

**Experimentelle und numerische Untersuchung der
Bildung von Aceton unter motorischen
Bedingungen**

Zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
der Fakultät für Maschinenbau
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Ing. Philipp Tröndle

aus Bühl (Baden)

Tag der mündlichen Prüfung: 21. April 2016

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

Korreferent: Prof. Dr. sc. techn. Thomas Koch



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung –
Weitergabe unter gleichen Bedingungen 3.0 Deutschland Lizenz
(CC BY-SA 3.0 DE): <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/de/>

*„Scientists discover the world that exists;
Engineers create the world that has never been.”*

Theodore von Karmann, 1881 - 1963

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Doktorand und wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische Thermodynamik (ITT) des Karlsruher Instituts für Technologie. Mein aufrichtiger Dank gilt all denen, die zum Gelingen dieser Arbeit in jedweder Form beigetragen haben.

Ganz herzlich bedanken möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. rer. nat. habil. Ulrich Maas für seine Unterstützung und die Möglichkeit, diese Arbeit an seinem Institut durchführen zu dürfen, das in mich gesetzte Vertrauen und die Freiheiten bei der Gestaltung meiner Forschungsarbeit.

Darüber hinaus möchte ich mich bei Prof. Dr. sc. tech. Thomas Koch für die Übernahme des Korreferats und das vorhandene Interesse an meiner Arbeit bedanken.

Des Weiteren möchte ich mich bei allen Kolleginnen und Kollegen am ITT in Karlsruhe für die außerordentlich freundschaftliche und produktive Arbeitsatmosphäre und Zusammenarbeit bedanken, insbesondere meinem langjährigen Bürokollegen Max Magar für seine stete und geduldige Unterstützung bei jedweden numerischen Problemen. Außerdem meinen ehemaligen Kollegen Christian Hofrath, Stefan Lipp, Sebastian Benzinger und Mark Scherr für die vielen konstruktiven Diskussionen sowie für die Rund-um-die-Uhr Versorgung mit Kaffee. Florian Zieker möchte ich für seine Unterstützung im experimentellen Bereich und bei jedweden Verwaltungsabläufen einer Universität danken. Danken möchte ich auch Heiner Wirbser und Marc Werler für ihre Unterstützung im Labor sowie für die vielen Diskussionen und Kaffees im Anschluss an Laborbesichtigungen. Robert Schießl möchte ich für seine stete Hilfsbereitschaft bei allen Arten von Fragen danken.

Besonderer Dank gilt aber meinem Vorgänger und Diplomarbeitsbetreuer Alexander Schubert, der durch seine Art und Unterstützung mein Interesse für dieses wissenschaftliche Gebiet geweckt und damit diese Dissertation erst möglich gemacht hat.

Meinen zahlreichen Studien-, Bachelor-, Diplomarbeitern und HiWis danke ich für die Beiträge zu dieser Arbeit und die stete Unterstützung bei der Durchführung von Experimenten, der Auswertung und Aufbereitung experimenteller und numerischer Daten auch über das übliche Maß hinaus.

Zum Schluss möchte ich mich bei meiner Familie für ihre Unterstützung während meines Studiums und meiner Promotion bedanken. Der allergrößte Dank gilt aber meiner Frau Corinne, die mir immer zur Seite stand und mich immer zu motivieren wusste.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-------|---|-----|
| 1 | Einleitung..... | 1 |
| 2 | Grundlagen | 4 |
| 2.1 | Homogeneous Charge Compression Ignition - HCCI | 4 |
| 2.2 | Historie der HCCI-Verbrennung | 6 |
| 2.3 | Reaktionskinetik der Selbstzündung von Kraftstoff-Luftgemischen..... | 10 |
| 2.4 | Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) | 14 |
| 2.5 | Fluoreszenzstoffe – Tracer | 20 |
| 2.6 | Gaschromatografie | 22 |
| 3 | Versuchsaufbau..... | 24 |
| 3.1 | HCCI-Forschungsmotor | 24 |
| 3.2 | Lasersystem..... | 29 |
| 3.2.1 | Excimerlaser..... | 30 |
| 3.2.2 | Nd:YAG-Laser..... | 32 |
| 3.2.3 | Lichtschnittoptik | 33 |
| 3.3 | Bilderfassungssysteme | 35 |
| 3.4 | Steuerung und Messdatenerfassung..... | 37 |
| 4 | Numerische Simulation..... | 40 |
| 4.1 | HOMREA..... | 40 |
| 4.2 | Brennraumvolumen | 43 |
| 4.3 | Wandwärmeverluste | 44 |
| 4.4 | Abgasrückhaltung..... | 45 |
| 5 | Ergebnisse..... | 46 |
| 5.1 | Gemischverteilung und -homogenität..... | 46 |
| 5.2 | Zwei-Linien LIF..... | 53 |
| 5.2.1 | Berechnung des zu erwartenden Fluoreszenzsignalquotienten | 60 |
| 5.2.2 | Verifikation des Fluoreszenzsignalverhältnisses..... | 65 |
| 5.2.3 | Vergleich mit numerischen Simulationen | 67 |
| 5.3 | Untersuchung der Bildung von Aceton unter motorischen Bedingungen | 70 |
| 5.3.1 | Einfluss der Zugabe von Acton | 70 |
| 5.3.2 | Untersuchung der ablaufenden chemischen Reaktionen | 72 |
| 5.3.3 | Identifizierung der für die Fluoreszenz verantwortlichen Spezies | 83 |
| 5.3.4 | Identifizierung der für die Bildung von Aceton verantwortlichen Reaktionspfade..... | 92 |
| 5.4 | Möglichkeiten zur Vermeidung von Interferenz..... | 95 |
| 6 | Zusammenfassung und Ausblick | 105 |
| A | Literaturverzeichnis | 109 |
| B | Tabellenverzeichnis | 119 |

| | | |
|---|----------------------------|-----|
| C | Abbildungsverzeichnis..... | 120 |
| D | Abkürzungsverzeichnis..... | 126 |
| E | Anlagen..... | 131 |
| F | Erklärung | 137 |

1 Einleitung

Die Erfindung des Verbrennungsmotors und damit letztendlich des Automobils hat zu einer bis vor 100 Jahren undenkbaren und nicht bekannten Flexibilität und Mobilität geführt, die im Zeitalter der Globalisierung stetig weiter an Bedeutung gewinnt. Die Automobilindustrie und die mit ihr verbundenen Unternehmen sind ein wichtiger Motor für Wachstum, Wohlstand sowie Beschäftigung und beeinflussen das weltweite Wirtschaftsgeschehen auf vielfältige Weise. Speziell in Deutschland stellte die Automobilindustrie 2011 mehr als 14 Prozent aller Beschäftigten im verarbeitenden Gewerbe und ist somit einer der größten Arbeitgeber. Die gesamte industrielle Wertschöpfung der deutschen Automobilindustrie lag 2012 bei ungefähr acht Prozent und ist im internationalen Vergleich überdurchschnittlich hoch. Vor allem die Bedeutung des Exportgeschäftes ist in den letzten Jahrzehnten kontinuierlich gestiegen, da inzwischen mehr als drei Viertel aller in Deutschland hergestellten Pkws ins Ausland exportiert werden [1,2].

In den letzten Jahren sind alleine innerhalb Deutschlands Investitionen in Produktions- wie auch Forschungsanlagen im Wert von über 100 Mrd. Euro getätigt worden. Über 20 Mrd. Euro jährlich werden von Automobilproduzenten und Zulieferbetrieben für die Forschung und Entwicklung (FuE) ausgegeben, was ungefähr einem Drittel der insgesamt getätigten Ausgaben für die FuE in Gesamtdeutschland entspricht. Alleine die Automobilindustrie meldet durchschnittlich 10 Patente pro Tag an, wobei mittlerweile besonders der Bereich umweltfreundlicher Fahrzeugtechniken im Fokus steht [2].

Das stetig steigende Bedürfnis nach immer mehr Mobilität und Flexibilität vor allem im Alltag hat seit 1960 zu einem kontinuierlich wachsenden Pkw-Bestand und Einsatz des Verbrennungsmotors geführt. Als Energieträger kommen hierbei hauptsächlich fossile Ressourcen und besonders Erdöl zum Einsatz. Neben wirtschaftlichen Abhängigkeiten sowie zum Teil äußerst langen Transportwegen rücken die emittierten Schadstoffe und daraus resultierende lokale sowie globale Umweltbelastungen immer mehr in den Fokus der Öffentlichkeit und auch der Gesetzgebung. Schon in den 60er Jahren des letzten Jahrhunderts wurden daher von verschiedenen Ländern gesetzliche Regelungen getroffen, die Grenzwerte für Schadstoffemissionen festlegten [13,14]. Nach und nach führten immer mehr Länder Regelungen für die Schadstoffemission ein und entwickelten hierbei häufig

eigene Testverfahren und Grenzwerte. Die bekanntesten in diesem Zusammenhang stellen die Abgasbestimmungen der Europäischen Union und der USA dar [13,14]. Im Rahmen dieser Abgasbestimmungen haben die Gesetzgeber eine erhebliche Reduzierung der Emission von NO_x , CO und HC festgeschrieben und vor nicht allzu langer Zeit auch einen Grenzwert für die Partikelemission definiert. In den kommenden Jahren ist es sehr wahrscheinlich, dass zusätzlich eine kontinuierliche Absenkung des Kohlenstoffdioxidausstoßes festgeschrieben wird, was nur durch eine weitere Reduzierung des Kraftstoffverbrauchs und einer weiteren Optimierung des Verbrennungsprozesses erreichbar werden kann [3,17].

Ein vielversprechender Ansatz in diesem Bereich stellt die homogene kompressionsgezündete Verbrennung magerer Kraftstoff-Luftgemische dar, in dem ein möglichst homogenes, vorgemischtes und abgemagertes Kraftstoff-Luftgemisch durch Kompression zur Selbstzündung gebracht wird. Die Abmagerung erfolgt hierbei durch im Brennraum zurückgehaltenes bzw. rückgesaugtes Abgas. Diese Verfahren wird in der Literatur häufig unter dem Begriff „HCCI“ (Homogeneous Charge Compression Ignition) geführt und fasst die Selbstzündung sowohl in Otto- und Dieselmotoren zusammen [4,17]. In zahlreichen internationalen Untersuchungen [4,5,6,7,8] konnte schon das wesentliche Potential hinsichtlich Wirkungsgradsteigerung und Emissionsreduktion gezeigt werden. Aufgrund der Abmagerung des Kraftstoff-Luftgemischs verringern sich die Verbrennungsspitzen Temperaturen, so dass fast keine NO_x -Emissionen auftreten. Auch die für direkt-einspritzende Motoren typischen Partikelemissionen treten bei der homogenen kompressionsgezündeten Verbrennung nicht auf. Einen weiteren großen Vorteil der HCCI-Verbrennung stellt die Möglichkeit dar, verschiedenste Kraftstoffe in flüssiger und gasförmiger Form einzusetzen [5,9,10,11].

Den obigen Vorteilen stehen allerdings auch einige Nachteile gegenüber. Eine klassische Steuerung des Zündzeitpunkts über den Zündfunken wie beim Ottomotor oder der eingespritzten Kraftstoffmenge wie beim Dieselmotor ist bei diesem Verfahren nicht mehr möglich [6,17]. Vor allem im transienten Motorbetrieb ist eine Steuerung über die Temperatur der angesaugten Frischluft bzw. über die Menge an zurückgeführtem oder zurückgehaltenem Abgas in den Brennraum problematisch und meist nicht realisierbar. Andere Strategien, die ein Umschalten zwischen konventionellem Volllastbetrieb und kompressionsgezündeter Selbstzündung bei Teillast vorsehen, führen zu weiteren bisher nicht vollständig geklärten Fragen.

Der Selbstzündung eines Kraftstoff-Luftgemisches gehen physikalische und chemische Prozesse voraus, die bis heute noch nicht vollständig untersucht und verstanden sind. Zur experimentellen Untersuchung dieser Prozesse sind in den letzten Jahren immer häufiger laserspektroskopische Verfahren wie beispielsweise die laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) eingesetzt worden, da sie einen zeitlich hochaufgelösten Einblick in den Verbrennungsvorgang und die Visualisierung bisher nicht untersuchbarer Prozesse erlauben, ohne diese messbar zu beeinflussen [7,17,45,49,50,51,57]. Die laserinduzierte Fluoreszenz lässt sich hierbei auf zwei Arten einsetzen. Zum einen kann die Fluoreszenz eines dem Kraftstoff zugegebenen Fluoreszenzstoffs (häufig Aceton) detektiert werden, was Untersuchungen der Gemischverteilung oder des Temperaturfeldes im Brennraum erlaubt. Zum anderen lässt sich aber auch die Fluoreszenz von intermediär gebildeten Spezies vor und während der Verbrennung aufnehmen. Somit lassen sich ablaufende chemische Reaktionen und Spezies identifizieren, die wiederum bei der Entwicklung und Validierung vorhandener sowie neuer numerischer Programmpakete und Reaktionsmechanismen wichtig sind. Treten aber beide Anwendungsarten gleichzeitig auf und lassen sich diese spektroskopisch nicht voneinander unterscheiden, können mögliche Ergebnisse durch auftretende Interferenz verfälscht werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher die Bildung von Aceton und die dadurch auftretende Signalüberlagerung experimentell sowie numerisch untersucht.

Im Folgenden wird aus diesem Grund zunächst ein kurzer Überblick über die HCCI-Verbrennung und deren geschichtlichen Entwicklung gegeben. Außerdem werden in komprimierter Form die Grundlagen der Reaktionskinetik zur Beschreibung von Verbrennungsvorgängen sowie der laserinduzierten Fluoreszenz erläutert. In diesem Zuge wird außerdem kurz auf das Thema Fluoreszenzstoffe, deren Eigenschaften und Eignung zur Untersuchung von Verbrennungsvorgängen eingegangen, der verwendete Versuchsaufbau und das verwendete numerische Programmpaket beschrieben, wobei der Fokus auf die jeweils wichtigsten Komponenten sowie Zusammenhängen gerichtet ist. Im folgenden Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse der Gemischverteilung und -homogenität sowie der Zwei-Linien-LIF gezeigt und die Verwendung des numerischen Modells validiert. Anschließend wird die Bildung von Aceton experimentell und numerisch näher untersucht, eine Identifizierung sowie Quantifizierung der entstandenen Menge an Aceton durchgeführt und Strategien zur Vermeidung möglicher Signalüberlagerung aufgezeigt.

2 Grundlagen

2.1 Homogeneous Charge Compression Ignition - HCCI

Der stetig steigende Bedarf an Mobilität und Flexibilität in der heutigen Zeit hat zu einem ebenso steigenden Einsatz der Verbrennung und speziell des Verbrennungsmotors in fast allen Bereichen des täglichen Lebens geführt. Durch diesen Einsatz rückt für zukünftige Verbrennungsmotoren sowie Motorenkonzepte neben der Reduktion des spezifischen Kraftstoffverbrauchs und der Steigerung des thermodynamischen Wirkungsgrads bzw. der Leistung vor allem die Reduktion der Schadstoffemissionen durch innermotorische Maßnahmen immer stärker in den Interessenfokus [1]. Neue Abgasvorschriften sowie Umweltgesetze (EURO 5 [12,13], ULEV II [14], SULEV[14], ...) sind bei jetzigen Verbrennungsmotoren nur noch mit komplexen und damit kostenintensiven Abgasnachbehandlungssystemen realisierbar [2,3]. Aus diesem Grund wird zusätzlich zu den klassischen Motorkonzepten (Otto- und Dieselmotor) auch an Alternativen wie beispielsweise dem HCCI-Konzept geforscht. Dieses bietet vielversprechende Ansätze zur Schadstoffreduktion bei gleichzeitigen Kraftstoffverbrauchseinsparungen.

Die der HCCI-Verbrennung zugrundeliegenden Prozesse und Phänomene sind mit dem Klopfen bei Ottomotoren vergleichbar. Beim Klopfen kommt es zusätzlich zur Fremdzündung an der Zündkerze durch die Kompression und die damit verbundene Aufheizung durch die Flammenfront zu einer Selbstzündung des vor der Flammenfront liegenden Endgases [15]. Hierbei treten sehr große Wärmefreisetzungsraten sowie sehr hohe Drücke auf. Daraus resultieren Druckwellen, die an den Zylinderwänden reflektiert werden und zu starken Druckschwingungen führen können. Diese wiederum führen neben starken mechanischen Belastungen bis hin zu kapitalen Motorschäden auch zu einer sehr hohen Lärmbelastung [16,17].

Beim HCCI-Verfahren wird ein vorgemischtes, homogenes und mageres Kraftstoff-Luftgemisch ($\lambda \geq 2$) durch die Kolbenbewegung soweit verdichtet, dass es aufgrund des hohen Drucks und der damit verbundenen Temperatur selbstzündet. Dies erfolgt wirkungsgradoptimal am besten nahe des oberen Totpunkts (OT), so dass beinahe ein idealer Gleichraumprozess realisiert werden kann. Das gesamte Gemisch verbrennt dabei näherungsweise simultan und ist, nicht wie beim Dieselmotor, durch ablaufende

Mischungsprozesse begrenzt [17]. Im Gegensatz zum Klopfen beim konventionellen Ottomotor treten aber aufgrund der starken Abmagerung des Gemisches keine sehr hohen Druckgradienten auf und die Brennraumspitztemperatur ist deutlich geringer. Letzteres hat eine erhebliche Verringerung der NO_x -Emissionen, speziell des thermischen NO , zur Folge [7,17]. Onishi et al. [18] entwickelten 1979 basierend auf Beobachtungen eine Modellvorstellung der HCCI-Verbrennung, die in Abbildung 2.1 im direkten Vergleich zur konventionellen ottomotorischen Verbrennung dargestellt ist.

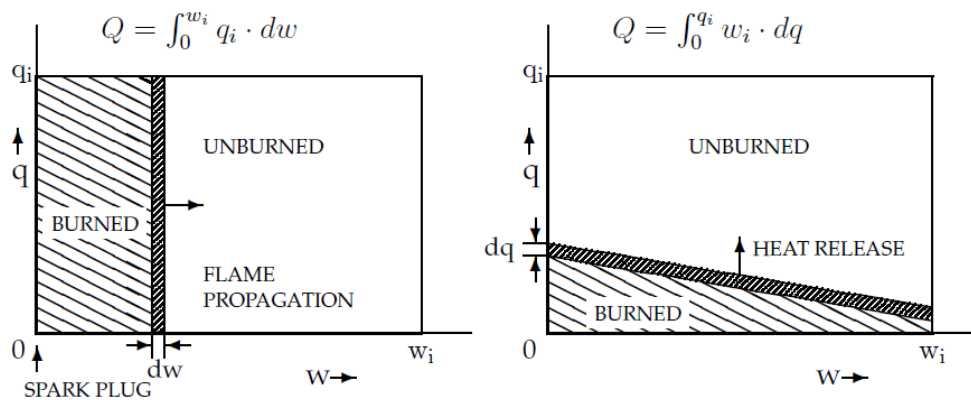


Abbildung 2.1: Modell der konventionellen ottomotorischen Verbrennung (links) und der HCCI-Verbrennung (rechts) [18]

Bei der ottomotorischen Verbrennung wird das Kraftstoff-Luftgemisch mittels Zündkerze fremdgezündet und anschließend breitet sich eine Flammenfront durch den Brennraum aus. Hierbei wird bei jedem Schritt die Masse w umgesetzt, was einer Integration über das Masseninkrement dw entspricht und im linken Teilbild dargestellt ist. Bei der HCCI-Verbrennung hingegen wird das Kraftstoff-Luftgemische nahezu simultan umgesetzt, wobei im Vergleich zur Deflagration die Wärmefreisetzung q zeitlich gedehnt ist. Dies soll einerseits durch die Neigung der Reaktionszone und andererseits durch die Integration über den Wärmeanteil dq im rechten Bild veranschaulicht werden [7].

Die Verbrennungsgeschwindigkeit beim HCCI-Verfahren nimmt aufgrund der näherungsweise simultanen Umsetzung des gesamten Kraftstoff-Luftgemisches im Vergleich zu klassischen Flammenfrontausbreitung bei Ottomotoren deutlich zu [17,19], wodurch beinahe der ideale Gleichraumprozess erreicht werden kann, was vor allem im Teillastbereich zu Wirkungsgradvorteilen im Vergleich zu Brennverfahren mit nur geringen Gleichraumanteilen führt [20,21]. Verglichen mit konventionellen Diesel- und Ottomotoren bietet die HCCI-Verbrennung einen niedrigeren Kraftstoffverbrauch sowie geringere NO_x -Emissionen [20,21]. Die für Dieselmotoren typischen Rußpartikel treten

nicht auf, wobei die CO-Emissionen stark vom verwendeten Kraftstoff-Luftverhältnis abhängen [17,21,22].

2.2 Historie der HCCI-Verbrennung

Die HCCI-Verbrennung wurde erstmals in den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts im Bereich der Fahrradhilfsmotoren eingesetzt und als Lohmann-Motor bekannt [18]. Der Motor arbeitete nach dem Zwei-Takt-Prinzip, bei dem das Verdichtungsverhältnis manuell so lange verstellt werden konnte, bis Selbstzündung eintrat. Auf eine Zündanlage konnte somit verzichtet werden.

Onishi et al. [18] bezeichneten das HCCI-Verfahren als „Activated Thermo-Atmosphere Combustion“ (ATAC). Die durchgeführten Untersuchungen nutzten den bei Zweitaktmotoren üblichen hohen Restgasanteil und die damit vorhandene thermische Energie für die Selbstzündung des eingesetzten Kraftstoff-Luftgemischs. Mit Hochgeschwindigkeits-Schlierenaufnahmen konnte hierbei festgestellt werden, dass die Verbrennung gleichzeitig an vielen Stellen im Brennraum einsetzt und keine klassische Flammenfront auftrat. Im Vergleich zur Fremdzündung konnten niedrigere Zyklusschwankungen sowie keine Fehlzündungen im Leerlaufbetrieb festgestellt werden. Aus diesen Beobachtungen leiteten Onishi et al. die in Abbildung 2.1 schematisch dargestellte Modellvorstellung ab. Aufgrund geringerer Verbrauchswerte sowie geringerer Schadstoffemissionen wurde dieses Konzept in stationär eingesetzten Zweitaktmotoren (z.B. Stromaggregate) verwirklicht.

Noguchi et al. [19] bezeichneten das Brennverfahren als „Toyota-Stoken (TS) Combustion“ und verwendeten als Versuchsträger einen Zweitaktmotor mit Gegenkolbenanordnung. Neben Verbrauchseinsparungen sowie geringeren HC-Emissionen im Vergleich zur konventionellen Fremdzündung stellten sie fest, dass die Zündung im Brennraumzentrum einsetzte und nicht an vorhandenen heißen Bauteilen. Durch Hochgeschwindigkeitsaufnahmen vor der eigentlichen Verbrennung war es ihnen außerdem möglich nachzuweisen, dass es einen charakteristischen zeitlichen Versatz einzelner Radikale gibt, die bei der konventionellen ottomotorischen Verbrennung nahezu gleichzeitig auftreten. Sie wiesen als Erste außerdem auf die deutlich geringere Verbrennungsdauer hin.

Für Nait und Foster [23] stand nicht die praktische Umsetzung, sondern das grundlegende Verständnis dieser Art der Verbrennung im Fokus. Sie bezeichneten dieses Verfahren als „Compression-Ignited Homogeneous Charge“ (CIHC) und versuchten, die bis zu diesem Zeitpunkt bekannten Informationen über die Selbstzündung auf einen Viertaktmotor zu übertragen. In diesem Rahmen wurden Parameterstudien durchgeführt, bei denen der Einfluss der Abgasrückhaltungsrate (EGR), des Kraftstoff-Luftverhältnisses, des Verdichtungsverhältnisses sowie der Kraftstoffzusammensetzung untersucht wurden. Es konnte festgestellt werden, dass mit steigender Drehzahl deutlich höhere Einlass-temperaturen für einen stabilen Motorbetrieb notwendig waren. Eine Temperaturerhöhung durch Zumischen von Abgas führt zu einem früheren Einsetzen der Zündung, wobei ein Einfluss spezieller Spezies, wie von Ishibashi et al. [24] vermutet, nicht nachgewiesen werden konnte. Zusätzlich zu den experimentellen Untersuchungen nutzten Nait und Foster [23] ein numerisches Modell zur Beschreibung der Selbstzündung. Sie stellten fest, dass der Zündprozess durch Niedertemperaturkinetik beeinflusst wurde und sich die anschließende Wärmefreisetzung mittels Hochtemperaturkinetik beschreiben lässt.

Der Begriff „HCCI“ wurde zum ersten Mal von Thring [4] geprägt. Neben einem variablen Verdichtungsverhältnis wurden auch unterschiedliche Kraftstoffe verwendet. Wie schon Onishi et al. [18] konnten auch in diesen Untersuchungen nur geringe Zyklus-schwankungen gefunden werden. Erst bei sehr hohen Drehzahlen beobachteten sie Zündaussetzer, was auf eine zu kurze Zeitspanne für die ablaufenden chemischen und physikalischen Prozesse zurückgeführt wurde. Der verwendete Motor konnte mit verschiedenen Kraftstoff-Luftgemischen betrieben werden, wobei eine Limitierung bzw. Zündgrenze für magere sowie EGR-reiche Mischungen durch die einzubringenden hohen Zündenergien der Zündkerzen entfällt. Aufgrund des dennoch eingeschränkten Betriebsbereichs der HCCI-Verbrennung schlug Thring [4] eine Kombination aus Fremdzündung im Vollast- und HCCI im Teillastbereich vor.

Ishibashi et al. [24] bezeichneten die Selbstzündung als „Activated Radical Combustion“ (ARC) und führten Experimente an einem Zweitaktmotor im instationären Betrieb durch. Die Benennung beruhte auf der Annahme, dass sich Radikale im zurückgehaltenen Abgas befinden, die die Zündung des Frischgemischs im anschließenden Motorzyklus ermöglichen. Untersuchungen haben auch hier gezeigt, dass im Vergleich zur konventionellen Fremdzündung neben Verbrauchsvorteilen auch eine Reduktion der CO-, NO_x- sowie HC-Emissionen auftrat. Zusätzlich konnte der Betriebsbereich vor allem im Bereich

niedriger Lasten und Drehzahlen erweitert werden. Aus diesen Gründen hielt ARC Einzug in die Serienproduktion der Zweiradmotorisierung bei Honda.

Aoyama et al. [20] nannten dieses Verfahren „Premixed-Charge Compression Ignition“ (PCCI) und untersuchten die Selbstzündung eines vorgemischten und mageren Ottokraftstoff-Luftgemischs. Ziel war eine Reduzierung der NO_x -Emissionen und eine Steigerung des Wirkungsgrades. Beschränkt wurde der Motorbetrieb im mageren Bereich durch Fehlzündungen und im fetten Bereich durch klopfähnliche Druckschwingungen. Im Vergleich zum Dieseltreib konnten leichte Verbrauchsvorteile sowie geringere NO_x -Emissionen nachgewiesen werden. Eine zusätzliche Luftvorheizung und Aufladung des Motors erlaubte eine weitere Abmagerung des Kraftstoff-Luftgemischs. Außerdem verschob sich hierbei der Bereich der steilen Druckgradienten zu höheren Luftanteilen.

Gentili et al [26] griffen die von Onishi et al. [18] beschriebene ATAC-Verbrennung auf und untersuchten sie an einem optisch zugänglichen Zwei-Takt-Ottomotor. Wieder konnten geringere Zyklusschwankungen sowie geringere HC-Emissionen beobachtet werden. Sie zeigten, dass die Temperatur der entscheidende Faktor für die ATAC-Verbrennung ist und nicht im Brennraum verbleibende Radikale. Genauso wie Najt und Foster [8] stellten sie eine kürzere Verbrennungsdauer verglichen mit einer klassischen Fremdzündung fest. Außerdem konnten sie nachweisen, dass eine Erhöhung des Kompressionsverhältnisses, eine Steigerung der Drehzahl als auch eine Erhöhung der Luftzahl den Zündzeitpunkt nach früh verschiebt.

Iida [10] untersuchten den Einfluss verschiedener Kraftstoffe auf die ATAC-Verbrennung unter Verwendung spektroskopischer Methoden. Mit Biokraftstoffen wie Ethanol, Methanol und DME ließ sich der Betriebsbereich auf größere Kraftstoff-Luftverhältnisse erweitern. Der größte Unterschied konnte in der Wärmefreisetzungsrate zwischen Zwei- und Viertaktmotor festgestellt werden. Während beim Viertaktmotor zwei Anstiege in der Wärmefreisetzungsrate auftreten, ist es beim Zweitaktmotor nur einer. Erklärt wurde dies mit dem hohen Restgasanteil und der daraus resultierenden höheren Brennraumtemperatur bei Zweitaktmotor. Untersuchungen an Viertaktmotoren mit vergleichbarem Restgasanteil führten ebenfalls zu nur noch einem Anstieg in der Wärmefreisetzungsrate. Wieder konnten im Vergleich zur Fremdzündung geringere Zyklusschwankungen und geringere HC- sowie CO-Emissionen beobachtet werden.

Den Einfluss von HCCI auf zukünftige Motoranwendungen sowie deren Vor- und Nachteile bei der praktischen Umsetzung untersuchten Stanglmaier und Roberts [25]. Hierzu wurde im ersten Schritt eine Klassifizierung der bisher bekannten Ergebnisse und Ansätze durchgeführt [17]. Eine unmittelbare Regelung des Zünd- und damit Verbrennungsbeginns über einzelne Parameter, wie sie z.B. bei der Fremdzündung angewendet wird, ist bei diesem Verfahren nicht möglich. Den größten Einfluss stellt die Selbstzündneigung des eingesetzten Kraftstoffs dar, wobei der Einsatz unterschiedlicher Kraftstoffe dieses positiv wie auch negativ beeinflussen kann [11,27]. Ein weiterer großer Einflussfaktor verkörpert die Temperaturhistorie des Kraftstoff-Luftgemischs, die aber nur bedingt beeinflusst- bzw. regelbar ist. Eine Erhöhung oder Verringerung des Restgasanteils übt nicht nur einen Einfluss auf die Reaktivität der Mischung, sondern auch auf die sich einstellende Gemischtemperatur aus. Eine Ansaugluftvorwärmung ist vor allem in der Forschung eine gängige Methode, den Selbstzündzeitpunkt zu beeinflussen [7,28,29]. Des Weiteren wirken sich auch variable Verdichtungsverhältnisse und geänderte Ventilsteuerzeiten auf die Temperatur und deren Historie aus [30].

Da die ablaufenden Vorgänge und Prozesse der Selbstzündung homogener vorgemischter Kraftstoff-Luftgemische noch nicht hinreichend genau bekannt sind, untersuchten Iijima et al. [31] die möglichen Unterschiede der Selbstzündung im Zwei- und Viertaktmotor mit Hilfe numerischer sowie experimenteller Methoden. Sie konnten hierbei feststellen, dass die Selbstzündung stark vom zeitlichen Verlauf der Temperatur als auch des Drucks beeinflusst wird. Mit steigender Abgasrückhaltungsrate bzw. -rückführungsrate tritt kein Motorklopfen mehr auf und die Abweichungen der Zündzeitpunkte verschiedener Kraftstoffe verringern sich deutlich. Die Steigerung der EGR-Rate beim Viertaktmotor (der Zweitaktmotor hat technisch bedingt bereits eine vergleichsweise hohe EGR-Rate) erlaubt außerdem einen HCCI-Betrieb mit sehr mageren Kraftstoff-Luftgemischen und bei höheren Drehzahlen, wobei sich der Zündzeitpunkt allerdings nach spät verschiebt. Dies kann im Extremfall zu einer unvollständigen Verbrennung und zu Zündaussetzern führen. Zusätzlich hängt die Selbstzündung stark von der Oktanzahl des eingesetzten Kraftstoffs ab, da diese die zur Zündung relevante Niedertemperaturkinetik beeinflusst. Beim Zweitaktmotor ist dieser Einfluss nicht erkennbar, weshalb bei diesem unterschiedlichste Kraftstoffe und Kraftstoffzusammensetzungen eingesetzt werden können.

Von Maiwald [7] an einem optisch zugänglichen Zweitaktmotor durchgeführte experimentelle und numerische Untersuchungen der Selbstzündung zeigten Temperatur-

fluktuationen im Kraftstoff-Luftgemisch kurz vor der eigentlichen Selbstzündung. Es konnte hierbei festgestellt werden, dass die Selbstzündung nicht wie beim Motorklopfen durch Druckstörungen ausgelöst wird, sondern eine sequentielle Selbstzündung einzelner unverbrannter Gemischbereiche ist, die aufgrund ihrer unterschiedlichen Zündverzugszeiten nacheinander reagieren. Aus den von Maiwald [7] erlangten Erkenntnissen entwickelte Schubert [17] ein numerisches Modell für die Selbstzündung, das mittels experimentellen Ergebnissen aus einem Zwei- und Viertaktmotor validiert wurde.

Überdies gibt es noch etliche weitere Arbeiten und Forschungsergebnisse, die bisherige Arbeiten im Bereich der Selbstzündung zusammenfassen sowie vorhandenen Potentiale aufzeigen [6,32,33,87].

2.3 Reaktionskinetik der Selbstzündung von Kraftstoff-Luftgemischen

Die Verbrennung oder besser Oxidation von Kohlenwasserstoff wie z.B. iso-Oktan (2,2,4-Trimethylpentan) wird im Wesentlichen durch drei Reaktionen bestimmt: der Ketteneinleitung, der Kettenverzweigung und dem Kettenabbruch [34]. Diese wiederum werden in sehr großem Maße vom thermodynamischen Zustand (also der Temperatur, dem Druck und der Zusammensetzung), vom Strömungszustand sowie von anderen Randbedingungen (Brennraumgeometrie und -material, ...) beeinflusst. Alle diese Größen weisen charakteristische Zeitskalen auf, die von Sekundenbruchteilen bis hin zu Stunden reichen. In Abbildung 2.2 sind die für motorische Anwendungen wichtigen Zeitskalen schematisch dargestellt. Hierdurch treten Effekte wie beispielsweise die Zweistufenzündung auf, bei der es nach der ersten Zündverzugszeit zu einem kleinen Temperaturanstieg und dadurch zum Abbruch der Kettenverzweigung kommt. Diese Phase ist auch unter dem Begriff „kalte Flamme“ (engl.: cool flame) bekannt und wird alleine durch Niedertemperaturreaktionen bestimmt. Erst nach einer sogenannten Induktionszeit kommt es zur zweiten Zündung und damit zur vollständigen Umsetzung des Kraftstoff-Luftgemischs. Diese zweite Phase wird durch die Hochtemperaturoxidation bestimmt, für die steile Druckgradienten charakteristisch sind [7,17,34].

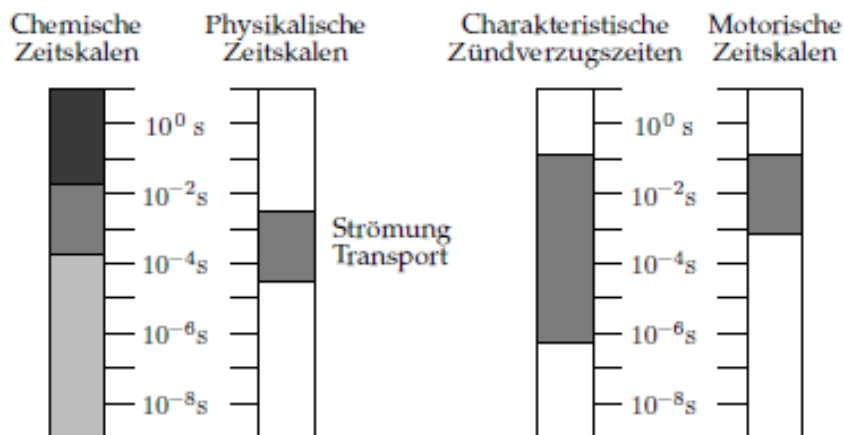
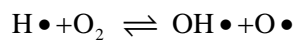


Abbildung 2.2: Typische Zeitskalen für die bei der motorischen Verbrennung ablaufenden physikalischen und chemischen Prozesse [17]

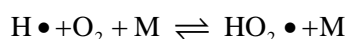
Bei Temperaturen oberhalb von 900 K verläuft die Oxidation von Kohlenwasserstoffen einstufig. Hierbei bildet sich durch die Reaktion mit einem H-, O-, HO₂- oder OH-Radikal aus dem ursprünglich vorhandenen Kraftstoffmolekül mittels H-Abstraktion ein Alkylradikal (R•), das dann über den β-Zerfall unter der Bildung eines Alkens sehr schnell in zwei Alkylradikale zerfällt. Der sich anschließende Oxidationsprozess der übrig gebliebenen CH₃• und C₂H₅• Radikale verläuft bei diesen Temperaturen deutlich langsamer als die vorangegangenen β-Zerfallsreaktionen. Die neben der NO-Bildung geschwindigkeitsbestimmende Reaktion ist hierbei die Oxidation von Kohlenmonoxid (CO) zur Kohlendioxid (CO₂). Aus diesem Grund ähneln sich die Verbrennung aller Alkane und Alkene [34].

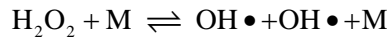
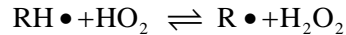
Bei sehr hohen Temperaturen ($T > 1200$ K) dominiert bei der Selbstzündung homogener Kraftstoff-Luftgemischen die folgende Kettenverzweigungsreaktion



Sie läuft aufgrund ihrer hohen Aktivierungsenergie nur bei diesen hohen Temperaturen ausreichend schnell ab [17,34].

Im Temperaturbereich zwischen 900 K und 1200 K verläuft die obige Reaktion aufgrund der hohen Aktivierungsenergie zu langsam, um in ausreichender Anzahl Radikale für die Zündung zu erzeugen. Daher überwiegt in diesem Temperaturbereich ein anderer Reaktionspfad, der unter dem Begriff H₂O₂-Dissoziation bekannt ist.

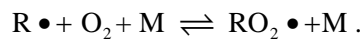




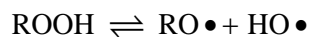
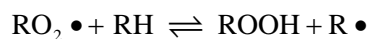
„M“ kennzeichnet in diesem Fall einen energieabsorbierenden Stoßpartner. Durch diese Kettenverzweigungsreaktion kommt es zu einem sehr schnellen Anstieg der OH-Radikale, der dann die Selbstzündung initiiert. Das für diese Reaktion notwendige Wasserstoffperoxid (H_2O_2) wird hierbei durch die beiden ersten Reaktion gebildet [7,34,35]

In technischen Anwendungen und speziell bei HCCI-Motoren bildet sich H_2O_2 und bleibt bei niedrigen Temperaturen stabil. Erst nach Überschreiten einer gewissen Temperaturschwelle aufgrund anderer ablaufender exothermer Reaktionen oder steigender Kompression dissoziiert das Wasserstoffperoxid zu zwei OH-Radikalen und initiiert die Selbstzündung des Kraftstoff-Luftgemischs [35,17].

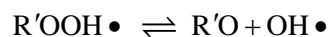
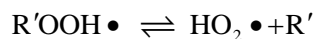
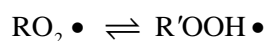
Im Bereich niedriger Temperaturen ($T < 900 \text{ K}$) verlangsamt sich der Reaktionspfad über den β -Zerfall aufgrund der sehr hohen Aktivierungsenergie und die Oxidation verläuft über eine degenerative Kettenverzweigung, die wiederum kraftstoffspezifisch ist [17,34]. Hierbei reagieren die mittels H-Abstraktion anfänglich gebildeten Alkylradikale sehr schnell zu Alkylperoxiden ($\text{RO}_2\bullet$)

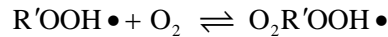


Im Anschluss kommt es zu einer weiteren H-Abstraktion, wobei in diesem Fall zwei Reaktionspfade möglich sind [34].



Beim ersten aber auch langsameren Weg reagiert ein Alkylperoxyradikal mit einem Kohlenwasserstoff und ein Alkylperoxid sowie ein Alkylradikal bilden sich. Im anschließenden Kettenverzweigungsschritt zerfällt das Alkylperoxid zu einem OH- und einem Alkoxyradikal. Der zweite und schneller Reaktionspfad führt im ersten Schritt über eine interne H-Abstraktion, bei der sich ein Alkylradikalperoxid ($\text{R}'\text{OOH}\bullet$) bildet [34].





Durch die sich anschließende Kettenfortpflanzungsreaktionen kann sich entweder ein Alken (R') sowie ein Hydroperoxyradikal oder ein Alkoxyradikal ($R'O$) sowie ein Hydroxylradikal bilden. Im nächsten Schritt kommt es zu einer Sauerstoffaddition, wodurch ein Hydroperoxy-Alkylperoxyradikal entsteht. Dieses wird wiederum isomerisiert und zerfällt im Folgenden zu einem Alkylperoxid und einem Hydroxylradikal. Bei den vorliegenden niedrigen Temperaturen zerfällt das relativ stabile Alkylperoxid unter Bildung von mindestens zwei Radikalen, die anschließend oxidiert werden [17,35]. Dieser letzte Schritt ist verantwortlich für den Kettenverzweigungsprozess bei niedrigen Temperaturen. Eine ausführlichere Beschreibung der Niedertemperaturoxidation kann u.a. [16,35,36,37,38] entnommen werden.

Ablaufende chemische Reaktionen können durch Wärmefreisetzung eine Temperatur- als auch Druckerhöhung verursachen, die das Reaktionsgleichgewicht der Peroxidbildungsreaktionen aufgrund des Prinzips von Le Chatelier in Richtung der Edukte verschiebt [38]. Dies führt zu einem Kettenabbruch und eine Zündung wird trotz steigender Temperatur verhindert. Eine Verlagerung des chemischen Gleichgewichts entzieht anschließenden Kettenverzweigungsschritten die Grundlage und verlangsamt somit die Gesamtreaktion. Das so beobachtbare Phänomen der mit steigender Temperatur zunehmenden Zündverzugszeit, wird als negativer Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit (kurz NTC) bezeichnet. Eine Druckerhöhung hat im Gegensatz zur Temperaturerhöhung aufgrund des Massenwirkungsgesetzes eine Verschiebung des chemischen Gleichgewichts in Richtung der Produkte und deshalb zu kürzeren Zündverzugszeiten zur Folge [17,34,38].

Wie bereits erwähnt, hängen chemische Reaktionen und ihre Geschwindigkeitskoeffizienten sehr stark von der Temperatur T ab. Diese Abhängigkeit lässt sich mittels des von Arrhenius 1889 entwickelten und modifizierten Arrheniusgesetz beschreiben [7]

$$k(T) = A \cdot \left(\frac{T}{k}\right)^\beta \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right). \quad (2.1)$$

A steht hier für den präexponentiellen Faktor, β für den Temperaturexponent, R für die universelle Gaskonstante und E_A für die Aktivierungsenergie.

2.4 Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF)

Fluoreszenz beschreibt grundsätzlich den Prozess, bei dem ein durch Kollision mit Photonen, Elektronen oder Molekülen angeregtes Atom oder Molekül durch Emission von Strahlung aus einem energetisch höheren in einen niedrigeren Zustand fällt. Erfolgt diese Anregung mittels Laser, wird von der laserinduzierten Fluoreszenz (kurz LIF) gesprochen [39]. Die laserinduzierte Fluoreszenz bietet als Messtechnik eine Möglichkeit, stabile wie auch instabile intermediäre Spezies während des Verbrennungsvorgangs durch den Einsatz von Excimer-, Nd:YAG- und auch Farbstofflasern direkt sichtbar zu machen. Beim Übergang vom angeregten Zustand in einen energetisch niedrigeren können hierbei drei Fälle auftreten und unterschieden werden [7,39]: Erfolgt der Übergang vom angeregten in das ursprüngliche Ausgangsniveau, entspricht die Anregungswellenlänge der Emissionswellenlänge und es wird von der sogenannten Resonanzfluoreszenz gesprochen. Liegt das nach der Emission eingenommene Niveau oberhalb des ursprünglichen Ausgangsniveaus, findet die Emission bei längeren Wellenlängen (Stokes verschoben) statt. Diese verschobene Emissionswellenlänge eignet sich aufgrund ihrer spektralen Verschiebung besonders für die Laserdiagnostik, da Interferenzen mit möglichem Laserstreulicht ebenso wie mit Mie-Streuung vermieden werden. Übergänge, bei denen das Niveau etwas unterhalb dem Anregungsniveau liegt, tragen aufgrund der vergleichsweise langsamen Relaxationsprozesse innerhalb eines angeregten elektronischen Anregungszustandes kaum zur Fluoreszenz bei [7].

Die bei der laserinduzierten Fluoreszenz innerhalb eines Atoms oder Moleküls ablaufenden Prozesse lassen sich an Hand eines Zwei-Niveau-Modell (siehe Abbildung 2.3) hinreichend genau beschreiben, wobei im Folgenden aus Gründen der besseren Lesbarkeit ebenso wie aus Übersichtsgründen nur noch von Molekülen gesprochen wird. Des Weiteren sind in Abbildung 2.3 mögliche Prädissoziationseffekte, d.h. der Zerfall bei Anregung aufgrund des Übergangs von einem bindenden in einem antibindenden, und die Photoionisation, die Anregung eines Elektrons durch ein weiteres Photon in das Kontinuum aus einem angeregten Zustand heraus, nicht dargestellt. Diese können im Rahmen dieser Experimente vernachlässigt werden [39].

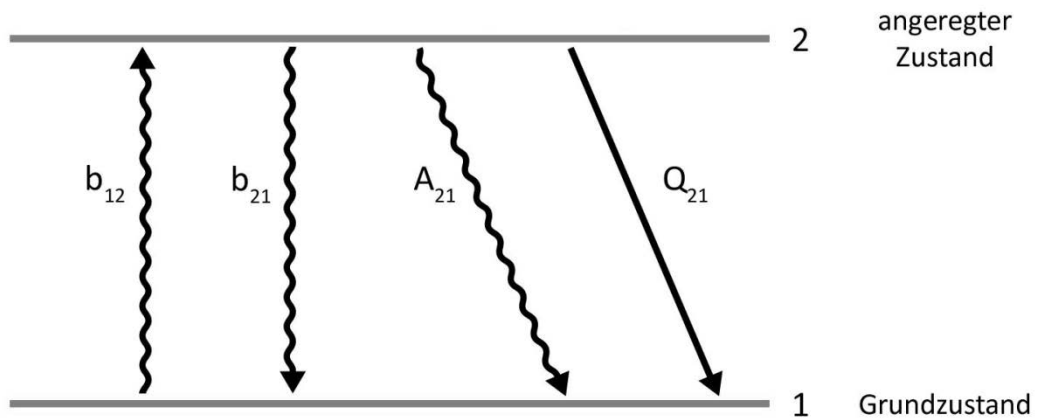


Abbildung 2.3: Zwei-Niveau-Modell zur Erklärung ablaufender Prozesse bei der laserinduzierten Fluoreszenz. Dargestellt sind neben dem Grundzustand 1 auch der angeregte Zustand 2 sowie die Raten der verschiedenen Transferprozesse (b_{12} , A_{21} , b_{21} , Q_{21}) [aus 39].

Tritt ein Molekül in Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld eines Lasers, kann das Molekül immer dann durch Absorption von Energie von seinem Grundzustand 1 in ein energetisch höheres Niveau 2 übergehen, wenn die Energiedifferenz

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot \nu \quad (2.2)$$

gerade der Photonenenergie entspricht (Bohr-Einstein-Beziehung). Hierbei steht h für das Plancksche Wirkungsquantum und ν für die Frequenz des Laserlichts. Zusätzlich besitzt ein Molekül nur in einem bestimmten Maß die Fähigkeit Photonen zu absorbieren, die sich durch den Einsteinkoeffizienten B_{12} bestimmen lässt. Er kann aus quantenmechanischen Berechnungen des entsprechenden Moleküls bestimmt werden, ist teilchenspezifisch und unabhängig vom vorliegenden Strahlungsfeld [40,41]. Die in einem realen Experiment auftretende Absorption wird durch den Absorptionsquerschnitt σ bestimmt, der neben teilchenspezifischen Größen auch das Strahlungsfeld berücksichtigt. Die Wahrscheinlichkeit einer Absorption ist aber auch abhängig von der Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den beiden Energieniveaus, die durch die Frank-Condon-Faktoren und Hönl-London-Faktoren gegeben ist [42]. Die Frank-Condon-Faktoren stellen hierbei die Übereinstimmung der Wellenfunktionen im Grundzustand sowie im angeregtem Zustand und die Hönl-London-Faktoren die Intensitätsverteilung der einzelnen Rotationszweige dar. Die Übergangsrates lässt sich somit nach folgender Gleichung bestimmen

$$b_{12} = \frac{B_{12} \cdot I_\nu}{c_0} \quad (2.3)$$

Dabei steht I_v für die spektrale Laserintensität und c_0 für die Lichtgeschwindigkeit. Die stimulierte bzw. induzierte Emission steht der Absorption gegenüber und beschreibt die Prozesse, bei denen ein angeregtes Molekül durch Wechselwirkung mit Photonen in ein niedrigeres Energieniveau übergeht. Analog zu der Absorption lässt sich diese Übergangsrate b_{21} durch

$$b_{21} = \frac{B_{21} \cdot I_v}{c_0} \quad (2.4)$$

beschreiben. Hierbei steht B_{21} für den Einsteinkoeffizient der stimulierten Emission. Die stimulierte Emission stellt die Grundlage der Lasertätigkeit in einem Medium dar, ist in dieser Arbeit für die LIF-Messungen aber nicht von Bedeutung [7,43].

Ein sich in einem höheren Energiezustand befindendes Molekül kann aber auch strahlungslos in ein niedrigeres Energieniveau übergehen. Hierbei wird die vorhandene Energie durch Stöße mit anderen Molekülen oder durch interne Übergänge in Form von Rotations- oder Vibrationsenergieübertrag umgewandelt. Dieser Prozess hängt nicht nur vom betrachteten Teilchen sondern auch vom thermodynamischen Zustand und damit der Temperatur, dem Druck sowie der Zusammensetzung ab. In diesem Zusammenhang besonders hervorzuheben ist das sogenannte Quenching, die Stoßlöschung elektronisch angeregter Zustände [7], die mit der spontanen Emission in Konkurrenz steht und das Fluoreszenzsignal merklich schwächen kann. Ein Maß für diesen Prozess stellt die Quenchrates Q_{21} dar, die ebenfalls in Abbildung 2.3 dargestellt ist.

Ist ein Molekül weder der stimulierten Emission noch strahlungslosen Übergängen unterworfen, verbleibt es eine gewisse Zeit (10^{-9} s bis 10^{-6} s) im angeregten Zustand 2 bis es dann unter Aussendung eines Photons wieder in seinen Grundzustand 1 fällt. Da dieses Aussenden spontan erfolgt, wird auch von spontaner Emission gesprochen. Ein Maß für die spontane Emission ist der Einstein-Koeffizient A_{21} , der ebenfalls in Abbildung 2.3 dargestellt ist.

Das bisher verwendete Zwei-Niveau-Modell beschreibt die in realen LIF-Messungen vorliegende Situation äußerst ungenau, da viele verschiedene Energieniveaus, Übergänge und Wechselwirkungen auftreten. Dennoch eignet es sich hervorragend, grundlegende Vorgänge und Prozesse zu beschreiben und zu verdeutlichen. Wird von einer Gruppe gleichartiger Teilchen mit jeweils zwei Energieniveaus und einer konstanten Gesamtzahl N

der Teilchen ausgegangen, lassen sich folgende Vorgänge der laserinduzierten Fluoreszenz darstellen:

Vor der Anregung durch einen Laser befinden sich alle Teilchen im thermischen Gleichgewicht. Da sich die Moleküle aufgrund ihrer Energiequantelung nur in diskreten Energieniveaus E_i befinden können, sind diese bei gegebener Temperatur unterschiedlich besetzt. Die Besetzung der einzelnen Niveaus lässt sich durch die Boltzmann-Verteilung bestimmen und beschreiben. Mögliche und zu berücksichtigende Entartungszustände treten hierbei immer dann auf, wenn es für einen Energiezustand mehrere Realisierungsmöglichkeiten gibt. Zusätzlich befinden sich von allen Teilchen nur ein gewisser Bruchteil in einem Zustand der Energie E_i . Wird nun ein System mit K -Energieniveaus betrachtet, lässt sich dies wieder durch eine Boltzmann-Verteilung berechnen [43,44,45]. Unter Verwendung von Rategleichungen, die die zeitlichen Änderungen der Besetzungsniveaus sowie die Abhängigkeit von den Teilcheneigenschaften und des Strahlungsfeldes beschreiben, kann das verwendete Modell quantitativ durch folgende Gleichungen

$$\frac{dN_1}{dt} = -N_1 \cdot b_{12} + N_2 \cdot (b_{21} + A_{21} + Q_{21}) \quad (2.5)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = N_1 \cdot b_{12} - N_2 \cdot (b_{21} + A_{21} + Q_{21}) \quad (2.6)$$

$$N_1^0 = N_1 + N_2 = \text{konst.} \quad (2.7)$$

beschrieben werden. Hierbei stehen N_1 und N_2 für die sich im jeweiligen Zustand befindenden Teilchen und N_1^0 für die Gesamtzahl aller Teilchen zum Zeitpunkt Null. Das Fluoreszenzsignal $F(t)$ ist proportional zur Häufigkeit, mit der spontane Emission auftritt ($N_2 \cdot A_{21}$), und eine Korrelation aus N_2 und N_1^0 . Dies ist notwendig zur Bestimmung der Teilchenkonzentration aus dem Fluoreszenzsignal [43]. Wird von einer Quasistationarität ausgegangen, ergibt sich eine analytische Lösung der Gleichung (2.7), die mit der Anfangsbedingung $N_2(t=0)=0$ für die zeitliche Entwicklung wie folgt bestimmt werden kann

$$N_2(t) = \frac{N_1^0 \cdot b_{12}}{r} (1 - e^{-rt}). \quad (2.8)$$

Hier ist $r = b_{12} + b_{21} + A_{21} + Q_{21}$ und steht für die Gesamtübertragungsrate. Für sehr kleine Zeiten ($t \ll 1/r$) vereinfacht sich Gleichung (2.8) zu

$$N_2(t) = N_1^0 \cdot b_{12} \cdot t. \quad (2.9)$$

Für sehr große Zeiten ($t \gg 1/r$) wird ein stationärer Zustand der Form

$$N_2(t) = \frac{N_1^0 \cdot b_{12}}{r} \quad (2.10)$$

erreicht. Die Berechnung eines beliebigen Zeitverlaufs der Laserintensität ist analytisch nicht mehr möglich. Da aber in der Praxis der stationäre Zustand nach sehr kurzer Zeit erreicht wird, folgt also die Besetzung $N_2(t)$ des energetisch höher liegenden Niveaus fast sofort der Laserintensität und ist ihr zu jedem Zeitpunkt proportional. So lässt sich aus Gleichung (2.9) und mit Einführung der spektralen Sättigungsintensität I_v^{sat} das Fluoreszenzsignal F berechnen

$$F = \eta_{\text{LIF}} h\nu \left(\frac{\Omega}{4\pi} \right) \cdot V \cdot N_1^0 \cdot \frac{A_{21} B_{12}}{(B_{12} + B_{21})} \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{I_v^{\text{sat}}}{I_v} \right)}. \quad (2.11)$$

Dabei steht η_{LIF} für die Effizienz der Aufnahmeoptik, $h\nu$ für die Photonenenergie, Ω für den Raumwinkel, B_{12} , B_{21} sowie A_{21} für die Einsteinkoeffizienten der Absorption, der stimulierten und spontanen Emission, I_v für die spektrale Energiedichte des verwendeten Lasers, I_v^{sat} für die Sättigungsintensität und N_1^0 für die Teilchendichte der nachzuweisenden Spezies.

Für sehr kleine Laserintensitäten, bei denen die spektrale Energiedichte des verwendeten Lasers deutlich kleiner als die Sättigungsintensität ist, ergibt sich aus Gleichung (2.11)

$$F = \eta_{\text{LIF}} \cdot h\nu \left(\frac{\Omega}{4\pi} \right) \cdot V \cdot N_1^0 \cdot \frac{A_{21} \cdot B_{12}}{(B_{12} + B_{21})} \cdot \frac{I_v}{c_0}. \quad (2.12)$$

In diesem Fall ist das Fluoreszenzsignal proportional zur Laserleistung und kann näherungsweise als linear angesehen werden. Zusätzlich tritt in obiger Gleichung der sogenannte Stern-Vollmer-Faktor ($A_{21}/(B_{12}+B_{21})$) auf, der ein Maß für die Fluoreszenzeffizienz ist. Treten keine Stoßlöschprozesse auf, wird er zu 1, sonst ist er kleiner als 1. Speziell im Hochdruckbereich, in dem $A_{21} \ll Q_{21}$ ist, führt dies zu sehr geringen Fluoreszenzeffizienzen aufgrund der fehlenden Kenntnis der vorliegenden Temperatur, des Drucks und der Zusammensetzung. Nicht zuletzt darum ist eine Berechnung der Teilchendichte N_1^0 nur in seltenen Fällen möglich [7,50].

Werden nun hingegen sehr große spektrale Laserintensitäten betrachtet, lässt sich Gleichung (2.11) zu

$$F = \eta_{LIF} \cdot h\nu \cdot \left(\frac{\Omega}{4\pi} \right) \cdot V \cdot N_1^0 \cdot \frac{A_{21} \cdot B_{12}}{(B_{12} + B_{21})} \quad (2.13)$$

umformen. In diesem Fall ist die Fluoreszenzintensität unabhängig von der Laserleistung wie auch der Quenchrage. In diesem Bereich wird von einer gesättigten Fluoreszenz gesprochen, da eine weitere Erhöhung der Laserleistung keine Steigerung der Fluoreszenzintensität mehr bewirkt. Außerdem wird es auch ohne genaue Kenntnis des thermodynamischen Zustandes möglich, die absolute Teilchenzahl der fluoreszierenden Spezies zu bestimmen. Es wird daher in den meisten Fällen eine Messung im gesättigten Bereich angestrebt [7,46,50].

Um eine nahezu vollständige Sättigung zu erreichen, muss die Laserleistung mindestens den Faktor 20 größer sein als die Sättigungsintensität [45]. Diese hohen Intensitäten lassen sich in der Praxis und vor allem bei zweidimensionalen Messungen nur schwer über die gesamte Messzeit aufrechterhalten. Meist weist der zeitliche Verlauf gepulster Laser zu Beginn und Ende deutlich kleinere Werte auf. Zusätzlich ist zu berücksichtigen, dass der Laserstrahl auch räumlich nicht überall die gleiche Intensität aufweist. Vor allem an den Randbereichen wird eine Sättigung kaum zu erreichen sein. Das so detektierbare Fluoreszenzsignal setzt sich also immer aus einem ungesättigten sowie gesättigten Teil zusammen, was eine Quantifizierung der Teilchendichte bzw. -zahl verkompliziert. Für eine annähernd homogene Sättigung sind demnach hochenergetische gepulste Laser notwendig, was nach heutigem Stand nur Excimerlaser oder Nd:YAG-Laser schaffen [7,50].

Wie bereits weiter oben erwähnt, können Moleküle nur gewisse Energieniveaus einnehmen, wobei diese in der Realität eine gewissen Breite bzw. Unschärfe aufweisen. Diese sogenannte Linienverbreiterung lässt sich auf drei Ursachen zurückführen: der natürlichen Linienverbreiterung, der Stoßverbreiterung und der Dopplerverbreiterung. Wie bereits Heisenberg in seiner Unschärferelation [47] feststellte, lassen sich die Energien verschiedener Zustände nicht exakt definieren. Erst wenn sich ein Teilchen unendlich lange in diesem Zustand befinden würde, wäre dies möglich. Da dieser Fall aber niemals auftritt, bewirken all die Prozesse, die die Verweildauer eines Teilchens in einem Energieniveau verkürzen, eine „natürliche“ Linienverbreiterung. Die Spektrallinien lassen

sich mittels einer Linienfunktion analog zur Laserstrahlung beschreiben, die über alle Frequenzen auf Eins normiert wird [39]. Die Stoßverbreiterung ist ein weiterer wichtiger Prozess, der eine Linienverbreiterung hervorruft. Sie tritt vor allem bei hohen Drücken auf, da es hier zu häufigeren Stößen der Moleküle kommt, die damit ein mit dem Strahlungsfeld wechselwirkendes Teilchen stören und seine Verweilzeit reduzieren. Nach Heisenberg kann diese Form der Linienverbreiterung durch ein Lorentz-Profil beschrieben werden [39,48].

Bei experimentellen Untersuchungen wird auch noch die sogenannte Dopplerverbreiterung wichtig, die aufgrund der thermischen Bewegung der Teilchen relativ zum Laserlicht und Detektor entsteht. Sie nimmt mit steigender Temperatur zu und kann mittels eines Gauß-Profiles beschrieben werden [7,39].

2.5 Fluoreszenzstoffe – Tracer

Handelsübliche Kraftstoffe bestehen in aller Regel aus einer Vielzahl von unterschiedlichen Kohlenwasserstoffverbindungen, denen zusätzlich einige Aromate und Additive beigemischt sind [7]. Diese Zusätze weisen in vielen Fällen starke Absorptionsbande im Emissionswellenlängenbereich der üblicherweise eingesetzten hochenergetischen Laser auf, so dass LIF-Experimente aufgrund der fehlenden Differenzierbarkeit der unterschiedlichen Fluoreszenzsignale unmöglich werden. Deshalb wird häufig auf nicht-fluoreszierende Ersatzkraftstoffe bzw. Mischungen daraus zurückgegriffen, denen ein fluoreszierender Stoff zugemischt wird. Der eingesetzte Fluoreszenzstoff muss hierbei einige Anforderungen erfüllen, die sich wie folgt zusammenfassen lassen [7,49]:

- Er sollte sich homogen mit dem verwendeten Kraftstoff mischen lassen.
- Das Verdampfungs- wie auch Diffusionsverhalten sollte dem des Kraftstoffs ähneln.
- Er sollte Absorptionsbande im Wellenlängenbereich des eingesetzten Lasers aufweisen.
- Das Fluoreszenzspektrum sollte zur Vermeidung von Interferenzen stark frequenzverschoben sein.
- Die detektierte Fluoreszenzintensität sollte idealerweise nur von der Teilchendichte abhängen.

- Er sollte keinen Einfluss oder keine Rückwirkung auf den Verbrennungsprozess haben.

Bei vielen laserspektroskopischen Untersuchungen unter motorischen Bedingungen wird als Fluoreszenzstoff Aceton (CH_3COCH_3) eingesetzt, da es aufgrund der CO-Doppelbindung Absorptionsbande im UV-Bereich und ein stark frequenzverschobenes Emissionsspektrum aufweist. Außerdem lässt sich Aceton mit den in dieser Arbeit verwendeten Excimerlasern (248 nm sowie 308 nm) direkt zur Fluoreszenz anregen und es ist in zahlreichen Arbeiten auf seine chemischen und photophysikalischen Eigenschaften gut untersucht worden [50,51,52,53,54].

Neben dem Einsatz als additiver Fluoreszenzstoff stellt Aceton auch eine intermediäre Verbrennungsspezies dar, die bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen zum einen gebildet und zum anderen vor der eigentlichen Wärmefreisetzung durch die Kettenverzweigungsreaktion in die Radikale Acetyl (CH_3CO) und Methyl (CH_3) zerfällt [37,55]. Es wird damit während des Verbrennungsprozesses vollständig oxidiert und ist im Abgas nicht mehr nachweisbar. Einen merklichen Einfluss geringer Mengen Acetons im Kraftstoff auf die ablaufenden chemischen Reaktionen und besonders die Selbstzündung konnte in Vorversuchen [7] ebenso wie in numerischen Simulationen (siehe Abbildung 5.20) nicht festgestellt werden. Aus diesem Grund eignet sich Aceton als additiver Fluoreszenzstoff im Rahmen von LIF-Untersuchungen hervorragend.

Diverse Untersuchungen [49,56] haben zudem gezeigt, dass die detektierte Fluoreszenz von Aceton stark von der Temperatur und teilweise auch dem Druck abhängt. Mit steigendem Druck nimmt im Allgemeinen die Fluoreszenzquantenausbeute zu [49,57,58]. Mit steigender Temperatur hingegen nimmt die Fluoreszenzquantenausbeute ab, wohingegen der Absorptionsquerschnitt zunimmt. Dies führt, abhängig von der eingesetzten Wellenlänge, zu einer Fluoreszenzsignalzunahme (bei Anregung mit 308 nm) oder –abnahme (bei Anregung mit 248 nm) mit steigender Temperatur. Einen Einfluss des Drucks speziell in dem in dieser Arbeit vorliegenden Bereich auf das Fluoreszenzsignal einer einzelnen Wellenlänge ist vernachlässigbar klein, da sich im Bereich um OT der Druck nur minimal ändert [57]. Der Einfluss des Drucks bei der laserspektroskopischen Temperaturbestimmung kann hingegen in Abhängigkeit der eingesetzten Laserwellenlängen einen bedeutenden Einfluss haben [53].

2.6 Gaschromatografie

Eine genaue Analyse der im Rahmen des Kraftstoffzerfalls entstandenen Stoffe und deren Menge ist nur mit sehr wenigen Techniken möglich. Eine dieser Techniken, die auch in dieser Arbeit eingesetzt wurde, stellt die Gaschromatografie dar, die im Folgenden näher erläutert wird.

Die Gaschromatografie (GS) nimmt unter den analytischen Trennverfahren eine Vorrangstellung ein, da sie in der Lage ist, eine hochaufgelöste Trennung einer Vielzahl an Substanzen zu ermöglichen. Einzige Voraussetzung ist, dass sich die Substanzen ohne Zersetzung verdampfen lassen [92,93]. Zu den gängigsten Verfahren gehört hier die Gas-Flüssigkeitschromatografie. Im Allgemeinen erfolgt die Trennung der in der Probe vorhandenen Substanzen in einer Trennstrecke, die eine stationäre Phase enthält und von einer mobilen durchlaufen wird. Diese Phasen können in unterschiedlichen Aggregatzuständen vorliegen, eine sinnvolle Kombination ist aber notwendig [94].

Für die Trennung der einzelnen Substanzen ist die sogenannte Retention verantwortlich. Sie beschreibt die beim Transport auftretende Verzögerung der in der mobilen Phase mitgeführten Substanzen, die beim Durchströmen der Trennstrecke auftritt. Hierfür ist die stationäre Phase verantwortlich, die sich in der Trennstrecke, der sogenannten Säule, befindet. Eine Säule stellt hierbei meist ein Rohr dar, das mit einem porösen Material dicht verstopft ist und auf diesem die stationäre Phase als Flüssigkeitsfilm aufgetragen wird. Derzeit werden prinzipiell zwei Säulenarten verwendet: gepackte Säulen und Kapillarsäulen [93]. Letztere haben sich aufgrund ihrer höheren Effizienz und damit verbundenen besseren Auflösung durchgesetzt [92,93]. Die sich in der mobilen Phase befindlichen Substanzen verteilen sich aufgrund intermolekularer Wechselwirkungen zwischen den beiden Phasen. Der diesen Vorgang beschreibende Verteilungskoeffizient variiert je nach Verweilzeit, die wiederum stark von der Konzentration abhängt. Je größer die Konzentration, desto größer ist auch die Verweilzeit [92]. Grundsätzlich lassen sich zwei Substanzen immer dann trennen, wenn sie unterschiedliche Verweilzeiten und damit Retentionszeiten aufweisen. Die Retentionszeit kann hierbei als Brutto- oder Netto-retentionszeit bestimmt und angegeben werden. Die Bruttoretentionszeit bezeichnet die Verweilzeit einer Substanz in der Säule von Probenaufgabe bis zum maximalen Wert (Peak). Sie setzt sich somit aus der Verweilzeit in der mobilen als auch stationären Phase zusammen. Die Netto-retentionszeit berechnet sich als Differenz zwischen Bruttoretentions-

und Durchbruchzeit, wobei die Durchbruchzeit die Verweilzeit in der mobilen und meist gasförmigen Phase (meist Luft) darstellt. Die Trennbarkeit zweier Stoffe lässt sich damit rein aus den Nettoretentionszeiten beschreiben und dient als Grundlage zur Ableitung der Verteilungskoeffizienten oder Mengenverhältnisse [92,94].

Die Einführung einer Probe in die Säule zur gaschromatografischen Untersuchung kann auf verschiedenen Wege erfolgen, bei der entweder ein repräsentativer Teil oder die gesamte Probe verwendet wird. Ein häufig eingesetztes Aufgabesystem für Kapillarsäulen stellt die temperaturprogrammierte Verdampfungsinjektion (PTV) dar [93]. In diesem wird die Probe durch gleichmäßiges Verdampfen auf die Kapillarsäule gespült, wobei durch die Verwendung von split oder splitloser Injektion Einfluss auf die Bandbreite sowie die Auflösung genommen werden kann. Splitlose Injektionen sind für gasförmige Proben ungeeignet, weshalb hier nicht näher darauf eingegangen und auf die entsprechende Literatur verwiesen wird. Grundsätzlich ist bei der Probenaufgabe eine mögliche Zersetzung bzw. Trennung der Probeninhalte ebenso wie eine Veränderung der quantitativen Zusammensetzung durch beispielsweise ablaufende chemische Reaktionen zu vermeiden. Beides kann erhaltene Ergebnisse und deren Richtigkeit verfälschen. Des Weiteren ist zur Erreichung einer optimalen Effizienz und eines möglichst großen Signal-zu-Rauschverhältnis (S/R) auf eine entsprechende Auflösung zu achten [93,94].

Die aus der Probe herausgelösten Substanzen werden von der mobilen Phase zu einem Detektor transportiert, der diese dann als Peaks in Form einer Gaußkurve registriert. Häufig werden zur Substanzidentifikation Flammenionisationsdetektoren (FID) eingesetzt, die für die meisten organischen Verbindungen empfindlich sind. Im Flammenionisationsdetektor wird das aus der Säule strömende Gas mit Wasserstoff gemischt und durch eine Düse in eine Zelle geleitet, durch die wiederum Luft strömt. Hier wird das Gemisch gezündet und eine kontinuierliche Flamme erzeugt. Gelangen andere Substanzen als Wasserstoff in die Flamme, werden diese ebenfalls verbrannt, wobei eine geringe Menge der vorhandenen Kohlenstoffatome einer Ionisierung unterliegt. Diese werden mit Hilfe einer polarisierten Elektrode gesammelt, der daraus resultierende elektrische Strom verstärkt und gemessen. Dies liefert dann das chromatografische Signal [93]. Anhand der so erhalten Peaks lassen sich qualitative und quantitative Aussagen über die Zusammensetzung der Probe treffen. Die Höhe und Fläche eines Peaks ist hierbei proportional zur eingespritzten Stoffmenge und kann mittels vorhandener Referenzwerte (z.B. Standardprobe mit definierter Zusammensetzung) bestimmt werden [94].

3 Versuchsaufbau

In diesem Kapitel wird auf die wichtigsten Komponenten des experimentellen Versuchsaufbaus eingegangen. Hierbei werden neben dem verwendeten HCCI-Forschungsmotor auch die eingesetzten Lasersysteme, die Lichtschnittoptiken ebenso wie die Bilderfassungssystem vorgestellt und näher beschrieben. Auch die notwendige Ablaufsteuerung sowie Messdatenerfassung wird kurz erläutert.

3.1 HCCI-Forschungsmotor

Der eingesetzte Forschungsmotor basiert auf einem luftgekühlten Einzylinder-Zweitaktmotor des Typs L372 der Firma ILO [7,17]. Der Motor besitzt bei einem Hubraum von 372 cm^3 einen Bohrungsdurchmesser von 80 mm und einen kurzen Hub von 74 mm. In Tabelle 3.1 sind die wichtigsten Eckdaten des Motors zusammengefasst dargestellt.

| | |
|--------------------------|--|
| Typ | ILO 372, luftgekühlter Einzylinder Zweitaktforschungsmotor |
| Zylinder | 1 |
| Bohrung | 80 mm |
| Hub | 74 mm |
| Hubraum | 372 cm^3 |
| Pleuellänge | 148 mm |
| Drehzahl | 1000 U/min |
| Geometrische Verdichtung | ca. 17:1 – 34:1 |
| Effektive Verdichtung | ca. 13:1 – 25:1 |
| Gemischaufbereitung | Bosch Otto-DE-Injektor HDEV 1.1 |

Tabelle 3.1: Wichtige Daten des eingesetzten Einzylinder Zweitaktforschungsmotors [7]

Um laserspektroskopische Untersuchungen an diesem Motor überhaupt erst möglich zu machen, waren einige Modifikationen notwendig.

Zur Steigerung des Verdichtungsverhältnisses wurde auf der Kolbenoberseite eine 6,2 mm hohe, planplanare Platte angeschraubt, die geometrische Verdichtungsverhältnisse von 20:1 bis 34:1 bzw. effektive von 13:1 bis 25:1 möglich macht [17,50]. Die planplanare Gestaltung der Kolbenoberfläche ist für die durchgeführten laserspektroskopischen Untersuchungen besonders vorteilhaft, da eine Einkoppelung des Laserstrahls auch im Bereich des oberen Totpunkts (OT) im gesamten Brennraum möglich ist. Zusätzlich zu den drei bereits vorhandenen Kolbenringen wird ein vierter montiert, der den durch die Montage der Kompressionsplatte erhöhten Feuersteg reduziert. Dieser wirkt sich zudem positiv auf die Endverdichtung aus.

Durch die angebrachte Kompressionsplatte und den vierten Kolbenring ändern sich die Steuerungszeiten des Motors erheblich. Der Einlasskanal öffnet nun 70° KW v. OT (EÖ) und schließt 70° KW n. OT (ES). Nur in dieser Zeit kann die angesaugte Luft ins Kurbelgehäuse strömen. Zu diesem Zeitpunkt findet auch die Kraftstoffeinspritzung statt (IB bis IS). Der Auslasskanal öffnet 70° KW v. UT (AÖ) und schließt 70° KW n. UT (AS). Die beiden Überströmkanäle öffnen und schließen 20° KW später bzw. früher als der Auslasskanal. Da die Kanäle im Vergleich zum Ausgangsmotor später öffnen und früher schließen, verschlechtert sich die Spülung des Motors, was noch durch die plane Kolbenoberfläche und die damit schlechteren Strömungsbedingungen verstärkt wird. In Abbildung 3.1 sind die Öffnungs- und Schließzeiten grafisch dargestellt.



Abbildung 3.1: Geänderte Öffnungs- und Schließzeiten des verwendeten Forschungsmotors

Somit verbleibt ein recht großer Anteil an Restgas im Zylinder, was sich aufgrund dessen hoher thermischer Energie positiv auf die Selbstzündung auswirkt. Zusätzlich beugt der große Restgasanteil zu steilen Druckanstiegen und damit einer zu hohen mechanischen Belastung vor.

Der Forschungsmotor ist zusammen mit einer Vierquadranten-Maschine (System Simodrive, Typ 1FT5 108-0AC01 der Firma Siemens) auf einer Stahlplatte montiert, die wiederum über Federn mit einem schweren Tischgestell verbunden ist. Dadurch lässt sich der Motor von anderen Geräten entkoppeln. Die Vierquadranten-Maschine dient als Antrieb und auch als Bremse, entwickelt ein Stillstandsmoment von 60 Nm, ein Nennmoment von 43 Nm und ist bis 2000 U/min stufenlos regelbar. Da die Kurbelwellenumdrehung bei Einzylinderhubwerken in aller Regel ungleichförmig ist, wird zum Ausgleich eine Schwungscheibe mit einem Massenträgheitsmoment von $0,216 \text{ kg}\cdot\text{m}^2$ (das Massenträgheitsmoment des Motors beträgt ungefähr $0,024 \text{ kg}\cdot\text{m}^2$) montiert [16]. Forschungsmotor und Schwungrad sind zum Ausgleich von möglichen Fluchtungsfehlern über eine flexible Kupplung miteinander verbunden. Am anderen Ende der Kurbelwelle ist ein Drehwinkelgeber des Typs ROD 426B der Firma Heidenheim angebracht. Er besitzt eine Auflösung von $0,1^\circ \text{KW}$ und liefert zusätzlich bei jeder Kurbelwellenumdrehung einen Referenzpuls, der zur Synchronisation aller Sensor- und Steuerungssignale dient.

Eine bei Motoren übliche Schmierung kann einerseits wegen der optischen Bauteile und deren Verschmutzung und andererseits aufgrund der möglichen Ölfluoreszenz und deren Interferenz mit dem Fluoreszenzsignal von Aceton nicht angewendet werden. Um verstärkten Verschleiß der Kolbenringe, der Zylinderwand und der vorhandenen Lager vorzubeugen, wird ein anderes Schmierkonzept notwendig. Zur Schmierung wird hierzu vor den experimentellen Untersuchungen eine dünne Schicht eines Hochtemperaturfetts auf Molybdändisulfidbasis auf die Zylinderwand aufgebracht. Dieses ist hochtemperaturbeständig und bei hohen Temperaturen sehr viskos, was eine relativ lange Schmierung des Zylinderkolbensystems gewährleistet. Bei längeren Messkampagnen kann zudem über eine Lanze im Kurbelgehäuse mittels Pressluft fein verteiltes Mehrkomponentenöl eingesprüht werden. Dies dient der Schmierung der Pleuel- und Kurbelwinkellager. In Vorversuchen [7] konnte keine Beeinflussung durch das im Kurbelgehäuse eingespritzte Öl sowie des Hochtemperaturfetts [17] auf das Fluoreszenzsignal festgestellt werden.

Die Kraftstoffeinspritzung und damit Gemischbildung im Kurbelgehäuse erfolgt durch einen Kraftstoffinjektor der Firma Bosch (nach innen öffnend, Typ 03), der üblicherweise bei Ottomotoren mit Direkteinspritzung zum Einsatz kommt. Über eine entsprechende Steuerungseinheit lässt sich die Einspritzdauer und -menge ebenso wie der Einspritzbeginn bzw. das Einspritzende frei festlegen. Der Kraftstoff wird hierbei direkt in den Frischluftstrom im Kurbelgehäuse mit einem Druck von 100 bar eingespritzt. Dies führt neben einer sehr feinen Zerstäubung und dem im Vergleich zu einem konventionellen Motor langen Strömungsweg zu einer sehr homogenen Kraftstoff-Luftmischung bei Erreichen des Brennraums. Für alle Motorexperimente wurde eine sehr magere Mischung mit einem Kraftstoff-Luftverhältnis von $\lambda \approx 3,0$ gewählt, das mittels einer Breitbandlambdasonde, die motornah im Abgastrakt angebracht ist, gemessen wurde [17]. Als Kraftstoff sind Gemische aus iso-Oktan, n-Heptan und Ethanol mit oder ohne Acetonzugabe eingesetzt worden. Die Ersatzkraftstoffe weisen bei den verwendeten Lasern keine messbare Fluoreszenz auf. Zusätzlich erlaubt die bekannte Zusammensetzung grundsätzlich einen direkten Vergleich zwischen Experiment und numerischer Simulation.

Zur Herstellung des optischen Zugangs wurde auf den ursprünglichen Zylinderkopf verzichtet. Zusätzlich wurden im oberen Bereich des Zylinders einige Kühlrippen entfernt und ein Zylinderabschlussring montiert. Durch diesen Ring zirkuliert ein Wärmeträgeröl, das die Zylinderwand auf eine konstante Temperatur aufheizt und auch als Kühlung dienen kann. Dies verhindert mechanischen Verschleiß aufgrund langer Warmfahrphasen des Motors. Den Zylinderabschluss bilden nun ein 4 mm hoher Quarzglasring sowie ein 40 mm hoher Quarzglaszylinder, die jeweils durch gummiarmierte Metalldichtungen voneinander getrennt und mit Hilfe eines Spannrings am Zylinderabschlussring befestigt sind (siehe Abbildung 3.2). Eine Variation der Dichtungshöhe erlaubt hierbei eine Variation des Kompressionsverhältnisses und übt damit Einfluss auf den Selbstzündzeitpunkt aus. Diese Konstruktion ermöglicht zudem eine schnelle und einfache Des- sowie Montage im Falle von Verschmutzungen und Beschädigungen.

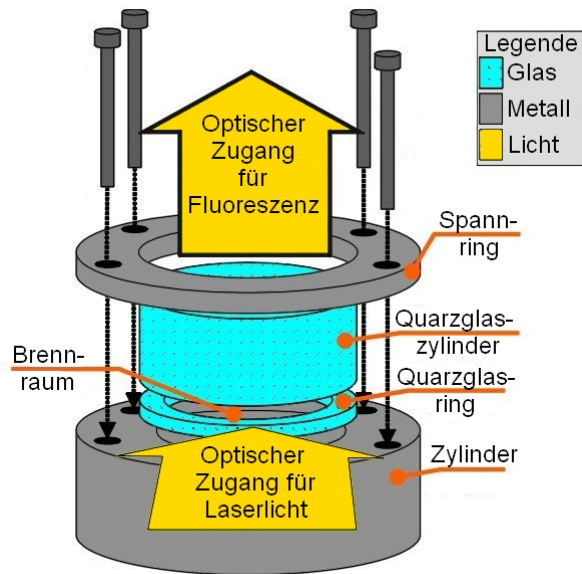


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des modifizierten Zylinderkopfs mit den optischen Zugängen [45].

Der Zylinderdruck wird durch den Einsatz eines piezoresistiven Absolutdruckaufnehmers (Typ 4045-A20 von Kistler) und eines piezoelektrischen Relativdruckaufnehmers gemessen. Beide sind im Zylinderabschlussring angebracht, wobei der Relativdruckaufnehmer durch die zylinderkopfnahen Einbaulage eine Detektion des relativen Brennraumdrucks auch in OT-Stellung gewährleistet [7]. Der Relativdruckaufnehmer zeichnet sich durch eine sehr hohe Empfindlichkeit, einen geringen Thermoschockfehler, eine maximale Betriebstemperatur von bis zu 350 °C und seine Klopffestigkeit aus [59]. Das Drucksignal des Absolutdruckaufnehmers dient als Bezugspunkt.

Für die durchgeführten Motorexperimente wird eine konstante Drehzahl von 1000 U/min gewählt, da diese den mechanischen Verschleiß im schmierölreduziertem Betrieb gering hält, die optischen Bauteile schont und ausreichend Zeit zur Speicherung der erhaltenen Daten liefert.

Die Ansauglufttemperatur lässt sich mittels eines elektrischen Heizelements des Typs Emicat Serie 6 [60] regeln, das motornah am Einlasskanal angebracht ist. Es besitzt eine maximale Heizleistung von 3 kW und erlaubt aufgrund der Konzeption als metallische Wabenstruktur mit geringer Wärmekapazität [7,60] eine sehr homogene Temperaturverteilung der angesaugten Frischluft. Geregelt wird das Heizelement durch ein NiCr-Ni Thermoelement des Typs K und eine Regeleinheit der Firma Genotec [61]. Mit dieser Konzeption lassen sich Einlasstemperaturen von bis zu 150 °C einfach realisieren.

Zur genauen Bestimmung der in den Experimenten vorliegenden Randbedingungen, die für die numerischen Simulationen notwendig sind, sind mehrere Thermoelemente des Typs K am Motor angebracht worden. Ein Thermoelement ist in einem der beiden Überströmkanäle installiert und erlaubt somit die Bestimmung der Gemischtemperatur direkt vor Eintritt in dem Brennraum. Drei weitere Thermoelemente befinden sich jeweils um 90° versetzt über den Umfang des Zylinderabschlussrings verteilt. Sie ermöglichen die Messung auftretender Temperaturinhomogenitäten in der Brennraumwand (siehe Abbildung 3.3). Ein letztes Thermoelement ist zur Bestimmung der Abgastemperatur im Abgastrakt angebracht. Da die Spannungsverläufe aller Thermoelemente im Mikrovoltbereich liegen, ist zur Messdatenerfassung eine entsprechende Verstärkung notwendig. Diese wird durch den Einsatz von analogen Temperaturtransmittern der Firma Wiegand GmbH, Typ T19.30, erreicht.

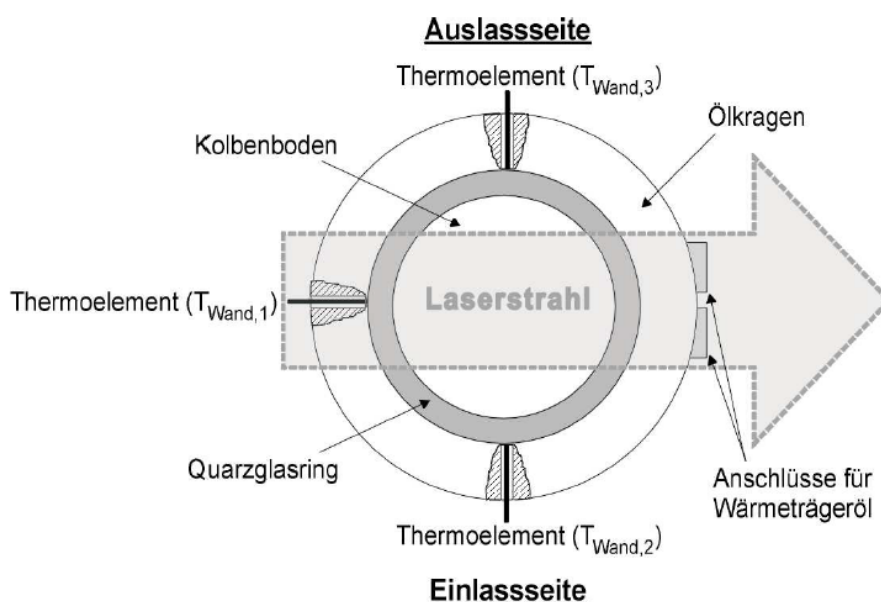


Abbildung 3.3: Draufsicht auf den Motor inkl. der im Ölkragen montierten Thermoelemente [7].

3.2 Lasersystem

Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Laser bzw. Lasersysteme regen gleichzeitig elektronische, vibratorische und rotatorische Übergänge der zu untersuchenden Moleküle Aceton und Formaldehyd an. Hierzu sind hochintensive und monochromatische Lichtquellen notwendig, da der energetische Abstand der beiden Niveaus sehr groß ist [7]. Im Folgenden werden die eingesetzten Laser bzw. Lasersysteme ebenso wie die nachgeschaltete Lichtschnittoptik näher beschrieben.

3.2.1 Excimerlaser

Excimerlaser sind Gasentladungslaser, deren Lasertätigkeit auf der Besetzungsinversion der eingesetzten Excimere beruht. Der Ausdruck Excimer entstammt dem Englischen und bedeutet übersetzt so viel wie „angeregtes Dimer“. Unter einem Dimer wird ein Molekül verstanden, das aus zwei gleichen Atomen aufgebaut ist und das nur in einem elektronisch angeregten Zustand existiert. Im Grundzustand weist es ein repulsives Potential auf, weshalb es relativ schnell ($\sim 10^{-12}$ s) dissoziiert. Die Bildung eines Excimers ist äußerst komplex und hängt unter anderem von der Zusammensetzung des Gemischs, dem Gasdruck sowie von der Art der Anregung ab [43,62]. In Abbildung 3.4 sind die Potentiale für den angeregten sowie repulsiven Grundzustand eines beliebigen Excimers schematisch dargestellt. Moleküle aus verschiedenen Atomen wie beispielsweise XeCl oder KrF müssten in diesem Fall eigentlich Exciplexe genannt werden, werden aber im Allgemeinen ebenfalls unter der Bezeichnung Excimer geführt. Als Lasermedium kommen heutzutage vor allem Edelgas-Halogenverbindungen zum Einsatz. Die wichtigsten Excimer sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst [43].

| Molekül | Wellenlänge [nm] |
|-----------------|------------------|
| XeF | 351 ... 353 |
| XeCl | 308 |
| Br ₂ | 291 |
| XeBr | 282 |
| KrF | 248 |
| ArF | 193 |
| Xe ₂ | 172 |

Tabelle 3.2: Wichtige Excimere und deren Emissionswellenlänge(n) [62]

Aufgrund der vergleichsweise kleinen Verstärkung müssen Excimerlaser zum Erreichen von Lasertätigkeit durch einen intensiven Elektronenstrahl oder eine Hochspannungsentladung gepumpt werden. Das eingesetzte Gasgemisch besteht in der Regel aus 5 % bis

10 % des aktiven Edelgases, 0,1 % bis 0,5 % eines Halogens und einem Puffergas (meist Neon oder Helium) bei einem Gesamtdruck von 1,5 bis 4 bar. Die Anregung durch Hochspannungsentladungen wird nicht zuletzt aufgrund der kompakteren und einfacheren Bauweise der Anregung durch Elektronenstrahl vorgezogen und findet bei den eingesetzten Excimerlasern Anwendung. Da sich die hohe Leistungsdichte bei den verwendeten Gasdrücken nicht für längere Zeit aufrechterhalten lässt, sind alle Excimerlaser gepulste Laser mit Pulsdauern zwischen 10 ns und 30 ns. Das Gasgemisch befindet sich hier in einem Resonator, aus dem mittels eines teildurchlässigen Spiegels die entstehende und gepulste Laserstrahlung ausgekoppelt wird.

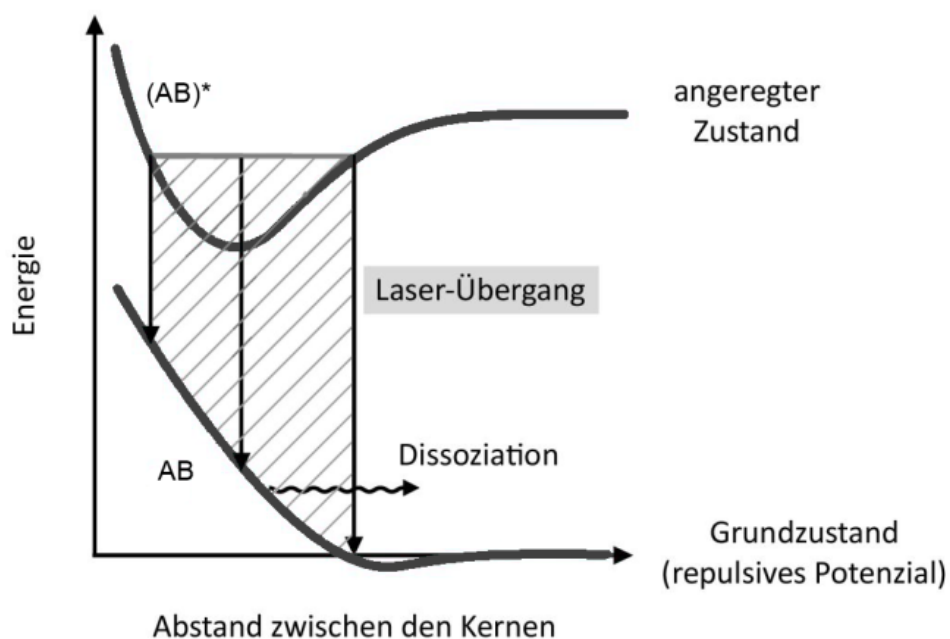


Abbildung 3.4: Potentialkurven eines Excimers für den Grund sowie angeregten Zustand [43,63]

Der verwendete XeCl-Excimerlaser (Typ LPX 200 der Firma Lambda Physics) besitzt eine Emissionswellenlänge von 308 nm und die Pulsenergien lassen sich mit Hilfe der Hochspannungsentladung zwischen 100 mJ (16 kV) und 400 mJ (30 kV) variieren. Die Pulsdauer liegt bei ca. 12 ns, wobei sich die zeitliche Lage des Laserpulses bei externer Steuerung auf ca. 20 ns genau bestimmen lässt. Der KrF-Excimerlaser (ebenfalls Typ LPX 200 der Firma Lambda Physics) besitzt eine Emissionswellenlänge von 248 nm und die Pulsenergien lassen sich ebenfalls mittels der Hochspannungsentladung verändern. Auch die zeitliche Lage sowie die Pulsdauer sind identisch der des XeCl-Excimerlasers. Beide Laser lassen sich jeweils durch einen Computer extern ansteuern.

3.2.2 Nd:YAG-Laser

Nd:YAG-Laser gehören zur Klasse der Feststofflaser, bei denen aktive Ionen, die in einem Trägermaterial eingebettet sind, für die Lasertätigkeit verantwortlich sind. Als Trägermaterial eignen sich Kristalle und Gläser, da diese die hohen Anforderungen an mechanische sowie thermische Beständigkeit, Homogenität und Strahlbelastbarkeit erfüllen [64]. Als aktive Ionen eignen sich Übergangsmetalle wie z.B. Ti^{3+} und Cr^{3+} ebenso wie Atome aus der Gruppe der seltenen Erden von Cer (Ordnungszahl 58) bis zu Lutetium (Ordnungszahl 71). Bei den Übergangsmetallen sind die 3d-Elektronen durch eine weiter außen liegende Elektronenschale abgeschirmt, wodurch eine Beeinflussung der Energieterme durch das äußere Kristallfeld zwar reduziert aber noch vorhanden ist. Eine deutlich stärkere Abschirmung wird bei den seltenen Erden festgestellt, was auf eine fast zu vernachlässigende Störung durch das Trägermaterial schließen lässt und zu äußerst scharfen Energiezuständen ähnlich denen eines freien Atoms führt. Diese Energiezustände eignen sich hervorragend zur Erzeugung festfrequenter Laserstrahlung, bei der eine große Verstärkung vorliegt [47,64].

Der Nd:YAG-Laser kann im Allgemeinen mit verschiedenen Kristallen realisiert werden, wobei der Yttrium-Aluminium-Granat (YAG) der bekannteste ist und im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz kommt. Neben einer hohen optischen Qualität müssen die Trägermaterialien auch eine gute Wärmeleitfähigkeit besitzen, um bei der Lasertätigkeit anfallende thermische Energie schnell ableiten zu können. Dies ist vor allem für die Ausbreitungseigenschaften von großer Bedeutung. Selbst bei sehr geringen Dotierungen von nur 1 % ist die Dichte immer noch deutlich größer als bei Gasmischungen, so dass sehr hohe Leistungen erreicht werden können. Die Anregung und damit Besetzungsinversion bei Nd:YAG-Lasern wird entweder durch Blitzlampen oder Hochleistungslaserdioden erreicht, wobei letztere die gängige Methode darstellt [47].

Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Nd:YAG-Laser der Firma Continuum, Typ Surelite SL II 10, hat eine Pulsdauer zwischen 4 ns und 6 ns sowie eine Pulsenergie von 70 mJ bei Frequenzverdreifung. Außerdem kann mit einer Frequenz von bis zu 10 Hz gearbeitet werden. Die Steuerung erfolgt extern über einen Verzögerungsgenerator (siehe Kapitel 3.4), wobei die Blitzlampe wie auch das Frequenzverdreifungsmodul getrennt voneinander angesteuert werden müssen. Der zeitliche Versatz einzelner Laserpulse nach der Erzeugung ist äußerst gering und liegt bei maximal 0,5 ns [65].

3.2.3 Lichtschnittoptik

Allen Lasern ist eine Lichtschnittoptik bestehend aus Linsen, Spiegeln und Blenden nachgeschaltet. Sie dient einerseits dazu, die zwischen Laser und Motor bzw. optischem Zugang bestehenden Höhendifferenz auszugleichen und andererseits zur Erzeugung eines zweidimensionalen Laserlichtschnitts im Brennraum. Zusätzlich sind die Laser und die Lichtschnittoptik vom Motor entkoppelt, so dass Störungen und Interaktionen durch z.B. Schwingungen vermieden werden.

Für den XeCl-Excimerlaser kommen zwei Spiegel zur Überbrückung der Höhendifferenz zum Einsatz, die jeweils auf 45°-Halterungen angebracht sind. Diese lassen sich translatorisch beliebig verschieben. Anschließend werden 50 % des Laserlichts durch einen Strahlteiler ausgekoppelt und zur Laserenergiemessung auf ein Joulemeter geleitet. Der Rest wird mittels vier plankonvexer Linsen der Brennweiten f von 220 mm, 210 mm, 310 mm und 345 mm zu einem zweidimensionalen Laserlichtschnitt geformt, das in der Brennraummitte eine Dicke von ca. 200 μm aufweist. Vor und nach den Linsen ist jeweils eine Blende angebracht, die die Flanken des Laserstrahls abschneidet und damit einen homogenen Laserlichtschnitt gewährleistet (siehe Abbildung 3.5). Im Vergleich zu der bei OT vorliegenden Brennraumhöhe von ca. 4 mm kann daher näherungsweise von einem zweidimensionalen Laserlichtschnitt ausgegangen werden. Aufgrund der Geometrie des eingesetzten optischen Zugangs besitzt der Laserstrahl einen kleinen Divergenzwinkel [16].

Die dem KrF-Excimerlaser nachgeschaltete Lichtschnittoptik entspricht ab dem Strahlteiler dem des XeCl-Excimerlasers, muss aber aufgrund der Höhendifferenz sowie dem seitlichen Versatz im Anfangsbereich modifiziert werden. Neben den beiden jeweils auf verschiebbaren 45°-Halterungen montierten Spiegeln ist ein dritter Spiegel, ebenfalls auf einer 45°-Halterung, installiert, der das Laserlicht auf den Strahlteiler umlenkt. Am Strahlteiler werden dann 50 % des Laserlichts auf das Joulemeter und die anderen 50 % auf das nachfolgende Linsen- und Blendensystem geleitet. Da aufgrund der unterschiedlichen Wellenlängen zwischen XeCl und KrF eine Verschiebung des Brennpunkts im Brennraum beim KrF-Excimerlaser auftreten würde, ist zwischen dem dritten Spiegel sowie dem Strahlteiler eine weitere Linse mit der Brennweite f von 500 mm installiert worden. Deren Position wurde so lange geändert, bis der Brennpunkt wieder in der Mitte des Brennraums

liegt. Der Strahlverlauf ist zusammen mit dem des XeCl-Excimerlasers in Abbildung 3.5 dargestellt.

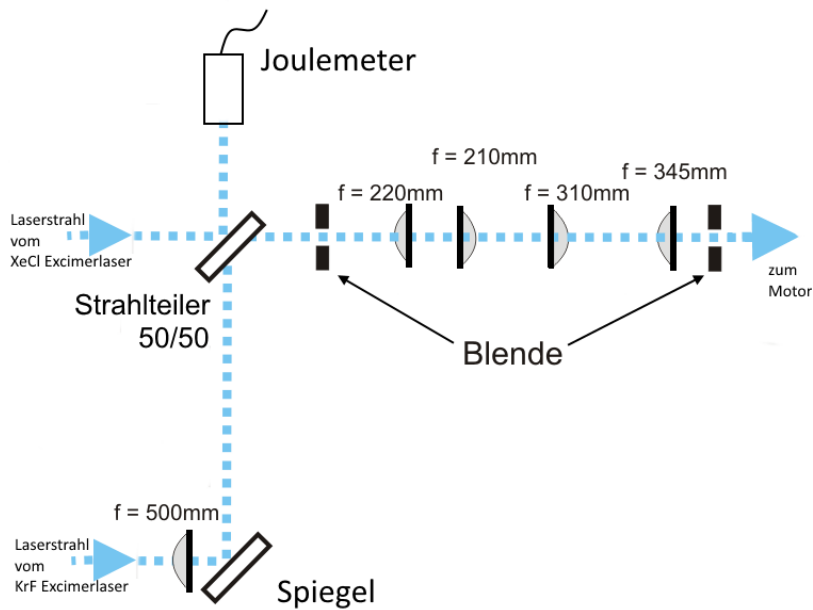


Abbildung 3.5: Schematischer Strahlverlauf für die beiden Excimerlaser

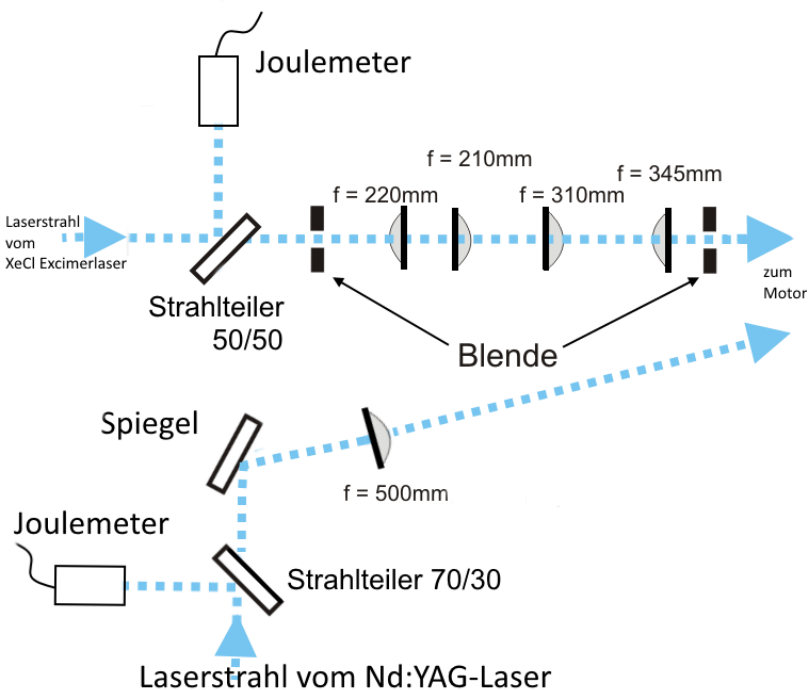


Abbildung 3.6: Schematischer Strahlverlauf des Nd:YAG-Lasers sowie der Excimerlaser

Für den Nd:YAG-Laser wird eine von den Excimerlasern unabhängige Lichtschnittoptik bestehend aus einem Spiegel, einem Strahlteiler sowie zweier Linsen der Brennweiten f

von 300 mm und 500 mm eingesetzt. Dies ist aufgrund der Bauform, Baugröße sowie Strahlgeometrie des Nd:YAG-Lasers notwendig. Das Laserlicht wird anfangs durch den Spiegel und den Strahlteiler auf die Höhe des optischen Zugangs gebracht, wobei im Strahlteiler 30% ausgekoppelt und auf ein Joulemeter zur Laserenergiemessung geleitet werden. Die restlichen 70% werden mittels einer Linse in einen schmalen, zwei-dimensionalen Laserlichtschnitt geformt, der ebenfalls in der Brennraummitte seine schärfste Fokussierung aufweist. In Abbildung 3.6 ist der Strahlverlauf des Nd:YAG-Lasers sowie des XeCl-Excimerlasers schematisch dargestellt.

3.3 Bilderfassungssysteme

Zur Bilderfassung kommen zwei ICCD-Kamerasysteme der Firma LaVision zum Einsatz, eine FlameStar2F und eine DynaMight.

Die FlameStar2F besteht aus einem Kamerakopf, einer Bildverstärkereinheit, einem zusätzlichen Peltierkühler sowie einer CCD-Kontrolleinheit. Der Kamerakopf setzt sich aus einem zweistufigen Bildverstärker und einem CCD-Chip zusammen, die mittels Glasfaserbündel miteinander verbunden sind. Der Bildverstärker kann hierbei stufenlos über die Bildverstärkereinheit eingestellt werden. Die so aufgenommenen Bilder werden über den CCD-Chip und einen A/D-Wandler ausgelesen und auf den Computer übertragen. Dort werden sie digitalisiert und es entstehen Bilder mit 576 x 384 Bildpunkten und einer nominellen Dynamik von 16 bit. Der gesamte Auslese- und Speicherprozess wird durch die zur Kamera gehörende Software DaVis 6.2 gesteuert. Die Steuerung des Verstärkers und des CCD-Chips erfolgt durch die externe und in LabVIEW selbstentwickelte Versuchsstandsteuerung (siehe Kapitel 3.4). Die bei der FlameStar2F eingesetzte Photokathode (Typ S20) besitzt einen Spektralbereich von 190 nm bis 780 nm und weist im UV-Bereich eine näherungsweise konstante Empfindlichkeit auf. Die CCD-Chipfläche beträgt 13,2 mm auf 8,4 mm bei 576 x 384 Bildpunkten, was wiederum zu einer Bildpunktgröße von 23 μm x 23 μm führt. Dies garantiert eine gute Ortsauflösung [66]. Um möglichst geringes thermisches Rauschen bzw. einen geringen Dunkelstrom während den Messungen zu garantieren, ist die FlameStar2F Kamera mit einem Peltierkühler und einer externen Wasserkühlung ausgestattet. Die Kamera ist nahezu senkrecht und in einem Abstand von ca. 50 cm über dem Motor bzw. dem Quarzglaszylinder angebracht und mit einem UV-Kameraobjektiv (Typ Nikkor-UV, $f = 105$ mm, 1:4,5 der Firma Nikon) ausgestattet, das das Fluoreszenzlicht von Aceton ebenso wie von Formaldehyd

transmittiert. Um mögliche Interferenz mit Laserstreulicht zu vermeiden, ist die Kolbenoberfläche geschwärzt und vor dem Objektiv ein Langpassfilter (Typ WG360) [67] von Schott-Glas installiert.

Die DynaMight Kamera besteht wie die FlameStar2F aus einem Bildverstärker, einer CCD-Kontrolleinheit und einem Kamerakopf, wobei auf einen zusätzlichen Peltierkühler verzichtet werden kann. Die Bilderfassung, das Auslesen und Speichern der Bilder ebenso wie die Steuerung des Bildverstärkers sind identisch der FlameStar2F Kamera, wobei die Digitalisierung aufgrund der größeren Bildpunkteanzahl mit einer relativen Dynamik von 64 bit erfolgt. Die Fläche des CCD-Chips beträgt im Vergleich zur FlameStar2F Kamera 13,2 mm auf 13,2 mm bei 1024 x 1024 Bildpunkten. Daraus ergibt sich eine Bildpunktgröße von 13 μm x 13 μm , was ebenfalls eine gute Ortsauflösung garantiert [68]. Da die Auslesezeit der DynaMight Kamera deutlich länger als die der FlameStar2F ist, wird zur Reduktion das Bild mittels hardwareseitigem Binning auf 512 x 512 Bildpunkte reduziert. Zur Minimierung des thermischen Rauschens ist auch die DynaMight an eine externe Wasserkühlung angeschlossen. Zur Fluoreszenzdetektion wird ein Kameraobjektiv von Nikon (Micro-Nikkor, $f = 200$ mm, 1:4) verwendet, vor dem zur Vermeidung von Interferenzen mit Laserstreulicht ebenfalls ein Langpassfilter des Typs WG360 installiert ist [67].

Die senkrechte und motornahe Anordnung der beiden ICCD-Kameras und deren Objektive bietet die Möglichkeit, einen vergleichsweise großen Bereich des Brennraums aufzunehmen und optische Verzerrungen oder ähnliches zu vermeiden. Da die beiden Objektive unterschiedliche Brennweiten aufweisen, kann nicht der exakt gleiche Brennraumbereich beobachtet werden. Der Bildausschnitt der DynaMight ist deutlich kleiner und liegt im Bereich des der FlameStar2F Kamera. Vor dem Einsatz der Kameras müssen diese jeweils kalibriert werden. Hierzu wurde im ersten Schritt ein mit verschiedenen Kreisen bedrucktes Papier auf den sich in OT befindlichen Kolben gelegt, eine grobe Positionierung vorgenommen und die Einstellungen der Objektive so lange verändert, bis die gewünschten Schärfen eingestellt sind (siehe Abbildung 3.7 (das jeweils obere Bild)). Im zweiten Schritt wurde das Papier durch eines mit Koordinaten getauscht und die Position der Kameras so lange geändert, bis die gewünschten Brennraumbereiche eingestellt sind. Hierbei wurde besonders darauf geachtet, dass der Laserlichtschnitt durch das Bild aufgenommen werden kann und nicht teilweise abgeschnitten wird. In Abbildung

3.7 sind die Fokus- und Positionsbilder für die FlameStar2F als auch für die DynaMight Kamera dargestellt.

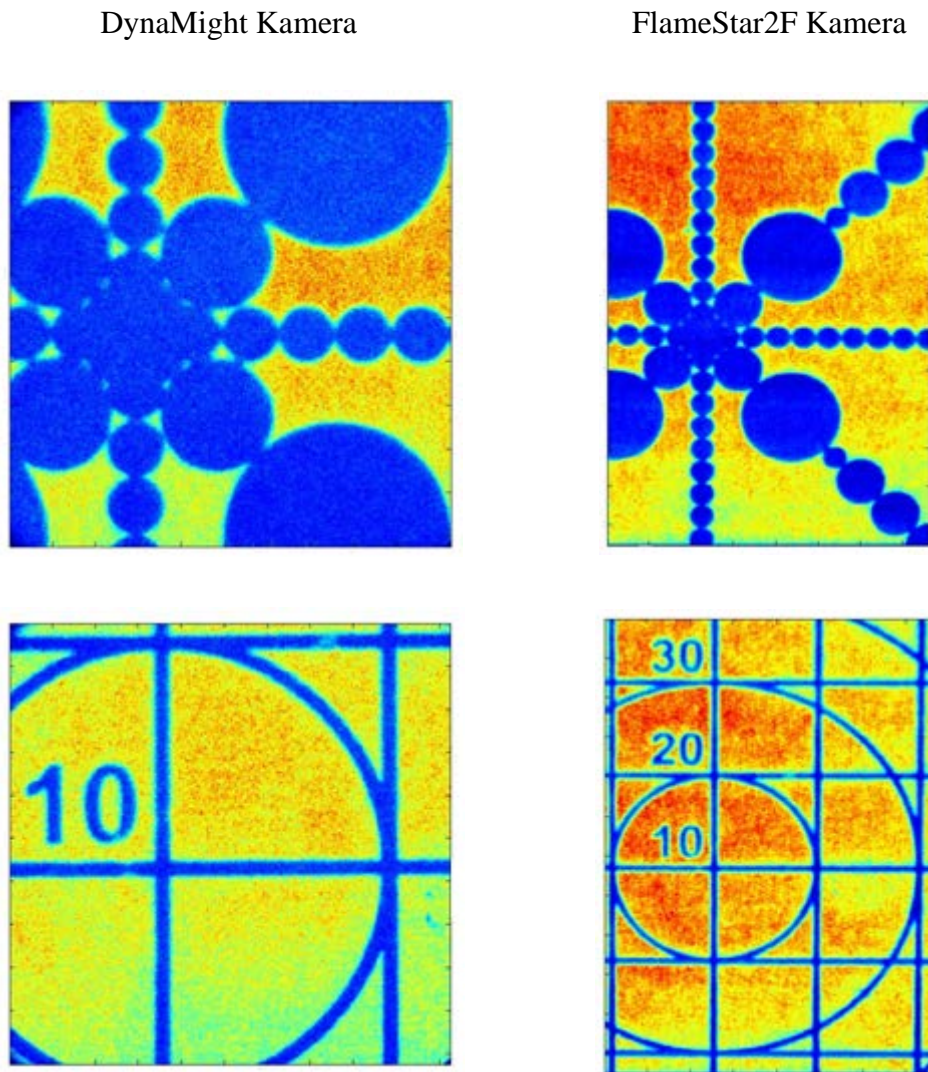


Abbildung 3.7: Fokus- und Positionsaufnahmen der DynaMight Kamera (links) und der FlameStar2F Kamera (rechts). Der Laserstrahl würde in diesen Aufnahmen von oben nach unten und jeweils ungefähr in der Mitte der Aufnahmen verlaufen.

3.4 Steuerung und Messdatenerfassung

Die Steuerung und Datenerfassung erfolgt mit einem System der Firma National Instruments, das aus zwei Datenerfassungskarten (PCI MIO 16E4 und PCI 6259), drei BNC-Bords (Typ BNC2090) und einem selbstentwickelten LabVIEW-Programm besteht. Das Programm wird durch einen Referenzpuls des Drehwinkelgebers gestartet. Die zeitliche Basis des Programms entspricht $0,1 \text{ }^\circ\text{KW}$, also der des Drehwinkelgebers, so dass

mögliche Drehzahlschwankungen keinen Einfluss auf die Ablaufsteuerung haben. Das LabVIEW-Programm wiederum gibt verschiedene Steuerungsimpulse aus. Ein Signal geht an das Kraftstoffsystem und erlaubt die genaue Festlegung des Einspritzzeitpunktes und auch der Einspritzdauer. Zwei weitere Steuerungsimpulse gehen an drei Verzögerungseinheiten (Model DG 535, Stanford Research Systems Inc.). Diese aktivieren die beiden Kamerasysteme sowie zeitverzögert die Laser. Außerdem werden ebenfalls zeitverzögert und synchron zum Laserpuls die Bildverstärker aktiviert und gesteuert. Schematisch ist in Abbildung 3.8 beispielhaft die Ablaufsteuerung bei quasisimultaner Messung von Formaldehyd (Nd:YAG-Laser) und Aceton (XeCl-Excimerlaser) dargestellt.

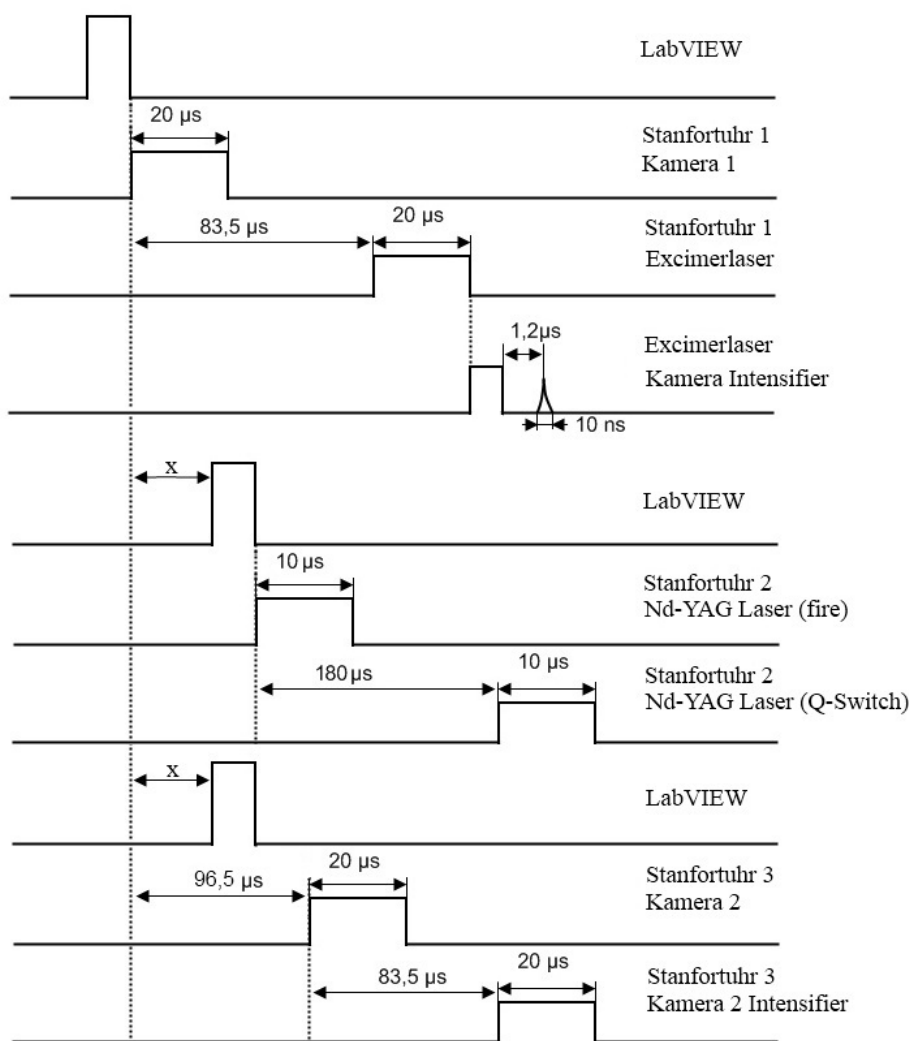


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der Ablaufsteuerung bei quasisimultaner Messung von Formaldehyd und Aceton

Die Messdatenerfassung erfolgt über das LabVIEW-Programm ebenfalls kurbelwinkel- aufgelöst und simultan zur Ablaufsteuerung. Zum einen werden die mittels

Ladungsverstärker in Spannungssignale transformierten Signale der beiden Druckaufnehmer aufgezeichnet. Zum anderen werden die Spannungsverläufe der Thermoelemente und, je nach Konfiguration des Versuchstandes, ein oder mehrere Joulemetersignale aufgenommen. Zusätzlich lassen sich die Einstellungen Einspritzdauer, Kraftstoff, Steuerungsimpulse etc. nach Bedarf aufzeichnen.

4 Numerische Simulation

Numerische Simulationen spielen bei der heutigen Entwicklung neuer oder zur Verbesserung vorhandener Systeme nicht zuletzt aufgrund der sich kontinuierlich steigenden Rechenleistung und Speicherkapazität eine immer wichtigere Rolle. Ziel der Simulationen muss hierbei eine möglichst vollständige Betrachtung aller ablaufenden physikalischen und chemischen Prozesse bei gleichzeitig geringem Rechenaufwand sein. Neben zeitaufwendigen, aber sehr exakten direkten numerischen Simulationen (DNS) [34] gibt es verschiedenste Ansätze mit reduzierten bzw. vereinfachten Modellen. Die Wahl des jeweiligen Modells hängt wiederum stark vom vorliegenden System sowie der darin ablaufenden Prozesse ab. Bei der Verbrennung in einem stark turbulenten System, in welchem Transportprozesse dominieren, kommen beispielsweise Strömungssimulationsprogramme wie STAR-CD oder KIVA zum Einsatz, die die Strömungs- und Transportprozesse berücksichtigen können. Die chemische Kinetik wird in solchen Systemen meist mittels reduzierter Modelle wie dem Flamelet-Modell [69,70], dem Fortschrittsvariablen-Modell [71,72] oder Mehrschrittreaktionen [73] berücksichtigt.

Neben diesen transport- bzw. strömungsdominierten Systemen gibt es aber auch Systeme, bei denen die chemische Kinetik überwiegt und Turbulenz keine oder nur eine untergeordnete Rolle spielt. Um solche Systeme numerisch untersuchen zu können, sind detaillierte Modelle der chemischen Kinetik notwendig. Meist wird in solchen Systemen das Simulationsgebiet symmetrisch oder gar homogen angenommen, so dass eine Reduktion der Raumkoordinaten möglich wird. Das einfachste und für homogene Verbrennungsprozesse bestens geeignete Simulationsprogramm stellt in diesem Zusammenhang ein nulldimensionales System dar. Mit diesem lassen sich neben der Untersuchung ablaufender chemischer Reaktionen und deren Sensitivität auf Temperatur, Druck und Zusammensetzung auch die Selbstzündung homogener, magerer Kraftstoff-Luftgemische darstellen [17,75,76,80].

4.1 HOMREA

Die einfachste Beschreibung eines Motorzyklus durch die Betrachtung detaillierter chemischer Kinetik und der möglichen Selbstzündung im Brennraum eines HCCI-Motors stellt ein homogener Reaktor dar [74]. Ein homogener Reaktor wird hierbei als ein

bezüglich aller seiner Eigenschaften (Temperatur T , Druck p und Konzentration c_i) räumlich vollkommen homogenes System angesehen, bei dem sich ausgehend vom Anfangszustand (T_0 , p_0 und $c_{i,0}$) sowie der angegebenen Randbedingungen das System mit der Zeit t durch den Einfluss chemischer Reaktionen entwickelt.

Eine Beschreibung des homogenen Reaktionssystems erfolgt hierbei anhand der Bilanzgleichungen für Energie, Masse und Impuls, wobei diffusive, konduktive, dissipative als auch kovektive Terme vernachlässigt werden. Als Ergebnis dieser Betrachtungsweise werden die Erhaltungsgleichungen des verwendeten nulldimensionalen Modells erhalten [75]. Die Kontinuitätsgleichung reduziert sich in diesem Fall auf die Bedingung der Masseerhaltung. Zusätzlich zu den bisher verwendeten Differentialgleichungen wird zur Schließung des Gleichungssystems eine thermische Zustandsgleichung benötigt, die den Zusammenhang zwischen Temperatur, Druck und Konzentration beschreibt. Letzterer kann vor allem bei den für einen Verbrennungsprozess charakteristischen hohen Temperaturen durch das ideale Gasgesetz aufgrund der hinreichenden Genauigkeit beschrieben werden [17]. Für die Differenzialgleichung des Modells ergeben sich folgende Zusammenhänge [7,17,75]:

Für die Energieerhaltung

$$\frac{dU(t)}{dt} = -p \cdot \frac{dV}{dt} + \dot{Q}_{\text{Verlust}} \quad (4.1)$$

beziehungsweise

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\bar{c}_p - R} \left[\frac{1}{c} \sum \omega_{i,\text{chemisch}} (RT - \bar{h}_i) - RT \left(\frac{1}{v} \cdot \frac{dV}{dt} + \frac{\dot{m}_1}{\rho v} \right) - \frac{\dot{q}_{ab}}{c} \right] \quad (4.2)$$

Für die Erhaltung der einzelnen chemischen Spezies

$$\frac{dc_i}{dt} = \omega_{\text{chemisch}} - \frac{c_i}{V} \cdot \frac{dV}{dt} + \frac{dc_{i,\text{Verlust}}}{dt} \quad (4.3)$$

Für die Masseerhaltung

$$\frac{\partial(\rho V)}{\partial t} = 0 \quad (4.4)$$

und als Zustandsgleichung das ideale Gasgesetz

$$p = RT \sum_i c_i \quad (4.5)$$

t steht hier für die Zeit, \dot{Q}_{Verlust} für den Wärmeverluststrom des Systems, T für die Temperatur, \bar{c}_p für die molare Wärmekapazität des Gemischs, ρ für die Dichte, \bar{h}_i für die molare Enthalpie der einzelnen Spezies, \dot{q}_{ab} für die auf den Brennraum bezogenen Wandwärmeverluste, m_i für den zeitlichen Masseverlust und v für die Geschwindigkeit. dc_i/dt stellt den Stoffverlust, U die innere Energie des Gasgemischs, p den Druck, c_i die Konzentration der Spezies i , ω_{chemisch} den chemischen Quellterm und R die universelle Gaskonstante dar [74]. Eine ausführliche Herleitung der Gleichungen findet sich in [34] und [75].

All diese Erhaltungsgleichungen werden unter Verwendung des Softwarepakets HOMREA (homogener Reaktor) gelöst. Hierzu ist aufgrund der durch die chemische Kinetik bedingten Steifigkeit ein implizites Lösungsverfahren erforderlich. Es können entweder das Extrapolationsverfahren LIMEX [109] oder das Rückwärtsdifferenzenverfahren DASSL [110] eingesetzt werden. Umfangreichere Einzelheiten über die Implementierung dieser Verfahren kann [75] entnommen werden.

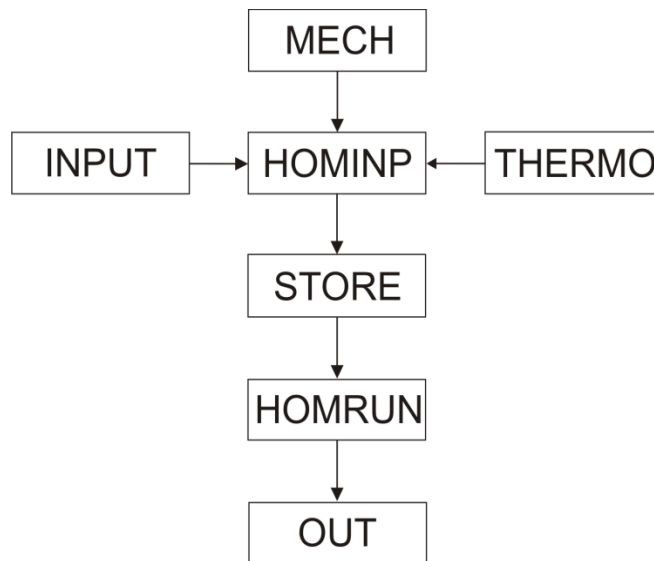


Abbildung 4.1: Aufbau des Simulationsprogramms HOMREA

Das Softwarepaket bzw. Simulationsprogramm HOMREA besteht vereinfacht aus den beiden Hauptteilen „HOMINP“ und „HOMRUN“. Der Teil „HOMINP“ dient als Benutzeroberfläche, in dem verschiedene Daten und Randbedingungen eingegeben bzw. eingestellt werden können und außerdem wird der Reaktionsmechanismus inklusive diverser thermodynamischer Daten eingelesen. Des Weiteren wird alles auf Vollständigkeit geprüft. Die so erhaltenen Daten werden anschließend zwischengespeichert (STORE) und

vom zweiten Teil „HOMRUN“ übernommen. In diesem Teil findet die eigentliche zeitabhängige Berechnung statt (siehe Abbildung 4.1). Hierzu wird die durch die Kolbenbewegung verursachte Volumenänderung dV/dt als zeitliche Zwangsbedingung zur Beschreibung eines vollständigen Motorzyklus verwendet.

Da die Änderung des Geschwindigkeitskoeffizienten k_r einzelner Elementarreaktionen einen großen Einfluss auf ablaufende chemische Reaktionen haben, wird die Abhängigkeit der Stoffmenge c_i vom Geschwindigkeitskoeffizienten als Sensitivität E bei der Modellierung berücksichtigt. Für die Sensitivität ergibt sich daraus

$$E_{i,r} = \frac{\partial c_i}{\partial k_r}, \quad (4.6)$$

die im Rahmen der Modellierung ohne merklichen Zusatzaufwand für jede Spezies mitberechnet werden kann. Auf eine ausführliche Betrachtung der Reaktionskinetik wird hier jedoch verzichtet und auf die entsprechende Literatur [34,74,77] verwiesen. Im Folgenden werden nur die gewählten sowie wichtigsten Optionen näher erläutert.

4.2 Brennraumvolumen

Das zu einem beliebigen Zeitpunkt während des Motorzyklus vorliegenden Volumen lässt sich durch die Motorparameter mittels eines Volumenprofils berechnen und in HOMREA berücksichtigen. Zur Bestimmung des augenblicklichen Brennraumvolumens $V(t)$ wird das Kompressionsvolumen V_c , die Kolbenoberfläche A_k sowie der Kolbenweg $s(t)$ benötigt [15]. Unter Verwendung der Gleichung

$$V_c = \frac{V_h}{\varepsilon - 1} \quad (4.7)$$

für das Kompressionsvolumen sowie dem Kolbenweg [7]

$$s(t) = \frac{h}{2} \cdot \left[1 - \cos(\theta) + \frac{1}{\lambda_s} \cdot \left(1 - \sqrt{1 - \lambda_s^2 \cdot \sin^2(\theta)} \right) \right] \quad (4.8)$$

ergibt sich das zeitabhängige Brennraumvolumen zu

$$V(t) = V_c + A_k \cdot \frac{h}{2} \cdot \left[1 - \cos(\theta) + \frac{1}{\lambda_s} \cdot \left(1 - \sqrt{1 - \lambda_s^2 \cdot \sin^2(\theta)} \right) \right]. \quad (4.9)$$

Hier steht V_h für das Hubvolumen, ε für das geometrische bzw. effektive Verdichtungsverhältnis, θ für den Kurbelwinkel, h für den Kolbenhub und λ_s für das

Schubstangenverhältnis. Die zeitliche Änderung des Brennraumvolumens ergibt sich somit unter Berücksichtigung der Motordrehzahl n zu

$$\frac{dV(t)}{dt} = A_k \cdot \frac{\pi}{30} \cdot n \cdot \frac{h}{2} \cdot \left[\sin(\theta) + \frac{\lambda_s}{2} \cdot \frac{\sin(2\theta)}{\sqrt{1 - \lambda_s^2 \cdot \sin^2(\theta)}} \right]. \quad (4.10)$$

4.3 Wandwärmeverluste

In jedem Motor treten Wandwärmeverluste auf, so dass diese nicht nur bei der Simulation von Verbrennungsprozessen eine wichtige Rolle spielen. Aufgrund des Temperaturunterschieds zwischen Brennraumwand und Verbrennungsgas stellt sich ein Wärmetransport ein. Für die Berechnung des zeitlichen, globalen Wandwärmekoeffizienten α sind heutzutage verschiedenste Ansätze und phänomenologische Modelle entwickelt worden, wobei in dieser Arbeit der Ansatz von Woschni [78] verwendet wird. In Vorversuchen [79] wurde hierzu die Eignung des gewählten Ansatzes speziell unter dem Gesichtspunkt der HCCI-Verbrennung untersucht. Hierzu wurden experimentell ermittelte Kompressionsdruckkurven im geschleppten Betrieb von reiner Luft erstellt. Diese wurden in Kombination mit den für die Simulation notwendigen Motorparametern sowie Anfangsbedingungen in die numerische Simulation übernommen. Eine exakte Abbildung der Wandwärmeverluste über den kompletten Motorzyklus wurde nicht durchgeführt, da einzig der Beginn der Selbstzündung möglichst exakt vorhergesagt werden sollte. Die im Rahmen dieser Voruntersuchungen untersuchten Ansätze von Woschni und Hohenberg [78] lieferten nahezu identische Ergebnisse [7].

Die mittleren und auf das Brennraumvolumen bezogenen Wandwärmeverluste werden mit einem Newton-Ansatz [81]

$$\dot{Q}_{\text{Verlust}} = \alpha \cdot \frac{S}{V} \cdot (T_w - T_{\text{Gas}}) \quad (4.11)$$

unter Berücksichtigung der Wandoberfläche S , des Brennraumvolumens V , der Oberflächentemperatur der Wand T_w und der Gastemperatur T_{Gas} modelliert. Der mittlere globale Wandwärmekoeffizient α ist hierbei nicht konstant und lässt sich wie folgt bestimmen:

$$\alpha = C_1 \cdot V^{-0,06} \cdot \left(\frac{P}{10^5} \right)^{0,8} \cdot T^{-0,4} \cdot (v_{\text{Kolben}} + C_2). \quad (4.12)$$

Hier steht v_{Kolben} für die Kolbengeschwindigkeit, p für den Zylinderdruck in N/m^2 , V für das Zylindervolumen und T für die absolute Temperatur. Die Variablen C_1 und C_2 stellen Konstanten dar, die je nach Takt, also Kompression oder Ladungswechsel, unterschiedliche Werte annehmen können [77].

4.4 Abgasrückhaltung

Ein homogenes Kraftstoff-Luftgemisch lässt sich allein durch die Kompression und die damit verbundenen Drücke und Temperaturen in aller Regel nicht selbstzünden, so dass weitere Maßnahmen zur Steigerung des thermischen Energieinhalts notwendig sind. Wie bereits in Kapitel 2.1 erwähnt, stellt neben einer Vorwärmung der angesaugten Frischluft auch die Abgasrückhaltung eine Möglichkeit dar. Bei der Abgasrückhaltung wird eine gewisse Restgasmenge durch frühzeitiges Schließen der Auslasskanäle im Brennraum belassen und mit dem Frischgemisch vermischt. Dadurch erhöht sich einerseits die Temperatur der Mischung und andererseits lässt sich das Gemisch abmagern. Dies ist vor allem für die Verhinderung zu steiler Druckgradienten bei der Selbstzündung wichtig. Zur Berücksichtigung der rückgehaltenen Abgasmenge werden die Konzentrationen bzw. Molenbrüche der einzelnen chemischen Spezies, die Temperatur und der Druck des Abgases aus dem vorherigen Motorzyklus gespeichert. Anschließend kann bei der nächsten Simulation die gewünschte Abgasmenge bei der Bestimmung des Kraftstoff-Luftgemischs mitberücksichtigt werden. Hierzu werden vor Beginn der eigentlichen Simulation zum Zeitpunkt $t = 0$ die geänderten Spezieskonzentrationen $C_{i,\text{Mix}}$, die Gemischenthalpie H_{Mix} sowie die Gemischtemperatur T_{Mix} unter Verwendung der Abgasrückführrate EGR_{Ratio} anhand folgender Zusammenhänge bestimmt:

$$C_{i,\text{Mix}} = EGR_{\text{Ratio}} \cdot C_{i,\text{EGR}} + (1 - EGR_{\text{Ratio}}) \cdot C_{i,\text{Fresh}} \quad (4.13)$$

$$H_{\text{Mix}} = EGR_{\text{Ratio}} \cdot H_{\text{EGR}} + (1 - EGR_{\text{Ratio}}) \cdot H_{\text{Fresh}} \quad (4.14)$$

$$T_{\text{Mix}} \rightarrow \text{Newton Iteration unter Verwendung der} \\ \text{neuen Mischungsenthalpie und Zusammensetzung} \quad (4.15)$$

Die Vermischung erfolgt in HOMREA isobar und instantan [77].

5 Ergebnisse

5.1 Gemischverteilung und -homogenität

Vor der experimentellen und numerischen Untersuchung der Bildung von intermediären chemischen Spezies und speziell von Aceton, muss sichergestellt sein, dass das gewählte numerische Modell und dessen Ergebnisse qualitativ und bestenfalls auch quantitativ mit den experimentellen vergleichbar sind. Außerdem sollte eine experimentelle Untersuchung mit der eingesetzten Messtechnik überhaupt möglich sein.

In einem ersten Schritt wurde die Gemischverteilung im Brennraum des optisch zugänglichen 2-Takt-Einzyliermotors mittels laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) untersucht. Als Kraftstoff wird der nichtfluoreszierende Ersatzkraftstoff iso-Oktan verwendet, da handelsübliche Kraftstoffe einerseits aus einer Vielzahl unterschiedlicher Kohlenwasserstoffe bestehen und andererseits mit Aromaten und Additiven versetzt sind, die mit den im Rahmen dieser Experimente verwendeten Lasern zur Fluoreszenz angeregt werden können [7,57]. Eine Interferenz der verschiedenen LIF-Signale wäre die Folge, wodurch Aussagen über die Gemischverteilung ebenso wie über ablaufende chemische Reaktionen unmöglich würden. Iso-Oktan ist mit den verwendeten Lasern nicht zur Fluoreszenz anregbar, weshalb für LIF-Messungen der Gemischverteilung im Brennraum Aceton als Fluoreszenzstoff dem Kraftstoff zugemischt werden muss. Zur Anregung von Aceton kommt ein XeCl-Excimerlaser mit der Emissionswellenlänge von 308 nm zum Einsatz. Aus der so detektierten Fluoreszenz des Acetons kann dann auf die Acetonverteilung im Brennraum und damit schließlich auf die Kraftstoffverteilung geschlossen werden. Eine Selbstzündung des Kraftstoff-Luftgemischs und damit ein HCCI-Betrieb ist bei diesen Experimenten nicht gewünscht, da es aufgrund einsetzender chemische Reaktionen zu einer Zersetzung des eingesetzten Kraftstoffs und auch des Fluoreszenzstoffs Aceton kommt und mögliche LIF-Signale somit verfälscht werden könnten. Außerdem emittieren auftretende Zündpunkte bzw. brennende Bereiche Licht teilweise im selben Emissionsbereich wie Aceton, so dass eine zusätzliche Überlagerung und damit Fehlerquelle entstünde. Aus diesen Gründen wurde das Kompressionsverhältnis mittels zweier vergleichsweise dicker Dichtungen (2 mm und 3 mm) zwischen Quarzglasring und -zylinder auf 13,67:1 abgesenkt. Auf eine Erwärmung der angesaugten Luft wurde verzichtet und die Öltemperatur auf 60 °C eingestellt. So können hohe

Spitzentemperaturen während der Kompression ebenso wie eine Selbstzündung vermieden werden. Außerdem verlangsamen diese niedrigen Temperaturen mögliche chemische Reaktionen und damit den Zerfall des Kraft- sowie Fluoreszenzstoffs. In Abbildung 5.1 ist der zur Untersuchung der Gemischverteilung eingesetzte Versuchsstand schematisch dargestellt.

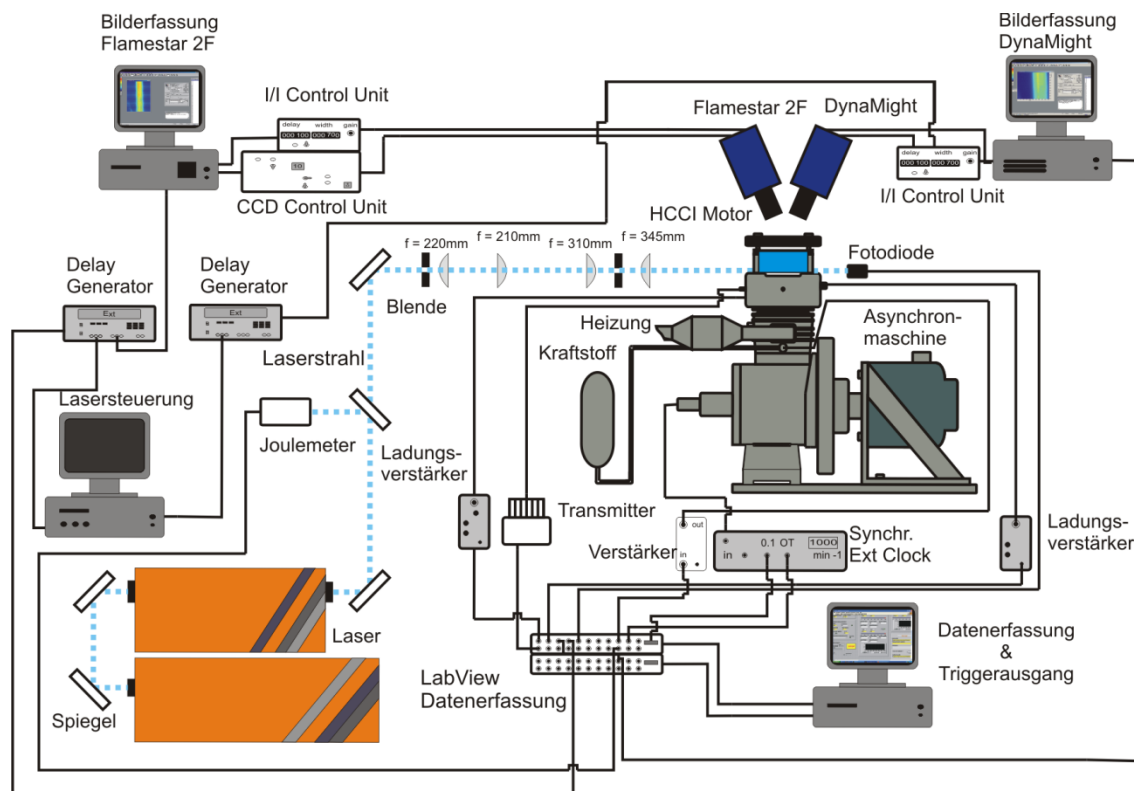


Abbildung 5.1: Schema des Versuchsaufbaus zur Untersuchung der Gemischverteilung und -homogenität.

Da erst bei einem stationären Betrieb verlässliche Aussagen über eine Gemischverteilung möglich sind, besteht jede Messung aus insgesamt 250 Motorzyklen. Während der ersten 150 Motorzyklen wird Kraftstoff ins Kurbelgehäuse eingespritzt. Die sich anschließenden 100 Motorzyklen dienen dem Spülen des Brennraums mit Luft und sind aufgrund der zylindrischen Brennraumform in dieser großen Zahl notwendig. Die Einspritzung des Kraftstoffs ins Kurbelgehäuse erfolgt bei 25 °KW v. OT, so dass genügend Zeit zur Vermischung bleibt, da das so entstehende Kraftstoff-Luftgemisch erst beim darauffolgenden Ladungswechsel verwendet wird. Die Einspritzdauer beträgt 10,2 °KW und wurde bei allen Messungen beibehalten. Aufgrund der langen Auslesezeit der beiden ICCD-Kameras ist es nicht möglich, bei jedem Motorzyklus ein oder mehrere LIF-Aufnahmen zu machen. Um die daraus resultierende fehlende Vergleichbarkeit der

verschiedenen Messungen und LIF-Aufnahmen zu gewährleisten, werden die im stationären Bereich aufgenommenen Bilder gemittelt. Bei der FlameStar2F Kamera umfasst diese Mittelung bei jeder Messung 20 LIF-Aufnahmen, bei der DynaMight Kamera acht. Des Weiteren werden die LIF-Bilder jeder Messung bei einem festen Kurbelwinkel aufgenommen. Dieser wurde für mehrere Messungen aus statistischen Gründen beibehalten und anschließend von Messung zu Messung variiert, so dass eine Pseudobildfolge [86] entsteht und möglichst genaue Aussagen der Gemischverteilung in einem weiten Bereich um den oberen Totpunkt (OT) getroffen werden können.

Für die Auswertung der erhaltenen LIF-Aufnahmen wird nur ein definierter Bildausschnitt verwendet, der sich innerhalb des Laserlichtschnitts befindet und keine Schäden oder Verschmutzungen durch Öleintrag beinhaltet, die das resultierende Signal beeinflussen könnten. Des Weiteren werden die inhomogenen Randbereiche des Laserlichtschnitts ausgespart. Nach [57] ist das detektierbare LIF-Signal von Aceton

$$S_{\text{LIF}} \propto n_{\text{Aceton}} \cdot \sigma(\lambda, T) \cdot \phi(\lambda, T) \quad (5.1)$$

proportional zur Teilchenzahl n_{Aceton} , dem Absorptionsquerschnitt $\sigma(\lambda, T)$ und der Quantenausbeute $\phi(\lambda, T)$. Die LIF-Aufnahmen liefern demnach zeit- bzw. kurbelwinkel aufgelöste Informationen über die lokal vorliegende Acetonkonzentration und -verteilung. Ein für beide Kameras typischer Verlauf der LIF-Intensitäten einer vollständigen Messung bestehend aus 250 Motorzyklen ist in Abbildung 5.2 dargestellt, wobei jeder Punkt ein Mittelwert des LIF-Aufnahmeausschnitts der entsprechenden Kamera repräsentiert.

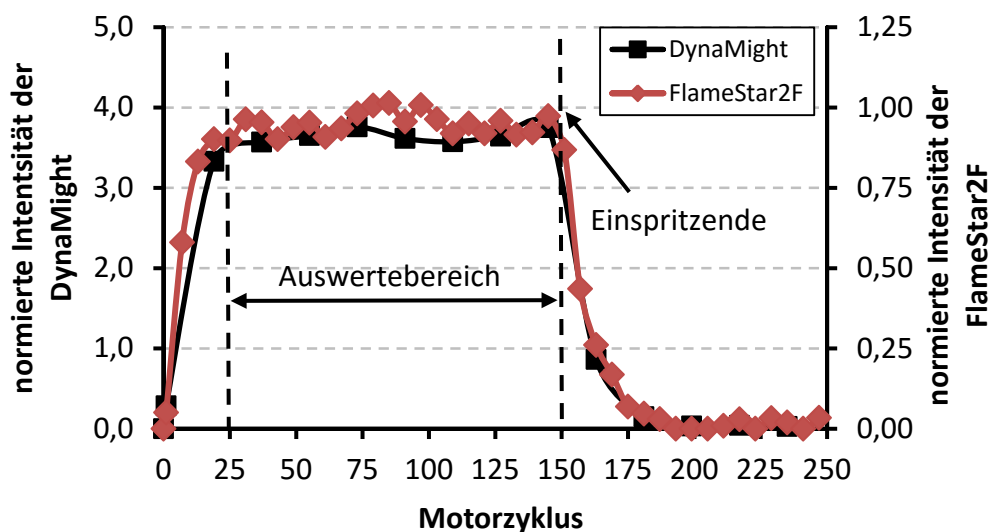


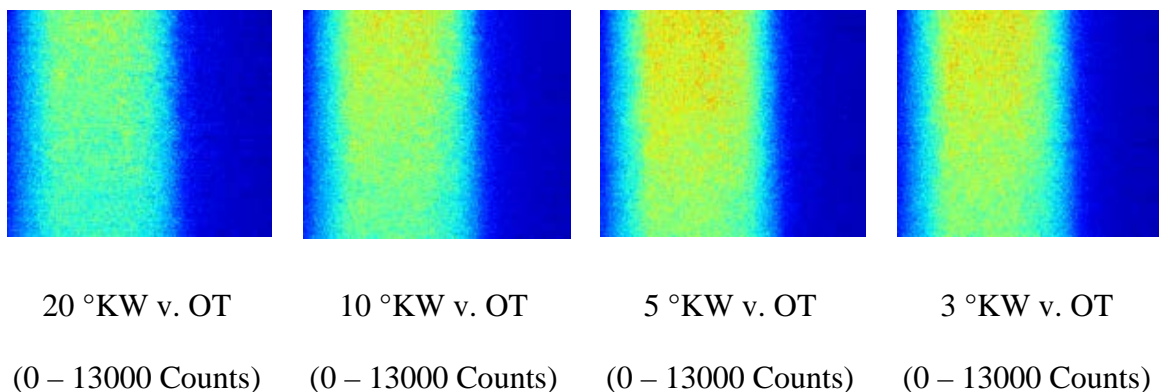
Abbildung 5.2: LIF-Intensitätsverläufe der DynaMight Kamera (schwarz) und FlameStar2F (rot) einer Messung bei 5 °KW v. OT.

Um mögliche Fluktuationen der Laserenergie ebenso wie das Hinter- bzw. Untergrundrauschen der Kameras zu berücksichtigen, wird die LIF-Intensität nach folgender Gleichung korrigiert:

$$S^* = \frac{S_{\text{LIF}}}{E} - \frac{S_{\text{LIF,Ref}}}{E_{\text{Ref}}}. \quad (5.2)$$

Hierbei steht E für die Energie des Lasers bei der LIF-Aufnahme, E_{Ref} für die Laserenergie bei der Aufnahme des Referenzbildes, S_{LIF} für die Intensität der LIF-Aufnahme und $S_{\text{LIF,Ref}}$ für die Intensität des Referenzbildes und damit für das Untergrundrauschen. Zusätzlich sind die in Abbildung 5.2 dargestellten Aufnahmen noch auf den Mittelwert der Referenzaufnahme normiert. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich erst nach ca. 20 Motorzyklen ein nahezu stationärer Zustand der Intensität einstellt. Nach dem Ende der Einspritzung wird ein ähnliches Verhalten wie zu Beginn der Messung festgestellt. Die Intensität fällt langsam ab und ist erst nach ca. 20 bis 30 Motorzyklen nahezu auf dem anfänglichen Niveau angelangt. Zur Bestimmung der mittleren Intensität jeder Messung werden daher nur die Aufnahmen zwischen dem 25ten und 150ten Motorzyklus ausgewählt. Nur in diesem Bereich kann von einem stationären Betriebspunkt ausgegangen werden, d.h. dass sich der Zustand durch die Kraftstoffeinspritzung ins Kurbelgehäuse, dessen Verdampfung sowie die vorliegende Strömung nicht mehr ändert. Zur Vermeidung von Interferenzen mit eventuellem Laserstreulicht sind Filter des Typs WG360 der Firma Schott Glas vor den Kameraobjektiven installiert.

Die Abbildung 5.3 und Abbildung 5.4 zeigen jeweils aufgenommene LIF-Bilder einer Messreihe der beiden Kameras. Zur besseren Vergleichbarkeit sind alle auf dasselbe Intensitätsniveau (Counts) eingestellt, wobei rote Bereiche hohe Intensitäten und blaue geringe bzw. keine Intensität darstellen.



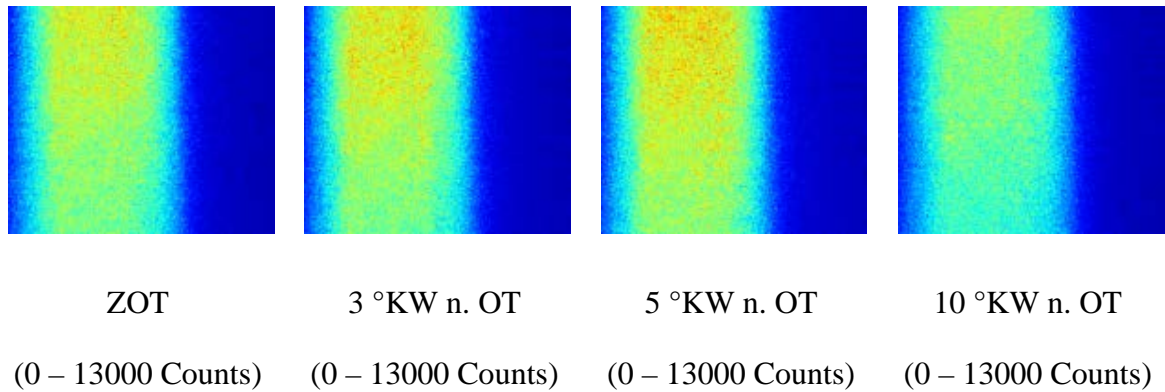


Abbildung 5.3: LIF-Aufnahmen der DynaMight Kamera.

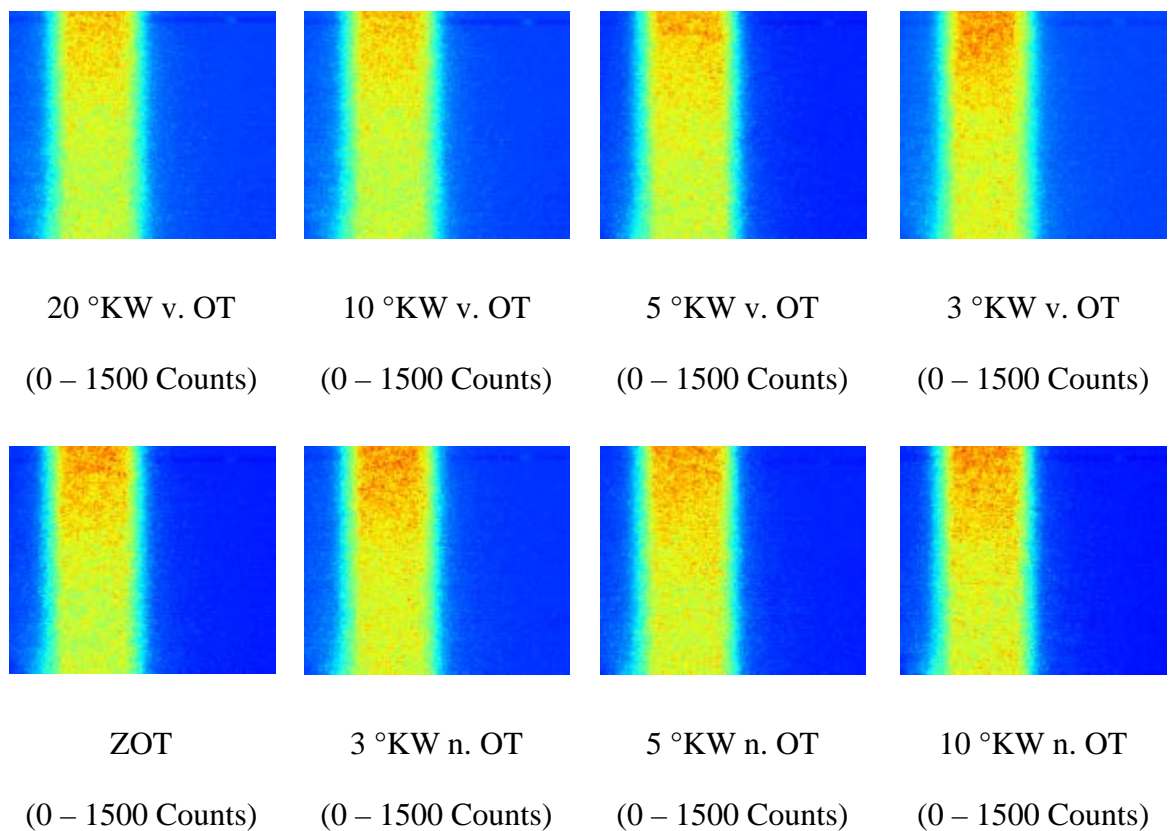


Abbildung 5.4: LIF-Aufnahmen der FlameStar2F Kamera.

In allen LIF-Aufnahmen der beiden Abbildungen ist die durch Absorptionseffekte verursachte Abnahme der laserinduzierten Fluoreszenz mit zunehmender Wegstrecke durch den Brennraum in vertikaler Richtung (vom oberen zum unteren Bildrand) deutlich zu erkennen. Des Weiteren kann bei einfacher Analyse der detektierten Intensitätswerte der LIF-Aufnahmen festgestellt werden, dass sich das LIF-Signal und damit der Fluoreszenzstoff Aceton weitestgehend homogen über den gesamten Brennraum verteilt, was vor allem bei der FlameStar2F aufgrund des größeren Aufnahmebereichs deutlich wird. Da sich

Aceton mit iso-Oktan vermischen lässt und sich dabei eine homogene Mischung bildet [112], kann somit auch von einer homogenen Verteilung des Kraftstoffs ausgegangen werden. Zusätzlich ist in beiden Abbildungen erkennbar, dass die Intensität mit zunehmenden Kurbelwinkel bis zu einem Maximum, das zwischen dem oberen Totpunkt (ZOT) und 10°KW n. OT liegt, zunimmt und danach wieder abfällt. Dieser Intensitätsverlauf lässt auf einsetzende und ablaufende chemische Reaktionen schließen, wobei ein Einfluss des Drucks auf das Intensitätssignal nach Anhang E.1 nicht auftritt und ausgeschlossen werden kann.

Zur genaueren Untersuchung werden nun die Mittelwerte der Intensitäten aller Zeitpunkte einer ganzen Messreihe gebildet und über dem Messzeitpunkt, dargestellt als Kurbelwinkel, aufgetragen (Abbildung 5.5). In dieser sind die gemessenen Intensitäten des DynaMight Kamerasystems in Schwarz und die des FlameStar2F Kamerasystems in Rot dargestellt. Die gemittelten Intensitäten der einzelnen Kurbelwinkel sind zusätzlich auf den jeweiligen Intensitätswert des oberen Totpunkts normiert. Da zum einen im Rahmen einer Messung mehrere LIF-Aufnahmen und damit Mittelwerte der Intensität vorhanden sind und zum anderen jede Messung mehrfach durchgeführt wurde, lassen sich aus diesen Werten die maximale und minimale Abweichung bestimmen. Diese sind ebenfalls als entsprechend farblich markierte Fehlerbalken in Abbildung 5.5 eingezeichnet.

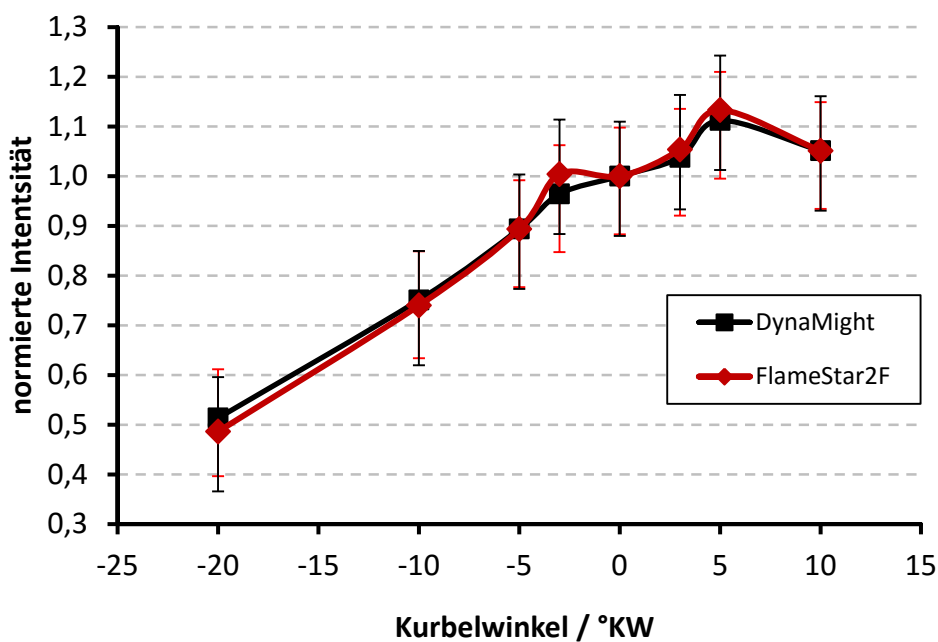


Abbildung 5.5: Verlauf der auf OT normierten LIF-Intensität beider Kamerasysteme aufgetragen über dem Kurbelwinkel in $^\circ\text{KW}$.

Aus Abbildung 5.5 wird der Anstieg der Intensität mit zunehmendem Kurbelwinkel sowie das Maximum bei ungefähr 5 °KW n. OT deutlich ersichtlich. Außerdem stimmen die gemessenen Intensitäten beider Kamerasysteme sehr gut überein. Einen Einfluss der Messreihenfolge, also ob die Messungen von vor OT bis nach OT oder umgekehrt durchgeführt wurden, konnte durch den Vergleich der Intensitätsverläufe einzelner Messungen ausgeschlossen werden und ist in Abbildung 5.6 beispielhaft für die FlameStar2F Kamera und den Messzeitpunkt 10 °KW n. OT dargestellt. Die Intensitäten sind in diesem Fall auf den Intensitätswert der Referenzaufnahme normiert. Der schwarz dargestellte Intensitätsverlauf stellt die Messung beginnend bei 20 °KW v. OT und der rot dargestellte die bei 10 °KW n. OT beginnende dar. Beide Verläufe weisen nahezu denselben Verlauf auf und erreichen dasselbe Intensitätsniveau im stationären Bereich.

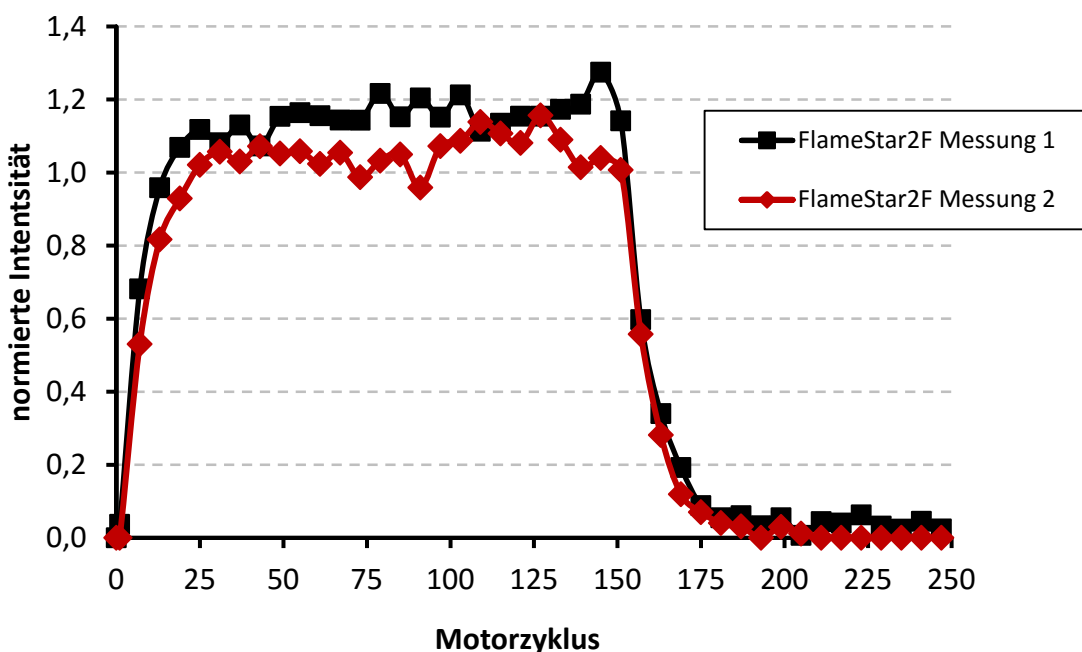


Abbildung 5.6: Normierte Intensitätsverläufe zweier Messungen mit umgekehrter zeitlicher Reihenfolge für den Zeitpunkt 10 °KW n. OT der Kamera FlameStar2F.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass eine Untersuchung der Gemischverteilung eines Kraftstoff-Luftgemisches bestehend aus iso-Oktan und Aceton mit der gegebenen Messtechnik auch im interessierenden Bereich um den oberen Totpunkt definitiv möglich ist. Da die eingesetzten ICCD-Kameras aufgrund der langen Auslesezeiten nicht bei jedem Motorzyklus ein oder mehrere Bilder aufnehmen können, besteht eine Messung aus 250 aufeinanderfolgenden Motorzyklen. Erst nach ca. 20 Motorzyklen stellt sich hierbei ein stationärer Betriebspunkt ein, der bis zum Ende der Kraftstoffeinspritzung bestehen bleibt.

Die in diesem Bereich detektierten und gemittelten LIF-Intensitäten zeigen, dass sich das Gemisch nahezu homogen über den gesamten Brennraum verteilt. Der Einfluss der Messreihenfolge konnte ebenso wie eine mögliche Interferenz durch einsetzende Selbstzündung bzw. Laserstreulicht aufgrund der gewählten Randbedingungen ausgeschlossen werden. Die experimentellen Ergebnisse legen nahe, dass ein Vergleich mit numerischen Simulationen unter Verwendung eines nulldimensionalen Modells (homogener Reaktor) und detaillierte chemischer Kinetik grundsätzlich möglich ist.

5.2 Zwei-Linien LIF

Die Verwendung von Aceton als Fluoreszenzstoff zur Untersuchung der Gemischverteilung und -homogenität mittels LIF stellt eine weitverbreitete Methode dar, weshalb in vielen Arbeiten [50,51,52,53] die chemischen und spektroskopischen Eigenschaften von Aceton ausführlich untersucht wurden. Aus den bisher durchgeführten LIF-Experimenten konnte neben dem Druck, dem Brennraumvolumen, dem Volumenstrom des Frischgases nur noch die LIF-Intensitäten als Messgröße bestimmt werden. Speziell letztere hängt nach Gleichung (5.1) von der Teilchenzahl, der Quantenausbeute sowie dem Absorptionsquerschnitt und damit von der lokal im Brennraum vorliegenden Temperatur ab [52]. Eine direkte Messung der im Brennraum lokal vorliegenden Temperatur und damit der Stoffmenge ist mit dem in Kapitel 5.1 beschriebenen Versuchsaufbau nicht möglich. Aus den numerischen Simulationen mit dem Programmpaket „HOMREA“ lassen sich hingegen mit der verwendeten Version nicht direkt LIF-Intensitäten bestimmen. Neben der Konzentration, dem Molen- oder Massenbruch aller im Reaktionsmechanismus vorhandenen Spezies kann der Druck, das Volumen sowie die Temperatur zeitabhängig berechnet werden. Die Ergebnisse der LIF Experimente und der numerischen Simulationen sind daher nur bedingt miteinander vergleichbar, so dass zur besseren Vergleichbarkeit die Kenntnis der im Brennraum vorliegenden Temperatur sinnvoll wäre. Aufgrund des nulldimensionalen numerischen Modells und der dadurch einhergehenden geringen geometrischen Auflösung reicht hierbei aber die Kenntnis der mittleren im Brennraum vorliegenden Temperatur aus. Zur quantitativen Bestimmung sind daher 2-Farben bzw. 2-Linien LIF Experimente durchgeführt und mit numerischen Simulationen verglichen worden.

Die in Gleichung (5.1) dargestellte Proportionalität des LIF-Signals zur Teilchendichte, Fluoreszenzquantenausbeute und zum Absorptionsquerschnitt berücksichtigt nur die-

jenigen Terme, deren Eigenschaften vom Gasgemisch abhängen. Grundsätzlich lässt sich das Fluoreszenzsignal nach folgender Gleichung [17,57]

$$S_f = \eta_{\text{opt}} \cdot \frac{E}{hc/\lambda} \cdot V_c \cdot n_{\text{abs}} \cdot \sigma(\lambda, T) \cdot \phi(\lambda, T, p) \quad (5.3)$$

beschreiben, wobei η_{opt} den Transmissionswirkungsgrad der gesamten vorgeschalteten Optik, E die Leistungsdichte des Lasers, $h \cdot c / \lambda$ die Energie eines Photons, V_c das zu untersuchende Volumen, n_{abs} die Teilchenzahl, σ den molekularen Absorptionsquerschnitt, der von der Temperatur und Wellenlänge abhängt, sowie ϕ die Fluoreszenzquantenausbeute repräsentiert. Letztere hängt neben der Wellenlänge und der Temperatur auch noch vom Druck ab.

Werden nun zwei unter gleichen experimentellen Bedingungen aufgenommenen Fluoreszenzsignale unterschiedlicher Anregungswellenlänge detektiert und ins Verhältnis

$$\frac{S_{f_2} / S_{f_1}}{S_{f_2}^{\text{kal}} / S_{f_1}^{\text{kal}}} = \frac{E_2 / E_1}{E_2^{\text{kal}} / E_1^{\text{kal}}} \cdot \left[\frac{\sigma_2(\lambda_2, T) \cdot \phi(\lambda_2, T, p)}{\sigma_1(\lambda_1, T) \cdot \phi(\lambda_1, T, p)} \right] \cdot \left[\frac{\sigma_1^{\text{kal}}(\lambda_1, T) \cdot \phi(\lambda_1, T, p)}{\sigma_2^{\text{kal}}(\lambda_2, T) \cdot \phi(\lambda_2, T, p)} \right] \quad (5.4)$$

gesetzt, lässt sich auch für turbulente Systeme mit inhomogener Teilchendichte das Temperaturfeld und damit die mittlere Temperatur bestimmen. Dies liegt daran, dass das gebildete Verhältnis der Fluoreszenzsignale nur noch von der Laserenergie der einzelnen Pulse, der verschiedenen Fluoreszenzquantenausbeuten und Absorptionsquerschnitten abhängt und sich u.a. die Abhängigkeit von der Teilchenzahl sowie der eingesetzten Optik herauskürzt. Der Index „1“ bzw. „2“ steht hierbei für die Anregungswellenlänge 1 bzw. 2. Diese Kombination hat sich als zielführend herausgestellt, da sich das Absorptionsvermögen ebenso wie die Fluoreszenzquantenausbeute mit steigender Temperatur unterschiedlich auf die Anregungswellenlängen auswirken. Wird das in dieser Arbeit verwendete Wellenlängenpaar bestehend aus einem KrF-Excimerlaser mit 248 nm und einem XeCl-Excimerlaser mit 308 nm betrachtet (siehe Abbildung 5.7), befindet sich 248 nm links und 308 nm rechts vom Maximum des Absorptionsspektrums von Aceton bei Standardbedingungen. Da eine Temperaturerhöhung eine Verschiebung des Absorptionsspektrums zu größeren Wellenlängen hin zur Folge hat, nimmt mit steigender Temperatur das Absorptionsvermögen bei Anregung mit dem XeCl-Excimerlaser zu. Das des KrF-Excimerlasers sinkt hingegen langsam ab [53,82,83]. Der Einfluss des Drucks bzw. einer

Druckerhöhung auf den obigen Quotienten ist bis heute nicht eindeutig geklärt. Während Thurber et.al. [53] einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss des Drucks auf mögliche Messergebnisse feststellten, wurde von Großmann et al. nur ein geringer und größtenteils zu vernachlässigender Einfluss auf den Quotienten herausgestellt [84].

Zur Detektion zweier Anregungswellenlängen und damit zweier Fluoreszenzsignale musste der in Abbildung 5.1 eingesetzte Versuchsstand mit einem zweiten Laser erweitert werden. Hierzu wurde neben dem bereits vorhandenen XeCl-Excimerlaser ein baugleicher Excimerlaser installiert, der aufgrund seiner Gaszusammensetzung (KrF) eine Emissionswellenlänge von 248 nm besitzt. Um eine einfache Auswertung der beiden Fluoreszenzsignale zu ermöglichen, wurde die Lichtschnittoptik so modifiziert, dass beide Laserlichtschnitte durch denselben Bereich des Brennraums gehen und eine nahezu identische Breite und Höhe in diesem aufweisen. Hierzu wurde der vom KrF-Excimerlaser emittierte Laserpulse mittels einer zusätzlichen Linse der Brennweite $f = 500$ mm und mehreren Spiegeln auf die bereits vorhandene und vom XeCl-Excimerlaser genutzte Lichtschnittoptik eingekoppelt (siehe Abbildung 3.5). Die Position der zusätzlichen Linse wurde so lange angepasst, bis sich die beiden Brennpunkte der Gesamtoptiken übereinander und in der Mitte des Brennraums befinden. In Abbildung 5.7 ist der Versuchsaufbau zur Detektion zweier LIF-Signale schematisch dargestellt.

Zusätzlich wurden die Messdatenerfassung sowie die Steuerung an die geänderten Bedingungen angepasst. Analog zu Kapitel 5.1 setzt sich eine Messung aus 250 Motorzyklen zusammen. Kraftstoff wird wieder nur während der ersten 150 Motorzyklen ins Kurbelgehäuse eingespritzt, die sich anschließenden 100 Motorzyklen dienen zur Spülung des Brennraums. Jede Messreihe setzt sich in diesem Fall aus fünf Messungen zusammen. Aufgrund des wirkungsgradoptimalen Zeitpunktes kurz nach dem oberen Totpunkt, wurden die LIF-Signale in einem Bereich von 30 °KW vor OT bis 30 °KW nach OT detektiert. Vor jeder Messung wird zudem zur Berücksichtigung des thermischen Rauschens ein Referenzbild aufgenommen. Um einen Einfluss der Messreihenfolge auf die Ergebnisse ausschließen zu können, wurden diese abwechselnd von „vor OT“ nach „nach OT“ und umgekehrt durchgeführt. Die Temperatur der angesaugten Luft ebenso wie die des im Ölkragen zirkulierenden Wärmeträgeröls werden im Rahmen der 2-Linien-LIF Experimente von Raumtemperatur (also ungefähr 25 °C) schrittweise auf 110 °C erhöht.

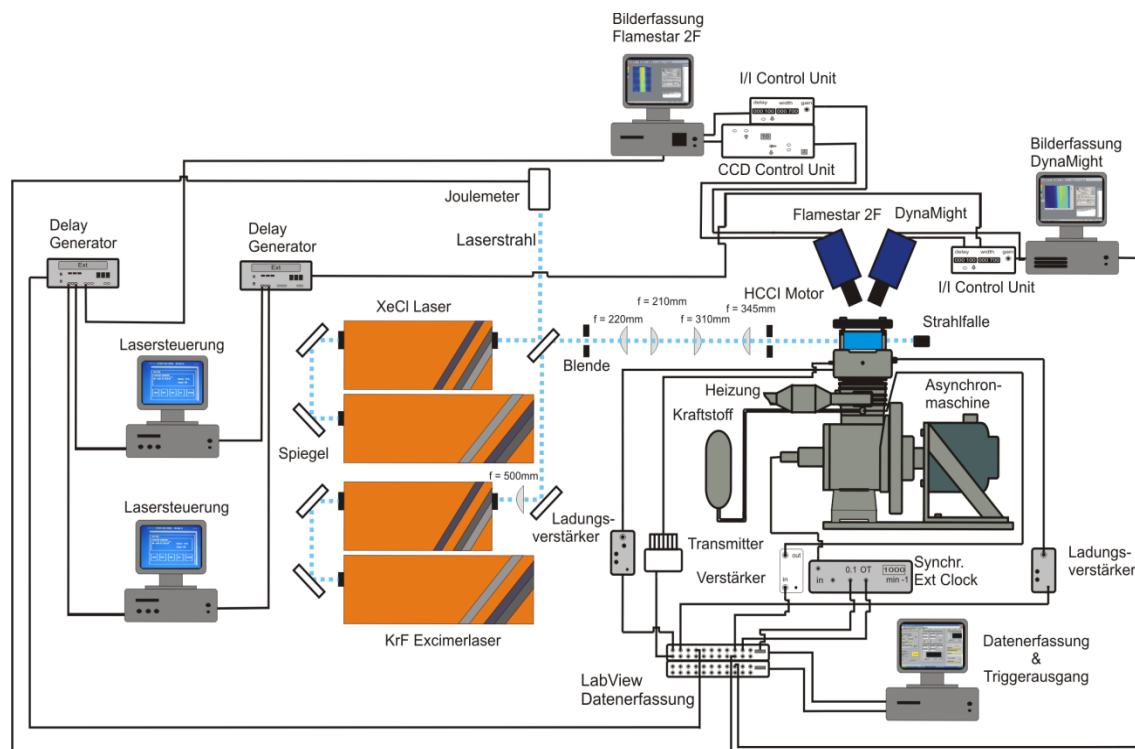


Abbildung 5.7: Schema des Versuchstandes zur Detektion zweier LIF-Signale

Wie bereits im vorigen Kapitel festgestellt werden konnte, stellt sich ein näherungsweise stationärer Zustand der detektierbaren LIF-Intensität erst nach ca. 20 Motorzyklen ein. Aus diesem Grund werden nur die in diesem Bereich aufgenommenen LIF-Bilder zur Bestimmung der Intensitäten bzw. Fluoreszenzsignale herangezogen und ausgewertet. Die Einspritzdauer von 10,2 °KW ist ebenfalls beibehalten worden. Um einen Einfluss vom gewählten Aufnahmesystem auszuschließen, wurden alle Messungen parallel mit beiden Kameras durchgeführt. In Abbildung 5.8 ist beispielhaft eine Messung bei 10 °KW vor OT und 100 °C Ansauglufttemperatur für beide Kameras gegenübergestellt.

Die detektierten LIF-Intensitäten sind jeweils auf den Referenzwert der Messung normiert. Aus den beiden Intensitätsverläufen wird ersichtlich, dass beide nahezu identisch sind und ein Einfluss der eingesetzten Aufnahmeoptik ausgeschlossen werden kann. Beide unterscheiden sich hauptsächlich in der Höhe der gemessenen Intensitäten sowie in den bei der FlameStar2F Kamera erkennbaren Schwankungen. Diese Schwankungen konnten mit der DynaMight Kamera aufgrund der viel längeren Auslesezeit und den daraus resultierenden größeren zeitlichen Abständen nicht in dieser ausgeprägten Form detektiert werden. Der größte Vorteil des DynaMight Kamerasystems bei diesen Messungen liegt im Vergleich zum FlameStar2F Kamerasystem im größeren Bildbereich.

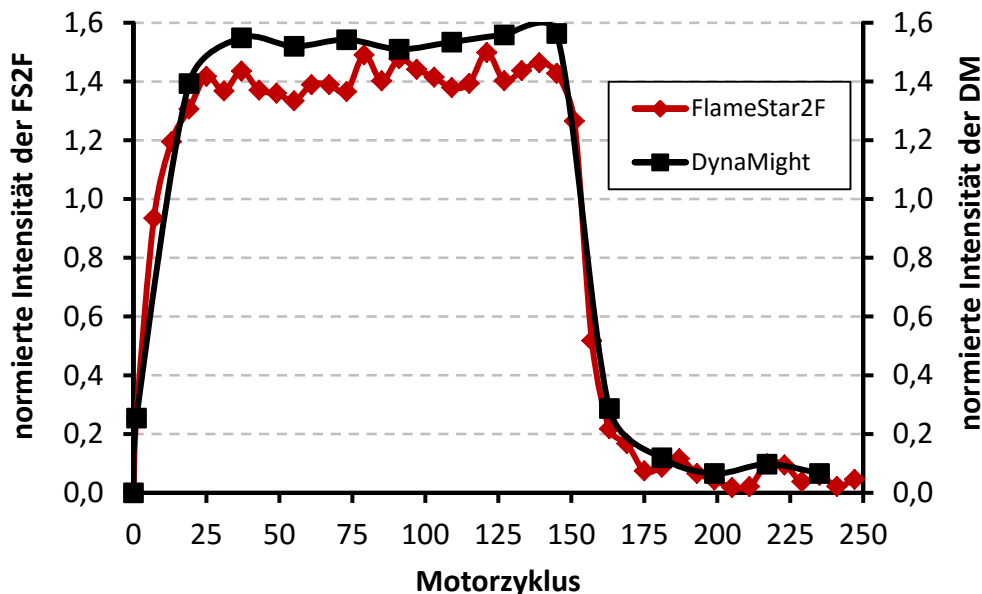


Abbildung 5.8: Normierter Intensitätsverlauf beider Kamerasysteme aufgetragen über den Motorzyklen bei 10 °KW vor OT und einer Anfangstemperatur von 100 °C

In Abbildung 5.9 sind die so gemessenen und auf Standardbedingungen normierten Fluoreszenzsignalverläufe der jeweiligen Messzeitpunkte (Kurbelwinkel) über der eingestellten Einlasslufttemperatur bei Anregung mit 308 nm dargestellt. Sie wurden mit dem DynaMight Kamerasystem aufgenommen. Die einzelnen Messpunkte (in Abbildung 5.9 als Symbole dargestellt) repräsentieren Mittelwerte aller zu dem jeweiligen Zeitpunkt aufgenommenen Messungen und LIF-Bildern. Das normierte Fluoreszenzsignal berechnet sich aus dem Quotienten des Fluoreszenzsignals am Messzeitpunkt und bei Standardzustand nach $S_{f,\text{Messung}}/S_{f,\text{Standard}}$. Als Standard wird in diesem Fall die Messung bei einer Ansauglufttemperatur von 25 °C gewählt. Alle Fluoreszenzverläufe weisen einen nahezu identischen Verlauf auf, der mit zunehmender Temperatur kontinuierlich ansteigt und im Bereich zwischen 80 °C und 90 °C ein Maximum erreicht. Anschließend fällt dieser dann langsam wieder ab. Außerdem lässt sich in Abbildung 5.9 feststellen, dass die Verläufe der 30 °KW vor bzw. nach OT sowie 10 °KW vor bzw. nach OT jeweils einen näherungsweise identischen Verlauf aufweisen und dieselben Intensitäts- bzw. Fluoreszenzwerte erreichen. Der Fluoreszenzverlauf bei OT hat in diesen Messungen den jeweils höchsten Wert.

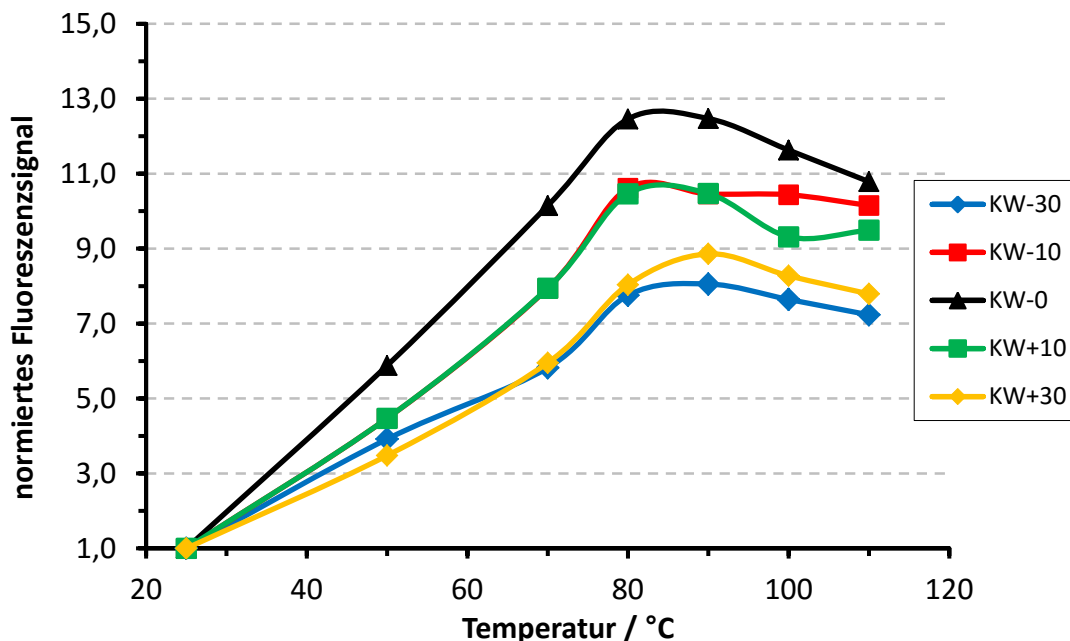


Abbildung 5.9: Normierter Fluoreszenzverlauf aufgetragen über der Einlasslufttemperatur bei Anregung mit 308 nm und durch das DynaMight Kamerasystem aufgenommen

Bei Anregung mit 248 nm wird der in Abbildung 5.10 ebenfalls auf Standardzustand normierte und mit dem DynaMight Kamerasystem aufgenommene Fluoreszenzsignalverlauf erhalten. Analog zu Abbildung 5.9 ist die normierte Fluoreszenz über der eingestellten Ansauglufttemperatur aufgetragen.

Die bei Anregung mit 248 nm detektierten normierten Fluoreszenzsignalverläufe ähneln denen bei Anregung mit 308 nm. Mit zunehmender Temperatur steigt die Intensität kontinuierlich an, wobei das Maximum jedoch bei ca. 100 °C liegt und somit im Vergleich zur Anregung mit 308 nm zu etwas höheren Temperaturen verschoben ist. Anschließend fallen die Intensitäten rapide ab. Auch bei dieser Anregungswellenlänge weisen die Fluoreszenzen bei 30 °KW vor und nach OT sowie 10 °KW vor und nach OT jeweils einen nahezu identischen Verlauf auf und erreichen dieselben Intensitätswerte. Der größte Unterschied zwischen Abbildung 5.9 und Abbildung 5.10 und damit der beiden eingesetzten Wellenlängen liegt in der Größe der normierten Werte des Fluoreszenzsignals, die bei Anregung mit 308 nm um einen Faktor 9 bis 10 höher liegen als bei 248 nm.

Zur abschließenden Bestimmung der mittleren Brennraumtemperatur aus dem Signalquotienten, d.h. der gemittelten Temperatur über den gewählten Auswerteausschnitt

im Laserstrahlprofil, wird nach Gleichung 5.4 der Quotient der in Abbildung 5.9 und Abbildung 5.10 gezeigten Daten benötigt.

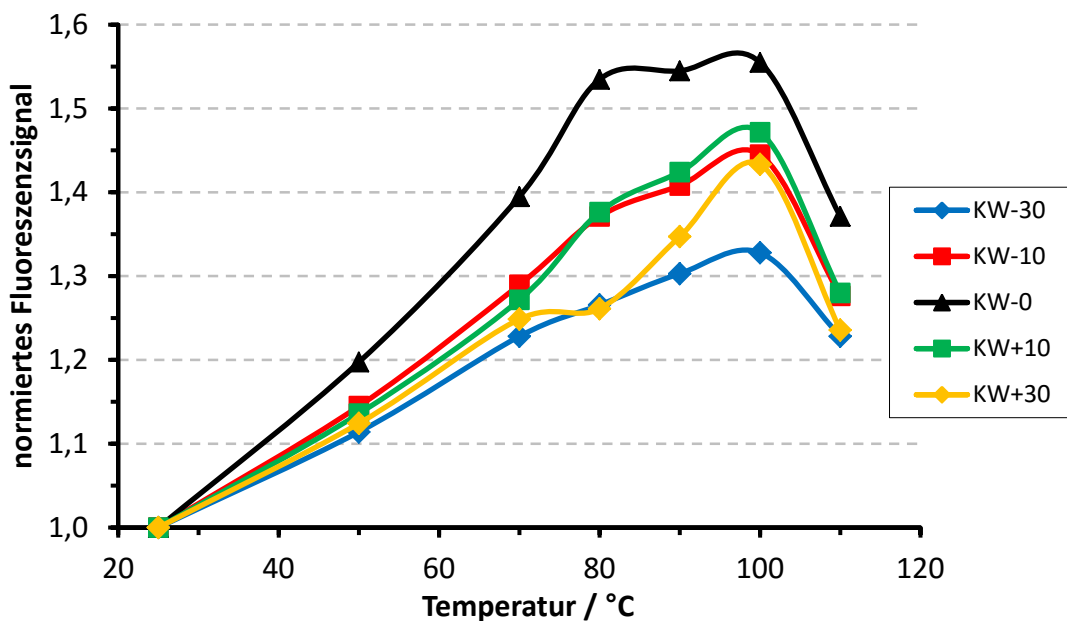


Abbildung 5.10: Normierter Fluoreszenzverlauf aufgetragen über der Einlasslufttemperatur bei Anregung mit 248 nm und durch das DynaMight Kamerasystem aufgenommen

Dieser ist in Abbildung 5.11 für die jeweiligen Messzeitpunkte über der eingestellten Einlasslufttemperatur dargestellt.

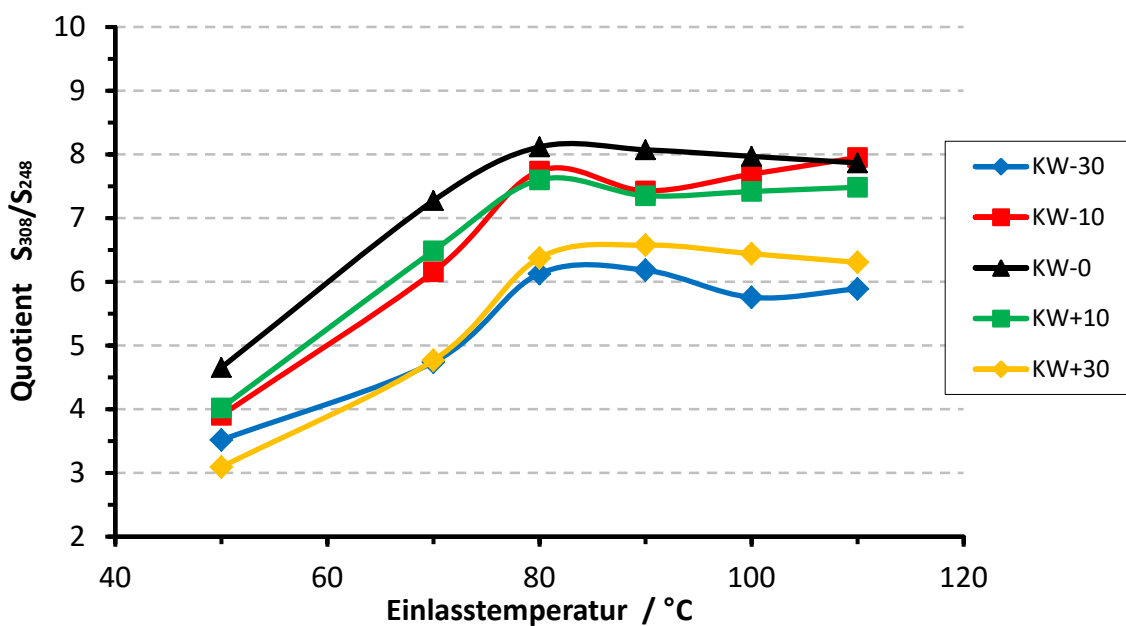


Abbildung 5.11: Verlauf des Quotienten der Fluoreszenzsignale der 2-Linien-LIF aufgetragen über eingestellten Einlasslufttemperatur

Die Verläufe des Quotienten steigen mit zunehmender Anfangstemperatur bis zu einem Maximum bei ca. 80 °C kontinuierlich an und sinken anschließend langsam ab. Dieser Verlauf lässt sich auf den jeweils gemessenen Fluoreszenzverlauf der beiden unterschiedlichen Anregungswellen zurückführen. Im Gegensatz zu den Verläufen der einzelnen Anregungswellenlängen liegt der Verlauf des bei OT gemessenen Quotienten nahezu auf dem des 10 °KW vor bzw. nach OTs.

5.2.1 Berechnung des zu erwartenden Fluoreszenzsignalquotienten

Aus Abbildung 5.11 lässt sich ohne Kenntnis des Zusammenhangs zwischen Temperatur und Fluoreszenzsignalquotienten nicht ohne Weiteres die mittlere Brennraumtemperatur bestimmen. Da sich der Zustand des Kraftstoff-Luftgemisches ebenso wie die Temperatur und der Druck während eines Motorzyklus stark verändern, wird die Bestimmung einer entsprechenden Kalibrierkurve im Motor mehr oder weniger unmöglich. Zur Bestimmung des Zusammenhangs zwischen Brennraumtemperatur und Fluoreszenzsignalverhältnis wurde daher ein anderer Weg eingeschlagen. Gleichung (5.4) bietet bei Kenntnis der Fluoreszenzquantenausbeute, des Absorptionsquerschnitts und der entsprechenden Laserpulsenergien die Möglichkeit, das Fluoreszenzsignalverhältnis zu bestimmen. Dies ist aber nur dann möglich, wenn zum einen die Anregung beider Wellenlängen mit denselben optischen Parametern bzw. Randbedingungen (d.h. Raumwinkel, Strahlgeometrie und -verlauf) und zum anderen näherungsweise zeitgleich und damit bei gleichem thermodynamischen Zustand erfolgt. Treffen die obigen Annahmen zu, lässt sich Gleichung (5.4) zu

$$\frac{S_{f,308 \text{ nm}}^n}{S_{f,248 \text{ nm}}^n} \approx \left(\frac{\sigma_{f,308 \text{ nm}}^n(T)}{\sigma_{f,248 \text{ nm}}^n(T)} \right) \cdot \left(\frac{\phi_{f,308 \text{ nm}}^n(T)}{\phi_{f,248 \text{ nm}}^n(T)} \right) \quad (5.5)$$

vereinfachen. Der Index n steht in diesem Zusammenhang für das auf Standardzustand bezogen Fluoreszenzsignal. Wie bereits erwähnt, ist Aceton ein häufig eingesetzter Fluoreszenzstoff bei LIF-Messungen und daher sehr gut untersucht. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde u.a. auch die Fluoreszenzquantenausbeute und der Absorptionsquerschnitt für verschiedene Temperaturen und Drücke bestimmt.

In Gleichung (5.5) kommen die auf Standardzustand bezogenen Werte der Fluoreszenzquantenausbeute der beiden Anregungswellenlängen vor, wobei als Standard in dieser Arbeit das detektierte Fluoreszenzsignal bei einer Ansauglufttemperatur von 25 °C dient. Zur Bestimmung wurden die von Thurber [51] gemessenen Werte der Fluoreszenzquanten-

ausbeute für beide Wellenlängen herangezogen und unter Verwendung einer polynomischen Interpolation angenähert. Diese Methode erlaubt eine einfache Berechnung der auf den Standardzustand bezogenen Fluoreszenzquantenausbeute und damit schließlich des Fluoreszenzsignalquotienten. In Abbildung 5.12 sind die normierten Fluoreszenzquantenausbeuten für die beiden Anregungswellenlängen über der Temperatur in Kelvin aufgetragen.

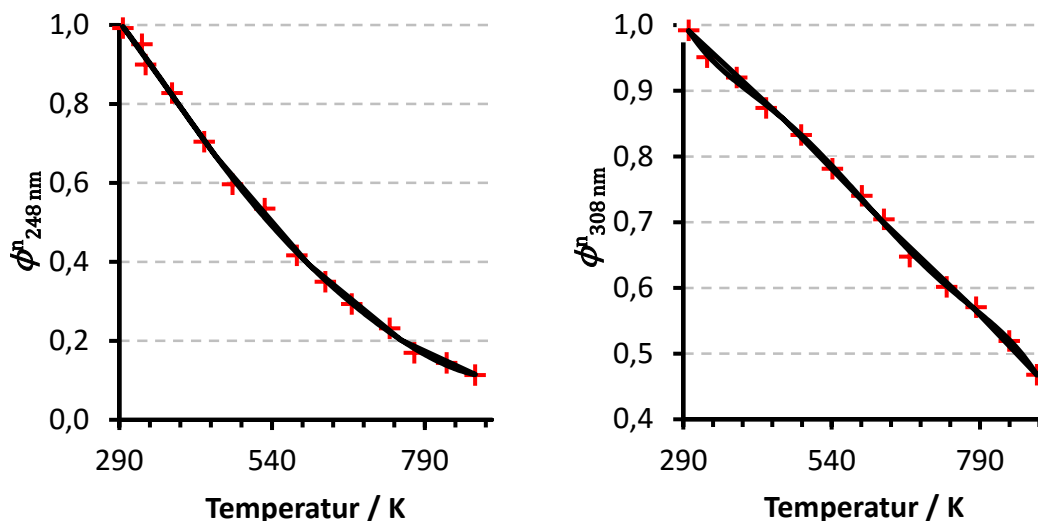


Abbildung 5.12: Auf Standardzustand normierte Fluoreszenzquantenausbeute bei Anregung mit 248 nm (links) und 308 nm (rechts). Die Punkte stellen die Werte von Thurber [51] und die schwarze Kurve die angenäherte Funktion dar (siehe Anhang E.2).

Die roten Punkte stellen die von Thurber [51] gemessenen Werte und die schwarzen Kurven die angenäherten Funktionen dar. Für beide Anregungswellenlängen wird mit steigender Temperatur eine Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute festgestellt, wobei sich bei 248 nm ab ca. 900 K ein konstanter Wert einstellt. Für die Anregungswellenlänge 248 nm ergibt sich somit folgende Interpolation

$$\begin{aligned} \phi_{248\text{nm}}^n = & 2,047 \cdot 10^{-14} \cdot \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^5 - 6,204 \cdot 10^{-11} \cdot \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^4 + 7,392 \cdot 10^{-08} \cdot \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^3 \\ & - 4,150 \cdot 10^{-05} \cdot \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^2 + 8,783 \cdot 10^{-03} \cdot \left(\frac{T}{\text{K}}\right) + 5,446 \cdot 10^{-01} \end{aligned} \quad (5.6)$$

Bei Anregung mit 308 nm lassen sich die von Thurber gemessenen Werte durch folgendes Polynom annähern

$$\begin{aligned} \phi_{308\text{nm}}^n = & -5,138 \cdot 10^{-14} \cdot \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^5 + 1,523 \cdot 10^{-10} \cdot \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^4 - 1,746 \cdot 10^{-07} \cdot \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^3 \\ & + 9,653 \cdot 10^{-05} \cdot \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^2 - 2,650 \cdot 10^{-02} \cdot \left(\frac{T}{\text{K}}\right) + 3,858 \end{aligned} \quad (5.7)$$

In beiden Polynomen wird die Temperatur als absolute Temperatur eingesetzt. Um den Einfluss dieser Interpolationen und deren Fehler abschätzen zu können, wurde für jedes das Bestimmtheitsmaß R^2 berechnet. In beiden Fällen wird ein Bestimmtheitsmaß von über 99,96 % erreicht, so dass der durch die Interpolation auftretende Fehler vernachlässigt werden kann.

Neben der Fluoreszenzquantenausbeute wird zur Bestimmung des Zusammenhangs zwischen Brennraumtemperatur und LIF-Signal auch noch der auf Standardzustand normierte Absorptionsquerschnitt benötigt. Wieder wurden die von Thurber [51] gemessenen Werte herangezogen und durch eine entsprechende Interpolation angenähert, was in Abbildung 5.13 dargestellt ist.

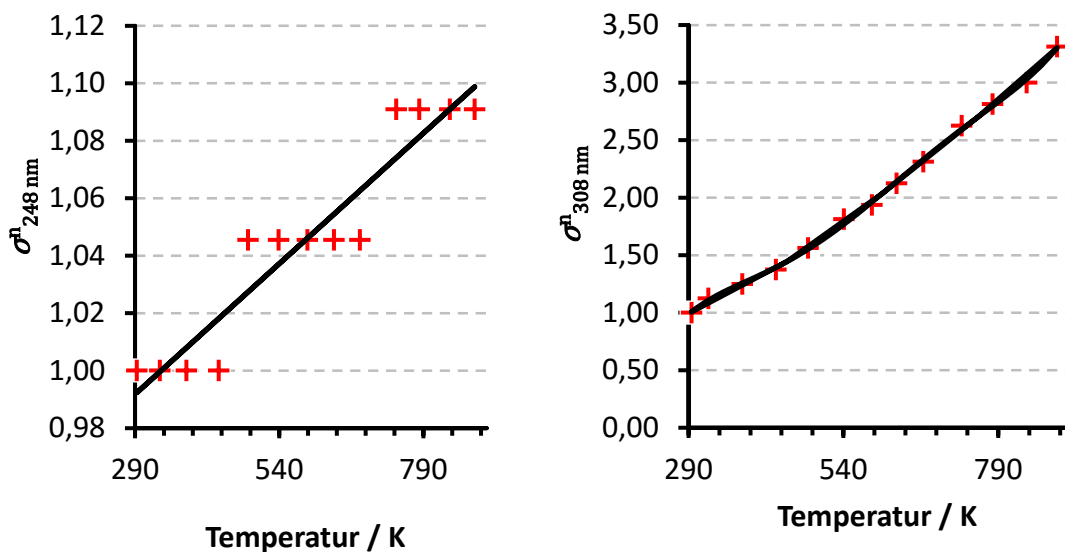


Abbildung 5.13: Auf Standardzustand normierte Absorptionsquerschnitt bei Anregung mit 248 nm (links) und 308 nm (rechts). Die Punkte stellen die Werte von Thurber [51] und die Kurve die angenäherte Funktion dar (siehe Anhang E.2).

Die roten Punkte stellen wieder die gemessenen Werte von Thurber und die schwarzen Kurven die angenäherten Funktionen dar. Im Gegensatz zur Fluoreszenzquantenausbeute steigt der Absorptionsquerschnitt mit zunehmender Temperatur an. Während es bei der Anregungswellenlänge von 308 nm zu einem kontinuierlichen Anstieg kommt, werden bei 248 nm Sprünge beobachtet. Zwischen diesen bleibt der Wert des Absorptionsquerschnitts

nahezu konstant. Da dies physikalisch nicht möglich ist und auf die Messgenauigkeit von Thurber [51] zurückgeführt werden kann, wird als Interpolation ein Polynom ersten Grades herangezogen. Somit ergibt sich für die Anregungswellenlänge 248 nm folgendes Polynom

$$\sigma_{248\text{nm}}^n = 1,816 \cdot 10^{-04} \cdot \left(\frac{T}{\text{K}}\right) + 9,391 \cdot 10^{-01}, \quad (5.8)$$

mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 \approx 89\%$. Für 308 nm ergibt sich

$$\begin{aligned} \sigma_{308\text{nm}}^n = & 1,746 \cdot 10^{-13} \cdot \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^5 - 5,153 \cdot 10^{-10} \cdot \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^4 + 5,870 \cdot 10^{-07} \cdot \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^3 \\ & - 3,192 \cdot 10^{-04} \cdot \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^2 + 8,563 \cdot 10^{-02} \cdot \left(\frac{T}{\text{K}}\right) + 8,035 \end{aligned} \quad (5.9)$$

mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 99,9\%$. In beiden Polynomen wird die Temperatur jeweils als absolute Temperatur eingesetzt. Vor allem bei der Anregung mit 248 nm wird ersichtlich, dass mit dem gewählten Ansatz durchaus auch vergleichsweise große Abweichungen in der Temperatur auftreten können

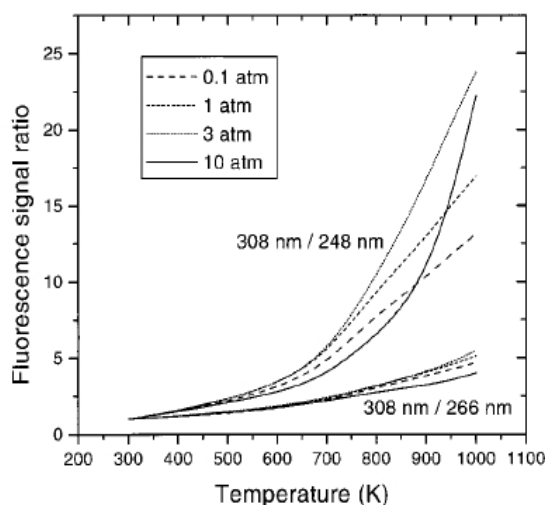


Abbildung 5.14: Druckabhängigkeit des Fluoreszenzsignalverhältnis zweier Wellenlängenpaare über der Temperatur aufgetragen (siehe Anhang E.2) [53]

Mit diesen angenäherten Werten lassen sich nun LIF-Intensitäten bzw. Fluoreszenzsignalverhältnisse in Abhängigkeit der Temperatur unter Verwendung von Gleichung (5.5) berechnen. Diese sind in Abbildung 5.15 als schwarze Punkte dargestellt. Zusätzlich sind die durch die Interpolation auftretenden Abweichungen als Fehlerbalken eingezeichnet. Die für die Interpolationen herangezogenen Daten von Thurber [51] für die Fluoreszenzquantenausbeute und Absorptionsquerschnitte sind bei einem konstanten Druck von 1 bar gemessen und bestimmt worden. Da aber in den LIF-Messungen während

der Kompression deutlich höhere Drücke auftreten, ist eine Abschätzung des möglicherweise vorhandenen Druckeinflusses notwendig. Hierzu wurde mit Hilfe von weiteren Literaturdaten (siehe Abbildung 5.14 [53]) der Druckeinfluss auf das Fluoreszenzsignal des verwendeten Wellenlängenpaars abgeschätzt und auf die im Experiment vorliegenden Drücke von zwischen 20 bar und 30 bar extrapoliert.

Aus Abbildung 5.14 ist zu erkennen, dass sich mit zunehmender Temperatur und Druck die Fluoreszenzsignalverläufe deutlich voneinander unterscheiden. Beginnend bei 0,1 bar nimmt das Fluoreszenzsignalverhältnis mit steigendem Druck (3 bar) zu, wobei die Abweichung der Verläufe bei höheren Temperaturen (ab 700 K - 800 K) deutlich zunimmt. Bei 10 bar kommt es hingegen zu einer Verringerung des Signalverhältnisses bezogen auf 0,1 bar, das im Bereich zwischen 700 K und 800 K die größte Abweichung aufweist. Bei etwas über 900 K wird die Abweichung null und nimmt dann rapide wieder zu. Aus diesen Verläufen lässt sich ein entsprechendes Korrekturpolynom ableiten und für noch höhere Drücke (ca. 30 bar bei OT im LIF-Experiment) extrapolieren. Der so korrigierte Fluoreszenzsignalverlauf ist in Abbildung 5.15 in Rot dargestellt.

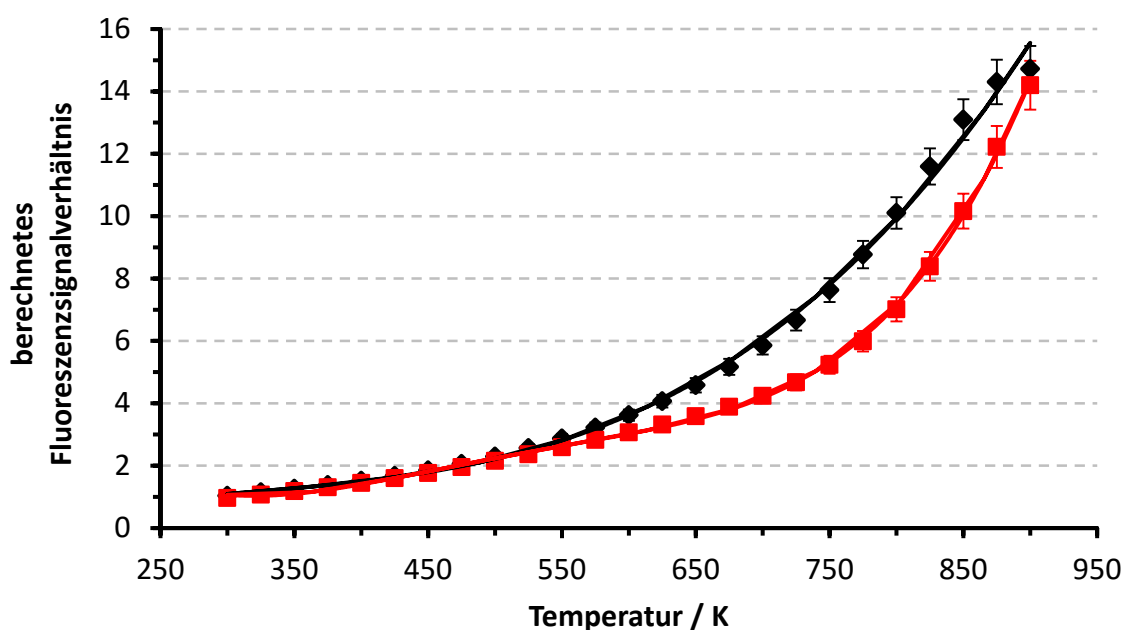


Abbildung 5.15: Berechnetes Fluoreszenzsignalverhältnis ohne Druckabhängigkeit (schwarze Punkte und Trendlinie) und mit Berücksichtigung der Druckabhängigkeit (rote Punkte und Trendlinie) aufgetragen über der Temperatur

Es ist klar zu erkennen, dass die beiden Fluoreszenzsignalverläufe einen ähnlichen Verlauf aufweisen, sich aber zwischen 550 K und 900 K merklich unterscheiden. Zur Vermeidung

zusätzlicher Fehler muss der vorliegende Druck und dessen Einfluss beim Vergleich zwischen numerischen und experimentellen Daten berücksichtigt werden. In allen Experimenten werden im geschleppten Betrieb für die Messpunkte zwischen 30 °KW vor und 30 °KW nach OT Drücke zwischen 22 bar und 30 bar erreicht. Die gewählte Druckkorrektur weist für diesen Druckbereich nur einen vernachlässigbar kleinen Unterschied auf, so dass der in Rot in Abbildung 5.15 dargestellte Verlauf für alle Messpunkte herangezogen und durch nachfolgende Gleichung (5.10) angenähert werden kann. Die Temperatur T wird analog zu den anderen Polynomen als absolute Temperatur eingesetzt.

$$S^*(T) = 4 \cdot 10^{-10} \cdot \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^4 - 8 \cdot 10^{-7} \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^3 + 0,0006 \cdot \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^2 - 0,199 \cdot \left(\frac{T}{\text{K}}\right) + 23,496 \quad (5.10)$$

5.2.2 Verifikation des Fluoreszenzsignalverhältnisses

Die zur Bestimmung der mittleren Brennraumtemperatur aus dem Fluoreszenzsignalverhältnis herangezogene Mittelung der einzelnen Bildausschnitte kann, abhängig von der Intensitätsverteilung in dem gewählten Bildausschnitt, zu erheblichen Abweichungen führen und Ergebnisse verfälschen. Um dies auszuschließen, ist eine Analyse und eine Anpassung der gewählten Auswertemethode möglicherweise notwendig.

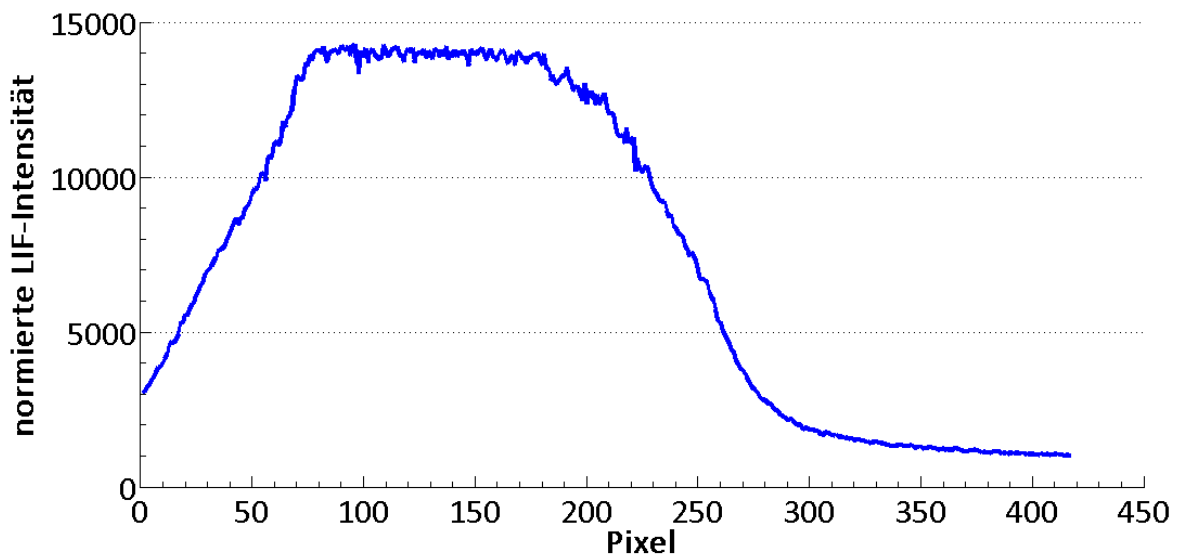


Abbildung 5.16: Normierter Intensitätsverlauf einer Pixelreihe eines LIF-Bildes bei 0 °KW und 80°C bei Anregung mit 308 nm

Zur Berechnung des Fluoreszenzsignalverhältnisses wird der Quotient der eigentlichen Messung und Referenzmessung bei Standardbedingungen einer Wellenlänge benötigt. Bei der angewendeten Mittelung wird für beide LIF-Aufnahmen jeweils ein Bildausschnitt definiert und anschließend alle darin enthaltenen Intensitätswerte gemittelt. Dieser Mittelwert wird dann zur Bestimmung des wellenlängenspezifischen Quotienten und zur Bildung des Fluoreszenzsignalverhältnisses verwendet. Sinnvoll ist dies aber nur dann, wenn die einzelnen Intensitäten im jeweils gewählten Bildausschnitt eine vergleichsweise homogene Verteilung aufweisen.

In Abbildung 5.16 ist hierzu beispielhaft der normierte Intensitätsverlauf einer Pixelreihe eines bei OT aufgenommenen LIF-Bildes als Mittel über 300 Reihen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Intensitätswerte im Bereich des zentralen Laserstrahls homogen auf einen Niveau liegen und keine größeren Intensitätsausreißer auftreten.

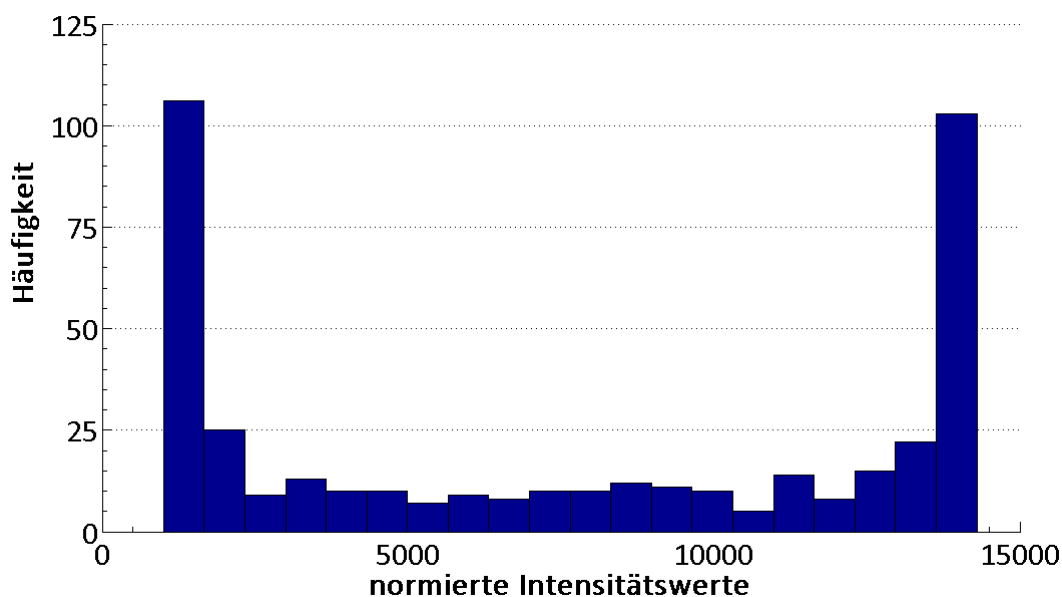


Abbildung 5.17: Verteilung/Häufigkeit der Intensitätswerte der in Abbildung 5.16 dargestellten normierten Intensitätswerte

Dieser Verlauf ist durch die Wahl eines spezifischen Auswertebereichs jeder Messung gewährleistet, da mögliche Störungen wie z.B. Öltröpfchen, Beschädigungen der eingesetzten Optiken etc. ausgespart werden können. Deutlich wird dies auch in Abbildung 5.17, in der die Häufigkeit bzw. Verteilung der Intensitätswerte der in Abbildung 5.16 dargestellten Intensitätswerte gezeigt ist. In dieser stechen zwei Bereiche heraus, die einen Großteil (ca. 60 %) der Intensitätswerte beinhalten. Die Spitze bei den hohen Intensitätswerten repräsentiert die Intensitätswerte, die sich im Laserstrahlbereich befinden. Eine

weitere Spitze liegt bei sehr niedrigen Werten, die die Bereiche ohne Laserstrahleinfluss darstellen. Die Intensitäten zwischen den beiden Spitzen umfassen die Übergangsbereiche bzw. Randbereiche des Laserstrahls, in denen die LIF-Intensitäten langsam ansteigen oder abfallen.

Die Analyse der bisherigen Vorgehensweise zeigt, dass die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Strategie zur Bestimmung eines Fluoreszenzsignalquotienten und damit der Bestimmung der mittleren Brennraumtemperatur bei individueller Wahl und Anpassung des Auswertebereichs des Fluoreszenzbildes ohne Bedenken möglich ist. Eine zusätzliche Fehlerquelle durch die verwendete Mittelung kann zumindest in diesem Fall ausgeschlossen werden. Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist der reduzierte Speicherbedarf der vorhandenen Auswerteroutinen und damit eine Beschleunigung der Auswertung um mehrerer Minuten, da diese nur einzelne Werte und nicht viele hunderte Matrizen (eine Matrix entspricht einer LIF-Aufnahme) im Arbeitsspeicher belassen muss.

5.2.3 Vergleich mit numerischen Simulationen

Unter Verwendung von Literaturdaten war es im Kapitel 5.2.1 möglich, aus dem experimentell bestimmten Fluoreszenzsignalverhältnis eine mittlere Brennraumtemperatur abzuleiten und diese mittels einer Gleichung (5.10) zu quantifizieren. In einem nächsten Schritt soll diese Temperatur nun mit Ergebnissen der numerischen Simulationen mit dem Programmpaket HOMREA verglichen werden. Um einen Vergleich aus Experiment und numerischem Modell sinnvoll zu gestalten, sind die folgenden Randbedingungen und Parameter im numerischen Modell verwendet worden:

- Die Motordrehzahl wurde auf 1000 U/min festgelegt.
- Das Kraftstoff-Luftverhältnis wurde, basierend auf experimentellen Daten von Schubert [17,50], mit $\lambda = 3$ gewählt.
- Die Kraftstoffzusammensetzung wurde identisch dem der Experimente gewählt.
- Eine Abgasrückhaltung bzw. -rücksaugung (EGR) wurde nicht berücksichtigt.
- Als Anfangsdruck wurde $p = 1$ bar gewählt.
- Die Parameter des eingesetzten 2-Taktmotors (Hub, Pleuellänge, Kompressionsverhältnis und -volumen) wurden bestimmt und übertragen.
- Die Ansauglufttemperatur wurde von 303 K bis 383 K variiert.

Alle Simulationen sind mit dem „Toluol Reference Fuel“ (TRF) Reaktionsmechanismus von Kalghatgi et al. [87] durchgeführt worden, der wiederum auf dem „Primary Reference

Fuel“ (PRF) Reaktionsmechanismus von Westbrook et al. [37] basiert. Für jede Anfangstemperatur wurde ein kompletter Motorzyklus gerechnet, aus den so erhaltenen Daten der Temperatur- und Druckverlauf extrahiert und unter Verwendung von Gleichung (5.10) in ein Fluoreszenzsignalverhältnis umgerechnet, was in Abbildung 5.18 für eine Anfangstemperatur von 383 K beispielhaft gezeigt ist. Die weiteren Randbedingungen sind der vorherigen Aufzählung entnommen, wobei auf die Verwendung des Mehrzonenmodells von Schubert [17] verzichtet wurde. Die schwarzen Punkte stellen die Werte der einzelnen Berechnungsschritte der numerischen Simulation und die schwarze Kurve eine entsprechende Trendlinie dar.

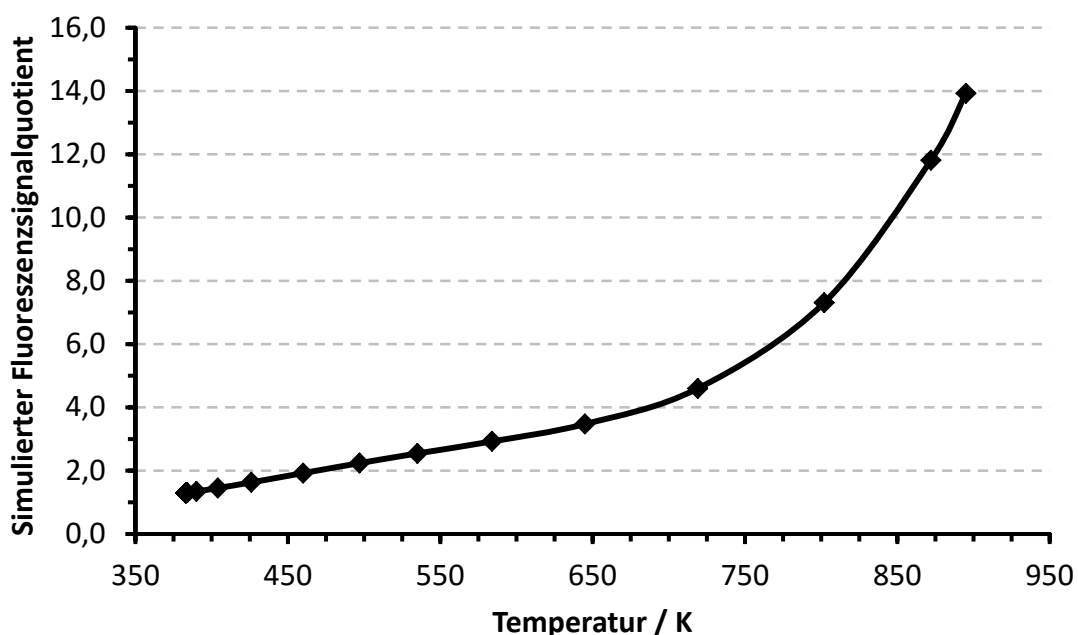


Abbildung 5.18: Mit HOMREA simulierter Fluoreszenzsignalverlauf bei einer Ansauglufttemperatur von 383 K eines Motorzykluses.

Aufgrund des zu OT symmetrischen Verlaufs und trotz Berücksichtigung von Wandwärmeverlusten liegen die Punkte der Kompression und Expansion nahezu übereinander, weshalb aus Übersichtlichkeitsgründen auf eine Darstellung beider verzichtet wurde. Der in Abbildung 5.11 dargestellte, experimentell bestimmte Fluoreszenzsignalquotient hat ergeben, dass die Verläufe für die Kurbelwinkel 10° KW vor und nach OT nahezu identisch sind und dass der Verlauf bei OT etwas höher liegt. Werden nun nur die Werte des Fluoreszenzsignalquotienten bei OT verwendet, lassen sich daraus die in Abbildung 5.19 rot dargestellten Werte der mittleren Brennraumtemperatur bestimmen. Für die numerische Simulationen ergibt sich für OT der in Schwarz gezeigte

Verlauf. Auf eine Darstellung einer isentropen Kompression ohne Wandwärmeverluste wird verzichtet, da diese noch über den gezeigten Werten der Simulation liegt und mit den experimentellen Ergebnissen nicht verglichen werden kann.

Bei der Gegenüberstellung beider Verläufe fällt auf, dass die Werte der numerischen Simulation immer etwas höher liegen als die experimentell ermittelten, wobei die Abweichung bei höheren Anfangs- (> 360 K) und damit Ansauglufttemperaturen kontinuierlich zunimmt. Dies lässt sich auf ein bei den experimentellen Daten auftretendes Abknicken des Verlaufs zurückführen. Gründe hierfür können einerseits in dem einfachen numerischen Modell liegen. In diesem werden neben dem Massenverlust durch die Kolbenringe auch keine lokal vorliegenden Temperaturfluktuationen berücksichtigt. Andererseits sind die experimentell gemessenen Werte nicht zuletzt aufgrund vorhandener Messfehler und -ungenauigkeiten nicht exakt.

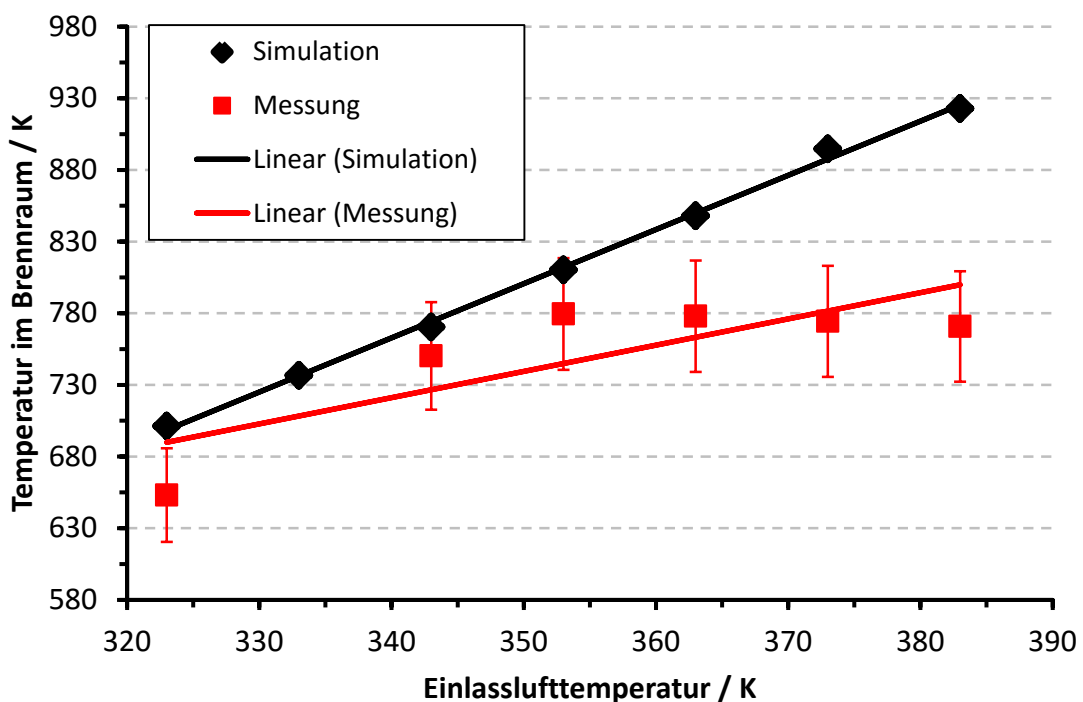


Abbildung 5.19: Vergleich der numerischen (schwarz) und experimentell (rot) ermittelten Brennraumtemperatur aufgetragen über der Einlasslufttemperatur der angesaugten Luft in Kelvin.

Zusätzlich sind jeweils Trendlinien eingezeichnet.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass mit dem modifizierten Versuchsaufbau eine Bestimmung des Fluoreszenzsignalquotienten und, unter Zuhilfenahme von Literaturdaten für den Absorptionsquerschnitt sowie die Fluoreszenzquantenausbeute, eine Bestimmung der mittleren Brennraumtemperatur grundsätzlich möglich ist. Mit dem verwendeten num-

erischen Modell lassen sich direkt die im Brennraum vorherrschenden Temperaturen berechnen, wobei die numerischen Ergebnisse trotz Verwendung des Wandwärmemodells nach Woschni zu etwas höheren Werten hin verschoben sind. Für Anfangstemperaturen kleiner gleich 360 K liegen die Abweichungen des numerischen Ansatzes zwischen ca. 3 % bis 9 %.

5.3 Untersuchung der Bildung von Aceton unter motorischen Bedingungen

Neben der eigentlichen Messtechnik (LIF, Indizierungstechnik) [86,95] sowie deren Komponenten (optische Zugänge, Laserenergie, Störsignale, ...) beeinflussen auch ablaufende Prozesse die resultierenden Messergebnisse. Besonders unbekannte oder nicht berücksichtigte Veränderungen des thermodynamischen Zustands und der Stoffzusammensetzung können Ergebnisse erheblich verfälschen. Aus diesen Gründen wird im Folgenden der Einfluss der Zugabe von Aceton näher untersucht.

5.3.1 Einfluss der Zugabe von Acton

Bereits in Abbildung 5.5 ist deutlich erkennbar, dass die detektierten Fluoreszenzintensitäten für das aus Kraft- und Fluoreszenzstoff bestehende Gemisch trotz eines geringen Kompressionsverhältnisses und geringer Ansauglufttemperaturen nicht symmetrisch zum oberen Totpunkt verlaufen, was grundsätzlich zu erwarten wäre. Mögliche Ursachen hierfür können einerseits messtechnische Fehler, der Eintrag von Öltröpfen und -dämpfen in den Brennraum und andererseits einsetzende chemische Reaktionen, der damit verbundene Kraftstoffzerfall sowie die Bildung von intermediären Spezies sein, die sich mit den eingesetzten Lasern zur Fluoreszenz anregen lassen.

Eine Anregung von Öltröpfen sowie ausgedampften Bestandteilen des eingesetzten Schmieröls und -fetts konnte bereits in Vorversuchen [7,50,88] ausgeschlossen werden. Messtechnische Fehler lassen sich nicht zuletzt aufgrund der eingesetzten Komponenten und deren minimaler bzw. maximaler Genauigkeit nicht vermeiden, können aber in diesem Fall als Ursache ebenso ausgeschlossen werden. Wie bereits in Kapitel 2.3 angesprochen, setzen schon deutlich vor der eigentlichen Selbstzündung und Verbrennung chemische Reaktionen ein, die zum Zerfall des verwendeten Kraftstoffs und zur Bildung von Radikalen und intermediären Spezies führen. Sie hängen stark vom vorliegenden thermodynamischen Zustand (Druck, Zusammensetzung und Temperatur) ab [34,37]. Als

Maß für die Selbstzündung bzw. für das Kraftstoffverhalten unter ottomotorischen Bedingungen werden häufig die Oktanzahl (ROZ) und die Zündverzugszeit τ_{ign} verwendet. Da die Oktanzahl nur bedingt zur Beschreibung des Selbstzündvorgangs geeignet ist und eher die Selbstzünd- bzw. Klopfneigung beschreibt [95], wird daher der Einfluss des Acetonanteils und damit der Kraftstoffzusammensetzung auf die Zündverzugszeit numerisch untersucht. Hierzu wurde die Kraftstoffzusammensetzung von 0 vol-% bis 40 vol-% Acetonanteil in 10 vol-% Schritten erhöht. Das hierfür notwendige Brennraumvolumen sowie der Druck wurden bei OT aus den Experimenten bestimmt und in den Simulationen als konstante Randbedingung gesetzt. Zusätzlich wurde die Temperatur von 600 K bis 1000 K variiert. Die so berechneten Zündverzugszeiten, bestimmt anhand des Konzentrationsprofils von Kohlenstoffdioxid (CO_2), werden auf die Zündverzugszeiten von reinem iso-Oktan bei sonst gleichen Bedingungen referenziert und daraus die prozentuale Abweichung bestimmt.

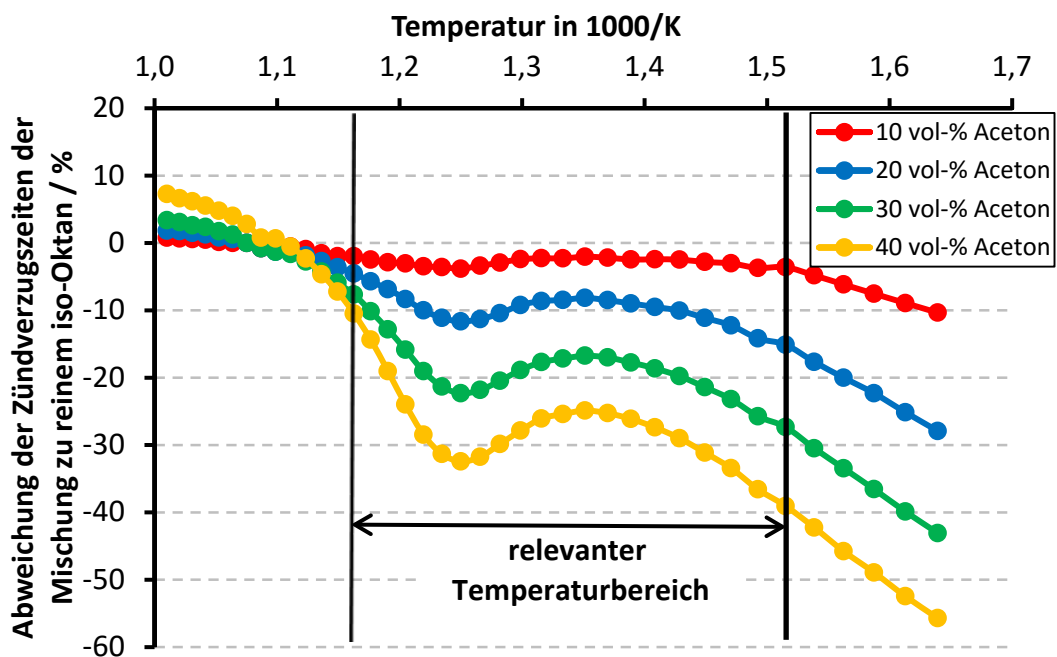


Abbildung 5.20: Prozentuale Abweichung der berechneten Zündverzugszeit über der Temperatur aufgetragen für verschiedene volumetrische Anteile von Aceton gemischt mit iso-Oktan. Der Druck beträgt 27,7 bar und entspricht dem Druck bei OT für $\lambda = 3,0$.

In Abbildung 5.20 sind die so erhaltenen prozentualen Abweichungen über der Temperatur in 1000/K für die verschiedenen Acetonanteile farblich dargestellt. Außerdem ist der in Kapitel 5.2 experimentell bestimmte und in dieser Arbeit relevante Temperaturbereich gekennzeichnet. Die Symbole stellen berechnete Zündverzugszeiten bzw. die daraus

bestimmten prozentualen Abweichungen und die Kurven eine angenäherte Funktion dar. Als erstes ist zu erkennen, dass mit zunehmender Temperatur die prozentualen Abweichungen mit zunehmendem Acetonanteil ansteigen. Dies lässt sich mit den in diesem Temperaturbereich ablaufenden chemischen Reaktionen sowie der Stabilität von Aceton erklären. Als zweites wird deutlich, dass sich die Abweichungen und damit die Zündverzugszeiten mit abnehmender Temperatur für steigende Acetonanteile stark verändern. Für das in dieser Arbeit verwendete Mischungsverhältnis mit einem 10 vol-% Anteil an Aceton ergibt sich im relevanten Temperaturbereich eine Abweichung von maximal 4 %. Diese Abweichung ist im Vergleich zu den experimentellen Daten und den dort vorhandenen Abweichungen relativ klein. Außerdem liegt die in den numerischen Simulationen notwendige Zeit für die Selbstzündung in einem Bereich von 40 ms bis 60 ms, wobei bei einer Drehzahl von 1000 U/min selbst bei großzügiger Auslegung von ± 15 °KW um OT aber nur 5 ms mit ausreichend hoher Temperatur und hohem Druck für die Selbstzündung zur Verfügung stehen. Wird in allen Simulationen nur dieser letzte, kurze Zeitraum betrachtet, ist der Unterschied vernachlässigbar klein. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Zugabe von 10 vol-% Aceton zum Kraftstoff keinen relevanten Einfluss auf die ablaufenden physikalischen und chemischen Prozesse in diesem Temperatur- und Parameterbereich hat.

5.3.2 Untersuchung der ablaufenden chemischen Reaktionen

Zur genaueren Untersuchung der ablaufenden chemischen Reaktionen sind planare LIF-Experimente mit der gleichen Kraftstoffzusammensetzung (iso-Oktan und Aceton im volumetrischen Verhältnis 9:1) für verschiedene Ansaug- und damit Einlasslufttemperaturen durchgeführt worden. Hierzu wird der bereits im vorigen Kapitel beschriebene und in Abbildung 5.7 schematisch dargestellte Versuchsaufbau eingesetzt, wobei die Anregung nur mit dem XeCl-Excimerlaser erfolgte. Die Einspritzdauer von 10,2 °KW wurde ebenso wie die 250 Motorzyklen pro Messung beibehalten. Die Motorzyklen setzten sich auch bei diesen Messungen wieder aus 150 Zyklen mit Kraftstoffeinspritzung und 100 Spülzyklen zusammen. In den Versuchen wurde die Ansaugluft- und Ölbadtemperatur von Raumtemperatur (ungefähr 25 °C) schrittweise auf 110 °C erhöht. Zur Regelung der Temperatur der angesaugten Frischluft wird das sich motornah befindende Heizelement des Typs Emicat Serie 6 [60] verwendet. Es werden wieder nur die Fluoreszenzaufnahmen und -intensitäten berücksichtigt, die im stationären Bereich liegen. Auf einen Selbstzündbetrieb wurde verzichtet, da sonst ein Nachweis der Bildung

von intermediären Stoffen und besonders Aceton erschwert oder unmöglich wird. Alle Messpunkte sind gleichzeitig mit dem DynaMight und FlameStar2F Kamerasystem aufgenommen worden. Da diese sich aber nur im Aufnahmebereich sowie der Aufnahmegeschwindigkeit unterscheiden und, wie bereits in Abbildung 5.5 gezeigt, die gleichen Ergebnisse liefern, wird auf eine Darstellung beider Ergebnisse im Folgenden verzichtet.

In Abbildung 5.21 sind die mit dem FlameStar2F Kamerasystem aufgenommenen Intensitätswerte über dem Messzeitpunkt in °KW und der Ansauglufttemperatur in °C aufgetragen. Zusätzlich sind alle Werte auf den jeweiligen Intensitätswert bei OT bezogen. Auf eine Darstellung der Abweichung wird aus Gründen der Übersichtlichkeit in dieser Abbildung verzichtet. Die Gitterpunkte stellen die gemessenen und normierten Intensitätswerte dar, die farblich skalierte Ebene eine approximierte Fläche. Ähnlich Abbildung 5.5 wird aus Abbildung 5.21 deutlich, dass die Fluoreszenzintensitäten Richtung OT zunehmen und ein Maximum zwischen 3 °KW n. OT und 5 °KW n. OT erreichen.

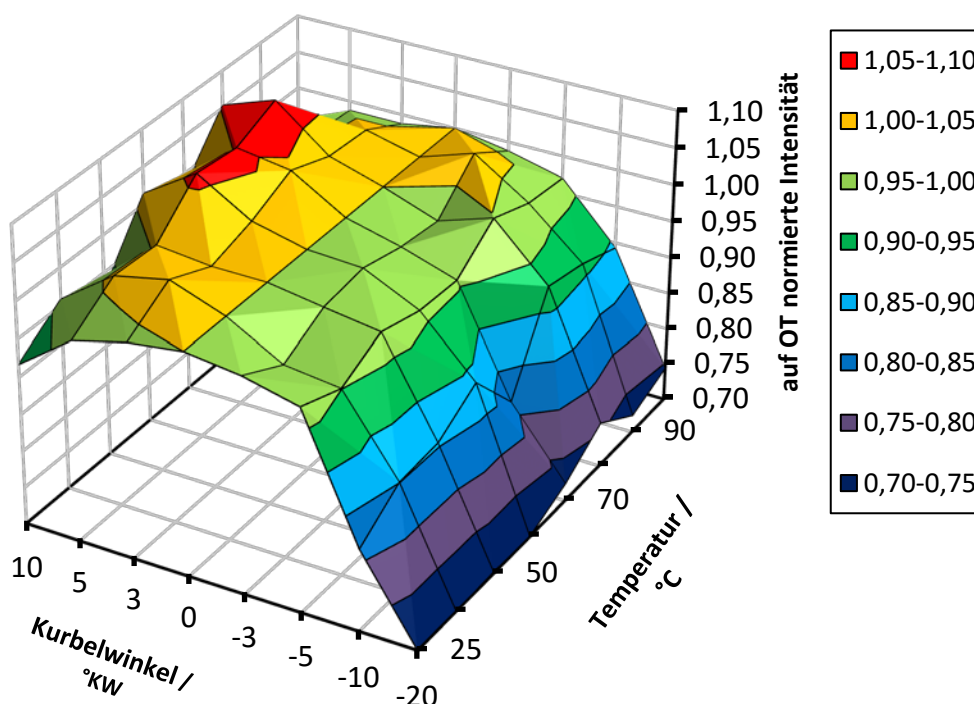


Abbildung 5.21: Auf OT normierter Fluoreszenzsignalverlauf für die Kraftstoffzusammensetzung iso-Oktan/Aceton (90 vol-%/10 vol-%) aufgetragen über dem Kurbelwinkel in °KW und der Einlasslufttemperatur in °C sowie aufgenommen mit dem FlameStar2F Kamerasystem

Anschließend fallen die Werte wieder ab. Zusätzlich ist erkennbar, dass die Intensitäten mit zunehmender Temperatur vor allem für die Messzeitpunkte nach OT ebenfalls

ansteigen und bei ca. 80 °C ein Maximum erreichen. Erst danach fallen sie wieder ab. Werden nun aus Gründen der Übersichtlichkeit die Fluoreszenzintensitätsverläufe für drei unterschiedliche Ansauglufttemperaturen über dem Messzeitpunkt aufgetragen, kann Abbildung 5.22 abgeleitet werden.

In dieser sind die Fluoreszenzverläufe für die Ansauglufttemperatur 50 °C in Schwarz, die für 80 °C in Rot und die für 90 °C in Blau dargestellt. Die Symbole stellen die gemessenen, gemittelten und auf OT bezogenen Intensitätswert und die Kurven interpolierte Linien dar. Zusätzlich sind in dieser Abbildung die maximale und minimale Abweichung jeder Messung eingezeichnet. Auch in dieser Abbildung und Ansicht wird deutlich, dass die Intensitätswerte in Richtung OT kontinuierlich zunehmen und ein Maximum zwischen 3 °KW n. OT und 5 °KW n. OT erreichen, was besonders bei einer Ansauglufttemperatur von 80 °C zu erkennen ist.

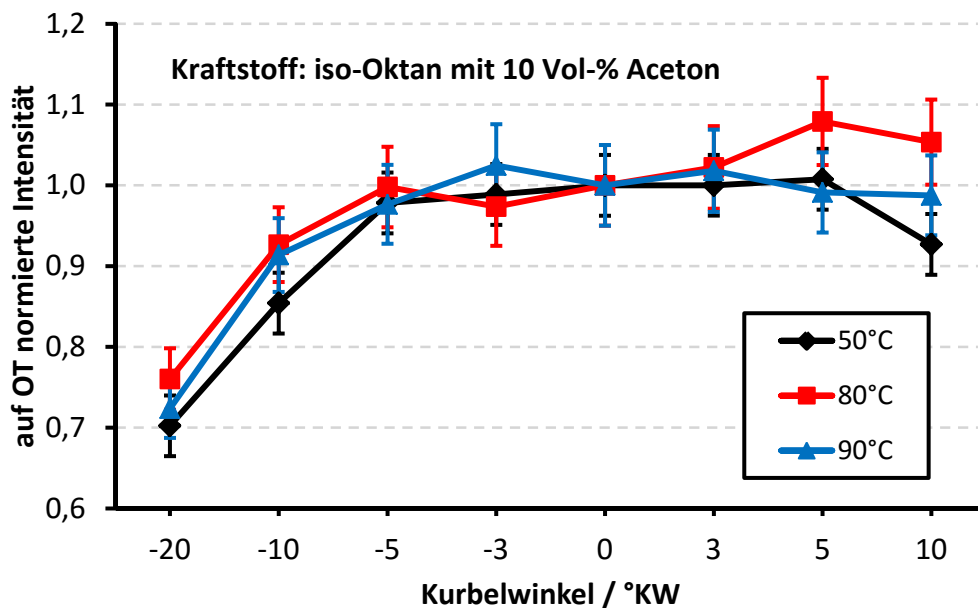


Abbildung 5.22: Auf OT normiertes Fluoreszenzsignal aufgetragen über dem Kurbelwinkel für die Einlasslufttemperaturen 50 °C, 80 °C sowie 90 °C und aufgenommen mit dem FlameStar2F Kamerasystem für den Kraftstoff iso-Oktan gemischt mit Aceton. Zusätzlich sind die maximalen und minimalen Abweichungen als Fehlerbalken dargestellt.

Außerdem fällt auf, dass die Verläufe für frühe Messzeitpunkte (vor OT) nahezu identisch übereinander liegen und sich erst nach dem OT unterscheiden. In Abbildung 5.23 sind analog hierzu die Fluoreszenzintensitätsverläufe dreier Messzeitpunkte über der Ansauglufttemperatur aufgetragen. Die Symbole repräsentieren wieder die gemessenen, gemittelten sowie auf OT normierten Intensitätswerte. Die Kurven stellen angenäherte

Linien dar und außerdem ist wieder die maximale und minimale Abweichung angegeben. In dieser Abbildung ist erkennbar, dass mit steigendem Messzeitpunkt und damit Kurbelwinkel die Intensität ansteigt und ein Maximum bei ca. 5 °KW n. OT erreicht wird. Im Gegensatz zur vorherigen Abbildung kann in dieser aber nur ein geringer Anstieg der Intensität mit zunehmender Ansauglufttemperatur bis ca. 80 °C ausgemacht werden.

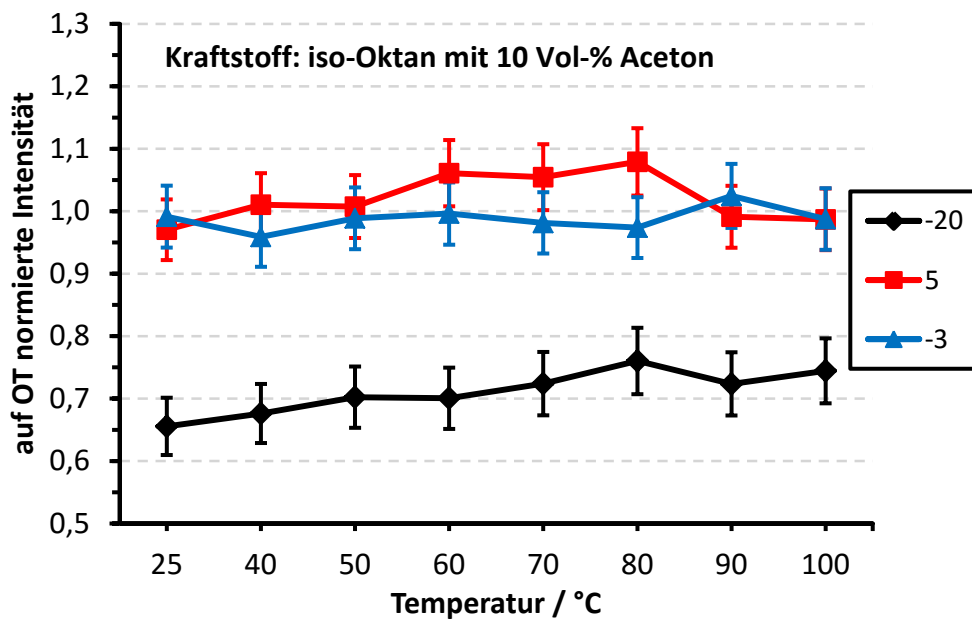


Abbildung 5.23: Auf OT normiertes Fluoreszenzsignal aufgetragen über der Einlasslufttemperatur für die Kurbelwinkel 20 °KW v. OT, 3 °KW v. OT sowie 5 °KW n. OT und aufgenommen mit dem FlameStar2F Kamerasystem für den Kraftstoff iso-Oktan gemischt mit Aceton. Zusätzlich sind die maximalen und minimalen Abweichungen als Fehlerbalken dargestellt.

Da als mögliche Erklärung dieser experimentellen Ergebnisse die Kraftstoffzusammensetzung, möglicher Öl- und Schmierfetteintrag in den Brennraum ebenso wie die eingesetzte Messtechnik ausgeschlossen werden kann, müssen chemische Reaktionen einsetzen, der Kraftstoff teilweise zerfallen und intermediären Spezies gebildet worden sein. Die so gebildeten Spezies lassen sich wiederum mit dem verwendeten XeCl-Excimerlaser zur Fluoreszenz anregen. Der Zerfall höherer Kohlenwasserstoffen, der einer jeden Selbstzündung vorausgeht, setzt sich aus einer Vielzahl chemischer Reaktionen zusammen, in deren Verlauf neben hoch reaktiven Spezies (z.B. OH•, H•, ...) auch verschiedene Aldehyde und Ketone entstehen können [34,37]. In diesem Zusammenhang lassen sich grundsätzlich zwei Möglichkeiten unterscheiden: Zum einen können die ablaufenden chemischen Reaktionen neben dem Kraftstoff auch den Fluoreszenzstoff abbauen, was ab einem bestimmten Zeitpunkt zu einer Abnahme der LIF-Intensität trotz

steigender Dichte führt. Zum anderen kann es im Rahmen des Kraftstoffzerfalls zur Bildung von Aldehyden sowie Ketonen und damit von Aceton kommen [57]. Diese ließen sich bei Anregung mit dem Excimerlaser teilweise ebenfalls zur Fluoreszenz anregen, eine Unterscheidung und Separation wäre messtechnisch aber aufgrund des nahezu und teilweise identischen Emissionsspektrums nicht möglich. Beide soeben skizzierten Möglichkeiten stellen immer die Summe aus Bildungs- und Abbaureaktionen dar, wobei je nach dem eine der beiden überwiegt. Da es messtechnisch unter motorischen Bedingungen sehr schwer bis nahezu unmöglich ist, herauszufinden, welche der beiden Möglichkeiten in diesem Fall vorliegt, sind einfache numerische Simulationen mit dem Programmpaket HOMREA für verschiedene Ansauglufttemperaturen durchgeführt worden. Simuliert wurde jeweils ein vollständiger Motorzyklus eines homogenen Kraftstoff-Luftgemischs mit den experimentellen Motorparametern und unter Berücksichtigung von Wandwärmeverlusten. Auf die Berücksichtigung möglicher Masseverluste durch den Kolbensteg und von vorhandenem Restgas aus dem vorherigen Motorzyklus wurde aus Gründen der Einfachheit verzichtet. In Abbildung 5.24 und Abbildung 5.25 sind die Konzentrationsverläufe in mol/m^3 und die aus den Konzentrationsverläufen berechneten Molenbrüche von Aceton jeweils über dem Kurbelwinkel für ein Luft-Kraftstoffverhältnis $\lambda = 3,0$ und verschiedenen Ansauglufttemperaturen gezeigt.

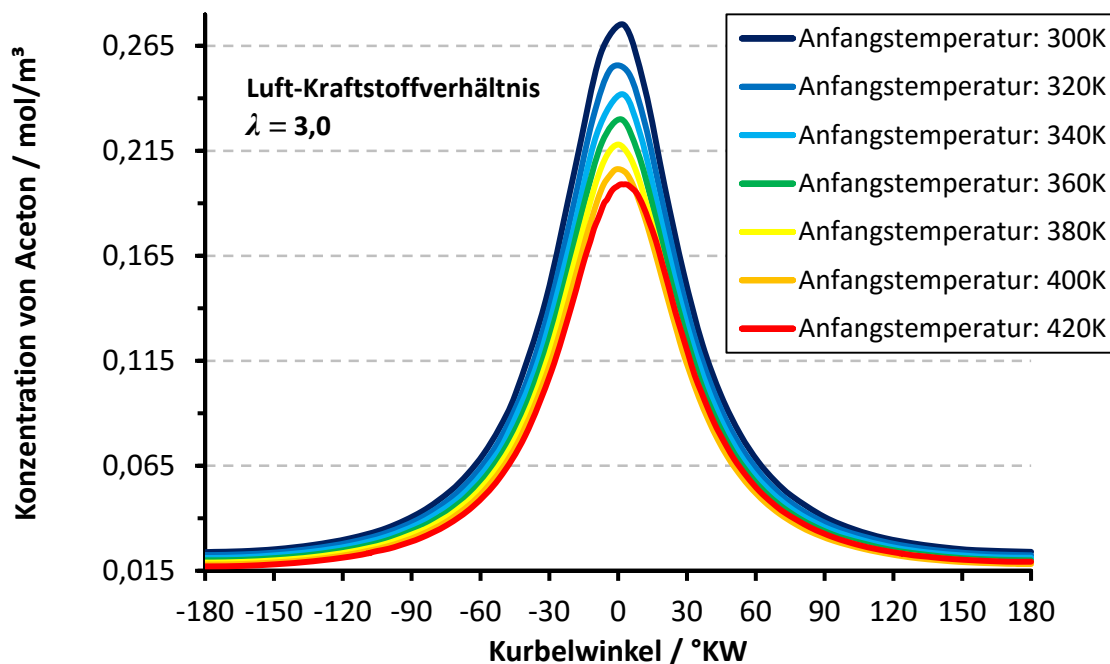


Abbildung 5.24: Mit HOMREA berechnete Acetonkonzentration über dem Kurbelwinkel aufgetragen für verschiedene Anfangstemperaturen und $\lambda = 3,0$. Als Kraftstoff wurde eine Mischung aus iso-Oktan und Aceton (90 vol-%/10 vol-%) verwendet.

Die in Abbildung 5.24 gezeigten Konzentrationsverläufe von Aceton für die verschiedenen Ansaugluft- bzw. Anfangstemperaturen bei dem gewählten Luft-Kraftstoffverhältnis hängen stark vom zeitabhängigen Brennraumvolumen ab. Mit abnehmenden Volumen und damit steigender Dichte kommt es zu einer kontinuierlichen Zunahme der Konzentration bis zu einem Maximum bei OT, die anschließend wieder abfallen. Aus den dargestellten Verläufen lässt sich erkennen, dass mit zunehmender Anfangstemperatur die Konzentration von Aceton und speziell das Maximum bei OT kontinuierlich abnimmt, was sich mit Hilfe der idealen Gasgleichung ($p = c \cdot R \cdot T$) [34] sehr einfach erklären lässt. Mit steigender Temperatur muss bei konstantem Druck die Gesamtkonzentration und damit auch die Menge an Aceton abnehmen. Andererseits kann gegen Ende des Motorzyklus für hohe Ansauglufttemperaturen eine Zunahme der Konzentration und eine Verschiebung des Konzentrationsmaximums zu späteren Zeitpunkten erkannt werden. Deutlicher wird dies in Abbildung 5.25, in welcher der Molenbruch von Aceton für die verschiedenen Ansauglufttemperaturen ebenfalls für das gewählte Luft-Kraftstoffverhältnis dargestellt ist.

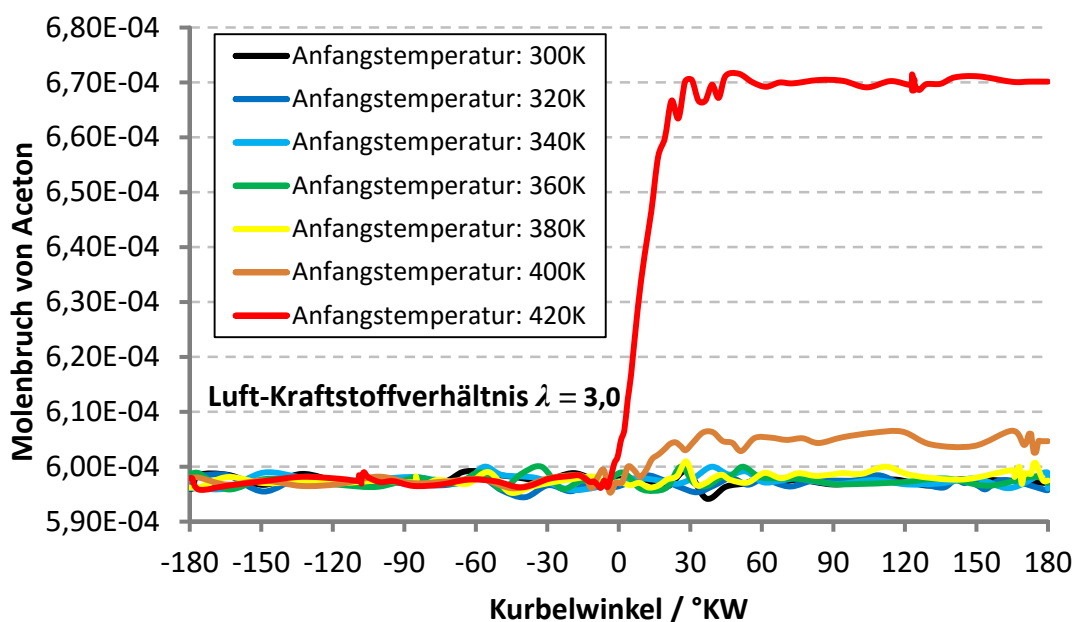


Abbildung 5.25: Mit HOMREA berechneter Molenbruch von Aceton für verschiedene Ansauglufttemperaturen und $\lambda = 3,0$ über dem Kurbelwinkel aufgetragen. Als Kraftstoff wurde eine Mischung aus iso-Oktan und Aceton (90 vol-%/10 vol-%) verwendet.

Die Verläufe des Molenbruchs unterscheiden sich deutlich von den vorher gezeigten Konzentrationsverläufen. Der Molenbruch aller Simulationen ist anfänglich annähernd gleich und ändert sich, abhängig von der Anfangstemperatur, erst kurz vor bzw. nach OT. Dann kommt es zu einem Anstieg bis zu einem maximalen Wert, der danach konstant

bleibt. Es ist außerdem zu erkennen, dass sich der Zeitpunkt, bei dem die Bildung von Aceton beginnt, mit zunehmender Anfangstemperatur kontinuierlich zu früheren Zeitpunkten verschiebt. Der große Vorteil des Molenbruchs gegenüber der Konzentration liegt in der Unabhängigkeit vom zeitlich veränderlichen Volumen. Im Vergleich zu den Experimenten steigt die Menge an Aceton und damit auch die Menge an intermediären Spezies mit steigender Temperatur kontinuierlich weiter an. Dies lässt sich auf numerischer Seite u.a. an den nicht berücksichtigten Phänomenen wie Masseverlust sowie Abgasrückhaltung zurückführen. Auf experimenteller Seite liegt ein Grund darin, dass mit steigender Temperatur auch die Quenchrage steigt und das vorhandene Fluoreszenzsignal immer stärker abschwächt. Vermeiden bzw. mathematisch berücksichtigen lässt sich dieser Effekt in diese Arbeit aber nicht.

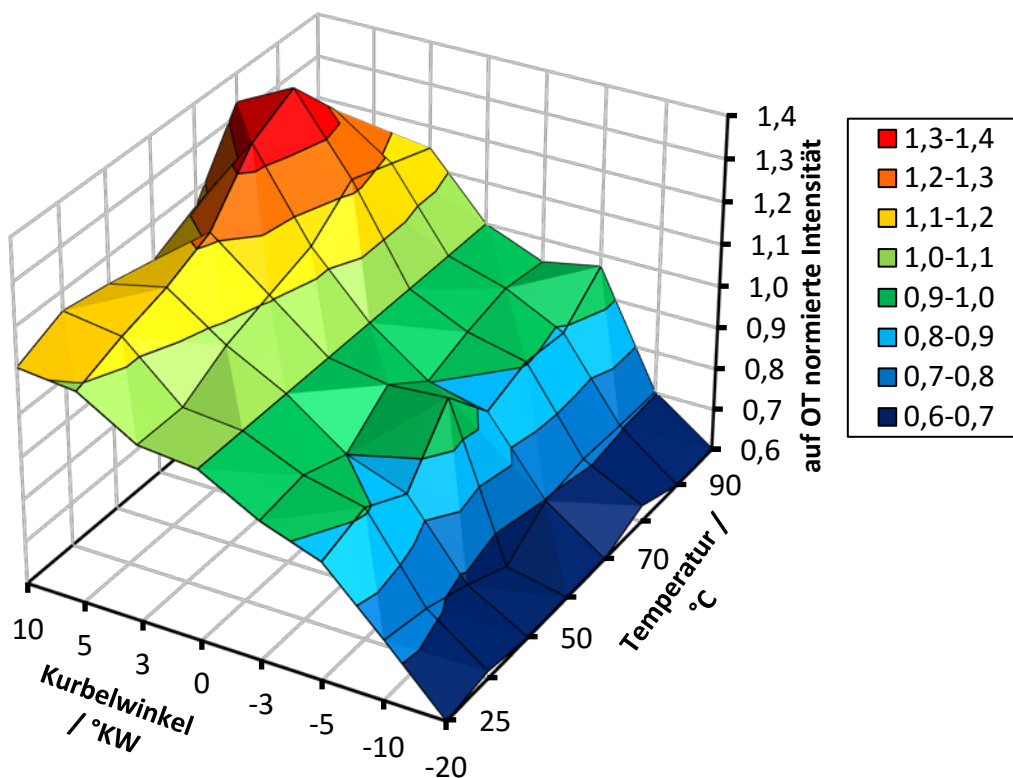


Abbildung 5.26: Auf OT normierter Fluoreszenzsignalverlauf für die Kraftstoffzusammensetzung iso-Oktan aufgetragen über dem Kurbelwinkel in °KW und der Einlasslufttemperatur in °C.

Aufgenommen mit dem FlameStar2F Kamerasystem. Das Luft-Kraftstoffverhältnis beträgt $\lambda = 3,0$.

Zur besseren Betrachtung und Untersuchung der ablaufenden chemischen Reaktionen sowie der Bildung intermediärer Spezies und besonders von Aceton sind zusätzlich LIF-Experimente mit reinem iso-Oktan durchgeführt worden. Alle bisherigen experimentellen und messtechnischen Einstellungen wurden hierzu beibehalten. Die so mit dem Flame-

Star2F Kamerasystem aufgenommenen, gemittelten und auf OT normierten Fluoreszenzintensitäten sind in Abbildung 5.26 über der Temperatur in °C und dem Messzeitpunkt in °KW dargestellt. Die Gitterpunkte stellen wieder die gemessenen Fluoreszenzintensitätswerte und die farblich skalierte Fläche eine Annäherung dar. Auf eine Darstellung der Abweichung wurde aus Übersichtsgründen verzichtet.

Ähnlich wie bereits in Abbildung 5.21 kann eine deutliche Intensitätszunahme mit steigender Temperatur vor allem für die Kurbelwinkel nach OT bis zu einem Maximum bei ca. 80 °C festgestellt werden. Des Weiteren steigen die Intensitätswerte mit zunehmendem Kurbelwinkel nahezu kontinuierlich bis zu einem maximalen Wert bei ca. 5 ° KW an. Anschließend fallen diese dann wieder ab. Im Vergleich zu den LIF-Ergebnissen der Kraftstoff-Tracer-Mischung lässt sich aus Abbildung 5.26 ein deutlich größerer Anstieg der detektierten und auf OT normierten Fluoreszenzintensitätswerte erkennen (von 0,5 bis 1,5 im Vergleich zu 0,6 bis 1,2 der Kraftstoff-Tracer-Mischung), was sich auf die fehlende Überlagerung des Signals von gebildetem und dem bereits im Kraftstoff enthaltenen Fluoreszenzstoff bzw. Aceton zurückführen lässt.

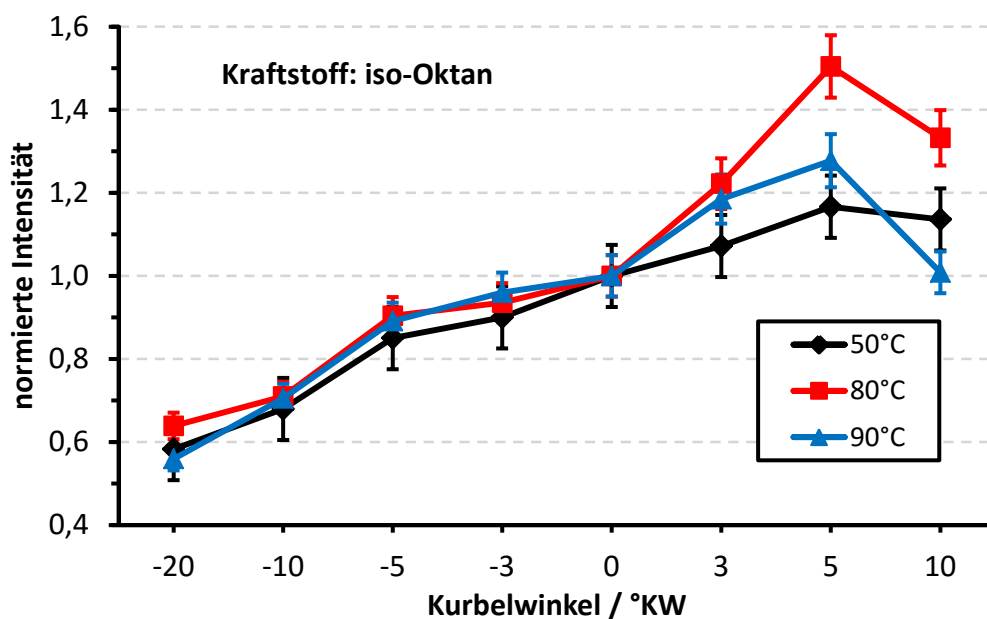


Abbildung 5.27: Auf OT normiertes Fluoreszenzsignal für den Kraftstoff iso-Oktan aufgetragen über dem Kurbelwinkel für die Einlasslufttemperaturen 50 °C, 80 °C sowie 90 °C .Aufgenommen mit dem FlameStar2F Kamerasystem. Zusätzlich sind die maximalen und minimalen Abweichungen als Fehlerbalken dargestellt.

Werden nun wieder nur die Intensitätswerte von drei verschiedenen Ansauglufttemperaturen über dem Messzeitpunkt betrachtet, ergibt sich Abbildung 5.27. In dieser sind

zusätzlich die maximale und minimale Abweichung, bestimmt aus der Abweichung der Intensitätswerte der einzelnen Messpunkte, entsprechend farblich gekennzeichnet. Die Symbole stellen die gemessenen Intensitätswerte und die Kurven Trendlinien dar. Es ist zu erkennen, dass die Verläufe vor dem oberen Totpunkt einen nahezu identischen Verlauf aufweisen und erst nach diesem auseinander laufen. Ein Maximum der Intensität lässt sich bei allen drei Verläufen bei 5 °KW feststellen. Anschließend fallen die Intensitätswerte wieder ab.

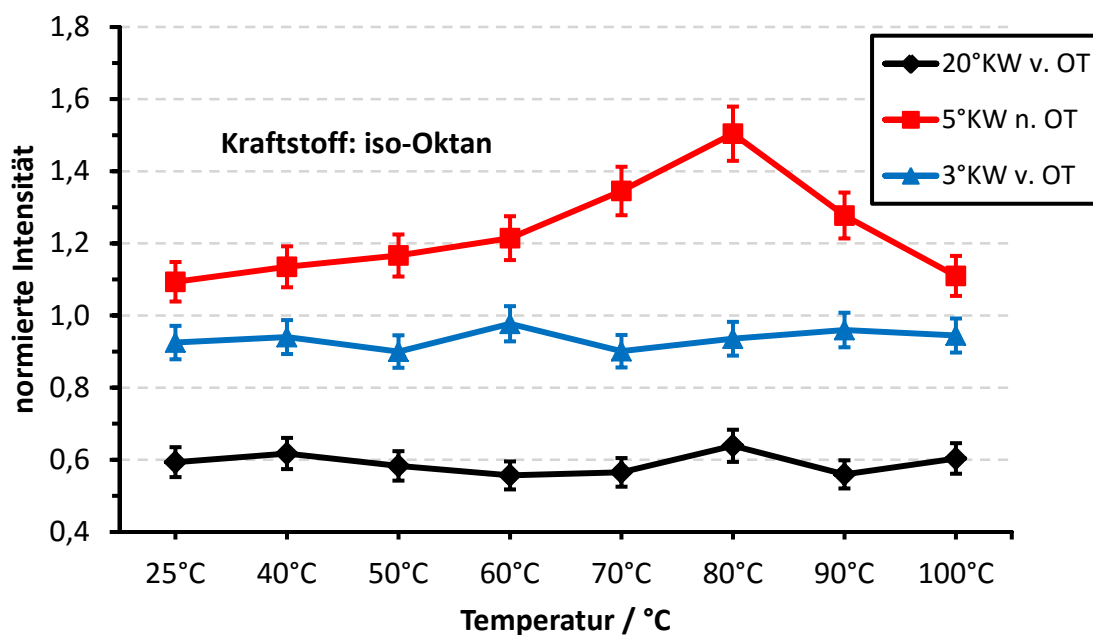


Abbildung 5.28: Auf OT normiertes Fluoreszenzsignal für den Kraftstoff iso-Oktan aufgetragen über der Einlasslufttemperatur für die Kurbelwinkel 20 °KW v. OT, 3 °KW v. OT sowie 5 °KW n. OT. Aufgenommen mit dem FlameStar2F Kamerasystem. Zusätzlich sind die maximalen und minimalen Abweichungen als Fehlerbalken dargestellt.

Die in Abbildung 5.26 und Abbildung 5.27 beobachtete Tendenz, dass die Fluoreszenzintensitätswerte mit steigender Temperatur erst für späte Messzeitpunkte stark ansteigen, lässt sich in Abbildung 5.28 noch deutlicher zeigen. In dieser sind die gemittelten Intensitätswerte für drei verschiedene Messzeitpunkte (20 °KW v. OT, 3 °KW v. OT und 5 °KW n. OT) über der Ansauglufttemperatur aufgetragen. Die Symbole repräsentieren die gemessenen Intensitätswerte, die Kurven stellen angenäherte Linien dar. Des Weiteren sind wieder die Abweichungen als entsprechend farblich markierte Fehlerbalken eingezeichnet. Während sich die Intensitätswerte für die beiden frühen Messzeitpunkte nahezu konstant für die unterschiedlichen Ansauglufttemperaturen verhalten, kommt es zu einem deutlichen Anstieg der Intensität bei 5 °KW n. OT bis zu einem Maximum bei 80 °C.

Generell wäre bei der laserspektroskopischen Untersuchung von reinem iso-Oktan zu erwarten gewesen, dass mit dem eingesetzten XeCl Excimerlaser keine LIF-Intensitäten detektiert werden können, da iso-Oktan mit 308 nm (ebenso wie mit 248 nm) nicht zur Fluoreszenz angeregt werden kann. Um daher eine Abschätzung über die Größenordnung der detektierten Fluoreszenz treffen zu können, sind die Fluoreszenzintensitätswerte der beiden Kraftstoffzusammensetzungen für die verschiedenen Ansauglufttemperaturen und Messzeitpunkte ins Verhältnis gesetzt worden. Dieses Verhältnis ist in Abbildung 5.29 über der Ansauglufttemperatur in °C und dem Messzeitpunkt in °KW dargestellt. Die Knotenpunkte stellen die Verhältnisse und die farblich kolorierte Fläche eine Approximation dar.

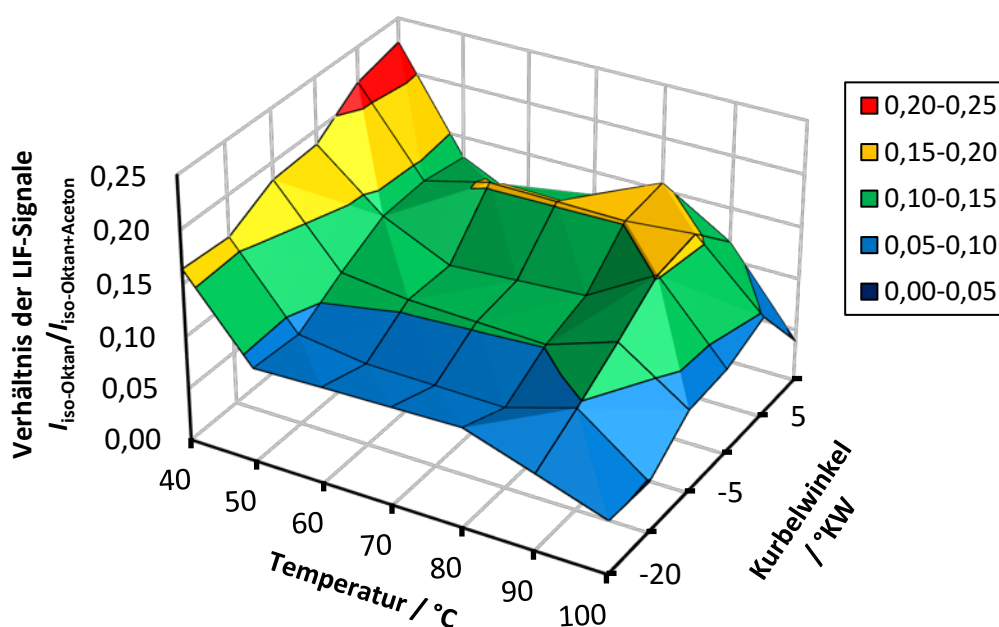


Abbildung 5.29: Verhältnis der LIF-Signale $I_{\text{iso-Oktan}} / I_{\text{iso-Oktan+Aceton}}$ der Kraftstoffzusammensetzungen reines iso-Oktan und iso-Oktan gemischt mit Aceton aufgetragen über der Anfangstemperatur in °C und dem Kurbelwinkel in °KW.

Es wird deutlich, dass die Verhältnisse der Fluoreszenzsignale für den Parameterraum in einem Bereich von 0,05 bis 0,25 liegen. Außerdem nimmt das LIF-Signalverhältnis bei einer Verschiebung zu späteren Kurbelwinkeln bzw. Messzeitpunkten nahezu kontinuierlich zu, wobei es zwischen 5 °KW n. OT und 10 °KW n. OT wieder abfällt. Interessant ist, dass die größten Signalverhältnisse nicht bei hohen, sondern bei niedrigen Ansauglufttemperaturen zu finden sind. Bei allen bisherigen experimentellen Ergebnissen wurde meist eine Zunahme mit steigender Ansauglufttemperatur bis zu einem Maximum

bei 80 °C beobachtet. Nach Gleichung (5.3) hängt das Fluoreszenzsignal neben der Teilchenzahl, dem Absorptionsquerschnitt, der Fluoreszenzquantenausbeute zusätzlich noch von der eingesetzten Messtechnik ab. Werden nun die gemessenen Fluoreszenzsignale der beiden Kraftstoffzusammensetzungen ins Verhältnis gesetzt, ergibt sich Gleichung

$$\frac{S_{\text{iso-Oktan}}}{S_{\text{iso-Oktan/Aceton}}} = \frac{S_1}{S_2} = \frac{n_1 \cdot k_1 \cdot \sigma_1 \cdot \phi_1}{n_2 \cdot k_2 \cdot \sigma_2 \cdot \phi_2} \quad (5.11),$$

wobei in k_i alle Einflussgrößen der eingesetzten Messtechnik zusammengefasst sind. Da beide Kraftstoffzusammensetzungen mit demselben Versuchsaufbau sowie unter gleichen Bedingungen durchgeführt wurden, kann davon ausgegangen werden, dass k_1 und k_2 identisch sind. Damit Gleichung (5.11) weiter vereinfacht werden kann, müssen die Fluoreszenzquantenausbeute ebenso wie der Absorptionsquerschnitt für beide Kraftstoffzusammensetzungen einen nahezu identischen Wert liefern.

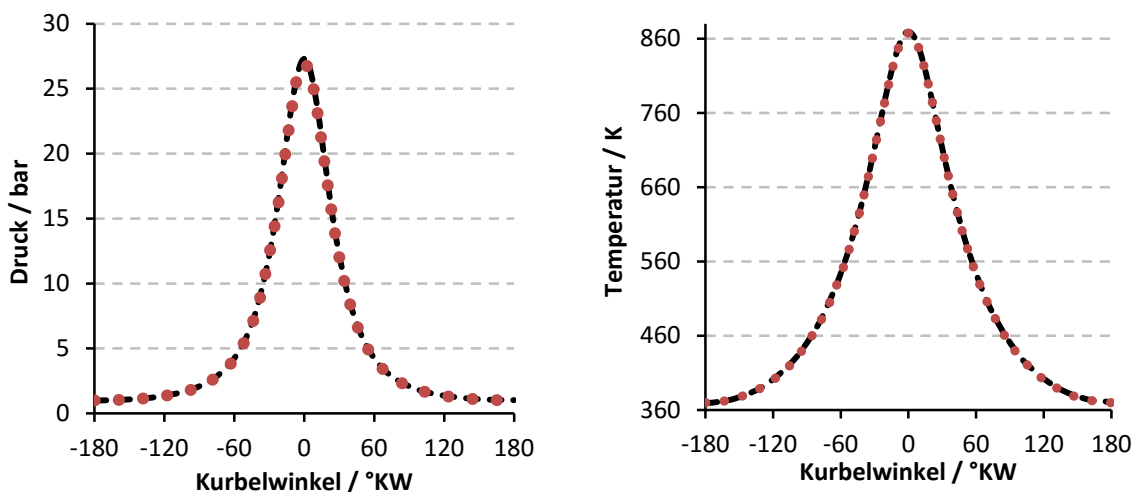


Abbildung 5.30: Vergleich des Druck- und Temperaturverlaufs der Kraftstoffzusammensetzung reines iso-Oktan (schwarz gestrichelt Kurve) und iso-Oktan gemischt mit 10 vol-% Aceton (rot gepunktet Kurve) für einen Motorzyklus, eine Anfangstemperatur von 370 K und $\lambda = 3,0$.

Dies ist nur dann der Fall, wenn davon ausgegangen wird, dass das Fluoreszenzsignal in beiden Fällen ausschließlich von Aceton (siehe Kapitel 5.3.3) kommen kann sowie der Druck und die Temperatur nahezu identisch sind. Aus diesem Grund wurde der mit HOMREA numerisch berechnete Temperatur- und Druckverlauf für beide Kraftstoffzusammensetzungen, verschiedene Anfangstemperaturen und verschiedene Kraftstoff-Luftverhältnisse miteinander verglichen.

In Abbildung 5.30 sind hierzu beispielsweise die Verläufe für eine Anfangstemperatur von 370 K und $\lambda = 3,0$ nebeneinander dargestellt. Die in Schwarz für den Kraftstoff iso-Oktan und die in Rot für das iso-Oktan-Aceton-Gemisch gezeigten Kurven liegen nahezu identisch übereinander, so dass davon ausgegangen werden kann, dass der Absorptionsquerschnitt und die Fluoreszenzquantenausbeute gleich sind und sich Gleichung (5.11) zu

$$\frac{S_{\text{iso-Oktan}}}{S_{\text{iso-Oktan/Aceton}}} = \frac{S_1}{S_2} = \frac{n_1}{n_2} \quad (5.12)$$

vereinfachen lässt. Aus Gleichung (5.12) ergibt sich, dass aus dem LIF-Signal bzw. dem LIF-Signalquotienten auf die Teilchenzahl und daraus schlussendlich auf die Menge an Aceton rückgeschlossen werden kann. Die bei reinem iso-Oktan detektierte Fluoreszenz würde demnach einer Zugabe von 1 vol-% bis 3 vol-% Aceton zum Kraftstoff entsprechen.

Zur genauen Analyse, welche Stoffe bzw. Stoffgruppen für die detektierte Fluoreszenz verantwortlich sind und welche in diesem Fall ausgeschlossen werden können, sind zusätzlich zu den bisher gezeigten LIF-Experimenten emissionsspektroskopische und gaschromatografische Untersuchungen durchgeführt worden, die im Folgenden näher beschrieben werden.

5.3.3 Identifizierung der für die Fluoreszenz verantwortlichen Spezies

Um experimentell eine emissionsspektroskopische Analyse des detektierten Fluoreszenzlicht durchführen zu können, musste der bisher verwendete Versuchsaufbau und speziell das Aufnahmeverfahren modifiziert werden. Hierzu wurde direkt über dem Motor ein Gitterspektroskop der Firma McPherson, Modell 2035 [90], so installiert, dass sich der Einlassspalt motornah und zentral über dem Motor befindet. Das eingesetzte Gitterspektroskop erlaubt die Darstellung eines Spektralbereichs von $\lambda = 185$ nm bis $\lambda = 78$ μm . Das einfallende Fluoreszenzlicht wird mit Hilfe eines Planspiegels auf einen Hohlspiegel umgelenkt, der dieses dann auf ein optisches Gitter leitet. Das Gitter wiederum beugt das Licht und zerlegt es spektral in die einzelnen Wellenlängen. Über einen zweiten Hohlspiegel kann das resultierende Licht mit dem gewählten Aufnahme- bzw. Kamerasystem detektiert werden. Aus Platzgründen und aufgrund der größeren räumlichen Auflösung kam bei diesen Experimenten nur das DynaMight Kamerasystem zum Einsatz. Auf die Verwendung von Filtern wurde verzichtet. Um dennoch einen Einfluss von Fremd- und Störlicht auszuschließen, sind zwischen Motor und Spektroskop ebenso wie zwischen Spektroskop und Kamera Abschirmvorrichtungen eingebaut worden

[89,90]. Zur Kalibrierung des Aufnahmesystems wurde eine Niederdruckquecksilberdampfampe verwendet. Die Wellenlängenzuordnung erfolgte durch ein Referenzspektrum aus der Literatur [91]. Außerdem wurde das Gitterspektroskop mit einem manuellen Wellenlängenscan auf das Spektrum erster Ordnung und das somit intensitätsstärkste eingestellt.

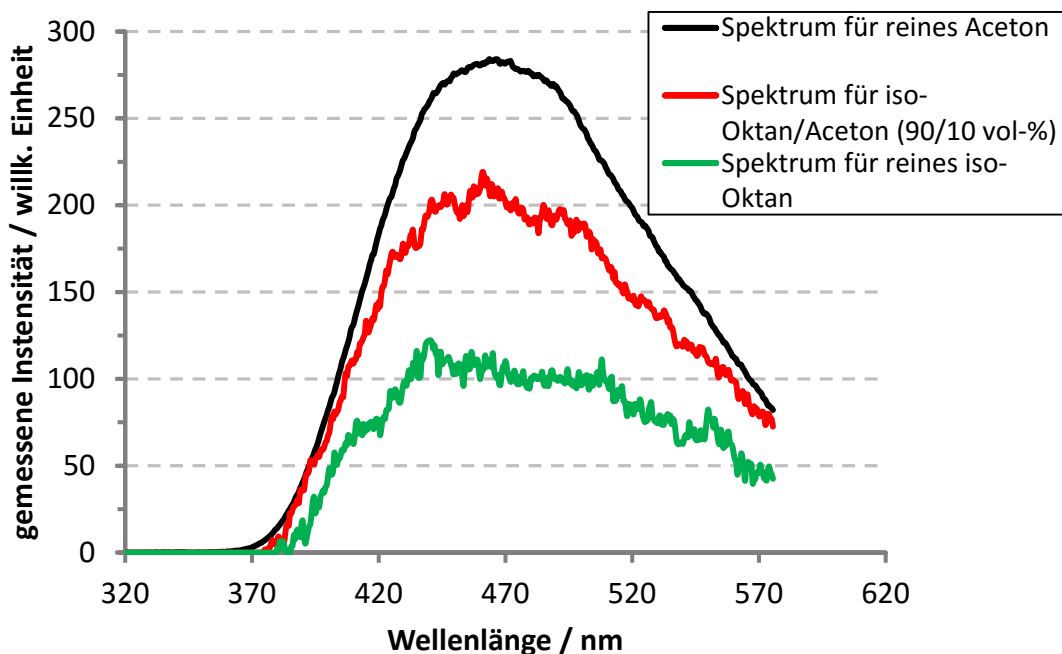


Abbildung 5.31: Aufgenommene Intensitäten aufgetragen über der Wellenlänge für reines Aceton bei stehendem Motor (schwarz), iso-Oktan gemischt mit Aceton (rot) und reines iso-Oktan (grün) jeweils im Betrieb. Zur besseren Visualisierung sind die Intensitäten für die iso-Oktan/Aceton-Mischung mit den Faktor 10 und die für reines iso-Oktan mit 20 skaliert worden.

Wie bei den bisher durchgeführten LIF-Untersuchungen besteht eine emissionspektroskopische Messung aus 250 Motorzyklen, bei denen während der ersten 150 Zyklen Kraftstoff mit einer Einspritzdauer von 10,2 μ s ins Kurbelgehäuse eingespritzt wird. Alle Versuche sind mit einer konstanten Ölbadtemperatur von 110 $^{\circ}$ C und ohne zusätzliche Ansaugluftvorwärmung durchgeführt worden. Dieses Vorgehen soll einerseits verhindern, dass mögliche chemische Reaktionen zu früh einsetzen. Andererseits muss die Temperatur jedoch hoch genug sein, so dass chemische Reaktionen in der vorhandenen Zeit einsetzen, ablaufen und deren Resultate detektiert werden können. Die spektroskopischen Aufnahmen wurden mit einer Kameraverstärkung von 8 und einer Belichtungszeit von 500,7 μ s aufgenommen. Als Kraftstoff kommen reines iso-Oktan sowie die iso-Oktan-Aceton Mischung im Verhältnis 9:1 zum Einsatz. Als Referenz dient ein bei stehendem Motor aufgenommenes Emissionsspektrum von im Brennraum verdampftem, reinem Aceton.

Die so aufgenommenen Spektren sind in Abbildung 5.31 für die drei Kraftstoffzusammensetzungen über der zugeordneten Wellenlänge aufgetragen. Das Spektrum von reinem Aceton ist in Schwarz, das des Gemischs in Rot und das von reinem iso-Oktan in Grün dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Spektren des iso-Oktan-Aceton Gemischs mit dem Faktor 10 und das iso-Oktan mit dem Faktor 20 skaliert. Des Weiteren repräsentieren alle Spektren Mittelwerte aus jeweils 300 aufgenommenen Einzelspektren. Alle in Abbildung 5.31 dargestellten Spektren weisen einen nahezu identischen Verlauf auf, wobei sie sich nur in der Höhe der gemessenen Intensität unterscheiden. Dies weist darauf hin, dass intermediäre Spezies mit ähnlichem bis nahezu identischen spektroskopischen Eigenschaften und damit vielleicht auch Aceton gebildet werden. Eine definitive Zuordnung der gemessenen Spektren zu einem oder ein paar wenigen Stoffen ist aus den gemessenen Daten nicht eindeutig möglich. Daher sind parallel zu den emissionspektroskopischen auch gaschromatografische Untersuchungen des teilreagierten, aber noch unverbrannten Kraftstoff-Luftgemischs durchgeführt worden, die im Folgenden näher beschrieben werden.

Um möglichst genaue Aussagen über die Menge der sich bildenden Stoffe sowie von Aceton zu erhalten, wäre analog zu den emissionsspektroskopischen Messungen eine Analyse der Zusammensetzung und damit eine Probenentnahme direkt aus dem Brennraum im Bereich des oberen Totpunkts wünschenswert. Dies lässt sich aber aufgrund der hohen Drücke sowie Temperaturen und außerdem aufgrund der nicht motornahen Untersuchung der Gasprobe nicht realisieren. Der in Abbildung 5.25 gezeigte berechnete Molenbruch von Aceton macht deutlich, dass der Molenbruch nach Erreichen eines maximalen Werts auch während der Expansion nahezu konstant bleibt. Aus diesen Gründen und um weiterlaufende chemische Reaktionen zu verhindern, wurde im Abgastrakt eine Probenentnahmestelle geschaffen. An diese kann ein Gasprobenrohr (eine sogenannte Gasmaus) angeschlossen werden, in die mittels manueller Steuerung der an diesem Rohr vorhandenen Ventile ein Teil des Abgases geleitet werden kann. In Abbildung 5.32 ist der Zylinder mit seinem Einlass- und Auslasskanälen schematisch dargestellt, wobei die Probeentnahmestelle mit einem roten Kreis gekennzeichnet ist.

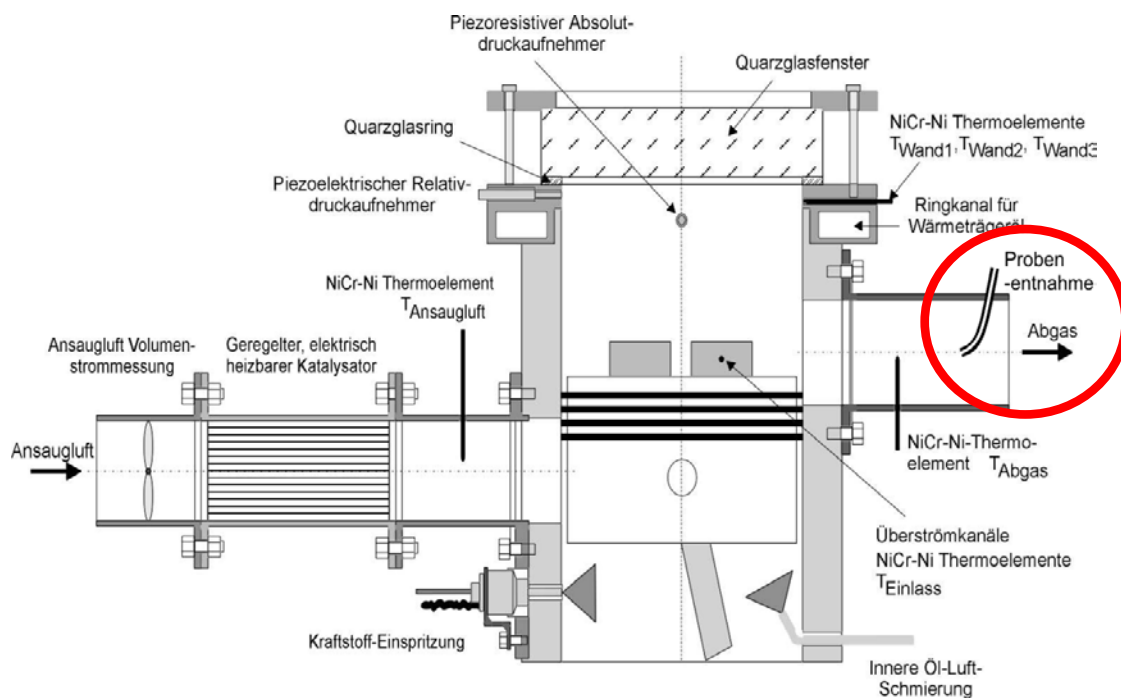


Abbildung 5.32: Schema des 2-Takt Forschungsmotors mit rot markierter Probenentnahme. Das Schema basiert auf der Abbildung 4.4 in [7]

Die experimentellen Einstellungen der am Anfang des Kapitels beschriebenen LIF-Untersuchungen wurden auch bei diesen Messungen beibehalten. Als Kraftstoff ist iso-Oktan verwendet worden. Die Ölbadtemperatur wurde mit 110 °C konstant gehalten. Als Ansauglufttemperaturen wurde 30 °C und 100 °C gewählt, was in Kombination mit der konstanten Ölbadtemperatur und der langen Verweildauer der angesaugten Luft zu einer mittleren Temperatur der Luft im Kurbelgehäuse von ca. 75 °C bzw. 102 °C führt. Für jede Temperatur sind zwei Proben genommen worden, um mögliche Messfehler und Ungenauigkeiten auszuschließen. Die Probenanalyse erfolgt mit dem Gaschromatografen GC-MSD Agilent 6890/5973 der Firma Agilent. Das Volumen der verwendeten Gasprobenrohre beträgt hierbei 125 ml. Das Ziel der durchgeführten gaschromatografischen Analyse ist der qualitative und idealerweise auch der quantitative Nachweis von Aceton im Abgas. Zusätzlich wurde eine Probe mit definierten Anteilen an Aceton, iso-Oktan, iso-Pentan und Hexan als Standard zur Quantifizierung der Stoffmenge eingesetzt.

In einem ersten Schritt wurden die vier einzelnen Proben analysiert und die resultierenden Peaks mit der Referenz verglichen. Somit lässt sich eine nahezu eindeutige Stoffzuordnung ableiten. Anschließend wurde aus den Ergebnissen der einzelnen Temperaturen jeweils der Mittelwert bestimmt. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 5.33 gezeigt.

Aufgetragen ist die gemittelte Häufigkeit über der Stoffbezeichnung einmal für die Ansauglufttemperatur 30 °C als schwarze und 100 °C als rote Balken.

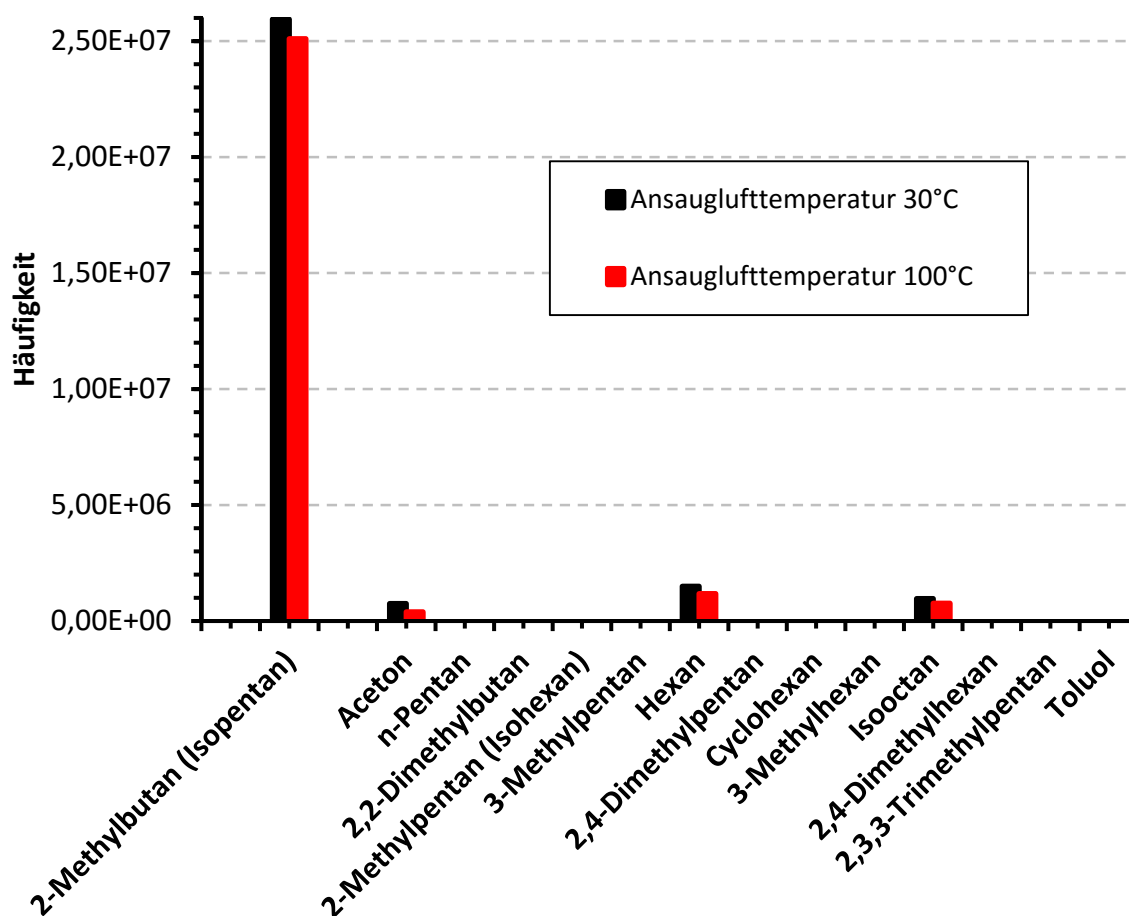


Abbildung 5.33: Gaschromatografische Analyse der Gemischzusammensetzung am Ende des Kompressionszyklus für die beiden Ansauglufttemperaturen 30 °C und 100 °C. Als Kraftstoff wurde reines iso-Oktan verwendet.

Schon auf den ersten Blick fällt auf, dass beide Ansauglufttemperaturen einen ähnlichen Häufigkeitsverlauf aufweisen und dieselben Stoffe anzeigen. In Abbildung 5.33 können eindeutig vier Peaks und damit Stoffe identifiziert werden. Neben einem Peak für iso-Oktan sind auch Peaks für Hexan, iso-Pentan und Aceton erkennbar. Interessant ist, dass fast kein iso-Oktan mehr in den Gasproben vorhanden ist und im Rahmen des Kraftstoffzerfalls Hexan sowie eine große Menge an 2-Methylbutan entstanden sind. Ob es sich hierbei ausschließlich um 2-Methylbutan oder aber um die Summe aus verschiedenen Strukturisomeren handelt, konnte gaschromatografisch nicht eindeutig bestimmt werden. Wird nun nur der Peak von Aceton betrachtet, fällt auf, dass dieser bei einer Ansauglufttemperatur von 30 °C messbar größer ist als bei 100 °C. Wie bereits erwähnt, führt die

konstante Ölbadtemperatur von 110 °C zu einer Temperaturerhöhung der angesaugten Luft im Kurbelgehäuse von 30 °C auf ca. 75 °C. Bereits in Abbildung 5.21 und Abbildung 5.26 konnte eine Temperaturabhängigkeit bei den LIF-Experimenten für die Kraftstoffzusammensetzungen iso-Oktan und iso-Oktan gemischt mit Aceton festgestellt werden, die zu einer maximalen Fluoreszenzintensität bei 80 °C führte. Anschließend sinken die Intensitäten wieder ab. Ähnliche Ergebnisse wurden auch in anderen Untersuchungen [49,56,84] sowie [89] festgestellt und liefern eine hinreichend gute Erklärung für die erhaltenen Häufigkeitsverläufe.

Mit Hilfe der vorhandenen Standardprobe mit definierter Zusammensetzung lassen sich für die beiden Ansauglufttemperaturen und deren gemittelten Häufigkeitswerten Molenbrüche berechnen und mit den numerischen Daten vergleichen. In Abbildung 5.34 sind die experimentell ermittelten Molenbrüche von Aceton als rote und die numerisch ermittelten als schwarze Symbole dargestellt. Für die numerischen Werte ist zusätzlich eine angenäherte Linie eingezeichnet.

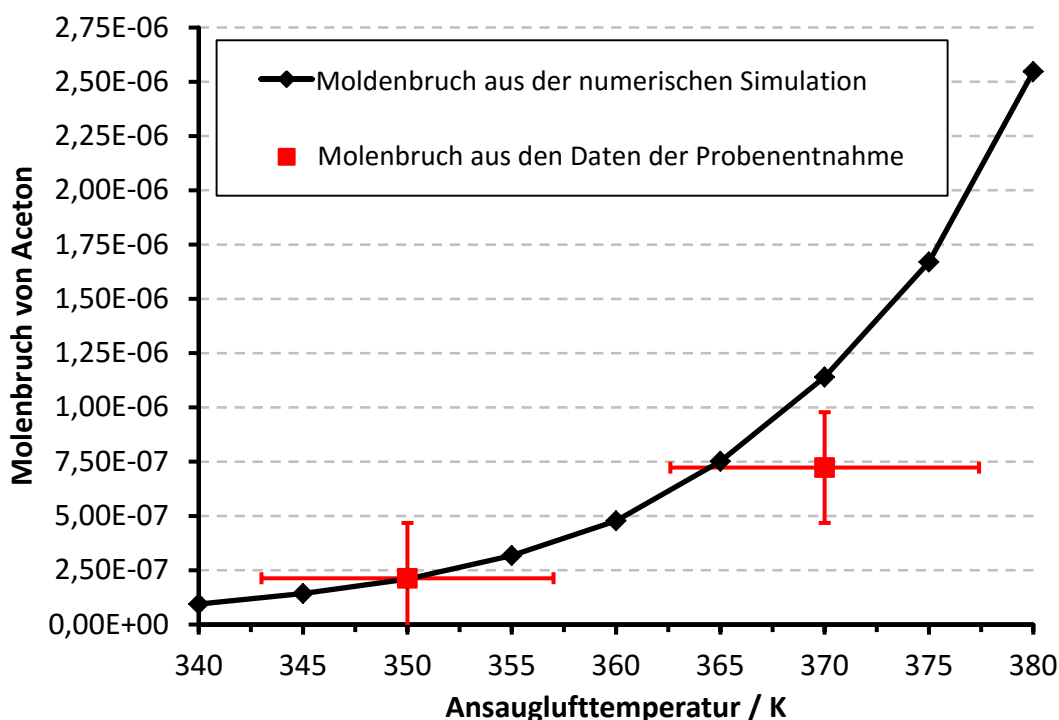


Abbildung 5.34: Numerisch (schwarz) und experimentell (rot) bestimmter Molenbruch von Aceton über der Ansauglufttemperatur aufgetragen. Als Kraftstoff wurde iso-Oktan verwendet.

Da es bei den experimentellen Daten neben einer Unsicherheit im Molenbruch auch eine Unsicherheit in der Temperatur der angesaugten Luft beim Eintritt in den Brennraum gibt, sind sowohl Fehlerbalken in x- als auch in y-Richtung bestimmt und dargestellt worden. Es

ist erkennbar, dass die experimentell und numerisch bestimmten Molenbrüche für Aceton eine vergleichsweise gute Übereinstimmung aufweisen, wobei die Abweichung mit höherer Temperatur zunimmt. Dies konnte auch schon bei der Bestimmung der mittleren Temperatur im Brennraum (siehe hierzu Kapitel 5.2) beobachtet werden.

Aus den so erhaltenen Daten lassen sich neben einzelnen Stoffen auch einzelne chemische Reaktionen bzw. Zwischenschritte während des Kraftstoffzerfalls ermitteln, eine genaue Analyse ist experimentell aber nur bedingt möglich. Dies liegt daran, dass mit der eingesetzten und vorhandenen Messtechnik nur ein kleiner Teil der entstehenden chemischen Spezies zeitlich wie auch örtlich mit ausreichender Genauigkeit visualisiert und nachgewiesen werden kann. Neben nicht nachweisbaren Spezies gibt es auch Strukturisomere, die sich spektroskopisch als auch messtechnisch mit dem in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Aufbau nicht unterscheiden lassen, was teilweise schon bei den gaschromatografischen Untersuchungen und der Bestimmung von 2-Methylbutan deutlich wurde. Des Weiteren kann nicht mit jeder Säule jeder Stoff nachgewiesen werden, was wiederum etliche Stoffe und Stoffgruppen bei der Analyse ausschließt. Numerisch hingegen lassen sich unter Verwendung eines detaillierten Reaktionsmechanismus relativ einfach Spezies und ablaufende Reaktionen zeitaufgelöst identifizieren.

| Aldehyde (Alkanale) | | Ketone (Alkanone) | |
|---------------------|-------------------------------------|-------------------|--|
| Formaldehyd | CH_2O | Aceton | CH_3COCH_3 |
| Acetaldehyd | CH_3CHO | Butanon | $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ |
| Propanal | $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ | 2-Pentanon | $\text{CH}_3\text{COC}_3\text{H}_7$ |
| Butanal | $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ | 3-Pentanon | $\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$ |
| Pentanal | $\text{C}_4\text{H}_9\text{CHO}$ | | |
| Hexanal | $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CHO}$ | | |
| Heptanal | $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CHO}$ | | |

Tabelle 5.1: Name und Summenformel von einigen Aldehyde (links) und Ketone (rechts) [96]

Neben Aceton können auch andere Ketone und Aldehyde während des Kraftstoff- und speziell iso-Oktanzerfalls gebildet und mit den eingesetzten Lasern zur Fluoreszenz angeregt werden, die aufgrund der gewählten experimentellen Konfiguration nicht separat nachgewiesen werden konnten. Zur genaueren Untersuchung wurden daher weitere Ketone und Aldehyde zusammengetragen, die prinzipiell im Rahmen des Kraftstoffzerfalls auftreten könnten und zusätzlich im verwendeten Reaktionsmechanismus vorhanden sind. In Tabelle 5.1 sind diese aufgelistet.

Die Analyse des verwendeten, detaillierten Reaktionsmechanismus liefert außer Aceton als einfachstem Keton auch Butanon sowie Pentanon, wobei letzteres in zwei Strukturisomeren vorkommt. Längere kettenförmige und zyklische Ketone konnten nicht identifiziert werden. Bei den Aldehyden tauchen alle Alkanale von Formaldehyd bis Heptanal im Reaktionsmechanismus auf und sind beim Zerfall von iso-Oktan prinzipiell möglich. Im nächsten Schritt wurde für verschiedene Anfangstemperaturen und Luft-Kraftstoffverhältnisse jeweils ein Motorzyklus simuliert. Auf eine Berücksichtigung von vorhandenem Restgas, Wandwärmeverlusten ebenso wie auf Massenverlust durch den Kolbenspalt wurde verzichtet. Als Kraftstoff wird reines iso-Oktan verwendet. Analog zu der experimentellen Untersuchung des Restgases im Abgastrakt wird zur Auswertung der Zeitpunkt am Ende der Expansion gewählt. In Abbildung 5.35 und Abbildung 5.36 sind die so berechneten Molenbrüche von Aceton und Formaldehyd (schwarze Symbole) mit einer jeweiligen Trendlinie über der Anfangstemperatur aufgetragen.

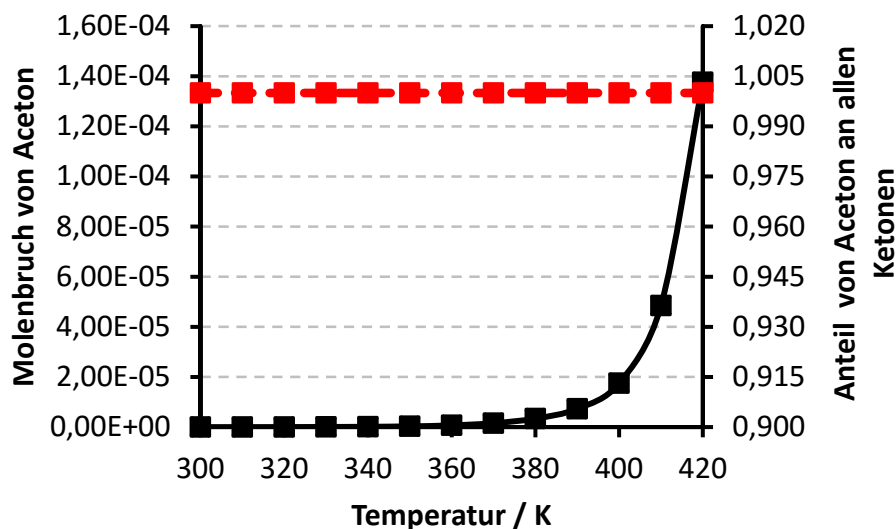


Abbildung 5.35: Verlauf des Molenbruchs von Aceton (schwarz) und des Anteils von Aceton an der gesamten Menge an Ketonen (rot) über der Anfangstemperatur in K aufgetragen.

Sowohl bei Aceton als auch bei Formaldehyd ist ein Anstieg mit steigender Temperatur zu erkennen, wobei sich der Molenbruch erst ab einer Anfangstemperatur von 360 K merklich ändert. Zusätzlich ist in beiden Abbildungen auf der zweiten Y-Achse der jeweilige Anteil an der Gesamtmenge der Stoffgruppe als rote Rauten dargestellt. Im Fall der Ketone ergibt sich, dass Aceton jeweils nahezu die gesamte Menge ($> 99,999\%$) der Ketone repräsentiert. Alle anderen Ketone werden nicht oder nur in einer so kleinen Menge gebildet, dass sie vernachlässigt werden können. Dieses Ergebnis deckt sich mit den gaschromatischen Untersuchungen, in denen von allen Ketonen nur Aceton nachgewiesen wurde.

Wird nun der in Abbildung 5.36 ebenfalls in Rot dargestellte Anteil von Formaldehyd an der Gesamtmenge der Aldehyde betrachtet, nimmt der Anteil von knapp unter 40 % bei einer Anfangstemperatur von 300 K kontinuierlich bis zu einem Wert über 90 % bei 420 K zu. Dies bedeutet, dass neben Formaldehyd auch andere Aldehyde auftreten, die bei laserspektroskopischen Untersuchungen mit den verwendeten Lasern eine Interferenz verursachen können und daher bei laserspektroskopischen Untersuchungen berücksichtigt werden müssen.

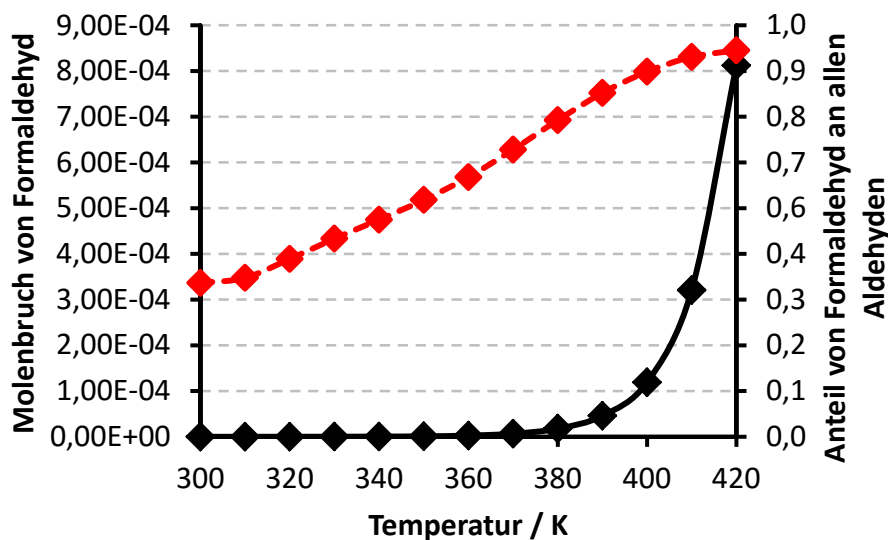


Abbildung 5.36: Verlauf des Molenbruchs von Formaldehyd (schwarz) und des Anteils von Formaldehyd an der gesamten Menge an Aldehyden (rot) über der Anfangstemperatur in K aufgetragen.

Eine Analyse der speziell bei niedrigen Anfangstemperaturen auftretenden Aldehyde ergibt, dass neben Formaldehyd vergleichbare Mengen an Butanal und Pentanal entstehen. Beide weisen nach [96,97,98] Absorptionsbande bei 248 nm und 308 nm auf, wobei eine Fluoreszenz in entsprechenden Experimenten nicht detektiert werden konnte. Die

Anregung durch Laserlicht hatte in diesen Untersuchungen das Einsetzen von Zerfallsreaktionen zur Folge, in denen u.a. auch Aceton und Formaldehyd gebildet werden, wobei Formaldehyd mit den beiden Excimerlasern unter diesen Bedingungen nicht direkt zur Fluoreszenz anregbar ist [45,99].

Ausgehend von den emissionspektroskopischen, gaschromatografischen sowie numerischen Untersuchungen und Ergebnissen kann in diesem Fall sowie unter den gewählten Bedingungen davon ausgegangen werden, dass das im Rahmen der LIF-Experimente detektierte Fluoreszenzsignal hauptsächlich auf Aceton zurückgeführt werden kann. Eine Überlagerung mit anderen Ketonen sowie mit ebenfalls gebildeten Aldehyden tritt unter Berücksichtigung von Literaturdaten [96,97,98] nicht auf.

5.3.4 Identifizierung der für die Bildung von Aceton verantwortlichen Reaktionspfade

Nachdem bei den experimentellen als auch numerischen Untersuchungen die Bildung von Aceton im Rahmen des Kraftstoffzerfalls nachgewiesen werden konnte, stellt sich die Frage, auf welchem Weg die Bildung genau abläuft. Da dies experimentell nahezu unmöglich ist, wurde mit HOMREA eine Reaktionsflussanalyse der ablaufenden chemischen Reaktionen des verwendeten Reaktionsmechanismus für den Kraftstoff iso-Oktan durchgeführt.

Reaktionsflussanalysen eignen sich besonders zur Untersuchung sowie Identifizierung einzelner Stoffe. Außerdem können sie zeigen, ob diese während des Verbrennungsprozesses gebildet und/oder verbraucht werden [34]. Die erhaltenen Daten liegen hierbei als Tabelle vor, aus der sich dann ein Reaktionsflussdiagramm konstruieren lässt. Grundsätzlich wird in diesem Zusammenhang zwischen einer lokalen und integralen Reaktionsflussanalyse unterschieden. Während die lokale Reaktionsflussanalyse die Bildung und den Verbrauch aller im Mechanismus vorhandenen Stoffe zu einem bestimmten Zeitpunkt bzw. an einem bestimmten Punkt in einer Verbrennungszone in z.B. einer stationären Flamme betrachtet, wird bei der integralen Reaktionsflussanalyse die gesamte Bildung und Verbrauch während des Verbrennungsprozesses betrachtet. Hierbei wird z.B. bei einem homogenen, zeitabhängigen Prozess über die komplette Zeit integriert [34]. Als Randbedingung für die Reaktionsflussanalyse wurde der thermodynamische Zustand bei OT eines Motorzyklus mit einer Ansauglufttemperatur von 100 °C bestimmt.

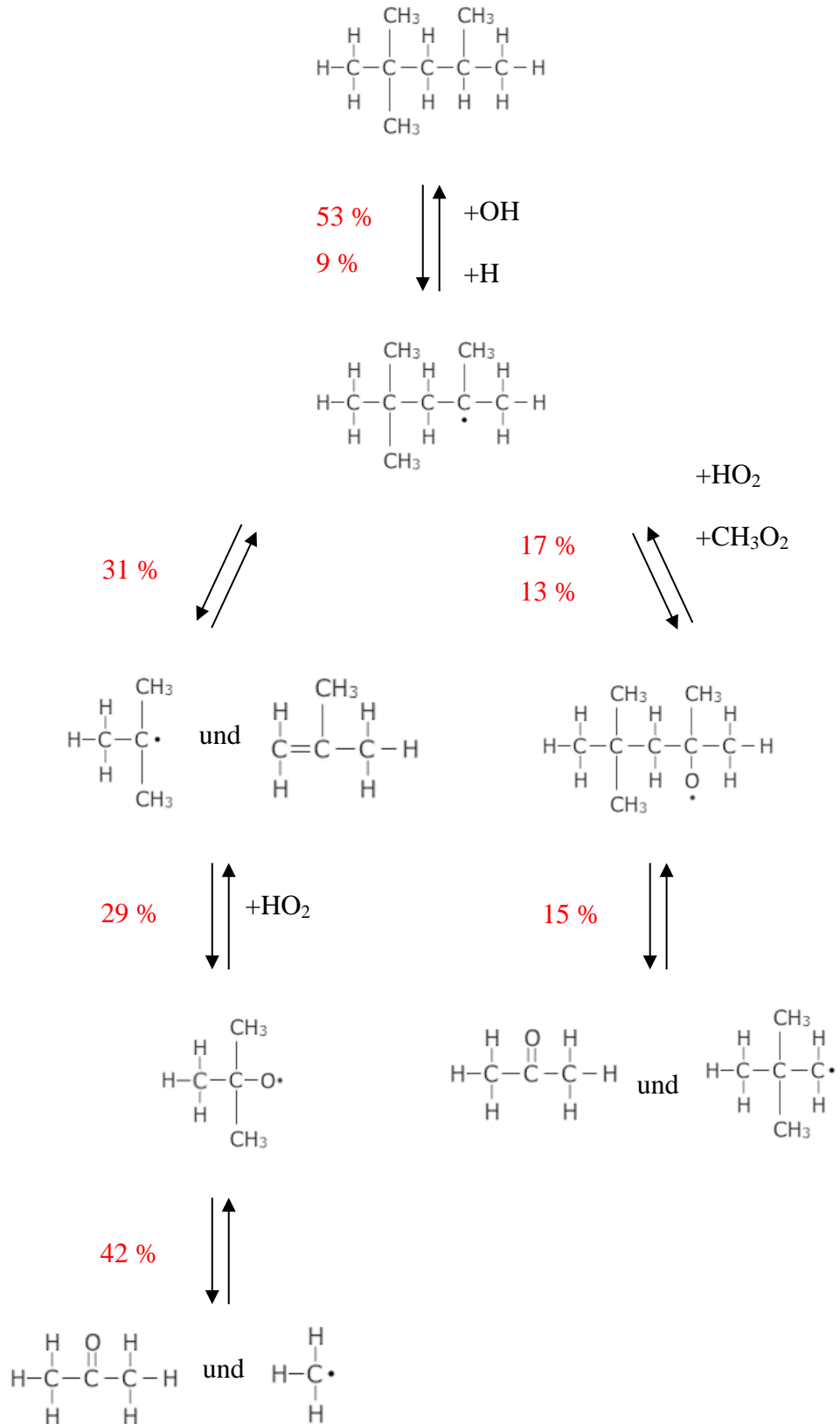


Abbildung 5.37: Ergebnis der Reaktionsflussanalyse. Dargestellt sind die beiden Pfade, in deren Verlauf Aceton gebildet wird. Bei den einzelnen Reaktionsschritten ist zusätzlich der entsprechende Reaktionspartner angegeben.

Mit Hilfe dieser Daten wurde dann für eine definierte Zeit von 5 ms die globale Reaktionsflussanalyse durchgeführt. Das Ergebnis dieser ist in Abbildung 5.37 dargestellt. Um eine bessere Übersicht zu gewährleisten, sind nur die Reaktionspfade dargestellt, in deren Verlauf Aceton gebildet wird. Zusätzlich sind an jedem Reaktionsschritt die notwendigen Reaktionspartner sowie die prozentuale Umsetzung als Summe aus Hin- und Rückreaktion angegeben. Außerdem wurde auf eine Darstellung der Zerfallsreaktionen von Aceton verzichtet. Beide Reaktionspfade beginnen mit einer H-Abstraktion und der Bildung eines 2,2,4-Trimethyl-Pentylradikals. Anschließend ergeben sich zwei Reaktionspfade. Beim ersten (linker Teil in Abbildung 5.37) zerfällt das 2,2,4-Trimethyl-Pentylradikal in ein Tert-Butylradikal (tC_4H_9) und iso-Butylen (iC_4H_8). Das Tert-Butylradikal reagiert danach in einem weiteren Schritt mit einem Hydroperoxyradikal zu einem Tert-Butoxyradikal, bevor es dann wiederum zu Aceton und einem Methylradikal (CH_3) zerfällt. Beim zweiten Reaktionspfad (rechter Teil in Abbildung 5.37) kommt es zur Addition eines Sauerstoffatoms, so dass das 2,2,4-Trimethyl-Pentylradikal zu einem 2,2,4-Trimethyl-Pentoxyradikal reagiert. Danach zerfällt es bei der Reaktion zu Aceton und einem 2,2-Dimethylpropylradikal. Über den ersten Reaktionspfad werden hierbei ca. 65 % des Acetons gebildet.

Weitere Reaktionspfade, bei denen Aceton gebildet wird, konnten nicht identifiziert werden oder sind im verwendeten Reaktionsmechanismus nicht enthalten. Über die beiden in Abbildung 5.37 dargestellten Reaktionspfade zerfallen etwas mehr als 60 % des vorhandenen iso-Oktans, so dass noch andere Reaktionspfade parallel ablaufen, in denen u.a. Hexan gebildet wird. Dies wurde bereits in den gaschromatografischen Untersuchungen gezeigt (siehe Kapitel 5.3.3), wobei sich die experimentell und numerisch ermittelte Menge an Hexan deutlich unterscheidet. Bei beiden Reaktionspfaden kommt es in einem ersten Schritt zu einer H-Abstraktion, wobei die Abstraktion hauptsächlich an der Hauptkettenposition *c* erfolgt (51 %). Eine Abstraktion an den anderen Positionen *a*, *b* und *d* erfolgt ebenfalls, aber mit deutlich geringerem Anteil (zusammen ca. 15 %). Die einzelnen Positionen der H-Abstraktion am iso-Oktan Molekül sind zum besseren Verständnis in Abbildung 5.38 schematisch dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde hierbei auf eine Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet.

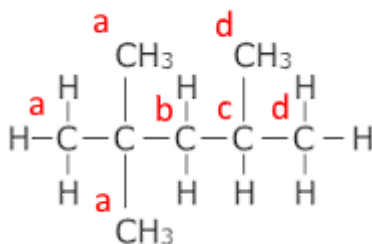


Abbildung 5.38: Iso-Oktan mit den vier möglichen H-Abstraktionsorten [37].

5.4 Möglichkeiten zur Vermeidung von Interferenz

Die im vorherigen Kapitel dargestellten und beschriebenen Ergebnisse zeigen eindeutig, dass im Rahmen des Kraftstoffzerfalls neben anderen intermediären Spezies auch Aceton in einem für laserspektroskopische Anwendungen signifikantem Maß gebildet wird. Eine Überlagerung von zugegebenem sowie gebildetem Aceton bei Anregung durch Laserlicht wird möglich und abhängig von den thermodynamischen Randbedingungen höchst wahrscheinlich, so dass Messergebnisse und daraus resultierende Schlussfolgerungen verfälscht werden können. Um dies zu vermeiden bzw. die Interferenz zu minimieren, lassen sich aus den erhalten experimentellen und numerischen Daten verschiedene Maßnahmen ableiten und umsetzen, welche im Folgenden näher erläutert werden.

Die wohl einfachste Möglichkeit zur Vermeidung der Überlagerung zwischen gebildetem und zugegebenem Aceton liegt darin, die Bildung von intermediären Spezies und damit auch von Aceton zu verhindern, was sich je nach Applikation und Anwendungsfall auf mehreren Wegen realisieren lässt. Soll beispielsweise die Gemischbildung, -verteilung als auch die -homogenität untersucht werden, könnte eine Möglichkeit darin bestehen, anstatt Luft ein Inertgas wie Stickstoff zu verwenden. So ließe sich auf der einen Seite eine mögliche Verbrennung und auf der anderen Seite die Bildung von Aceton verhindern, da der hierfür notwendige Sauerstoff nicht oder nur in sehr kleinen Restmengen vorhanden ist. Grundsätzlich könnten in diesem Zusammenhang als weitere Möglichkeit die physikalischen Bedingungen so verändert und angepasst werden, dass mögliche chemische Reaktionen keine oder nur eine untergeordnete Rolle spielen. Eine Reduzierung der Ansauglufttemperatur und des Verdichtungsverhältnis führt zu einer Verringerung der Spitzentemperaturen und -drücke während der Kompression und kann das Einsetzen sowie den Ablauf chemischer Reaktionen aufgrund fehlender thermischer Energie merklich hemmen. Zusätzlich lässt sich durch die Wahl einer hohen Drehzahl die zur Verfügung

stehende Zeit minimieren, was ebenfalls einsetzende Reaktionen hemmen kann. Die beschriebene Möglichkeit mit ihren verschiedenen Ansätzen ist aufgrund des relativ großen Umbau- oder Modifizierungsaufwands experimentell nicht immer praktikabel.

Eine andere Möglichkeit wurde indirekt schon in Abbildung 5.29 aufgezeigt, in der das Verhältnis der detektierten LIF-Signale von gebildetem und dem Kraftstoff zugegebenen Aceton dargestellt wurde. Über einen großen Temperatur- und Messzeitpunktbereich entspricht die Fluoreszenzintensität des gebildeten Acetons einer berechneten Zugabe von ca. 1 vol-% bis 2 vol-%. Um die vorhandene Signalüberlagerung abzuschwächen, würde prinzipiell die Zugabe von großen Mengen an Aceton ($\gg 10$ vol-%) ausreichen. In diesem Fall werden die chemischen Reaktionen nicht gehemmt oder verhindert, deren Einfluss auf das resultierende Messergebnis aber merklich verringert. Diese Methode kann immer dann Anwendung finden, wenn eine Änderung der physikalischen Bedingungen ebenso wie eine Veränderung des Versuchsträgers nicht oder nur mit sehr großem Zeit- bzw. Umbauaufwand verbunden ist und eine Veränderung der Kraftstoffzusammensetzung keine oder nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Die letzte Möglichkeit ergibt sich aus der eingesetzten laserspektroskopischen Messtechnik, die es erlaubt, eine Vielzahl an Stoffen zur Fluoreszenz anzuregen. Könnte also neben Aceton auch eine weitere intermediäre Spezies zur Fluoreszenz angeregt werden, könnte diese zweite Spezies als Marker für einsetzende chemische Reaktionen und damit als ein Maß für die vorhandene Interferenz dienen. Eine solche Spezies stellt, wie bereits in Kapitel 5.3.3 festgestellt, Formaldehyd dar.

Im anfänglich eingesetzten Kraftstoff-Luftgemisch ist Formaldehyd in keiner Form enthalten, wird aber in mehreren Vorreaktionen während der Kompression schon bei Temperaturen zwischen 400 K und 800 K gebildet. Kommt es zur Zündung bzw. werden Temperaturen oberhalb 1200 K erreicht, wird Formaldehyd relativ schnell abgebaut, weshalb das Konzentrationsmaximum vor der eigentlichen Hauptreaktionszone liegt [7,57,85]. Die Bildung von Formaldehyd tritt vor allem in Systemen auf, die einen ausgeprägten Niedertemperaturbereich („cool flame“) besitzen oder wenn es zu einer klopfenden Verbrennung kommt. Abhängig von den vorliegenden Betriebsbedingungen sowie dem thermodynamischen Zustand lassen sich Konzentrationen bis 10000 ppm messen [85].

Formaldehyd gehört wie Aceton zu den wenigen verbrennungsrelevanten, mehratomigen Molekülen, die spektroskopisch gut untersucht sind [45,100,101,102,103]. Es lässt sich mit verschiedenen Anregungswellenlängen (339 nm, 351 nm und 355 nm) zur Fluoreszenz anregen, wobei eine Anregung durch die eingesetzten Excimerlaser in diesem Fall ausgeschlossen werden kann. Besonders für LIF-Messungen eignet sich das $\tilde{A}^1A_2 - \tilde{X}^1A_1 4_0^1$ Schwingungsband, das sich von 352 nm bis 357 nm erstreckt [45,85]. Aufgrund eines im elektronisch angeregten Zustand schneller ablaufenden Resonanz-Energie-Transfers bei gleichzeitig verringerter Wahrscheinlichkeit des $\tilde{A} - \tilde{X}$ Übergangs zwischen Singulett- und Triplettzustand, lässt sich der angeregte Zustand nicht wie in der Sättigungsspektroskopie mit hohen Laserleistungen entvölkern. Dies wiederum garantiert die gewünschte Linearität der Formaldehyd Fluoreszenz bei hohen Laserleistungen [85]. Das Fluoreszenzsignal erstreckt sich bei Anregung mit 355 nm durch einen ND:YAG-Laser von ca. 390 nm bis 460 nm und lässt sich somit einfach von der Anregungswellenlänge separieren [100].

Eine Anregung zur laserinduzierten Fluoreszenz von Formaldehyd ist mit den bisher verwendeten Excimerlasern sowie deren Gaszusammensetzung XeCl und KrF nicht möglich. Aus diesem Grund wurde der bisherige Versuchsstand durch einen Nd:YAG-Laser der Firma Continuum, Typ Surelite SL II 10, sowie einem Modul zur Frequenzverdreifachung erweitert [65,104].

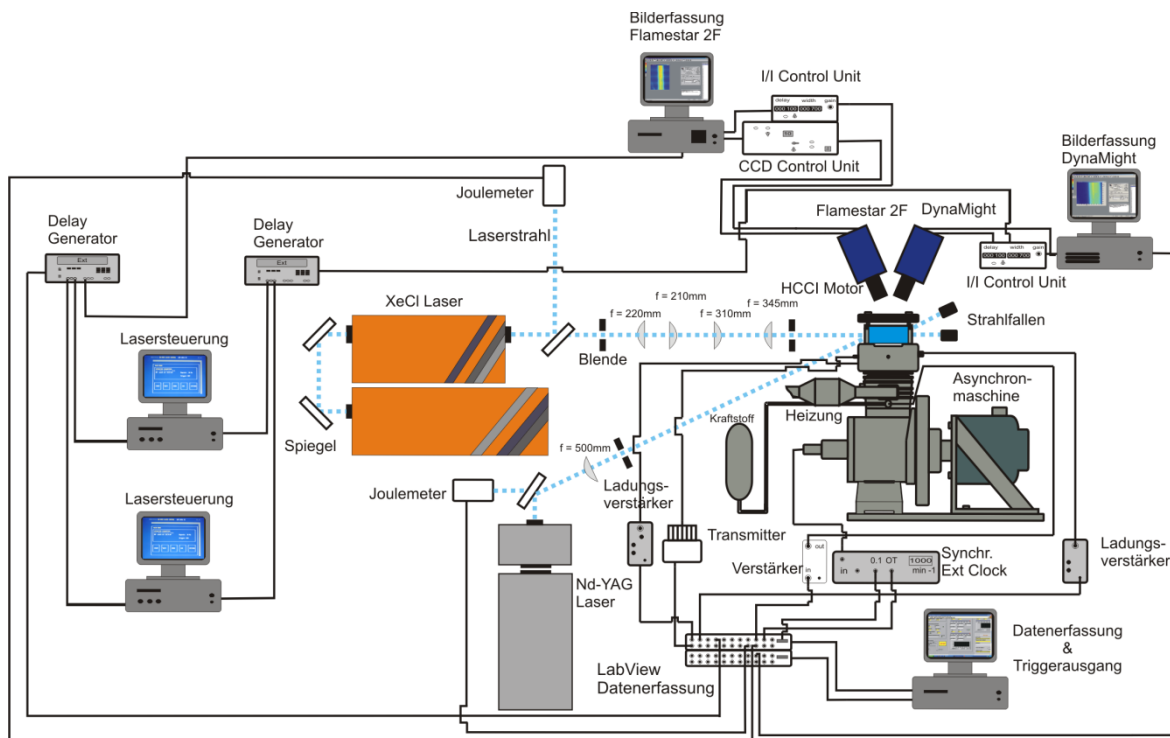


Abbildung 5.39: Schema des Versuchstandes zur simultanen Detektion von Aceton und Formaldehyd

Der eingesetzte Nd:YAG-Laser emittiert somit Laserlicht bei einer Wellenlänge von 355 nm als Punktstrahl, der durch eine entsprechende Lichtschnittoptik, bestehend aus einem Strahlteiler (70/30), einer Blende und zweier Linsen mit Brennweiten 300 mm sowie 500 mm zu einem zweidimensionalen Lichtschnitt in der Brennraummitte fokussiert wird. Aufgrund des vorhandenen Höhenunterschieds sowie seitlichen Versatzes zwischen Laser und optischem Zugang des Motors wird der Laserstrahl durch zwei Spiegel auf die gewünschte Höhe umgelenkt. In Abbildung 5.39 ist der für die Aceton- und Formaldehyd-LIF Untersuchungen verwendete Versuchsaufbau schematisch dargestellt. Auf eine Darstellung der Spiegel beim Nd:YAG-Laser wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die Strahlverläufe des Excimer- und Nd:YAG-Lasers verlaufen aufgrund der vorhandenen Lichtschnittoptik und des somit versperrten Bauraums nicht parallel zueinander sondern schneiden sich unter einem Winkel von ungefähr 6 Grad in der Brennraummitte [104].

Die im Folgenden gezeigten Formaldehyd-LIF Experimente wurden unter gleichen Bedingungen wie die zuvor vorgestellten Aceton-LIF Experimenten durchgeführt. Eine simultane Detektion beider LIF-Signale ist prinzipiell möglich, aber aufgrund der vorhandenen Überlagerung beider Laserstrahlen und der damit resultierenden Fluoreszenzsignale in dieser Arbeit nicht sinnvoll. Deshalb wurden die Fluoreszenzsignale für Formaldehyd und Aceton zwar beim gleichen Messzeitpunkt, aber nicht in derselben Messung aufgenommen. Da im Bereich des OTs die höchsten Temperaturen wie auch Drücke vorliegen und dort chemische Reaktionen bereits eingesetzt haben (siehe vorige Kapitel), sind die Formaldehyd-LIF Experimente in einem Bereich zwischen 30 °KW v. OT und 20 °KW n. OT durchgeführt worden. Um einen Einfluss der Messreihenfolge auf die erhaltenen Ergebnisse ausschließen zu können, wird diese variiert. Die Temperatur der angesaugten Frischluft wurde schrittweise von Raumtemperatur (ca. 25 °C) auf 110 °C erhöht. Die Ölbadtemperatur wurde mit 110 °C bei allen Messungen konstant gehalten. Eine Messung besteht wieder aus 250 Motorzyklen, wobei nur während der ersten 150 Motorzyklen Kraftstoff mit einer Einspritzdauer von 10,2 °KW ins Kurbelgehäuse eingespritzt wird. Die anschließenden 100 Motorzyklen dienen zur Spülung des Brennraums. Alle Versuche sind außerdem mit den beiden Kraftstoffzusammensetzungen reinem iso-Oktan und iso-Oktan gemischt mit Aceton im volumetrischen Mischungsverhältnis 9:1 durchgeführt worden. Außerdem wurden die Versuche bei rein geschlepptem Motorbetrieb und ohne Selbstzündung sowie Verbrennung realisiert.

Da zusätzlich zu den Formaldehyd- auch Aceton-LIF Experimente geplant sind, nimmt das FlameStar2F Kamerasystem das Fluoreszenzsignal von Formaldehyd und das DynaMight Kamerasystem das Fluoreszenzsignal von Aceton auf. Diese Aufteilung der Kamerasysteme wird notwendig, da die Auslesezeiten der beiden Kameras vergleichsweise lang sind. Vor beiden Kameras sind entsprechende Langpassfilter der Firma Schott AG installiert, die eine Interferenz mit möglichem Laserlichtstreulicht verhindern [67]. Die Belichtungszeit beider Kamerasysteme beträgt wieder 700 ns.

Zur Steuerung des Versuchsaufbaus und der Datenerfassung wird das bisher verwendete und in LabVIEW geschriebene Programm (siehe Abbildung 3.8) verwendet, wobei aufgrund der verschiedenen Laser zwei unterschiedliche Joulemeter zur Laserplusenergiemessung zum Einsatz kommen. Da zusätzlich eine Steuerung der Kamera durch den Nd:YAG-Laser aufgrund eines zu schwachen und invertierten Signals nicht möglich ist, erfolgt diese über eine weitere Stanfortuhr. Diese Konfiguration erlaubt ein frei einstellbares Steuersignal, ist aber mit einem erhöhten Kalibrieraufwand aufgrund der Identifikation der optimalen Verzögerungs- und Steuerzeiten verbunden. Die Messdatenerfassung erfolgt wieder kurbelwinkelaufgelöst, so dass mögliche Drehzahlschwankungen keine Rollen spielen [50,88,104].

Zur Vermeidung von störenden Einflüssen wie z.B. Hintergrundrauschen, Streulicht etc. wird vor jeder Messung ein Referenzbild ohne Kraftstoffeinspritzung aufgenommen und in der Nachbearbeitung der Fluoreszenzsignale (siehe Gl.(5.2)) vom eigentlichen Messbild abgezogen. Zuvor werden diese jeweils noch mit der entsprechenden, gemessenen Laserenergie normiert. Eine Referenzbildung wie bei den Aceton-LIF Experimenten durch Zugabe einer definierten Menge des Fluoreszenzstoffs zum Ersatzkraftstoff ist bei Formaldehyd nicht möglich. Dies liegt einerseits daran, dass reines Formaldehyd nur als Feststoff in Form von Paraformaldehyd vorkommt und sich trotz mehrstündigem Rühren nicht in ausreichender Menge in iso-Oktan lösen lässt. Des Weiteren kommt Formaldehyd in flüssiger Form nur als wässrige Lösung stabilisiert mit einer geringen Menge an Methanol vor, wobei eine dauerhafte Mischung bzw. Emulsion mit iso-Oktan ebenfalls nicht erreicht werden konnte (vollständige Entmischung trat bereits nach ca. 30 Sekunden ein).

In Abbildung 5.40 sind die mit dem FlameStar2F Kamerasystem für iso-Oktan gemessenen und gemittelten LIF-Signale des Formaldehyds für die verschiedenen Messzeitpunkte und

Ansauglufttemperaturen dargestellt. Die Symbole repräsentieren die gemessenen und gemittelten Intensitätswerte und die Kurven angenäherte Linien. Zusätzlich sind die entsprechend farblich markierten Abweichungen als Fehlerbalken dargestellt. Auf eine zusätzliche Darstellung der Aceton-LIF Ergebnisse wurde hierbei verzichtet, da diese schon in ausgiebiger Form in Kapitel 5.3.2 erfolgte.

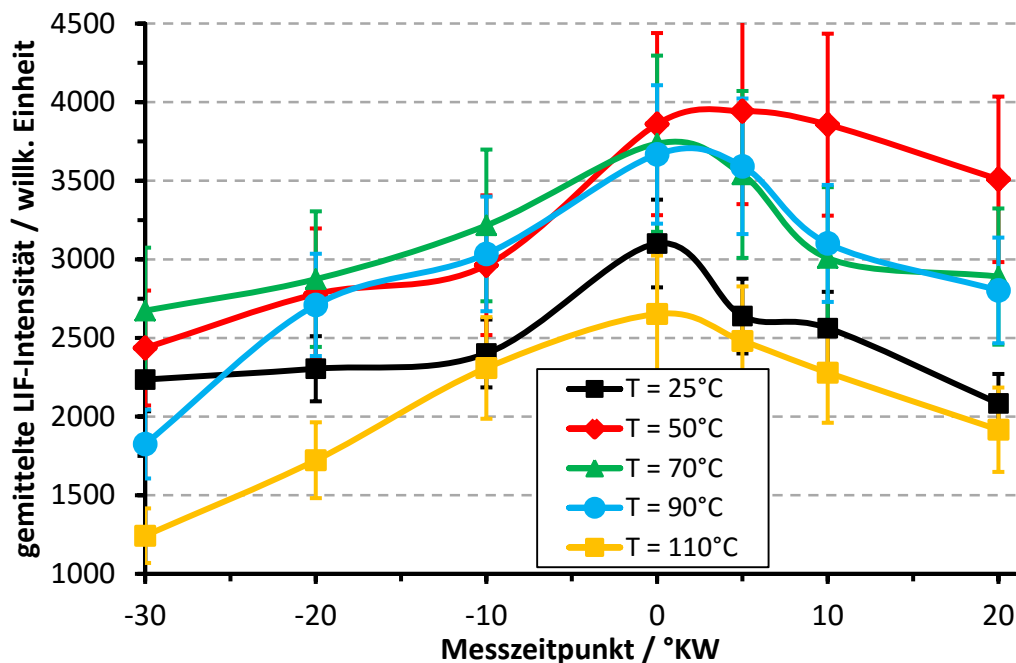


Abbildung 5.40: Gemittelte Fluoreszenzsignale von Formaldehyd in willk. Einheit für den Kraftstoff iso-Oktan über dem Messzeitpunkt in °KW aufgetragen. Variiert wurde die Ansauglufttemperatur von 25°C bis 110°C.

In Abbildung 5.40 ist erkennbar, dass die Intensitätswerte unabhängig von der gewählten Ansauglufttemperatur bis zu einem Maximum bei OT zunehmen und anschließend wieder abfallen. Der Anstieg sowie Abfall erfolgt hier in nahezu gleichem Maß. Eine Erhöhung der Ansauglufttemperatur ergibt, dass die Intensität des Fluoreszenzsignals von 25 °C bis 50 °C ansteigt und dann für Ansauglufttemperaturen von 70 °C und 90 °C nahezu konstant bleibt. Erst bei sehr hohen Temperaturen fällt die Intensität wieder ab. Ein ähnlicher Verlauf der Intensitäten bzw. des Fluoreszenzsignals von Formaldehyd konnte bei der iso-Oktan-Aceton-Mischung beobachtet werden, weshalb hier auf eine zusätzliche Präsentation dieser Ergebnisse verzichtet wird.

Werden nun die gemessenen und auf OT normierten Verläufe der Aceton- und Formaldehydfluoreszenz des Kraftstoffs iso-Oktan miteinander verglichen, fällt auf, dass sich beide nur im Bereich nach OT deutlich unterscheiden. Während es bei Aceton zu einem

weiteren Anstieg bis zu einem maximalen Wert bei ca. 5 °KW n. OT kommt, fallen die Werte für Formaldehyd nach dem OT wieder ab, was in Abbildung 5.41 für eine Ansauglufttemperatur von 70 °C beispielhaft gezeigt ist. Zusätzlich ist wieder die maximale und minimale Abweichung in Form von Fehlerbalken dargestellt.

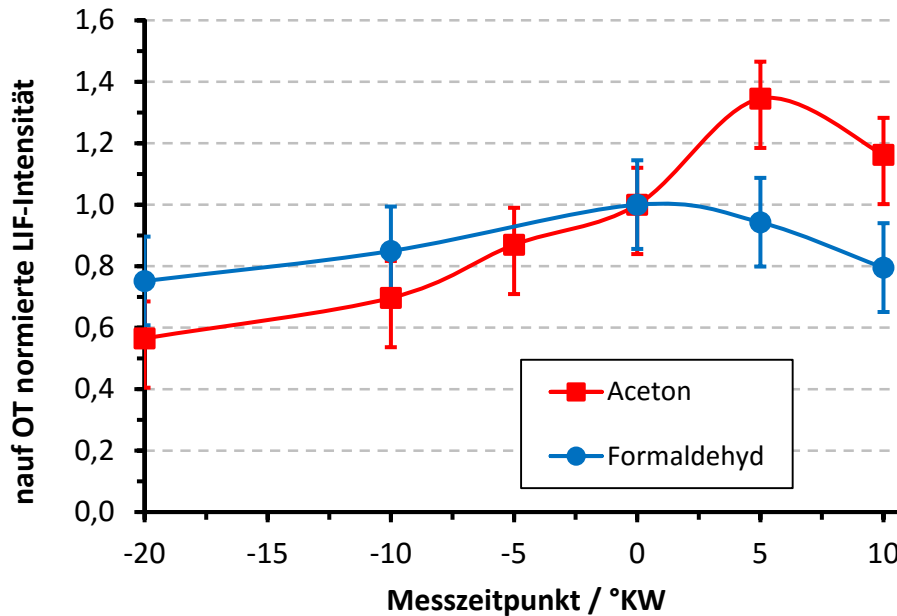


Abbildung 5.41: Auf OT normierte Fluoreszenzintensität aufgetragen über dem Messzeitpunkt in °KW für Aceton (rot) und Formaldehyd (blau) für eine Ansauglufttemperatur von 70 °C

Die detektierten und teilweise sehr unterschiedlichen Fluoreszenzverläufe von Formaldehyd als auch von Aceton lassen sich unter anderem durch die unterschiedlichen spektroskopischen Eigenschaften beider Stoffe erklären. Während die Stoßlöschung bzw. das Quenching bei der Aceton-Fluoreszenz in dem in dieser Arbeit vorliegenden Temperatur- und Druckbereich nahezu keine Rolle spielt [105,106], hat sie bei der Formaldehyd-Fluoreszenz einen merklichen Einfluss. Neben den äußeren Bedingungen wie Druck, Temperatur sowie Gemischzusammensetzung spielen auch die Anregungsenergie des Lasers und die Effizienz des Detektionssystems eine Rolle. Wie bereits in Kapitel 5.1 gezeigt wurde, liegt im Brennraum des Forschungsmotors eine äußerst homogene Gemischverteilung vor, so dass davon ausgegangen werden kann, dass überall nahezu dieselben chemischen Reaktionen ablaufen, nahezu die dieselbe Menge an Formaldehyd gebildet werden und dieselben Stoßpartner vorhanden sind. Der Druck kann nicht zuletzt aufgrund fehlender Selbstzündung und Verbrennung über den kompletten Brennraum als konstant angenommen werden, so dass zusätzlich Schwankungen in der Fluoreszenzausbeute für den jeweiligen Messzeitpunkt vernachlässigbar sind. Bereits in [7]

und [107] wurde festgestellt, dass ein Druckanstieg einen deutlich geringeren Einfluss auf die Fluoreszenz von Formaldehyd als ein Temperaturanstieg aufweist. Da die Änderung der Temperatur im Bereich von 10 °KW vor bis nach OT merklich größer ist, bleibt als Einflussgröße nur noch die Temperatur übrig. Als Ansatz zur Beschreibung der Stoßlöschung und deren Einfluss auf die detektierte Fluoreszenz wurde in [7] daher das $T^{0.5}$ -Gesetz [39] gewählt, der in einem Bereich von 700 K bis 1000 K eine ausreichend genaue Gültigkeit besitzt. Zur Beschreibung von Temperaturfluktuationen bei bekannter Formaldehydkonzentration konnte dieser Ansatz bereits [7,108,109] erfolgreich eingesetzt werden.

Aus den bisherigen Ergebnissen der Formaldehyd-LIF und Aceton-LIF Experimente lässt sich festhalten, dass eine Messung von beiden Fluoreszenzstoffen mit der vorhandenen Messtechnik grundsätzlich möglich ist. Aufgrund der teilweisen Überlagerung der Emissionspektren von Formaldehyd und Aceton erscheint eine zeitgleiche Messung aus demselben Brennraumvolumen als nicht sinnvoll. Eine räumliche Trennung wäre aber aufgrund des sehr großen optischen Zugangs und der beiden Kamerasysteme durchaus möglich. Mit den bisherigen Messungen lässt sich zwar eine Aussage darüber treffen, ob chemische Reaktionen einsetzen und ob eine Überlagerung zwischen gebildetem sowie dem Kraftstoff zugegebenem Aceton besteht, eine Abschätzung über die Größenordnung ist aber nicht möglich. Dies wäre nur dann der Fall, wenn die Stoffmengen von Aceton und Formaldehyd in irgendeiner Form miteinander gekoppelt wären. Am einfachsten, schnellsten und ohne überlagerte sowie unbekannte Einflüsse lässt sich dies numerisch untersuchen.

Aus den bisher durchgeführten numerischen Simulationen (siehe hierzu Abbildung 5.35 für Aceton und Abbildung 5.36 für Formaldehyd) geht hervor, dass für den Kraftstoff iso-Oktan die Stoffmengen beider Fluoreszenzstoffe ab einer Anfangstemperatur von ca. 360 K merklich ansteigen und einen ähnlichen Verlauf aufweisen. Des Weiteren wird neben Aceton bei jeder numerischen Simulation auch Formaldehyd gebildet. Dies geschieht auf der einen Seite im Rahmen des Zerfalls langkettiger Moleküle und auf der anderen Seite durch den Zerfall von Aceton. Werden nun die berechneten Molenbrüche bzw. Konzentrationen beider Stoffe für verschiedene Anfangstemperaturen gegeneinander aufgetragen, lässt sich aus dem Verlauf der Punkte und der durch diese verlaufenden angenäherten Funktion ein Zusammenhang ableiten. In Abbildung 5.42 sind die so für den Messzeitpunkt 180 °KW n. OT berechneten Konzentrationen als rote Punkte

ingezeichnet. Jeder Punkt repräsentiert hierbei eine Anfangstemperatur, die von links mit 300 K beginnend nach rechts bis zu 420 K schrittweise ansteigt. Zusätzlich ist in Schwarz als Trendlinie die linear angenäherte Funktion eingezeichnet. Als Kraftstoff wurde reines iso-Oktan mit einem Luft-Kraftstoffverhältnis von 3,5 verwendet. Eine in diesem Zuge durchgeführte numerische Parameterstudie, die den Einfluss verschiedener Luft-Kraftstoffverhältnisse untersuchte, hat ergeben, dass keine nennenswerte Veränderung des Punkteverlaufs beobachtet werden kann.

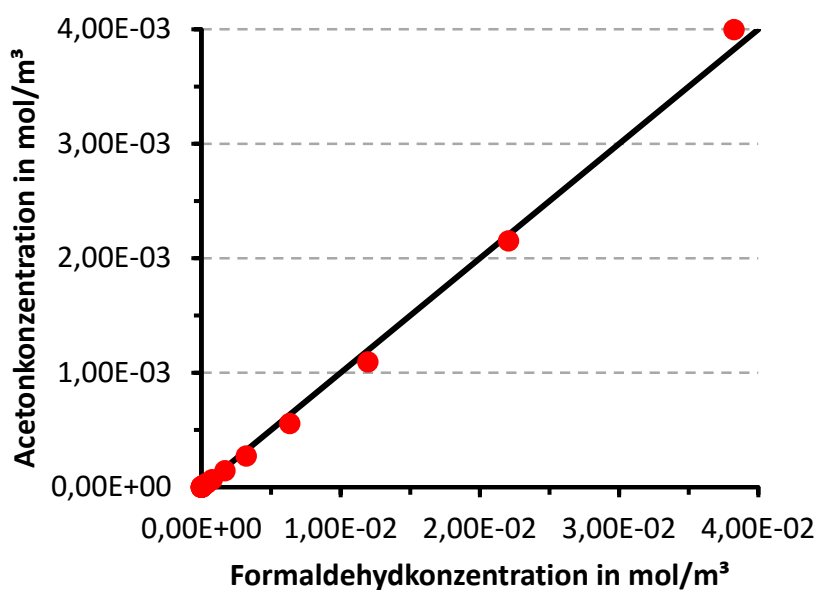


Abbildung 5.42: Berechnete Acetonkonzentration aufgetragen über der Formaldehydkonzentration jeweils in der Einheit mol/m³ für verschiedene Ansauglufttemperaturen für ein Luft-Kraftstoffverhältnis λ von 3,5. Als Kraftstoff wurde iso-Oktan verwendet. Die Punkte stellen die berechneten Werte und die schwarze Kurve die angenäherte lineare Funktion dar.

Es wird deutlich, dass sich nahezu alle Punkte auf der Gerade befinden und somit ein linearer Zusammenhang zwischen den beiden Stoffen besteht. Dies bedeutet, dass je größer die detektierte Formaldehydfluoreszenz ist, desto größer muss auch die Menge an gebildetem Aceton und die damit vorhandene Überlagerung sein.

Die erhaltenen experimentellen als auch numerischen Daten haben gezeigt, dass eine simultane Messung von Aceton und Formaldehyd unter den gegebenen Umständen prinzipiell möglich ist. Des Weiteren konnte bestätigt werden, dass sich Formaldehyd als Marker für die ablaufenden chemischen Reaktionen sowie Prozesse eignet und, aufgrund des in Abbildung 5.42 festgestellten linearen Zusammenhangs zwischen den beiden Stoffen, eine qualitative Abschätzung der vorhandenen Überlagerung und damit der

gebildeten Menge an Aceton erlaubt. Eine laserspektroskopische Messung von Formaldehyd zusätzlich zu Aceton ist demnach immer dann sinnvoll, wenn aufgrund der vorliegenden experimentellen Randbedingungen eine Überlagerung von gebildetem und vorhandenem Fluoreszenzstoff nicht ausgeschlossen werden kann oder vermutet wird.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die homogene Selbstzündung magerer Kraftstoff-Luftgemische stellt eine Alternative zu den klassisch eingesetzten Brennverfahren im Automobil dar, die das Potenzial besitzt, neben Kraftstoffeinsparungen auch eine signifikante Reduzierung der ausgestoßenen Schadstoffe bei sonst gleicher Leistung zu versprechen und damit durch innermotorische Maßnahmen die zukünftigen Gesetze und Grenzen der Abgasemission zu erfüllen. Große Herausforderungen dieses Verfahrens liegen neben der Regelung der Selbstzündung sowie Verbrennung im transienten Motorbetrieb in den bisher noch nicht vollständig verstandenen ablaufenden chemischen und physikalischen Prozesse. Daher sind weiterführende grundlegende Untersuchungen des Brennverfahrens notwendig.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden einerseits der Einsatz und die Bildung von Aceton als Fluoreszenzstoff experimentell in einem optisch zugänglichen Einzylinder-Forschungsmotor als auch numerisch mit dem nulldimensionalen Programmpaket HOMREA untersucht. Hierzu wurden grundlegende laserspektroskopische Untersuchungen unter Verwendung der laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) zur Gemischbildung und -verteilung, der im Brennraum vorliegenden mittleren Temperatur des Gasgemisches sowie dem Nachweis von Aceton durchgeführt. Zusätzlich sind zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der für die detektierte Fluoreszenz verantwortlichen Stoffe emissionspektroskopische als auch gaschromatografische Analyseverfahren eingesetzt worden. Des Weiteren konnte unter Verwendung der experimentellen Daten eine Anpassung der für die numerische Simulation notwendigen Randbedingungen abgeleitet werden, so dass ein sinnvoller Vergleich beider möglich wurde. Um auftretende Interferenz in zukünftigen Messungen auszuschließen oder zumindest quantifizieren zu können, wurde mit Formaldehyd ein Marker gewählt, der im Rahmen des Kraftstoffzerfalls ebenso wie Aceton entstehen kann und laserspektroskopisch mit der verwendeten Messtechnik nachweisbar ist.

In einem ersten Schritt wurden LIF-Experimente zur Untersuchung der Gemischbildung und -verteilung durchgeführt. Hierbei konnte festgestellt werden, dass sich das Kraftstoff-Luftgemisch mit den verwendeten Versuchsparametern (Einspritzung ins Kurbelgehäuse, Einspritzdauer, Kraftstoffzusammensetzung, ...) nahezu vollständig homogen über den gesamten Brennraum verteilt. Somit stellt der Einsatz des nulldimensionalen numerischen

Modells im Rahmen dieser Arbeit keinen Widerspruch zu den experimentellen Daten dar. Auf eine aufwendige Anpassung des numerischen Modells kann somit verzichtet werden.

In einem zweiten Schritt wurde durch Einsatz der Zwei-Linien-LIF Messmethode die mittlere im Brennraum vorliegende Temperatur bestimmt und mit den numerischen sowie Daten aus der Literatur verglichen. Hierzu musste der bis zu diesem Zeitpunkt verwendete Versuchsstand mit einem zweiten Excimerlaser und einer zweiten Lichtschnittoptik erweitert werden. Zusätzlich sind die angesaugte Frischlufttemperatur ebenso wie die Temperatur des Wärmeträgeröls von Raumtemperatur schrittweise bis zu einer Maximaltemperatur von 110 °C erhöht worden. Aus den erhaltenen Fluoreszenzintensitäten wurde dann zusammen mit einem mathematischen Ansatz zur Beschreibung der Fluoreszenzquantenausbeute und des Absorptionsquerschnitts die mittlere Temperatur im Brennraum in Abhängigkeit von der Ansauglufttemperatur sowie dem Messzeitpunkt bestimmt. Die so erhaltenen Temperaturen sind mit numerisch berechneten verglichen worden und lieferten vor allem für niedrige Ansauglufttemperaturen (≤ 360 K) eine gute Übereinstimmung. Somit konnte sichergestellt werden, dass das gewählte numerische Modell einerseits und die durchgeführten Experimente andererseits miteinander vergleichbar sind. Zusätzlich wurde noch das verwendete Auswerteverfahren analysiert und mögliche Fehlerquellen bei dessen Anwendung untersucht.

Bereits bei den durchgeführten Untersuchungen zur Gemischverteilung konnte trotz sehr niedriger Ansaugluft- und Öltemperaturen festgestellt werden, dass der Fluoreszenzintensitätsverlauf nicht symmetrisch zum oberen Totpunkt verläuft. Da als Erklärung neben der eingesetzten Messtechnik, dem verwendeten Schmieröl bzw. -fett ebenso die verwendete Kraftstoffzusammensetzung ausgeschlossen werden konnten, blieben nur einsetzende chemische Reaktionen und die Bildung von zur Fluoreszenz anregbaren Spezies als Möglichkeit übrig. Aus diesem Grund wurden LIF-Experimente für zwei unterschiedlichen Kraftstoffzusammensetzungen (iso-Oktan und iso-Oktan gemischt mit Aceton im volumetrischen Verhältnis 9:1) und verschiedenen Ansauglufttemperaturen durchgeführt. Im Rahmen dieser konnte festgestellt werden, dass mit oder ohne Zugabe von Aceton eine Fluoreszenz detektiert werden konnte. Zusätzlich durchgeführte numerische Simulationen zeigten in diesem Zusammenhang, dass vermutlich Aceton für die vorhandene Fluoreszenz verantwortlich ist. Zur genauen Analyse wurde daher das emittierte Fluoreszenzlicht mit Hilfe eines Gitterspektrografen wellenlängensepariert und mit Referenzspektren von Aceton bzw. der iso-Oktanmischung verglichen, wobei eine gute

Übereinstimmung festgestellt werden konnte. Parallel dazu wurde das teilreagierte und nicht verbrannte Abgas für zwei verschiedene Ansauglufttemperaturen gaschromatografisch auf seine Bestandteile untersucht. Im Rahmen dieser Analyse gelang der Nachweis, dass auch schon bei relativ niedrigen Ansaugluft- und damit Brennraumtemperaturen chemische Reaktionen einsetzen, der Kraftstoff zerfällt und vor allem dass Aceton gebildet wird. Durch den Vergleich mit einer Standardprobe konnte eine quantitative Bestimmung der Menge erreicht werden, die sich wiederum mit den numerischen Daten vergleichen lässt. Hier konnte wieder eine relativ gute Übereinstimmung zwischen Numerik und Experiment besonders für niedrige Temperaturen festgestellt werden. Zum Verständnis, auf welchen Wegen Aceton im Rahmen des Kraftstoffzerfalls gebildet wird, wurde mit dem numerischen Modell eine Reaktionsflussanalyse durchgeführt. Es konnten in diesem Zusammenhang zwei Reaktionspfade identifiziert werden, die Aceton als Zwischenprodukt aufweisen.

In einem letzten Schritt wurde anhand der nachgewiesenen Überlagerung von gebildetem und zugegebenem Fluoreszenzstoff versucht, Möglichkeiten zur Vermeidung bzw. Reduzierung von Interferenz aufzuzeigen. Neben experimentell teilweise sehr aufwendigen Ansätzen ließ sich auch eine messtechnische Möglichkeit ableiten. Im Rahmen der ablaufenden chemischen Prozesse wird nicht nur Aceton, sondern auch eine Vielzahl anderer Stoffe gebildet, die teilweise ebenfalls zur Fluoreszenz anregbar sind. Ein besonders gut untersuchter und relativ stabiler Stoff stellt in diesem Zusammenhang Formaldehyd dar. Könnte also neben Aceton auch Formaldehyd im Rahmen von LIF-Experimenten nachgewiesen werden, ließe sich qualitativ der Bereich bestimmen, in dem eine Beeinflussung bzw. Signalüberlagerung auftritt bzw. relevant wird. Aus diesem Grund sind LIF-Experimente zum Nachweis von Aceton als auch von Formaldehyd durchgeführt worden. Zur quantitativen Abschätzung der Interferenz wurde wieder die numerische Simulation herangezogen. Als Ergebnis dieser konnte für den im Rahmen dieser Arbeit gewählten Ansauglufttemperaturbereich ein linearer Zusammenhang zwischen der Formaldehyd- und Acetonkonzentration für Anfangstemperaturen bis 420 K für reines iso-Oktan festgestellt werden. Ähnliches ließ sich auch für andere Kraftstoffzusammensetzungen wie beispielsweise iso-Oktan gemischt mit Ethanol (9:1) sowie n-Heptan (ROZ 95) bei einem Luft-Kraftstoffverhältnis von 3.0 und 3.5 erkennen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass neben dem Verbrauch von Fluoreszenzstoffen im Rahmen einsetzender chemischer Reaktionen abhängig von den gewählten Versuchs-

parametern auch die Bildung einen messtechnisch relevanten Einfluss haben kann. Speziell das häufig für Untersuchungen der Gemischbildung und -verteilung verwendete Aceton kann mit im Rahmen des Kraftstoffzerfalls gebildetem interferieren, was möglicherweise zu Fehlern und falschen Schlussfolgerungen bei laserspektroskopischen Untersuchungen führt. Die bisher untersuchten Kraftstoffzusammensetzungen sowie der gewählte Temperaturbereich erlaubt weitere Forschungstätigkeit in viele Richtungen. In den letzten Jahren ist der Anteil an Biokraftstoffen im Ottokraftstoff ebenso wie im Diesellookraftstoff kontinuierlich bis auf teilweise über 10 % angestiegen. Eine veränderte Kraftstoffzusammensetzung und damit eine Veränderung der ablaufenden chemischen Prozesse ist möglich und teilweise auch wahrscheinlich. Eine Untersuchung dieser Kraftstoffvarianten ebenso wie der Einfluss von n-Heptan und damit eine Reduzierung der Oktanzahl könnte aufschlussreiche Informationen über mögliche Veränderungen liefern und eine Modifizierung/Weiterentwicklung wie auch Validierung von Reaktionsmechanismen und numerischen Modellen ermöglichen. Zusätzlich könnten weitere Fluoreszenzstoffe und deren Einfluss auf laserspektroskopische Untersuchungen sowie die chemische Kinetik untersucht werden.

A Literaturverzeichnis

- [1] VDA: Jahresbericht 2013. Verband der Automobilindustrie e.V. (VDA), 2013
- [2] Bendak, M.; Fröhlich, T.: Daimler Nachhaltigkeitsbericht 2011. Daimler AG, Communication, HPC 402, 2011
- [3] Spicher, U.; Basshuysen, R. van (Hsrg.): Ottomotor mit Direkteinspritzung. Vieweg Verlag, 2007
- [4] Thring, R.H.: Homogeneous-Charge Compression-Ignition (HCCI) Engines. SAE-Technical Paper Series 892068, 1989
- [5] Christensen, M.; Johansson, B.; Einewall, P.: Homogeneous Charge Compression Ignition (HCCI) using iso-octane, ethanol and natural gas – a comparison with spark ignition operation. SAE Technical Paper Series 972874, 1997
- [6] Günthner, M.: Untersuchung der Eigenschaften und Kontrollmöglichkeiten der homogen kompressionsgezündeten Verbrennung von Ottokraftstoff. Dissertation, Universität Karlsruhe, 2004
- [7] Maiwald, O.: Experimentelle Untersuchungen und mathematische Modellierung von Verbrennungsprozessen in Motoren mit homogener Selbstzündung. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2005
- [8] Najt, P.M.; Foster, D.E.: Compression-Ignited Homogeneous Charge Combustion. SAE Technical Paper Series 830264, 1983
- [9] Fiveland, S.B.; Assanis, D.N.: Experimental and Simulated Results Detailing the Sensitivity of Natural Gas HCCI Engines to Fuel Composition. SAE Technical Paper Series 2001-01-3609, 2001
- [10] Iida, N.: Alternative Fuels and Homogeneous Charge Compression Ignition Combustion Technology. SAE Technical Paper Series 972071, 1997
- [11] Ryan III, T.W.; Callahan, T.J.: Homogeneous Charge Compression Ignition of Diesel Fuel. SAE Technical Paper Series 961160, 1996

- [12] Kahrstedt, J.; Buschmann, G.; Predelli, O.; Kirsten, K.: Homogenes Dieselmotorenverfahren für EURO5 und TIER 2/LEV 2 – Realisierung der modifizierten Prozessführung durch innovative Hardware- und Steuerungskonzepte. 25. Internationales Wiener Motorensymposium, Wien, 2004
- [13] N.N.: Commission Regulation (EC) No 692/2008 of 18 July 2008 implementing and amending Regulation (EC) No 715/2007 of the European Parliament and of the Council on type-approval of motor vehicles with respect to emissions from light passenger and commercial vehicles (Euro 5 und Euro 6) and on access to vehicle repair and maintenance information. Brüssel: Europäisches Parlament, 2008
- [14] N.N.: California exhaust emission standards and test procedures for 2001 and subsequent model passenger cars, light-duty trucks and medium-duty vehicles. California Environmental Protection Agency, air resources board, 2014
- [15] Heywood, J.B.: Internal Combustion Engine Fundamentals. McGraw-Hill, 1998
- [16] Bäuerle, B.: Untersuchung der zeitlichen Entwicklung von Klopfzentren im Endgas eines Zweitakt-Ottomotors mittels zweidimensionaler laserinduzierter Fluoreszenz von Formaldehyd. Dissertation, Universität Stuttgart, 2001
- [17] Schubert, A.: Numerische und experimentelle Untersuchungen zum Einfluss von Fluktuationen bei der HCCI-Verbrennung. Dissertation, KIT – Karlsruher Institut für Technologie, 2011
- [18] Onishi, S.; Jo, S.H.; Shoda, K.; Jo, P.D.; Kato, S.: Active Thermo-Atmosphere Combustion (ATAC) – A New Combustion Process for Internal Combustion Engines. SAE Technical Paper Series 790501, 1979
- [19] Nogushi, M.; Tanaka, Y.; Tanaka, T.; Takeuchi, Y.: A Study on Gasoline Engine Combustion by Observation of Intermediate Reactive Products. SAE Technical Paper Series 790840, 1979
- [20] Aoyama, T.; Hattori, Y.; Mizuta, J.; Sato, Y.: *An Experimental Study on Premixed-Charge Compression Ignition Gasoline Engine*. SAE Technical Paper Series 960081, 1996

- [21] Christensen, M.; Johansson, B.; Einewall, P.: Homogeneous Charge Compression Ignition (HCCI) using iso-octane, ethanol and natural gas – a Comparison with Spark Ignition Operation. SAE Technical Paper Series 972874, 1997
- [22] Suzuki, H.; Koike, N.; Ishii, H.; Odaka, M.: Exhaust Purifikation of Diesel Engines by Homogeneous Charge with Compression Ignition Part 1: Experimental Investigation of Combustion and Exhaust Emissions Behavior under Pre-Mixed Homogeneous Charge Compression Ignition Method. SAE Technical Paper Series 970313, 1997
- [23] Miyoshi, A.: KUCRS software library version May 2005 beta, available from the [6]. See web: <http://www.frad.t.u-tokyo.ac.jp/~miyoshi/KUCRS/> for contact and update information.
- [24] Ishibashi, Y.; Asai, M.: Improving the Exhaust Emissions of Two-Stroke Engines by Applying the Activated Radial Combustion. SAE Technical Paper Series 960741, 1996
- [25] Stanglmaier, R.H.; Roberts, C.E.: Homogeneous charge compression ignition (HCCI): Benefits, compromises and future engine applications. SAE Technical Paper Series 1999-01-3682, 1999
- [26] Gentili, R.; Frigo, S.; Tognotti, L.; Habert, P.; Lavy, J.: Experimental study on ATAC (Active Thermo-Atmosphere Combustion) in a Two-Stroke Gasoline Engine. SAE Technical Paper Series 970363, 1997
- [27] Tanaka, S.; Ayala, F.; Keck, J.C.; Heywood, J.B.: Two-Stage ignition in HCCI combustion and HCCI control by fuels and additives. Combustion and Flame 132, S. 219-239, 2003
- [28] Sjöberg, M.; Dec, J.E: An Investigation of the Relationship between measured intake temperature, BDC temperature and combustion phasing for premixed and DI HCCI engines. SAE Technical Paper Series 2004-01-1900, 2004
- [29] Stenlås, O.; Christensen, M.; Egnekk, E.; Johanson, B.; Mauss, F.: Hydrogen as Homogeneous Charge Compression Ignition Engine Fuel. SAE Technical Paper Series 2004-01-1976, 2004

- [30] Haraldsson, G.; Tunestål, P.; Johansson, B.; Hyvönen, J.: HCCI Combustion Phasing with Closed-Loop Combustion Control Using variable compression ratio in a multi cylinder engine. SAE Technical Paper Series 2003-01-1830, 2003
- [31] Ijima, A.; Yoshida, K.; Shoji, H.: A comparative study of HCCI and ATAC combustion characteristics based on experimentation and simulations – influence of the fuel octane number and internal EGR on combustion. SAE Technical Paper Series 2005-01-3732, 2005
- [32] Dibble, R.; Au, M.; Girard, J.; Aceves, S.M.; Flowers, D.L.; Martinez-Frias, J.; Smith, J.R.: A Review of HCCI combustion at US Berkeley and LLNL. SAE Technical Paper Series 2001-01-2511, 2001
- [33] Johansson, B.: Homogeneous Charge Compression Ignition – the future of IC engines? International Journal of Vehical Design 44, S. 1-19, 2007
- [34] Warnatz, J.; Dibble, R.W.; Maas, U.: Verbrennung – Physikalisch-Chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung. Springer Verlag, 3. Auflage, 2001
- [35] Westbrook, C.K.: Chemical Kinetics of Hydrocarbon Ignition in Practical Combustion Systems. Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 28, S. 1563-1577, 2000
- [36] Cox, A.; Griffiths, J.; Mohamed, C.; Curran, H.J.; Pitz, W.J.; Westbrook, C.K.: Extents of alkane combustion during rapid compression leading to single or two-stage ignition. 26th International Symposium on Combustion, S. 2685-2692, 1996
- [37] Curran, H.J.; Gaffuri, P.; Pitz, W.J.; Westbrook, C.K.: A comprehensive modeling study of iso-octane oxidation. Combustion and Flame 129, S. 253-280, 2002
- [38] Chevalier, C.: Entwicklung eines detaillierten Reaktionsmechanismus zur Modellierung der Verbrennungsprozesse von Kohlenwasserstoffen. Dissertation, Universität Stuttgart, 1993
- [39] Eckbreth, A.C.: Laser Diagnostics for Combustion, Temperature and Species. Gordon and Breach Publishers, 2.Auflage, 1997
- [40] Yariv, A.: Quantum Electronics. John Wiley & Sons, 3. Auflage, 1987
- [41] Yariv, A.: Introduction to Optical Electronics. Holt, Reinhart und Winston, 1971

- [42] Gaydon, A.G.: The spectroscopy of flames. Chapman & Hall Ltd., London, 1957
- [43] Kneubühl, F.K.; Sigrist, M.W.: Laser. Teubner Verlag, 4. Auflage, 1995
- [44] Eng, J.A.: Characterization of pressure waves in HCCI combustion. SAE Technical Paper Series 2002-01-2859, 2002
- [45] Schießl, R.: Untersuchung innermotorischer Verbrennungsprozesse mit laserinduzierter Fluoreszenz. Dissertation, Universität Stuttgart, 2001
- [46] Daily, J.W.: Saturation effects in laser induced fluorescence spectroscopy. Applied Optics 16, S. 568-571, 1977
- [47] Gerthsen, Ch.; Kneser, H.O.; Vogel, H.: Physik. Springer Verlag, 16 Auflage, 1989
- [48] Demtröder, W.: Laserspektroskopie. Springer Verlag, 3. Auflage, 1993
- [49] Wolff, D.: Quantitative laserdiagnostische Untersuchung der Gemischaufbereitung in technischen Verbrennungssystemen. Dissertation, Universität Bielefeld, 1995
- [50] Tröndle, P.: Experimentelle Untersuchung der Gemischbildung in einem HCCI-Motor. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 2008
- [51] Thurber, M.C.: Acetone Laser-Induced Fluorescence for temperature and multiparameter imaging in gaseous flows. Topical Report TSD-120, Stanford University, 1999
- [52] Hanson, R.K.; Thurber, M.C.; Kirby, B.J.: Instantaneous imaging of temperature and mixture fraction with dual wavelength acetone PLIF. American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1997
- [53] Thurber, M.C.; Grisch, F.; Kirby, B.J.; Votsmeier, M.; Hanson, R.K.: Measurements and modeling of acetone laser-induced fluorescence with implications for temperature imaging diagnostics. Applied Optics, 1998
- [54] Koch, J.D.; Gronki, J.; Hanson, R.K.: Measurement of near-UV absorption spectra of acetone and 3-pentanone at high temperatures. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2008
- [55] <http://www.cms.llnl.gov/combustion/combustion2.html>
- [56] Tait, N.P.; Greenhalph, D.A.: PLIF imaging of fuel fraction in practical devices and LIF imaging of soot. Phys. Chem. 97, Nr. 12, 1993

- [57] Schulz, C.; Sick, V.: Tracer-LIF diagnostics: quantitative measurement of fuel concentration, temperature and fuel/air ratio in practical combustion systems. Progress in Energy and Combustion Science 31, S. 75-121, 2005
- [58] Thurber, M.C.; Hanson, R.K.: Pressure and composition dependences of acetone laser-induced fluorescence with excitation at 248, 266 and 308 nm. Applied Physics B 69, S. 229-240, 1999
- [59] Kistler Instruments AG: Kistler Piezo-Instrumentation, Typenblatt 6051A1. Winthur, Schweiz
- [60] N.N.: Elektrisch heizbarer Katalysator Emicat®. EMITEX Gesellschaft für Emissionstechnologie mbH, Deutschland
- [61] Genotec Elektronik GmbH, Waiblingen, Deutschland.
- [62] Eichler, J.; Laser - Bauformen, Strahlführung, Anwendungen. Springer Verlag, 6. Auflage, 2006
- [63] Weiss, M.: Optische Untersuchungen des Einflusses von Gemischbildung und Restgasverteilung auf die Vorreaktionszustand und den Brennverlauf bei „Raumzündverbrennung“. Studienarbeit, Universität Stuttgart, 2001
- [64] Hugenschmidt, M.: Lasermesstechnik, Diagnostik der Kurzzeitphysik. Springer Verlag, 2007
- [65] N.N.: Datenblatt zum Nd:YAG Laser Modell Surelite S1-II 20 der Firma Continuum, Stand 2012
- [66] N.N.: FlameStar2 Camera System, Operation Manual, LaVision Göttingen, 1998
- [67] N.N.: Schott Filter 2008 – Katalog für optische Glasfilter. Schott Glas Mainz, 2008
- [68] N.N.: DynaMight Camera System, Operation Manual, LaVision Göttingen, 1998
- [69] Cook, D.J.; Pitsch, H.; Chen, J.H.; Hawkes, E.R.: Flamelet-based modeling of auto-ignition with thermal inhomogeneities for application to HCCI engines. Proceedings of the Combustion Institute 31, S. 2903-2911, 2007
- [70] Peters, N.: Laminar flamelet concepts in turbulent combustion. Proceedings of the Combustion Institute 21, S. 1231-1250, 1986

- [71] Hensel, S.; Sauter, W.; Kubach, H.; Velji, A.; Spicher, U.; Schubert, A.; Hofrath, Ch.; Schiessl, R.; Maas, U.: Numerische Simulation des Reaktionsfortschritts in einem Ottomotor mit kompressionsgezündeter Verbrennung. 11. Tagung „Der Arbeitsprozess des Verbrennungsmotors“, Graz, 2007
- [72] Wenzel, P.; Steiner, R.; Krüger, C.; Schiessl, R.; Hofrath, Ch.; Maas, U.: 3D-CFD Simulation of DI-Diesel combustion applying a progress variable approach accounting for detailed chemistry. SAE Technical Paper Series 2007-01-4137, 2007
- [73] Halstead, M.P.; Kirsch, L.J.; Quinn, C.P.: The autoignition of hydrocarbon fuels at high temperatures and pressures – fitting of a mathematical model. Combustion and Flame 30, S. 45-60, 1977
- [74] Schiessl, R.; Schubert, A.; Maas, U.: Numerische Simulation zur Regelung der Selbstzündung in CAI Motoren. Haus der Technik, Essen, 2005
- [75] Maas, U.: Mathematische Modellierung instationärer Verbrennungsprozesse unter Verwendung detaillierter Reaktionsmechanismen. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1988
- [76] Stauch, R.: Detaillierte Simulation von Verbrennungsprozessen in Mehrphasensystemen. Dissertation, Universität Karlsruhe, 2007
- [77] HOMREA User Manual
- [78] Woschni, G.; Fieger, J.: Experimentelle Bestimmung des örtlich gemittelten Wärmeübergangskoeffizienten im Ottomotor. MTZ, Motortechnische Zeitschrift 42, 1981
- [79] Böttger, J.: Numerische Simulation der Selbstzündung homogener, magerer Kraftstoff-Luft-Gemische unter motorischen Bedingungen. Studienarbeit, Universität Stuttgart, 2002
- [80] Dimmler, Ch.: Charakterisierung der Einflussgrößen auf die Selbstzündung homogener, magerer Luft-Kraftstoffgemische mittels numerischen Simulationen. Studienarbeit, KIT – Karlsruher Institut für Technologie, 2011
- [81] Bähr, H.D.: Thermodynamik. Springer Verlag, 10. Auflage, S. 108, 2000

- [82] Staudt, C.L.: Kalibrierung für die experimentelle Temperaturmessung mittels Aceton-LIF in einem HCCI-Forschungsmotor. KIT – Karlsruher Institut für Technologie, 2013
- [83] Einecke, S.; Schulz, C.; Sick, V.; Dreizler, A.; Schießl, R.; Maas, U.: Two-Dimensional Temperature Measurements in an SI engine using Two-Line Tracer LIF. SAE Technical Paper Series 982468, 1998
- [84] Großmann, F.; Monkhouse, P.; Ridder, M.; Sick, V.; Wolfrum, J.: Temperature and pressure dependence of the laser-induced fluorescence of gas-phase acetone and 3-pentanone. Applied Physics B: Laser and Optics, LXII, 1996
- [85] Graf, N.: Einsatz der laserspektroskopischen Fluoreszenz organischer Moleküle zur Visualisierung von Gemischbildungs- und Verbrennungsprozessen. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2003
- [86] Kuratle, R.: Motorenmesstechnik. Vogel Verlag, 1. Auflage, 1995
- [87] Andrae, J.C.G.; Björnbom, P.; Crancknell, R.F.; Kalghatgi, G.T.: Autoignition of toluene reference fuels at high pressures modeled with detailed chemical kinetics. Combustion and Flame, 149, pp. 2-24, 2007
- [88] Schubert, A.: Optische und laserspektroskopische Untersuchungen von Brennverlauf und Vorreaktionszustand bei HCCI-Verbrennung. Studienarbeit, Universität Stuttgart, 2003
- [89] Jung, K.: Experimentelle Untersuchung der Bildung intermediärer Spezies unter motorischen Bedingungen vor der Verbrennung. Studienarbeit, Universität Karlsruhe, 2009
- [90] N.N.: Datenblatt Spektrometer, Model 2035. Firma McPherson Inc., Chelmsford England.
- [91] <http://de.academic.ru/dic.nsf/dewiki/391672>; abgerufen am 11.11.2009 und 01.10.2014.
- [92] Krug, M.: Erweiterung eines Versuchstandes zur simultanen Bestimmung des Reaktionsfortschritts und der Gemischhomogenität in einem HCCI-Forschungsmotor mittels Laserinduzierter Fluoreszenz (LIF). Studienarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2010

- [93] Baugh, P.J.; Engenwald, W.; Struppe, H.G.: Gaschromatographie – Eine anwenderorientierte Darstellung. Vieweg Verlag, Wiesbaden, 1997
- [94] Brinkert, T.: Grundlagen der Gaschromatographie (GC). Abschlussarbeit, Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie (ISAS) Dortmund, 2006
- [95] van Basshysen, R.; Schäfer, F.: Handbuch Verbrennungsmotor – Grundlagen, Komponenten, Systeme, Perspektiven. 4 Auflage, Vieweg Verlag, Wiesbaden, 2007
- [96] Sham, Y.Y.; Joens, J.A.: Temperature dependent near UV molar absorptivities of several small aldehydes in aqueous solution. *Spectrochimica Acta*, Vol. 51A, pp. 247-251, 1995
- [97] Xu, H.; Wentworth, P.J.; Howell, N.W.; Joens, J.A.: Temperature dependent near-UV molar absorptivities of aliphatic aldehydes and ketones in aqueous solution. *Spectrochimica Acta*, Vol. 49A, pp. 1171-1178, 1993
- [98] Tadic, J.; Juranic, I.; Moortgat, G.K.: Pressure dependence of the photooxidation of selected carbonyl compounds in air: n-butanal and n-pentanal. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 143, pp. 169-179, 2001
- [99] Strickler, S.; Barnhart, R.: Absolute vibronic intensities in the A1A2-X1A1 absorption spectrum of formaldehyde. *J. Phys. Chem.* 86, pp. 448 – 455, 1982
- [100] Harrington, J.E.; Smyth, K.C.: Laser-induced fluorescence of formaldehyde in a methane/air diffusion flame. *Chem. Phys. Lett.* 202, pp- 196-202, 1993
- [101] Paul, P.H.; Najm, H.N.: Planar laser-induced fluorescence imaging of flame heat release. *Proc. Combust. Inst.* 27, pp. 43-50, 1998
- [102] Böckle, S.; Kazenwadel, J.; Kunzelmann, T.; Shin, D.-I.; Schulz, C.; Wolfrum, J.: Simultaneous single-shot laser-based imaging of formaldehyde, OH and temperature in turbulent flames. *Proc. Combust. Inst.* 28, pp. 279-286, 2000
- [103] Klein-Douwel, R.J.H.; Luque, J.; Jeffres, J.B.; Smith, G.P.; Crosley, D.R.: Laser-induced fluorescence of formaldehyde hot bands in flames. *Appl. Optics* 39, 3712, 2000

- [104] Prinz, V.: Experimentelle Untersuchung der Bildung von Formaldehyd und Aceton in einem optisch zugänglichen HCCI Forschungsmotor. Bachelorarbeit, KIT – Karlsruher Institut für Technologie, 2013
- [105] Faust, S.M.: Characterisation of organic fuel tracers for laser-based quantitative diagnostics of fuel concentration, temperature and equivalence ratio in practical combustion processes. Disertation, Universität Duisburg-Essen, 2013
- [106] Nau, W.M.; Scaniano, J.C.: Oxygen quenching of excited aliphatic ketones and diketones. *Jorn. Phys. Cem.* 100, 99. 11360-11367, 1996
- [107] Adlén, M.; Axelson, B.; Bai, X.; Bengtsson, P.-E.; Bladh, H.; Brackman, C.; Collin, R.; Li, Z.S.; Metz, T.; Nygren, J.; Ossler, F.; Richter, M.: Detection of formaldehyde in combustion environments. Joint Meeting, Combustion Institute, 2003
- [108] Schießl, R.; Maas, U.: Analysis of endgas temperature fluctuations in an SI engine by laser-induced fluorescence. *Combustion and Flame* 133, pp. 19-27, 2003
- [109] Maiwald, O.; Schießl, R.; Maas, U.: Visualisierung von Temperaturfluktuationen in einem Ottomotor mit laserinduzierter Fluoreszenz. Beitrag in *Berichte zur Energie- und Verfahrenstechnik: Motorische Verbrennung*, VI Tagung, S. 209-217, 2003
- [110] Deuffhard, P.; Hairer, E.; Zugck, J.: One-step Extrapolation Methods for Differential-Algebraic Systems. *Numerische Mathematik*, Nr. 51, S. 501-516, 1987
- [111] Petzold, L.R.: A description of DASSL: A differential/algebraic system solver. Technical Report SAND82-8637, Sandia National Laboratories, Livermore, 1982
- [112] Römpp, H.; Falbe, J.; Amelingmeier E.: *Römpp Basislexikon Chemie 1*, Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1998
- [113] Schäfer, C.: Experimentelle und numerische Bestimmung der Temperatur in einem optisch zugänglichen Forschungsmotor. Bachelorarbeit, KIT – Karlsruher Institut für Technologie, 2003

B Tabellenverzeichnis

| | |
|---|----|
| Tabelle 3.1: Wichtige Daten des eingesetzten Einzylinder Zweitaktforschungsmotors [7] | 24 |
| Tabelle 3.2: Wichtige Excimere und deren Emissionswellenlänge(n) [62] | 30 |
| Tabelle 5.1: Name und Summenformel von einigen Aldehyde (links) und Ketone (rechts) [96] | 89 |

C Abbildungsverzeichnis

| | |
|--|----|
| Abbildung 2.1: Modell der konventionellen ottomotorischen Verbrennung (links) und der HCCI-Verbrennung (rechts) [18] | 5 |
| Abbildung 2.2: Typische Zeitskalen für die bei der motorischen Verbrennung ablaufenden physikalischen und chemischen Prozesse [17] | 11 |
| Abbildung 2.3: Zwei-Niveau-Modell zur Erklärung ablaufender Prozesse bei der laserinduzierten Fluoreszenz. Dargestellt sind neben dem Grundzustand 1 auch der angeregte Zustand 2 sowie die Raten der verschiedenen Transferprozesse (b_{12} , A_{21} , b_{21} , Q_{21}) [aus 39]. | 15 |
| Abbildung 3.1: Geänderte Öffnungs- und Schließzeiten des verwendeten Forschungsmotors..... | 25 |
| Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des modifizierten Zylinderkopfs mit den optischen Zugängen [45]. | 28 |
| Abbildung 3.3: Draufsicht auf den Motor inkl. der im Ölkragen montierten Thermoelemente [7]. | 29 |
| Abbildung 3.4: Potentialkurven eines Excimers für den Grund sowie angeregten Zustand [43,63]..... | 31 |
| Abbildung 3.5: Schematischer Strahlverlauf für die beiden Excimerlaser | 34 |
| Abbildung 3.6: Schematischer Strahlverlauf des Nd:YAG-Lasers sowie der Excimerlaser | 34 |
| Abbildung 3.7: Fokus- und Positionsaufnahmen der DynaMight Kamera (links) und der FlameStar2F Kamera (rechts). Der Laserstrahl würde in diesen Aufnahmen von oben nach unten und jeweils ungefähr in der Mitte der Aufnahmen verlaufen. | 37 |
| Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der Ablaufsteuerung bei quasisimultaner Messung von Formaldehyd und Aceton..... | 38 |
| Abbildung 4.1: Aufbau des Simulationsprogramms HOMREA | 42 |

| | |
|---|----|
| Abbildung 5.1: Schema des Versuchsaufbaus zur Untersuchung der Gemischverteilung und -homogenität. | 47 |
| Abbildung 5.2: LIF-Intensitätsverläufe der DynaMight Kamera (schwarz) und FlameStar2F (rot) einer Messung bei 5 °KW v. OT. | 48 |
| Abbildung 5.3: LIF-Aufnahmen der DynaMight Kamera..... | 50 |
| Abbildung 5.4: LIF-Aufnahmen der FlameStar2F Kamera. | 50 |
| Abbildung 5.5: Verlauf der auf OT normierten LIF-Intensität beider Kamerasysteme aufgetragen über dem Kurbelwinkel in °KW..... | 51 |
| Abbildung 5.6: Normierte Intensitätsverläufe zweier Messungen mit umgekehrter zeitlicher Reihenfolge für den Zeitpunkt 10 °KW n. OT der Kamera FlameStar2F. | 52 |
| Abbildung 5.7: Schema des Versuchstandes zur Detektion zweier LIF-Signale | 56 |
| Abbildung 5.8: Normierter Intensitätsverlauf beider Kamerasysteme aufgetragen über den Motorzyklen bei 10 °KW vor OT und einer Anfangstemperatur von 100 °C..... | 57 |
| Abbildung 5.9: Normierter Fluoreszenzverlauf aufgetragen über der Einlasslufttemperatur bei Anregung mit 308 nm und durch das DynaMight Kamerasystem aufgenommen | 58 |
| Abbildung 5.10: Normierter Fluoreszenzverlauf aufgetragen über der Einlasslufttemperatur bei Anregung mit 248 nm und durch das DynaMight Kamerasystem aufgenommen | 59 |
| Abbildung 5.11: Verlauf des Quotienten der Fluoreszenzsignale der 2-Linien-LIF aufgetragen über eingestellten Einlasslufttemperatur | 59 |
| Abbildung 5.12: Auf Standardzustand normierte Fluoreszenzquantenausbeute bei Anregung mit 248 nm (links) und 308 nm (rechts). Die Punkte stellen die Werte von Thurber [51] und die schwarze Kurve die angenäherte Funktion dar (siehe Anhang E.2)..... | 61 |
| Abbildung 5.13: Auf Standardzustand normierte Absorptionsquerschnitt bei Anregung mit 248 nm (links) und 308 nm (rechts). Die Punkte stellen die Werte | |

| | |
|--|----|
| von Thurber [51] und die Kurve die angenäherte Funktion dar (siehe Anhang E.2). | 62 |
| Abbildung 5.14: Druckabhängigkeit des Fluoreszenzsignalverhältnis zweier Wellenlängenpaare über der Temperatur aufgetragen (siehe Anhang E.2) [53]..... | 63 |
| Abbildung 5.15: Berechnetes Fluoreszenzsignalverhältnis ohne Druckabhängigkeit (schwarze Punkte und Trendlinie) und mit Berücksichtigung der Druckabhängigkeit (rote Punkte und Trendlinie) aufgetragen über der Temperatur | 64 |
| Abbildung 5.16: Normierter Intensitätsverlauf einer Pixelreihe eines LIF-Bildes bei 0 °KW und 80°C bei Anregung mit 308 nm | 65 |
| Abbildung 5.17: Verteilung/Häufigkeit der Intensitätswerte der in Abbildung 5.16 dargestellten normierten Intensitätswerte..... | 66 |
| Abbildung 5.18: Mit HOMREA simulierter Fluoreszenzsignalverlauf bei einer Ansauglufttemperatur von 383 K eines Motorzykluses. | 68 |
| Abbildung 5.19: Vergleich der numerischen (schwarz) und experimentell (rot) ermittelten Brennraumtemperatur aufgetragen über der Einlasslufttemperatur der angesaugten Luft in Kelvin. Zusätzlich sind jeweils Trendlinien eingezeichnet. | 69 |
| Abbildung 5.20: Prozentuale Abweichung der berechneten Zündverzugszeit über der Temperatur aufgetragen für verschiedene volumetrische Anteile von Aceton gemischt mit iso-Oktan. Der Druck beträgt 27,7 bar und entspricht dem Druck bei OT für $\lambda = 3,0$ | 71 |
| Abbildung 5.21: Auf OT normierter Fluoreszenzsignalverlauf für die Kraftstoffzusammensetzung iso-Oktan/Aceton (90 vol-%/10 vol-%) aufgetragen über dem Kurbelwinkel in °KW und der Einlasslufttemperatur in °C sowie aufgenommen mit dem FlameStar2F Kamerasystem..... | 73 |
| Abbildung 5.22: Auf OT normiertes Fluoreszenzsignal aufgetragen über dem Kurbelwinkel für die Einlasslufttemperaturen 50 °C, 80 °C sowie 90 °C und aufgenommen mit dem FlameStar2F Kamerasystem für den Kraftstoff iso-Oktan gemischt mit Aceton. Zusätzlich sind die maximalen und minimalen Abweichungen als Fehlerbalken dargestellt..... | 74 |

- Abbildung 5.23: Auf OT normiertes Fluoreszenzsignal aufgetragen über der Einlasslufttemperatur für die Kurbelwinkel 20 °KW v. OT, 3 °KW v. OT sowie 5 °KW n. OT und aufgenommen mit dem FlameStar2F Kamerasystem für den Kraftstoff iso-Oktan gemischt mit Aceton. Zusätzlich sind die maximalen und minimalen Abweichungen als Fehlerbalken dargestellt.....75
- Abbildung 5.24: Mit HOMREA berechnete Acetonkonzentration über dem Kurbelwinkel aufgetragen für verschiedene Anfangstemperaturen und $\lambda = 3,0$. Als Kraftstoff wurde eine Mischung aus iso-Oktan und Aceton (90 vol-%/10 vol-%) verwendet.76
- Abbildung 5.25: Mit HOMREA berechneter Molenbruch von Aceton für verschiedene Ansauglufttemperaturen und $\lambda = 3,0$ über dem Kurbelwinkel aufgetragen. Als Kraftstoff wurde eine Mischung aus iso-Oktan und Aceton (90 vol-%/10 vol-%) verwendet.77
- Abbildung 5.26: Auf OT normierter Fluoreszenzsignalverlauf für die Kraftstoffzusammensetzung iso-Oktan aufgetragen über dem Kurbelwinkel in °KW und der Einlasslufttemperatur in °C. Aufgenommen mit dem FlameStar2F Kamerasystem. Das Luft-Kraftstoffverhältnis beträgt $\lambda = 3,0$78
- Abbildung 5.27: Auf OT normiertes Fluoreszenzsignal für den Kraftstoff iso-Oktan aufgetragen über dem Kurbelwinkel für die Einlasslufttemperaturen 50 °C, 80 °C sowie 90 °C .Aufgenommen mit dem FlameStar2F Kamerasystem. Zusätzlich sind die maximalen und minimalen Abweichungen als Fehlerbalken dargestellt.79
- Abbildung 5.28: Auf OT normiertes Fluoreszenzsignal für den Kraftstoff iso-Oktan aufgetragen über der Einlasslufttemperatur für die Kurbelwinkel 20 °KW v. OT, 3 °KW v. OT sowie 5 °KW n. OT. Aufgenommen mit dem FlameStar2F Kamerasystem. Zusätzlich sind die maximalen und minimalen Abweichungen als Fehlerbalken dargestellt.80
- Abbildung 5.29: Verhältnis der LIF-Signale $I_{\text{iso-Oktan}} / I_{\text{iso-Oktan+Aceton}}$ der Kraftstoffzusammensetzungen reines iso-Oktan und iso-Oktan gemischt mit Aceton aufgetragen über der Anfangstemperatur in °C und dem Kurbelwinkel in °KW.....81

| | |
|---|----|
| Abbildung 5.30: Vergleich des Druck- und Temperaturverlaufs der Kraftstoffzusammensetzung reines iso-Oktan (schwarz gestrichelt Kurve) und iso-Oktan gemischt mit 10 vol-% Aceton (rot gepunktet Kurve) für einen Motorzyklus, eine Anfangstemperatur von 370 K und $\lambda = 3,0$ | 82 |
| Abbildung 5.31: Aufgenommene Intensitäten aufgetragen über der Wellenlänge für reines Aceton bei stehendem Motor (schwarz), iso-Oktan gemischt mit Aceton (rot) und reines iso-Oktan (grün) jeweils im Betrieb. Zur besseren Visualisierung sind die Intensitäten für die iso-Oktan/Aceton-Mischung mit den Faktor 10 und die für reines iso-Oktan mit 20 skaliert worden. | 84 |
| Abbildung 5.32: Schema des 2-Takt Forschungsmotors mit rot markierter Probenentnahme. Das Schema basiert auf der Abbildung 4.4 in [7]...... | 86 |
| Abbildung 5.33: Gaschromatografische Analyse der Gemischzusammensetzung am Ende des Kompressionszyklus für die beiden Ansauglufttemperaturen 30 °C und 100 °C. Als Kraftstoff wurde reines iso-Oktan verwendet..... | 87 |
| Abbildung 5.34: Numerisch (schwarz) und experimentell (rot) bestimmter Molenbruch von Aceton über der Ansauglufttemperatur aufgetragen. Als Kraftstoff wurde iso-Oktan verwendet. | 88 |
| Abbildung 5.35: Verlauf des Molenbruchs von Aceton (schwarz) und des Anteils von Aceton an der gesamten Menge an Ketonen (rot) über der Anfangstemperatur in K aufgetragen. | 90 |
| Abbildung 5.36: Verlauf des Molenbruchs von Formaldehyd (schwarz) und des Anteils von Formaldehyd an der gesamten Menge an Aldehyden (rot) über der Anfangstemperatur in K aufgetragen. | 91 |
| Abbildung 5.37: Ergebnis der Reaktionsflussanalyse. Dargestellt sind die beiden Pfade, in deren Verlauf Aceton gebildet wird. Bei den einzelnen Reaktionsschritten ist zusätzlich der entsprechende Reaktionspartner angegeben. . | 93 |
| Abbildung 5.38: Iso-Oktan mit den vier möglichen H-Abstraktionsorten [37]. | 95 |
| Abbildung 5.39: Schema des Versuchstandes zur simultanen Detektion von Aceton und Formaldehyd..... | 97 |

Abbildung 5.40: Gemittelte Fluoreszenzsignale von Formaldehyd in willk. Einheit für den Kraftstoff iso-Oktan über dem Messzeitpunkt in °KW aufgetragen. Variiert wurde die Ansauglufttemperatur von 25°C bis 110°C.100

Abbildung 5.41: Auf OT normierte Fluoreszenzintensität aufgetragen über dem Messzeitpunkt in °KW für Aceton (rot) und Formaldehyd (blau) für eine Ansauglufttemperatur von 70 °C.....101

Abbildung 5.42: Berechnete Acetonkonzentration aufgetragen über der Formaldehydkonzentration jeweils in der Einheit mol/m³ für verschiedene Ansauglufttemperaturen für ein Luft-Kraftstoff-verhältnis λ von 3,5. Als Kraftstoff wurde iso-Oktan verwendet. Die Punkte stellen die berechneten Werte und die schwarze Kurve die angenäherte lineare Funktion dar.....103

D Abkürzungsverzeichnis

Lateinische Buchstaben

| | | |
|----------|------------------------------|---|
| A_k | m^2 | Kolbenfläche |
| A | $\text{mol}/(m^3 \cdot s)$ | präexponentieller Faktor |
| | $1/s$ | präexponentieller Faktor |
| | $m^3/(\text{mol} \cdot s)$ | präexponentieller Faktor |
| | $m^6/(\text{mol}^2 \cdot s)$ | präexponentieller Faktor |
| AS | | Auslass schließt |
| AÖ | | Auslass öffnet |
| ARC | | Activated Radical Combustion |
| ATAC | | Activated Thermo-Atmosphere Combustion |
| A_{21} | s^{-1} | Einstein-Koeffizient für spontane Emission |
| b_{12} | s^{-1} | Übergangsrate bei Absorption |
| b_{21} | s^{-1} | Übergangsrate bei stimulierte Emission |
| B_{12} | s^{-1} | Einstein-Koeffizient bei Absorption |
| B_{21} | s^{-1} | Einstein-Koeffizient bei stimulierte Emission |
| c_0 | m/s | Lichtgeschwindigkeit |
| c_i | mol/m^3 | molare Konzentration der Spezies i |
| CCD | | Charge-Couple Device |
| CIHC | | Compression Ignition Homogeneous Charge |
| c_p | $J/(\text{mol} \cdot K)$ | molare Wärmekapazität bei konstantem Druck |

| | | |
|---------------------|------------------------------------|---|
| D | m | Brennraumdurchmesser |
| E_A | J/mol | Aktivierungsenergie |
| E_{Laser} | J | Energie |
| EÖ | | Einlass öffnet |
| ES | | Einlass schließt |
| EGR | | Exhaust Gas Recirculation |
| f | m | Brennweite |
| F | W | Fluoreszenzleistung |
| FuE | | Forschung und Entwicklung |
| h | m | Kolbenhub |
| h | Js | Plancksches Wirkungsquantum |
| h_i | J/kg | spezifische Enthalpie der Spezies i |
| HCCI | | Homogeneous Charge Compression Ignition |
| ICCD | | Intensified Charge-Coupled Device |
| IÖ | | Injektor öffnet |
| IS | | Injektor schließt |
| I_v | Ws/m ² | Intensität |
| I_v^{stat} | Ws/m ² | spektrale Sättigungsintensität |
| k_i | mol/m ³ s; | Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient |
| | 1/s; | Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient |
| | m ³ /mols; | Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient |
| | m ⁶ /mol ² s | Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient |

| | | |
|-----------|------------------|---|
| k_B | J/K | Boltzmann-Konstante |
| k | | Messtechnikfaktor |
| l | m | Pleuellänge |
| LEV | | US-Abgasstandard, low emission vehicle |
| LIF | | Laserinduzierte Fluoreszenz |
| m | kg | Masse |
| \dot{m} | kg/s | zeitliche Änderung der Masse, Massenstrom |
| M_i | kg/mol | Molmasse der Spezies i |
| \bar{M} | kg/mol | mittlere molare Masse |
| n | 1/min | Drehzahl |
| N | - | Gesamtzahl der Spezies |
| N_i | m^{-3} | Besetzungszahl des i -ten Niveaus |
| N_1^0 | m^{-3} | Besetzungszahl des untersten Niveaus bei $t = 0$ |
| NTC | | Negative Temperature Coefficient |
| p | bar | Druck |
| PCCI | | Premixed-Charge Compression Ignition |
| PRF | | Primary Reference Fuel |
| q | J/kg | spezifische Wärme |
| \dot{q} | W/m ² | mittlerer Wandwärmeverlust auf das Brennraumvolumen bezogen |
| Q | J | Wärme |

| | | |
|------------------|-----------------|--|
| \dot{Q} | J/s | Wärmestrom |
| Q_{21} | s ⁻¹ | Quenchrage |
| r | m | Kurbelradius |
| r | s ⁻¹ | Gesamtübergangsrate |
| R | J/mol·K | universelle Gaskonstante |
| RON | | Oktanahl |
| s | m | Kolbenweg |
| S_0 | J | energetischer Grundzustand |
| S_1 | J | energetisch angeregter Zustand |
| S_{LIF} | W | Fluoreszenzintensität |
| SULEV | | US-Abgasstandard: super ultra-low emission vehicle |
| t | s | Zeit |
| T | K | Temperatur |
| TLEV | | US-Abgasstandard: transient low emission vehicle |
| TRF | | Toluene Reference Fuel |
| TS | | Toyota-Soken |
| u | J/kg | spezifische innere Energie |
| ULEV | | US-Abgasstandard: ultra low emission vehicle |
| V | m ³ | Volumen |
| V_c | m ³ | Kompressionsvolumen |
| V_h | m ³ | Hubvolumen |

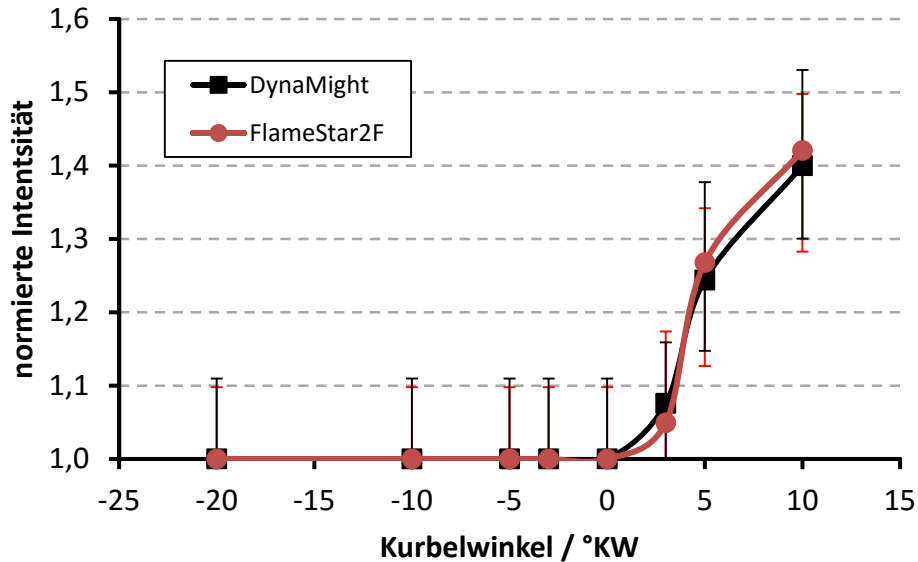
| | | |
|-------|----|--------------------------|
| w | kg | Brennraummasse |
| x_i | - | Molenbruch der Spezies i |

Griechische Buchstaben

| | | |
|---------------------|-----------------------|---|
| α | W/(m ² ·K) | Wärmeübergangskoeffizient |
| β | | Temperaturrexponent |
| Ω | sr | Raumwinkel |
| η_{LIF} | - | Effizienz der Aufnahmeoptik bei LIF-Messungen |
| η_{opt} | - | Effizienz der Aufnahmeoptik bei LIF-Messungen |
| λ | m | Wellenlänge |
| λ_s | | motorisches Schubstangenverhältnis |
| λ | | Kraftstoff-Luftverhältnis |
| ε | | Verdichtungsverhältnis |
| ρ | kg/m ³ | Dichte |
| σ | m ² | Absorptionsquerschnitt |
| τ | s | Zündverzugszeit |
| ν | s ⁻¹ | Frequenz |
| φ | - | Fluoreszenzquantenausbeute |

E Anlagen

E.1 Druckkorrigiertes LIF-Intensitätssignals der beiden eingesetzten Kamerasysteme



E.2 Daten des Absorptionsquerschnitts und der Fluoreszenzquantenausbeute von Aceton bei verschiedenen Anregungswellenlängen

Temperaturabhängigkeit des Absorptionsquerschnitts von Aceton bei Anregung mit 248 nm bei einem Druck von 1 atm ([51,113])

| Temperatur [K] | $\sigma_{\text{absolut}} [10^{-20} \text{ cm}^2]$ | $\sigma_{\text{normiert}} [-]$ |
|----------------|---|--------------------------------|
| 293 | 2,2 | 1 |
| 333 | 2,2 | 1 |
| 379 | 2,2 | 1 |
| 435 | 2,2 | 1 |
| 486 | 2,3 | 1,045 |
| 539 | 2,3 | 1,045 |
| 589 | 2,3 | 1,045 |
| 635 | 2,3 | 1,045 |

| | | |
|-----|-----|-------|
| 680 | 2,3 | 1,045 |
| 743 | 2,4 | 1,091 |
| 783 | 2,4 | 1,091 |
| 836 | 2,4 | 1,091 |
| 879 | 2,4 | 1,091 |

Temperaturabhängigkeit des Absorptionsquerschnitts von Aceton bei Anregung mit 308 nm bei einem Druck von 1 atm ([51,113])

| Temperatur [K] | $\sigma_{\text{absolut}} [10^{-20} \text{ cm}^2]$ | $\sigma_{\text{normiert}} [-]$ |
|----------------|---|--------------------------------|
| 295 | 1,6 | 1 |
| 322 | 1,8 | 1,125 |
| 377 | 2,0 | 1,25 |
| 431 | 2,2 | 1,375 |
| 483 | 2,5 | 1,5625 |
| 541 | 2,9 | 1,8125 |
| 586 | 3,1 | 1,9375 |
| 626 | 3,4 | 2,125 |
| 669 | 3,7 | 2,3125 |
| 731 | 4,2 | 2,625 |
| 781 | 4,5 | 2,8125 |
| 836 | 4,8 | 3 |
| 885 | 5,3 | 3,3125 |

Temperaturabhängigkeit der normierten Fluoreszenzquantenausbeute von Aceton bei Anregung mit 248 nm referenziert auf einen Druck von 1 atm und T = 295 K ([51,113])

| Temperatur [K] | $\Phi_{\text{normiert}} [-]$ |
|----------------|------------------------------|
| 296,153 | 0,9921 |

| | |
|---------|--------|
| 327,157 | 0,9509 |
| 333,236 | 0,8995 |
| 376,601 | 0,8276 |
| 429,156 | 0,7042 |
| 475,531 | 0,5963 |
| 528,261 | 0,5346 |
| 580,831 | 0,4164 |
| 627,323 | 0,3495 |
| 670,731 | 0,2930 |
| 732,798 | 0,2313 |
| 773,079 | 0,1696 |
| 825,911 | 0,1439 |
| 872,505 | 0,1131 |

Temperaturabhängigkeit der normierten Fluoreszenzquantenausbeute von Aceton bei Anregung mit 308 nm referenziert bei einem Druck von 1 atm und $T = 295 \text{ K}$ ([51,113])

| Temperatur [K] | ϕ_{normiert} [-] |
|-----------------------|--|
| 299,265 | 0,9921 |
| 330,269 | 0,9509 |
| 379,974 | 0,9201 |
| 429,636 | 0,8738 |
| 488,648 | 0,8327 |
| 541,407 | 0,7813 |
| 628,326 | 0,7042 |
| 671,735 | 0,6477 |
| 733,845 | 0,6014 |

| | |
|---------|--------|
| 783,550 | 0,5706 |
| 839,421 | 0,5192 |
| 885,956 | 0,4678 |

Temperaturabhängigkeit des normierten Absorptionsquerschnitts und der normierten Fluoreszenzquantenausbeute von Aceton bei Anregung mit 248 nm (Berechnet durch die angenäherte Funktion)

| Temperatur [K] | $\sigma_{\text{normiert}} [-]$ | $\Phi_{\text{normiert}} [-]$ |
|----------------|--------------------------------|------------------------------|
| 295 | 0,9927 | 0,9951 |
| 300 | 0,9936 | 0,9816 |
| 350 | 1,0027 | 0,8619 |
| 400 | 1,0117 | 0,7597 |
| 450 | 1,0208 | 0,6652 |
| 500 | 1,0299 | 0,5734 |
| 550 | 1,0390 | 0,4828 |
| 600 | 1,0481 | 0,3950 |
| 650 | 1,0571 | 0,3135 |
| 700 | 1,0662 | 0,2430 |
| 750 | 1,0753 | 0,1883 |
| 800 | 1,0844 | 0,1532 |
| 850 | 1,0935 | 0,14034 |

Temperaturabhängigkeit des normierten Absorptionsquerschnitts und der normierten Fluoreszenzquantenausbeute von Aceton bei Anregung mit 308 nm (Berechnet durch die angenäherte Funktion)

| Temperatur [K] | $\sigma_{\text{normiert}} [-]$ | $\Phi_{\text{normiert}} [-]$ |
|----------------|--------------------------------|------------------------------|
|----------------|--------------------------------|------------------------------|

| | | |
|-----|--------|--------|
| 295 | 1,0001 | 0,9979 |
| 300 | 1,0182 | 0,9916 |
| 350 | 1,1752 | 0,9431 |
| 400 | 1,3138 | 0,9066 |
| 450 | 1,4574 | 0,8684 |
| 500 | 1,6207 | 0,8234 |
| 550 | 1,8063 | 0,7724 |
| 600 | 2,0112 | 0,7196 |
| 650 | 2,2285 | 0,6705 |
| 700 | 2,4512 | 0,5964 |
| 750 | 2,6743 | 0,5964 |
| 800 | 2,8986 | 0,5665 |
| 850 | 3,1328 | 0,5258 |

Fluoreszenzverhältnis des Wellenlängenpaars 308 nm / 248 nm (S) über der Temperatur (T) bei unterschiedlichen Drücken. Die prozentuale Abweichung (A) vom Fluoreszenzsignals bei 1 atm ist für die Drücke 3 atm und 10 atm angegeben

| 0,1 atm | | 1 atm | | 3 atm | | | 10 atm | | |
|----------------|-------|--------------|-------|--------------|-------|-------|---------------|-------|-------|
| T [K] | S [-] | T [K] | S [-] | T [K] | S [-] | A [%] | T [K] | S [-] | A [%] |
| 307 | 1,26 | 302 | 1,16 | 302 | 1,16 | 0,00 | 304 | 1,16 | -0,52 |
| 347 | 1,47 | 352 | 1,47 | 352 | 1,47 | 0,00 | 352 | 1,46 | 0,43 |
| 400 | 1,78 | 403 | 1,78 | 403 | 1,78 | 0,00 | 400 | 1,76 | 1,46 |
| 451 | 2,20 | 454 | 2,20 | 454 | 2,20 | 0,00 | 451 | 2,16 | 2,09 |
| 499 | 2,52 | 499 | 2,52 | 502 | 2,62 | -4,21 | 499 | 2,41 | 4,48 |
| 550 | 2,94 | 550 | 3,15 | 547 | 3,15 | -0,01 | 555 | 2,78 | 11,62 |
| 601 | 3,57 | 601 | 3,78 | 598 | 3,78 | -0,01 | 601 | 3,14 | 16,88 |

| | | | | | | | | | |
|-----|------|------|------|-----|------|--------|------|------|--------|
| 651 | 4,31 | 646 | 4,63 | 646 | 4,73 | -2,30 | 649 | 3,56 | 22,99 |
| 702 | 5,47 | 702 | 6,43 | 697 | 6,22 | 3,30 | 702 | 4,52 | 29,78 |
| 750 | 6,85 | 750 | 8,13 | 747 | 8,55 | -5,24 | 745 | 5,47 | 32,72 |
| 792 | 8,23 | 804 | 10,2 | 804 | 11,8 | -15,57 | 795 | 7,06 | 31,13 |
| 843 | 9,82 | 855 | 12,5 | 849 | 14,8 | -18,77 | 855 | 9,28 | 25,58 |
| 900 | 11,3 | 914 | 14,8 | 900 | 18,3 | -23,72 | 897 | 12,0 | 18,66 |
| 962 | 13,1 | 973 | 17,4 | 945 | 21,9 | -26,38 | 950 | 17,4 | -0,02 |
| 996 | 14,2 | 1000 | 18,4 | 998 | 25,9 | -40,44 | 1001 | 24,3 | -31,77 |