-Zonen-Modell. Für die Berechnung mit dem *ZND*-Modell wurde ein Gasgemisch vorgegeben, das im kältesten Reaktor R4 zum Zeitpunkt $t = 0,535\ ms$, der in Abbildung 64(a) markiert ist, kurz vor Beginn der Hauptwärmefreisetzung vorliegt. Eine notwendige Eingabegröße stellt neben der Temperatur, dem Druck und der Gemischzusammensetzung die Ausbreitungsgeschwindigkeit einer *Chapman-Jouguet*-Detonation dar. Es wurde hierfür die experimentell ermittelte Ausbreitungsgeschwindigkeit $s = 1400\ m/s$ verwendet.

Die mittels *ZND* berechneten Temperatur- und Druckverläufe sind in Abbildung 64(b) als Funktion des Abstandes zur Druckwelle dargestellt. Dicht hinter der Druckwelle (Zustand 1') setzt die Erhöhung der Temperatur ein. Die berechnete Induktions- und Reaktionszone (Zustand 1' → Zustand 2) ist als Folge der hohen Temperatur und



(a) Temperaturverlauf bei reaktionskinetischer Berechnung mit dem 4-Zonen-Modell



(b) Verlauf der Zustände bei ZND Detonation

Abbildung 64: Reaktionskinetische Berechnung der Zustandsgrößen während einer ZND-Detonation

der Gemischzusammensetzung mit einer Vielzahl an Radikalen sehr kurz. Der gesamte Abstand zwischen der Druckwelle und dem Endzustand 2 beträgt lediglich $\Delta y = 0,185\ mm$.

Analog zur soeben beschriebenen Vorgehensweise wurden weitere Berechnungen mit Gemischzusammensetzungen durchgeführt, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten während der Hauptwärmefreisetzung im Reaktor R4 vorliegen. Diese belegen eindeutig, dass das Gemisch umso detonationswilliger ist, je weiter die Reaktion fortgeschritten ist. Bei den gegebenen Bedingungen ist somit die Bildung einer Detonationsfront möglich, welche eine sehr dünne Induktions- und Reaktionszone besitzt. Ungeklärt ist in diesem Fall jedoch noch der Übergang von der sequentiellen Selbstzündung zur Detonation. Eine Auflistung der möglichen Mechanismen ist in Kapitel 2.3.5 gegeben. Die sehr hohen Geschwindigkeiten infolge der sequentiellen Selbstzündungen bis in den Bereich der Überschallgeschwindigkeit legen die Vermutung nahe, dass es sich um eine Bildung der Detonation auf Grund von Inhomogenitäten gemäß der Beschreibung von Zeldovich et al. bzw. gemäß des von Lee et al. beschriebenen SWACER-Mechanismus handelt. Demzufolge könnte die Detonation bereits während der von oben nach unten verlaufenden Reaktion entstehen. Eine weitere Möglichkeit stellt die direkte Bildung der Detonation hinter einer Stoßwelle, die infolge der sequentiellen Selbstzündungen entstanden ist, dar. Abbildung 57 zeigt eine über weite Strecken kontinuierliche Beschleunigung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit. Mit dieser Beschleunigung ist die Entstehung von Druckwellen verbunden, die sich gemäß der in Kapitel 2.3.1 beschriebenen Modellvorstellung nach Becker (siehe Abbildung 14) zu einem Verdichtungsstoß ausbilden können. Die Druckwellen bzw. der Verdichtungsstoß werden an der unteren Brennraumwand reflektiert und durch die konkave Fläche fokussiert. Es liegen somit Randbedingungen vor, die in Stoßwellenrohren für die Bildung von Detonationen ausgenützt werden. Die lokale Druckerhöhung führt zu einer Erhöhung der Reaktionsrate, die in ausgewählten Aufnahmen, wie beispielsweise in Abbildung 65 oder in Abbildung 69(c), anhand der hellen, halbkreisförmigen Linie sichtbar ist. Treffen diese Druckwellen

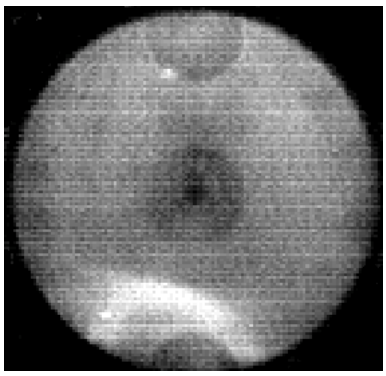


Abbildung 65: Fokussierung der Druckwellen an der unteren Brennraumwand

auf ein ausreichend reaktives Gemisch, so ist eine Energiefreisetzung möglich, die die Druckwelle antreibt. In diesem Fall würde die Detonation erst nach der Reflektion der Druckwellen an der unteren Wand entstehen und nach oben verlaufen.

Beide Mechanismen sind für die Entstehung der Detonation in der Schnellen Kompressionsmaschine denkbar. Um welchen Mechanismus es sich tatsächlich handelt, kann mithilfe der bislang präsentierten Versuche nicht bestimmt werden. Dieser Punkt wird im folgenden Kapitel 6.3 anhand einer Variation des Zündortes weiter diskutiert.

6.3 Variation des Zündortes

Die bisher dargestellten Versuche zeigten einen stabilen und absolut reproduzierbaren Reaktionsablauf, der über die Temperatur des Gemisches gesteuert wird und letztendlich die Druckschwingungen auslösen kann. Entscheidend sind dabei die lokal unterschiedlichen Zündverzugszeiten des Gemisches, die die Ausbildung der sequentiellen Selbstzündungen bedingen. In folgendem Abschnitt wird untersucht, wie der Ablauf der Reaktion und insbesondere der Beginn der Druckschwingungen beeinflusst und gegebenenfalls die Bildung der klopfenden Verbrennung verhindert werden kann.

Eine Möglichkeit zur Beeinflussung der örtlichen Zündverzugszeiten und somit der sequentiellen Selbstzündung bietet sich durch

die Fremdzündung der Primärflamme in unterschiedlichen Bereichen des Brennraums. Neben einer lokalen Wärmefreisetzung, die zu einer lokalen Temperaturerhöhung führt, entsteht in diesem Bereich ein Gemisch mit einem größeren Reaktionsfortschritt inklusive gebildeter Zwischenprodukte und Radikale. Beide Effekte bewirken eine Verkürzung der lokalen Zündverzugszeit.

In den nachfolgend dargestellten Versuchsreihen mit Fremdzündung wurden für die Zündung der Primärflamme drei unterschiedliche Zündpositionen gewählt:

- Zündposition Zentrum (Z): Durch eine zentrische Anordnung der Zündkerze werden lange Ausbreitungswege für die Primärflamme vermieden. Die Gase am Rand, sowohl im kalten wie auch heißen Randbereich, werden zeitgleich von der Primärflamme erfasst.
- Zündposition unten (u): Die Zündung erfolgt im Bereich der kältesten Gase. Die Primärflamme legt den maximalen Weg bis zu den heißesten Gasen zurück.
- Zündposition oben (o): Die Zündung erfolgt im Bereich der heißesten Gase, in dem die Selbstzündvorgänge ihren Ursprung haben.

Alle anderen Randbedingungen, wie zum Beispiel das Verdichtungsverhältnis, die Kompressionsgeschwindigkeit oder die Zündzeitpunkte $t_o = t_u = t_Z$, sind weitgehend identisch.

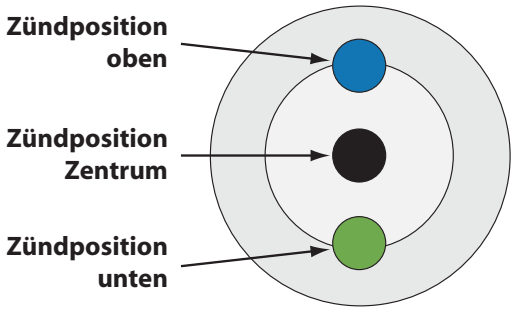


Abbildung 66: Variation des Zündortes

Abbildung 67 zeigt eine Versuchsreihe mit einem frühen Zündzeitpunkt. Bei zentrischer Zündung ist während der Kompressionsphase ein deutlich stärkerer Druckanstieg zu erkennen als in den beiden anderen Fällen. Während die Ausbreitung der Primärflamme im Falle der oberen und unteren Zündposition durch die Brennraumwand teilweise begrenzt ist, kann sich diese bei zentrischer Zündung ungehindert in alle Richtungen ausbreiten und bewirkt dadurch einen um $\Delta p_{Z,OT} = 7\ bar$ höheren Druck im Bereich des oberen Totpunktes. Die hohe Temperatur und der hohe Druck führen zu einer klopfenden Verbrennung mit starken Druckschwingungen. Die Druckverläufe der beiden anderen Konfigurationen sind bis zum Abschluss der kalten Flamme praktisch identisch. Die anschließende Hauptwärmefreisetzung setzt bei der Zündung im unteren Bereich $\Delta t = 0,7\ ms$ früher ein und führt zu einer stark klopfenden Verbrennung. Stattdessen folgt nach der Zündung im oberen Bereich eine Verbrennung ohne Druckschwingungen.

Erst durch Verlagerung der Zündung auf spätere Zeitpunkte ergeben sich für die 3 Zündpositionen vergleichbare Druckanstiege bis

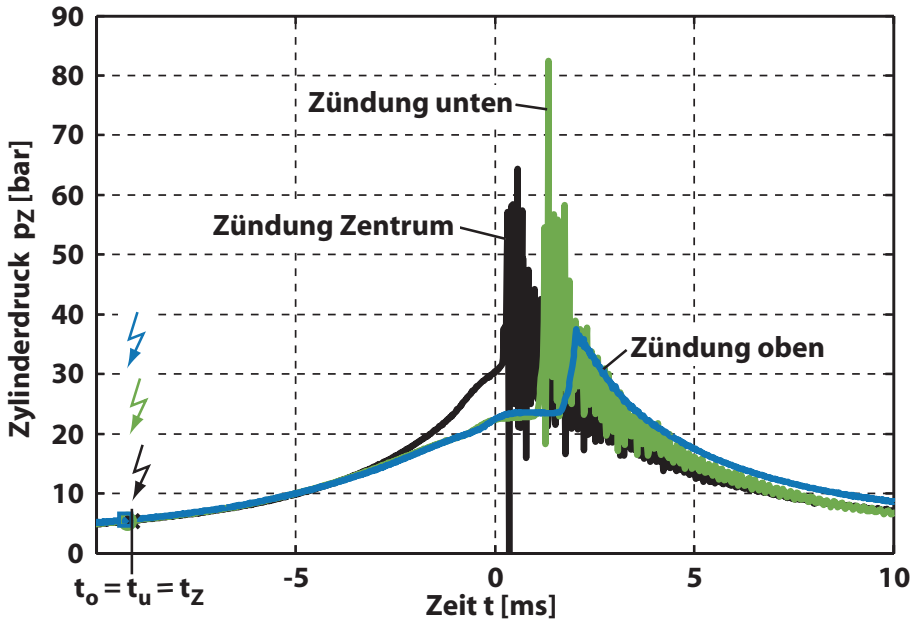


Abbildung 67: Druckverläufe bei Variation des Zündortes und frühem Zündzeitpunkt

zum Beginn der kalten Flamme[22] (Abbildung 68). Die Primärflamme erreicht bis zum Beginn der Hauptwärmefreisetzung nicht die Brennraumwand und kann sich infolgedessen bei allen Konfigurationen ungehindert ausbreiten. Die entsprechenden Aufnahmen der Hochgeschwindigkeitskamera zeigt Abbildung 69.

Bei zentrischer Zündposition hat die Primärflamme, die sich mit einer Geschwindigkeit von $s_{PF} = 3 \,..\, 6\ m/s$ ausbreitet, bis zum Beginn der Selbstzündung den Randbereich noch nicht vollständig erfasst. Die Hauptwärmefreisetzung im Randbereich verläuft erneut von oben nach unten und bewirkt eine Erhöhung der Druckanstiegsrate. In der Nähe des Zentrums, also dem Bereich der Primärflamme, ist die Hauptwärmefreisetzung nicht zu erkennen. Dies ist durch den weiten Reaktionsfortschritt des Gemisches begründet. Im Vergleich zu den Versuchen ohne Fremdzündung besitzt die Hauptwärmefreisetzung der Selbstzündung somit eine verminderte Intensität, wodurch Druckwellen geringerer Intensität entstehen und das Gas im unte-

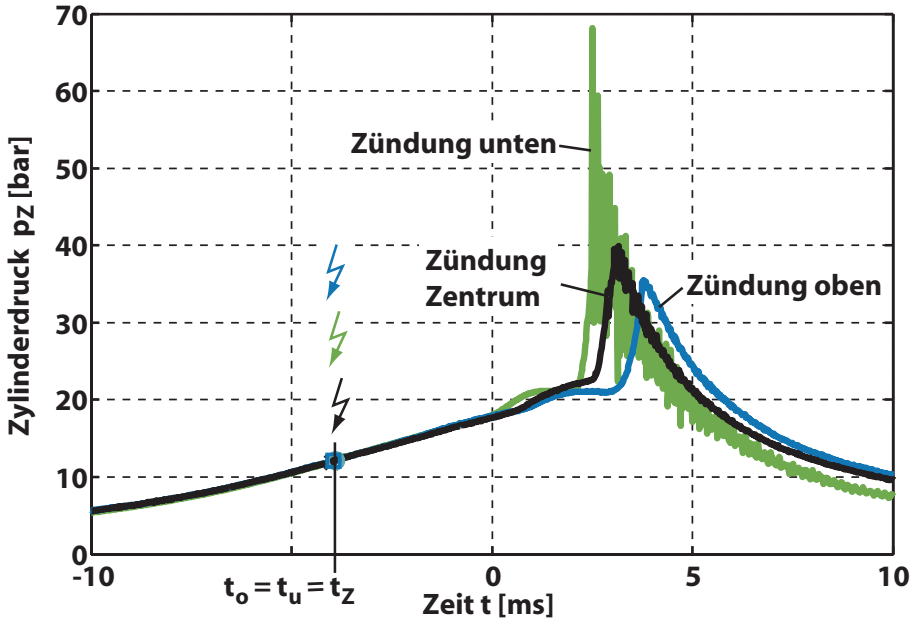


Abbildung 68: Druckverlauf bei Variation des Zündortes und spätem Zündzeitpunkt

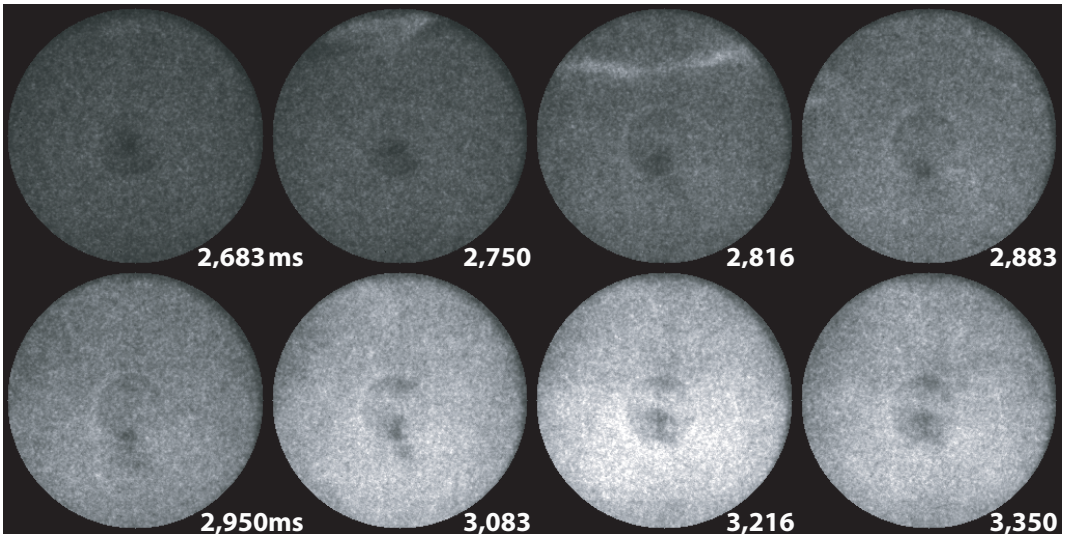
[22]Es sei an dieser Stelle erneut darauf hingewiesen, dass sich die Beschreibungen der *kalten Flamme* und der *Hauptwärmefreisetzung* ausschließlich auf die Selbstzündung abseits der Primärflamme beziehen.

ren Bereich weniger stark komprimiert wird. Anhand der leichten Druckschwingungen ist zu erkennen, dass sich der dargestellte Betriebspunkt nahe der Klopfgrenze befindet.

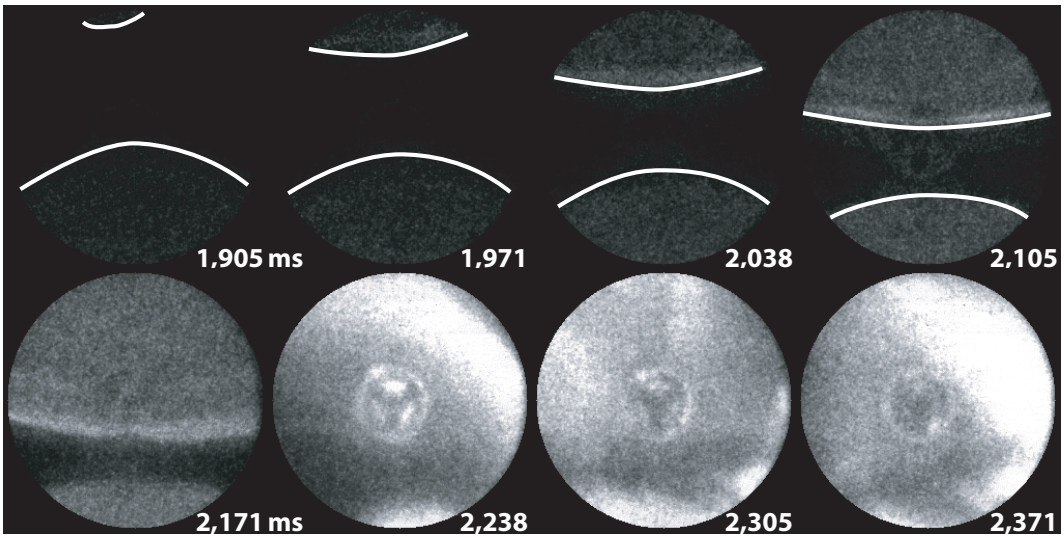
Im Fall der Zündung im unteren Bereich entsteht eine klopfende Verbrennung mit starken Druckschwingungen. Die Primärflamme muss bei dieser Konfiguration den maximalen Weg bis in den heißesten Randbereich zurücklegen. Dies bedeutet gleichzeitig, dass sich die sequentielle Selbstzündung, also die kalte Flamme und die Hauptwärmefreisetzung, über eine lange Strecke ausbreiten kann. Im Vergleich zur zentrischen Zündung setzt die Hauptwärmefreisetzung $\Delta t = 0,7\ ms$ früher ein und breitet sich bedeutend intensiver und schneller aus. In Abbildung 69(b) ist zu erkennen, dass die Gase im unteren Bereich inklusive der Primärflamme zurückgedrängt und weiter komprimiert werden.[23] Aufgrund der Fremdzündung liegt in diesem Bereich ein Gemisch mit einer hohen Umsatzrate vor. Der weitere Verlauf der klopfenden Verbrennung verläuft analog zu den in Kapitel 6.2.1 beschriebenen Vorgängen: Eine hell leuchtende Flamme setzt im unteren Bereich ein und verläuft nach oben.

Die Zündung im oberen Bereich führt zu einem unkritischen Druckverlauf mit einem weiter in den Expansionshub verschobenen Verbrennungsschwerpunkt. Die Hauptwärmefreisetzung der Selbstzündung ist aufgrund der Primärflamme nur im unteren Bereich des Zylinders zu erkennen 69(c). Die schnelle Reaktionsfront der Hauptwärmefreisetzung kann sich lediglich über eine kurze Strecke entwickeln und ausbreiten. Ähnlich wie bei der Konfiguration mit zentrischer Zündung ist deren Reaktionsverlauf langsam und die schwachen Lichtemissionen deuten auf eine niedrige Umsatzrate und eine geringe Intensität hin. Es folgt ein moderater Druckanstieg ohne Druckschwingungen. Hier zeigt sich eindeutig, dass die Primärflamme nicht in der Lage ist, die klopfende Reaktion am unteren Rand einzuleiten. Neben der Umsatzrate erweist sich auch die Ausbreitungsgeschwindigkeit als zu niedrig. Mit einer Geschwindigkeit von

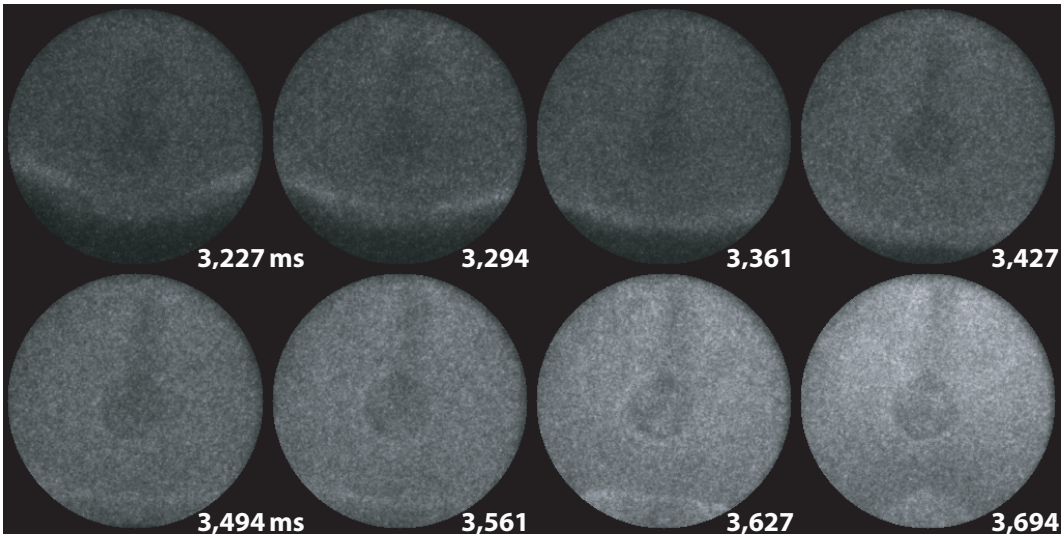
[23] Zur besseren Kenntlichkeit sind die Konturen der Primärflamme und der Hauptwärmefreisetzung (der Selbstzündung) markiert.



(a) Zündung Zentrum



(b) Zündung unten



(c) Zündung oben

Abbildung 69: Variation des Zündortes; restlichtverstärkte Kamera mit Interferenzfilter $\lambda_m = 431,4\ nm$; Aufnahmerate $f = 15.000\ BpS$

$s_{PF} = 5 \,..\, 6 \; m/s$ ist diese um ein vielfaches geringer als die der Hauptwärmefreisetzung.

Die folgende Gegenüberstellung in Abbildung 70 zeigt einen Vergleich der beiden Zündpositionen im unteren (Index 1) und oberen Bereich (Index 2 und 3), wobei im Fall der oberen Zündposition das Verdichtungsverhältnis weiter erhöht wurde: $\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \varepsilon_3$. Durch die Erhöhung des Verdichtungsverhältnisses ε und der dadurch bedingten höheren Temperaturen und Drücke beginnen die Selbstzündvorgänge früher und der Verbrennungsschwerpunkt verschiebt sich in Richtung des oberen Totpunktes. Im Fall des Verdichtungsverhältnisses ε_2 zeigen sich im Vergleich zum Versuch mit der unteren Zündposition und dem Verdichtungsverhältnis ε_1 zeitgleich die markanten Erhöhungen der Druckanstiegsraten, die den Beginn der beiden Phasen der Niedertemperaturkinetik kennzeichnen. Trotz der signifikant höheren Drücke und Temperaturen folgen im Fall der oberen Zündposition (Index 2) nur geringe Druckschwingungen, während bei der unteren Zündposition (Index 1) eine stark klopfende Verbrennung folgt.

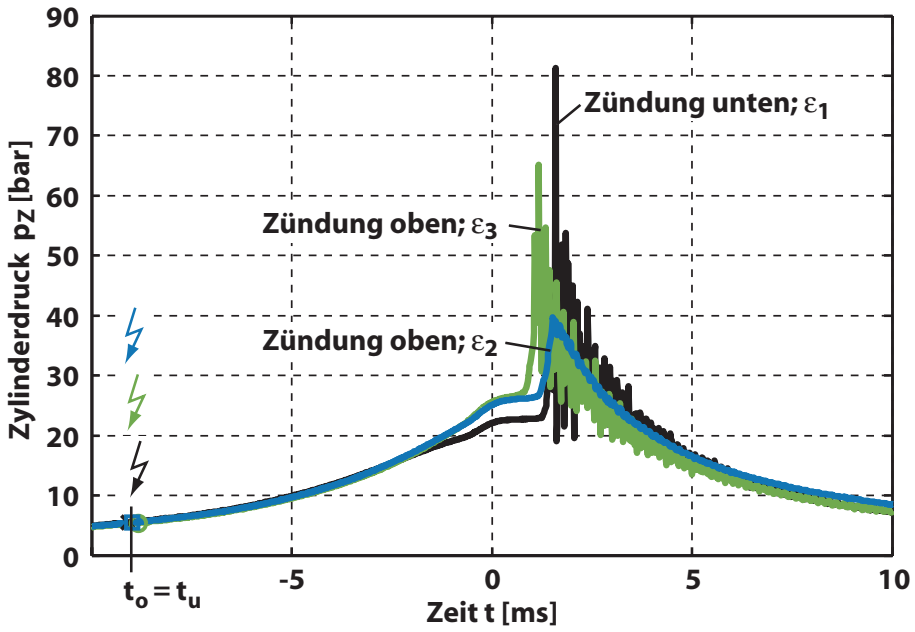


Abbildung 70: Druckverläufe bei Variation des Zündortes und des Verdichtungsverhältnisses $\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \varepsilon_3$

Eine weitere Erhöhung des Verdichtungsverhältnisses auf ε_3 führt zu einer deutlich früher beginnenden Hauptwärmefreisetzung und zu starken Druckschwingungen. Die entsprechenden Aufnahmen der Hochgeschwindigkeitskamera sind in Abbildung 71 dargestellt. Bis zum Zeitpunkt $t = 0,987\ ms$ ist lediglich die Primärflamme zu erkennen. In der nachfolgenden Aufnahme erscheint die Hauptwärmefreisetzung im unteren Bereich des Zylinders. Zeitgleich erhöhen sich die Lichtemissionen in der oberen Hälfte des Brennraums. Zum Zeitpunkt $t = 1,187\ ms$ ist in diesem Bereich eine deutlich hellere Flamme zu erkennen. Es handelt sich dabei um den Beginn der klopfenden Verbrennung. Dies ist bemerkenswert, da bei allen bisher betrachteten Betriebspunkten der Entstehungsort der klopfenden Verbrennung im unteren Bereich des Brennraums lag. Durch die Ausbreitung der Hauptwärmefreisetzung entstehen Druckwellen, die an der unteren Brennraumwand reflektiert werden. Anschließend verlaufen die Druckwellen nach oben und passieren ein Gasgemisch, das erst im oberen Bereich des Brennraums einen ausreichenden Reaktionsfortschritt für eine Wechselwirkung zwischen Druckwelle und Energiefreisetzung aufweist. Im weiteren Verlauf ist zu erkennen, dass die hellen Lichtemissionen nur im oberen Bereich auftreten. Der Reakti-

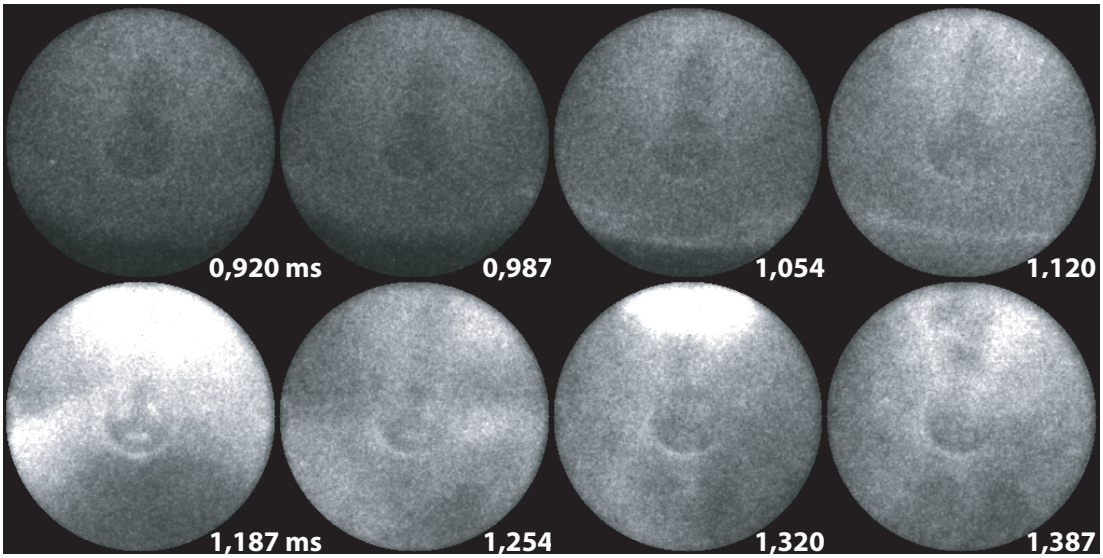


Abbildung 71: Zündung oben bei ε_3; restlichtverstärkte Kamera mit Interferenzfilter $\lambda_m = 431,4\ nm$; Aufnahmerate $f = 15.000\ BpS$

onsfortschritt des Gemisches in der unteren Hälfte des Zylinders ist auch weiterhin nicht ausreichend, um mit der Druckwelle zu interagieren.

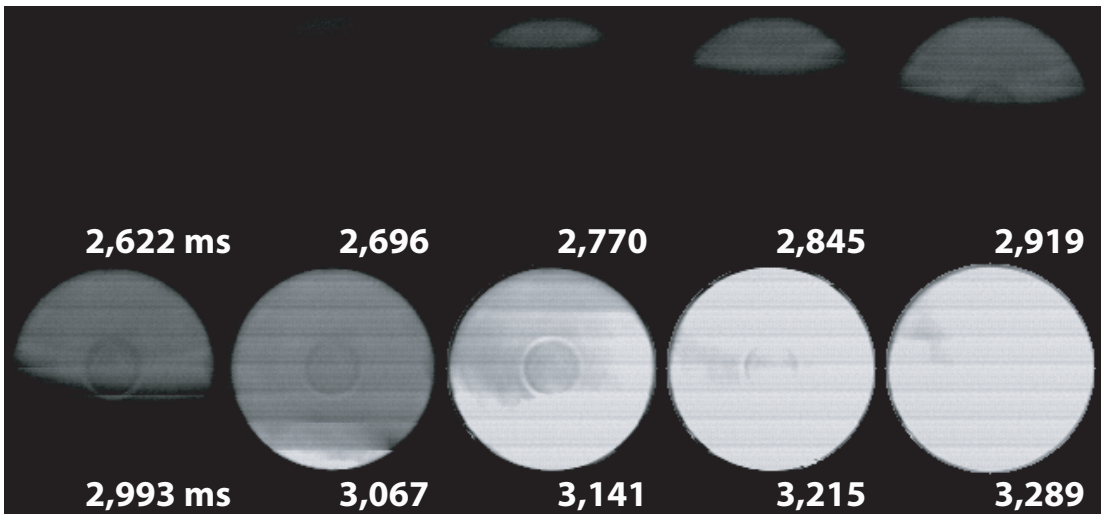
Die Zündposition im oberen Bereich erweist sich als die Konfiguration mit der geringsten Klopfneigung. Aufgrund der Primärflamme im Bereich der heißesten Endgase kann sich die Hauptwärmefreisetzung nur über eine kleine Strecke abseits der Primärflamme entwickeln und ausbreiten. Dies ist bei den Aufnahmen der Hochgeschwindigkeitskamera und der Druckverläufe in Abbildung 68 zu erkennen. Bei der Zündung im oberen Bereich ist die Druckanstiegsrate während der Hauptwärmefreisetzung am niedrigsten. Die Gase im unteren Bereich des Zylinders werden nur in geringem Maße komprimiert. Ebenso werden schwächere Druckwellen gebildet. Erst durch eine weitere Erhöhung des Verdichtungsverhältnisses kann sich eine klopfende Verbrennung entwickeln. Der Beginn der klopfenden Verbrennung liegt dabei im Gegensatz zu den bisherigen Versuchen im oberen Bereich der Brennkammer. Die von der Hauptwärmefreisetzung gebildeten Druckwellen werden an der unteren Brennraumwand reflektiert und verlaufen in den oberen Bereich der Brennkammer. Hier treffen diese auf ein Gemisch, das aufgrund der Primärflamme viele Radikale und Zwischenprodukte gebildet hat. Während in Kapitel 6.2.2.3 der auslösende Mechanismus der Detonation nicht zweifelsfrei geklärt werden konnte, zeigt sich bei diesem Betriebspunkt eindeutig, dass die Detonation direkt über die Druckwelle ausgelöst wird. Für die Entstehung klopfender Vorgänge ist es somit erforderlich, dass eine starke Druckwelle ein Gemisch mit einem ausreichenden Reaktionsfortschritt passiert. Diese Konstellation ist besonders bei einer Zündung im unteren und somit kältesten Bereich gegeben, die sich als die Konfiguration mit der höchsten Klopfneigung herausstellt.

6.4 Variation des Temperaturfeldes

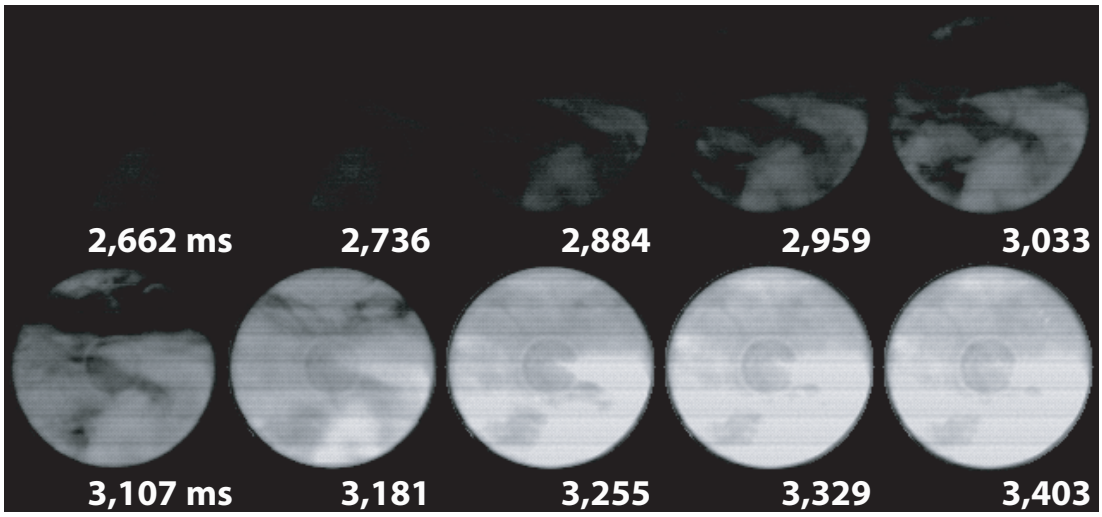
Die oben dargestellten Versuche zeigen den bedeutenden Einfluss der Hauptwärmefreisetzung außerhalb der Primärflamme auf die Entstehung der klopfenden Verbrennung. Von entscheidender Wichtigkeit sind die Strecke, in der sich die Hauptwärmefreisetzung sukzessive ausbilden kann, und deren Fortpflanzungsgeschwindigkeit. Beide Größen werden maßgeblich von der Temperaturverteilung des Gasgemisches mit den beiden folgenden charakteristischen Eigenschaften bestimmt:

- Temperaturgradient bzw. stetig ansteigender Temperaturverlauf des Gasgemisches
- Ausdehnung des stetig ansteigenden Temperaturverlaufs

Im Folgenden wird der Bereich eines Gasgemisches, in dem sich durch sequentielle Selbstzündung eine schnelle Reaktionsfront ausbilden kann, als *Temperaturfeld* bezeichnet. Aufgrund der natürlichen Konvektionsströmung liegt in der Schnellen Kompressionsmaschine vor Versuchsbeginn ein sehr großskaliges, über den gesamten Querschnitt des Brennraums verlaufendes Temperaturfeld vor (siehe Kapitel 4.1). Die bislang vorgestellten Versuche zeigen, dass dieses Temperaturfeld trotz der Kompressionsbewegung des Kolbens bestehen bleibt und den Ablauf der Selbstzündvorgänge steuert. Im Falle eines Gasgemisches mit einer stochastischen Verteilung der Temperatur reduziert sich die Wahrscheinlichkeit, dass sich die Reaktionsfront der Hauptwärmefreisetzung mit einer hohen Fortpflanzungsgeschwindigkeit über eine lange Strecke ausbreitet. Die Versuchsanlage bietet die Möglichkeit, das Brennstoff-Luftgemisch durch Gaszufuhr über die tangential angeordneten Zuluftanschlüsse zum Brennraum (siehe Abbildung 22) zu beeinflussen. In der ersten Phase des Kompressionshubs wird hierfür zusätzlich eine geringe Menge Brennstoff-Luftgemisch zugeführt. Der gewählte Massenstrom bzw. Impuls ist ausreichend stark, um das Temperaturfeld aufzureißen bzw. zu seg-



(a) großskaliges Temperaturfeld; $\varepsilon = 12,2$



(b) kleinskaliges Temperaturfeld; $\varepsilon = 12,2$

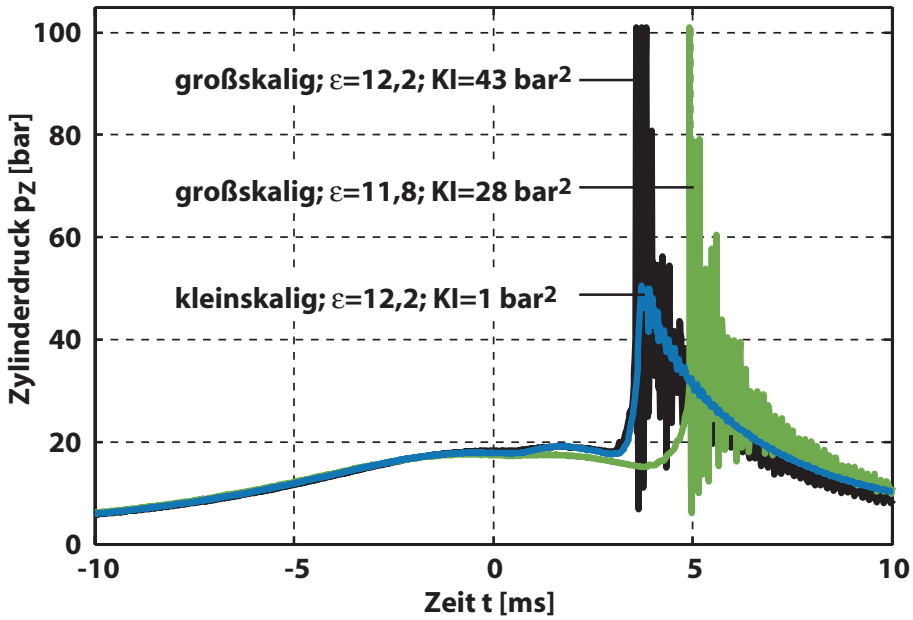
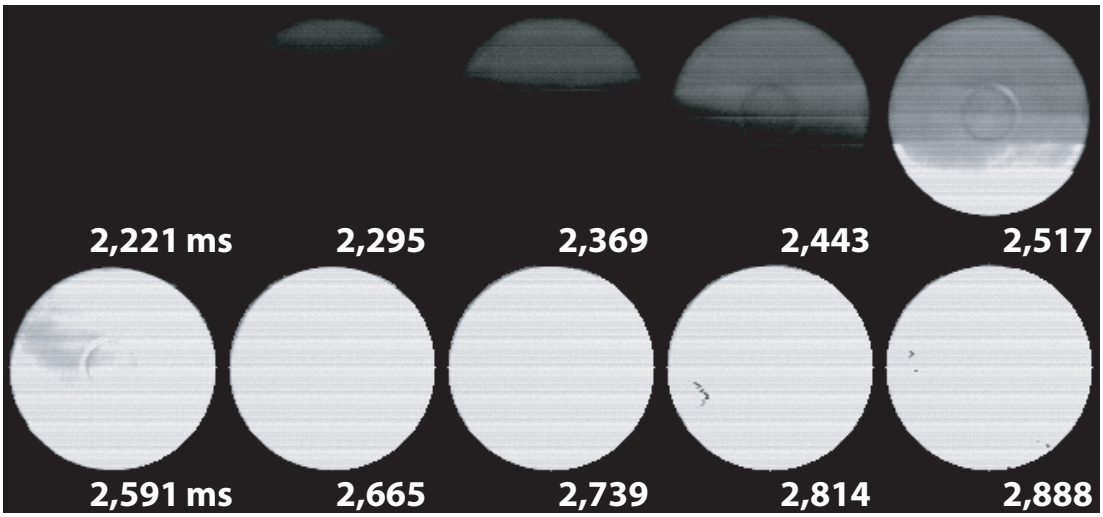
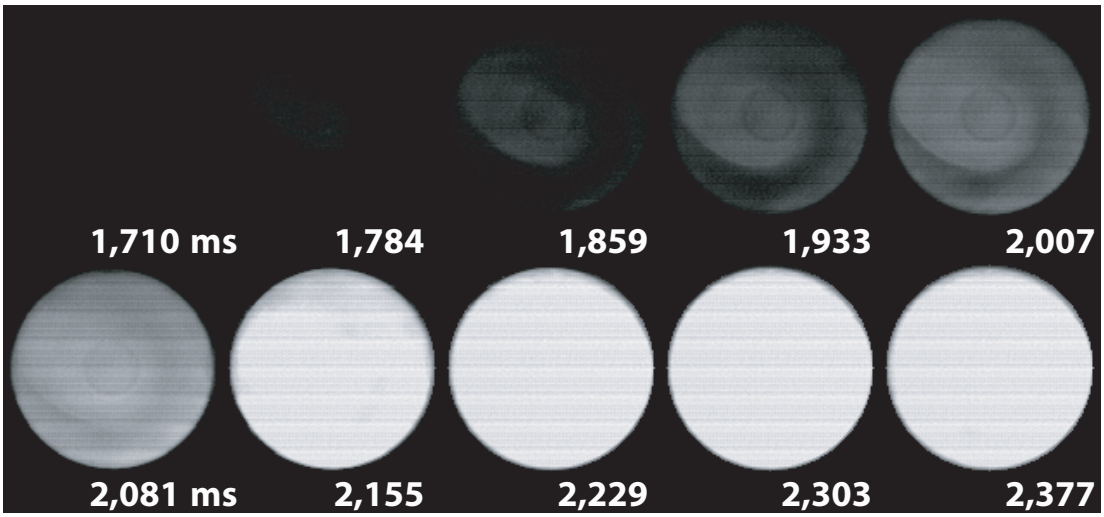


Abbildung 72: Druckverläufe und Aufnahmen bei Variation des Temperaturfeldes; Aufnahmerate $f = 13.500\ BpS$



(a) großskaliges Temperaturfeld; $\varepsilon = 12,7$



(b) kleinskaliges Temperaturfeld; $\varepsilon = 13,4$

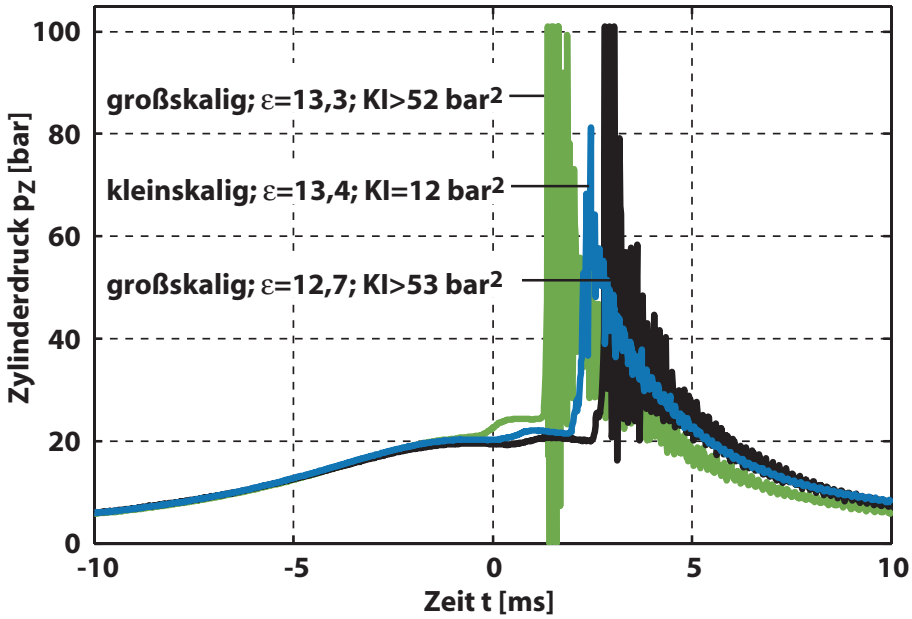


Abbildung 73: Druckverläufe und Aufnahmen bei Variation des Temperaturfeldes; Aufnahmerate $f = 13.500\ BpS$

mentieren, jedoch ist der Impuls nicht ausreichend für die Generierung einer ausgeprägten Drallströmung.

Bei den in diesem Abschnitt vorgestellten Versuchsreihen wurde erneut auf die Fremdzündung verzichtet, um die Selbstzündvorgänge besser detektieren und analysieren zu können. Die beiden Gegenüberstellungen in den Abbildungen 72 und 73 zeigen reine Kompressionszündungen, anhand derer die unterschiedlichen Abläufe bei einem großskaligen und einem kleinskaligen Temperaturfeld untersucht werden. Die zusätzlich zugeführte Masse wird bei den Versuchen ohne Gemisch-Zufuhr während des Kompressionshubs über eine Aufladung von $\Delta p = 0,06\ bar$ kompensiert. Die Abbildungen 72(a) und 73(a) zeigen den bereits beschriebenen Ablauf im Fall des großflächigen Temperaturfeldes über den gesamten Querschnitt des Zylinders. Im Unterschied dazu beginnt in Abbildung 72(b) die Hauptwärmefreisetzung in zerklüfteten Bereichen der unteren Brennraumhälfte, deren Ausbreitung weniger geordnet erscheint als bei einem großflächigen Temperaturfeld. Der Druckverlauf zeigt leichte Druckschwingungen mit einer Klopfintensität von $KI = 1\ bar^2$. Im Fall der Temperaturschichtung ergibt sich bei einem identischen Verdichtungsverhältnis von $\varepsilon = 12,2$ eine stark klopfende Verbrennung mit einer Klopfintensität von $KI = 43\ bar^2$. Zusätzlich ist noch ein Druckverlauf bei einem niedrigeren Verdichtungsverhältnis und einem großflächigen Temperaturfeld eingetragen. Trotz des reduzierten Verdichtungsverhältnisses von $\varepsilon = 11,8$ und eines weiter in den Expansionshub verschobenen Verbrennungsschwerpunktes folgen starke Druckschwingungen mit einem Klopfindex von $KI = 28\ bar^2$.

In Abbildung 73(b) ist der Beginn der Hauptwärmefreisetzung zum Zeitpunkt $t = 1,784\ ms$ in der Nähe des Zentrums zu erkennen. Anschließend zeigt sich eine im Vergleich zu den anderen Versuchen sehr homogene Verteilung der Hauptwärmefreisetzung, die zu vergleichsweise kleinen Druckschwingungen mit $KI = 12\ bar^2$ führt. Demgegenüber steht bei einem leicht reduzierten Verdichtungsverhältnis von $\varepsilon = 13,3$ eine stark klopfende Verbrennung mit

einem Klopfindex[24] von $KI > 52\ bar^2$. Auffallend ist dabei, dass die Phase der kalten Flamme und die Phase der Hauptwärmefreisetzung früher beginnen als im Fall des kleinskaligen Temperaturfeldes. Die zusätzliche Einblasung des Gemisches bewirkt eine, wenn auch geringe Durchmischung des Brennstoff-Luftgemisches. Darüber hinaus wird durch angrenzende heiße und kalte Fluidbereiche eine erhöhte Wärmeübertragung innerhalb des Gasgemisches ermöglicht. Beide Effekte reduzieren die maximale Gastemperatur und führen somit zu einer Verschleppung der Selbstzündvorgänge. Die Verschleppung der Hauptwärmefreisetzung in den Expansionshub spielt jedoch nur eine untergeordnete Rolle für die reduzierte Klopfneigung. Dies bestätigt der Versuch mit dem großskaligen Temperaturfeld bei einem Verdichtungsverhältnis von $\varepsilon = 12,7$. Selbst durch eine bedeutende Reduzierung des Verdichtungsverhältnisses und einer Verschiebung des Verbrennungsschwerpunktes auf spätere Zeitpunkte kann eine stark klopfende Verbrennung mit $KI > 53\ bar^2$ nicht vermieden werden. Verantwortlich für die signifikante Reduzierung der Klopfneigung, die sich in Form der Klopfindizes als Funktion des Verdichtungsverhältnisses in Abbildung 74 widerspiegelt, ist die Unterbindung der sequentiellen Selbstzündung über weite Bereiche. Durch eine Segmentierung des großflächigen Temperaturfeldes in mehrere kleinskalige Temperaturfelder wird eine deutliche Verminderung der Klopfneigung erreicht.

Die Leistungsdichtespektren der Druckverläufe aus Abbildung 73 sind in Abbildung 75 aufgetragen. Wie bereits in Abbildung 63 zeigen die beiden Spektren der Versuche mit einem großflächigen Temperaturfeld hohe Werte im Bereich der 1. akustischen Eigenmode. Deutlich geringere Werte konnten für den Versuch mit dem kleinskaligen Temperaturfeld ermittelt werden, der jedoch ebenso ein Maximum im Bereich der 1. akustischen Eigenmode aufweist. Dies lässt darauf schließen, dass trotz der kleinskaligen Abläufe Druckwellen erzeugt werden, die durch den gesamten Brennraum verlaufen.

[24] In diesem Fall wird der Klopfindex KI deutlich zu gering wiedergegeben. Aufgrund des maximal detektierbaren Zylinderdrucks von $p_{max} = 100\ bar$ konnten für den Klopfindex die Drücke $p > 100\ bar$ nicht berücksichtigt werden.

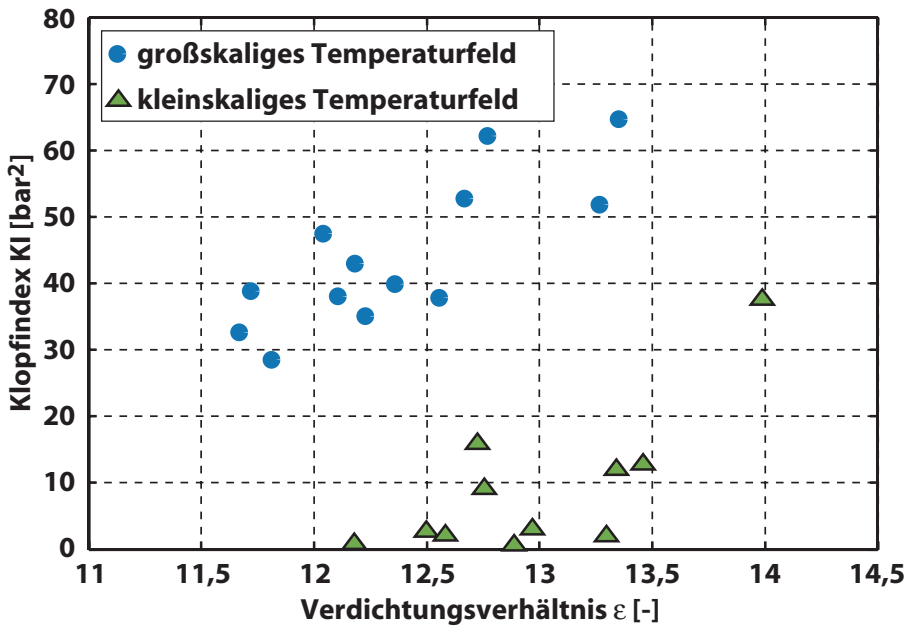


Abbildung 74: Abhängigkeit zwischen dem Klopfindex KI und dem Verdichtungsverhältnis ε bei einer Variation des Temperaturfeldes

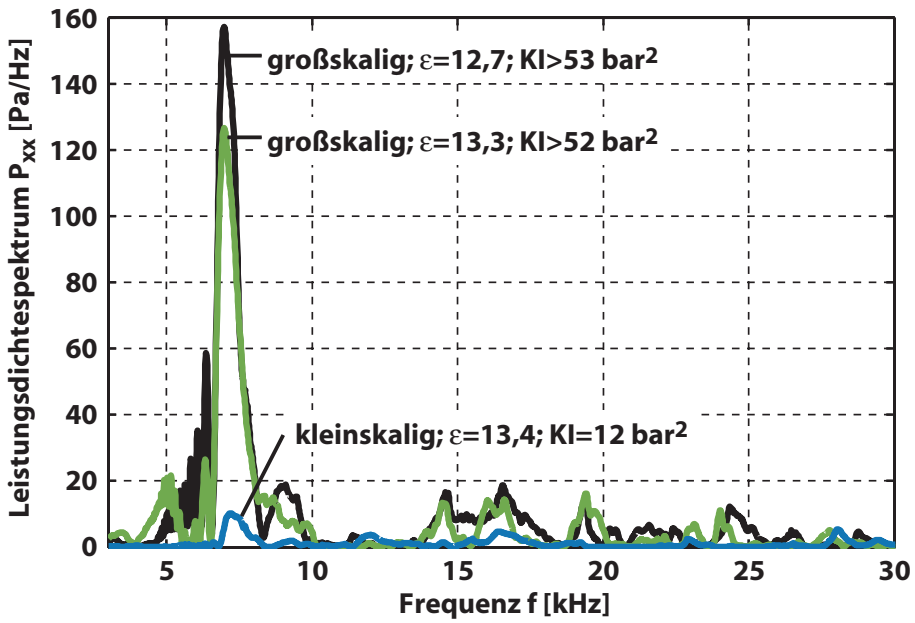


Abbildung 75: Leistungsdichtespektren bei Variation des Temperaturfeldes (Verwendung der Druckverläufe aus Abbildung 73)

6.5 Variation des Luftverhältnisses

In diesem Abschnitt wird der Einfluss des Luftverhältnisses auf den Verbrennungsablauf näher beleuchtet. Dazu wurden reaktionskinetische Berechnungen mit dem bereits beschriebenen 4-Zonen-Modell bei Luftzahlen von λ=0,85, λ=1,00 und λ=1,20 durchgeführt. Die entsprechenden Druckverläufe sind in Abbildung 76(a) und die Temperaturverläufe des Reaktors 1 in Abbildung 76(c) dargestellt. Bereits vor Beginn der kalten Flamme weichen die beiden Verläufe aufgrund der unterschiedlichen Stoffgrößen der Gasgemische voneinander ab. Mit einer Anfettung des Gemisches geht eine Erhöhung der spezifischen isochoren Wärmekapazität c_v einher, was anhand der Verläufe in Abbildung 76(e) deutlich wird. Die fetteren Gemische weisen dadurch niedrigere Drücke und Temperaturen auf. Obwohl der verwendete Reaktionsmechanismus für hohe Drücke und identische thermische Zustände eine kürzere Zündverzugszeit für das fette Gemisch voraussagt [CGP+02], setzt beim Luftverhältnis $\lambda = 1,20$ die Phase der kalten Flamme am frühesten ein. Der Einfluss der Temperatur dominiert in diesem Fall über den Einfluss des Luftverhältnisses auf die Zündverzugszeit τ_c. Dementsprechend beginnt die kalte Flamme bei der fettesten Mischung mit $\lambda = 0,85$ zum spätesten Zeitpunkt. Zugleich hat sich bis zum Beginn dieser Phase die höchste Konzentration an Peroxiden gebildet, die anschließend in Aldehyde umgewandelt werden (Abbildung 76(d)). Die höhere Konzentration an Radikalen bewirkt eine höhere Intensität der kalten Flamme. Im Vergleich zum stöchiometrischen Gemisch weist die Mischung mit $\lambda = 0,85$ einen höheren Brennstoffumsatz, bezogen auf eine stöchiometrische Gemischzusammensetzung, während der kalten Flamme auf (Abbildung 76(b)). Die Umsetzungsgrade[25] der chemisch gebundenen Energie während der kalten Flamme, bezogen auf den Referenzdruck $p_{Ref} = 1\ atm$ und die Referenztemperatur $T_{Ref} = 298\ K$, wurden zum Zeitpunkt der maximalen Aldehyd-Konzentration ermittelt. Diese bewegen sich bei den untersuchten Betriebspunkten

[25] Während die Umsetzungsgrade für $\lambda = 1,00$ und $\lambda = 1,20$ für die vorliegende Gemischzusammensetzung ermittelt wurden, ist dieser für $\lambda = 0,85$ auf eine stöchiometrische Gemischzusammensetzung bezogen, da der Brennstoff nicht vollständig umgesetzt werden kann.

im Bereich von $\eta_{U,KF} = 9,1 \,..\, 10,0$ %. Die Zündverzugszeit τ_{23} zwischen der kalten Flamme und der Hauptwärmefreisetzung verkürzt sich von $\tau_{23} = 1,64\ ms$ bei $\lambda = 1,20$ auf $\tau_{23} = 0,95\ ms$ bei $\lambda = 0,85$. Eine Zusammenfassung der Werte ist in Tabelle 8 gegeben.

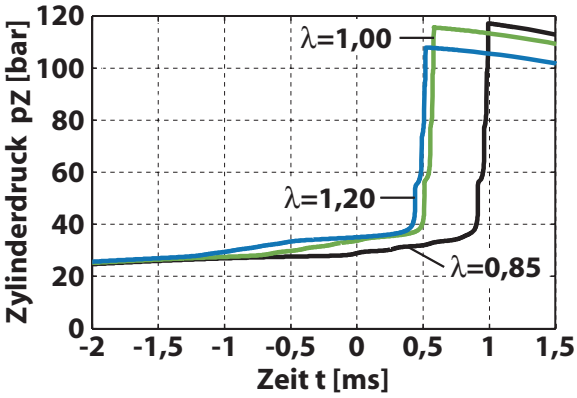
Luftverhältniszahl λ [−]	**Brennstoffumsatz** $\eta_{U,KF}$ [%]	**Zündverzugszeit** τ_{23} [ms]
0,85	9,7	0,95
1,00	9,1	1,21
1,20	10,0	1,64

Tabelle 8: Reaktionskinetische Berechnung mit dem 4-Zonen-Modell: Brennstoffumsatz während der kalten Flamme $\eta_{U,KF}$ und Zündverzugszeit τ_{23} zwischen der kalten Flamme und der Hauptwärmefreisetzung bei unterschiedlichen Luftverhältnissen λ

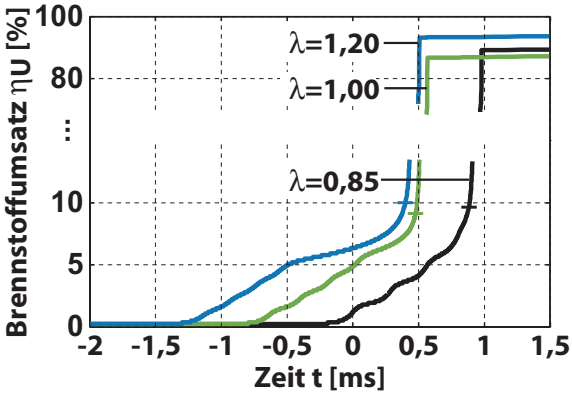
Durch Zugabe von Brennstoff erniedrigt sich der Isentropenexponent[26], der für Luft bei Umgebungstemperatur $\kappa = 1,4$ beträgt, auf bis zu $\kappa = 1,35$ bei $\lambda = 1,20$ und $\kappa = 1,335$ bei $\lambda = 0,85$. Der Verlauf in Abbildung 76(f) zeigt eine stetige Abnahme bis zu $\kappa \approx 1,25$ kurz nach Beginn der Hauptwärmefreisetzung bedingt durch die hohe Temperatur, den hohen Druck und die veränderte Zusammensetzung des Gasgemisches. Im Bereich des oberen Totpunktes errechnen sich Werte von durchschnittlich $\kappa = 1,28 \,..\, 1,32$.

Ausgewählte Druckverläufe der durchgeführten Versuche mit einer Variation des Luftverhältnisses von λ=0,85, λ=1,00, λ=1,20 und λ=1,30 zeigt Abbildung 77. Es bestätigen sich die Aussagen aus den reaktionskinetischen Berechnungen, wonach magere Gemischzusammensetzungen höhere Drücke während der Kompressionsphase und einen früheren Beginn der kalten Flamme aufweisen. Abbildung 77(a) zeigt einen im Vergleich zu λ=1,00 stärker ansteigenden Druckverlauf und eine früher einsetzende kalte Flamme bei λ=1,20, jedoch

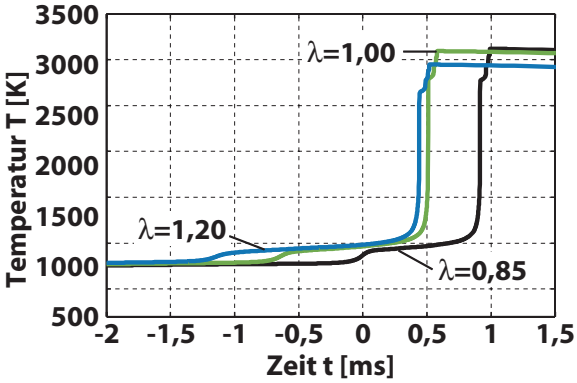
[26] Der in Abhängigkeit der Gemischzusammensetzung und der thermischen Zustände berechnete Isentropenexponent κ besitzt große Bedeutung für die Ermittlung der Zustände während der Kompression, wie Druck oder Temperatur, mittels einfacher Zustandsänderungs-Beziehungen. Die einzig benötigten Größen sind hierfür der Hubverlauf und der Polytropenexponent n. Bei einer Kompression mit Wärmeabgabe ist bei der Wahl des Exponenten der Zusammenhang zwischen dem Polytropen- und dem Isentropenexponenten $n < \kappa$ zu beachten.



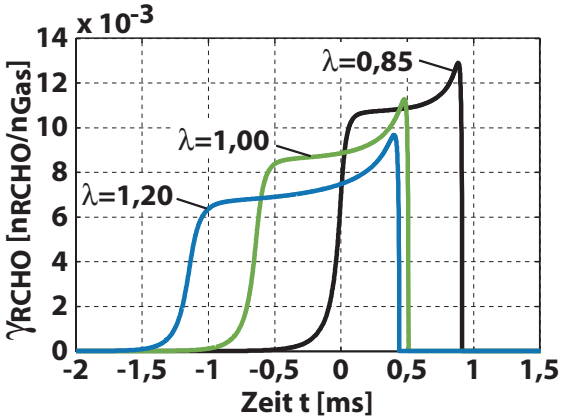
(a) Druckverlauf



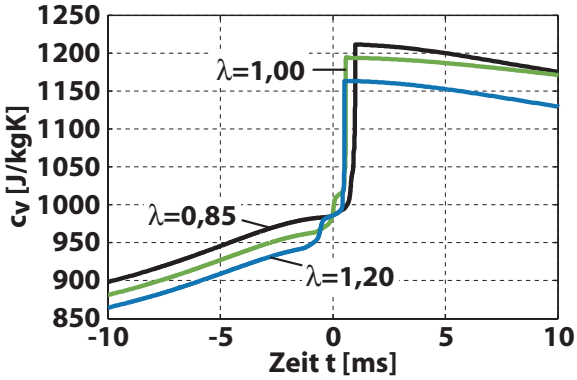
(b) Brennstoffumsatz; bei $\lambda = 0,85$ bezogen auf Krafstoffmasse bei stöchiometrischem Gemisch



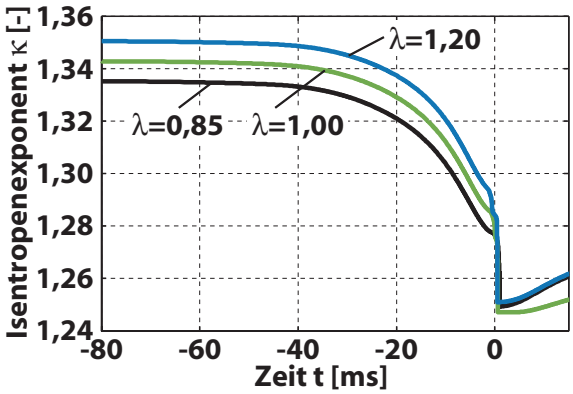
(c) Temperatur



(d) Aldehyd-Konzentration RCHO



(e) spezifische isochore Wärmekapazität c_v



(f) Isentropenexponent κ

Abbildung 76: Reaktionskinetische Berechnung mit dem 4-Zonen-Modell: Variation des Luftverhältnisses λ

sind der vorliegende Druck und die vorliegende Temperatur nicht ausreichend für den Beginn der Hauptwärmefreisetzung. Trotz der niedrigeren Temperatur erfolgt im Gegensatz dazu bei λ=1,00 die Hauptwärmefreisetzung als Folge der intensiveren Ausprägung der kalten Flamme. Die höhere Konzentration an gebildeten Aldehyden ermöglicht den Beginn der Hauptwärmefreisetzung bzw. verkürzt die Zündverzugszeit τ_{23}, wie dies die Verläufe in Abbildung 77(b) verdeutlichen. Je magerer das Gemisch ist, desto früher tritt die kalte Flamme auf und desto länger dauert die Zeitspanne τ_{23} bis zum Beginn der Hauptwärmefreisetzung.

Im Hinblick auf die Klopfintensität weisen die Versuche keinen eindeutigen Trend bei den Luftverhältnissen $\lambda = 1,00$, $\lambda = 1,20$ und $\lambda = 1,30$ auf. In Gegenüberstellung 77(b) zeigt der Versuch

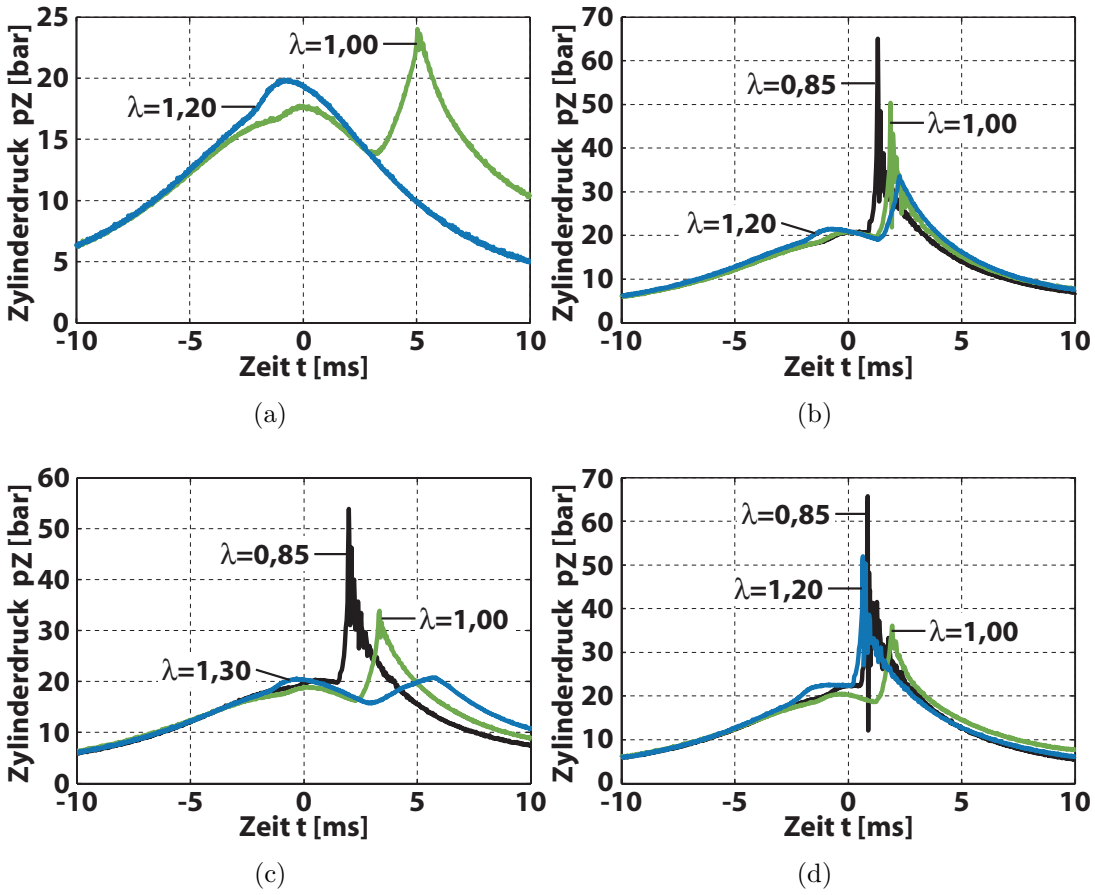


Abbildung 77: Druckverläufe bei Variation des Luftverhältnisses λ

mit λ=1,00 eine klopfende Verbrennung, während bei λ=1,20 eine Verbrennung ohne Druckschwingungen erfolgt. In Abbildung 77(d) ist ein entgegengesetzter Trend zu erkennen. Eine deutlich höhere Klopfneigung ist jedoch bei allen Versuchen mit einem Luftverhältnis von λ=0,85 gegeben. Dies spiegelt sich in Abbildung 78 wider. Die Gegenüberstellung der Klopfindizes als Funktion des Verdichtungsverhältnisses zeigt trotz vergleichbarer Verdichtungsverhältnisse deutlich höhere Klopfindizes bei λ=0,85. Im Vergleich dazu unterscheiden sich die Versuche mit den höheren Luftzahlen kaum voneinander.

Eine Auswahl der durchgeführten Abgasanalysen ist in Abbildung 79 für Versuche mit einem Luftverhältnis von λ=0,85, 1,00 und 1,20 dargestellt. Die linke Spalte zeigt die detektierten Spannungssignale des Flammenionisationsdetektors für die Bestimmung der unverbrannten Kohlenwasserstoffe des Abgases und des unverbrannten Ausgangsgemisches. Das Abgas weist fast ausschließlich Kohlenwasserstoffe auf, deren Grundstruktur n-Heptan und Iso-Oktan zuzuordnen sind. Weitere Aussagen über die Anzahl der Wasserstoffatome oder die

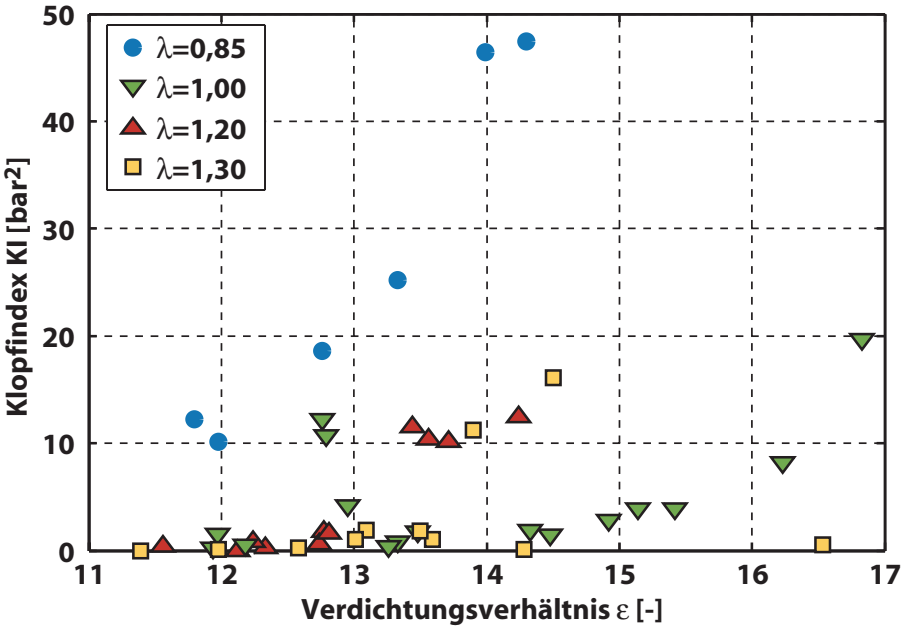
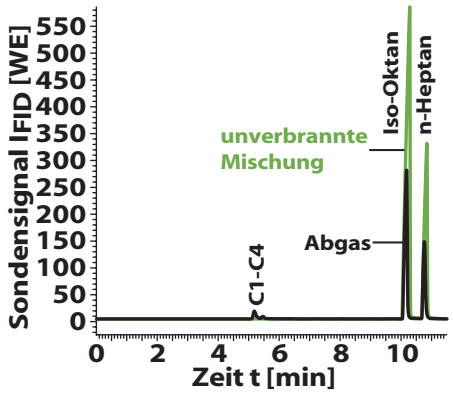
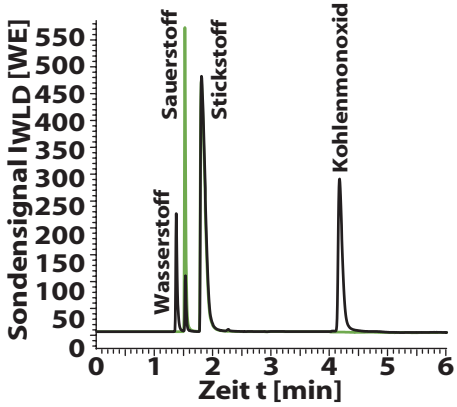


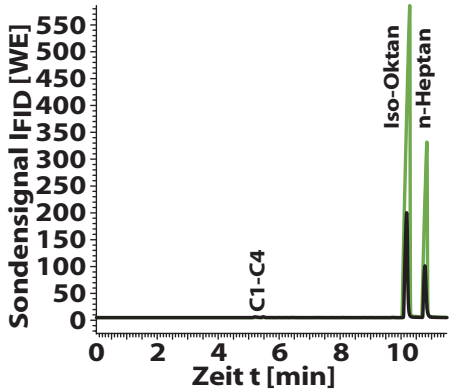
Abbildung 78: Abhängigkeit zwischen dem Verdichtungsverhältnis ε und der Klopfintensität KI für unterschiedliche Luftzahlen



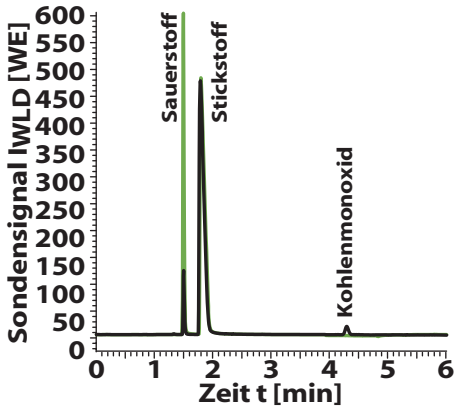
(a) FID; λ=0,85



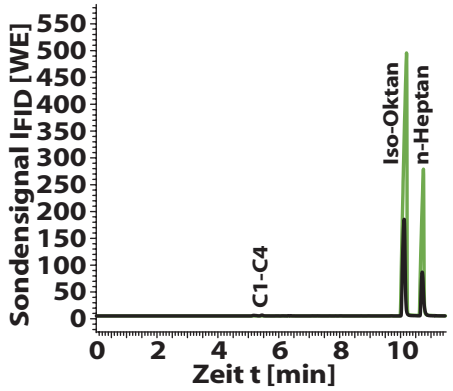
(b) WLD; λ=0,85



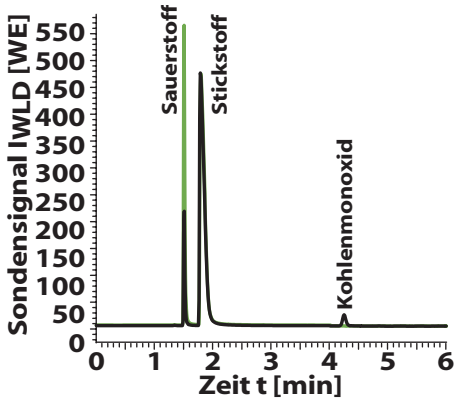
(c) FID; λ=1,00



(d) WLD; λ=1,00



(e) FID; λ=1,20



(f) WLD; λ=1,20

Abbildung 79: Gaschromatographische Untersuchung der Abgase mit Flammenionisationsdetektor (FID) und Wärmeleitdetektor (WLD) bei unterschiedlichen Luftverhältnissen λ

Art und Menge der funktionellen Gruppen, die an das Kohlenstoff-Gerüst angelagert sind, liefern diese Messmethoden nicht. Es sind nur geringe Konzentrationen an kürzerkettigen Kohlenwasserstoff-Molekülen zu erkennen. Lediglich beim Versuch mit λ=0,85 wird eine geringe Menge an Kohlenwasserstoffen mit einer Kettenlänge von bis zu 4 C-Atomen detektiert. Eine genauere Unterscheidung ist aufgrund der verwendeten Trennsäule nicht möglich. Dies zeigt wie erwartet auf, dass die Ausgangskraftstoffe n-Heptan und Iso-Oktan nach dem thermischen Zerfall, der bestimmend für die Geschwindigkeit der Reaktion ist, sehr schnell aufgebraucht werden. Bei λ=0,85 kommt es infolge von Sauerstoff-Mangel zu einer Vergasungsreaktion. Die partielle Oxidation liefert in großen Mengen Wasserstoff H_2 und Kohlenmonoxid CO, das auch als Synthesegas bezeichnet wird.

In allen durchgeführten Versuchsreihen fand ein im Hinblick auf das Luftverhältnis möglichst homogenes Brennstoff-Luftgemisch Verwendung. Die Selbstzündvorgänge wurden ausschließlich über den Einfluss der Temperatur gesteuert. Die in diesem Abschnitt dargestellte Versuchsreihe zeigt einen deutlichen Einfluss des Luftverhältnisses sowohl auf den Temperaturverlauf des Gemisches während der Kompression wie auch auf die reaktionskinetischen Abläufe der einzelnen Phasen der Niedertemperaturkinetik. Liegt ein Gemisch mit Inhomogenitäten des Luftverhältnisses vor, so können sich entscheidende Unterschiede in den Zündverzugszeiten der einzelnen Phasen ergeben, die die Ausbreitung einer sequentiellen Selbstzündung deutlich stören bzw. verhindern. Da sich bislang ein entscheidender Einfluss der schnellen Reaktionsfront auf die Entwicklung der klopfenden Verbrennung zeigte, folgt daraus, dass ein Gemisch mit lokal stark inhomogenen Bereichen eine geringere Gefahr für klopfende Verbrennungen aufweist. Dies bestätigen auch die an einem konventionellen Motor durchgeführten Studien von Nakada et al. [NKI94], die experimentell den Einfluss von Inhomogenitäten des Kraftstoff-Luftgemisches auf die Klopfneigung untersuchten. Es zeigte sich dabei eine um so höhere Klopfneigung, je besser das Kraftstoff-Luftgemisch homogenisiert werden konnte. Trotz der höheren Temperaturen des unverbrannten Gasgemisches, die bei dieser Versuchs-

reihe erreicht wurden, wiesen die inhomogenen Gasgemische die geringste Klopfneigung auf.

Bei einem Betrieb mit Direkteinspritzung treten aufgrund der kurzen Zeitskalen für die Gemischaufbereitung deutliche Inhomogenitäten im Brennstoff-Luftgemisch auf. Gemäß der bislang gewonnen Erkenntnisse kann daraus geschlossen werden, dass dieses Brennverfahren deutliche Vorteile im Hinblick auf eine Verringerung der Klopfneigung im Vergleich zur konventionellen Saugrohreinspritzung besitzt.

6.6 Variation der Kompressionsgeschwindigkeit

Eine klopfende Verbrennung tritt vorzugsweise während der Beschleunigungsphase des Fahrzeugs auf. Bei dieser als *Beschleunigungsklopfen* bezeichneten anormalen Verbrennung liegen hohe Lasten bei niedrigen Drehzahlen vor. Eine bedeutend höhere Gefahr im Hinblick auf die Beschädigung von Motorkomponenten stellt das *Hochgeschwindigkeitsklopfen* bei hohen Drehzahlen dar, das aufgrund der lauten Geräuschkulisse in der Regel nicht vom Fahrer wahrgenommen wird. Als eher unkritisch können die Betriebspunkte im mittleren Drehzahlbereich bewertet werden.

Die beiden Modi der klopfenden Verbrennung lassen erkennen, dass die Motor-Drehzahl einen entscheidenden Einfluss auf die Entstehung einer klopfenden Verbrennung besitzt. Die in diesem Abschnitt dargestellten Versuche und Berechnungen untersuchen, in welcher Form die Kompressionsgeschwindigkeit auf die Selbstzündvorgänge des Endgases einwirkt.

Im konventionellen Motorbetrieb wird der zeitliche Ablauf der Verdichtung des Endgases von der Drehzahl des Motors und der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Primärflamme bestimmt. Mit einer Erhöhung der Drehzahl wird neben einer schnelleren Kolbengeschwindigkeit auch eine höhere Turbulenz der Brennraumströmung erreicht, die zu einer schnelleren Ausbreitung der Primärflamme führt.

Abbildung 80 zeigt die Druckverläufe zweier Versuche ohne Fremdzündung, bei denen die Kompressionsgeschwindigkeit variiert wurde. Wegen der fehlenden Primärflamme erfolgt in diesem Fall die Kompression des Endgases ausschließlich über die Kolbenbewegung. Bei in etwa gleichem Verdichtungsverhältnis von $\varepsilon_1 = 12,3$ bzw. $\varepsilon_2 = 12,2$ ist die Kompressionsgeschwindigkeit in Versuch 2 etwas höher als in Versuch 1, wodurch bereits vor Beginn der kalten Flamme ein höheres Druckniveau resultiert. Obwohl der Beginn der kalten Flamme mit einem zeitlichen Unterschied von $\Delta t = 0,07\ ms$ in etwa zeitgleich stattfindet, zeigen sich anschließend größere Unterschiede: Die Zündverzugszeit zwischen der kalten Flamme und der Hauptwärmefreisetzung reduziert sich von $\tau_{23} = 3,54\ ms$ in Versuch 1 auf $\tau_{23} = 3,18\ ms$ in Versuch 2. Die Erhöhung der Kompressionsgeschwindigkeit bewirkt durch die kürzere Zeitspanne eine Reduzierung der abgeführten Energie aufgrund von Wärmeübertragung, die zu einem höheren Temperatur- und Druckniveau und einer höheren Gefahr einer Selbstzündung des Gasgemisches führt.

Beim Betrieb mit Fremdzündung kommen weitere Effekte zum Tragen. Niedrige Drehzahlen führen bei Fremdzündung mit identischem

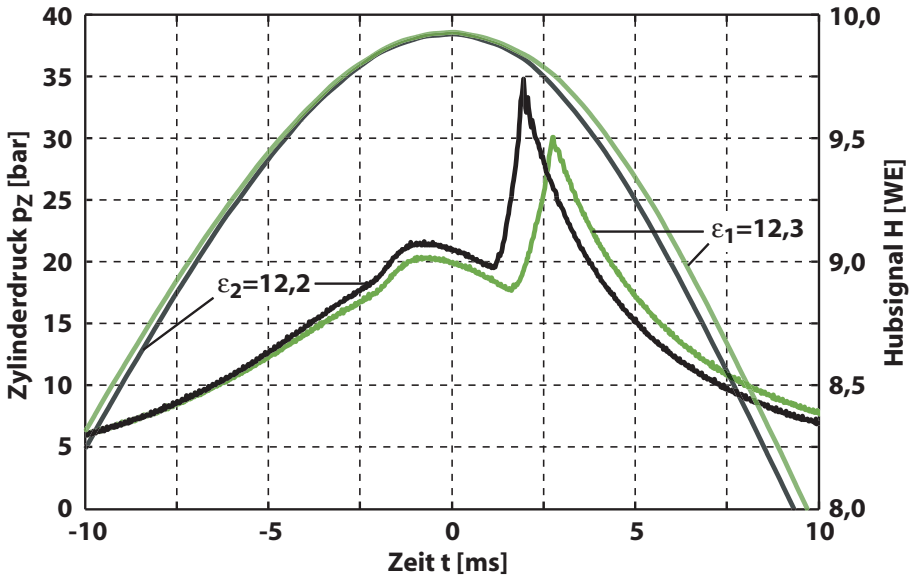


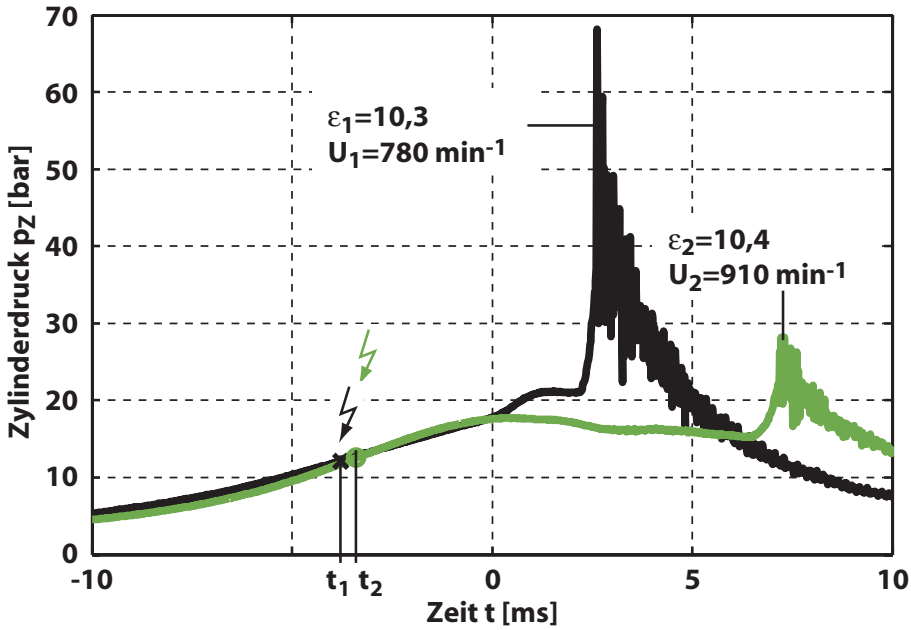
Abbildung 80: Hub- und Druckverläufe bei Kompressionszündung und Variation der Kompressionsgeschwindigkeit

Kurbelwinkel ω dazu, dass das Endgas über einen längeren Zeitraum bis zum Erreichen des oberen Totpunktes durch die sich ausbreitende Primärflamme komprimiert wird. Darüber hinaus verlängert sich die Zeitspanne für die chemischen Reaktionen im Bereich des Endgases.

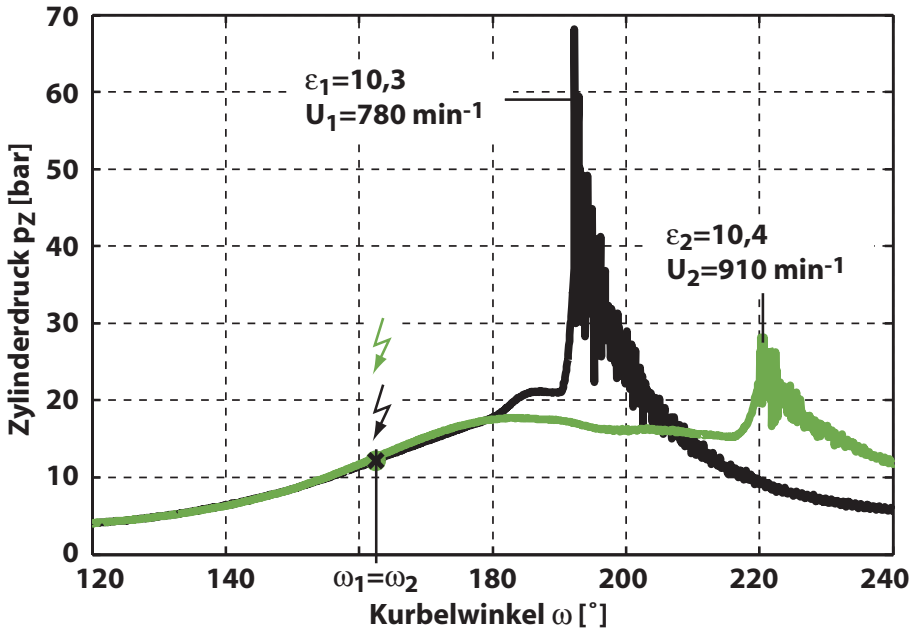
Die nachfolgend dargestellten Versuche wurden mit Fremdzündung bei identischem Kurbelwinkel $\omega_1 = \omega_2$ durchgeführt. Zusätzlich zur bisherigen Darstellung der Verläufe in Abhängigkeit der Zeit (Abbildung 81(a)) sind die Verläufe als Funktion des Kurbelwinkels (Abbildung 81(b)) aufgetragen. Die simulierten Drehzahlen wurden gemäß der Beschreibung in Kapitel 4.1 ermittelt. Die Zündposition befand sich im unteren Teil des Zylinders. Im Gegensatz zu Abbildung 80 zeigt sich bei diesem Vergleich, dass bei der langsameren Kompression mit $U_1 = 780\ min^{-1}$ die Wärmefreisetzung bedeutend früher und stärker einsetzt als bei der simulierten Drehzahl von $U_2 = 910\ min^{-1}$. Die erhöhte Energieabfuhr bei der langsameren Kompression wird durch die zeitlich früher einsetzende Primärflamme kompensiert. Am oberen Totpunkt bei ω=180°KW ist ein nahezu identisches Druckniveau zu erkennen. Der Reaktionsfortschritt des Endgases ist bei der langsameren Kompression ausreichend für den Beginn der kalten Flamme und der nachfolgenden Hauptwärmefreisetzung in der Nähe des oberen Totpunktes. Bei der schnelleren Kompressionsgeschwindigkeit erweist sich die Zeitspanne als zu kurz für die Bildung eines ausreichenden Reaktionsfortschrittes, der den Beginn der Selbstzündvorgänge im Bereich des oberen Totpunktes ermöglichen würde. Die Expansion führt zu einem deutlich späteren Beginn der kalten Flamme und der Hauptwärmefreisetzung.

Der zeitliche Einfluss auf den Reaktionsfortschritt und den Beginn einer Selbstzündung wird mittels reaktionskinetischer Berechnungen näher beleuchtet. Bei einem 1-Zonen-Modell wurden für ein gegebenes Verdichtungsverhältnis unterschiedliche Kompressionsgeschwindigkeiten vorgegeben. Die berechneten Druckverläufe sind in Abbildung 82(a) dargestellt. Der Reaktor wurde als adiabates System definiert, wodurch die unterschiedliche Menge an abgeführter Energie aufgrund Wärmeübertragung unberücksichtigt bleibt. Es wird ledig-

lich der Einfluss der Zeit auf den Reaktionsfortschritt betrachtet. Bei Randbedingung der Adiabasie stellen sich bei einem inerten System unabhängig von der Kompressionsgeschwindigkeit thermische



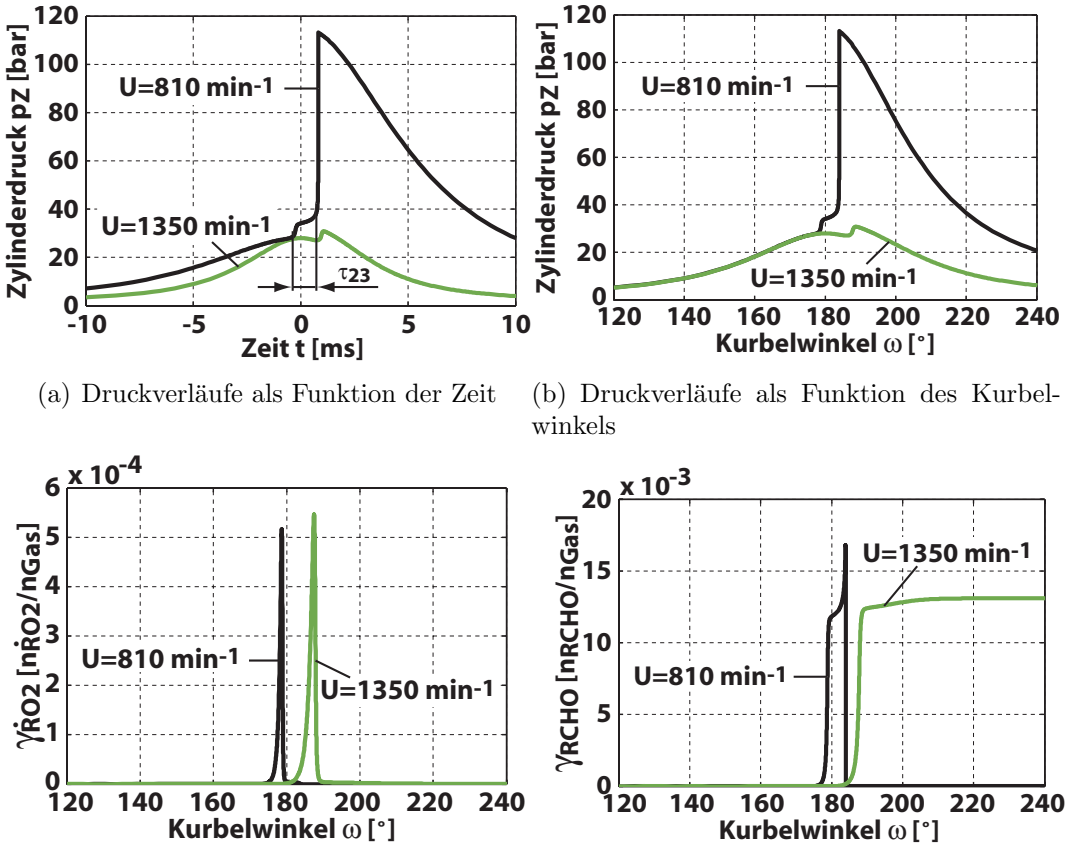
(a) Druckverläufe als Funktion der Zeit



(b) Druckverläufe als Funktion des Kurbelwinkels

Abbildung 81: Druckverläufe bei Verbrennung mit Fremdzündung und Variation der Kompressionsgeschwindigkeit

Zustände ein, die lediglich eine Funktion des Hubvolumens sind. Dies zeigt sich in Abbildung 82(b) anhand der Druckverläufe bis kurz vor Erreichung des oberen Totpunktes bei den unterschiedlichen Drehzahlen von $U = 810\ min^{-1}$ und $U = 1350\ min^{-1}$. Kurz vor dem oberen Totpunkt beginnt bei der langsamen Kompression die Selbstzündung über die Niedertemperaturkinetik mit der Bildung von Alkylperoxy-Radikalen $\dot{R}O_2$ (Abbildung 82(c)). Während der kalten Flamme werden diese Moleküle in Aldehyde RCHO umgewandelt, deren Konzentrations-Verlauf in Abbildung 82(d) dargestellt ist. Nach der Zündverzugszeit τ_{23}, die in Abbildung 82(a) eingezeichnet ist, werden die Aldehyde abgebaut und die Phase der Hauptwärmefreisetzung eingeleitet. Im Fall der schnellen Kompression werden infolge der kürzeren Zeitspanne erst nach Erreichen des



(a) Druckverläufe als Funktion der Zeit

(b) Druckverläufe als Funktion des Kurbelwinkels

(c) Alkylperoxy-Konzentrationen $\dot{R}O_2$

(d) Aldehyd-Konzentrationen RCHO

Abbildung 82: Reaktionskinetische Berechnung mit dem 1-Zonen-Modell: Variation der Kompressionsgeschwindigkeit

oberen Totpunktes die Alkylperoxy-Radikale $\dot{R}O_2$ gebildet und in Aldehyde RCHO umgewandelt. Die gebildeten Konzentrationen sind bei den beiden Konfigurationen in etwa ähnlich. Die Expansionsphase bewirkt niedrigere Temperaturen und Drücke, die nicht ausreichend für den Beginn der Hauptwärmefreisetzung sind.

Eine wichtige Maßnahme zur Vermeidung klopfender Verbrennungen stellt beim konventionellen Motorbetrieb die Erhöhung der Turbulenz der Fluidströmung dar. Die erhöhte turbulente Flammengeschwindigkeit der Primärflamme reduziert die Zeitspanne, die dem Gasgemisch im Randbereich für Vorreaktionen zur Verfügung steht. Nachdem diese für die Entstehung der klopfenden Vorgänge notwendig sind, stellt diese Maßnahme ein probates Mittel für die Reduzierung der Klopfneigung dar. Die erhöhte Flammengeschwindigkeit der Primärflamme führt jedoch auch zu einer schnelleren Kompression der Endgase, was wiederum höhere Temperaturen und Drücke im Bereich des Endgases bedingt. Für den Fall, dass trotz der kürzeren Zeitspanne ein Zustand erreicht wird, der zu einer Selbstzündung des Gemisches führt, entstehen hohe Drücke, die stark klopfende Vorgänge auslösen können. Diese Gefahr ist besonders bei hohen Drehzahlen in Kombination mit einer reduzierten Wärmeabfuhr an heißen Bauteilen des Brennraums gegeben. Aus reaktionskinetischer Sicht lässt sich hierüber das im Vergleich zum Klopfen bei niedrigen Drehzahlen bedeutend höhere Gefahrenpotenzial im Hinblick auf ein Bauteilversagen von Motorkomponenten erklären.

7 Übertragung der Ergebnisse auf den konventionellen Motorbetrieb

Die Ausführungen im Anhang B betrachten die Effizienz des Gleichraumprozesses bei unterschiedlichen Randbedingungen. Dabei wird aus thermodynamischer Sicht untersucht, bei welchen Bedingungen eine Erhöhung des Wirkungsgrades zu erreichen ist. Die Betrachtungen beschränken sich dabei auf einen Betrieb mit einem homogenen Gemisch ohne Beachtung der Ladungswechselschleife. Weitere Effekte, wie beispielsweise Reibung, Ansaugdrosselung oder die Auswirkungen eines geschichteten Betriebs bleiben unberücksichtigt.

Neben einer Variation der Gastemperatur T_1 zu Beginn der Kompression und des Verdichtungsverhältnisses ε werden diabate Kompressionen und Expansionen mit unterschiedlichen Wärmeabgaben betrachtet. Dabei wird speziell der Einfluss des direkteinspritzenden Betriebs untersucht, der als probates Mittel angesehen wird, um die Klopfneigung zu reduzieren und das Verdichtungsverhältnis im Vergleich zur konventionellen äußeren Gemischbildung zu erhöhen.

Mithilfe der Berechnungen kann die aus Gleichung 1 für einen Gleichraumprozess mit isentroper Kompression und Expansion abgeleitete Aussage, wonach die Erhöhung des Verdichtungsverhältnisses ε grundsätzlich mit einer Verbesserung des thermischen Wirkungsgrades η_{th} verbunden ist, auf diabate Vorgänge bei sonst identischen Randbedingungen erweitert werden. Zur Erreichung eines hohen Verdichtungsverhältnisses ε ist eine möglichst niedrige Gastemperatur anzustreben, um die Gefahr der klopfenden Verbrennung zu verringern. Dies ist durch eine niedrige Anfangstemperatur zu Beginn der Kompression und durch eine erhöhte Wärmeabfuhr an die Brennraumwand, die beispielsweise durch niedrige Wandtemperaturen erreicht wird, zu realisieren. Zusätzlich besitzt der direkteinspritzende Betrieb eine positive Wirkung, da für die Verdampfung des Kraftstoffs Energie aufzuwenden ist, die im Vergleich zur äußeren Gemischbildung zu niedrigeren Gastemperaturen innerhalb des Brenn-

raums führt und folglich eine Erhöhung des Verdichtungsverhältnisses ermöglicht.[27]

Im Gegensatz dazu zeigt sich bei konstant gehaltenem Verdichtungsverhältnis ε ein umso höherer thermischer Wirkungsgrad η_{th}, je mehr man sich einer adiabaten Kompression nähert. Eine Minimierung der Wärmeabfuhr, beispielsweise durch Erhöhung der Brennraum-Wandtemperatur, führt zu einer Erhöhung des thermischen Wirkungsgrades η_{th}. Bei diesen Randbedingungen erweist sich der direkteinspritzende Betrieb im Vergleich zur äußeren Gemischbildung aufgrund der bereits angesprochenen Verdampfungsenthalpie als nachteilig.

Aus diesen Betrachtungen lässt sich bezüglich einer Optimierung des thermischen Wirkungsgrades η_{th} eine Strategie für den Motorbetrieb ableiten:

Bei den für Klopfen kritischen Betriebspunkten, sprich *hohen Lasten*, ist im Hinblick auf ein möglichst hohes Verdichtungsverhältnis ε eine hohe Wärmeabfuhr durch niedrige Wandtemperaturen und der direkteinspritzende Betrieb zu wählen. Im Gegensatz dazu ist bei Betriebspunkten mit einer *niedrigen Last*, die eine geringe Gefahr für anormale Verbrennungen darstellen, eine Minimierung der Wärmeabfuhr durch hohe Wandtemperaturen und der Einsatz der äußeren Gemischbildung von Vorteil.

Anhand der in dieser Arbeit gewonnen Erkenntnisse können Maßnahmen abgeleitet werden, die die Klopfneigung verringern und somit eine Erhöhung des Verdichtungsverhältnisses ermöglichen. Bei den im Folgenden genannten Maßnahmen bleibt unberücksichtigt, ob deren Umsetzung aus technischen oder wirtschaftlichen Gesichtspunkten realisierbar ist oder ob sich daraus anderweitige nachteilige Auswirkung, wie zum Beispiel einer erhöhten Produktion von Schadstoffen, ergeben können.

Für die Entstehung der klopfenden Verbrennung ist die Bildung einer starken Druckwelle notwendig. Diese wird an der Brennraumwand

[27] Die für die Kraftstoffverdampfung aufzuwendende Energie beim direkteinspritzenden Betrieb wird in dieser Arbeit als Wärmeabfuhr über die Systemgrenze modelliert.

reflektiert und durchläuft das Gemisch ein weiteres Mal. Speziell im Fokus der Reflektion werden Zustände erreicht, die den Beginn einer Detonation ermöglichen. Die klopfende Verbrennung kann vermieden werden, in dem die Bildung der Druckwelle oder deren Reflektion an der Brennraumwand unterbunden werden.

Die Bildung der starken Druckwelle wird durch eine schnelle sequentielle Selbstzündung ermöglicht, die über die örtlich inhomogene Zündverzugszeit des Gasgemisches gesteuert wird. Eine intensive Vermischung durch hohe kleinskalige Turbulenzen führt zu einem homogenen Gasgemisch mit idealerweise örtlich identischen Zuständen und Zündverzugszeiten. Anstelle einer sequentiellen Selbstzündung entsteht ein explosiver Vorgang, der ohne die Bildung einer Druckwelle verbunden ist, jedoch eine sehr hohe Druckanstiegsgeschwindigkeit aufweist. Zusätzlich bewirkt eine hohe Turbulenz eine schnellere Ausbreitung der Primärflamme und reduziert somit die Zeitspanne, die dem Endgas für Vorreaktionen bis hin zur Selbstzündung zur Verfügung steht. Andererseits erhöht sich im Fall einer Selbstzündung, wie dies bereits in den Kapiteln 3.2 und 6.6 erwähnt wurde, die Gefahr von starken Druckschwingungen.

Eine weitere mögliche Gegenmaßnahme besteht in einer besonders starken Inhomogenität des Gasgemisches: In ähnlicher Weise wie beim Betrieb mit Schichtladung wird lediglich im Bereich der Zündkerze ein zündfähiges Gemisch erzeugt. Erst zu einem späteren Zeitpunkt erfolgt die Einbringung des Kraftstoffs in den Randbereich, die sowohl zu Inhomogenitäten des Luftverhältnisses wie auch aufgrund der Verdampfungsenthalpie zu deutlichen Temperatur-Unterschieden führt. Wegen der starken Inhomogenität besitzt das Gemisch eine stochastische Verteilung der örtlichen Zündverzugszeiten τ_c, die die Wahrscheinlichkeit der Bildung einer starken Druckwelle infolge sequentieller Selbstzündungen deutlich verringert. Darüber hinaus verkürzt sich durch die späte Einbringung des Kraftstoffs in den Randbereich die Zeitspanne der für die Selbstzündung notwendigen chemischen Vorreaktionen.

Nach Entstehung einer Druckwelle ist deren Reflektion an der Brennraumwand und die dadurch bedingte Fokussierung zu minimieren. Hierfür bietet sich der Einsatz eines druckwellenabsorbierenden Materials im oberen Bereich der Zylinderlaufbuchse, also dem Bereich des oberen Totpunktes, an. Ziel ist eine zumindest partielle Absorption der Druckwelle.

Durch Positionierung der Fremdzündung in den Bereich mit der höchsten Gastemperatur verringert sich die Wahrscheinlichkeit einer Selbstzündung. Treten Selbstzündungen auf, so zeigte sich in den durchgeführten Versuchen, dass die Ausbreitung einer sequentiellen Selbstzündung entscheidend abgeschwächt wird. Handelt es sich dabei um eine stark dezentrale Position, so besteht je nach vorliegenden Randbedingungen jedoch ebenso die Möglichkeit, dass sich durch den längeren Flammenweg eine erhöhte Gefahr für klopfende Vorgänge ergibt.

8 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit der grundlegenden Untersuchung der reaktionskinetischen Abläufe während der klopfenden Verbrennung. Als Versuchsanlage diente eine Schnelle Kompressionsmaschine, die eine weitgehend unabhängige Untersuchung einzelner Parameter auf die klopfende Verbrennung zulässt. Infolge natürlicher Konvektion entsteht ein Brennstoff-Luftgemisch mit einem großflächigen, über den gesamten Brennraum verlaufenden Temperaturgradienten. Dies ermöglicht in besonderem Maße die Untersuchung des Einflusses von Temperaturinhomogenitäten auf die Entstehung klopfender Vorgänge. Während des Kompressionshubs bleibt die Temperaturschichtung stabil bestehen, da durch die Kolbenbewegung nur kleinskalige und wenig intensive Turbulenz erzeugt wird und keinerlei Ein- bzw. Ausströmvorgänge stattfinden.

Anhand einer Variation des Zündzeitpunktes konnten die anormalen Verbrennungsabläufe, die von starken Druckschwingungen hoher Frequenz begleitet sind, als klassische Form der klopfenden Verbrennung charakterisiert werden. Der zentrischen Zündung folgt eine Primärflamme, die sich mit einer Geschwindigkeit im Bereich von $s_{PF} = 3\ m/s\ ..\ 6\ m/s$ radial von innen nach außen ausbreitet. Mit einer Verlagerung der Fremdzündung zu späteren Zeitpunkten reduziert sich die Klopfintensität bis hin zur normal ablaufenden Verbrennung. Obwohl in diesen Fällen keine Druckschwingungen auftraten, waren Selbstzündvorgänge im Bereich des Endgases auch dann zu detektieren. Eine Selbstzündung des Endgases ist eine notwendige, allerdings keine hinreichende Bedingung für die klopfende Verbrennung. Sie führt jedoch zu deutlich höheren Umsetzungsraten des Brennstoff-Luftgemisches, die sich in einer Erhöhung der Druckanstiegsrate widerspiegelt.

Die Selbstzündung beginnt im oberen Teil des Zylinders, in dem das unverbrannte Gemisch die höchste Temperatur besitzt, und breitet sich horizontal über die gesamte Breite des Brennraums von oben nach unten in Richtung des Temperaturgradienten aus. Es handelt

sich dabei um lokale, örtlich beschränkte Selbstzündvorgänge, die wegen der Temperaturschichtung sukzessive nach unten fortschreiten. Zeldovich et al. beschrieben diese Art der Verbrennung in ihren viel beachteten Veröffentlichungen als „spontaneous propagation“. Mittels 0-dimensionaler, reaktionskinetischer Berechnungen mit einem 4-Zonen-Modell konnten die in den Versuchen ermittelten Ausbreitungsgeschwindigkeiten nachgerechnet werden. Die Selbstzündung läuft in zwei klar separierbaren Phasen ab, die mithilfe der Chemilumineszenz als die beiden Phasen der Niedertemperaturkinetik identifiziert werden konnten. Sowohl die kalte Flamme wie auch die nachfolgende Hauptwärmefreisetzung, der Beginn der Hochtemperaturkinetik, sind als eindeutig voneinander getrennte Reaktionsfronten zu detektieren, die den Bereich des Endgases in Richtung des Temperaturgradienten durchlaufen.

Der Ursprung der klopfenden Verbrennung liegt bei den Versuchen mit zentrischer Zündung und reiner Kompressionszündungen im unteren und somit im ursprünglich kältesten Bereich des Brennraums. Es zeigt sich ein abrupter Übergang zu einer sehr hell leuchtenden Flamme, die sich mit Überschallgeschwindigkeit von bis zu $s = 1400\ m/s$ innerhalb des teilverbrannten Gemisches ausbreitet. Der Frequenzbereich der nachfolgenden Druckschwingungen entspricht der 1. akustischen Eigenmode des Brennraums.

Die Versuche deuten darauf hin, dass es sich bei der klopfenden Verbrennung um eine direkt hinter einer Druckwelle entstandene Detonation handelt. Für deren Entstehung ist es notwendig, dass eine starke Druckwelle gebildet wird, die anschließend ein Gemisch mit einem ausreichenden Reaktionsfortschritt passiert. Für die Bildung einer ausreichend starken Druckwelle ist die schnelle sequentielle Selbstzündung verantwortlich, die durch das Temperaturfeld gesteuert wird. Dies zeigt sich besonders bei den Versuchsreihen, in denen verschiedene Zündpositionen realisiert wurden. Im Fall der Zündung im unteren und somit kältesten Bereich kann sich die sequentiell erfolgende Selbstzündung ungehindert über eine lange Strecke ausbreiten. Im Vergleich zur zentrischen Zündung ist die Reaktionsfront

der Hauptwärmefreisetzung bedeutend intensiver und schneller. Die gleichzeitig gebildeten starken Druckwellen werden im unteren Bereich des Brennraums an der Brennraumwand reflektiert und fokussiert. Durch die Fremdzündung besitzt das Gemisch in diesem Bereich einen ausreichenden Reaktionsfortschritt für die Kopplung der Druckwelle mit der Energiefreisetzung und es entsteht Klopfen mit starken Druckschwingungen. Im Gegensatz dazu stellte sich die Zündposition im heißesten Bereich des Endgases eindeutig als die wirkungsvollste Variante heraus, um die Klopfneigung zu reduzieren. Die Ausbreitung der sequentiellen Selbstzündung wird durch die Primärflamme unterbunden. Die Reaktionsfront verläuft nur über eine geringe Strecke mit deutlich reduzierter Intensität. Erst bedeutend höhere Verdichtungsverhältnisse führen bei dieser Konfiguration zur klopfenden Verbrennung, die jedoch entgegen aller anderen Konfigurationen im oberen Bereich des Brennraums beginnen. Die beschleunigende Reaktionsfront der Hauptwärmefreisetzung erzeugt Druckwellen, die an der unteren Brennraumwand nach oben hin reflektiert werden. Erst im oberen Teil des Brennraums, dem Bereich der Primärflamme, treffen diese auf ein Gasgemisch, das ausreichend Radikale und Zwischenprodukte für die Wechselwirkung zwischen Druckwelle und Energiefreisetzung gebildet hat.

Viele der experimentell gewonnen Ergebnisse deuten daraufhin, dass es sich bei der klopfenden Verbrennung um eine Detonation handelt. Zugleich zeigen die durchgeführten Berechnungen mit einem ZND-Detonationsmodell, dass aus reaktionskinetischer Sicht bei den gegebenen Bedingungen eine Detonationsfront möglich ist.

Weiterhin konnte die essentielle Bedeutung der sequentiellen Selbstzündung auf die Entstehung der klopfenden Vorgänge gezeigt werden. Die großflächige Temperaturschichtung wurde durch Gaseinblasung während des Kompressionshubs aufgerissen, wodurch die Hauptwärmefreisetzung an unregelmäßig verteilten Orten beginnt und sich anschließend weniger geordnet ausbreitet. Im Gegensatz zur großflächigen Temperaturschichtung ist in diesen Fällen eine sequentielle Selbstzündung über weite Bereiche nicht möglich und es entste-

hen Druckwellen deutlich geringerer Intensität. Eine Gegenüberstellung des Klopfindex KI und des Verdichtungsverhältnisses ε machen deutlich, dass durch die Segmentierung der großflächigen Temperaturschichtung in mehrere kleinskalige Temperaturfelder eine deutliche Verminderung der Klopfneigung erreicht wird.

Mittels einer Variation des globalen Luftverhältnisses λ wurde der Einfluss unterschiedlicher Stoffwerte des Gasgemisches, bedingt durch die Änderung des Luftverhältnisses, auf die Temperatur des Brennstoff-Luftgemisches während der Kompression und auf die reaktionskinetischen Abläufe der einzelnen Phasen der Niedertemperaturkinetik verdeutlicht. Ein Gemisch mit starken Inhomogenitäten weist deutliche Unterschiede in den lokalen Zündverzugszeiten auf und erschwert die Ausbreitung einer sequentiellen Selbstzündung. Dies ist gleichbedeutend mit einer Reduzierung der Klopfneigung.

Abschließend wurde der Einfluss der Kompressionsgeschwindigkeit untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass eine schnelle Flammengeschwindigkeit der Primärflamme, die durch hohe Turbulenz erreicht werden kann, zunächst eine Reduzierung der Klopfneigung bewirkt. Wird jedoch trotz dieser Maßnahme im Bereich des Endgases ein Zustand erreicht, der zur Selbstzündung führt, so entstehen aufgrund der reduzierten Wärmeabfuhr des Endgases hohe Drücke, die stark klopfende Vorgänge auslösen können. Dieser Fall entspricht dem Hochgeschwindigkeitsklopfen, das eine große Gefahr hinsichtlich der Beschädigung von Motorkomponenten darstellt.

A Gleichgewichtskriterien für chemische Reaktionen

Das Gleichgewicht einer chemischen Reaktion ist über die thermodynamischen Zustände des Systems zu ermitteln. Als Kriterium dient die Zustandsgröße Entropie s, die sich für eine Substanz i über zwei weitere Zustandsgrößen, wie beispielsweise der Fluidtemperatur T und dem Partialdruck p_i, bestimmen lässt:[28]

$$\bar{s}_i(T, p_i) = \bar{s}_i^0(T_0, p_0) + \int_{T_0}^{T} \bar{c}_{p,i} \, \frac{dT'}{T'} \; - \; R \; ln \left(\frac{p_i}{p_0} \right) \tag{44}$$

In chemischen Reaktionen sind mehrere Substanzen beteiligt. Die Systementropie ergibt sich durch Aufsummierung aller Speziesentropien:

$$S_{Sys}(T, p) = \sum_i n_i \cdot \bar{s}_i(T, p_i) \tag{45}$$

Die gesamte Änderung der Systementropie lässt sich über den 2. Hauptsatz der Thermodynamik, der Entropiebilanz, ermitteln:

$$dS_{Sys} = dS_Q + dS_{mat} + dS_{irr} \tag{46}$$

Die Systementropie S_{Sys} erfährt eine Änderung durch Wärmezufuhr bzw. -abfuhr S_Q, durch Materiezufuhr bzw. -abfuhr S_{mat} und durch Entropieproduktion aufgrund von irreversiblen Vorgängen innerhalb des betrachteten Systems S_{irr}. Beschränkt man sich auf geschlossene, also materieundurchlässige Systeme, so vereinfacht sich Gleichung 46 zu:

$$dS_{Sys} = dS_Q + dS_{irr} \tag{47}$$

[28] Es werden nur ideale Gase betrachtet.

In realen und somit verlustbehafteten Prozessen wird Entropie produziert. Die häufig betrachtete, jedoch in Realität nicht zu realisierende reversible Zustandsänderung stellt mit dS_{irr}=0 einen Sonderfall dar. Daraus ergibt sich die Forderung:

$$dS_{irr} \geq 0 \tag{48}$$

Hier werden nur adiabate Systeme bzw. Systeme mit Wärmeabfuhr $dQ_{rev} \leq 0$ betrachtet:[29]

$$dS_Q = \frac{dQ_{rev}}{T_{Sg}} \leq 0 \tag{49}$$

In Kombination mit Gleichung 47 und 48 folgt:

$$dS_{irr} = dS_{Sys} - dS_Q \geq 0 \tag{50}$$

$$dS_{Sys} \geq dS_Q \tag{51}$$

Dies lässt sich bei einer weiteren Einschränkung auf *adiabate Systeme* weiter vereinfachen:

$$dS_{Sys} \geq 0 \tag{52}$$

Dies bedeutet, dass man den Gleichgewichtszustand über die Bestimmung des Maximums der Systementropie bestimmen kann:

$$dS_{Sys} = 0 \tag{53}$$

Voraussetzung ist jedoch die sehr strikte Vorgabe der Adiabasie bzw. der genauen Kenntnis des Wärmestroms für die Berücksichtigung der

[29] In Realität sind Wärmeübertragungsvorgänge aufgrund des notwendigen Temperaturgradienten immer irreversibel. Hier wird gefordert, dass die Wärmeübertragung *intern* reversibel erfolgt. Innerhalb des Systems dürfen dadurch keine örtlichen Temperaturinhomogenitäten bzw. -gradienten vorliegen.

durch Wärme übertragenen Entropie dS_Q. Einen weiteren Ansatz bietet die Gibbssche Enthalpie G, die definiert wird zu:

$$dG \equiv dH - d(TS_{Sys}) \;\; bzw. \;\; dg \equiv dh - d(Ts_{sys}) \tag{54}$$

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS_{Sys} - S_{Sys}dT \tag{55}$$

Die meisten Gleichgewichte, die in der Chemie von Interesse sind, laufen bei konstant gehaltenem Druck und konstanter Temperatur ($p = konst.$, $T = konst.$) ab:

$$dG = dU + pdV - TdS_{Sys} \tag{56}$$

Da für ein ideales Gas jede Zustandsgröße über zwei weitere Zustandsgrößen darstellbar ist, gilt für die Änderung der systembeschreibenden Zustandsgröße Entropie dS_{Sys}:

$$dS_{Sys} = \left(\frac{\partial S_{Sys}}{\partial p}\right)_T \partial p + \left(\frac{\partial S_{Sys}}{\partial T}\right)_p \partial T = 0 \tag{57}$$

Daraus folgt, dass sowohl die Entropie wie auch alle anderen Zustandsgrößen des Systems für diesen Fall unverändert bleiben und sich Gleichung 56 weiter reduziert zu:[30]

$$dG = dU + pdV \tag{58}$$

Weiterhin folgt für die beschriebenen Bedingungen aus der Entropiebilanz an einem geschlossenen System

$$\underbrace{dS_{Sys}}_{=0} = dS_Q + dS_{irr} \tag{59}$$

[30] Obwohl $dU = c_v \cdot dT = 0$ gilt, wird dieser Term mitgeführt.

mit der Forderung aus Gleichung 48 für die Entropie aufgrund Wärmeübertragung:

$$dS_Q \leq 0 \tag{60}$$

Die Kopplung der Energiebilanz für ein geschlossenes System

$$dU = -pdV + dQ \tag{61}$$

mit der Entropie für eine intern reversibel ablaufende Wärmeübertragung

$$dQ_{rev} = TdS_Q \tag{62}$$

führt zur Gibbsschen Funktion

$$TdS_Q = dU + pdV \tag{63}$$

und weiterführend in Kombination mit Gleichung 58 zum Ausdruck:

$$dG = TdS_Q \tag{64}$$

Die Forderung 60 führt somit im Falle einer *isotherm-isobaren* Zustandsänderung zu:

$$(dG)_{T,p} = \sum_i (dG_i)_{T,p} = \sum_i (\bar{g}_i \; dn_i)_{T,p} \leq 0 \tag{65}$$

Das Gleichgewicht liegt demnach beim Minimum der Gibbsschen Enthalpie G vor:

$$(dG)_{T,p} = \sum_i (dG_i)_{T,p} = \sum_i (\bar{g}_i \; dn_i)_{T,p} = 0 \tag{66}$$

Analog zur Gibbsschen Energie G lässt sich mithilfe der Freien Energie F, die definiert ist als

$$dF \equiv dU - d(TS_{Sys}) \;\; bzw. \;\; df \equiv du - d(Ts_{sys}) \tag{67}$$

$$dF = dU - TdS_{Sys} - S_{Sys}dT \tag{68}$$

ein Gleichgewichtskriterium für *isotherm-isochore* Zustandsänderungen formulieren. Auch in diesem Fall gilt für die Entropie des Systems dS_{Sys}

$$dS_{Sys} = \left(\frac{\partial S_{Sys}}{\partial v}\right)_T \partial v + \left(\frac{\partial S_{Sys}}{\partial T}\right)_v \partial T = 0 \tag{69}$$

wodurch sich Gleichung 68 weiter vereinfacht zu:

$$dF = dU \tag{70}$$

Die Kopplung der Energiebilanz für ein geschlossenes und isochores System

$$dU = dQ \tag{71}$$

mit der Entropie für eine intern reversibel ablaufende Wärmeübertragung in Gleichung 62 führt zu:

$$dF = TdS_Q \tag{72}$$

In Kombination mit Gleichung 60 folgt daraus das Gleichgewichtskriterium für *isotherm-isochore* Zustandsänderungen:

$$(dF)_{T,v} = \sum_i (dF_i)_{T,v} = \sum_i \left(\bar{f}_i \; dn_i\right)_{T,v} = 0 \tag{73}$$

B Effizienz des Gleichraumprozesses

Abbildung 83 stellt das pV-Diagramm eines Gleichraumprozesses mit polytroper Kompression und Expansion ($n \neq \kappa$) dar, der die idealisierten Abläufe eines ottomotorischen Verbrennungsprozesses beschreibt. Bei Vernachlässigung der Ladungswechselschleife können die Vorgänge über die Zustandsänderungen 1-2-3-4-1 beschrieben werden. Dabei folgt auf die polytrope Kompression von 1 nach 2 eine isochore Verbrennung auf den Druck p_2, die als Wärmezufuhr Q_{23} von außen modelliert wird. Nach der polytropen Expansion von 3 nach 4 wird die Wärmemenge Q_{41} isochor an die Umgebung abgeführt.

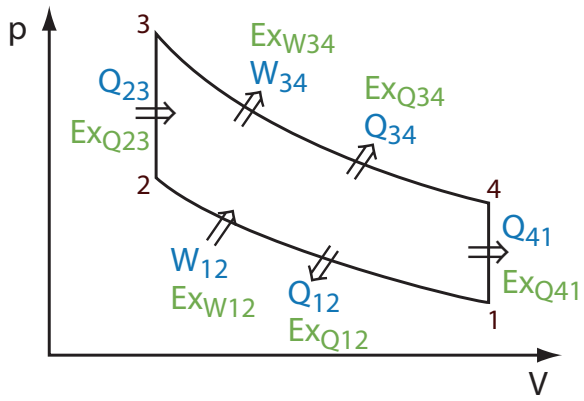


Abbildung 83: pV-Diagramm des Gleichraumprozesses inklusive auftretender Energie- und Exergieströme

Für diesen Kreisprozess wird im Folgenden für unterschiedliche Randbedingungen eine energetische und exergetische Bilanzierung durchgeführt. Neben der zu- bzw. abgeführten Arbeit, Wärme und Exergie wird zusätzlich der thermische Wirkungsgrad η_{th}, der das Verhältnis von Nutzen zu Aufwand wiedergibt, und der exergetische Wirkungsgrad η_{ex} ermittelt:

$$\eta_{th} = \frac{Nutzen}{Aufwand} = \frac{W_{34} - W_{12}}{Q_{23}} = \frac{W_{V,ges}}{Q_{23}} \tag{74}$$

$$\eta_{ex} = \frac{Ex_{W,34} - Ex_{W,12}}{Ex_{Q,23}} \tag{75}$$

Alle Vorgänge werden als reversibel betrachtet. Da zusätzlich mit dem Umgebungsdruck $p_U = 1\ bar$ und der Umgebungstemperatur $T_U = 293\ K$ ein konstanter Referenzzustand definiert wird, ergibt eine exergetische Bilanzierung des gesamten Kreisprozesses:

$$\oint Ex = 0 \tag{76}$$

Die zugeführte Wärmeenergie berechnet sich gemäß der Luftmasse im Brennraum. Dabei wird ein Verhältnis von $\frac{m_L}{m_B} = 15$ und ein Heizwert von $H_B = 45000\ kJ/kg$ angenommen:

$$Q_{23} = \frac{m_L}{15} \cdot 45000 \qquad [kJ] \tag{77}$$

Die Kompression und die Expansion werden mit Ausnahme der Berechnung in Kapitel B.1 mit Wärmeübertragung betrachtet, wodurch sich ein Polytropenexponent während der Kompression mit $n_{12} < \kappa$ und ein Polytropenexponent während der Expansion mit $n_{34} > \kappa$ ergibt.

Die an die Brennraumwand mit der konstanten Temperatur $T_W = 373\ K$ abgeführte Wärmeenergie Q_{34} errechnet sich in Abhängigkeit der zwischen den Zeitpunkten 3 und 4 vorliegenden, mittleren Gastemperatur und einem konstanten Faktor K_{34}, der das Produkt aus Wärmeübergangskoeffizient α, Wandfläche A und Zeitspanne t_{34} darstellt:

$$Q_{34} = \underbrace{\alpha \cdot A \cdot t_{34}}_{K_{34}=const} \cdot \left[\left(\frac{T_3 + T_4}{2} \right) - T_W \right] \tag{78}$$

Außerdem wurden die Stoffwerte der Luft (Gaskonstante $R = 287\ J/kgK$, Isentropenexponent $\kappa = 1,4$, spezifische isochore Wärmekapazität $c_v = \frac{R}{\kappa - 1}$) als konstant angenommen und die Entropie s auf den Anfangszustand 1 referenziert:

$$s_{1n} = c_v \cdot ln \left(\frac{T_n}{T_1} \right) + R \cdot ln \left(\frac{V_n}{V_1} \right) \tag{79}$$

Im Folgenden werden die aus den Bilanzierungen gewonnen Gleichungen für die Ermittlung der Energie- und Exergieströme aufgelistet:

1 → 2: polytrope Kompression

$$W_{V,12} = \frac{m \cdot R \cdot T_1}{n_{12} - 1} \cdot \left[\left(\frac{1}{\varepsilon} \right)^{1-n_{12}} - 1 \right] \tag{80}$$

$$Q_{12} = m \cdot R \cdot T_1 \cdot \frac{n_{12} - \kappa}{(\kappa - 1) \cdot (n_{12} - 1)} \cdot \left[\left(\frac{1}{\varepsilon^{1-n_{12}}} \right) - 1 \right] \tag{81}$$

$$Ex_{W,12} = W_{V,12} - p_U \cdot (V_1 - V_2) \tag{82}$$

$$Ex_{Q,12} = m \cdot R \cdot \frac{n_{12} - \kappa}{(\kappa - 1) \cdot (n_{12} - 1)} \cdot \left[T_2 - T_1 - T_U \cdot ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \right] \tag{83}$$

2 → 3: isochore Wärmezufuhr

$$W_{V,23} = - \int_2^3 p \; dV = 0 \tag{84}$$

$$Q_{23} = m \cdot c_v \cdot (T_3 - T_2) \tag{85}$$

$$Ex_{W,23} = - \int_2^3 (p - p_U) \; dV = 0 \tag{86}$$

$$Ex_{Q,23} = m \cdot c_v \cdot \left[T_3 - T_2 - T_U \cdot ln \left(\frac{T_3}{T_2} \right) \right] \tag{87}$$

3 → 4: polytrope Expansion

$$W_{V,34} = \frac{m \cdot R \cdot T_3}{n_{34} - 1} \cdot \left[\varepsilon^{1-n_{34}} - 1 \right] \tag{88}$$

$$Q_{34} = m \cdot R \cdot T_3 \cdot \frac{n_{34} - \kappa}{(\kappa - 1) \cdot (n_{34} - 1)} \cdot \left[\varepsilon^{1-n_{34}} - 1 \right] \tag{89}$$

$$Ex_{W,34} = W_{V,34} - p_U \cdot (V_3 - V_4) \tag{90}$$

$$Ex_{Q,34} = m \cdot R \cdot \frac{n_{34} - \kappa}{(\kappa - 1) \cdot (n_{34} - 1)} \cdot \left[T_4 - T_3 - T_U \cdot ln \left(\frac{T_4}{T_3} \right) \right] \tag{91}$$

$4 \rightarrow 1$: isochore Wärmeabfuhr

$$W_{V,41} = - \int_4^1 p \; dV = 0 \tag{92}$$

$$Q_{41} = m \cdot c_v \cdot (T_1 - T_4) \tag{93}$$

$$Ex_{W,41} = - \int_4^1 (p - p_U) \; dV = 0 \tag{94}$$

$$Ex_{Q,41} = m \cdot c_v \cdot \left[T_1 - T_4 - T_U \cdot ln \left(\frac{T_1}{T_4} \right) \right] \tag{95}$$

B.1 Variation T_1 bei adiabater Kompression und Expansion

Bei einem konstanten Verdichtungsverhältnis von $\varepsilon = 9,2$ wird die Anfangstemperatur zwischen $T_1 = 330$ .. $360\ K$ variiert.

Eine Variation der Gastemperatur führt zu unterschiedlichen spezifischen Volumenänderungsarbeiten während der Kompression und der Expansion. Je höher die Temperatur T_1 bzw. T_3 liegt, desto mehr spezifische Arbeit muss für die Kompression aufgewendet bzw. kann während der Expansion gewonnen werden. Jedoch ergeben sich durch die unterschiedlichen Anfangstemperaturen T_1 auch unterschiedliche Luftmassen m_L im Brennraum. Anhand der Gleichung für die Ermittlung der Volumenänderungsarbeit ist zu erkennen, dass sich bei der Kompressionsarbeit $W_{V,12}$ die beiden Einflüsse gegenseitig kürzen und somit die zugeführte Volumenänderungsarbeit trotz der unterschiedlichen Gastemperaturen in allen drei Fällen identisch ist:

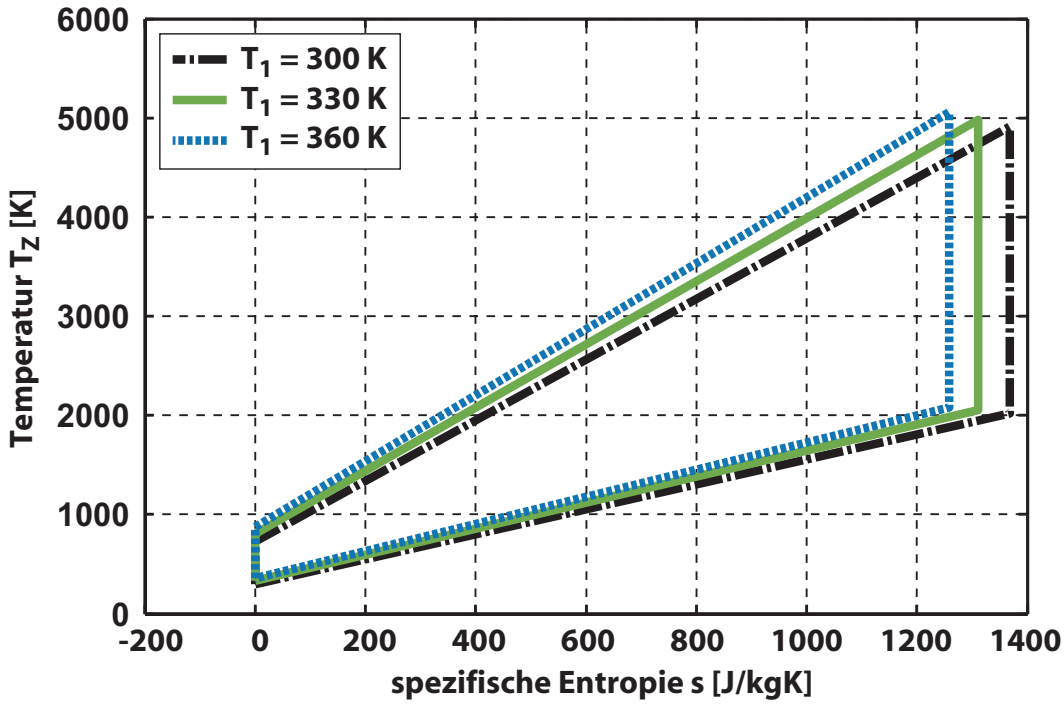
$$W_{V,12} = \underbrace{m_L \cdot T_1}_{\frac{p_1 \cdot V}{R}} \cdot \frac{R}{(n_{12}-1)} \cdot \left[\left(\frac{1}{\varepsilon} \right)^{(1-n_{12})} - 1 \right]; \tag{96}$$

Dies ist in Tabelle 9 mittels der zugeführten Exergie $Ex_{W,12}$ ersichtlich, die der Volumen-Nutzarbeit entspricht.

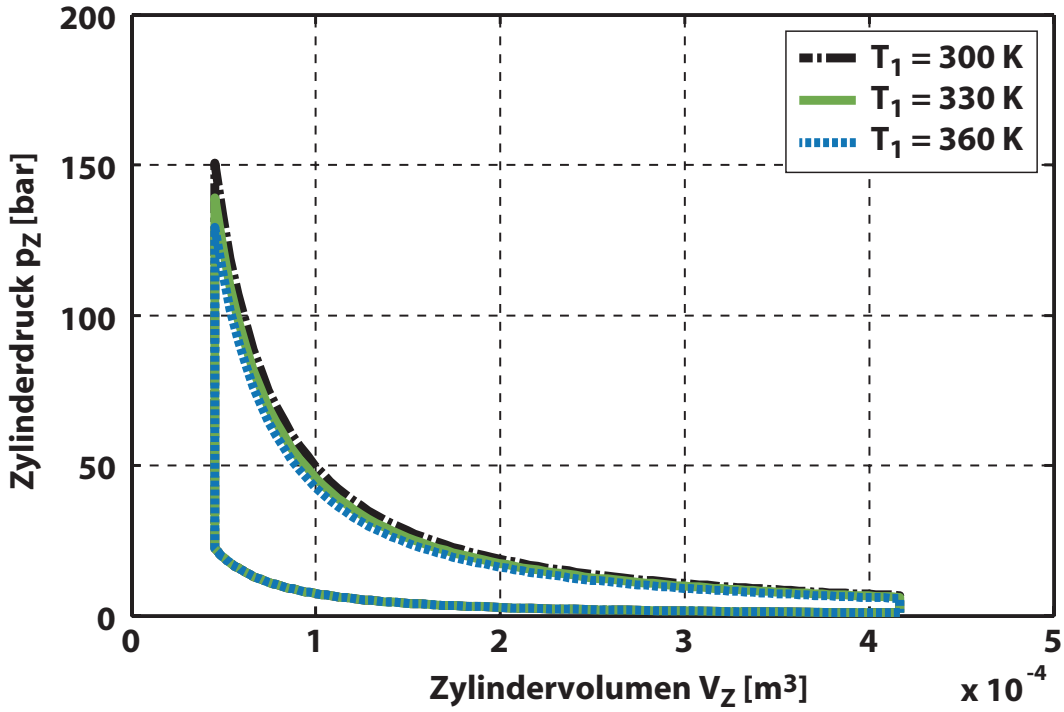
In Verbindung mit den Gleichungen 80, 85 und 88 kann Gleichung 74 weiter umgeformt werden zu:

$$\eta_{th} = 1 - \left(\frac{1}{\varepsilon} \right)^{\kappa-1} \tag{97}$$

Hier zeigt sich, dass der thermische Wirkungsgrad lediglich eine Funktion des Verdichtungsverhältnisses ε und des Isentropenexponenten κ ist. Eine Erhöhung des Verdichtungsverhältnisses ε führt somit unabhängig von der gewählten Anfangstemperatur T_1 und unabhängig von der zugeführten Wärmeenergie Q_{23} zu einer Steigerung des thermischen Wirkungsgrades η_{th}. Auch dies spiegelt sich



(a) Ts-Diagramm



(b) pV-Diagramm

Abbildung 84: Ts-Diagramm und pV-Diagramm des Kreisprozesses bei Variation der Temperatur T_1 und adiabater Kompression und Expansion

in Tabelle 9 wider: Alle drei Betriebspunkte weisen trotz der unterschiedlichen Anfangstemperatur T_1 den identischen thermischen Wirkungsgrad η_{th} auf.

Die übertragene Wärmeenergie ist exergetisch umso hochwertiger, je höher die System-Temperatur vorliegt, bei der sie zu- bzw. abgeführt wird (Gleichungen 83, 87, 91 und 94). Bei Betriebspunkt C liegt das höchste Temperaturniveau vor, wie anhand der Temperaturen T_2, T_3 und T_4 ersichtlich ist. Gleichbedeutend ist dies mit der höchsten zugeführten spezifischen Exergie $ex_{Q,23}$ und der höchsten abgeführten spezifischen Exergie $ex_{Q,41}$. Da bei allen drei Betriebspunkten die identische spezifische Arbeit $w_{V,ges}$ netto gewonnen und abgeführt wird, führt dies mit steigendem Temperaturniveau zu einem niedrigeren exergetischen Wirkungsgrad η_{ex}. Der Gleichraumprozess stellt sich mit den hier getroffenen Annahmen somit als ein Prozess dar, der gänzlich insensibel auf die *Quantität der zugeführten Exergie* bzw. der *Qualität der zugeführten Energie* reagiert. Folglich können mithilfe einer exergetischen Analyse des Prozesses keine Erkenntnisse

BP	ε	n_{12}	n_{34}	T_1	p_1	T_2	p_2	T_3	p_3	T_4	p_4
	[-]	[-]	[-]	[K]	[bar]	[K]	[bar]	[K]	[bar]	[K]	[bar]
A	9,2	1,4	1,4	**300**	1	728,9	22,4	4910,0	150,6	2021,0	6,7
B	9,2	1,4	1,4	**330**	1	801,8	22,4	4982,9	138,9	2051,0	6,2
C	9,2	1,4	1,4	**360**	1	874,6	22,4	5055,8	129,2	2081,0	5,7

BP	$w_{V,ges}$	$ex_{W,12}$	$ex_{Q,12}$	$ex_{Q,23}$	$ex_{W,34}$	$ex_{Q,34}$	$ex_{Q,41}$
	$[kJ/kg]$	$[kJ/kg]$	$[kJ/kg]$	$[kJ/kg]$	$[kJ/kg]$	$[kJ/kg]$	$[kJ/kg]$
A	1765,2	231,0	0	2599,0	-1996,1	0	-833,8
B	1765,2	254,0	0	2615,9	-2019,2	0	-850,7
C	1765,2	277,2	0	2631,2	-2042,3	0	-866,0

BP	$W_{V,ges}$	$Ex_{W,12}$	$Ex_{Q,12}$	$Ex_{Q,23}$	$Ex_{W,34}$	$Ex_{Q,34}$	$Ex_{Q,41}$	η_{th}	η_{ex}
	$[J]$	$[J]$	$[J]$	$[J]$	$[J]$	$[J]$	$[J]$	$[-]$	$[-]$
A	854,2	111,8	0	1257,7	-966,0	0	-403,5	0,5884	0,6792
B	776,6	111,8	0	1150,8	-888,3	0	-374,9	0,5884	0,6748
C	711,9	111,8	0	1061,1	-823,6	0	-349,2	0,5884	0,6709

Tabelle 9: Variation der Temperatur T_1 bei adiabater Kompression und Expansion

und Ansätze für eine Optimierung des Wirkungsgrades gewonnen werden. Aus diesem Grund wird in den folgenden Variationen auf eine exergetische Betrachtung verzichtet.

Bedingt durch die als konstant angenommenen Stoffwerte berechnet sich für die Temperatur nach der isochoren Wärmezufuhr mit $T_3 \approx 5000\ K$ ein deutlich zu hoher Wert. Im Vergleich dazu beträgt die adiabate Flammentemperatur lediglich $T_{ad} \approx 2750\ K$, welche die maximal mögliche Temperatur darstellt. Abbildung 76(e) zeigt, dass die Veränderung der Gaszusammensetzung und vor allem die Erhöhung der Temperatur eine deutliche Anhebung der spezifischen isochoren Wärmekapazität von $c_v = 717,5\ J/kgK$ auf $c_v \approx 1200\ J/kgK$ während der Verbrennung bewirkt. Gleichung 85 zeigt die reziprok proportionale Abhängigkeit zwischen der isochoren Wärmekapazität und der Temperatur. Darüber hinaus bleiben in der Berechnung weitere Effekte, wie zum Beispiel die Dissoziation der Moleküle, unberücksichtigt. Trotz der getroffenen Vereinfachungen und der daraus bedingten Unzulänglichkeiten sind mithilfe der in diesem Abschnitt durchgeführten Betrachtungen grundsätzliche und qualitative Aussagen im Hinblick auf den thermischen Wirkungsgrad möglich.

B.2 Variation n_{12} mit ε=const.

Bei konstantem Verdichtungsverhältnis von $\varepsilon = 9,2$ und konstanter Anfangstemperatur $T_1 = 300\ K$ wird der Polytropenexponent zwischen $n_{12} = 1,34\ ..\ 1,38$ variiert. Je niedriger der Polytropenexponent gewählt wird, desto mehr Wärmeenergie Q_{12} gibt das Gas während der Kompression an die Brennraumwand ab.

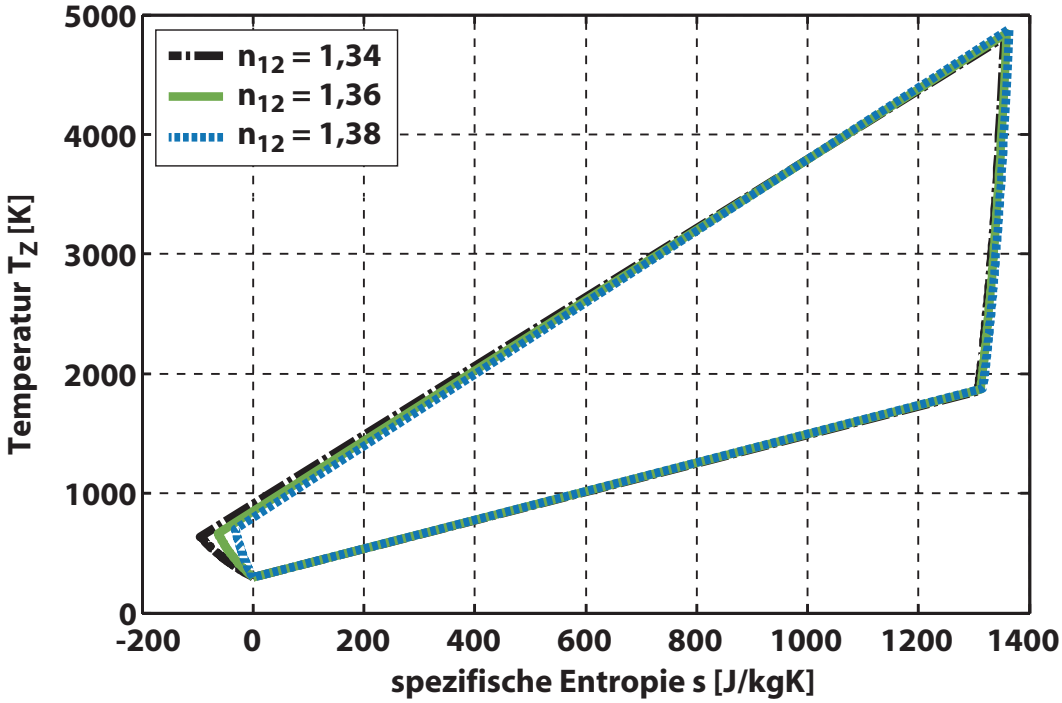
Die Werte in Tabelle 10 zeigen, dass bei gegebenem Verdichtungsverhältnis ε der thermische Wirkungsgrad η_{th} um so höher ist, je mehr man sich einer adiabaten Verdichtung mit $n_{12} = \kappa$ annähert. Daraus ist abzuleiten, dass aus thermodynamischer Sicht eine möglichst niedrige Wärmeabfuhr Q_{12} anzustreben ist, was beispielsweise durch höhere Wandtemperaturen des Brennraums erreichbar ist. Darüber hinaus bedeutet dies, dass der direkteinspritzende Betrieb mit rein brennrauminterner Kraftstoffverdampfung im Vergleich zur äußeren Gemischbildung bei gleichem Luftverhältnis λ und bei gleichem Verdichtungsverhältnis ε eine nachteilige Auswirkung auf den thermischen Wirkungsgrad η_{th} besitzt.[31]

BP	ε	n_{12}	n_{34}	T_1	p_1	T_2	p_2	T_3	p_3	T_4	p_4
	[-]	[-]	[-]	[K]	[bar]	[K]	[bar]	[K]	[bar]	[K]	[bar]
D	9,2	**1,34**	1,4300	300	1	638,0	19,6	4819,2	147,8	1855,9	6,2
E	9,2	**1,36**	1,4301	300	1	666,9	20,5	4848,1	148,7	1866,7	6,2
F	9,2	**1,38**	1,4301	300	1	697,2	21,4	4878,4	149,6	1878,3	6,2

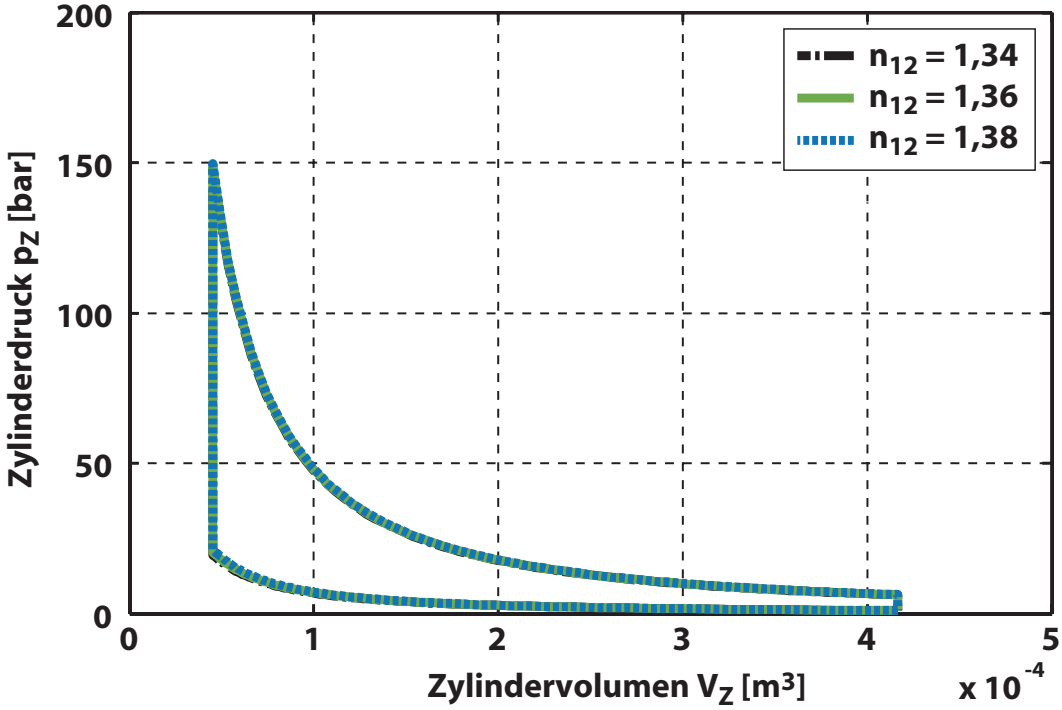
BP	$W_{V,12}$	Q_{12}	Q_{23}	$W_{V,34}$	Q_{34}	Q_{41}	$w_{V,ges}$	$W_{V,ges}$	η_{th}
	$[J]$	$[J]$	$[J]$	$[J]$	$[J]$	$[J]$	$[kJ/kg]$	$[J]$	$[-]$
D	138,1	-20,7	1451,8	-957,1	-71,8	-540,2	1692,5	819,1	0,5642
E	141,6	-14,2	1451,8	-962,8	-72,4	-544,0	1697,1	821,3	0,5657
F	145,2	-7,3	1451,8	-968,8	-72,9	-548,0	1702,0	823,6	0,5673

Tabelle 10: Variation des Polytropenexponenten n_{12} bei konstantem Verdichtungsverhältnis ε=const.

[31] Die beim direkteinspritzenden Betrieb für die Kraftstoffverdampfung aufzuwendende Energie wird in diesen Betrachtungen als Wärmeabfuhr über die Systemgrenze modelliert.



(a) Ts-Diagramm



(b) pV-Diagramm

Abbildung 85: Ts-Diagramm und pV-Diagramm des Kreisprozesses bei Variation des Polytropenexponenten n_{12}

B.3 Variation n_{12} und ε mit T_2=const.

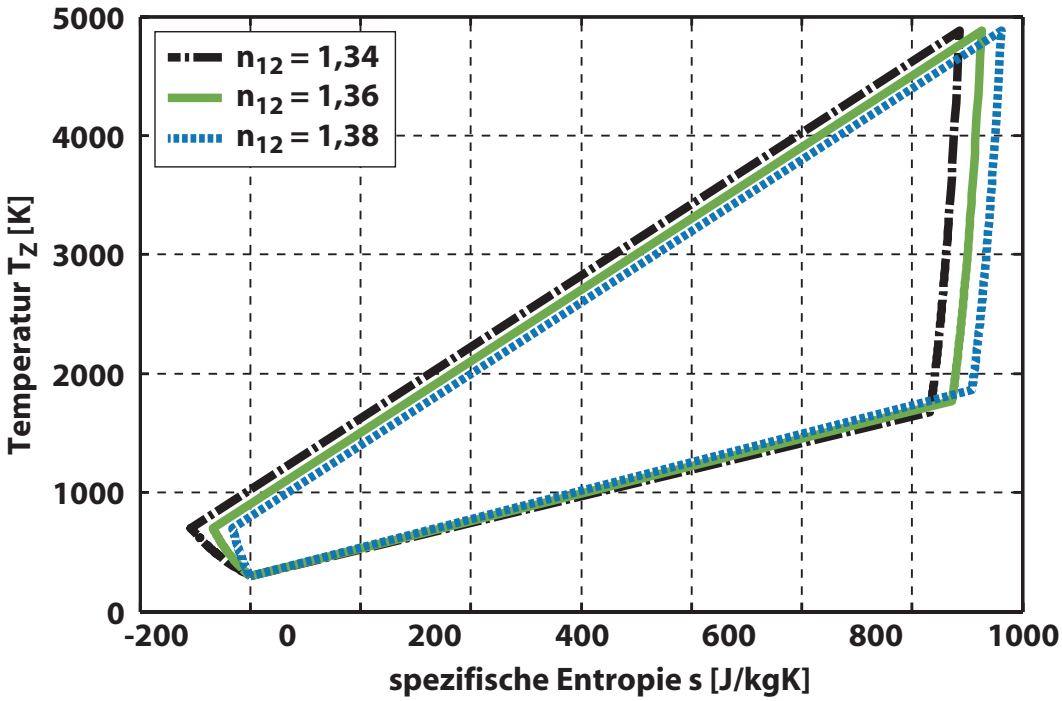
Wie bereits in Kapitel B.2 werden auch in dieser Zusammenstellung bei konstanter Anfangstemperatur $T_1 = 300\ K$ unterschiedliche Wärmeströme Q_{12} während der Kompression abgeführt. Das Verdichtungsverhältnis ε ist jedoch so gewählt, dass bei allen drei Betriebspunkten die Kompressions-Endtemperatur $T_2 = 700\ K$ erreicht wird. Die Begrenzung der maximal erreichbaren Kompressionstemperatur berücksichtigt die erhöhte Klopfneigung bei hohen Temperaturen. Per Definition wird hier angenommen, dass Kompressionstemperaturen oberhalb dieser Grenze zu klopfender Verbrennung führen und somit vermieden werden müssen.

Die in Kapitel B.2 dargestellten Berechnungen zeigen, dass bei einem gegebenen Verdichtungsverhältnis ε der thermische Wirkungsgrad η_{th} um so höher ist, je weniger Wärme während der Kompression abgeführt wird. Wird jedoch, wie in dieser Berechnung, die Kompressionstemperatur T_2 als Kriterium für das maximal mögliche Verdichtungsverhältnis herangezogen, so wirkt sich die höhere Wärmeabfuhr bzw. die direkte Einspritzung des Kraftstoffs während des Kompressionshubs günstig auf den thermischen Wirkungsgrad η_{th} aus.

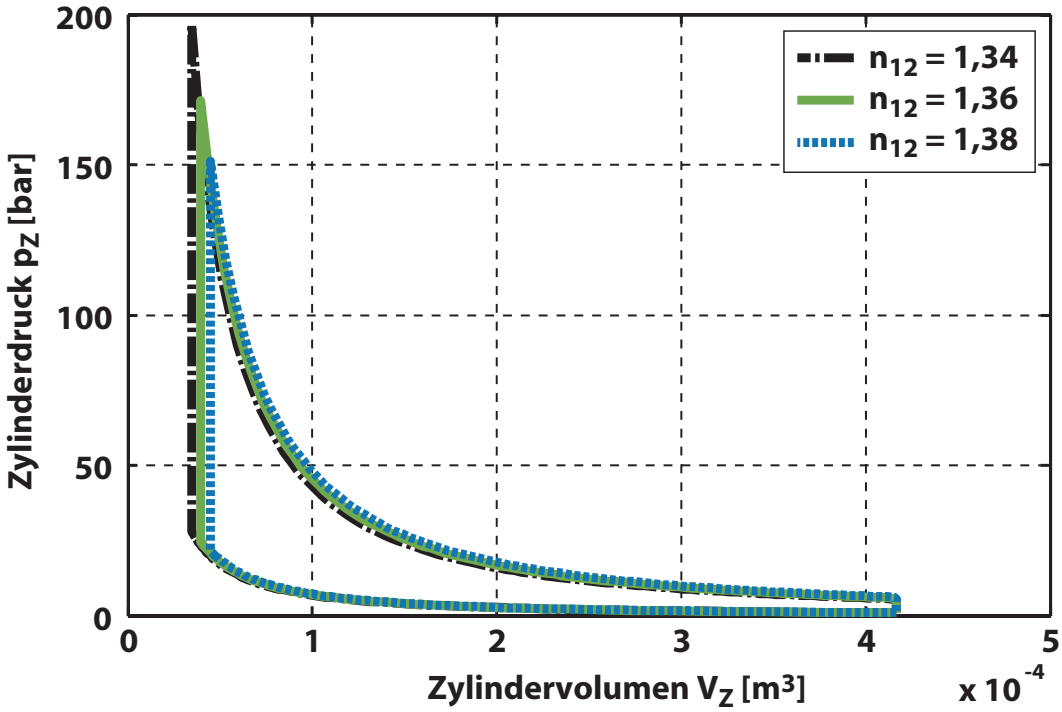
BP	ε	n_{12}	n_{34}	T_1	p_1	T_2	p_2	T_3	p_3	T_4	p_4
	[-]	[-]	[-]	[K]	[bar]	[K]	[bar]	[K]	[bar]	[K]	[bar]
G	**12,1**	**1,34**	1,4300	300	1	**700**	28,2	4881,2	196,7	1671,6	5,6
H	**10,5**	**1,36**	1,4316	300	1	**700**	24,6	4881,2	171,2	1767,5	5,6
I	**9,3**	**1,38**	1,4332	300	1	**700**	21,7	4881,2	151,3	1858,1	5,6

BP	$W_{V,12}$	Q_{12}	Q_{23}	$W_{V,34}$	Q_{34}	Q_{41}	$w_{V,ges}$	$W_{V,ges}$	η_{th}
	$[J]$	$[J]$	$[J]$	$[J]$	$[J]$	$[J]$	$[kJ/kg]$	$[J]$	$[-]$
G	163,4	-24,5	1451,8	-1036,7	-77,8	-476,3	1804,5	873,3	0,6015
H	154,3	-15,4	1451,8	-1002,0	-79,2	-509,5	1751,6	847,6	0,5839
I	146,2	-7,3	1451,8	-969,3	-80,4	-541,0	1700,9	823,1	0,5670

Tabelle 11: Variation des Polytropenexponenten n_{12} und des Verdichtungsverhältnisses ε bei konstanter Temperatur $T_2 = 700\ K = const.$



(a) Ts-Diagramm



(b) pV-Diagramm

Abbildung 86: Ts-Diagramm und pV-Diagramm des Kreisprozesses bei Variation des Polytropenexponenten n_{12} und $T_2 = 700\ K = const.$

B.4 Variation T_1 und ε mit T_2=const.

In dieser Zusammenstellung wird das Verdichtungsverhältnis ε erneut so gewählt, dass trotz einer Variation der Anfangstemperatur T_1 eine identische Kompressions-Endtemperatur T_2 erreicht wird. Je niedriger die Anfangstemperatur T_1 realisiert wird, desto höher kann das Verdichtungsverhältnis ε bis zum Erreichen eines kritischen Temperaturniveaus gewählt werden. Eine niedrige Temperatur T_1 kann beispielsweise beim direkteinspritzenden Betrieb erreicht werden, sofern der Kraftstoff bereits vor Beginn der Kompression im Brennraum verdampft. Eine weitere Möglichkeit ist bei aufgeladenen Motoren durch den Einsatz einer Ladeluftkühlung gegeben. Im Gegensatz zu den hier gewählten Anfangsbedingungen wäre damit ein Druck $p_1 > 1\ bar$ verbunden.

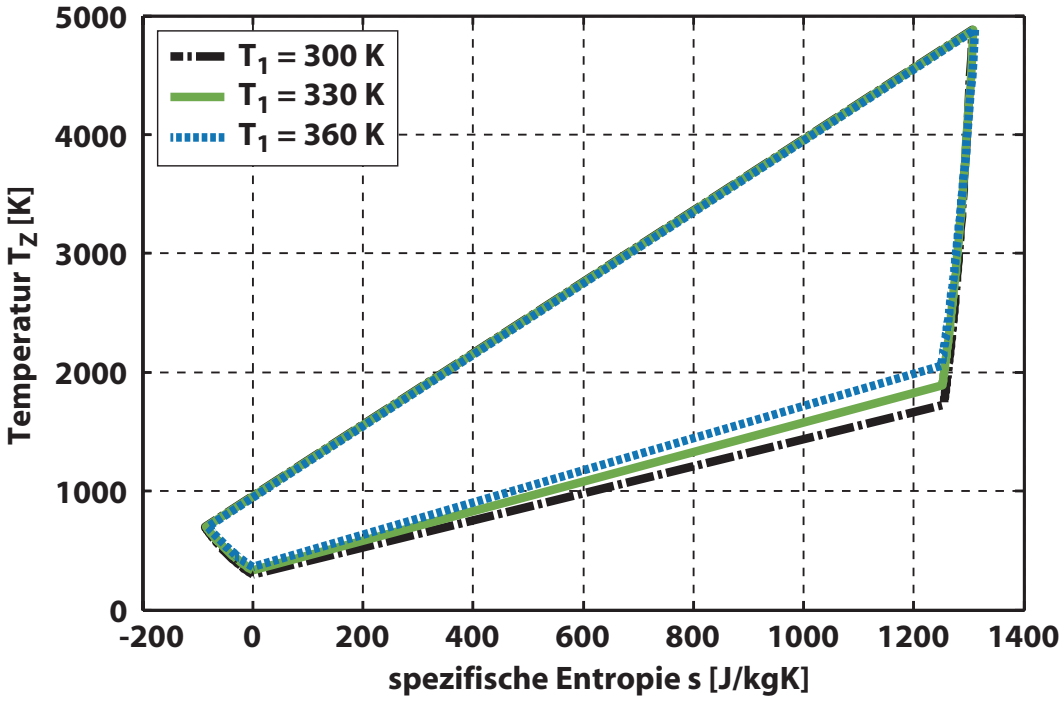
Die während der Kompression an die Brennraumwand abgeführte Wärmeenergie Q_{12} ist in gleicher Weise wie die Wärmeenergie Q_{34} über die Wandtemperatur des Brennraums T_W und die zwischen den Zeitpunkten 1 und 2 gemittelte Gastemperatur modelliert:

$$Q_{12} = \underbrace{\alpha \cdot A \cdot t_{12}}_{K_{12}=const} \cdot \left[\left(\frac{T_1 + T_2}{2} \right) - T_W \right] \tag{98}$$

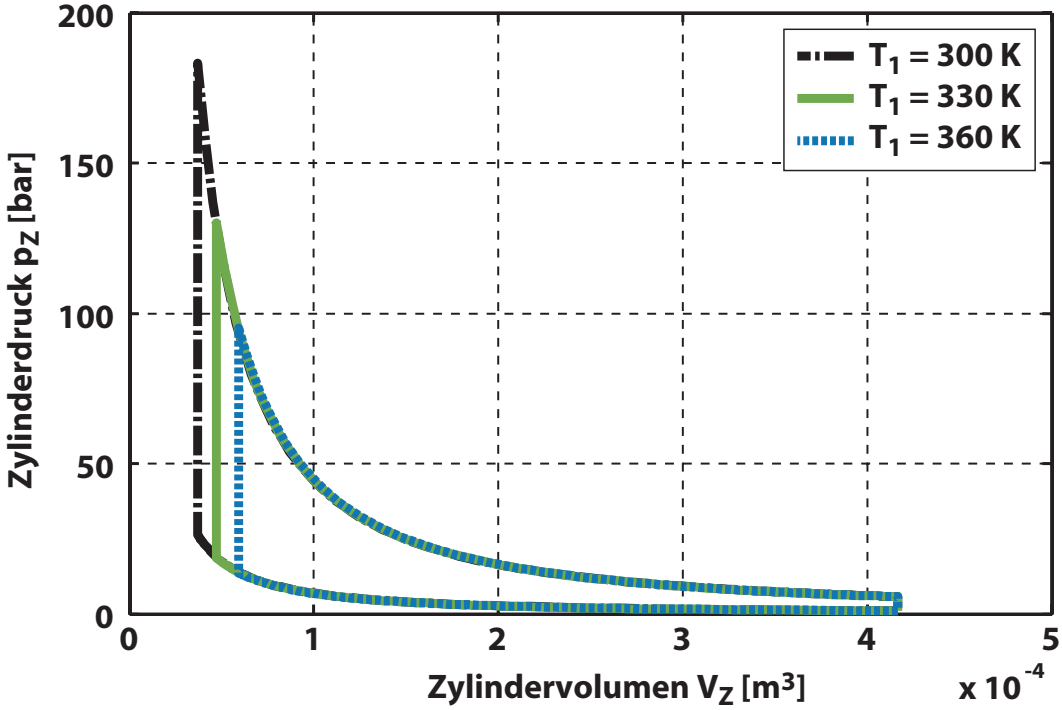
BP	ε	n_{12}	n_{34}	T_1	p_1	T_2	p_2	T_3	p_3	T_4	p_4
	[-]	[-]	[-]	[K]	[bar]	[K]	[bar]	[K]	[bar]	[K]	[bar]
J	**11,3**	1,3500	1,4300	**300**	1	**700**	26,3	4881,2	183,1	1723,6	5,8
K	**8,8**	1,3457	1,4364	**330**	1	**700**	18,7	4881,2	130,2	1889,1	5,8
L	**7,0**	1,3415	1,4440	**360**	1	**700**	13,6	4881,2	95,0	2056,2	5,8

BP	$W_{V,12}$	Q_{12}	Q_{23}	$W_{V,34}$	Q_{34}	Q_{41}	$w_{V,ges}$	$W_{V,ges}$	η_{th}
	$[J]$	$[J]$	$[J]$	$[J]$	$[J]$	$[J]$	$[kJ/kg]$	$[J]$	$[-]$
J	158,7	-19,8	1451,8	-1019,9	-76,5	-494,3	1779,5	861,2	0,5932
K	135,1	-18,3	1319,8	-865,7	-78,8	-492,1	1660,5	730,5	0,5535
L	115,2	-16,9	1209,8	-736,4	-81,0	-490,8	1540,4	621,2	0,5135

Tabelle 12: Variation der Anfangstemperatur T_1 und des Verdichtungsverhältnisses ε bei konstanter Temperatur $T_2 = 700\ K = const.$



(a) Ts-Diagramm



(b) pV-Diagramm

Abbildung 87: Ts-Diagramm und pV-Diagramm des Kreisprozesses bei Variation der Anfangstemperatur T_1 uund des Verdichtungsverhältnisses ε bei konstanter Temperatur $T_2 = 700\ K = const.$

Dieser Vergleich zeigt, dass eine niedrige Anfangstemperatur T_1 und die dadurch mögliche Erhöhung des Verdichtungsverhältnisses ε sowohl zu einer erhöhten Leistung wie auch zu einem besseren thermischen Wirkungsgrad η_{th} führt.

Literatur

[Ara] *http://www.aral-forschung.de*

[Ara00] Aral AG: *Fachreihe Forschung + Technik, Ottokraftstoffe.* Bochum, 2. Auflage, 2000

[AS03] Austin, J.M.; Shepherd, J.E.: *Detonations in hydrocarbon fuel blends.* In: Combustion and Flame 132, 2003, S. 73-90

[Bar75] Bartlmä, F.: *Gasdynamik der Verbrennung.* Springer Verlag, Wien, 1975. - ISBN 3-211-81300-4

[Bäu01] Bäuerle, B.: *Untersuchung der zeitlichen Entwicklung von Klopfzentren im Endgas eines Zweitakt-Ottomotors mittels zweidimensionaler laserinduzierter Fluoreszenz von Formaldehyd.* Universität Stuttgart, Dissertation, 2001

[BKG96] Bradley, D.; Kalghatgi, G.T.; Golombok, M.: *Fuel Blend and Mixture Strength Effects on Autoignition Heat Release Rates and Knock Intensity in S.I. Engines.* In: *Society of Automotive Engineers* 962105, 1996, S. 2224-2237

[CA91] Ciezki, H.; Adomeit, G.: *Vergleich des Selbstzündverhaltens von n-Heptan/Luft- und Benzol/Luft-Gemischen unter motorisch relevanten Randbedingungen.* In: VDI Berichte Nr. 922, 1991, S. 495-503

[CAN] *http://www.cantera.org*

[CCD+93] Cavaliere, A.; Ciajolo, A.; D'Anna, A.; Mercogliano, R.; Ragucci, R.: *Autoignition of n-Heptane and n-Tetradecane in Engine-like Conditions.* In: Combustion and Flame 93, 1993, S. 279-286

[CG88] Cuttler, D.H.; Girgis, N.S.: *Photography of Combustion During Knocking Cycles in Disc and Compact Chambers.* In: Society of Automotive Engineers 880195, 1988, S. 6323-6337

[CGP+02] Curran, H.J.; Gaffuri, P.; Pitz, W.J.; Westbrook, C.K.: *A Comprehensive Modeling Study of iso-Octane Oxidation.* In: Combustion and Flame 129, 2002, S. 253-280

[Chr79] Christen, H.R.: *Thermodynamik und Kinetik chemischer Reaktionen; Studienbücher Chemie.* Verlag Moritz Diesterweg GmbH & Co., Frankfurt am Main, Otto Salle Verlag GmbH & Co., Frankfurt am Main, und Verlag Sauerländer AG, Aarau, 1979. - ISBN 3-425-05382-5

[CKH+90] Cowart, J.S.; Keck, J.C.; Heywood, J.B.; Westbrook, C.K.; Pitz, W.J.: *Engine knock precitions using a fully-detailed and a reduced chemical kinetic mechanism.* In: 23th Symposium (International) on Combustion, 1990, S. 1055-1062

[CLM+90] Chevalier, C.; Louessard, P.; Müller, U.C.; Warnatz, J.: *A Detailed Low-Temperature Reaction Mechanism of n-Heptane Auto-Ignition.* In: COMODIA 90, 1990, S. 93-97

[CPW+98] Curran, H.J.; Pitz, W.J.; Westbrook, C.K.; Callahan, C.V.; Dryer, F.L.: *Oxidation of automotive primary reference fuels at elevated pressures.* In: 27th Symposium (International) on Combustion, 1998, S. 379-387

[CYC+98] Cheng, T.S.; Yuan, T.; Chao, Y.-C.; Lu, C.-C.; Wu, D.-C.: *Premixed Methane-Air Flame Spectra Measurement Using UV Raman Scattering.* In: Combustion Science and Technology, Vol. 135, 1998, S. 65-84

[DM98] Dreizler, A.; Maas, U.: *Influence of the Temperature Distribution on the Auto-Ignition in the End Gas of Otto engines.* In: COMODIA 98, 1998, S. 197-202

[Dor00] Dorer, F.S.: *Kompressionsmaschine zur Simulation von Brennraumvorgängen in Wasserstoff-Großdieselmotoren.* Lehrstuhl A für Thermodynamik, Technische Universität München,

Dissertation, Mensch & Buch Verlag, Garching, 2000. - ISBN 3-89820-117-1

[Ede01] Eder, A.: *Brennverhalten schallnaher und überschallschneller Wasserstoff-Luft Flammen.* Technische Universität München, Dissertation, 2001

[Eis03] Eisen, S.: *Visualisierung der dieselmotorischen Verbrennung in einer schnellen Kompressionsmaschine.* Lehrstuhl A für Thermodynamik, Technische Universität München, Dissertation, 2003

[Fie96] Fieweger, K.: *Selbstzündung von Kohlenwasserstoff/Luft-Gemischen unter motorischen Randbedingungen.* RWTH Aachen, Dissertation, 1996

[Gan94] Ganser, J.: *Untersuchungen zum Einfluß der Brennraumströmung auf die klopfende Verbrennung.* RWTH Aachen, Dissertation, 1994

[Gay57] Gaydon, A.G.: *The spectroscopy of flames.* John Wiley & Sons Inc., New York, 1957

[GB95] Griffiths, J.F.; Barnard, J.A.: *Flame and Combustion, Third Edition.* Chapman & Hall, London, 1995

[GCP+87] Green, R.M.; Cernansky, N.P.; Pitz, W.J.; Westbrook, C.K.: *The Role of Low Temperature Chemistry in the Autoignition of N-Butane.* In: Society of Automotive Engineers 872108, 1987

[GDB+00] Grandin, B.; Denbratt, I.; Bood, J.; Brackmann, C.; Bengtsson, P.: *The effect of knock on the heat transfer in an SI engine: Thermal boundary layer investigation using CARS temperature measurements and heatflux measurements.* In: Society of Automotive Engineers 2000-01-2831, 2000, S. 2003-2016

[GDH04] Gauthier, B.M.; Davidson, D.F.; Hanson, R.K.: *Shock tube determination of ignition delay times in full-blend*

and surrogate fuel mixtures. In: Combustion and Flame 139, 2004, S. 300-311

[GEB03] Gu, X.J.; Emerson, D.R.; Bradley, D.: *Modes of reaction front propagation from hot spots.* In: Combustion and Flame 133, 2003, S. 63-74

[GHR93] Griffiths, J.F.; Halford-Maw, P.A.; Rose, D.J.: *Fundamental Features of Hydrocarbon Autoignition in a Rapid Compression Machine.* In: Combustion and Flame 95, 1993, S. 291-306

[GL85] Green, R.M.; Lucht, R.P.: *An Application of Laser Diagnostics to the Study of End-Gas Autoignition and Engine Knock.* In: COMODIA 85, 1985, S. 259-266

[Gla96] Glassman, I.: *Combustion*; 3. Auflage. Academic Press Inc., San Diego, 1996. - ISBN 0-12-285852-2

[GMS+02] Griffiths, J.F.; MacNamara, J.P.; Sheppard, C.G.W.; Turton, D.A.; Whitaker, B.J.: *The relationship of knock during controlled autoignition to temperature inhomogeneities and fuel reactivity.* In: Fuel 81, 2002, S. 2219-2225

[GMW90] Goyal, G.; Maas, U.; Warnatz, J.: *Simulation of the Transition from Deflagration to Detonation.* In: Society of Automotive Engineers 900026, 1990

[GW02] Griffiths, J.F.; Whitaker, B.J.: *Thermokinetic Interactions Leading to Knock During Homogeneous Charge Compression Ignition.* In: Combustion and Flame 131, 2002, S. 386-399

[Hey88] Heywood, J.B.: *Internal Combustion Engine Fundamentals.* McGraw-Hill series in mechanical engineering, New York, 1988. - ISBN 0-07-100499-8

[HL96] He, L.; Law, C.K.: *Geometrical effect on detonation initiation by a nonuniform hot pocket of reactive gas.* In: Phys. Fluids 8 (1), 1996, S. 248-257

[HSE04] Huang, Y.; Sung, C.J.; Eng, J.A.: *Laminar flame speeds of primary reference fuels and reformer gas mixtures.* In: Combustion and Flame 139, 2004, S. 239-251

[HTK+84] Hayashi, T.; Taki, M.; Kojima, S.; Kondo, T.: *Photographic Observation of Knock with a Rapid Compression and Expansion Machine.* In: Society of Automotive Engineers 841336, 1984, S. 5847-5859

[INT95] Itoh, T.; Nakada, T.; Takagi, Y.: *Emission Characteristics of OH and C_2 Radicals under Engine Knocking.* In: Society of Automotive Engineers of Japan, Series B, Vol.38, No.2, 1995, S. 230-237

[JJM97] Jenkin, R.J.; James, E.H.; Malalasekera, W.: *Predicting the Onset of End-Gas Autoignition with a Quasi-Dimensional Spark Ignition Engine Model.* In: *Society of Automotive Engineers* 972877, 1997, S. 2265-2282

[JS04] Jackson, S.I.; Shepherd, J.E.: *Detonation Initiation via Imploding Shock Waves.* In: 40th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, 2004

[Kan99] Kaneshige, M.J.: *Gaseous Detonation Initiation and Stabilization by Hypervelocity Projectiles.* California Institute of Technology, Dissertation, 1999

[KHM+97] Kawai, T.; Hirose, T.; Miyake, S.; Senda, J.; Fujimoto, H.: *Detection of Luminescence from Pre-Autoignition Reaction Zone in S.I. Engine.* In: Society of Automotive Engineers 970508, 1997, S. 722-727

[KLS+98] Knystautas, R.; Lee, J.H.S.; Shepherd, J.E.; Teodorczyk, A.: *Flame Acceleration and Transition to Detonation in Benzene-Air Mixtures.* In: Combustion and Flame 115, 1998, S. 424-436

[KMB+90] König, G.; Maly, R.R.; Bradley, D.; Lau, A.K.C.; Sheppard, C.G.W.: *Role of Exothermic Centres on*

Knock Initiation and Knock Damage. In: Society of Automotive Engineers 902136, 1990, S. 840-861

[KO99] Khokhlov, A.M.; Oran, E.S.: *Numerical Simulation of Detonation Initiation in a Flame Brush: The Role of Hot Spots.* In: Combustion and Flame 119, 1999, S. 400-416

[KRM89] Kee, R.J.; Rupley, F.M.; Miller, J.A.: *CHEMKIN-II: A FORTRAN Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics.* In: Technical Report SAND89-8009, Sandia National Laboratory, 1989

[KS90] König, G.; Sheppard, C.G.W.: *End Gas Autoignition and Knock in a Spark Ignition Engine.* In: Society of Automotive Engineers 902135, 1990, S. 820-839

[Kuo86] Kuo, K.K.: *Principles of Combustion*; 1. Auflage. John Wiley and Sons, New York, 1986. - ISBN 0-471-62605-8

[Lan49] Langen, A.: *Nicolaus August Otto, Der Schöpfer des Verbrennungsmotors.* Franckh'sche Verlagshandlung, W. Keller & Co., Stuttgart, 1949

[LE51] Lewis, B.; von Elbe, G: *Combustion, Flames and Explosion of Gases.* Academic Press Inc., New York, 1951

[Lep91] Leppard, W.R.: *The Autoignition Chemistries of Octane-Enhancing Ethers and Cyclic Ethers: A Motored Engine Study.* In: Society of Automotive Engineers 912313, 1991

[LKY78] Lee, J.H.; Knystautas, R.; Yoshikawa, N.: *Photochemical initiation of gaseous detonations.* In: Acta Astronautica, Vol. 5, 1978, S. 971-982

[LLNL] *http://www-cms.llnl.gov/combustion/combustion2.html*

[LN84] Lightfoot, N.S.; Negus, C.R.: *Investigation of the 'Knock' Phenomenon in an Optically-Accessed Engine.* In: 20th Symposium (International) on Combustion, 1984, S. 111-122

[LZP+01] Li, Y.; Zhao, H.; Peng, Z.; Ladommatos, N.: *Analysis of Tumble and Swirl Motions in a Four-Valve SI Engine.* In: Society of Automotive Engineers 2001-01-3555, 2001, S. 2226-2241

[Mal49] Male, T.: *Photographs at 500.000 frames per second of combustion and detonation in a reciprocating engine.* In: Third symposium on combustion and flame and explosion phenomena. The Williams & Wilkins Company, Baltimore Maryland, 1949, S. 721-726

[MCP03] McEnally, C.S.; Ciuparu, D.M.; Pfefferle, L.D.: *Experimental study of fuel decomposition and hydrocarbon growth processes for practical fuel components: heptanes.* In: Combustion and Flame 134, 2003, S. 339-353

[MCR+95] Minetti, R.; Carlier, M.; Ribacour, M.; Therssen, E.; Sochet, L.R.: *A Rapid Compression Machine Investigation of Oxidation and Auto-Ignition of n-Heptane: Measurements and Modeling.* In: Combustion and Flame 102, 1995, S. 298-309

[MDK+80] Moen, I.O.; Donato, M.; Knystautas, R.; Lee, J.H.: *Flame Acceleration Due to Turbulence Produced by Obstacles.* In: Combustion and Flame 39, 1980, S. 21-32

[MG96] McBride, B.J.; Gordon, S.: *Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications, Part 2: Users Manual and Program Description.* In: NASA Reference Publication 1311, 1996

[Mil42] Miller, C.D.: *A study by high-speed photography of combustion and knock in a spark-ignition engine.* In: NACA Report No. 727, 1942

[Mil46] Miller, C.D.: *Relation between spark-ignition engine knock, detonation waves, and autoignition as shown by high-speed photography.* In: NACA Report No. 855, 1946

[ML44] Miller, C.D.; Logan Jr., W.O.: *Preknock vibrations in a spark-ignition engine cylinder as revealed by high-speed photography.* In: NACA Report No. 785, 1944

[ML83] Mallard, F.E.; Le Chetalier, H.: *Recherches expérimentales et théoriques sur la combustion des mélanges gazeux explosifs.* Libraire des corps nationaux des ponts et chaussées, des mines et télégraphes, Paris, 1883

[MOL+46] Miller, C.D.; Olsen, H.L.; Logan Jr., W.O.; Osterstrom, G.E.: *Analysis of spark-ignition engine knock as seen in photographs taken at 200.000 frames per second.* In: NACA Report No. 857, 1946

[MRC+94] Minetti, R.; Ribacour, M.; Carlier, M.; Fittschen, C.; Sochet, L.R.: *Experimental and Modeling Study of Oxidation and Autoignition of Butane at High Pressure.* In: Combustion and Flame 96, 1994, S. 201-211

[MT62] Minkoff, G.J.; Tipper, C.F.H.: *Chemistry of Combustion Reactions.* Butterworth & Co. (Publishers) Ltd., London, 1962. - ISBN 0408142405

[MZ82] Maly, R.; Ziegler, G.: *Thermal Combustion Modeling - Theoretical and Experimental Investigation of the Knocking Process.* In: *Society of Automotive Engineers* 820759, 1982

[NKI94] Nakada, T.; Kokita, H.; Itoh, T.: *Effect of Uniformity in Mixture Strength and Unburned Gas Temperature on Knock in a Spark Ignition Engine.* In: COMODIA 94, 1994, S. 177-184

[OF91] Ohta, Y.; Furutani, M.: *Identification of Cool and Blue Flames in Compression Ignition.* In: Polish Academy of Sciences, Vol. 11, 1991, S. 43-52

[Opp84] Oppenheim, A.K.: *The Knock Syndrome - Its Cures and Its Victims.* In: Society of Automotive Engineers 841339, 1984

[Pis01] Pischinger, F. et al.: *Abschlussbericht Sonderforschungsbereich 224 „Motorische Verbrennung“*. RWTH Aachen, Abschlussbericht, 2001

[PS94] Pan, J.; Sheppard, C.G.W.: *A Theoretical and Experimental Study of the Modes of End Gas Autoignition Leading to Knock in S.I. Engines*. In: *Society of Automotive Engineers* 942060, 1994

[PS98] Pfahl, U.; Schultz, E.: *Detonation Cell Width Measurements for H_2-N_2O-N_2-O_2-CH_4-NH_3 Mixtures*. California Institute of Technology, Explosion Dynamics Laboratory Report FM98-5, 1998

[PST+98] Pan, J.; Sheppard, C.G.W.; Tindall, A.; Berzins, S.V.; Pennington, S.V.; Ware, J.M.: *End Gas Inhomogeneity, Autoignition and Knock*. In: *Society of Automotive Engineers* 982616, 1998

[Ric23] Ricardo, H.R.: *The internal-combustion engine, Volume II, High-speed engines*. Blackie and son limited, Glasgow and Bombay, 1923

[RSM41] Rothrock, A.M.; Spencer, R.C.; Miller, C.D.: *A high-speed motion picture study of normal combustion, knock, and preignition in a spark-ignition engine*. In: NACA Report No. 704, 1941

[Sas62] Sass, F.: *Geschichte des deutschen Verbrennungsmotorenbaues von 1860 bis 1918*. Springer Verlag, Berlin, 1962. - ISBN B0000BN5VD

[SBK96] Sun, Z.; Blackshear, P.L.; Kittelson, D.B.: *Spark Ignition Engine Knock Detection Using In-Cylinder Optical Probes*. In: Society of Automotive Engineers 962103, 1996, S. 2327-2336

[Sch93] Schreiber, M.: *Dynamik der Selbstzündung in Kraftstoff-Luft-Gemischen*. RWTH Aachen, Dissertation, 1993

[SDR+98] Scholl, D.; Davis, C.; Russ, S.; Barash, T.: *The Volume Acoustic Modes of Spark-Ignited Internal Combustion Chambers.* In: Society of Automotive Engineers 980893, 1998, S. 1379-1386

[SEB95] Samaniego, J.-M.; Egolfopoulos, F.N.; Bowman, C.T.: *CO_2^* Chemiluminescence in Premixed Flames.* In: Combustion Science and Technology, Vol. 109, 1995, S. 183-203

[Sic92] Sichel, M.: *Transition to detonation - Role of explosion within an explosion.* In: Hussaini, M.Y.; Kumar, A.; Voigt, R.G. (Hrsg.) Major Research Topics in Combustion, S. 491-524. Springer-Verlag, New York, 1992. - ISBN 3-540-97752-X

[SKG91] Spicher, U.; Kröger, H.; Ganser, J.: *Detection of Knocking Combustion Using Simultaneously High-Speed Schlieren Cinematography and Multi Optical Fiber Technique.* In: Society of Automotive Engineers 912312, 1991

[SL92] Shepherd, J.E.; Lee, J.H.S.: *On the Transition from Deflagration to Detonation.* In: Hussaini, M.Y.; Kumar, A.; Voigt, R.G. (Hrsg.) Major Research Topics in Combustion, S. 439-487. Springer-Verlag, New York, 1992. -
ISBN 3-540-97752-X

[SM03] Schiessl, R.; Maas, U.: *Analysis of endgas temperatur fluctuations in an SI engine by laser-induced fluorescence.* In: Combustion and Flame 133, 2003, S. 19-27

[Smi96] Smiljanovski, V.: *Ein numerisches Verfahren zur Berechnung schneller Vormischflammen und der Deflagrations-Detonations-Transition.* RWTH Aachen, Dissertation, 1996

[Sok63] Sokolik, A.S.: *Self-ignition, Flame and Detonation in Gases.* Israel Program for Scientific Translations Ltd., Jerusalem, 1963

[Spa53] Spausta, F.: *Treibstoffe für Verbrennungsmotoren, Zweiter Band: Eigenschaften und Untersuchung der flüssigen Treibstoffe; Die gasförmigen Treibstoffe.* Springer Verlag, Wien, 1953.

[SS00] Schultz, E.; Shepherd, J.: *Validation of Detailed Reaction Mechanisms for Detonation Simulation.* Explosion Dynamics Laboratory Report FM99-5, 2000

[SSA99] Shepherd, J.E.; Schultz, E.; Akbar, R.: *Detonation Diffraction.* In: 22nd International Symposium on Shock Waves, 1999

[SSS96] Stiebels, B.; Schreiber, M.; Sakak, A.S.: *Development of a New Meaurement Technique for the Investigation of End-Gas Autoignition and Engine Knock.* In: Society of Automotive Engineers 960827, 1996, S. 1095-1110

[SSW+94] Shoji, H.; Shiino, K.; Watanabe, H.; Saima, A.: *Simultaneous measurement of light absorption and emission of end gas during the knocking operation.* In: Society of Automotive Engineers of Japan, Vol.15, 1994, S. 109-116

[ST95] Smirnov, N.N.; Tyurnikov, M.V.: *Experimental Investigation of Deflagration to Detonation Transition in Hydrocarbon-Air Gaseous Mixtures.* In: Combustion and Flame 100, 1995, S. 661-668

[SV40] Sokolik, A.S.; Voinov, A.N.: *Knocking in an internal-combustion engine.* In: NACA Report No. 928, 1940

[SW73] Sheinson, R.S.; Williams, F.W.: *Chemiluminescence Spectra from Cool and Blue Flames: Electronically Excited Formaldehyde.* In: Combustion and Flame 21, 1973, S. 221-230

[SYS95] Shoji, H.; Yoshida, K.; Saima, A.: *Radical Behavior in Preflame Reactions under Knockin Operation.* In: ASME/JSME Thermal Engineering Conference: Volume 3, 1995, S. 207-214

[TAK+03] Tanaka, S.; Ayala, F.; Keck, J.C.; Heywood, J.B.: *Two-stage ignition in HCCI combustion and HCCI control by fuels and additives.* In: Combustion and Flame 132, 2003, S. 219-239

[TRW+00] Töpfer, G.; Reissing, J.; Weimar, H.-J.; Spicher, U.: *Optical Investigation of Knocking Location on S.I.-Enginges with Direct-Injection.* In: Society of Automotive Engineers 2000-01-0252, 2000, S. 156-168

[Tur00] Turns, S.R.: *An Introduction to Combustion: Concepts and Applications*; 2. Auflage. McGraw-Hill series in mechanical engineering, Boston, 2000. - ISBN 0-07-230096-5

[Url89] Urlaub, A.: *Verbrennungsmotoren, Band 2: Verfahrenstheorie.* Springer Verlag, Berlin, 1989

[WCP+98] Westbrook, C.K.; Curran, H.J.; Pitz, W.J.; Griffiths, J.F.; Mohamed, C.; Wo, S.K.: *The effects of pressure, temperature and concentration on the reactivity of alkanes: experiments and modeling in a rapid compression machine.* In: 27th Symposium (International) on Combustion, 1998, S. 371-378

[WIS75] Williams, F.W.; Indritz, D.; Sheinson, R.S.: *Concentration Limits for n-Butane Low Temperature Flames.* In: Combustion Science and Technology Vol.11, 1975, S. 67-73

[WMD01] Warnatz, J.; Maas, U.; Dibble, R.W.: *Verbrennung*; 3. Auflage. Springer-Verlag, Berlin, 2001. - ISBN 3-540-42128-9

[Wos88] Woschni, G.: *Verbrennungsmotoren, Skriptum zur Vorlesung.* Druck im Eigenverlag, 1988

[WP87] Westbrook, C.K.; Pitz, W.J.: *Detailed Kinetic Modeling of Autoignition Chemistry.* In: Society of Automotive Engineers 872107, 1987

[WP90] Westbrook, C.K.; Pitz, W.J.: *Modeling of Knock in Spark-Ignition Engines.* In: COMODIA 90, 1990, S. 11-20

[WPW+90] Wilk, R.D.; Pitz, W.J.; Westbrook, C.K.; Addagarla, S.; Miller, D.L.; Cernansky, N.P.; Green, R.M.: *Combustion of n-butane and isobutane in an internal combustion engine: A comparison of experimental and modeling results.* In: 23th Symposium (International) on Combustion, 1990, S. 1047-1053

[WR36] Withrow, L.; Rassweiler, G.M.: *Slow Motion Shows Knocking and Non-Knocking Explosions.* In: Society of Automotive Engineers, 1936

[YSS+05] Yamada, H.; Suzaki, K.; Sakanashi, H.; Choi, N., Tezaki, A.: *Kinetic measurements in homogeneous charge compression of dimethyl ether: role of intermediate formaldehyde controlling chain branching in the low-temperature oxidation mechanism.* In: Combustion and Flame 140, 2005, S. 24-33

[Zel80] Zeldovich, Ya.B.: *Regime Classification of an Exothermic Reaction with Nonuniform Initial Conditions.* In: Combustion and Flame 39, 1980, S. 211-214

[ZLM+70] Zeldovich, Ya.B.; Librovich, V.B.; Makhviladze, G.M.; Sivashinsky, G.I.: *On the Development of Detonation in a Non-Uniformly Preheated Gas.* In: Acta Astronautica, Vol. 15, 1970, S. 313-321