

Charakterisierung des Selbstentzündungsverhaltens höherer Kohlenwasserstoffe in einer Rapid Compression Machine

Characterisation of the self-ignition behaviour of higher hydro-carbons in a rapid compression machine

Dr.-Ing. Robert Schießl, Dr.-Ing. Heiner Wirbser, Prof. Dr. rer. nat. Ulrich Maas
Institut für Technische Thermodynamik (ITT), Universität Karlsruhe

(Kurzfassung/Abstract)

Zur Charakterisierung des Selbstzündungsverhaltens von Kohlenwasserstoff/Luft-Mischungen wird die Zündverzugszeit in einer Rapid Compression Machine (RCM) gemessen. Dabei wird die zu untersuchende Gasmischung in einer Zylinder-Kolben-Vorrichtung durch sehr schnelle Kompression zur Selbstzündung gebracht und die bis zur Selbstzündung benötigte Zeit gemessen.

Dieser Arbeit beschäftigt sich mit einer Analyse der Genauigkeit bei der Bestimmung der Temperatur und der Zündverzugszeit in RCM-Experimenten. Hierzu wird der Einfluss kleiner Variationen experimenteller Parameter bei einem RCM-Versuch durch Sensitivitätsanalysen studiert. Bei der Auswertung von RCM-Messungen wird oft die Existenz eines adiabatischen Kerns im komprimierten Gas, der vor der Zündung keine chemische Reaktion eingeht, vorausgesetzt. Es wird gezeigt, dass kleine, in der Zylinderdruckkurve kaum zu detektierende Abweichungen von dieser Annahme großen Einfluss auf die experimentell bestimmende Gastemperatur und Zündverzugszeit haben können.

1. Einleitung

Die Ermittlung der Zündverzugszeit eines Gasgemisches für vorgegebene Werte von Druck und Temperatur ist ein technisch sehr wichtiges Problem. Für den Bereich niedrigerer Temperaturen (etwa 700 K–1000 K) haben sich Rapid Compression Machines (RCMs) zu einem wichtigen Messinstrument für Zündverzugszeiten entwickelt [1,2,3,4]. In diesen Maschinen wird ein Gasgemisch (typischerweise ein Kraftstoffdampf/Luft-Gemisch) durch eine Kolben-Zylinder-Vorrichtung sehr schnell verdichtet und somit quasi instantan auf sehr hohe Temperatur und hohen Druck gebracht. Das Gemisch wird nach der Kompression am oberen Totpunkt der Kolbenbewegung bei konstantem Volumen in verdichtetem Zustand gehalten, so dass es nach einer gewissen Zeit infolge der hohen Temperatur zur Selbstzündung kommt. Die Zeit zwischen dem Ende der Kompression und dem Einsetzen der Selbstzündung wird dann als Zündverzugszeit des Gemisches betrachtet. Durch Wiederholung des Experimentes für verschiedene Temperaturen kann so die Zündverzugszeit eines Kraftstoff/Luft Gemisches als Funktion der Temperatur ermittelt werden, was wichtige Daten z. B. für die Entwicklung chemischer Reaktionsmechanismen liefert, oder auch als empirische Datenbasis für die Auslegung von verfahrenstechnischen Anlagen genutzt werden kann.

Bei diesem prinzipiell sehr einfachen Verfahren ergeben sich in der Praxis viele Probleme und Ungewissheiten. Hierzu gehört zunächst die Frage nach der Temperatur, die das Gas nach Abschluss der Kompression aufweist. Im einfachsten Fall kann sie einfach bei bekanntem Kompressionsverhältnis aus einer isentropen Verdichtung berechnet werden. Jedoch ist bekannt, dass schon während der Kompression die Zylinderladung

an die Umgebung Wärme überträgt, so dass die Annahme einer isentropen Verdichtung für das ganze Gasvolumen zu ungenau ist. Ebenso ist bekannt, dass die Temperatur im Zylinder während und nach der Verdichtung nicht notwendigerweise örtlich homogen ist [5,6]. Weiterhin können im Gemisch schon während der Verdichtung chemische Reaktionen stattfinden, so dass sich z. B. die thermodynamischen Eigenschaften des verdichteten Gases ändern.

Auch die Bestimmung der Zündverzugszeit selbst ist in der Praxis nicht trivial, da sowohl die Verdichtung als auch die Zündung in der Realität keine instantanen Ereignisse sind und daher aus den Messdaten nicht klar ist, wie die Zündverzugszeit bestimmt werden soll. Schließlich sind die zur Auswertung der Messung benötigten Daten, z.B. die gemessene Zylinderdruck- oder Volumenkurve und Anfangsbedingungen vor der Kompression nicht mit beliebiger Genauigkeit bekannt, sondern unterliegen stets gewissen Messfehlern.

Es stellt sich für die Durchführung von Messungen an einer RCM die Frage, inwieweit diese Ungewissheiten sich auf die Genauigkeit der Resultate (Zündverzugszeiten als Funktion der Temperatur und anderer Variablen) auswirken. Genauer treten in der Praxis vor allem folgende Fragen auf: Welche Messgrößen sollten möglichst genau bestimmt werden, und welche sind für die Auswertung eher unkritisch? Welche Stoffgrößen gehen am stärksten in die Auswertung ein, so dass eine Unsicherheit in dieser Größe möglicherweise eine große Unsicherheit in der Temperatur bewirkt? Und schließlich: Welche Annahmen sind kritisch für die Auswertung, d. h. kann eine geringe Abweichung des Systems von einer gewissen Annahme, die bei der Auswertung getroffen wird (z. B. isentrope Verdichtung) zu einem großen Fehler führen?

In dieser Arbeit soll versucht werden, diese Fragen systematisch zu beantworten. Hierzu wird das mathematische Modell der Sensitivitätsanalyse eingesetzt. Um das Konzept besser darzustellen, soll zunächst das Experiment kurz beschrieben werden.

2. Experiment

Die Rapid Compression Machine des Instituts für Technische Thermodynamik basiert auf einem Zylinder mit einer Bohrung von 79 mm. Der Kolben (Aluminium) verfügt über Quad-Ringe, die den Brennraum gegen die Umgebung abdichten. Der Kolben wird über eine pneumatische Vorrichtung in den Zylinder getrieben, wobei das geometrische Kompressionsverhältnis 9.8:1 beträgt. Am oberen Totpunkt der Bewegung wird der Kolben über einen Kniehebel arretiert, so dass nach der Kompression konstantes Brennkammervolumen herrscht. Der statische Druck vor der Kompression wird über einen Absolutdruckaufnehmer (MKS Baratron) gemessen, der dynamische Druck während und nach der Kompression mit einem Relativdruckaufnehmer (Kistler). In Vorversuchen wurde festgestellt, dass während und nach der Verdichtung praktisch kein Massenverlust in der RCM auftritt.

Bei der Durchführung eines RCM-Experimentes wird wie folgt vorgegangen. Für vorgegebenen Kraftstoff und Luftzahl wird eine Kraftstoff/Luft Mischung in einer beheizbaren Mischkammer hergestellt. Diese Mischung wird ggf. zur Änderung des Isentropenexponenten (und damit der Endtemperatur bei der Kompression) so modifiziert, dass ein Teil des Stickstoffs durch Argon oder ein anderes Inertgas ersetzt wird. Nach Herstellung der Mischung wird diese in den Zylinder der RCM bis zu einem Druck p_0 bei der Temperatur T_0 eingefüllt; dabei ist T_0 durch die Temperatur des beheizten Zylinders vorgegeben. Insgesamt liegt also vor der Kompression ein Gasgemisch mit dem Druck p_0 , der Temperatur T_0 und einer durch die Massenbrüche $Y_{i,0}$ (wobei i = Kraftstoff, O_2 , N_2 , Inertgas) gegebenen Zusammensetzung im Zylinder vor. Bei bekanntem Brennkammervolumen V_0 sind über das ideale Gasgesetz auch die Masse und Stoffmenge des Gases festgelegt. Das Gas wird dann innerhalb von etwa 10 ms durch den in den Zylinder-

der getriebenen Kolben komprimiert. Falls Druck und Temperatur nach der Kompression genügend hoch sind, zündet und verbrennt das Gas, wobei sich die Verbrennung durch den typischen, sehr raschen Druckanstieg im Zylinder deutlich bemerkbar macht. Während des ganzen Vorganges wird der zeitliche Verlauf des Zylinderdrucks $p(t)$ digital aufgezeichnet und für eine spätere Analyse gespeichert.

3. Auswertung

3.1 Prinzip

Direkt kontrollierbare oder messbare Größen in einem RCM-Experiment sind die Anfangstemperatur T_0 , der Anfangsdruck p_0 , die anfängliche chemische Zusammensetzung des Gases (gegeben durch die Massenbrüche $Y_{i,0}$ der Gaskomponenten), sowie die zeitliche Zylinderdruckkurve $p(t)$ mit $p(0) = p_0$.

Ein typischer experimenteller zeitlicher Zylinderdruckverlauf aus einem RCM-Versuch ist in Abb. 3.1 gezeigt. Er wurde für ein stöchiometrisches iso-Oktan/Luft-Gemisch, bei dem 50% der Molmenge des Stickstoffs durch Argon ersetzt wurden, erhalten. Zu sehen ist der Anfangszustand ($t = 0$) mit einem Druck $p_0 = 667$ mbar. Ein erster Druckanstieg auf Punkt **a** ($t = 0.0525$ s), der von der Kompression des Gases durch den Kolben herührt, führt zu einem Maximaldruck $p_{\max} = 13.71$ bar. Danach fällt der Druck wieder ab. Dieser Druckabfall hat mehrere Gründe: Zum einen gibt das Gas infolge seiner hohen Temperatur an die Zylinderwand Wärme ab, und zum anderen finden in der Phase zwischen **a** und **b** möglicherweise bereits chemische Reaktionen im Gas statt; auch diese können die Zylinderdruckkurve beeinflussen. Gemäß den obigen Ausführungen kann in unserer RCM ein Massenverlust durch blow-by als Ursache für den Druckabfall ausgeschlossen werden.

Der zweite deutliche Druckanstieg bei **b** ($t \approx 0.298$ s) rührt von den sich nach der Zündung ergebenden stark exothermen Reaktionen (Verbrennung des Kraftstoffs) her.

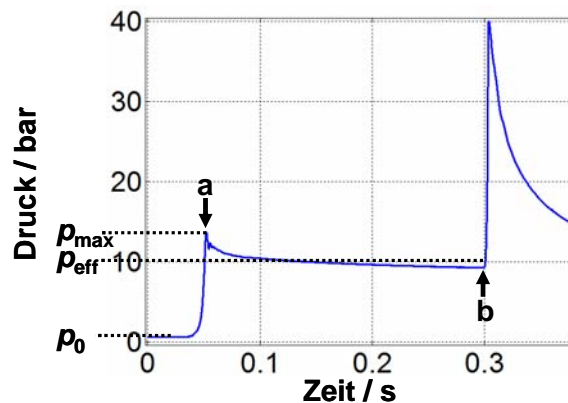


Abbildung 3.1: Typische Zylinderdruckkurve in einem RCM Experiment, für ein stöchiometrisches iso-Oktan/ $O_2/N_2/Ar$ Gemisch mit $T_0=383K$, $p_0=661$ mbar.

Anhand der Druckkurve wird eine Zündverzugszeit τ_{ig} bestimmt. Diese wird typischerweise als Zeitspanne vom Ende der Kompression (Druckmaximum bei **a** zum Zeitpunkt τ_a) bis zur Stelle des Druckminimums zwischen **a** und **b** (Zeitpunkt τ^*) ermittelt. Oft liegt, wie im gezeigten Beispiel, τ^* sehr nahe bei **b**. Dieses Verfahren liefert mit $\tau_{ig} = \tau^* - \tau_a$ eine Annäherung an die wahre Zündverzugszeit, und zwar unter der Annahme, dass sofort nach der Zündung im Zylinder stark exotherme chemische Reaktionen einsetzen, so dass der Zylinderdruck ansteigt.

Für ein gegebenes Gemisch ist die Zündverzugszeit eine Funktion des Druckes und der Temperatur. Es müssen daher aus dem Experiment ein Druck und eine Temperatur i-

identifiziert werden, die zu der gemessenen Zündverzugszeit gehören. Da der Druck sich vor und während der Zündung mit der Zeit merklich ändert, ist nicht klar, für welchen Druck die ermittelte Zündverzugszeit bestimmt wurde. Eine naheliegende Lösung besteht in der Ermittlung eines *effektiven Druckes* p_{eff} [7] als Mittelwert von $p(t)$ zwischen τ_a und τ^* :

$$p_{\text{eff}} = \frac{1}{\tau^* - \tau_a} \int_{\tau_a}^{\tau^*} p(t) dt. \quad (\text{Gl. 1.})$$

Dieser effektive Druck wird als der zur Zündverzugszeit gehörende Druck angenommen. Wenn p_{eff} bekannt ist, wird hieraus über Annahme einer isentropen Kompression des Gases eine entsprechende effektive Temperatur T_{eff} berechnet. Diese Temperatur bezieht sich also auf einen (im Lauf der Zeit abnehmenden) Teil des Gasvolumens im Zylinder, das adiabatisch ist, vor der Zündung keine chemische Reaktion eingeht und entsprechend der gemessenen Zylinderdruckkurve komprimiert wird. Das entspricht der oft getroffenen so genannten „adiabatic core assumption“ [8] wonach zwar in der Brennkammer lokal Wärmeverlust vom Gas an die Zylinderwand auftritt, aber vor der Zündung eine gewisse Gasmenge existiert, die nicht in Kontakt zu den Zylinderwänden tritt und sich adiabatisch verhält. Der Druck im Brennraum wird dabei als örtlich homogen angenommen, nicht aber die Temperatur.

3.1.1 Ermittlung der Temperatur aus dem Druck

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik für eine reversible Kompression kann in differentieller Form geschrieben werden als

$$dh = v dp \quad (\text{Gl. 2.})$$

wobei h die spezifische Enthalpie der Gasmischung, v ihr spezifisches Volumen (inverse Dichte) und p ihr Druck ist [9]. Für ein ideales Gas ist stets $v = RT/p$, wobei R die (zusammensetzungsabhängige) individuelle Gaskonstante des Gasgemisches ist. Gl. (2.) gilt für adiabatische Zustandsänderungen, unabhängig davon, ob chemische Reaktionen im System stattfinden oder ob die Masse des Systems zeitlich konstant bleibt, d.h. auch beim Vorliegen von Massenverlusten.

Wenn keine chemische Reaktion stattfindet, ist für ideale Gase $dh = c_p dT$, wobei c_p die (i. a. temperatur- und zusammensetzungsabhängige) spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck der Gasmischung ist. R und c_p lassen sich für jede Temperatur und Zusammensetzung aus thermodynamischen Daten und Molmassen M_i der Komponenten berechnen: $c_p = \sum_i Y_i c_{p,i}$ und $R = R_{\text{gas}} \sum_i Y_i / M_i$, wobei $R_{\text{gas}} = 8.3145 \text{ J}/(\text{mol K})$ die universelle Gaskonstante und $c_{p,i}$ die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck der i -ten Gaskomponente ist. Für $c_{p,i}$ gilt $c_{p,i} = C_{p,i} / M_i$, wobei $C_{p,i}$ die molare Wärmekapazität bei konstantem Druck der i -ten Komponente ist. $C_{p,i}$ kann für gegebene Temperatur aus NASA Polynomen berechnet werden [10].

Also ist für ideale Gase $c_p/R dT/T = dp/p$, und integriert vom Zustand „0“ (vor der Kompression) zum Zustand „eff“ (entsprechend dem effektiven Druck) resultiert

$$\int_{T_0}^{T_{\text{eff}}} \frac{c_p}{R} \frac{dT}{T} = \ln \frac{p_{\text{eff}}}{p_0}. \quad (\text{Gl. 3.})$$

Durch Lösen der Gleichung (3.) lässt sich die zum Druck p_{eff} gehörende Temperatur T_{eff} aus T_0 , p_0 und p_{eff} berechnen, wenn die thermodynamischen Daten der einzelnen Gas-komponenten bekannt sind.

3.2 Sensitivitätsanalyse

Um die in der Einleitung gestellten Fragen nach der Abhängigkeit von T_{eff} von experimentellen Parametern und Messgrößen systematisch zu beantworten, soll die Methode der Sensitivitätsanalyse angewandt werden.

3.2.1 Isentrope Kompression idealer Gase

Die Sensitivität von T_{eff} bezüglich einer Größe x gibt an, wie sich eine Änderung in x auf T_{eff} auswirkt. Für kleine Änderungen in x können die Sensitivitäten näherungsweise durch partielle Ableitung von T_{eff} nach den Variablen T_0 , p_0 und p_{eff} berechnet werden. Dazu wird die Funktion

$$G(T_{\text{eff}}, T_0, p_{\text{eff}}, p_0, R) = \int_{T_0}^{T_{\text{eff}}} \frac{c_p}{R} \frac{dT}{T} - \ln \frac{p_{\text{eff}}}{p_0} \quad (\text{Gl. 4.})$$

betrachtet. Die Lösung der Gleichung $G(T_{\text{eff}}, T_0, p_{\text{eff}}, p_0, R) = 0$ ist äquivalent zu Gl. (3.); T_{eff} ist hierdurch implizit als Funktion f der Variablen T_0 , p_{eff} , p_0 , R gegeben: $T_{\text{eff}} = f(T_{\text{eff}}, T_0, p_{\text{eff}}, p_0, R)$. Die partiellen Ableitungen $(\partial f / \partial x)$ für $x = T_0, p_{\text{eff}}, p_0, R$ können dann über implizite Differentiation

$$(\partial f / \partial x) = - (\partial G / \partial T_{\text{eff}})^{-1} (\partial G / \partial x) \quad ((\partial G / \partial T_{\text{eff}})^{-1} \neq 0) \quad (\text{Gl. 5.})$$

berechnet werden. Es ergibt sich $(\partial f / \partial T_0) = T_{\text{eff}} / T_0 \cdot c_p(T_0) / c_p(T_{\text{eff}})$, $(\partial f / \partial p_{\text{eff}}) = RT_{\text{eff}} / (p_{\text{eff}} c_p(T_{\text{eff}}))$, $(\partial f / \partial p_0) = - RT_{\text{eff}} / (p_0 c_p(T_{\text{eff}}))$ und

$$(\partial f / \partial R) = RT_{\text{eff}} \int_{T_0}^{T_{\text{eff}}} - \frac{c_p}{R^2} \frac{dT}{T} / c_p(T_{\text{eff}}).$$

In dieser Form sind diese Größen wegen ihrer unterschiedlichen physikalischen Einheiten nicht direkt vergleichbar. Ein Vergleich wird aber möglich, wenn dimensionslose *relative* Sensitivitäten $\sigma_{T_{\text{eff}},x}$ ($x = T_0, p_0, p_{\text{eff}}, R, c_p$) betrachtet werden, die durch $\sigma_{T_{\text{eff}},x} = x / T_{\text{eff}} (\partial T_{\text{eff}} / \partial x)$ (für $T_{\text{eff}} \neq 0$) definiert sind. Wegen $dT_{\text{eff}} / T_{\text{eff}} = \sigma_{T_{\text{eff}},x} dx / x$ ist $\sigma_{T_{\text{eff}},x}$ also das Verhältnis der relativen Abweichung von T_{eff} , die aus einer relativen Abweichung dx / x resultiert.

Eine alternative Bewertung basiert auf den Größen $q_{T,x} = x(\partial T / \partial x)$. Falls alle Variablen außer x konstant gehalten werden, ist $x dT = x(\partial T / \partial x) dx = q_{T,x} dx$, also $dT = q_{T_{\text{eff}},x} dx / x$ für $x \neq 0$. Die Größen $q_{T_{\text{eff}},x}$ geben also die absolute Änderung von T_{eff} aufgrund einer relativen Änderung dx / x an. Die physikalische Einheit von $q_{T_{\text{eff}},x}$ ist, unabhängig von x , stets Kelvin. Daher können die $q_{T_{\text{eff}},x}$ für verschiedene x sinnvoll verglichen werden.

Die entsprechenden Sensitivitäten $q_{T,x}$ und $\sigma_{T,x}$ für iso-Oktan/Luft/Argon Mischungen sind in Abbildung 3.2 gezeigt. Die durchgezogenen Linien beziehen sich dabei auf eine Berechnung unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von c_p (ideales, nicht perfektes Gas), die unterbrochenen Linien basieren zum Vergleich auf einer Berechnung mit $c_p = c_p(T_0) = \text{konst.}$ (perfektes Gas). Der Vergleich der Kurven zeigt, dass die Zunahme von c_p mit der Temperatur sich bei allen betrachteten Größen als Verringerung der Sensitivitäten auswirkt. Daher sind bei sonst gleichen Bedingungen die Sensitivitäten für perfektes Gas größer als die entsprechenden Sensitivitäten für ideales Gas. Die (einfach zu berechnenden) Resultate für das perfekte Gas gelten im wesentlichen auch für das ideale Gas, mit geringen Abweichungen. Vor allem zeigt der Verlauf der Sensitivitäten, dass relative Fehler in den Drücken p_0 und p_{eff} wesentlich unkritischer sind als dieselben relativen Fehler in R und vor allem in T_{eff} ; erst für große Druckverhältnisse p_{eff} / p_0 wird der Einfluss von R wichtiger als der von T_0 .

3.2.2 Adiabatische Kompression mit Reaktion

Im Fall adiabatischer Kompression einer idealen Gasmischung mit chemischer Reaktion hängt die spezifische Enthalpie h in Gl. (2.) nicht (wie im Fall der isentropen Kompression) nur von der Temperatur, sondern auch von der chemischen Zusammensetzung ab. Formal ist $h = \sum_i Y_i h_i(T)$, wobei die Summation über alle n in der reagierenden Gasmischung auftretenden chemischen Spezies zu nehmen ist, und $h_i(T)$ die spezifische Enthalpie der i -ten Spezies ist. Also ist

$$dh = (\partial h / \partial T) dT + \sum_i (\partial h / \partial Y_i) dY_i = dh = \sum_i Y_i (\partial h_i / \partial T) dT + \sum_i (\partial h / \partial Y_i) dY_i ,$$

und wegen $(\partial h_i / \partial T) = c_{p,i}$, $(\partial h / \partial Y_i) = h_i$, sowie mit $Y_i c_{p,i} = c_p$ (mittlere spezifische Enthalpie der Gasmischung) kann der erste Hauptsatz als

$$dh = c_p dT + \sum_i h_i dY_i = RT dp/p \quad (\text{Gl. 6.})$$

geschrieben werden. Integration vom Zustand 0 (Beginn der Kompression) bis zu einem beliebigen, späteren Zustand 1 liefert

$$\int_{T_0}^{T_1} \frac{c_p}{R} \frac{dT}{T} + \sum_i \int_{Y_{i,0}}^{Y_{i,1}} \frac{h_i}{RT} dY_i = \ln \frac{p_1}{p_0} . \quad (\text{Gl. 7.})$$

Um zu untersuchen, wie sich die chemischen Reaktionen auf die Temperatur T_1 auswirken (bei festen Werten für T_0 , p_0 und p_1), könnte im Prinzip analog zum obigen Fall vorgegangen, also eine Berechnung der Sensitivitäten von T_1 bezüglich $Y_{i,0}$ und $Y_{i,1}$ ausgeführt werden.

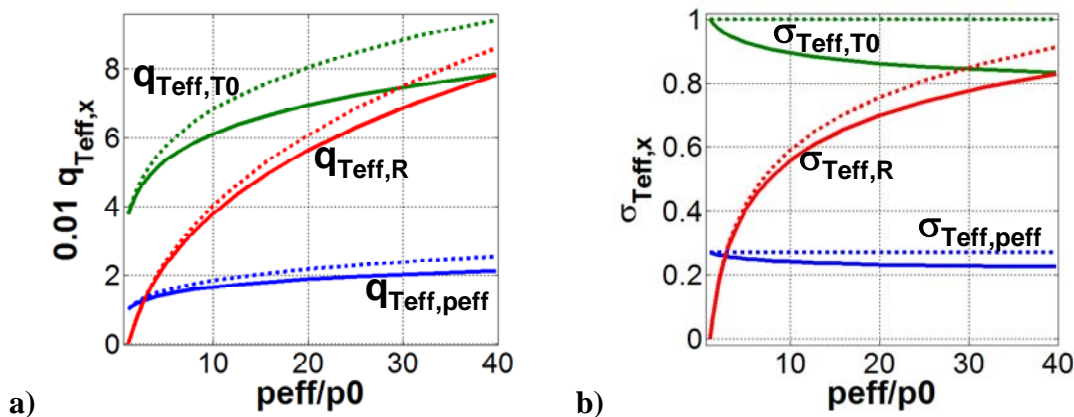


Abbildung 3.2: Durchgezogene Linien: Für ideales Gas mit temperaturabhängigem c_p . Unterbrochene Linien: Perfektes Gas: **a)** Die Sensitivitäten $q_{\text{Teff},x}$ für $x=p_{\text{eff}}$, T_0 , R als Funktion des Druckverhältnisses p/p_0 für isentrope Kompression einer stöchiometrischen iso-Oktan/Luft Mischung, 30% Argon verdünnt, für $T_0=378\text{K}$. $0.01q_{\text{Teff},x}$ gibt näherungsweise die Abweichung von T_{eff} (in K) an, die aus einer prozentualen Abweichung von 1% in x resultiert. Für die hier nicht gezeigten Sensitivitäten ist $q_{T,p_0} = -q_{T,p_{\text{eff}}}$, $q_{T,cp} = -q_{T,R}$ **b)** Die entsprechenden Sensitivitäten $\sigma_{\text{Teff},x}$ ($x = p_{\text{eff}}$, T_0 , R). Für die hier nicht gezeigten Sensitivitäten ist $\sigma_{\text{Teff},p_0} = -\sigma_{\text{Teff},p_{\text{eff}}}$, $\sigma_{\text{Teff},cp} = -\sigma_{\text{Teff},R}$

Dies ist jedoch problematisch. Zum einen ist die Zahl der Spezies meist recht hoch (oft einige hundert oder tausend), so dass das Vorgehen kaum zweckmäßig wäre. Außerdem sind die Y_i nicht voneinander unabhängig, sondern entwickeln sich nach einem gewissen Reaktionsschema, durch die viele Spezies in komplizierter Art und Weise aneinander gekoppelt werden.

Statt dessen wird folgende Strategie beschritten: Eine aus einer RCM-Messung stammende experimentelle Druckkurve $p_{\text{exp}}(t)$ wird benutzt, um eine detaillierte Simulation der chemischen Reaktion in einer iso-Oktan/Luft/Argon-Mischung, die entsprechend

der Druckkurve $p_{\text{exp}}(t)$ eine adiabatische Kompression durchläuft, durchzuführen. Dabei werden die Erhaltungsgleichungen für ein adiabatisches System konstanter Masse, das sich zu Beginn der Simulation im Zustand (p_0, T_0, Y_{i0}) befindet und sich dann gemäß der gemessenen Zylinderdruckkurve zeitlich entwickelt, gelöst. Der die Reaktionen beschreibende chemische Quellterm wird durch einen detaillierten Reaktionsmechanismus für berechnet [11]. Man erhält als Lösung eine Trajektorie des Systems, durch die die zeitliche Entwicklung der Temperatur $T(t)$ und aller Speziesmassenbrüche $Y_i(t)$ gegeben sind.

Aus der experimentellen Druckkurve $p_{\text{exp}}(t)$ lassen sich nun Gastemperaturen auf zweierlei Weise berechnen: Erstens, durch vollständige Berechnung der chemischen Kinetik für einen adiabaten (aber nicht chemisch inerten) Kern im Gas. Dies entspricht der vollständigen Lösung von Gl. (7.), wobei die $Y_{i,1}$ zu jedem Zeitpunkt aus der detaillierten Lösung der chemischen Kinetik erhalten werden. Alternativ kann die Gastemperatur unter der Annahme, dass die chemische Reaktion vor der Phase der starken Exothermie (steiler Druckanstieg um $t = 0.3\text{s}$) nicht wesentlich ist, berechnet werden. Dies entspricht wieder der isentropen Kompression, also der Vernachlässigung des zweiten Summanden auf der linken Seite der Gl. (7.), wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben.

Das Resultat ist für beide Berechnungsmethoden in Abbildung 3.3 gezeigt. Die Temperaturkurven $T(\text{kin.})$ und $T(\text{inert.})$ basieren beide auf der in Abbildung 3.1 gezeigten experimentellen Zylinderdruckkurve aus einem RCM-Versuch mit einer stöchiometrischen iso-Oktan/ $\text{O}_2/\text{N}_2/\text{Ar}$ Mischung. Für die Berechnung von $T(\text{inert.})$ wurde die experimentelle Druckkurve $p(t)$ in Gl. 3. eingesetzt, für die Berechnung von $T(\text{kin.})$ wurde $p(t)$ mit Gl. (7.) benutzt. In beiden Fällen wird T_0 auf die anfängliche Temperatur vor der Kompression gesetzt, während sich T_1 bzw. T_{eff} zeitlich mit $p(t)$ entwickeln.

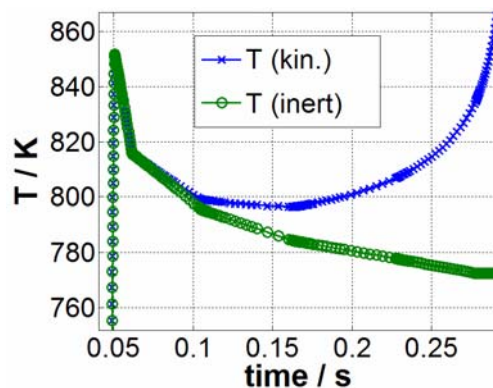


Abbildung 3.3: Berechnete Temperaturverläufe, basierend auf der gemessenen RCM-Druckkurve aus Abbildung 3.1. $T(\text{kin.})$: Temperatur aus einer Berechnung mit detailliertem kinetischen Mechanismus für die Zündung von iso-Oktan/Luft Gemischen (reagierendes Gemisch). $T(\text{inert.})$: Berechnung unter der Annahme isentroper Verdichtung (keine Reaktion) des Ausgangsgemisches

In der mit „ $T(\text{inert.})$ “ bezeichneten Kurve wurde statt p_{eff} der instantane, im Experiment gemessene Druck $p(t)$ in Gl. 3. eingesetzt. Dieser Temperaturverlauf gilt also für eine isentrope Verdichtung des unreaktierten Kraftstoff/ $\text{O}_2/\text{N}_2/\text{Ar}$ -Gemisches. Wie zu sehen ist, fällt die Temperatur in diesem Fall nach der Kompression monoton mit der Zeit ab, entsprechend der vorgegebenen Druckkurve. Aufgrund der experimentellen Druckkurve wird hier für den Zeitpunkt der Zündung $\tau^* = 0.3\text{s}$ ermittelt. Hieraus ergibt sich $p_{\text{eff}} = 10\text{ bar}$ und $T_{\text{eff}} = 793\text{ K}$. Eine Verschiebung von τ^* hier nur geringen Einfluss auf T_{eff} . Dies ergibt sich aus der Verknüpfung der Tatsachen, dass sich p_{eff} wenig mit τ^* ändert, und zum anderen, und dass T_{eff} nach der in dargestellten Analyse nur eine geringe Sensitivität bzgl. p_{eff} aufweist. Daher ist, wenn die isentrope Verdichtung als gegeben

angenommen wird, die Unsicherheit in T_{eff} nach allen experimentell verfügbaren Daten recht gering, und T_{eff} würde zu 793 K bestimmt.

Die in der Legende mit „T(kin)“ bezeichnete Kurve gibt den mit einem detaillierten kinetischen Modell berechneten Temperaturverlauf wieder. Wie zu sehen ist, steigt die Temperatur bei 0.3 s sehr stark an; dies ist auf exotherme chemische Reaktionen zurückzuführen, die in der Simulation zum gleichen Zeitpunkt einsetzen wie im Experiment. Es ist zu beobachten, dass die Temperatur jedoch auch schon lange (ab ca. 0.15 s) vor dem sehr steilen Anstieg bei der Verbrennung leicht zunimmt, obwohl der Druck zu diesem Zeitpunkt noch abnimmt. Der Simulation zufolge ist das Gas also bei $t=0.15$ s chemisch schon recht aktiv, so dass bereits hier der Zeitpunkt der Zündung anzusetzen ist und der chemische Term in Gl. 7. bereits merklichen Einfluss auf die Temperatur hat. Da die Simulation das Einsetzen der starken Exothermie bei $t = 0.3$ s richtig wiedergibt, ist davon auszugehen, dass dieses frühe Einsetzen der chemischen Reaktionen durchaus realistisch ist.

Die Temperaturen für den inerten und den reagierenden Fall entwickeln sich schon ab $t=0.1$ s deutlich auseinander. Der Vergleich zwischen den Kurven zeigt also, dass bereits ab diesem Zeitpunkt die Annahme der isentropen Kompression zu großen Abweichungen von der Realität führt. Der Zündzeitpunkt würde aufgrund des mit detaillierter Kinetik berechneten Temperaturverlaufs bei etwa 0.1 s liegen, was zu einer Zündverzugszeit von 0.05 s führt. Unter der Annahme eines isentropen, inerten Kerns im Gas würde man auf einem Zündzeitpunkt von etwa 0.3 s, und damit also auf eine Zündverzugszeit von 0.25 s schließen. Es ergibt sich also eine deutliche Diskrepanz zwischen den Zündverzugszeiten, die auf Grundlage einer inerten Gasmischung vor der Zündung beruhen, und den Zündverzugszeiten, die auf einer reaktiven Mischung beruhen.

Diese Diskrepanz ist letztlich darauf zurückzuführen, dass das Einsetzen von chemischen Reaktionen bei einer Zündung keineswegs einen sofortigen Druckanstieg zur Folge zu haben braucht. Ebenso kann in der Frühphase der chemischen Reaktionen in der RCM durchaus der (auf den ersten Blick widersprüchlich erscheinende) Fall eintreten, dass die Temperatur des Gases im adiabaten Kern reaktionsbedingt bereits merklich ansteigt, während der Druck im Zylinder noch abfällt. Diese Situation kann eintreten, wenn in der (der Gleichung (7.) entsprechenden) differentiellen Form

$$\frac{1}{RT} \left(c_p \dot{T} + \sum_i h_i \dot{Y}_i \right) = \frac{\dot{p}}{p} \quad (\text{Gl. 8.})$$

der Term $\sum h_i \dot{Y}_i$ hinreichend stark negativ ist. Wenn die gemessene Druckkurve als einzige Beobachtungsgröße vorliegt, können also im reaktiven Fall über den Zeitpunkt des Temperaturanstiegs keine genauen Aussagen getroffen werden.

Dieses Phänomen hat in der Praxis wichtige Konsequenzen bei der Auswertung von RCM-Experimenten, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird

4. Experimentelle Resultate

Für Iso-Oktan/O₂/N₂/Ar-Mischungen sind Abbildung 4.1 einige mit der RCM erhaltene Messpunkte in einem Arrhenius-Diagramm gezeigt. Dabei wird der dekadische Logarithmus der Zündverzugszeit gegen $1000\text{K}/T_{\text{eff}}$ (inverse Temperatur) aufgetragen. Die Bestimmung von τ_{ign} erfolgte hier, wie oben beschrieben, über die Druckkurve $p(t)$, und die Bestimmung von T_{eff} aus p_{eff} über eine isentrope Kompression. Zum Vergleich sind Resultate aus Simulationsrechnungen für $p=10$ bar gezeigt (durchgezogene Linie), bei denen die Zündverzugszeit über das zeitliche Profil von CO bestimmt wurde. Im Wesentlichen stimmen die gemessenen Resultate gut mit den Simulationsdaten überein. Es fällt jedoch auf, dass für niedrigere Temperaturen die gemessenen Zündverzugszeiten zumeist immer mehr nach oben von der Simulation abweichen.

Dieses Phänomen wird oft in ähnlichen Experimenten, auch für andere Kraftstoffe, beobachtet. Vor dem Hintergrund der Analyse in Abschnitt 3.2.2 wird dies verständlich, da die Zündverzugszeit u. U. wesentlich kürzer ist als die Zeit bis zum Auftreten stark exothermer Reaktionen mit dem resultierenden im Experiment detektierbaren Druckanstieg. Wenn also für die Auswertung nur die gemessene Druckkurve herangezogen wird, kann dies zu systematischen Fehlern bei der Zündverzugszeit führen.

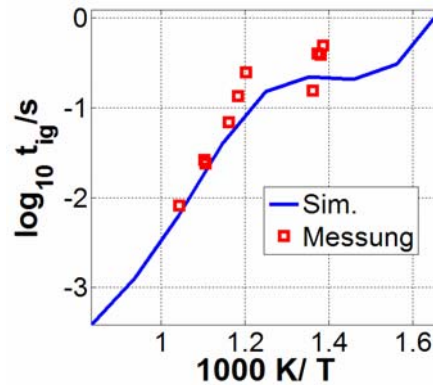


Abbildung 4.1 Zünderzugszeiten von stöchiometrischen iso-Oktan/ $O_2/N_2/Ar$ Mischungen. Simulation (durchgezogene Linie) und RCM-Messungen (Symbole).

5. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der Einfluss verschiedener Messgrößen und Annahmen auf die quantitative Auswertung von RCM-Experimenten bezüglich der Temperatur und der Zündverzugszeit untersucht. Durch numerische Modellstudien wurden Sensitivitäten der effektiven Temperatur (also jener Temperatur, zu der die jeweils gemessene Zündverzugszeit gehört) bezüglich des Anfangsdrucks, der Anfangstemperatur, des effektiven Kompressionsenddruckes sowie der Gemischzusammensetzung berechnet. Diese Sensitivitäten geben an, wie sich Unsicherheiten dieser Größen auf Unsicherheiten in der Bestimmung der effektiven Temperatur im Gas auswirken. Es zeigt sich, dass die Anfangstemperatur für RCM-typische Druckverhältnisse die größte Rolle spielt, während der Anfangs- und Enddruck vergleichsweise geringen Einfluss haben. Unsicherheiten in den Größen R und c_p , die sich aus Unsicherheiten in der Gemischzusammensetzung ergeben, liegen bezüglich ihrer Sensitivität betragsmäßig zwischen der Anfangstemperatur und dem Anfangs- bzw. Enddruck.

Weitaus stärker als experimentelle Unsicherheiten in diesen Größen können sich Abweichungen von der Annahme der chemischen Inertheit der Zylinderladung vor der Zündung auswirken. An einem einfachen, aber realistischen Rechenbeispiel wird gezeigt, dass bereits recht geringe Abweichungen von dieser Annahme zu deutlichen Fehlern in der Bestimmung sowohl der Zündverzugszeit als auch der zu dieser Zündverzugszeit gehörenden Temperatur führen können, so dass die Korrektheit einer oft benutzten Auswertestrategie für Zündverzugsmessungen in RCMs in Frage zu stellen ist. Bei Gemischen aus höheren Kohlenwasserstoffen und Luft ist dieses Verhalten oft zu beobachten: der eigentliche Beginn der Zündung ist bei Annahme eines adiabaten, inerten Gemisches anhand der Druckkurve nicht ohne weiteres festzustellen. Es empfiehlt sich daher, z.B. weitere Größen zur Bestimmung der Zündverzugszeiten heranzuziehen, wie etwa Chemolumineszenzsignale von Stoffen, die in der Frühphase der Kompression gebildet werden. Alternativ kann ein quantitativ genaues Modell für die Wärmeableitung des Gases im Zylinder genutzt werden, um aus einem Experiment genauere Aussagen über die Zündverzugszeit zu erhalten.

6. Referenzliste

- [1] Griffiths, J. F., Halford-Maw, P.A., and Rose, D.J., *Combust. Flame* 95:291-306 (1993)
- [2] Park, P. and J. C. Keck, Rapid Compression Machine Measurements of Ignition Delays for Primary Reference Fuels, SAE Paper No 900027 (1990)
- [3] Donovan, M. T., He, X., Zigler, B. T., Palmer T. R., Wooldridge, M. S., Atreya, A., *Combust. Flame* 137, 351–365 (2004).
- [4] Griffiths, J. F., Reduced kinetic models and their application to practical combustion systems, *Progress in Energy and Combustion Science*, Volume 21, **1**, 25–107, (1995)
- [5] Würmel J., Simmie J.M., CFD studies of a twin-piston rapid compression machine, *Combustion and Flame* 141, 417–430 (2005)
- [6] Lee, D. Hochgreb, S., *Combust. Flame* 114, 531–545 (1998)
- [7] He, X., Donovan, M. T. , Zigler, B. T. , Palmer, T. R., Walton, S. M. , Wooldridge, M. S., Atreya, A., An Experimental Study of Isooctane Ignition Delay Times at HCCI Operating Conditions Using a Rapid Compression Facility, *Combustion and Flame* 142:266-275 (2005)
- [8] Hu, H, Keck, J., „Auto-Ignition of adiabatically compressed combustible gas mixture“, SAE Paper No. 872110 (1987).
- [9] Stephan, K. und Mayinger, F, *Thermodynamik*, Band 1: Einstoffsysteme, 15. Auflage, Springer Verlag, Kap. 8 (1998)
- [10] Kee R.J., Rupley F.M. Miller, J.A., The CHEMKIN thermodynamical database. SANDIA Report SAND87-8215, sandia National Laboratories, Livermore, CA (USA) (1987)
- [11] Ahmed, S. S., Moreac, G., Zeuch, T., Mauss, F., Reduced Mechanism for the oxidation of the Mixtures of n-Heptane and iso-Octane, *Proceedings of the European Combustion Meeting „ECM 2005“*, Louvain-la-Neuve, Belgium, April 3-6, (2005)