

Untersuchungen der Niedertemperaturoxidation von Kohlenwasserstoffen in einer schnellen Kompressions-Expansions-Maschine

Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften
von der Fakultät für Maschinenbau des Karlsruher Instituts für Technologie
genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Marc Werler

aus Stuttgart

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

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. habil. Olaf Deutschmann

Tag der mündlichen Prüfung: 07.10.2016

Institut für Technische Thermodynamik
Prof. Dr. rer. nat. habil. U. Maas



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/>

Vorwort

In meiner Tätigkeit als akademischer Mitarbeiter am Institut für Technische Thermodynamik des Karlsruher Instituts für Technologie bekam ich die Möglichkeit die vorliegende Arbeit zu verfassen. Den zahlreichen Personen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich auf diesem Wege herzlich danken.

Ich bedanke mich bei meinem wissenschaftlichen Betreuer und Hauptreferenten Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Ulrich Maas für die Möglichkeit dieses spannende Thema an seinem Institut bearbeiten zu dürfen. Während meiner gesamten Tätigkeit am Institut sowie bei der Entstehung dieser Arbeit konnte ich mich jeder Zeit auf die persönliche Unterstützung verlassen. Zur Bearbeitung meines Forschungsvorhabens habe ich in zahlreichen Gesprächen immer die richtigen Impulse erhalten und dabei die Freiheit bekommen, meinen eigenen Weg bei der Umsetzung zu gehen. Des Weiteren bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Olaf Deutschmann für die Übernahme des Korreferates und das Interesse an meiner Arbeit. Für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Martin Gabi.

Bei Herrn Dr.-Ing. Heiner Wirbser bedanke ich mich für die jahrelange enge Zusammenarbeit und die Ermutigung nach Beendigung meines Studiums eine Promotion anzustreben. Bereits während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Technische Thermodynamik habe ich die wichtigsten Grundlagen zum experimentellen Arbeiten mit auf den Weg bekommen und durfte eigenverantwortlich wichtige Aufgaben übernehmen. In zahllosen freundschaftlichen Gesprächen und Diskussionen zu vielfältigen Aspekten des Maschinenbaus habe ich sehr viel dazugelernt. Fachlich hat diese Arbeit auch von der Unterstützung und den Anregungen von Herrn Dr.-Ing. Robert Schießl profitiert, wofür ich mich herzlich bedanke. In ausgedehnten Diskussionen habe ich auf viele Sachverhalte einen neuen Blickwinkel bekommen und dadurch ein tieferes Verständnis für diese erhalten.

Bei meinen Arbeitskollegen bedanke ich mich für die durchgängige Hilfsbereitschaft und Unterstützung bei jeglichen Problemstellungen. Neben und im Berufsalltag habe ich den freundschaftlichen Umgang und die Zeit der Zusammenarbeit sehr genossen. Ein großer Dank gilt auch allen wissenschaftlichen Hilfskräften und studentischen Abschlußarbeitern, die durch Ihren Einsatz und Ihre Arbeit eine große Unterstützung waren. Für die Hilfe beim Aufbau des Experimentes und für die Fertigung der benötigten Bauteile bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern der elektrischen und mechanischen Werkstätten.

Für die finanzielle Unterstützung im Rahmen der Forschergruppe 1993 - Multifunktionale Stoff- und Energieumwandlung - bedanke ich mich bei der Deutschen Forschungsgesellschaft (DFG). Ohne diese Unterstützung wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Abschließend möchte ich mich noch bei meinen Eltern, meinen Brüdern und Ihren Frauen für Ihre Unterstützung bedanken. Dank meiner Eltern hatte ich von Kindertagen an alle Möglichkeiten meinen Wissensdurst zu stillen. Sie ermutigten mich meinen eigenen Weg zu gehen. Neben meiner Familie haben auch all meine Freunde zum benötigten Ausgleich in meiner Freizeit beigetragen: herzlichen Dank dafür!

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Organisation der Arbeit	3
2. Chemische Reaktionskinetik	5
2.1. Theorie der chemischen Reaktionskinetik	5
2.1.1. Zeitgesetze chemischer Reaktionen	5
2.1.2. Chemische Reaktionsmechanismen	7
2.1.3. Zündprozess und -verzug	9
2.1.4. Hoch- und Niedertemperaturoxidation	11
2.2. Modellierung homogener Verbrennungsprozesse	16
2.3. Experimentelle Untersuchungen der chemischen Kinetik	18
2.3.1. Strömungsreaktoren	19
2.3.2. Stoßrohre	19
2.3.3. Rapid Compression Machines	20
3. Aufbau und Optimierung des Experiments	23
3.1. Brennraum	24
3.1.1. Anforderungen	25
3.1.2. Aufbau	25
3.1.3. Modifikation des Kolbens und Zylinderkopfes	26
3.2. Antriebseinheit	27
3.2.1. Anforderungen	27
3.2.2. Aufbau und Modifikation	27
3.3. Gasvorbereitung und -bevorratung	29
3.3.1. Anforderungen	29
3.3.2. Unbeheizte Mischkammer	30
3.3.3. Beheizbare Mischkammer	30
3.4. Mess- und Steuerungssystem	31
3.4.1. Druckmessung	31
3.4.2. Temperaturmessung	32
3.4.3. Volumenverlauf	33
3.4.4. Chemilumineszenzmessung	33
3.4.5. Versuchssteuerung und Messdatenaufzeichnung	34
4. Versuchsablauf und Eigenschaften des Experiments	35
4.1. Versuchsvorbereitung	35
4.2. Messung von Zündverzugszeiten	36
4.2.1. Definition der Zündverzugszeit	36

4.2.2.	Zuordnung gemessener Zündverzugszeiten	37
4.2.3.	Unsicherheit bei der Zuordnung der Zündverzugszeit	39
4.2.4.	Darstellung und Vergleich von Zündverzugszeiten	40
4.3.	Messung von Speziesprofilen	42
4.3.1.	Darstellung und Vergleich von Speziesprofilen	43
4.4.	Die Strömung im Brennraum	44
4.4.1.	Durchführung der Strömungssimulation	44
4.4.2.	Ergebnisse der Strömungssimulation	45
4.5.	Reproduzierbarkeit	47
4.6.	Vergleich experimenteller Aufbauten	49
4.7.	Vergleich Stoßrohr-RC(E)M	50
5.	Gasanalyse	53
5.1.	Gaschromatographie	53
5.1.1.	Injektor und Säulen	54
5.1.2.	Detektor	55
5.1.3.	Steuerung und Datenanalyse	56
5.1.4.	Unsicherheitsanalyse zur Gaschromatographie	57
5.2.	Absorptionsspektroskopie	58
5.2.1.	Messaufbau der Absorptionsspektroskopie	59
5.2.2.	Auswertung der Absorptionsspektren	59
5.2.3.	Unsicherheitsanalyse zur Absorptionsspektroskopie	61
6.	Numerische Beschreibung von RCM-Prozessen	63
6.1.	Modelle aus der Literatur	63
6.1.1.	Adiabater Kern-Modell	64
6.2.	Mehrzonenmodell zur Beschreibung der RCEM	66
6.2.1.	Lösungsmethode für Mehrzonenmodelle	67
6.2.2.	Quantifizierung und Beschreibung des Wärmeverlusts	68
6.2.3.	Modellvalidierung anhand einer inerten Strömungssimulation	71
6.2.4.	Vergleich zwischen Mehrzonen- und adiabatem Kern-Modell	73
6.2.5.	Simulation der Probengenerierung durch Entspannung	76
7.	Zündverzugszeiten	79
7.1.	Wasserstoff	79
7.1.1.	Ergebnisse	80
7.1.2.	Schlussfolgerung	81
7.2.	Methan	82
7.2.1.	Untersuchte Bedingungen	82
7.2.2.	Ergebnisse	83
7.2.3.	Schlussfolgerung	85
7.3.	Iso-Oktan	85
7.3.1.	Untersuchte Bedingungen	86
7.3.2.	Ergebnisse	86
7.3.3.	Schlussfolgerung	89

7.4.	n-Heptan	90
7.4.1.	Ergebnisse	91
7.4.2.	Schlussfolgerung	92
7.5.	Aceton	93
7.5.1.	Untersuchte Bedingungen	95
7.5.2.	Ergebnisse	95
7.5.3.	Schlussfolgerung	97
7.6.	Dimethylether (DME)	97
7.6.1.	Untersuchte Bedingungen	99
7.6.2.	Ergebnisse	100
7.6.3.	Schlussfolgerung	102
7.7.	Diethylether (DEE)	102
7.7.1.	Untersuchte Bedingungen	104
7.7.2.	Ergebnisse	104
7.7.3.	Schlussfolgerung	109
7.8.	Jet A1	109
7.8.1.	Versuchsvorbereitung und untersuchte Bedingungen	110
7.8.2.	Ergebnisse	112
7.8.3.	Schlussfolgerung	115
7.9.	Der Einfluss von Motoröl auf die Selbstzündung von Iso-Oktan	115
7.9.1.	Untersuchte Bedingungen	116
7.9.2.	Ergebnisse	117
7.9.3.	Schlussfolgerung	118
8.	Untersuchungen zu Polygenerationsprozessen	119
8.1.	n-Heptan - Methan - Gemische	120
8.1.1.	Untersuchte Bedingungen	121
8.1.2.	Ergebnisse	121
8.1.3.	Schlussfolgerung	125
8.2.	Diethylether - Methan Gemische	125
8.2.1.	Untersuchte Bedingungen	126
8.2.2.	Ergebnisse	127
8.2.3.	Schlussfolgerung	130
8.3.	Dimethylether - Methan - Gemische	132
8.3.1.	Untersuchte Bedingungen	133
8.3.2.	Ergebnisse zu Zündverzugszeiten	133
8.3.3.	Schlussfolgerung	137
8.4.	Vergleich der Reaktionsbeschleuniger	138
8.5.	Vergleich von Spezies-Zeit-Profilen	140
8.5.1.	Schlussfolgerung	144
8.6.	Abgasanalyse	144
9.	Zusammenfassung und Ausblick	149
A.	Programmoberfläche zur Steuerung des Experiments	153

B. Ergänzungen zu CFD-Simulationen	155
C. Anhang zur Gaschromatographie	157
C.1. Einstellungen der Gaschromatograph-Kanäle	157
C.2. Kalibrierchromatogramme	158
C.3. Kalibrierfunktionen	159
C.4. Messunsicherheiten der Speziesdetektion	161
D. Anhang zum Mehrzonenmodell	163
E. Anhang zur Polygeneration	165
E.1. Reaktionsflussanalyse	165
E.2. Anhang zu Diethylether - Methan Gemische	166
E.3. Anhang zum Vergleich der Reaktionsbeschleuniger	167
E.4. Anhang zum Vergleich von Spezies-Zeit-Verläufen	168
E.5. Anhang zur Abgasanalyse	169
Literaturverzeichnis	173

1. Einleitung

„*Feuer ist der Funken, der die menschliche Evolution entzündete*“ [1]. Immer mehr anthropologische Studien deuten darauf hin, dass einer der bedeutendsten Übergänge in der Geschichte des Lebens von der Kontrolle über Feuer und dem damit beginnenden Garen von Speisen initiiert wurde. Es veränderte den Körper des Menschen, sein Gehirn, den Umgang mit Zeit und das soziale Leben. Der Mensch schaffte sich eine neue Beziehung zur Natur: die Abhängigkeit von Brennstoff [2].

Im Laufe der Geschichte der Menschheit führte jede Verknappung von Brennstoffreserven zu einem Anstieg der Diversität der genutzten Brennstoffe [3, 4]. Gleichzeitig forderte der technische Fortschritt und die Entwicklung des Individualverkehrs neue Energieträger. Der weltweite Bedarf an Brennstoffen nimmt seit Beginn des 20. Jahrhunderts rasant zu [5].

Der fortschreitende Energiehunger und die starke Abhängigkeit von fossilen Energieträgern lässt die Bedenken bezüglich deren Verfügbarkeit und Auswirkungen auf die Umwelt wachsen [6]. Die aktuelle Forschung sieht sich Aufgaben zur effizienteren Nutzung der konventionellen Brennstoffe und zur Verminderung des Ausstoßes von Schadstoffen gegenüber [7–10]. Des Weiteren wird nach neuen Brennstoffalternativen gesucht, um trotz der knapper werdenden fossilen Kraftstoffe den Energiehunger der Menschheit decken zu können. Potente Kandidaten hierfür sind aus Biomasse hergestellte Kraftstoffe wie beispielsweise Methan, Ethanol, Dimethylether und Diethylether [11–14].

Die Steigerung der Diversität der Brennstoffe und neue Konzepte zur Umwandlung der darin gebundenen Energie bedingen einen hohen Forschungsaufwand, für den der Einsatz von Computermodellen unabdingbar ist [15, 16]. Die Beschreibung von Verbrennungsprozessen mit Computermodellen kann experimentelle Untersuchungen ergänzen oder sogar Einblick in Vorgänge geben, die messtechnisch nicht erfassbar sind. Dabei ist die numerische Untersuchung kostengünstiger und weniger zeitintensiv gegenüber experimentellen Untersuchungen. Eine große Herausforderung beim Einsatz von Computermodellen ist jedoch eine hohe Zuverlässigkeit bei der quantitativen und qualitativen Vorhersage zu gewährleisten [17]. Um diese Vorhersagekraft überprüfen zu können, muss parallel zum steigenden Einsatz von Modellen auch die Anzahl und die Qualität von Validierungsexperimenten zunehmen [16].

Bei der Modellierung von neuen Konzepten und Brennstoffen für die technische Verbrennung spielt die Reaktionskinetik eine große Rolle. So kann zum Beispiel die Schadstoffbildung in technischen Verbrennungsprozessen mit Hilfe der Beschreibung von detaillierter Chemie untersucht und verstanden werden [18, 19]. Aber

1. Einleitung

auch Zündprozesse, wie zum Beispiel in neuen Motorkonzepten wie dem Homogeneous Compression Charge Ignition-Motor (HCCI-Motor), in Dieselmotoren oder beim Motorklopfen, werden maßgeblich von der Reaktionskinetik des eingesetzten Brennstoffs bestimmt [20–22].

Um solche Zündprozesse mittels Computermodellen untersuchen zu können, muss die Reaktionskinetik anhand zuverlässiger Reaktionsmechanismen beschrieben werden. Zur Validierung der Reaktionskinetik sind daher Experimente notwendig, mit denen Zündprozesse möglichst entkoppelt von physikalischen Teilvorgängen wie Strömung und Wärmeübertragung untersucht werden können [23–25]. Häufig werden diese Experimente in schnellen Kompressionsmaschinen (engl.: rapid compression machine) und Stoßrohren umgesetzt, in denen mit der Zündverzugszeit eine wichtige Größe zur Überprüfung der Vorhersagekraft von Zündprozessen gemessen wird. In diesen Experimenten ist jedoch eine vollständige Entkopplung von physikalischen Vorgängen nicht möglich, weshalb die Nichtidealitäten der Experimente anhand möglichst einfacher physikalischer Modelle berücksichtigt werden müssen [26, 27].

Neben der Verwendung von Zündverzugszeiten zur Validierung von Reaktionsmechanismen [28–30] nimmt die Bedeutung von gemessenen Spezies-Zeit-Entwicklungen eine immer wichtigere Rolle ein [31–33]. Der Vergleich von Speziesverläufen erlaubt eine striktere und robustere Validierung als Zündverzugszeiten alleine [32–34]. Reaktionsmechanismen, die nicht nur zur Beschreibung von Zündprozessen entwickelt und darauf überprüft wurden, können dazu dienen, komplexere Stoffumwandlungsprozesse zu verstehen und zu untersuchen. Ausführlich validierte Mechanismen können dazu eingesetzt werden, Zünd- und Verbrennungsprozesse, Reaktionssysteme zur Speicherung von Energie [35] oder zur Herstellung von nützlichen Chemikalien [35–37] sowie die Bildung von Schadstoffen [38] zu analysieren.

In dieser Arbeit wird die Modifizierung des experimentellen Aufbaus einer Rapid Compression Machine (RCM) zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit und des Wärmeverlustverhaltens vorgestellt. Verschiedene für die Forschung und technische Anwendungen wichtige Stoffe wurden auf ihre Zündeigenschaften im Bereich niedriger und mittlerer Temperaturen untersucht [28, 39–43]. Die Ergebnisse werden, sofern vorhanden, mit Reaktionsmechanismen zur numerischen Beschreibung der Zündverzugszeit verglichen. Um einen, wie oben erwähnten detaillierteren Einblick in die reaktionskinetischen Vorgänge zu erhalten, wurde das System um einen Proben generationsmechanismus erweitert. Durch eine kontrollierte Expansion können mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Umbau chemische Reaktionen stabiler Spezies eingefroren werden. Neu integrierte Gasanalyzesysteme erlauben die Detektion unterschiedlicher Spezies. Durch in dieser Arbeit vorgestellte Messungen von Spezies-Zeit-Profilen sowie Abgaszusammensetzungen wurde die Möglichkeit chemisch nutzbare Spezies in Kompressionsmaschinen herzustellen untersucht.

1.1. Organisation der Arbeit

Die vorliegende Arbeit basiert auf dem von Wagner [44] aufgebauten Experiment, der Rapid Compression Machine (RCM). Die RCM dient, wie in der Einleitung beschrieben, zur Validierung der numerischen Beschreibung von Reaktionskinetik. Um die chemischen Grundlagen und die untersuchten Zündprozesse verstehen zu können, werden in Kapitel 2 die Grundlagen der Reaktionskinetik ausführlich erläutert. Es wird neben der allgemeinen Beschreibung der Reaktionskinetik mittels Reaktionsmechanismen auf den Unterschied zwischen Hoch- und Niedertemperaturreaktionen eingegangen. Zündungsphänomene wie die Zweistufenzündung und die Grundlagen zur numerischen Beschreibung von Zündungs- und Verbrennungsprozessen mit dem Programm HOMREA werden erläutert. Des Weiteren werden in diesem Kapitel die am häufigsten eingesetzten Experimente und ihre Einsatzgebiete vorgestellt.

In Kapitel 3 wird der experimentelle Aufbau der RCM im Detail erläutert. Des Weiteren werden die Modifizierungen der von Wagner [44] entwickelten Basis und die Weiterentwicklung zur Rapid Compression Expansion Machine (RCEM) beschrieben. Neben dem experimentellen Aufbau wird auch auf das Mess- und Steuerungssystem eingegangen. Der Versuchsablauf, die Auswertung und die Darstellung der Versuchsergebnisse werden in Kapitel 4 ausgeführt. Anschließend werden in diesem Kapitel die Modifizierungen charakterisiert und Vergleiche mit RCMs anderer Forschungseinrichtungen sowie mit Stoßrohren gezeigt.

Um neben der Untersuchung der Zündverzugszeit eine detailliertere chemische Analyse durchführen zu können, wurde der Versuchsaufbau um einen Micro-Gaschromatograph (GC) und eine Messeinrichtung zur Absorptionsspektroskopie erweitert. Die Messaufbauten werden im Detail zusammen mit den Messunsicherheiten in Kapitel 5 beschrieben.

Zur Simulation von RCM-Prozessen und dem neu entwickelten RCEM-Prozess werden einfache Modelle zur Beschreibung der ablaufenden physikalischen Vorgänge in der homogenen Reaktorsimulation benötigt. Kapitel 6 dient zur Vorstellung bereits existierender Modelle und zur Erläuterung des für die vorliegende Arbeit entwickelten Mehrzonenmodells zur Beschreibung des RCEM-Prozesses.

Der Ergebnisteil der Arbeit ist in zwei Kapitel aufgeteilt. In Kapitel 7 werden die gemessenen Zündverzugszeiten von Reinstoffen und konventionellen Kraftstoffen vorgestellt. Hierbei wird zuerst auf ihre wissenschaftliche Bedeutung, sowie auf in der Literatur bereits veröffentlichte Forschungsarbeiten hingewiesen. Soweit vorhanden, werden Reaktionsmechanismen für die Bedingungen der experimentell untersuchten Zündverzugszeiten auf Ihre Vorhersagekraft getestet.

Im zweiten Ergebnisteil (Kapitel 8) werden Versuchsergebnisse dargestellt, die zur Voruntersuchung von Polygenerationsprozessen durchgeführt wurden. Bei Polygenerationsprozessen handelt es sich um Prozesse mit mehr als einer Nutzgröße, hier: Arbeit und nutzbare chemische Spezies. Bei der Untersuchung handelt es sich um Stoffgemische aus verschiedenen Reaktionsbeschleunigern und Methan. Zur Validierung von Reaktionsmechanismen zur Beschreibung dieser Stoffsysteme wurden

1. Einleitung

Zündverzugszeiten mit unterschiedlichen Gemischzusammensetzungen und Verhältnissen von Reaktionsbeschleuniger und Methan gemessen. Des Weiteren wurden für einen Teil der hier vorgestellten Stoffsysteme Speziesprofile mit dem neu entwickelten RCEM-Mechanismus gemessen und mit Simulationen verglichen, die mit dem hierfür entwickelten RCEM-Mehrzonenmodell durchgeführt wurden. Um mögliche Stoffausbeuten für Polygenerationsprozesse zu untersuchen, wurde die Abgaszusammensetzung mit denselben Bedingungen unter denen Zündverzugszeiten gemessen wurden, analysiert.

Das Kapitel 9 soll dazu dienen, die Arbeit zusammenzufassen und einen Ausblick auf Ansätze zu weiteren Verbesserungen des Experiments sowie dessen numerischer Beschreibung zu geben.

2. Chemische Reaktionskinetik

2.1. Theorie der chemischen Reaktionskinetik

Die chemische Reaktionskinetik wird benötigt, um Vorgänge beschreiben zu können, in denen die physikalischen Prozesse, wie zum Beispiel Wärme- und Stofftransport, gar nicht oder in der gleichen zeitlichen Größenordnung wie die chemischen Reaktionen stattfinden. Mit Hilfe der Reaktionskinetik kann die Bildung und der Verbrauch chemischer Spezies und deren energetischer Umsatz beschrieben werden. Zur Beschreibung der Reaktionskinetik werden grundlegende Gesetzmäßigkeiten genutzt [45], die im Folgenden zusammen mit den hierfür wichtigen Grundlagen für das weitere Verständnis der Arbeit erläutert werden.

2.1.1. Zeitgesetze chemischer Reaktionen

Für die detaillierte reaktionskinetische Analyse kann nicht eine Bruttoreaktion herangezogen werden, da in dieser der gesamte Reaktionsverlauf aus vielen parallel oder nacheinander ablaufenden Teilreaktionen auf eine Reaktion reduziert wird. Anstelle der Bruttoreaktion sollten die chemischen Reaktionen, die direkt auf molekularer Ebene ablaufen können, betrachtet werden. Diese Art von Reaktionen nennt man Elementarreaktionen [46].

Die Reaktionsordnung einer chemischen Reaktion beschreibt den Zusammenhang zwischen den Konzentrationen der Ausgangsstoffe und der Reaktionsgeschwindigkeit. Mit der Molekularität einer Reaktion ist der eigentliche Vorgang auf molekularer Ebene gemeint [46]. Bei Elementarreaktionen entspricht daher die Reaktionsmolekularität auch der Reaktionsordnung [45]. Je nachdem, ob an der Elementarreaktion ein, zwei oder drei Ausgangsmoleküle beteiligt sind, handelt es sich um eine unimolekulare, bimolekulare oder trimolekulare Reaktion. Reaktionen einer Molekularität höher als drei sind, zumindest in der Gasphasenkinetik, sehr unwahrscheinlich [46].

Bei einer unimolekularen Reaktion, dem Zerfall eines Moleküls, verdoppelt sich die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Verdoppelung der Ausgangskonzentration. Bimolekulare Reaktionen sind die am häufigsten auftretenden Reaktionen und laufen nach dem Zeitgesetz 2. Ordnung ab. Die Verdoppelung der Konzentration eines der zwei Reaktionspartner führt zu einer Verdoppelung der Geschwindigkeit. Trimolekulare Reaktionen, die dem Zeitgesetz 3. Ordnung folgen, treten meist bei Rekombinationsreaktionen kleiner Moleküle auf [45]. Bei trimolekularen Reaktionen muss nicht

2. Chemische Reaktionskinetik

unbedingt die Gleichzeitigkeit des Zusammenstoßens aller drei Stoßpartner gegeben sein. Zwei rekombinierende Partner können eine temporäre Bindung eingehen, die durch den Stoß mit einhergehender Energieaufnahme eines nicht reagierenden Stoßpartners zu einer stabilen Bindung wird [46]. Wie hinreichend schnell der stabilisierende Stoß stattfinden muss, ist sehr schwer zu definieren [45].

Das allgemeine Zeitgesetz für die Bildung einer Spezies i in einer Elementarreaktion r ist durch Gleichung (2.1) gegeben. Hierbei beschreibt c_s die Konzentrationen der an der Reaktion teilnehmenden Stoffe $s = 1 \dots S$, $\nu_{rs}^{(e)}$ und $\nu_{rs}^{(p)}$ beschreiben die stöchiometrischen Koeffizienten der Edukte und Produkte. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion ist mit k_r gegeben [45]. Gleichung (2.1) zeigt, dass die Geschwindigkeitskonstante zusammen mit den Spezieskonzentrationen die Basis zur Beschreibung der Reaktionskinetik bildet [47].

$$\left(\frac{\delta c_i}{\delta t}\right)_{chem,r} = k_r (\nu_{ri}^{(p)} - \nu_{ri}^{(e)}) \prod_{s=1}^S c_s^{\nu_{rs}^{(e)}} \quad (2.1)$$

Temperaturabhängigkeit chemischer Reaktionen

Die Geschwindigkeitskonstante k_r kann nach der Arrhenius-Gleichung (Gleichung (2.2)) berechnet werden [45]. Es besteht eine exponentielle Abhängigkeit der Konstante von der Gaskonstante R , der Temperatur T und von der Aktivierungsenergie E_a . Die Aktivierungsenergie beschreibt die Energie, die überwunden werden muss, damit eine chemische Reaktion ablaufen kann. Der Exponentialterm in der Arrhenius-Gleichung beschreibt den Anteil des Ausgangsstoffes, der eine um E_a höhere Energie besitzt als die mittlere thermische Energie im System. Ist die Temperatur sehr hoch oder die Aktivierungsenergie sehr niedrig, können alle Moleküle die energetische Hürde überwinden [46]. Der präexponentielle Faktor AT^n dominiert dann die Reaktionsgeschwindigkeit.

$$k_r = AT^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.2)$$

Die physikalische Bedeutung des präexponentiellen Faktors unterscheidet sich je nachdem ob es sich um eine uni-, bi- oder trimolekulare Reaktion handelt. Bei unimolekularen Reaktionen beschreibt sein Kehrwert die mittlere Lebensdauer des Moleküls. Besteht keine Begrenzung der Reaktionsgeschwindigkeit durch eine niedrige Temperatur oder durch die Aktivierungsenergie, so wird diese bei bimolekularen Reaktionen von der Anzahl der Stöße zwischen den Molekülen pro Zeiteinheit bestimmt. Der präexponentielle Faktor entspricht damit der Stoßzahl. Auch bei trimolekularen Reaktionen ist der präexponentielle Faktor von der Stoßzahl der Moleküle abhängig [45].

Druckabhängigkeit chemischer Reaktionen

Die Geschwindigkeitskoeffizienten können neben der Temperaturabhängigkeit auch eine Druckabhängigkeit besitzen. Bei uni- und trimolekularen Reaktionen werden komplexe Reaktionsfolgen als Elementarreaktionen behandelt. Die Reaktionsfolge kann anhand des vereinfachten Lindemann-Mechanismus erklärt werden [45].

Ein Molekül benötigt zur Spaltung seiner Bindung Energie, die es nach dem Lindemann-Modell durch einen nicht reaktiven Stoß zugeführt bekommt. Durch die Zuführung der Energie werden im Molekül Schwingungen angeregt und es kann in die Produkte zerfallen. So kann bei unimolekularen Zerfallsreaktionen die charakteristische Abhängigkeit vom Druck und damit von der Konzentration an Stoßpartnern erklärt werden. Bei hohen Drücken verlaufen die Reaktionen nach dem Zeitgesetz 1. Ordnung. Es finden genügend aktivierende Stöße statt, sodass der Zerfall des Moleküls geschwindigkeitsbestimmend ist. Bei niedrigen Drücken und damit auch niedrigen Konzentrationen an Stoßpartnern ist der Flaschenhals für die Geschwindigkeit der energieübertragende Stoß. Die Reaktion folgt dann dem Zeitgesetz 2. Ordnung [45, 46].

Analoges gilt für die Druckabhängigkeit der trimolekularen Rekombinationsreaktion. Bei kleinem Druck läuft die Reaktion nach dem Zeitgesetz 3. Ordnung ab. Geschwindigkeitsbestimmend ist hier nicht die Rekombination, sondern wie schnell die Energie der innermolekularen Schwingungen an einen Stoßpartner abgegeben werden kann. Bei der Rekombination von Molekülen mit vielen Freiheitsgraden kann das neu entstandene Molekül auch einen langlebigen Zustand erreichen. Hierfür muss die Energie im Molekül selbst umverteilt werden damit kein schneller Übertrag der Energie an einen Stoßpartner notwendig ist. Ist der Druck jedoch sehr hoch, entspricht der zeitliche Verlauf dem einer Reaktion 2. Ordnung. Die mittlere Zeit zwischen zwei nichtreaktiven Stößen ist dann deutlich kürzer als die Lebensdauer des schwingungsangeregten Produkts [46].

Über Experimente und ab-initio-Berechnungen der Quantenchemie gekoppelt mit statistischer Thermodynamik und statistischen Methoden zur Bestimmung von Reaktionsraten können die für eine chemische Reaktion relevanten physikalischen Eigenschaften ermittelt werden. Alle notwendigen physikalischen Informationen zur Beschreibung der Reaktionskinetik sind in der Geschwindigkeitskonstante und in den thermodynamischen Daten Wärmekapazität, Standardbildungsenthalpie und Standardentropie enthalten [47].

2.1.2. Chemische Reaktionsmechanismen

Zur Ermittlung thermodynamischer Größen wie der Gleichgewichtskonstante, der Reaktionsenthalpie oder -entropie genügt die Betrachtung des chemischen Ausgangs- und Endzustands, wie es bei der Betrachtung einer Bruttoreaktion der Fall ist. Für eine detaillierte reaktionskinetische Analyse muss die Gesamtheit der ablaufenden

2. Chemische Reaktionskinetik

Elementarreaktionen betrachtet werden [46]. Die Auflistung aller möglichen Elementarreaktionen wird „detaillierter Reaktionsmechanismus“ genannt [47].

Innerhalb eines Mechanismus gibt es Reaktionspfade, die durch das Zusammenspiel verschiedener Elementarreaktionen entstehen. So kann das Produkt einer Reaktion das Edukt einer folgenden Elementarreaktion sein. Diese Reaktionspfade können zum Verständnis des Ablaufs eines reaktiven Prozesses beitragen. Fehlen in einem Mechanismus allerdings wichtige Reaktionen, kann es zu einer künstlichen Anhäufung einer Spezies kommen, da diese nicht als Edukt einer Folgereaktion verbraucht werden kann [47].

Detaillierte Reaktionsmechanismen müssen somit alle Elementarreaktionen enthalten. Aus diesem Grund können diese selbst bei kleinen Kohlenwasserstoffen sehr umfangreich sein [45]. Für Flugzeugkraftstoffe, die aus langkettigen Kohlenwasserstoffen bestehen, können die Mechanismen mehr als tausend Spezies und tausende von Elementarreaktionen beinhalten [48].

Ein detaillierter Mechanismus besitzt eine eindeutige Struktur. Sie fasst zusammengehörende Reaktionen in Untermechanismen zusammen. Die Struktur ist hierarchisch aufgebaut. In einem Submechanismus werden nur Kohlenstoffketten einer Größenordnung verbraucht. Produkte mit kürzeren Kohlenstoffketten bilden dann die Ausgangsbasis neuer Untermechanismen. Dies erleichtert die Generierung von Reaktionsmechanismen, da in Mechanismen für Ausgangsstoffe mit längeren Kohlenstoffketten bereits vorhandene, validierte Mechanismen niedrigerer Hierarchie verwendet werden können [47, 49].

In einem Reaktionsmechanismus mit R Reaktionen ändert sich die Konzentration einer Spezies i mit der Summe der Zeitgesetze aller einzelnen Elementarreaktionen r (Gleichung (2.3)) [45]. ω_i ist damit die Bildungsgeschwindigkeit der Spezies i in der Konzentrationskala [50].

$$\omega_i = \left(\frac{\delta c_i}{\delta t}\right)_{chem} = \sum_{r=1}^R k_r (\nu_{ri}^{(p)} - \nu_{ri}^{(e)}) \prod_{s=1}^S c_s^{\nu_{rs}^{(e)}} \quad (2.3)$$

Damit gehen in die zeitliche Änderung der Konzentration einer Spezies alle Elementarreaktionen im Mechanismus, in denen diese Spezies enthalten ist, ein. Die Bedeutung einer Reaktion kann jedoch abhängig von den vorherrschenden Bedingungen, insbesondere der Temperatur, stark variieren [45]. Diese Eigenschaft der detaillierten Reaktionsmechanismen erlaubt es beispielsweise für die Beschreibung einer Verbrennung bei hohen Temperaturen auf die für niedrige Temperaturen wichtigen Reaktionen zu verzichten. Der Mechanismus ist dann jedoch nur noch für ein bestimmtes Temperaturregime gültig. So kann zwischen Mechanismen für hohe Temperaturen und für niedrige bis mittlere Temperaturen unterschieden werden [47]. Der Einfluss der Temperatur auf die ablaufenden Reaktionspfade ist in Abschnitt 2.1.4 noch genauer erläutert.

Allgemein sind in einem detaillierten Reaktionsmechanismus nur bestimmte Reaktionen für charakteristische Eigenschaften verantwortlich. So sind, auch unabhängig von der Temperatur, nur wenige Elementarreaktionen geschwindigkeitsbestimmend, andere wiederum sind wichtig für den energetischen Gesamtumsatz [45]. Ist man an solchen umfassenderen Eigenschaften interessiert und nicht am Umsatz von jeder möglichen Spezies, kann ein Mechanismus vereinfacht beziehungsweise verkleinert werden. Dann spricht man jedoch nicht mehr von einem detaillierten Reaktionsmechanismus, sondern von einem semi-detaillierten oder einem skelettartigen Mechanismus. Diese reduzierten Mechanismen sind dann nur noch in dem begrenzten Bereich gültig, für den sie gemacht sind [47].

Durch die Anwendung verschiedener Analyseverfahren können Informationen über die Wichtigkeit von Elementarreaktionen ermittelt werden. Eine Sensitivitätsanalyse kann Aufschluss über die geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen bringen, in dem sie die Abhängigkeit einer Konzentration von einer Geschwindigkeitskonstante angibt. Die für bestimmte Bedingungen charakteristischen Reaktionspfade können mit einer Reaktionsflussanalyse ermittelt werden. Hierbei wird der Prozentsatz eines Stoffs angegeben der in einer Reaktion gebildet bzw. verbraucht wird (siehe Anhang E.1). Informationen über die Richtung einer chemischen Reaktion und deren charakteristischen Zeitskala können durch eine Eigenvektoranalyse der Zeitgesetze erlangt werden. Das mittels dieser drei Analyseverfahren ermittelte Wissen kann dann unter anderem zur Reduzierung des Reaktionsmechanismus verwendet werden [45].

2.1.3. Zündprozess und -verzug

Als Zündprozess werden die instationären Vorgänge bezeichnet, die zur Ausbildung einer stationär brennenden Flamme führen oder die ablaufen bis alle Edukte in Produkte überführt sind. Es kann zwischen induzierter Zündung und Selbstzündung unterschieden werden. Bei der induzierten Zündung wird in einem lokal begrenzten Volumen Energie zugeführt, so dass es in diesem bei einer sehr hohen Temperatur von bis zu 6000 K zur Selbstzündung kommt. Anschließend propagiert eine Flamme in das unverbrannte Gasgemisch. Für diese Arbeit ist jedoch nur die Selbstzündung bei niedriger Temperatur von Bedeutung, da diese von der komplizierteren Niedertemperatur-Reaktionskinetik bestimmt wird [45].

Die im vorherigen Abschnitt 2.1.2 beschriebenen Reaktionsmechanismen enthalten nicht nur Elementarreaktionen stabiler Spezies. Bei vielen auftretenden Spezies handelt es sich um Radikale. Radikale besitzen ungepaarte Elektronen und sind daher sehr reaktionsfreudig [47]. Für die Selbstzündung spielt die Bildung von Radikalen eine entscheidende Rolle, weshalb auch von einer Radikalketten-Explosion gesprochen wird [45].

Elementarreaktionen mit Radikalen können in vier Gruppen unterteilt werden [47]:

Ketteneinleitung: Ein Radikal wird gebildet.

Kettenfortpflanzung: Die Anzahl von Radikalen bleibt gleich.

Kettenverzweigung: Die Anzahl Radikale nimmt über die Reaktion zu.

Kettenabbruch: Radikale werden in der Reaktion verbraucht.

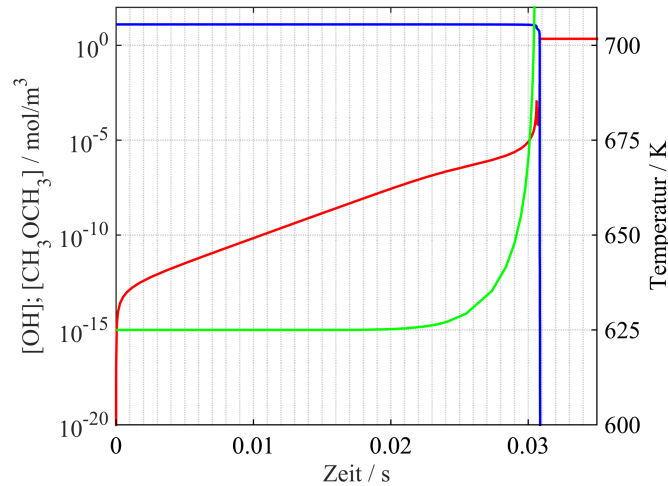


Abbildung 2.1.: Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen von Hydroxyl-Radikalen (—) und Dimethylether (—) sowie der Temperatur (—) für die Simulation eines homogenen stöchiometrischen DME-Luft-Gemischs. Der verwendete Reaktionsmechanismus ist von Zhao et al. [51].

Damit es zu einer Selbstzündung kommen kann, müssen die Ketteneinleitungs- und Kettenverzweigungsreaktionen den Kettenabbruch überwiegen. Ist dies der Fall, so vergeht eine Zeit, bis sich genügend Radikale kummuliert haben, um einen erheblichen Teil des Brennstoffs zu verbrauchen [45]. In Abbildung 2.1 ist der Verlauf der Konzentrationen von Brennstoff, Hydroxyl-Radikalen und der Temperatur aus der Simulation eines homogenen Reaktors dargestellt. Hier ist zu sehen, dass die Konzentration an Hydroxyl-Radikalen etwa exponentiell mit der Zeit, bis zur Zündung, zunimmt. Erst mit dem Einsetzen der Zündung werden signifikante Mengen an Brennstoff verbraucht. Während der Zündverzugszeit ist die energetische Bilanz aus den endothermen Ketteneinleitungs- und Kettenverzweigungsreaktionen sowie den exothermen Kettenabbruchreaktionen annähernd ausgeglichen, weshalb der dargestellte zeitliche Verlauf der Temperatur während der Vorreaktionen nahezu konstant ist.

Die Zeit, die ein Kraftstoff-Luft-Gemisch benötigt, bis genügend Radikale kummuliert sind und es zur Selbstzündung kommt, wird Zündverzugszeit genannt. Die Zündverzugszeit ist eine charakteristische Größe, die von Druck, Temperatur und der Gemischzusammensetzung abhängt. In Abschnitt 4.2.1 wird die experimentelle Bestimmung der Zündverzugszeit detailliert erläutert.

2.1.4. Hoch- und Niedertemperaturoxidation

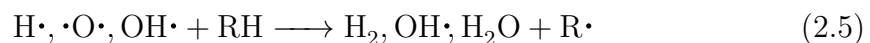
Eine Unterscheidung zwischen Hoch- und Niedertemperaturoxidation kann aufgrund der dominant ablaufenden Reaktionen gemacht werden. Der Übergang zwischen den beiden Bereichen findet nicht abrupt, sondern, abhängig vom Brennstoff und Bedingungen wie Druck und Äquivalenzverhältnis, kontinuierlich zwischen 850 K und 1200 K statt [52].

Hochtemperaturbereich

Hochtemperaturoxidation findet in Flammen, bei Stoßrohrzündungen und bei Detonationen statt. Der dominierende Kettenverzweigungsschritt (siehe auch Abschnitt 2.1.3) bei hohen Temperaturen ist die Reaktion von atomarem Wasserstoff ($\text{H}\cdot$) mit Sauerstoff (O_2) unter Bildung eines Sauerstoffradikals ($\cdot\text{O}\cdot$) und eines Hydroxylradikals ($\text{OH}\cdot$) [16, 45].



Kinetische Vorgänge, die zu einer Erhöhung der atomaren Wasserstoffkonzentration führen, leiten auch einen schnelleren Gesamtumsatz ein, da sie die Kettenverzweigungsrate (nach Gleichung (2.4)) und damit die Konzentration der Kettenträger erhöhen [16]. Die generierten Kettenträger können ein Wasserstoffatom eines Kohlenwasserstoffs, wie in Gleichung (2.5) beschrieben, abstrahieren.



Das entstandene Alkylradikal ($\text{R}\cdot$, $\text{R}'\text{-CH}_2\text{-}\dot{\text{C}}\text{H-R}$) zerfällt thermisch nach:

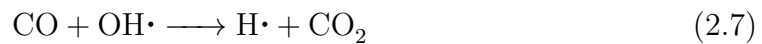


Diese Art des Zerfalls nennt man β -Zerfall. Der β -Zerfall findet so lange statt, bis sich stabile Methyl- und Ethyl-Radikale aus dem ursprünglichen Kohlenwasserstoff gebildet haben. Die Oxidation aller Alkane kann damit auf die Oxidation dieser Radikale hingeführt werden [45].

Die Unterschiede in der Zündverzugszeit oder in der laminaren Flammgeschwindigkeit von verschiedenen Brennstoffen beziehungsweise Klassen von Kohlenwasserstoffen kann bei hohen Temperaturen auf die Neigung zur Erhöhung der atomaren Wasserstoffkonzentration zurückgeführt werden [16].

2. Chemische Reaktionskinetik

Die zweitsensitivste Reaktion bei der Hochtemperaturoxidation ist die Reaktion von Kohlenmonoxid (CO) mit einem Hydroxylradikal.



Diese Reaktion ist für einen signifikanten Anteil der Wärmefreisetzung verantwortlich und bildet atomaren Wasserstoff für die Kettenverzweigungsreaktion nach Gleichung (2.4) [16]. Diese Kettenverzweigungsreaktion ist aufgrund ihrer Endothermie stark temperaturabhängig, weshalb ihre Bedeutung im Bereich einer mittleren Temperatur unterhalb von 1200 K abnimmt.

Mittlerer Temperaturbereich

Bei Temperaturen unterhalb von 1200 K spielen Reaktionen mit Hydroperoxyradikalen ($\text{HO}_2\cdot$) eine größere Rolle. Diese können durch Hydroxylradikale ($\text{OH}\cdot$) nach:



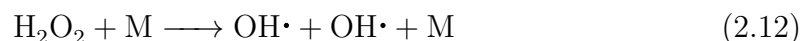
und aus atomarem Wasserstoff mit molekularem Sauerstoff und einem Stoßpartner nach



gebildet werden [45]. Der weitere Reaktionsablauf wird von einer Kombination aus dem Kettenfortschritt



und der Kettenverzweigung



bestimmt. Durch Zerfallsreaktionen können die in Reaktion (2.11) entstandenen Alkylradikale ($\text{R}\cdot$) kleinere Alkylradikale ($\text{R}'\cdot$) bilden. Diese können wiederum in Alkene und atomaren Wasserstoff zerfallen, was auch die Kettenverzweigungsreaktion (2.4) wieder an Bedeutung gewinnen lässt [47]. Der Zerfall von Wasserstoffperoxid wird bei Temperaturen unter 900 K sehr langsam, weshalb bei Selbstzündungsprozessen unterhalb 900 K andere Kettenverzweigungsreaktionen dominieren [45].

Niedertemperaturbereich

Die Niedertemperaturoxidation findet unterhalb von etwa 900 K statt und spielt bei Selbstzündungsprozessen, wie in HCCI-Motoren oder beim Motorklopfen eine große Rolle [45].

Ausgehend vom Kraftstoff werden durch eine Wasserstoffatom-Abstraktion Alkylradikale ($R\cdot$) gebildet. Zur Einleitung geschieht dies durch die Reaktion mit Sauerstoff (O_2), später hauptsächlich durch Hydroxylradikale [47]. Die darauf folgenden Reaktionspfade sind in Abbildung 2.2 dargestellt.

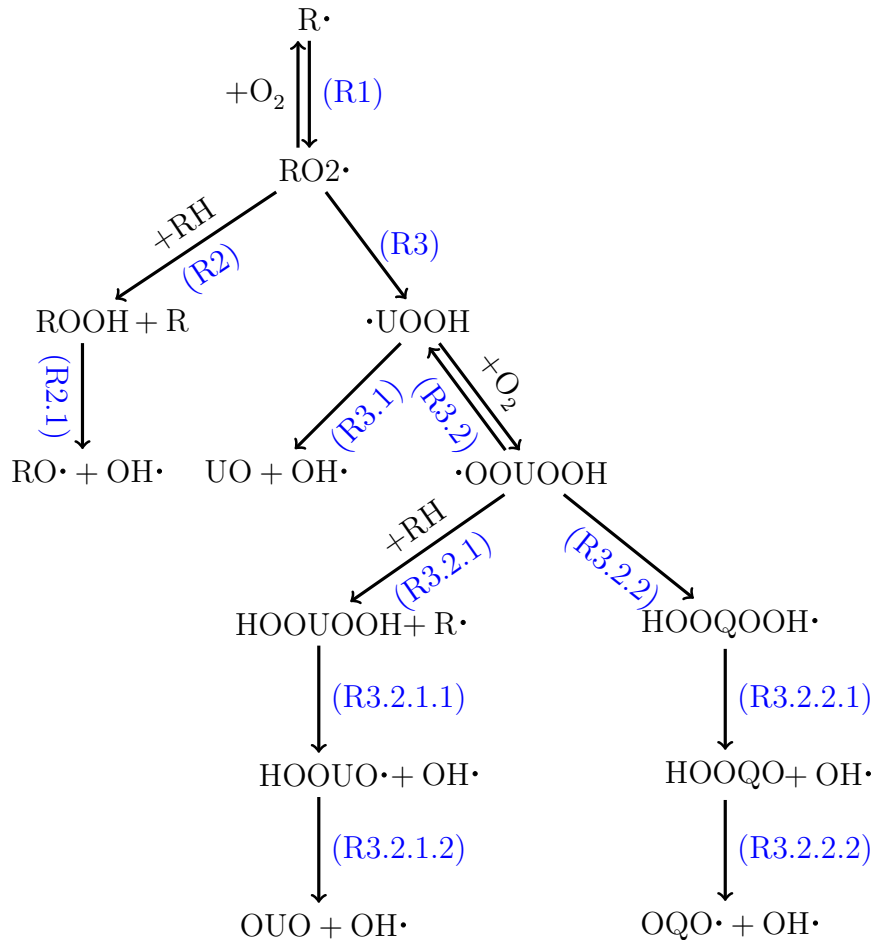


Abbildung 2.2.: Schema des Reaktionsablaufs von Alkanen bei niedrigen Temperaturen ($T < 900 \text{ K}$). Zum Referenzieren sind die Reaktionen mit blauen Reaktionsnummern durchnummeriert.

Nach dem Ketteneinleitungsschritt reagiert das Alkylradikal mit Sauerstoff unter Bildung eines Peroxyradikals (R1 in Abbildung 2.2). Ausgehend vom Peroxyradikal ($RO_2\cdot$) kann es zu einer intermolekularen H-Abstraktion kommen (R2), das heißt durch den Stoß mit einem weiteren Molekül wird von diesem ein Wasserstoffatom aufgenommen. Im anschließenden Verlauf kommt es dann zur Kettenverzweigungsreaktion (R2.1). Die intermolekulare H-Abstraktion verläuft jedoch zu langsam, als

2. Chemische Reaktionskinetik

dass es durch die anschließende Kettenverzweigung direkt zu einer Zündung kommen könnte [45].

Alternativ kann es zu einer intramolekularen H-Abstraktion kommen (R3), dass heißt ein H-Atom wird innerhalb des Moleküls umgelagert [45]. Die interne H-Abstraktion kann durch den Zerfall des ($\cdot\text{UOOH}$) Radikals nach Reaktion (R3.1) zu einer gesättigten Verbindung und ($\text{OH}\cdot$) (R3.1) führen [45]. Jedoch kummulieren auch auf diesem Pfad nicht genügend Radikale um eine Zündung bei niedrigen Temperaturen auszulösen.

Damit es bei niedrigen Temperaturen trotzdem zu einer schnellen Zündung kommen kann, bedarf es mehrerer und schnellerer Kettenverzweigungsschritte. Auf die interne H-Abstraktion folgend, kann eine zweite Sauerstoff-Addition stattfinden (R3.2). Ausgehend von dem in dieser Reaktion neu entstandenen Radikal kann es wieder zu einer inter- oder intramolekularen H-Abstraktion kommen. Die intermolekulare Abstraktion mit der anschließenden Kettenverzweigung und Kettenfortpflanzung laufen wie in Reaktionspfad R3.2.1-R3.2.1.2 in Abbildung 2.2 beschrieben ab. Auf die intramolekulare H-Abstraktion (R3.2.2) folgt eine Kettenfortpflanzungsreaktion (R3.2.2.1) und eine Kettenverzweigungsreaktion (R3.2.2.2). In beiden Fällen werden zwei Hydroxylradikale gebildet [45, 47]. Mit diesen Kettenverzweigungsreaktionen kann die hohe Reaktivität von Alkanen bei niedrigerer Temperatur erklärt werden.

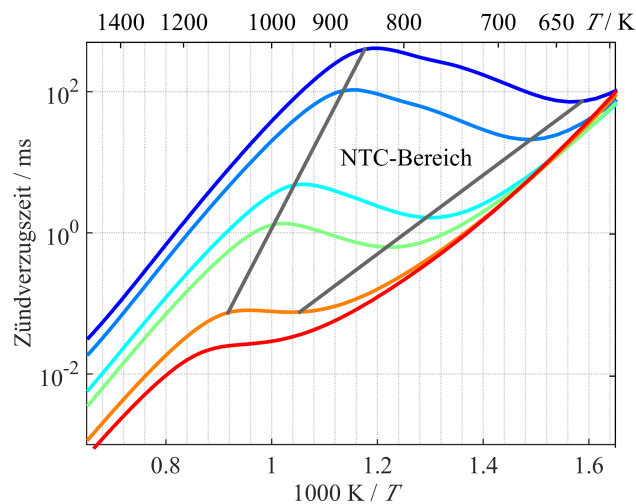


Abbildung 2.3.: Zündverzugszeiten stöchiometrischer Dimethylether-Luft-Gemische aus Simulationen (Mechanismus von Zhao et al. [51]). Definition des Temperaturbereichs mit negativem Temperaturkoeffizienten für die Drücke: $p = 1$ bar (—), $p = 2$ bar (—), $p = 10$ bar (—), $p = 20$ bar (—), $p = 100$ bar (—), $p = 200$ bar (—).

Bei einer Erhöhung der Temperatur zerfallen die in Reaktion (R1) und (R3.2) entstandenen Radikale ($\text{RO}_2\cdot$ und $\cdot\text{OOUOOH}$) wieder in ihre Ausgangsstoffe [45]. Die zu einer Zündung führenden Kettenverzweigungsschritte müssen dann von der langsameren im mittleren Temperaturbereich stattfindenden Wasserstoffperoxid-Zersetzung kommen. Dies führt bei einem Anstieg der Temperatur zu einer Abnahme

der Reaktivität und damit zu einer Zunahme der Zündverzugszeiten. Diese Änderung der Reaktivität wird der Bereich des negativen Temperaturkoeffizienten (engl. negative temperature coefficient (NTC)) genannt [47]. Wie in der Darstellung der simulierten Zündverzugszeiten eines DME/CH₄- Gemischs für verschiedene Drücke in Abbildung 2.3 zu sehen ist, verschiebt sich bei höherem Druck der NTC-Bereich hin zu höheren Temperaturen. Durch die Erhöhung des Drucks wird das Gleichgewicht der Sauerstoff-Additionen (R1 und R3.2 in Abbildung 2.2) auch bei höheren Temperaturen in Richtung des Peroxy- (RO₂•) und Hydroperoxyalkylradikals verschoben (•OOUOOH) [53].

In Abbildung 2.4 sind die Verläufe der Konzentrationen von den Radikalen aus den zwei Sauerstoff-Additionsreaktionen (R1) und (R3.2) am Beispiel eines stöchiometrischen DME-Luft-Gemischs im Nieder- und im Hochtemperaturbereich dargestellt. Bei hohen Temperaturen (Abbildung 2.4a) steigen die Konzentrationen der Peroxy- und der Hydroperoxyalkylradikale zu Beginn auf Werte, die um mehr als drei Größenordnungen kleiner sind als bei der Niedertemperaturoxidation (Abbildung 2.4b). Bei hohen Temperaturen werden Hydroxylradikale aus der Kettenverzweigungsreaktion von Wasserstoffperoxid gebildet. Aufgrund dieser Kettenverzweigungsreaktion steigt das Wasserstoffperoxid bei hohen Temperaturen flacher an als bei tiefen. Die Temperatur steigt bis kurz vor der Zündung nur leicht an.

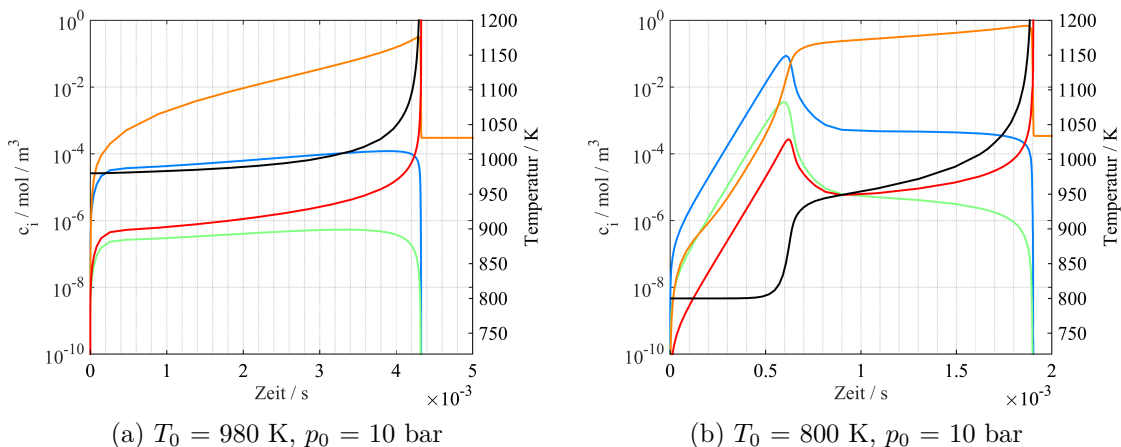


Abbildung 2.4.: Konzentrationsverläufe von H₂O₂ (—), OH (—), CH₃OCH₂O₂ (—), O₂CH₂OCH₂O₂H (—) und der Temperatur (—) während der Zündverzugszeit eines stöchiometrischen DME-Luft-Gemischs berechnet mit einem Mechanismus von Zhao et al. [51] in einer homogenen Reaktor Simulation.

Bei den in Abbildung 2.4b dargestellten zeitlichen Verläufen der Temperatur und der Spezies kann ein weiteres für die Niedertemperaturoxidation charakteristisches Phänomen beobachtet werden. Durch die kettenverzweigenden Folgereaktionen der Peroxy- und der Hydroperoxyalkylradikale kommt es nach etwa 0.6 ms zu einer Zündung. Aufgrund der mit der Zündung einhergehenden Temperaturerhöhung auf über 900 K zerfallen die Vorläufer der Kettenverzweigung in ihre Ausgangsstoffe und die

Kettenverzweigung der Niedertemperaturchemie wird stark verlangsamt [45, 47, 53]. Ab diesem Moment läuft wie bei Abbildung 2.4a die langsamere Kettenverzweigung über Wasserstoffperoxid ab und es kommt nach einer weiteren Induktionszeit zur vollständigen Durchzündung des Gemischs [45]. Dieses Phänomen wird „Zweistufenzündung“ genannt. Die experimentelle Unterscheidung zwischen den Zündverzugszeiten der Mehrstufenzündung ist in Abschnitt 4.2.1 erläutert.

2.2. Modellierung homogener Verbrennungsprozesse

Die in Abschnitt 2.1.2 beschriebenen chemischen Reaktionsmechanismen werden dazu verwendet, die Verbrennung mittels numerischer Verfahren beschreiben zu können [47]. In dieser Arbeit werden Daten zur Validierung von Reaktionsmechanismen gemessen und mit Simulationen verglichen. Die für diese Arbeit relevanten Grundlagen zur numerischen Beschreibung von Zünd- und Verbrennungsprozessen sollen im Folgenden erläutert werden, eine ausführliche und vollständige Beschreibung ist den angegebenen Quellen zu entnehmen.

In sehr einfachen, idealisierten Systemen können Transport- und Strömungsvorgänge vernachlässigt werden. Ein Reaktionssystem kann dann als homogen betrachtet werden und der Reaktionsverlauf wird rein durch die chemische Kinetik bestimmt. In einem homogenen System tritt keine Inhomogenität der Temperatur, des Drucks oder von Konzentrationen auf [50]. Der Reaktionsraum einer Rapid Compression Machine sollte so gestaltet sein, dass er einem homogenen Reaktor möglichst nahe kommt [54]. Dann kann die chemische Kinetik isoliert von physikalischen Vorgängen untersuchen zu können.

Die Verbrennung kann numerisch mit Hilfe der Erhaltungsgleichungen für Masse, Teilchenmasse und Energie und empirischen Gesetzen wie dem Newton'schen Schubspannungsgesetz, dem Fourier'schen Wärmeleitungsgesetz, dem Fick'schen Diffusionsgesetz, dem Thermodiffusionsgesetz und dem idealen Gasgesetz beschrieben werden [50]. In [50] kann die detaillierte Herleitung des Gleichungssystems nachvollzogen werden.

Für ein adiabates homogenes System können in den Erhaltungsgleichungen die diffusen, konduktiven, dissipativen und konvektiven Terme weggelassen werden. Damit ergibt sich für das homogene System ein gewöhnliches Differentialgleichungssystem aus der Massen- (Gleichung (2.13)), Teilchenmassen- (Gleichung (2.14)) und Energieerhaltung (Gleichung (2.15)). Zur Lösung des Gleichungssystems wird noch die ideale Gasgleichung (Gleichung (2.16)) benötigt, die algebraisch den Zusammenhang zwischen den Zustandsvariablen Druck p , Dichte ρ und der Temperatur T herstellt [50, 55]. Das homogene System kann somit durch das differential-algebraische Gleichungssystem

$$\frac{\delta \rho V}{\delta t} = 0, \quad (2.13)$$

$$\frac{\delta w_i}{\delta t} - \frac{M_i \omega_i}{\rho} = 0, \quad (2.14)$$

$$\frac{\delta T}{\delta t} - \frac{1}{\rho c_p} \frac{\delta p}{\delta t} + \frac{1}{\rho c_p} \sum_i^{n_s} \bar{h}_i \omega_i = 0, \quad (2.15)$$

$$p - \frac{\rho}{M} RT = 0 \quad (2.16)$$

beschrieben werden [50].

Die weiteren Größen im Gleichungssystem sind das Volumen V , die Zeit t , der Massenbruch w_i , die Bildungsgeschwindigkeit in der Konzentrationsskala ω_i , die molare Masse M_i , die molare Enthalpie \bar{h}_i der Spezies i , die spezifische Wärmekapazität der Mischung bei konstantem Druck c_p , die Anzahl der Spezies n_s , die mittlere molare Masse M und die universelle Gaskonstante R [50].

Bei der Simulation eines adiabaten homogenen Reaktors kann zwischen vier typischen Anwendungsfällen für das Gleichungssystem unterschieden werden [50]:

1. Der Druck und die Temperatur werden vom System vorgegeben.
2. Das Volumen und die Temperatur werden vom System vorgegeben.
3. Der Druck wird vom System vorgegeben.
4. Das Volumen wird vom System vorgegeben.

Die Anwendungsfälle Nr. 1 und 2. spielen bei den in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen keine Rolle. Ein Beispiel für den Anwendungsfall Nr. 3 ist die Simulation von Stoßrohrdaten, bei der mit konstantem Druck oder mit einem zeitlichen Druckverlauf gerechnet wird [56]. Anwendungsfall Nr. 4 kann für den Vergleich von Rapid Compression Machine-Messungen verwendet werden. Die einfachste Variante zur Simulation von RCM-Zündverzugszeiten ist die Annahme eines homogenen, adiabaten und isochoren Reaktors [32, 33, 57]. Um die in den Zeitskalen von RCM-Messungen vorgehenden physikalischen Prozesse zu berücksichtigen wurden Modelle basierend auf homogenen Reaktoren entwickelt, bei denen ein zeitlicher Verlauf des Volumens als Nebenbedingung vorgegeben wird. In Kapitel 6 werden diese Modelle näher erläutert.

Für die Fälle mit der Vorgabe des Systemvolumens kann das Gleichungssystem unter impliziter Verwendung der idealen Gasgleichung und mit der Verwendung von Konzentrationen anstatt Massenbrüchen in das folgende Gleichungssystem gewöhnlicher Differentialgleichungen umgeformt werden [50]:

$$\frac{\delta c_i}{\delta t} = \omega_i + \frac{c_i}{V} \frac{\delta V}{\delta t} \quad (2.17)$$

$$\frac{\delta T}{\delta t} = \frac{1}{c_p - R} \left(\frac{1}{c_p} \sum_i^{n_s} \omega_i (RT - \bar{h}_i) - \frac{RT}{V} \frac{\delta V}{\delta t} \right). \quad (2.18)$$

Die abhängigen Variablen für die Bedingungen $V = V(t)$, $T(t_0) = T_0$ und $c_i(t_0) = c_{i0}$ [50] sind dann die Konzentrationen c_i der Spezies i sowie die Temperatur T und der Druck p [55]. Das Gleichungssystem besitzt $n_s + 1$ gewöhnliche Differentialgleichungen mit der Anzahl n_s der vorkommenden Spezies. Zur numerischen Berechnung des Gleichungssystems wird das Programm HOMREA (HOMOGENER REAKTOR) verwendet. In HOMREA kann das Gleichungssystem entweder über das linear implizite Extrapolationsverfahren LIMEX [58] oder über Rückwärtsdifferenzierung mit DASSL [59] gelöst werden [55].

2.3. Experimentelle Untersuchungen der chemischen Kinetik

In der Verbrennungstechnik besteht ein hoher Bedarf am Verständnis von transienten Vorgängen wie Selbstzündung, Verbrennungsinstabilitäten sowie der Überlagerung von physikalischen und chemischen Vorgängen wie sie in Kolbenmaschinen oder Gasturbinen vorkommen. Die numerische Untersuchung von solchen Phänomenen der Verbrennungstechnik gewinnt daher immer mehr an Bedeutung [60]. Zur numerischen Untersuchung solcher transienter Vorgänge, bei denen die chemischen Reaktionen in vergleichbaren Zeitskalen wie die physikalischen Vorgänge (z.B. Wärmetransport, Stofftransport) ablaufen, ist die Kenntnis der chemischen Kinetik essentiell [45]. Wie bereits in Abschnitt 2.1.2 erwähnt, wird die chemische Reaktionskinetik anhand von Reaktionsmechanismen beschrieben.

Die Qualität eines Reaktionsmechanismus ist für die Durchführung numerischer Untersuchungen von großer Bedeutung. Aus diesem Grund wird viel Aufwand in die Validierung und in den Vergleich von Reaktionsmechanismen mit Experimenten gesteckt. Wichtige Größen für die Validierung von Reaktionsmechanismen sind Zündverzugszeiten und die Entwicklung von Speziesverläufen unter gut definierten Bedingungen [47]. Da die relevanten Skalen bezogen auf Druck, Temperatur und Zeit sehr groß sein können, ist es nicht möglich, diese mit einem einzelnen experimentellen Aufbau abzudecken. Für die Untersuchung von Zündverzugszeiten und Speziesverläufen werden daher Strömungsreaktoren, stationäre Reaktoren, Stoßrohre und Rapid Compression Machines verwendet [47]. Die Einsatzgebiete der unterschiedlichen Experimente ergänzen sich, weisen jedoch auch überschneidende Bereiche auf. Die folgenden Unterkapitel sollen eine kurze Einführung in die Funktionsweise einiger ausgewählter Experimente geben.

2.3.1. Strömungsreaktoren

Ein häufig eingesetztes Experiment zur Untersuchung der chemischen Kinetik ist der Strömungsreaktor. Strömungsreaktoren besitzen eine hohe Flexibilität bezüglich der Betriebsparameter Druck, Temperatur und Verweilzeit [47].

Die Reaktoren bestehen meistens aus einem Quarzglasrohr mit konstantem Durchmesser [61, 62]. Die Verwendung von Quarzglas soll Oberflächenreaktionen minimieren [63]. Vor dem Reaktor wird die Gasmischung für die zu untersuchende Pyrolyse oder Oxidation mit einem bei Bedarf vorgeheizten Trägergas vermischt. Im Reaktor sollte das Gemisch mit dem Profil eines sogenannten Plug-Flows strömen. Diese Art der Strömung gewährleistet eine möglichst homogene Temperatur- und Konzentrationsverteilung in radialer Richtung, sowie eine vernachlässigbare Diffusion entgegen der Strömungsrichtung [47, 61, 62]. Das reaktionsfähige Gemisch wird am Eintritt schnell aufgeheizt und am Austritt möglichst schnell abgekühlt, um eine gut definierte Reaktionsstrecke zu erhalten [47]. Entlang der Strömungsrichtung im Reaktor läuft die Reaktion an jedem Punkt quasi-stationär ab. Damit kann über den Ort im Strömungsreaktor zusammen mit der Strömungsgeschwindigkeit die eindimensionale örtliche Auflösung in eine zeitliche Auflösung überführt werden [62]. Entlang des axialen Verlaufs und damit zeitlich aufgelöst, können in-situ Messungen durchgeführt oder Proben zur Speziesanalyse gezogen werden [47, 61]. Durch eine hohe Verdünnung mit einem Trägergas kann die volumetrische Wärmefreisetzungsrage gering gehalten werden, damit der Versuch isotherm oder mit einem gewünschten Temperaturprofil abläuft [47, 64].

Damit erlauben Strömungsreaktoren eine experimentelle Möglichkeit für direkte und detaillierte Messungen der chemischen Kinetik. Der typische Anwendungsbereich für diese Reaktoren liegt für den Druck zwischen 0,2 bar und 100 bar [64, 65] und für die Temperatur zwischen 500 K und 1200 K [65].

2.3.2. Stoßrohre

Zur Untersuchung chemischer Reaktionskinetik bei hohen Temperaturen und kurzen Zeitskalen werden häufig Stoßrohre eingesetzt [66, 67]. Stoßrohre erlauben die Messung von Zündverzugszeiten definierter Kraftstoff-Luft-Mischungen [68, 69], die Bestimmung von Reaktionskoeffizienten einzelner Elementarreaktionen [47, 70] und das Messen von Spezies-Zeit-Profilen [31].

Stoßrohre bestehen aus zwei Rohrsegmenten: dem Testgassegment und dem Treibgassegment. Diese beiden Segmente sind durch eine Membran getrennt, die bei Überschreiten eines bestimmten Druckunterschieds oder durch eine mechanische Krafteinwirkung birst. Die ausgelöste Stoßwelle komprimiert beim Durchgang das Testgas, reflektiert am Endflansch des Testsegments und komprimiert ein weiteres Mal das Testgas. Durch die zweite Kompression erreicht das Testgas die gewünschten, annähernd konstanten, Bedingungen von Druck und Temperatur [66, 67].

2. Chemische Reaktionskinetik

Die maximale Observationszeit ist durch mehrere gasdynamische Effekte beschränkt. Zum Beispiel kann eine turbulente Grenzschicht dazu führen, dass die Stoßwelle abgebremst wird und die Kontaktfläche zwischen Treiber- und Testgas beschleunigt wird. Die Testzeit ist in diesem Fall durch den minimalen Abstand zwischen Stoßwelle und Kontaktfläche definiert [71]. Eine weitere Einschränkung der Observationszeit kann durch das Auftreffen der reflektierten Stoßwelle auf die Kontaktfläche zwischen Treiber- und Testgas gegeben sein. Dieser Störeffekt lässt sich jedoch durch das Angleichen der akustischen Impedanz des Treibergases an die des Testgases beseitigen [72, 73]. Sind die beiden erstgenannten Einschränkungen minimiert oder beseitigt worden, ist die Observationszeit noch durch die im Treibgassegment reflektierte Expansionswelle begrenzt. Neu entwickelte, extra lange Stoßrohre verlängern den Weg der reflektierten Expansionswelle, um längere Observationszeiten unter gut definierten Bedingungen zu erhalten [72].

Das Einsatzgebiet von Stoßrohren für Messungen der chemischen Kinetik ist damit hauptsächlich durch die Observationszeit beschränkt. Ansonsten können Stoßrohre bei unterschiedlichsten Bedingungen betrieben werden. In der Literatur werden Stoßrohre für Druckbereiche von 0.1 bar bis 1000 bar nach dem Durchgang der reflektierten Stoßwelle beschrieben [74, 75]. Die Temperaturen hinter der reflektierten Stoßwelle können zwischen 600 K und 1900 K liegen [76].

2.3.3. Rapid Compression Machines

Eine Rapid Compression Machine (RCM) dient zur Untersuchung von Reaktionskinetik und Zündverzugszeiten unter geometrisch motornahen Bedingungen und für eine meist längere Observationszeit als in Stoßrohrexperimenten [47].

Die RCM ist eine Einhub-Kolbenmaschine. Das heißt, der Reaktionsraum besteht aus einer Kolben-Zylinder-Einheit. Im Gegensatz zu konventionellen Kolbenmaschinen wird jedoch lediglich der Kompressionshub durchgeführt. An den Kompressionshub anschließend wird der Kolben am oberen Totpunkt fixiert, um das Volumen im Zylinder konstant zu halten [40]. Dies gewährleistet Reaktionen bei konstantem Volumen und konstanter Masse [27]. Um den Einfluss der Kompressionsphase gering zu halten und die chemischen Vorgänge unter möglichst konstanten Bedingungen zu untersuchen, sollte die Kompressionszeit möglichst kurz sein [27, 65]. Diese kurze Kompressionszeit wird in den meisten RCMs durch eine pneumatische Kompression sichergestellt. Das Stoppen und Fixieren des Kolbens am oberen Totpunkt kann durch verschiedenste Mechanismen umgesetzt werden. Aktuelle RCMs verwenden meistens einen hydraulischen Stoppmechanismus, um eine hohe Reproduzierbarkeit zu erreichen und Vibrationen am oberen Totpunkt zu vermeiden [27].

Die Observationszeit in der RCM ist durch Wärmeabfuhr und entstehende Inhomogenität des Temperaturfelds begrenzt. Solange die Wärmeabfuhr nur in einer Grenzschicht stattfindet und ein homogener adiabater Kern nicht durch aerodynamische Effekte gestört wird, können in einer Rapid Compression Machine zuverlässige Messungen durchgeführt werden [26, 27, 65]. Aus diesem Grund hat die Geometrie oder

2.3. Experimentelle Untersuchungen der chemischen Kinetik

Bauart der RCM einen großen Einfluss auf die Observationszeit. In unterschiedlichen RCMs können durch die von der Geometrie abhängigen physikalischen Effekte auch unter nominell gleichen Bedingungen am oberen Totpunkt (Druck, Temperatur und Gemischzusammensetzung) abweichende Zündverzugszeiten gemessen werden [26, 77].

Durch eine hohe Vielfalt an RCM-Designs können diese in einem weiten Druckbereich von $p_{OT} = 2.5$ bar bis $p_{OT} = 100$ bar und in einem weiten Temperaturbereich von $T_{OT} = 500$ K bis $T_{OT} = 1200$ K eingesetzt werden [40, 44, 78]. In Kapitel 3 wird detailliert auf die in dieser Arbeit verwendete und optimierte RCM eingegangen.

3. Aufbau und Optimierung des Experiments

Der Beginn der Entwicklung von Rapid Compression Machines (RCM) liegt in den frühen Jahren des 20. Jahrhunderts [79–81]. Seitdem wurde in vielen Forschungseinrichtungen an der Entwicklung von RCMs und an der Untersuchung von Zündverzugszeiten gearbeitet [82]. Die Beschreibung einiger experimenteller Aufbauten verschiedener Forschungsanstalten sind in den Quellen [83–89] zu finden. Die in diesen Veröffentlichungen beschriebene Vielfalt an Maschinen dient einerseits zur Abdeckung verschiedener Druck- und Temperaturbereiche und ist zum Teil auch auf den technischen Fortschritt und auf neue Anforderungen an RCMs zurückzuführen. Die wichtigsten Anforderungen an eine RCM wurden jedoch bereits im Jahre 1948 von Leary et al. formuliert [90]:

1. Die Kompression sollte so schnell wie möglich sein.
2. Der Kolben sollte am Ende des Hubs nicht zurückprallen.
3. Der Zylinder sollte ungeschmiert sein.
4. Es sollte die Möglichkeit zur zeitlich aufgelösten Aufzeichnung von Druck und Kolbenposition geben.
5. Eine Möglichkeit zur Einstellung von Kompressionsverhältnis, Startdruck und -temperatur der explosiven Mischung sollte gegeben sein.

Mit dem zunehmenden Einsatz von RCMs zur Untersuchung der Niedertemperaturoxidation kamen neue Anforderungen hinzu. In den letzten zwei Jahrzehnten beschäftigten sich viele Studien mit der Homogenität der Temperaturverteilung in RCMs. Die von der Forschungsgemeinschaft über die Zeit gewonnenen Erkenntnisse führten insbesondere zu Veränderungen an der Brennraumgeometrie, sodass alle aktuellen RCMs über speziell geformte Kolben verfügen (siehe Abschnitt 3.1.3) [26, 85, 91, 92]. Neben der reinen Messung von Zündverzugszeiten nimmt auch das Interesse an Messungen von Spezieskonzentrationen zu. Dies ermöglicht eine striktere und robustere Validierung der Reaktionskinetik [32–34]. Eine Modernisierung und kontinuierliche Weiterentwicklung des Versuchsaufbaus ist für die zuverlässige und vergleichbare experimentelle Untersuchung der Reaktionskinetik daher unbedingt notwendig.

3. Aufbau und Optimierung des Experiments

Die in dieser Arbeit verwendete RCM basiert auf dem Aufbau von Wagner [44]. Mit den Erkenntnissen, die während dieser Arbeit gesammelt wurden, ist der Versuchsaufbau kontinuierlich überarbeitet und an neue Anforderungen und Erkenntnisse angepasst worden. In Abbildung 3.1 ist eine schematische Skizze der überarbeiteten, aktuellen Version dargestellt. Die RCM besteht aus den vier Grundbausteinen:

- Reaktionskammer (Nr.: 6)
- Antrieb (Nr.: 1-5)
- Mischkammer (Nr.: 7 und 8)
- Mess- und Steuersystem. (Nr.: 9)

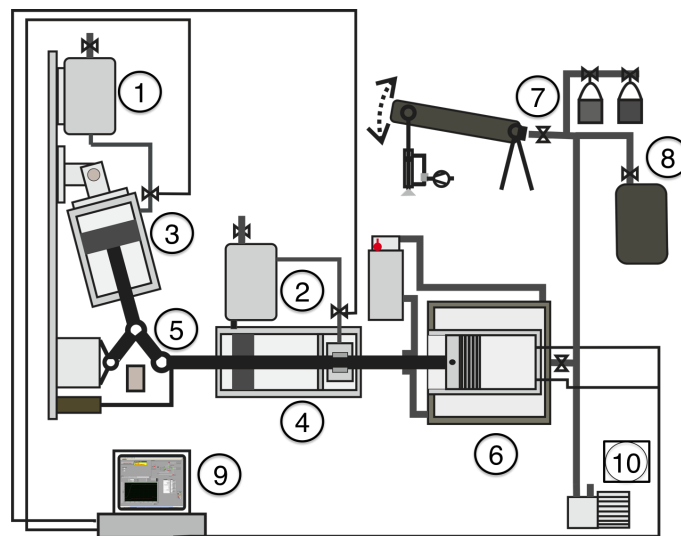


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung der Rapid Compression Machine

In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Bestandteile im Detail erläutert. Dabei wird der Ist-Zustand erläutert, sowie kurz auf die Modifizierungen und Erweiterungen, die im Zuge dieser Arbeit durchgeführt wurden, eingegangen.

3.1. Brennraum

Im Brennraum (Nr.: 6 in Abbildung 3.1) der RCM wird das vorgemischte Kraftstoff-Luft-Gemisch durch Kompression auf einen hohen Druck und eine hohe Temperatur gebracht. Nach Abschluss der Kompression wird, durch Arretierung des Kolbens, das Volumen konstant gehalten, um die Zündverzugszeit unter konstanten und gut definierten Bedingungen messen zu können. Damit eine einfache Beschreibung des Experiments möglich ist, müssen die Bedingungen im Brennraum der eines homogenen Reaktors möglichst nahe kommen. Das Design des Brennraums ist daher ausschlaggebend für die Qualität der Messungen. Im Folgenden werden die Anforderungen an den Brennraum sowie dessen Aufbau im Detail erläutert.

3.1.1. Anforderungen

Um genau definierte Bedingungen gewährleisten zu können, darf während und nach der Kompression keine Masse aus dem Brennraum entweichen. Einflüsse durch die Anwesenheit anderer chemischer Substanzen müssen vermieden werden, weshalb die Zylinderlaufbuchse möglichst nicht geschmiert sein sollte [90]. Die Temperatur im Brennraum muss zu Beginn homogen und einstellbar sein. Die Messung der Temperatur vor Versuchsstart ist obligatorisch. Während des Versuchs muss der Druck zeitlich aufgelöst gemessen werden können. Um die Versuchsbedingungen genau festlegen zu können, soll neben der Starttemperatur auch der Startdruck genau einstellbar sein. Der Brennraum muss so gestaltet sein, dass die Temperaturverteilung während der gesamten Observationszeit möglichst homogen ist. Totvolumina in Form von Spalten oder Ventilvolumina sollten daher minimal sein [27].

3.1.2. Aufbau

Der Brennraum der RCM ist eingegrenzt vom Zylinderkopf, der Zylinderlaufbuchse und dem Kolben. Um die Anfangstemperatur des Versuchs einstellen zu können, ist der Brennraum von einem Ölbad umgeben. Das Öl wird von einem Thermostat (LAUDA PROLINE P12) umgewälzt und kann zwischen 293 K und 473 K temperiert werden. Die Verwendung eines Ölbad gewährleistet eine gute Regelbarkeit und zu Versuchsbeginn eine homogene Temperaturverteilung im Brennraum. Aufgrund der Beheizung des Brennraums können auch Substanzen mit einem niedrigen Dampfdruck untersucht werden, ohne dass die Gefahr besteht, dass es zur Kondensation kommt.

Die Zylinderlaufbuchse hat einen Innendurchmesser von 80.05 mm. Der Durchmesser des in der Zylinderlaufbuchse laufenden Kolbens beträgt 79.99 mm. Der Kolben besteht aus zwei Teilen, die jeweils aus Aluminium gefertigt sind. Die Basis des Kolbens ist mit der Schubstange der Antriebseinheit verbunden und hat vier Kolbenringe zur Zentrierung und Führung. Auf dem Basiskolben ist ein Kolbenaufsatz angebracht. Durch einen Austausch des Kolbenaufsatzes ist eine Veränderung der Geometrie und des Kompressionsverhältnisses möglich. Der Kolbenaufsatz ist mit zwei X-Ringen gegen die Umgebung abgedichtet. Trotz der hohen translatorischen Geschwindigkeit gewährleisten diese eine vollständige Abdichtung gegen die Umgebung. Es kommt zu keinen so genannten Blow-by Effekten, das heißt Gasverlust über den Kolbenspalt. Die X-Ringe sind mit einem inerten Hochvakuumfett (APIEZON PFPE 501) minimal geschmiert, damit eine vollständige Abdichtung gewährleistet und Abrieb verhindert werden kann. Neben den inerten Eigenschaften des Fetts besitzt dieses einen sehr niedrigen Dampfdruck von $1.73 \cdot 10^{-15}$ bar bei 25 °C [93].

Der Zylinderkopf ist mit zwei Ventilen und Rohrleitungen zum Befüllen und Evakuieren der Brennkammer bestückt. Beide Rohrleitungen sind jeweils mit einer Drehschieber-Vakuumpumpe (PFEIFFER VACUUM DUO LINE) verbunden. Eine Leitung führt zur beheizbaren und die andere Leitung zur unbeheizten Mischkammer

(siehe Abschnitt 3.3). Die verschließbare Verbindung vom Brennraum zur unbeheizten Mischkammer ist über ein Magnet- und die zur beheizbaren über ein Handventil umgesetzt. Beide Ventilarten erlauben eine genaue Einstellung des Startdrucks im Zylinderraum. Zur Überwachung des Versuchablaufs sind im Zylinderkopf Zugänge für einen Drucksensor und ein Thermoelement sowie ein optischer Zugang zur Detektion von Chemilumineszenz (siehe Abschnitt 3.4) vorhanden.

3.1.3. Modifikation des Kolbens und Zylinderkopfes

Um die genannten Anforderungen an die Homogenität erfüllen zu können, wurde die Brennraumgeometrie der RCM neu gestaltet. Für eine homogene Temperaturverteilung im Brennraum ist es wichtig, den Eintrag der kalten Wandgrenzschicht in die Brennraummitte zu verhindern [26, 27]. Dafür sollte möglichst jegliche Strömung im Brennraum unterbunden werden. Die ursprüngliche Form der Brennkammer ist in Abbildung 3.2a dargestellt [44]. Der halbkugelförmige Zylinderkopf bietet zwar ein günstiges Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, die Form generiert jedoch die in Abbildung 3.2a angedeuteten Quetschströmungen, die einen Eintrag kalter Randschichten in die Brennraummitte verursachen. Um während der Kompression möglichst keine Strömung zu generieren, sollten solche Quetschspalte im Brennraum vermieden werden. Die bevorzugte Form des Brennraums ist daher am oberen Totpunkt durch eine in der Motorentechnik genannte „Pancake“-Form [94] gegeben (siehe Abbildung 3.2b). Aufgrund von Reibung im Gas und an der Brennraumwand „schält“ der Kolben während des Kompressionshubs hier jedoch die kalte Grenzschicht ab. Dieser sich bildende Wirbel wird in der Literatur als „roll-up vortex“ bezeichnet. Eine wirksame und weit verbreitete Möglichkeit diese Wirbelbildung zu unterbinden, ist die Verwendung einer Wirbelfalle [26]. Diese wird in Form einer eingeschnittenen Kammer im Kolbenmantel umgesetzt (siehe Abbildung 3.2c) [26, 27, 91, 92]. Während der Kolbenbewegung wird die „abgeschälte“, kalte Grenzschicht nicht in die Brennraummitte eingetragen, sondern in der Wirbelfalle aufgefangen. Die Temperaturverteilung bleibt im Kern homogen. Die Auslegung und Validierung der Funktionsweise der Wirbelfalle ist in Abschnitt 4.4 detailliert erläutert.

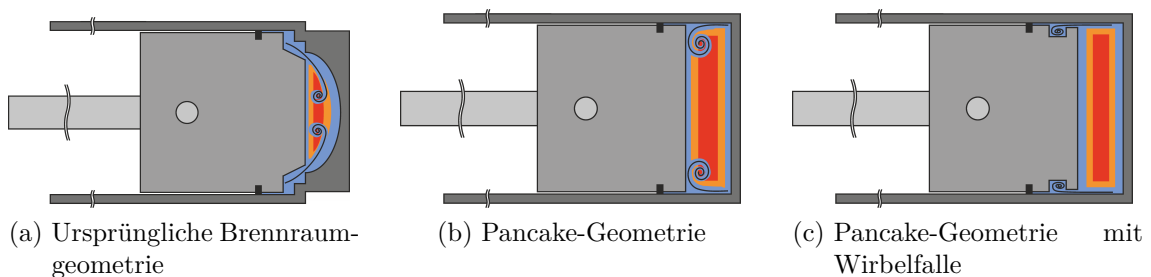


Abbildung 3.2.: Verschiedene Brennraumgeometrien von Rapid Compression Machines.

3.2. Antriebseinheit

Die Antriebseinheit der RCM (Nr.: 1-5 in Abbildung 3.1) dient zur definierten positiven und negativen Beschleunigung des Kolbens. Im konventionellen Einsatz der RCM muss die Antriebseinheit nur den Kompressionshub durchführen können. Der Aufbau des Antriebssystems verschiedener RCMs kann sich stark unterscheiden [65, 84, 90, 91]. Bei den meisten RCMs wird der Kolben pneumatisch angetrieben. Der Aufbau des Stoppmechanismus unterscheidet sich zwischen den Aufbauten jedoch stark. Während früher Federsysteme, Luftfedern oder die Verformung von Kunststoffen zum Stoppen des Kolbens verwendet wurden, verwenden moderne RCMs hauptsächlich hydraulische Stoppmechanismen [27]. Trotz der unterschiedlichen Ausführungen muss das Antriebssystem Anforderungen erfüllen, die im Folgenden zusammen mit den darauf angewandten Lösungsansätzen vorgestellt werden.

3.2.1. Anforderungen

Für die Messung von Zündverzugszeiten sollte die Kompression so schnell wie möglich stattfinden. In einem kürzeren Zeitintervall wird weniger Wärme an die Brennraumwände abgegeben, weshalb die Kompression dann als annähernd adiabat angesehen werden kann. Des Weiteren wird die Zündverzugszeit bei einer kürzeren Kompressionszeit weniger durch Reaktionen, die bereits bei niedrigen Temperaturen während der Kompression ablaufen, verfälscht [27, 90]. Das Stoppen des Kolbens sollte möglichst schnell, jedoch ohne Schwingungen geschehen, um gut definierte Bedingungen zu erhalten. Nach dem Stoppen des Kolbens soll sich das Volumen für die Zündverzugszeitmessung nicht mehr verändern. Die Start- und die Endposition des Kolbens sollen bei Wiederholungsmessungen konstant bleiben, um eine hohe Reproduzierbarkeit und ein konstantes Kompressionsverhältnis zu gewährleisten [27]. Das von Wagner [44] beschriebene Antriebssystem wurde überarbeitet, um die genannten Anforderungen besser umsetzen zu können. Der prinzipielle Aufbau des Antriebs sowie die Modifizierungen werden im folgenden Abschnitt erläutert.

3.2.2. Aufbau und Modifikation

Der Kolben der RCM ist über eine Schubstange mit dem Pneumatiksystem verbunden. Es besteht aus zwei Pneumatikzylindern der Firma FESTO (Nr.: 3 und 4 in Abbildung 3.1). Um einen möglichst konstanten Luftdruck und damit eine konstante Kraft auf den Kolben zu gewährleisten, sind Drucklufttanks (Nr.: 1 und 2) mit einem Volumen von 10 Liter direkt mit den pneumatischen Aktuatoren verbunden.

Die Funktionsweise des Antriebs ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Der Antrieb von Wagner [44] wurde um einen weiteren Pneumatikzylinder erweitert. Dieser leitet die Kraft für die Kompression nahezu im rechten Winkel über das mittlere Gelenk des Kniehebels anstatt in Richtung der Kolbenbewegung ein, was eine günstigere

3. Aufbau und Optimierung des Experiments

Kraftübersetzung zur Folge hat. Zum Antrieb kann dieser vertikale Zylinder alleine oder für höhere Drücke in Kombination mit dem bisherigen vertikalen Zylinder verwendet werden. Bei niedrigen Drücken unter 20 bar wird nur die vertikale Pneumatik verwendet. Der horizontale Pneumatikzylinder verfügt über eine integrierte pneumatische Klemme. Diese verhindert eine Bewegung der Schubstange, selbst bei Beaufschlagung der Pneumatik mit dem Maximaldruck. Wird die Klemme mit Druckluft beaufschlagt, öffnet sich diese und der Kolben wird in die Zylinderlaufbuchse geschoben.

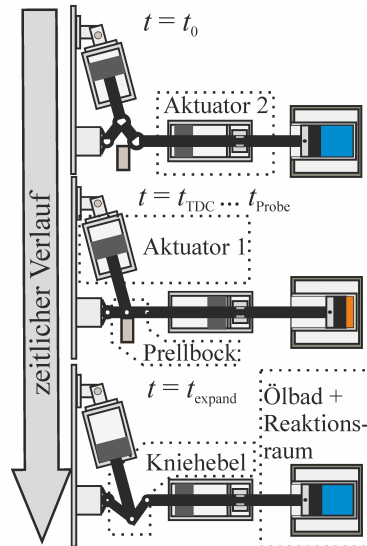


Abbildung 3.3.: Antrieb und Funktionsweise der RCEM.

An der aus Sicht des Brennraums gegenüberliegenden Seite der Schubstange befindet sich das Kniehebelgelenk, über welches der vertikale Zylinder die Kraft einleitet. Am oberen Totpunkt wird der Kolben durch das Aufschlagen dieses Kniehebels auf einen Prellbock gestoppt. Die gestreckte Position des Kniehebels verhindert ein Zurückschieben des Kolbens aufgrund hoher Drücke in der Reaktionskammer. Nach der Kompressionsphase verläuft der Versuch daher isochor. Um eine oszillierende Bewegung des Kolbens am oberen Totpunkt möglichst gut zu unterbinden, sind zwei Dämpfer horizontal an der Schubstange montiert. Auf den letzten 5 mm Kompressionsweg nehmen die Dämpfer kinetische Energie auf, um den Aufschlag des Kniehebels abzuschwächen.

Die Hublänge des Antriebs beträgt 80 mm und kann um 1 mm, 2 mm oder 3 mm verringert werden. Dies geschieht durch ein Versetzen des Kniehebels weg vom Reaktionsraum. Die Position des Kolbens am unteren Totpunkt bleibt gleich, wohingegen der obere Totpunkt durch die Verschiebung des Kniehebels nach hinten versetzt wird. Dadurch vergrößert sich das Volumen am oberen Totpunkt und das Kompressionsverhältnis verringert sich. Die Verschiebung der Kniehebelposition bietet eine weitere Möglichkeit zur Veränderung des Kompressionsverhältnisses zu der in Abschnitt 3.1.2 erläuterten Variante. Da der Aufwand zum Versetzen des Kniehebels deutlich geringer ist, wurde in dieser Arbeit das Kompressionsverhältnis nur auf diese Weise variiert.

Der Hub vom unteren Totpunkt zum oberen Totpunkt dauert zwischen 15 ms und 40 ms, abhängig vom eingestellten Antriebsdruck und dem gewünschten Kompressionsenddruck. Um die Kompressionszeit und den geometrischen Volumenverlauf bestimmen zu können, ist an der Schubstange ein Wegsensor der Firma BURSTER angebracht. Über diesen Wegsensor kann die Kolbenposition zeitaufgelöst detektiert werden.

Neben den Optimierungen zur Messung von zuverlässigen und reproduzierbaren Zündverzugszeiten wurde das System um einen Mechanismus zur Detektion von Spezies-Zeit-Profilen erweitert. Dieser Mechanismus erlaubt das Entspannen des Testgasgemischs zu jedem beliebigen Zeitpunkt nach der Kompression. Die Entspannung führt zum Einfrieren chemischer Reaktionen, dem so genannten Quenchen [95] und ermöglicht damit eine ex-situ Gasanalyse des Testgases (siehe auch Abschnitt 5 und 6.2). Zur Umsetzung der Entspannung wird der bereits erwähnte, zum Stoppen des Kolbens verwendete Prellbock herausgezogen. Durch den Einsatz eines weiteren Pneumatikzylinders kann der Prellbock auf einer Gleitschiene unter dem Kniehebelgelenk bewegt werden. Dieser dritte Pneumatikzylinder ist in Abbildung 3.1 nicht zu sehen, da er in der Zeichenebene liegt. Die vertikale, am Kniehebel befestigte Pneumatik klappt, nach Entfernen des Prellbocks den Kniehebel nach unten um und zieht damit den Kolben aus dem Zylinderraum heraus was zur genannten Entspannung und damit Abkühlung des Gasgemischs führt.

3.3. Gasvorbereitung und -bevorratung

Die reaktionskinetischen Untersuchungen in der RCM werden in der Gasphase durchgeführt. Das zu untersuchende Gasgemisch wird in Mischkammern (Nr.: 7 und 8 in Abbildung 3.1) zusammengestellt und bevorratet. Hierzu wird die zu untersuchende Mischung aus den verschiedenen Ausgangssubstanzen, in der Regel Kraftstoff, Sauerstoff und Inertgas zusammengestellt. Die Menge der eingefüllten Stoffe wird über den Partialdruck unter Annahme der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes bestimmt und überwacht. Die Qualität und damit die Kenntnis über die Zusammensetzung des Gasgemischs sind für die Messungen in der RCM essentiell. Im Folgenden werden daher die Anforderungen an die Mischkammern im Detail erläutert.

3.3.1. Anforderungen

Um ein gut definiertes Gasgemisch zu erhalten, müssen die Druckaufnehmer zur Überwachung der Partialdrücke beim Befüllen der Mischkammern über den gesamten Druckbereich hinreichend genau sein. Eine gute Regelbarkeit bei der Zuführung der einzelnen Substanzen ist entscheidend, um den erforderlichen Partialdruck genau einstellen zu können. Die Testgasbestandteile müssen eine möglichst hohe Reinheit besitzen und dürfen auch bei der Zuführung zur Mischkammer nicht mit anderen Substanzen in Berührung kommen. Abhängig von den physikalischen Eigenschaften der Testsubstanz muss darauf geachtet werden, dass diese nicht auskondensiert oder

3. Aufbau und Optimierung des Experiments

von der Gefäßwand adsorbiert wird. Für den beschriebenen Versuchsaufbau wurden zwei Mischkammern umgebaut und neu konzipiert, um die unterschiedlichen Anforderungen erfüllen zu können. Beide Versionen werden in den nächsten Abschnitten erläutert.

3.3.2. Unbeheizte Mischkammer

Die Mischkammer 1 (Nr. (7) in Abbildung 3.1) ist zylinderförmig und hat ein Volumen von ca. 6,5 Litern. Um eine Dichteschichtung bei einem Gemisch aus Substanzen mit großen Unterschieden in der molaren Masse zu verhindern, ist der Behälter horizontal gelagert. Auf einer Seite ist der Behälter drehbar gelagert und auf der anderen mit einer wiederum drehbar gelagerten Pneumatik verbunden. Dadurch kann der Behälter pneumatisch um etwa 30° nach oben und unten geneigt werden. Durch die Kippbewegung angetrieben, verwirbelt eine rollende Kugel, deren Durchmesser unwesentlich geringer als der Innendurchmesser des Behälters ist, das Gemisch. Dies gewährleistet eine schnelle homogene Vermischung der zugeführten Bestandteile des Testgasgemischs und verhindert die Bildung von Gasschichten unterschiedlicher Dichte.

Die Befüllung der Mischkammer wird mit einem Absolutdruckaufnehmer der Firma MKS (BARATRON 121A) überwacht. Die in Gasflaschen vorliegenden Bestandteile der Gasmischung werden über Nadelventile regelbar der Mischkammer einzeln zugeführt. Flüssig vorliegende Bestandteile werden in einen Schlenkkolben gefüllt und durch mehrere pump-freeze-thaw-Zyklen entgast [96]. Danach kann die Substanz direkt aus dem Schlenkkolben bis zum benötigten Partialdruck in die Mischkammer hinein verdampft werden. Da sich die Flüssigphase im Schlenkkolben durch die benötigte Verdampfungsenthalpie abkühlt, ist gewährleistet, dass der Partialdruck im wärmeren Behälter unter dem Sättigungsdampfdruck bleibt. Der Behälter ist mit der Reaktionskammer der RCM und der Messeinrichtung für die ex-situ-Gasanalyse verbunden. Somit können auch Kalibriermischungen zur Gasanalyse (siehe Kapitel 5) in der Mischkammer vorbereitet werden.

3.3.3. Beheizbare Mischkammer

Um auch schwer siedende Stoffe und Kraftstoffmischungen (siehe Abschnitt 7.8) untersuchen zu können, wurde eine weitere Mischkammer (Nr.: (8) in Abbildung 3.1) konzipiert und gebaut. Die Mischkammer hat ein Volumen von 10.9 Litern [97] und kann zusammen mit den Drucksensoren (MKS BARATRON 121A und MKS BARATRON 630C) und der Zuleitung zur Reaktionskammer auf eine Temperatur von 150°C aufgeheizt werden. Die homogene Durchmischung in dieser Reaktionskammer wird durch einen magnet-gekoppelten Rührer (BÜCHIGLASUSTER CYCLONE 75) gewährleistet.

Beide Mischkammern sind über ein Rohrsystem miteinander verbunden. Zum Befüllen der Kammern kann derselbe Gasvorrat und dieselbe Ventilperipherie verwendet werden. Die Mischkammer verfügt zusätzlich über ein Septumport. Durch diesen können mit einer gasdichten Spritze Kraftstoffgemische wie beispielsweise Jet A1 (siehe Abschnitt 7.8) zugeführt werden. Bei Kraftstoffgemischen können die Bestandteile einen sich stark unterscheidenden Dampfdruck besitzen, weshalb sich beim Verdampfen aus dem Schlenk Kolben die verdampfte und flüssige Kraftstoffzusammensetzung unterscheiden würde.

Die Mischkammer ist mit Handventilen an den RCM-Reaktionsraum angeschlossen, da die für Mischkammer 1 verwendeten Magnetventile nicht unbeschadet auf hohe Temperaturen aufgeheizt werden können [98]. Beide Mischkammern können gleichzeitig genutzt werden, sodass zwei unterschiedliche Mischungen alternierend vermessen werden können.

3.4. Mess- und Steuerungssystem

Für einen gegebenen Kraftstoff ist die Zündverzugszeit abhängig von Druck, Temperatur und dem Äquivalenzverhältnis. Um die Zündung an sich und die Parameter für ihre Zuordnung bestimmen zu können, werden unterschiedliche Messsysteme benötigt. Die Messsysteme, ihre Genauigkeit und ihr Einsatzgebiet werden im Folgenden beschrieben.

3.4.1. Druckmessung

Die Messung von Drücken wird sowohl für die Gemischzubereitung, als auch während der Versuchsdurchführung benötigt. Das Testgasgemisch wird aus einzelnen Komponenten der Mischkammer zugeführt. Um die Menge und Zusammensetzung des Testgases zu bestimmen, werden die kumulativen Partialdrücke gemessen. Hierfür sind an beiden Mischkammern Absolutdruckaufnehmer angebracht.

An Mischkammer 1 und 2 (siehe Abschnitt 3.3.2 und 3.3.3) werden kapazitive MKS BARATHRON 121A Absolutdrucksensoren zur Überwachung des gesamten Befüllvorgangs verwendet. Der Drucksensor ist bis zu einer Temperatur von 150 °C beheizbar, hat eine Auflösung von 0.6 mbar und eine Genauigkeit von 0,5 % des Messwerts mit einem Temperaturdrift von + 0.04 % pro °C [99]. Zur Spannungsversorgung und zum Auslesen des Drucks wird das MKS PR4000 Spannungs- und Displaymodul verwendet [100]. Da Mischkammer 2 für die Verwendung schwer siedender Kraftstoffe konzipiert ist, wird hier der MKS BARATHRON 121A mit einer externen Heizung auf die Behältertemperatur gebracht.

Der Fülldruck von schwer siedenden Kraftstoffen mit langen Kohlenstoffketten kann nur einige Millibar betragen (siehe Abschnitt 7.8). Aus diesem Grund ist an Mischkammer 2 ein weiterer beheizbarer Absolutdrucksensor angebracht. Der MKS BARATHRON 631C ist konstant auf 150 °C beheizt, um einem Auskondensieren von

3. Aufbau und Optimierung des Experiments

Kraftstoffbestandteilen im Sensor vorzubeugen. Zur Spannungsversorgung und zum Auslesen des Drucksensors wird das MKS PR4000B Spannungs- und Displaymodul verwendet [100]. Der Messbereich des Sensors reicht von 0.013 mbar bis 1300 mbar mit einer Genauigkeit von 0,5 % des Messwerts [101].

Der an Mischkammer 1 angeschlossene MKS BARATHRON 121A wird auch zur Ermittlung des Startdrucks bei der Versuchsdurchführung verwendet. Zur Detektion des Druckverlaufs während des Experiments wird ein KISTLER THERMOCOMP Quarz Relativdrucksensor verwendet. Durch die Kombination des Absolut- und Relativdruckaufnehmers ist der Absolutdruckverlauf während des gesamten Versuchs bestimmbar. Der KISTLER THERMOCOMP kann Drücke bis 250 bar mit einer Linearitätsabweichung von 0.5 % messen [102]. In [87] und [27] zeigen Mittal et al. und Sung et al. die negativen Auswirkungen auf die Qualität von Zündverzugszeitmessungen durch die Benutzung von Drucksensoren, die nicht gegen den so genannten Thermoschock resistent sind. Durch den Einsatz einer optimierten Doppel-Membran ist der KISTLER THERMOCOMP sehr unempfindlich gegenüber einem Thermoschock. Des Weiteren ist der Sensor durch polystabile Quarz-Elemente auch bei hohen mechanischen Belastungen einsetzstabil [102].

Die vom Quarz-Element emittierte Ladung wird mit einem KISTLER Ladungsverstärker 5011B in eine Spannung von 0-10 Volt umgewandelt. Die Abweichung von der Linearität bei der Umwandlung beträgt 0.05 % [103]. Die Ausgabespannung wird zeitaufgelöst am NATIONAL INSTRUMENTS BNC-2090A zusammen mit der Datenerfassungskarte NI PCI-MIO-16E-4 aufgezeichnet.

3.4.2. Temperaturmessung

An der RCM werden lediglich stationäre Temperaturen gemessen. Während des Versuchs ist die zeitliche Änderung der Temperatur zu schnell und zu groß für berührende Messmethoden [89]. Da optische Zugänge wegen des hohen Anspruchs an die Temperaturhomogenität nur bedingt sinnvoll sind, ist keine laserdiagnostische Temperaturmessung im Reaktionsraum vorgesehen.

Am Versuchsstand werden Temperaturen in den Mischkammern, an deren Außenwänden, an den beheizten Zuleitungen und im Reaktionsraum gemessen. Die Temperaturmessung an den Zuleitungen und den Mischkammern dient zur Überwachung des thermischen Umfelds des Testgasgemischs. Es muss eine ausreichend hohe Temperatur gewährleistet sein, sodass keine der im Gemisch enthaltenen Komponenten ihren Sättigungsdampfdruck erreicht. In der Reaktionskammer wird die Starttemperatur des Gasgemischs vor der Kompression gemessen. Die Starttemperatur wird zur Berechnung der Temperatur nach der Kompression benötigt (siehe hierzu auch Abschnitt 4.2.2).

Für alle Messungen werden Typ K Thermoelemente verwendet. Nach Kollie et al. besitzen Thermoelemente des Typs K einen Messfehler von 1.3 % [104].

Für die meisten Messreihen wurden zum Auslesen der Thermospannung und zur Umrechnung in die Temperatur VOLTcraft TYP K204 Datenlogger verwendet. Die Datenlogger haben 4 Kanäle und besitzen eine relative Genauigkeit von 0.2% des Messwerts und einen absoluten Fehler von 1 K, bei einer Auflösung von 0.1 K [105].

Für spätere Messreihen wurde die Temperaturoaufzeichnung auf das NATIONAL INSTRUMENTS NI 9213 Thermoelementmodul umgestellt. Der Vorteil dieses Moduls ist die Möglichkeit zur direkten Aufnahme der Temperaturen im LABVIEW VI sowie die höhere Auflösung von 0.02 K und die integrierte Kaltstellenkompensation. Die Messgenauigkeit dieses Multimeters im Betrieb mit einem Typ K Thermoelement ist mit 0.02 K angegeben [106].

3.4.3. Volumenverlauf

Der zeitliche Verlauf des Volumens im Reaktionsraum wird indirekt über die Position des Kolbens gemessen. Die Kolbenposition wird mit einem potentiometrischen Wegtaster (BURSTER 8712) detektiert. Der Wegtaster ist an der Schubstange der Pneumatik befestigt und wird von einer externen Spannungsquelle versorgt. Um die Spannungsversorgung während der schnellen Bewegung konstant zu halten, ist ein Kondensator in Reihe geschaltet. Über die gesamte mögliche Messstrecke von 100 mm besitzt der Wegsensor eine Linearität von 0.1% des Endwerts [107]. Der Wegtaster gibt ein zur Position des Kolbens proportionales Signal aus. Bei einer Eingangsspannung von 10 V entspricht eine Spannungsänderung von 1 V einer Änderung der Position von 10 mm. Über die zeitlich aufgelöste Kolbenposition kann zusammen mit dem oberen oder unteren Totvolumina der zeitliche Volumenverlauf berechnet werden.

3.4.4. Chemilumineszenzmessung

Wie bereits in Abschnitt 3.1.2 beschrieben wurde, besitzt der Reaktionsraum einen optischen Zugang im Zylinderkopf. Über ein Linsensystem (Zerstreuungslinse und Sammellinse) kann das Zentrum des Brennraums observiert werden. Hierfür wird das Lichtsignal mit einem Lichtleiter der Firma OCEAN OPTICS (Durchmesser 200 μm , Transmission für 300-1100 nm) zu einem Photomultiplier (HAMAMATSU H10722-210) geleitet. Durch den Einsatz geeigneter Filter kann der observierte Wellenlängenbereich eingeschränkt werden. In den vorgestellten Studien wurde entweder ein Kurzpass-Blaufilter (Grenzwellenlänge 505 nm) oder ein Bandpassinterferenzfilter mit der Wellenlänge 430 nm \pm 5 nm verwendet. Der Bandpassfilter beschränkt die Observation hauptsächlich auf die Chemilumineszenz von angeregten CH-Radikalen (CH*) [108, 109]. Das vom Photomultiplier erzeugte Ausgangssignal wurde mit der NATIONAL INSTRUMENTS BNC-2090A Steckplatine zusammen mit der Datenerfassungskarte PCI-MIO-16E-4 aufgezeichnet.

3.4.5. Versuchssteuerung und Messdatenaufzeichnung

Zur Steuerung und Messdatenaufzeichnung wird die Systemdesignsoftware LABVIEW von NATIONAL INSTRUMENTS verwendet. Die Oberfläche des zur Steuerung und zur Messdatenaufzeichnung programmierten virtuellen Instruments (VI) ist im Anhang A dargestellt. Das Programm ist im Detail von Werler in [110] beschrieben und wurde aufgrund von erweiterten Messaufbauten und Anlagenänderungen aktualisiert und angepasst.

Die Kommunikation zwischen Software und Hardware ist zur Messdatenaufzeichnung mit einer NATIONAL INSTRUMENTS BNC-2090A Platine zusammen mit der Datenerfassungskarte PCI-MIO-16E-4 umgesetzt. Hiermit können Messwerte mit einer Frequenz von 250 kHz aufgezeichnet werden [111]. Dies entspricht bei den vier detektierten Messgrößen (Druck, Weg, Weg-Einspeisespannung, Chemilumineszenz) einer maximalen Datenaufzeichnungsfrequenz von 62.5 kHz. Die absolute Genauigkeit der Messdatenaufzeichnung beträgt bei der verwendeten Spannungsaufzeichnung von +/- 10 V 0.0672 % des Messwerts mit einem Temperaturdrift von 0.001 % pro °C [111].

Zur Steuerung der Magnetventile werden zwei NATIONAL INSTRUMENTS USB-6218 BNC verwendet. Diese steuern eine neu konzipierte Magnetventiltreibereinheit für 16 Magnetventile an. Mit den eingesetzten Halbleiterrelais (SDK 10306) können die Ventile mit einer Verzögerung von 200 μ s geöffnet und mit einer Verzögerung von 800 μ s geschlossen werden [112].

4. Versuchsablauf und Eigenschaften des Experiments

Im vorangehenden Kapitel wurden der Aufbau und die einzelnen Komponenten sowie das Messsystem des Versuchsaufbaus beschrieben. In diesem Kapitel soll nun auf die Versuchsdurchführung sowie die Charakterisierung der Anlage eingegangen werden. Des Weiteren wird die verwendete Darstellung und Interpretation der Messdaten erläutert.

4.1. Versuchsvorbereitung

Für das zu untersuchende Kraftstoff-Luft-Gemisch muss die genaue molare Zusammensetzung berechnet werden. Entsprechend des zu vermessenden Kraftstoffs, des Äquivalenzverhältnisses und der Zusammensetzung des Inertgasanteils wird die molare Zusammensetzung des Gemischs bestimmt. Aus der molaren Zusammensetzung kann zusammen mit dem gewählten Gesamtdruck im Vorratsbehälter der Partialdruck jeder Komponente berechnet werden. Die Komponenten des Gemischs können dann entsprechend der berechneten Menge in die evakuierte Mischkammer gefüllt werden. Die eingefüllte Menge der einzelnen Komponenten kann über die Messung des Partialdrucks überwacht werden. Nach der Zusammenstellung des Gemischs kann aufgrund der in Abschnitt 3.3 vorgestellten Mischungskonzepte nach etwa einer Stunde von einem homogenen Gemisch ausgegangen werden.

Die Starttemperatur des Versuchs wird durch das Aufheizen des gesamten Brennraums eingestellt. Um jeden Einfluss von Fremdstoffen ausschließen zu können, wird der Brennraum mit Stickstoff durchgespült und anschließend evakuiert. Vor Versuchsbeginn muss der Kolben in den unteren Totpunkt verschoben werden. Danach kann das Versuchsgemisch bis zum Erreichen des Startdrucks in den Brennraum gefüllt werden. Der Startdruck hängt vom gewählten Versuchsdruck am oberen Totpunkt, dem Kompressionsverhältnis und der Testgaszusammensetzung ab.

Für die Erstellung der Messprotokolle müssen die Zusammensetzung des Versuchsgasgemischs und die Startparameter wie Temperatur, Kolbenposition und Startdruck in das Steuerungsprogramm aufgenommen werden.

Der Versuchsablauf ist in der Beschreibung der Antriebseinheiten (Abschnitt 3.2) bereits kurz erläutert worden. Die Funktionsweise des modifizierten Antriebsystems ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Bei der ursprünglichen und bei der modifizierten

4. Versuchsablauf und Eigenschaften des Experiments

Konfiguration des Antriebs wird der Kolben pneumatisch in den Reaktionsraum eingefahren und am oberen Totpunkt durch einen Kniehebelmechanismus gestoppt und fixiert. Aus diesem Grund wird hier nicht näher auf den Unterschied der beiden Antriebsvarianten eingegangen.

4.2. Messung von Zündverzugszeiten

Der Versuch wird durch das Lösen einer pneumatischen Klemme, die zur Fixierung der Schubstange dient, gestartet. Gleichzeitig wird auch die Messdatenaufzeichnung gestartet. Das Signal zum Lösen der Klemme wird auch als Trigger für die Messdatenaufzeichnung verwendet. Nach dem Start wird für eine voreingestellte Zeit der Druck, die Position des Kolbens und die Emission der Chemilumineszenz aufgezeichnet. Durch das Zuführen der Kompressionsarbeit wird das eingefüllte Gemisch auf einen höheren Druck und eine höhere Temperatur gebracht. Nach dem Erreichen des OT wird der Kolben mittels Kniehebel fixiert. Unter isochoren Bedingungen wird auf das Einsetzen der Selbstzündung gewartet. Anhand eines Druckanstiegs und der Detektion von emittierter Chemilumineszenz kann das Auftreten einer Zündung festgestellt werden. Die experimentelle Definition der Zündverzugszeit und ihre Zuordnung wird in Abschnitt 4.2.1 erläutert.

4.2.1. Definition der Zündverzugszeit

Als Startpunkt der Zündverzugszeit wird das Ende der Kompression gewählt [40, 57, 83, 84, 86, 113]. Bis zum Ende der Kompression sind die Gradienten von Temperatur und Druck sehr groß. Am oberen Totpunkt werden die zu untersuchenden Bedingungen von Druck und Temperatur erreicht. In Abbildung 4.1 ist deshalb die Zeitskala so gewählt, dass das Ende der Kompression zum Zeitpunkt $t = 0$ s eintritt. Im Zeitintervall zwischen $t = -0.02$ s und $t = 0$ s findet im gezeigten Beispiel die Kompression statt.

Nachdem der Kolben den OT erreicht hat, nimmt der Druck aufgrund von Wärmeverlusten an die Wand geringfügig ab. Nach einer kurzen Induktionszeit kommt es in dem in Abbildung 4.1 gezeigten Fall zu einem Druckanstieg durch exotherme Reaktionen die dann zur ersten Stufe der Zündung zum Zeitpunkt $\tau_{1st} = 12.5$ ms führen. Eine genaue Beschreibung der ablaufenden chemischen Prozesse zur Mehrstufenzündung wurde bereits in Abschnitt 2.1.4 gegeben.

Der Endzeitpunkt der ersten Stufe der Zündung und damit auch deren Zündverzugszeit (τ_{1st}) ist durch den Wendepunkt des Druckanstiegs definiert. Dieser kann anhand der Ableitung des Druckverlaufs (dp/dt) festgelegt werden und korrespondiert auch mit dem Signal der Chemilumineszenzemissionen. Durch die Erhöhung der Temperatur kommt es vermehrt zu Kettenabbruchreaktionen und die erste Stufe der Zündung wird wieder abgebrochen. Der Druck steigt anschließend aufgrund langsam ablaufender exothermer Reaktionen nur noch geringfügig an. Nach einer

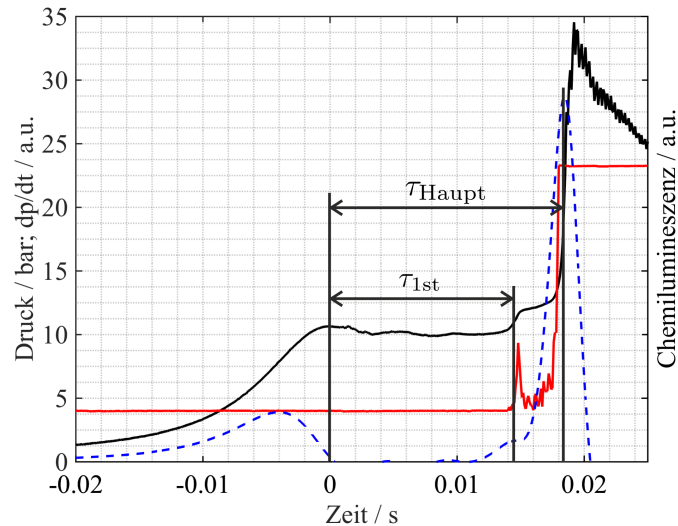


Abbildung 4.1.: Definition der Zündverzugszeiten am Beispiel einer Zweistufenzündung eines DME/CH₄/Luft-Gemisches. — Druck; — Chemilumineszenz, - - - dp/dt.

weiteren Induktionszeit kommt es zu einer erneuten Zündung. Bei dieser Zündung kommt es zum annähernd vollständigen Umsatz des Kraftstoffs, weshalb sie im Folgenden als Hauptzündung (τ_{Haupt}) bezeichnet wird. Das Ende der Hauptzündverzugszeit (τ_{Haupt}) ist in dieser Studie wieder durch den Wendepunkt des Drucksignals definiert.

4.2.2. Zuordnung gemessener Zündverzugszeiten

Wie bereits in Abschnitt 2.1.4 beschrieben wurde, besitzt die Zündverzugszeit eine starke Abhängigkeit von der Temperatur. Im Bereich, in dem die Zündverzugszeit NTC-Verhalten aufweist, ist sie auch sehr stark vom Druck abhängig (siehe Abbildung 2.3). Im Hochtemperaturbereich ist die Abhängigkeit vom Druck geringer ausgeprägt. Für diesen Temperaturbereich werden häufig arrheniusartige Korrelationen verwendet. Diese weisen meist nur eine lineare Abhängigkeit vom Druck auf. Die Temperatur geht dagegen immer exponentiell in die Korrelationen ein [57, 73, 114].

Zündverzugszeiten eines definierten Kraftstoff/Luft-Gemischs werden aufgrund dieser Abhängigkeiten zur Charakterisierung immer einem Druck und einer Temperatur zugeordnet. Bei einer nahezu instantanen Kompression und einer kurzen Observationszeit treten zwischen Kompressionsende und Zündung nur geringe Temperatur- und Druckänderungen auf. Die Zuordnung von Druck und Temperatur ist für diese Bedingungen unproblematisch. Zündverzugszeiten in diesen Zeitskalen werden jedoch hauptsächlich von Stoßrohrmessungen abgedeckt. Die gemessene Zündverzugszeit wird hier auf den Druck und die Temperatur nach dem Durchgang der reflektierten Stoßwelle bezogen [73, 115].

4. Versuchsablauf und Eigenschaften des Experiments

In RCMs nimmt die Kompression die gleiche zeitliche Größenordnung wie die Zündverzugszeit ein. In den vorkommenden Zeitskalen der Zündverzugszeiten (bis etwa 500 ms) spielen physikalische Vorgänge wie Wärmeverluste eine bedeutende Rolle. Dies führt zu einem stark transienten Verhalten von Druck und Temperatur. Eine Veröffentlichung des Druck- und Volumenverlaufs der einzelnen Messdaten ist für die Validierung von Reaktionsmechanismen daher hilfreich. Dies ermöglicht einen Vergleich unter Berücksichtigung der Abhängigkeit des transienten Verhaltens vom eingesetzten Versuchsaufbau. Zur Darstellung und zum Vergleich mit Simulationen in Arrheniusdiagrammen wird die Zündverzugszeit jedoch einem Druck und einer Temperatur zugeordnet. Für die Zuordnung der Zündverzugszeit gibt es zwei Methoden:

1. Zwischen Ende der Kompression und erneutem Druckanstieg durch stark exotherme Reaktionen werden Druck und Temperatur zeitlich gemittelt (p_{avg} und T_{avg}) [40, 57].
2. Für die Zuordnung von Druck und Temperatur werden die Werte am Ende der Kompression (p_{OT} und T_{OT}) verwendet [83, 84, 86, 113]

Beide Möglichkeiten besitzen Vor- und Nachteile. Bei der Verwendung von gemittelten Größen wird der Wärmeverlust in die Zuordnung miteinbezogen. Der gemittelte Druck und damit auch die gemittelte Temperatur werden jedoch auch von endo- oder exothermen Reaktionen, die vor der Zündung stattfinden, beeinflusst.

Bei der Verwendung der Größen zum Zeitpunkt, an dem der Kolben den OT erreicht, kommt es zu keiner signifikanten Beeinflussung durch chemische Reaktionen [83]. Diese Art der Zuordnung berücksichtigt jedoch nicht den Einfluss des experimentellen Aufbaus auf die gemessene Zündverzugszeit. Für den Vergleich mit simulierten Zündverzugszeiten hat die Verwendung von p_{OT} und T_{OT} jedoch Vorteile, die im folgenden Abschnitt 4.2.4 näher ausgeführt werden.

In dieser Arbeit wurde für Messungen mit dem von Wagner [44] übernommenen Antrieb der RCM Methode 1 verwendet. Das ursprüngliche Antriebssystem zeigte eine geringere Reproduzierbarkeit der Kolbenposition am OT, sowie auch variierende Schwingungen des Kolbens nach dem Aufprall des Kniehebels auf den Prellbock. Die Verwendung der ersten Methode macht die Zuordnung für diese Messungen robuster und zuverlässiger wie in Abschnitt 7.3 gezeigt wird. Nach dem Umbau des Antriebs zum RCEM-Antrieb wurden die Zündverzugszeiten nach Methode 2 einem Druck und einer Temperatur zugeordnet.

Für beide Varianten muss die Temperatur aus messtechnischen Gründen (siehe Abschnitt 3.4.2) aus dem Druckverlauf berechnet werden. Zur Berechnung der Temperatur muss von der Existenz eines von einer thermischen Grenzschicht umschlossenen adiabaten Kerns ausgegangen werden. Weiterhin müssen eventuell ablaufende chemische Reaktionen vernachlässigt werden. Mit der Annahme der Gültigkeit der thermischen Zustandsgleichung für ideale Gase kann die Temperatur im quasi-adiabaten Kern aus der folgenden Gleichung für eine isentrope Kompression berechnet werden [40, 57, 83, 84, 86, 113]:

$$\int_{T_0}^{T_1} \frac{\kappa(T)}{\kappa(T) - 1} \frac{dT}{T} = \ln \frac{p_1}{p_0}. \quad (4.1)$$

Hierbei ist im Fall der Zuordnung nach Methode 1:

$$p_{\text{avg}} = p_1 = \frac{1}{t_2 - t_{\text{OT}}} \int_{t_{\text{OT}}}^{t_2} p dt \quad (4.2)$$

mit dem Zeitpunkt t_2 , an dem der Druck aufgrund exothermer Reaktionen wieder zunimmt. Für die Temperatur gilt dann: $T_{\text{avg}} = T_1$. Im Fall von Methode 2 gilt: $p_{\text{OT}} = p_1$ und $T_{\text{OT}} = T_1$.

4.2.3. Unsicherheit bei der Zuordnung der Zündverzugszeit

Die Zuordnung der Zündverzugszeit zu einer Temperatur und einem Druck, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, unterliegt Unsicherheiten. Diese Unsicherheiten setzen sich aus sogenannte systematischen und statistischen Fehlern zusammen. Systematische Fehler können beispielsweise durch eine Fehlbedienung der Messperipherie oder von fehlerhaften Messgeräten ausgehen. Diese systematischen Fehler sind schwer zu quantifizieren. In der im Folgenden beschriebenen Unsicherheitsanalyse werden diese systematischen Fehler nicht berücksichtigt, da aufgrund der gewählten Messperipherie und deren sorgfältigem Einsatz und Überprüfung davon ausgegangen wird, dass diese zu vernachlässigen sind.

Die hier beschriebene Analyse der Unsicherheiten bezieht sich damit nur auf statistische Fehler. Diese statistischen Fehler sind bedingt durch die Messgenauigkeit der eingesetzten Messperipherie, wie sie in Abschnitt 3.4 beschrieben wurde. Die statistischen Fehler beeinflussen sich nicht gegenseitig, weshalb die Gesamtunsicherheit mit Hilfe des Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetzes berechnet werden kann [116, 117].

Für die Messung wird der Startdruck mit einem Absolutdrucksensor (BARATRON 121A) gemessen. Die Unsicherheit für den Startdruck entspricht hier der Messunsicherheit des Sensors und beträgt $u_{p_0} = 0.5\%$ des Messwerts.

Für den zeitlichen Absolutdruckverlauf ergibt sich die Gesamtunsicherheit u_{p_1} aus der Unsicherheit des Absolutdrucksensors für den Startdruck ($u_1 = 0.5\%$), des Relativdrucksensors (KISTLER THERMOCOMP) ($u_2 = 0.5\%$), des Ladungsverstärkers (KISTLER 5011B) ($u_3 = 0.05\%$) und der Messdatenaufzeichnung (PCI-MIO-16E-4) ($u_4 = 0.0672\%$). Nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz kann die Abweichung des zeitlichen Druckverlaufs wie folgt angegeben werden:

$$u_{p_1} = \sqrt{(u_1)^2 + (u_2)^2 + (u_3)^2 + (u_4)^2} = \pm 0.7121\% \quad (4.3)$$

4. Versuchsablauf und Eigenschaften des Experiments

Die zweite verwendete Größe zur Zuordnung der Zündverzugszeit ist die Temperatur. Wie in Abschnitt 4.2.2 bereits beschrieben wurde, wird diese aus dem Startdruck, dem Druckverlauf und der Starttemperatur unter der Annahme der Gültigkeit eines adiabaten Kerns und des idealen Gasgesetzes berechnet. Zur Quantifizierung der Unsicherheit der so bestimmten Temperatur wird im Folgenden auch von der Gültigkeit des adiabaten Kerns ausgegangen. Eventuell ablaufende chemische Reaktionen, sowie die Unsicherheit bei der Zusammenstellung des zu untersuchenden Gasgemischs (siehe hierzu Abschnitt 5.1.4), werden vernachlässigt. Da es bei der Berechnung der Unsicherheit mit Idealgasverhalten keine explizite Lösung gibt, wird zur Bestimmung der Unsicherheit der Temperatur von einem perfekten Gas ausgegangen. Die Gesamtunsicherheit ist mit diesen Vereinfachungen nur von der Unsicherheit der eingesetzten Messperipherie abhängig. Die Unsicherheiten der einzelnen Messgeräte sind so geringfügig, dass hier von einem annähernd linearen Einfluss der Einzelunsicherheiten auf die zu bestimmende Temperatur ausgegangen werden kann. Die Unsicherheit der berechneten Temperatur u_{T_1} ergibt sich damit nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz [116, 117] zu:

$$u_{T_1} = \sqrt{\left(\frac{1-\kappa}{\kappa}u_{p_0}\right)^2 + \left(\frac{\kappa-1}{\kappa}u_{p_1}\right)^2 + (u_{T_0})^2} \quad (4.4)$$

Hierbei ist T_0 die gemessene Starttemperatur und u_{T_0} deren Messunsicherheit. Diese beträgt nach Kollie et al. [104] $u_{T_0} = 1.3\%$. T_1 ist die berechnete Temperatur zum Zeitpunkt t_1 und κ der Isentropenexponent des unreakierten, zu untersuchenden Gasgemischs. Für die durchgeführten Messreihen wird die Unsicherheit bei der Temperaturbestimmung in den jeweiligen Kapiteln zur Erläuterung der untersuchten Bedingungen eines Stoffsystems angegeben.

4.2.4. Darstellung und Vergleich von Zündverzugszeiten

Die Ergebnisse von Zündverzugszeitmessungen werden in der Regel in einem sogenannten Arrhenius-Diagramm dargestellt. Die Zündverzugszeit wird hierin logarithmisch über den Kehrwert der Temperatur aufgetragen [118, 119]. Im Fall von Stoßrohrmessungen, instantanem Erreichen der Reaktionsbedingungen mit anschließend annähernd stationärem Verlauf von Druck und Temperatur bis zur Zündung [73, 115], ist die Darstellung in Abhängigkeit einer konstanten Temperatur im Arrhenius-Diagramm legitim.

Zur Darstellung von in RCMs gemessenen Zündverzugszeiten werden ebenfalls Arrhenius-Diagramme verwendet. Dabei ist jedoch zu beachten, dass aufgrund größerer Zeitskalen der Verlauf von Druck und Temperatur transient ist. Dies bedeutet für die Darstellung der Zündverzugszeit im Arrhenius-Diagramm, dass Informationen über die Bedingungen, unter denen die Messung durchgeführt wurde, auf einen einzelnen Wert reduziert werden.

In Abbildung 4.2a sind die Temperaturtrajektorien einer Zündverzugszeitmessung und der Simulation mit zwei verschiedenen Mechanismen dargestellt. Die Temperaturtrajektorie der Messung wurde hierfür unter Annahme der Gültigkeit isentroper Bedingungen berechnet. Nach den im vorherigen Kapitel beschriebenen Methoden 1 und 2 können die Temperaturtrajektorien jeweils auf einen Temperaturwert, T_{avg} oder T_{OT} , reduziert und der Zündverzugszeit zugeordnet werden. Analog zur Reduzierung des transienten Temperaturverlaufs findet auch die Reduzierung des Druckverlaufs auf einen einzelnen Druckwert nach Methode 1 oder 2 statt.

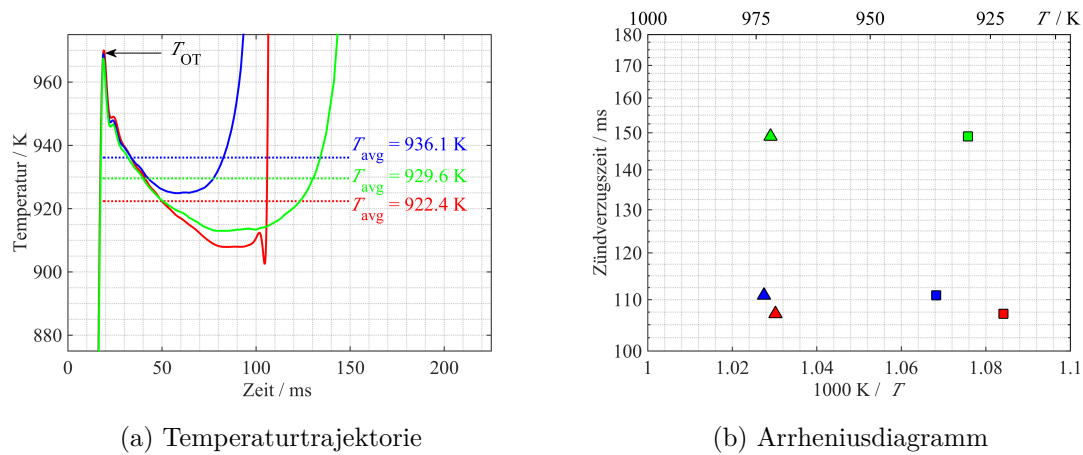


Abbildung 4.2.: Reduktion der Temperaturtrajektorie ($T(t)$) auf einen Wert (T_{OT} oder T_{avg}) zur Darstellung im Arrheniusdiagramm. Messung: — $T(t)$, \blacktriangle T_{OT} , \blacksquare T_{avg} ; Polymech [120]: — $T(t)$, \blacktriangle T_{OT} , \blacksquare T_{avg} ; C₁-C₄-Mechanismus [121]: — $T(t)$, \blacktriangle T_{OT} , \blacksquare T_{avg} .

Die Simulationen der in Abbildung 4.2a dargestellten Temperaturtrajektorien wurden mit den zwei Reaktionsmechanismen: Polymech [120] und dem C₁-C₄-Mechanismus von Warnatz et al. [121] durchgeführt. Zur Simulation wurde das in Abschnitt 6.1.1 beschriebene Modell eines adiabaten Kerns verwendet. Im Vergleich zwischen den drei Temperaturtrajektorien ist zu erkennen, dass der Temperaturverlauf bis zum Einsetzen signifikanter exo- oder endothermer Reaktionen gut übereinstimmt.

Durch die Verwendung der Werte am oberen Totpunkt (Methode 2) kann der Vergleich zwischen gemessenen und simulierten Zündverzugszeiten trotz des stark transienten Verhaltens sinnvoll im Arrhenius-Diagramm dargestellt werden. Die gemessene und die zwei simulierten Zündverzugszeiten wurden unter den gleichen Bedingungen durchgeführt und werden unter Verwendung von Methode 2 auf dem gleichen Temperaturachsenabschnitt in Abbildung 4.2b dargestellt. Die Temperatur als Bezugsgröße ist hier unabhängig von der Länge der Zündverzugszeit und von chemischen Prozessen, sofern man Reaktionen während der Kompression ausschließt. Trotzdem sind die Randbedingungen für das transiente Verhalten von Druck und Temperatur in Simulation und Messung die gleichen.

4. *Versuchsablauf und Eigenschaften des Experiments*

Unter nominell den gleichen Reaktionsvoraussetzungen führt die Verwendung von Methode 1 dagegen zu einer Fluktuation auf der Temperaturachse. Diese Fluktuation ist auf die Abhängigkeit der gemittelten Temperatur von der Zündverzugszeit selbst und von endo- oder exothermen Reaktionen zurückzuführen. Im Falle der Simulationen ist der Temperatur-Achsenabschnitt damit auch abhängig vom verwendeten Reaktionsmechanismus.

Bei der Verwendung der richtigen Bezugsgrößen ist der Vergleich von Zündverzugszeiten zwischen Simulation und Messung im Arrhenius-Diagramm sinnvoll (siehe Abbildung 4.2b). Durch die Wahl eines geeigneten Modells zur Simulation kann der Einfluss des experimentellen Aufbaus auf das transiente Verhalten von Druck und Temperatur berücksichtigt werden.

Sollen Zündverzugszeiten verschiedener experimenteller Aufbauten verglichen werden (siehe auch Abschnitt 4.6), ist die Wahl von Methode 1 zu bevorzugen. Über die gemittelten Größen wird der Einfluss des Experiments auf das transiente Verhalten nach der Kompression zumindest partiell berücksichtigt.

4.3. **Messung von Speziesprofilen**

Die Versuchsvorbereitung zum Messen von Speziesprofilen verläuft wie bei der in Abschnitt 4.2 beschriebenen Zündverzugszeitmessung. Bevor der Versuch gestartet werden kann, müssen allerdings die Zuleitungen zur ex-situ-Gasanalyse und die Absorptionszelle evakuiert werden. Der Zeitpunkt, zu dem die Spezieszusammensetzung gemessen werden soll, ist vor Versuchsbeginn im LABVIEW VI zu definieren.

Eine Expansion des Testgasgemischs wurde durch die in Abschnitt 3.2 beschriebene Modifizierung des Antriebssystems ermöglicht. Zu Beginn verläuft der Versuch gleich der Messung von Zündverzugszeiten. Das Testgasgemisch wird durch das pneumatische Einschieben des Kolbens komprimiert und dadurch auf die zu untersuchenden Bedingungen von Druck und Temperatur gebracht. Zum Zeitpunkt, an dem die Spezieszusammensetzung gemessen werden soll, wird der Kolben pneumatisch zurückgezogen, wodurch das Testgasgemisch entspannt wird. Die Entspannung führt zum sogenannten Quenchen des Testgases. Durch die Absenkung der Temperatur werden chemische Reaktionen stabiler Spezies abgebrochen und eingefroren. Während und nach der Entspannung können jedoch noch vorhandene Radikale abreagieren. Aufgrund des geringen Anteils an Radikalen im Gemisch ändert sich die Zusammensetzung der Probe dadurch jedoch nur noch geringfügig, wie auch in Abschnitt 6.2.5 gezeigt wird [28, 43]. Die Probe kann anschließend mit den zur Verfügung stehenden Gasanalyse-Systemen, Micro GC und Absorptionsspektroskopie, unabhängig von den Zeitskalen der Probengenerierung untersucht werden.

Durch die Wiederholung von Messungen mit variierenden Probenahmezeitpunkten können quasi-zeitlich aufgelöste Speziesprofile gemessen werden. Hierfür müssen die

sequentiell durchgeführten Messungen jedoch eine hohe Reproduzierbarkeit aufweisen [28, 43]. Die Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit werden in Abschnitt 4.5 beschrieben.

4.3.1. Darstellung und Vergleich von Speziesprofilen

Durch den Vergleich von gemessenen Spezies-Zeit-Verläufen mit Simulationsergebnissen eines Reaktionsmechanismus sollen Unterschiede in der zeitlichen Entwicklung der Spezieszusammensetzung aufgedeckt werden. Mit den Ergebnissen können unter den untersuchten Bedingungen vom Mechanismus vorgegebene Reaktionsflüsse auf ihre Eignung zur Beschreibung des Zündprozesses validiert werden. Um den gemessenen Speziesverlauf direkt vergleichen zu können, ohne gleichzeitig den Einfluss von Abweichungen der Zeitskalen unter denen die Reaktionen ablaufen zu berücksichtigen, wurde in dieser Arbeit der zeitliche Verlauf der Messung und der Simulation normiert.

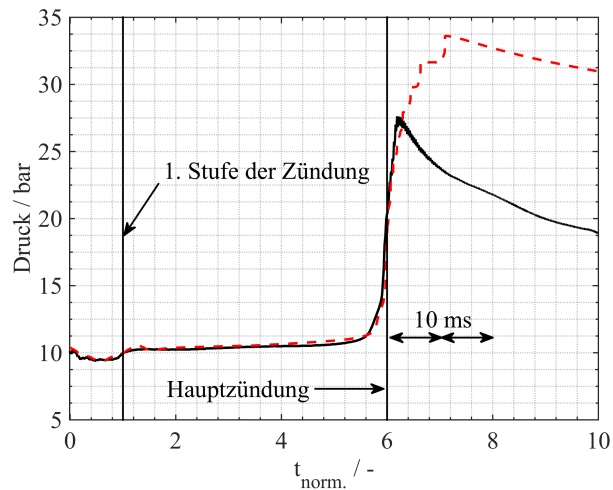


Abbildung 4.3.: Zeitlich normalisierte Druckverläufe aus einer Messung (—) und einer Simulation (---) mit dem Polymech [120] für ein Kraftstoffgemisch aus 10 Mol% DME und 90 Mol% CH₄ mit einem Äquivalenzverhältnis von $\phi = 2$.

Wie in Karwat et al. [33] beschrieben, wurde hierfür die Zeit zwischen dem Ende der Kompression bis zum Einsetzen der ersten Zündung auf die Zündverzugszeit der ersten Stufe normiert. Das Zeitintervall zwischen der ersten Stufe der Zündung und der Hauptzündung wurde mit der Differenz aus beiden Zündverzugszeiten normiert und zum ersten normierten Zeitintervall addiert [33]. In Abbildung 4.3 sind beispielhaft die normierten Zeitverläufe einer Messung und einer Simulation mit dem Polymech [120] für das Gemisch mit einem Äquivalenzverhältnis von $\phi = 2$ dargestellt. In diesem Fall wurde, um das Verhältnis zwischen der Zeit bis zur ersten Stufe der Zündung und der Zeit bis zur Hauptzündung möglichst wenig zu verzerren, das normierte Hauptzündungsintervall mit dem Faktor 5 multipliziert. Damit führt die

4. Versuchsablauf und Eigenschaften des Experiments

Normalisierung im gezeigten Beispiel zu einem Zeitbereich von 0 bis 1 für die erste Stufe der Zündung und von 2 bis 6 für die darauf folgende Induktionszeit bis zur Hauptzündung. Neben der Entwicklung der Speziesverläufe bis zur Hauptzündung wurde auch die Entwicklung der Profile nach der Zündung untersucht. Dieser Zeitbereich wurde zur Darstellung auf 10 ms normiert, d.h. ein normierter Zeitschritt nach der Zündung ($t_{norm.} = 6$ in Abbildung 4.3) entspricht 10 ms.

Ein Vergleich zwischen gemessenen und simulierten Spezies-Zeit-Verläufen ist in Abschnitt 8.5 beschrieben.

4.4. Die Strömung im Brennraum

Gemäß Abschnitt 4.2.1 basiert die Zuordnung der Zündverzugszeiten auf der Annahme der Existenz eines adiabaten Kerns. Um Strömungen im Reaktionsraum möglichst gut zu unterbinden und damit die Existenz eines adiabaten Kerns zu ermöglichen, ist es Stand der Forschung eine wie in Abschnitt 3.1 beschriebene Kolbenform zu verwenden. Diese Form des Kolbeneinschnitts wurde an dem in dieser Studie verwendeten Versuchsaufbau nach den Geometrieempfehlungen von Würmel et al. [91] umgesetzt. Die genaue Auslegung des Kolbeneinschnitts ist in der Arbeit von Yang beschrieben [122]. Die von Würmel et al. verwendete RCM besitzt keinen Zylinderkopf, sondern zwei gegenläufige Kolben [91, 113]. Um die Gültigkeit der empfohlenen Geometrie für den Brennraum des in dieser Studie verwendeten Versuchsaufbaus untersuchen zu können, wurden CFD-Simulationen durchgeführt [123, 124].

4.4.1. Durchführung der Strömungssimulation

Zur Durchführung der Simulationen wurde wie bei Mittal et al. [23, 125] das Programm ANSYS FLUENT verwendet [123, 124]. Um den Aufwand für die Strömungssimulation gering zu halten und um trotz fehlender Validierungsmöglichkeiten zuverlässige Ergebnisse zu erhalten, wurden die Simulationen mit den von Mittal et al. [23, 125] beschriebenen strömungsspezifischen Einstellungen durchgeführt [123, 124]. Mittal et al. validierten ihre Strömungssimulation anhand einer zeitlich und örtlich aufgelösten Temperaturverteilung im Brennraum. Diese wurde mittels planarer laserinduzierter Fluoreszenz gemessen [92].

Im Folgenden wird nur auf ein zweidimensional rotationssymmetrisches System eingegangen, da die Reaktionskammer der RCM einen rotationssymmetrischen Aufbau hat (siehe Abschnitt 3.1). Des Weiteren konnten Mittal et al. bereits für eine sehr ähnliche Brennraumgeometrie zeigen, dass die Strömung rotationssymmetrisch ist [92]. Die Verwendung eines zweidimensional rotationssymmetrischen Modells verringert den Rechenaufwand immens im Vergleich zu einer dreidimensionalen Simulation.

Die Randbedingungen an den Wänden wurden isotherm mit Haftbedingung ausgeführt. Für die Simulation der Strömung wurden keine Grobstrukturmodelle verwendet, da davon ausgegangen werden kann, dass die Strömung im Brennraum laminar ist. Die Brennraumgeometrie wurde so gewählt, dass die Kompression möglichst keine Strömungen induziert. Des Weiteren haben Vergleiche von Mittal et al. mit Experimenten gezeigt, dass die Annahme einer laminaren Strömung zu einer deutlich besseren Übereinstimmung der Temperaturverteilung führt als die Verwendung von RANS-basierten Turbulenzmodellen [23]. Detaillierte Informationen zu den im Modell verwendeten Einstellungen sind in [23, 123–125] zu finden.

Zur örtlichen Diskretisierung wurde ein blockstrukturiertes Gitter verwendet. Um die thermische Wandgrenzschicht vollständig aufzulösen, nimmt die Zellengröße hin zu den Wänden ab. Die Diskretisierung wurde so gewählt, dass Gitterunabhängigkeit vorliegt [123, 124].

Die Kolbenposition während der Kompression wurde mithilfe von Gleichung (4.5) in FLUENT definiert. Hierin entspricht r dem Kurbelwellenradius, l der Pleuellänge, ω der Winkelgeschwindigkeit und t der Zeit. Die variablen Parameter in Gleichung (4.5) wurden so gewählt, dass der Geschwindigkeitsverlauf bestmöglich dem experimentellen Verlauf entspricht. Nach Untersuchungen von Mittal et al. ist der Einfluss des Kolbengeschwindigkeitsverlaufs bei konstanter Kompressionszeit auf das Temperatur- und Geschwindigkeitsfeld in der Zeit nach der Kompression geringfügig [23]. Die variablen Parameter und damit auch die verwendete Trajektorie der Kolbenposition sind in [123] aufgeführt.

$$x = r \cos(\omega t) + \sqrt{l^2 - r^2 (\sin(\omega t))^2} \quad (4.5)$$

Im folgenden Abschnitt werden die für die Auswertung der Zündverzugszeit relevanten Ergebnisse der Strömungssimulationen dargestellt und erläutert.

4.4.2. Ergebnisse der Strömungssimulation

In Abbildung 4.4 ist die Temperaturkontur im Brennraum zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Kompression dargestellt. Der Druck am oberen Totpunkt beträgt $p_{\text{TDC}} = 10.8$ bar.

Die thermische Grenzschicht wurde während der Kompression in der Wirbelfalle aufgefangen. Im Gegensatz zu den Beobachtungen in der Literatur zur Bildung von Roll-up-Wirbeln bei der Verwendung von Kolben ohne Wirbelfalle [24, 26, 91, 125] kann im Hauptteil der Brennkammer kein Eintrag der kalten Wandgrenzschicht beobachtet werden. Die Temperaturverteilung in der Brennkammer ist über den simulierten Zeitraum von 195 ms sehr homogen. Die in der Wirbelfalle aufgefangene thermische Grenzschicht kühlt im zeitlichen Verlauf jedoch sehr schnell ab.

4. Versuchsablauf und Eigenschaften des Experiments

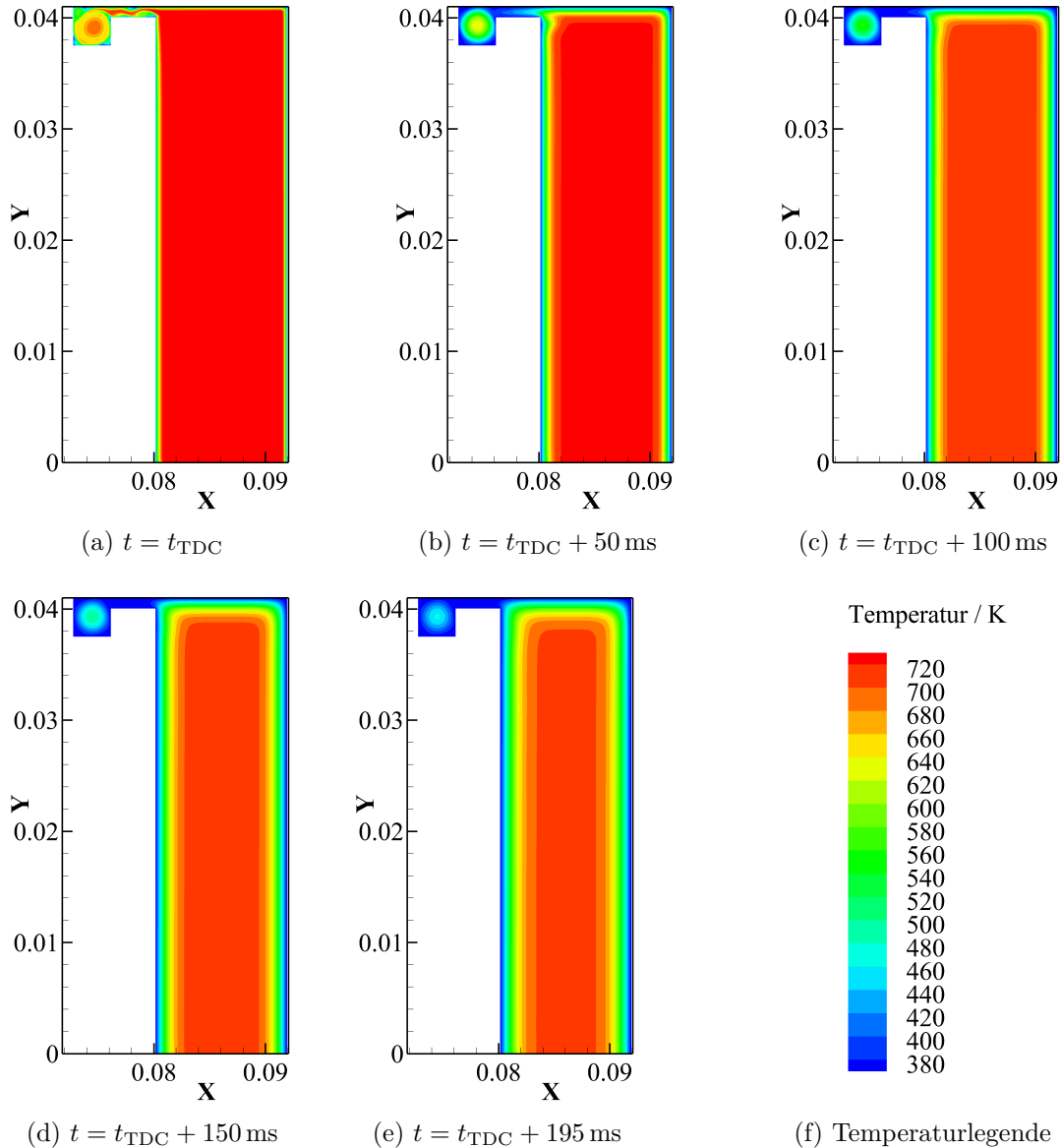


Abbildung 4.4.: Temperaturkontur im Brennraum für eine Simulation mit $p_0 = 0.8 \text{ bar}$, $T_0 = 360 \text{ K}$ und $p_{\text{TDC}} = 10.8 \text{ bar}$.

Im Hauptteil des Brennraums ist das Anwachsen der thermischen Grenzschicht hauptsächlich durch diffusive Wärmeübertragung zu beobachten, konvektiver Wärmetransport kann außerhalb des Volumens der Wirbelfalle in Abbildung 4.4 nicht festgestellt werden. Damit ist das Anwachsen der thermischen Grenzschicht über die Zeit ungefähr umgekehrt proportional zum Druck [126]. In Anhang B ist die Temperaturkontur für den niedrigsten in dieser Arbeit untersuchten Druck von $p_{\text{TDC}} = 2.73 \text{ bar}$ dargestellt. Bei solch niedrigen Drücken ist die Grenzschicht bereits nach 50 ms nicht mehr zu vernachlässigen. Bei einer zu großen Ausdehnung der thermischen Grenzschicht kann es bei der Verwendung der adiabaten Kern-Hypothese zu großen Abweichungen kommen.

In Abbildung 4.5 ist für beide Drücke, $p_{TDC} = 2.73$ bar und 10.8 bar, der Temperaturverlauf im Kern aus der CFD-Simulation mit dem Temperaturverlauf, der mittels der adiabaten Kern-Hypothese aus dem Druckverlauf der Strömungssimulation berechnet wurde, im Vergleich dargestellt. Für einen Druck von ungefähr 10 bar stimmt die Temperatur im Zentrum des Brennraums mit der adiabaten Temperatur über die gesamte Observationszeit überein. Im Gegensatz dazu kommt es beim niedrigeren Druck bereits nach 50 ms zu einer signifikanten Abweichung der beiden Temperaturverläufe.

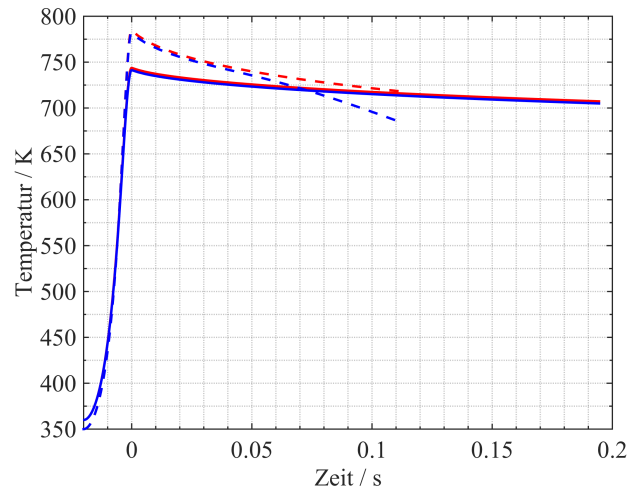


Abbildung 4.5.: Vergleich zwischen den Temperaturverläufen aus der CFD-Simulation und den mittels adiabater Kern-Hypothese berechneten Temperaturen. Adiabater Kern-Modell: — $p = 10$ bar, - - - $p = 2.7$ bar; CFD-Simulation: — $p = 10$ bar, - - - $p = 2.7$ bar.

Die Strömungssimulation zeigt, dass für Drücke von $p_{TDC} = 10$ bar die Temperatur in den für die Messungen relevanten Zeitskalen bei Verwendung der neuen Kolbengeometrie aus der adiabaten Kern-Hypothese bestimmt werden kann. Bei für RCM-Messungen sehr niedrigen Drücken kommt es jedoch schon nach einer kurzen Zeit zu großen Abweichungen bei der Temperaturbestimmung.

4.5. Reproduzierbarkeit

Eine wichtige Eigenschaft von RCMs ist die Reproduzierbarkeit von Messdaten [27, 33]. Bei Zündverzugszeitmessungen sollten für jede zu untersuchende Bedingung mehrere Messungen durchgeführt werden, um die statistische Bedeutsamkeit zu erhöhen [27].

Für die Messung von Spezies wird der in Abschnitt 3.2 beschriebene Kompressions-Expansions-Zyklus verwendet. Um daraus einen quasi-zeitlichen Verlauf der Spezies ermitteln zu können, muss ein immer gleicher Kompressionsprozess mit anschließender Entspannung zu unterschiedlichen Zeitpunkten möglich sein [28, 43].

4. Versuchsablauf und Eigenschaften des Experiments

Nach dem Umbau des Brennraums (siehe Abschnitt 3.1) zeigten die Messungen bereits eine gute Reproduzierbarkeit hinsichtlich des Wärmeverlusts nach der Kompression. Dies konnte anhand von Messungen unreaktiver DEE/Luft-Gemische in [40] gezeigt werden. Der noch nicht überarbeitete Stoppmechanismus führte jedoch zu Variationen der Kolbenstellung am oberen Totpunkt (OT). Diese Variation zeigte sich in Druck und Temperaturunterschieden am OT trotz gleicher Startbedingungen [40]. Mit dem Umbau der Antriebseinheit konnte durch die geänderte Krafteinleitung und die Verwendung von horizontalen Dämpfern die Reproduzierbarkeit des Kompressionsprozesses deutlich erhöht werden.

Abbildung 4.6 zeigt für ein DME/CH₄/Luft-Gemisch den gemessenen Druckverlauf von 13 Messungen mit gleichen Startbedingungen. Alle Druckverläufe überlappen während der Kompressionsphase vollständig. Die plötzliche starke Abnahme des Drucks zu verschiedenen Zeitpunkten ist bedingt durch den Einsatz des Expansionsmechanismus. Bis zum Zeitpunkt der Entspannung der jeweiligen Messung beschreiben alle Versuche den gleichen Druckverlauf. Die Zeitpunkte der ersten Stufe der Zündung beziehungsweise der Hauptzündung stimmen bei allen Messungen, die zu diesem Zeitpunkt noch nicht entspannt wurden, sehr gut überein. Die Abweichung des Drucks am OT der 13 Messungen beträgt $\Delta p = +/ - 0.09$ bar bei einem mittleren Druck von 10.16 bar. Bei der Temperatur beträgt die Abweichung $\Delta T = 1.8$ K bei einer mittleren Temperatur von 727.1 K.

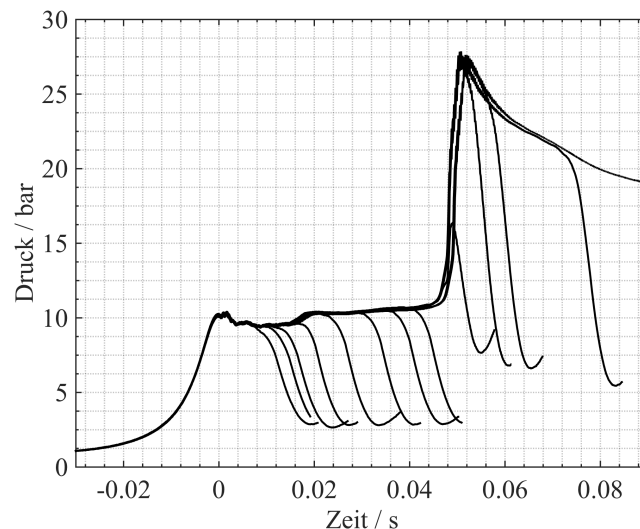


Abbildung 4.6.: Reproduzierbarkeit von 13 Druckmessungen eines DME/CH₄/Luft-Gemischs mit $\phi = 2$ und einem DME/CH₄-Gemische mit 90 Mol% DME [43].

Zwischen dem Ende der Kompression und dem Beginn der ersten Stufe der Zündung sind im Druckverlauf leichte Oszillationen zu erkennen. Diese kommen von einer geringen Kolbenschwingung nach Auftreffen des Kniehebels auf den Prellbock. Sowohl der zeitliche Verlauf als auch die Intensität ist in allen durchgeführten Messungen reproduzierbar und wird auch bei der Modellierung der Versuche berücksichtigt (siehe Abschnitt 6.1.1 und 6.2).

4.6. Vergleich experimenteller Aufbauten

Um den Einfluss eines Versuchsaufbaus auf die Messung von Zündverzugszeiten zu untersuchen, wurden von sieben Forschungseinrichtungen Zündverzugszeiten unter nominell gleichen Bedingungen gemessen. Als Standardvergleich wurde die Messung eines stöchiometrischen Iso-Oktan/Luft-Gemischs bei einem Druck von 20 bar in einem Temperaturbereich von 650 K bis 950 K gewählt. Die Zündverzugszeiten der Hauptzündung von sieben verschiedenen RCMs sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Im Vergleich dazu sind Messungen, die mit dem aktuellen RCEM-Aufbau gemessen wurden, dargestellt.

Über fast den gesamten Temperaturbereich liegen die Messungen der RCEM im Mittel der Zündverzugszeiten der anderen sieben RCMs. Allgemein sind größere Abweichungen zwischen den verschiedenen experimentellen Aufbauten bei längeren Zündverzugszeiten zu erkennen. Dies ist auf den größeren Einfluss des Wärmeverlusts bei längeren Zeitskalen zurückzuführen. Neben dem Einfluss des Wärmeverlusts kann sich auch die Kompressionszeit der verschiedenen Anlagen stark unterscheiden.

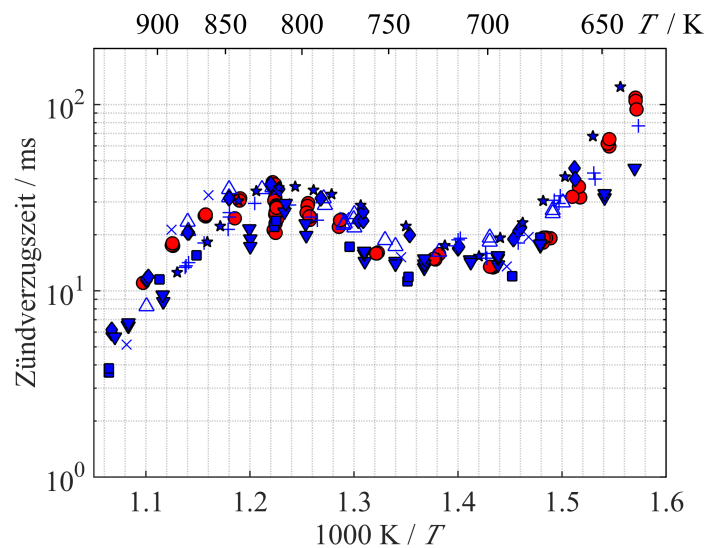


Abbildung 4.7.: Vergleich von Iso-Oktan Zündverzugszeiten gemessen in unterschiedlichen RCMs. Messungen mit überholtem experimentellem Aufbau (RCEM): ●; Daten des 1. und 2. RCM Workshops [77]: RCM 1: △; RCM 2: ◆; RCM 3: ■, RCM 4: +, RCM 5: ▼, RCM 6: ★, RCM 7: ×.

Um höhere Temperaturen erreichen zu können, wurde für Messungen über 800 K 50% des Stickstoffs durch Argon ersetzt. Im Bereich zwischen 800 K und 850 K überlappen die Messungen beider Inertgaszusammensetzungen. Die überlappenden Messreihen zeigen den Einfluss des Inertgases und damit des veränderten Wärmeverlusts auf die Zündverzugszeit von Iso-Oktan. Die Zugabe von Argon verlangsamt die Zündverzugszeit, wie es bereits von Würmel et al. in [113] beschrieben wurde.

4. *Versuchsablauf und Eigenschaften des Experiments*

Die Unterschiede der verschiedenen Messapparaturen müssen bei der Validierung von Reaktionsmechanismen berücksichtigt werden. Dies kann durch die Verwendung der in Kapitel 6 erläuterten numerischen Modelle zur Simulation von RCMs umgesetzt werden. Über den Einsatz solcher Modelle und die Simulation mit dem gleichen Reaktionsmechanismus können die in unterschiedlichen RCMs durchgeführten Messungen unter Berücksichtigung der physikalischen Effekte miteinander verglichen werden.

4.7. **Vergleich Stoßrohr-RC(E)M**

Neben Messungen in RCMs können Zündverzugszeiten, wie bereits in Abschnitt 2.3.2 vorgestellt wurde, auch in Stoßrohren gemessen werden. Stoßrohre werden bevorzugt für Temperaturen über etwa 1000 K verwendet. Bei RCMs liegt der bevorzugte Messbereich unterhalb von etwa 1000 K. Um diesen Temperaturbereich zeigen zahlreiche Studien Diskrepanzen zwischen den Messungen beider Experimente. Petersen et al. konnten am Beispiel von Propan zeigen, dass die gemessenen Zündverzugszeiten in Stoßrohren bei hohen Temperaturen mit vorhandenen Modellen sehr gut übereinstimmen. Für Temperaturen unterhalb 1000 K sind die vom Modell vorhergesagten Zündverzugszeiten jedoch um mehr als eine Größenordnung länger als die der Messungen. Die in einer RCM gemessenen Zündverzugszeiten stimmen in diesem Bereich jedoch gut mit dem Modell überein [127].

Im Ergebnisteil dieser Arbeit sind für verschiedene Kraftstoffe Vergleiche zwischen Zündverzugszeiten der RCEM und Stoßrohren aus Duisburg [40] oder Aachen [128] dargestellt (siehe dazu auch Abschnitt 7.6 und 7.7). Auch im Vergleich dieser Messungen ergibt sich eine Abweichung bei Temperaturen unterhalb von 1000 K. Die Zündverzugszeiten verlängern sich mit einer Absenkung der Temperatur bei der RCEM im überschneidenden Temperaturbereich stärker als bei Stoßrohrmessungen. Während bei den Stoßrohrmessungen nach dem Durchgang der reflektierten Stoßwelle der Druck noch für eine gewisse Zeit ansteigen kann (Beispiel Stoßrohr Duisburg: 5% pro ms für 2.6 ms [129]), fällt der Druck bei den RCEM-Messungen nach der Kompression aufgrund von Wärmeverlusten ab. Analog dazu verläuft auch der Temperaturverlauf in beiden Experimenten. Dieser Unterschied der Druck- und Temperaturtrajektorien kann die Ursache für die Diskrepanz bei den Zündverzugszeiten im überlappenden Bereich sein. Bei höheren Temperaturen und damit schnelleren Zündverzugszeiten spielen die Einflüsse beider experimenteller Aufbauten eine geringere Rolle.

Petersen et al. berichten noch von einem weiteren Druckanstieg in Stoßrohren kurz vor der Zündung, der zu einer Verkürzung der Zündverzugszeit führt. Für die Ursache dieses Druckanstiegs konnte in der Studie noch keine Erklärung gegeben werden [127]. Während die bekannten physikalischen Effekte nach der Kompression in Simulationsmodellen berücksichtigt werden können, wird dieser Effekt nicht von Modellen abgedeckt und führt zu der zu Beginn beschriebenen Abweichung zwischen Modell und Stoßrohr.

Beim Vergleich von gemessenen Zündverzugszeiten beider experimentellen Aufbauten muss daher der gegensätzliche Verlauf von Druck und Temperatur nach der Kompression berücksichtigt werden.

5. Gasanalyse

In der Versuchsanlage können während der Durchführung von Experimenten Gasproben generiert werden. Hierfür kann der in Abschnitt 3.2.2 beschriebene Expansionsmechanismus verwendet werden. Alternativ oder in Kombination mit der Entspannung des Gesamtgemischs kann eine Probe über ein schnell schaltendes Entnahmeventil aus dem Reaktionsraum entnommen werden [39]. Auf beide Weisen soll die chemische Reaktion stabiler Spezies in der Probe gestoppt werden, um ein Abbild der bis zu diesem Zeitpunkt gebildeten und verbrauchten Spezies zu erlangen [28]. Die generierten Proben können dann mit ex-situ-Gasanalyzesystemen untersucht werden. Hierfür wurde ein AGILENT 490 Micro GC und eine Zelle zur Durchführung von Absorptionsmessungen in den Versuchsaufbau integriert.

5.1. Gaschromatographie

Die analytische Gaschromatographie (GC) ist ein Verfahren zur Auftrennung eines Gasgemischs, um Informationen über die Zusammensetzung und die Mengen der beinhalteten Stoffe zu erlangen [130]. Das Funktionsprinzip eines Gaschromatographen besteht aus der Injektion der Probe, der Auftrennung des Gasgemischs in einer geeigneten Säule und der Detektion der Gasbestandteile [131].

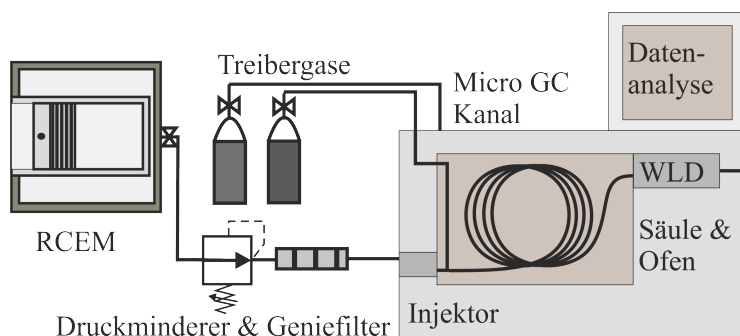


Abbildung 5.1.: Schematische Darstellung der Micro GC Applikation.

Ein schematischer Aufbau der Micro GC-Applikation an der RCEM ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Über einen Druckminderer und einen Filter kann die Gasprobe an die Gasanalyse übergeben werden. Der Micro GC kann mit bis zu vier einsteckbaren Miniatur-GC-Kanälen betrieben werden. Jeder Kanal ist ein vollständiger Gaschromatograph mit Injektor, Säule, Ofen und Detektor. Um die unterschiedlichen Säulen

mit dem richtigen Trägergas zu versorgen, besitzt der Micro GC zwei Anschlüsse für Trägergase [132].

In den folgenden Abschnitten sollen die einzelnen Bestandteile des Micro GCs näher erläutert und auf deren Einsatz an der RCEM eingegangen werden.

5.1.1. Injektor und Säulen

Die Injektoren in den Micro GC-Kanälen sind beheizbar, um das Auskondensieren höherer Kohlenwasserstoffe mit niedrigem Dampfdruck zu vermeiden. Die Injektionsdauer und damit die Probenmenge kann den Anforderungen entsprechend angepasst werden. Die Injektoren ermöglichen eine zeitlich programmierbare Rückspülfunktion. Nicht verdampfte Komponenten oder Feuchtigkeit können damit von den hinter dem Injektor liegenden empfindlichen Säulen ferngehalten werden [132]. Der Injektor soll die Probe zeitlich komprimiert in das Trägergas einbringen. Mit dem Trägergas wird die injizierte Gasprobe dann durch die Säule zum Detektor transportiert. Das Gemisch aus Trägergas und Probengas wird „mobile Phase“ genannt [131].

Der Großteil der heute verwendeten Säulen sind beschichtete Kapillare. Die Beschichtung bildet die sogenannte „stationäre Phase“. Durch die spezifische Neigung zum Anhaften und Ablösen der einzelnen Komponenten der mobilen Phase an der stationären Phase unterscheiden sich deren gemittelte Strömungsgeschwindigkeiten durch die Säule [130, 131]. Die Komponenten des Gasgemischs erreichen das Ende der Säule zu unterschiedlichen Zeitpunkten. Dies führt zur notwendigen Auftrennung der Gasbestandteile. Die Zeit, die ein Stoff für das Durchwandern der Säule benötigt wird Retentionszeit genannt [130].

Der verwendete AGILENT 490 Micro GC wird in die Kategorie „Fast GC“ eingeordnet [131]. Die typischen Retentionszeiten dauern bis zu 400 s mit Signalbreiten bis zu wenigen Sekunden [133]. Um diese kurzen Retentionszeiten zu erreichen, müssen die Säulen bestimmte Eigenschaften erfüllen.

Die Länge der Säulen kann ohne große Effizienzeinbußen gekürzt werden, da die Säuleneffizienz nur erster Ordnung von deren Länge abhängt. Die Dicke der Säulenbeschichtung hat einen inversen Einfluss zweiter Ordnung auf die Säuleneffizienz. Bei einer Reduzierung der Säulenbeschichtung wird die Retentionszeit ohne große Effizienzeinbußen umgesetzt. Die Verminderung der Beschichtungsdicke verringert jedoch die Aufnahmekapazität der Säule, weshalb nur kleinere Probemengen injiziert werden dürfen. Durch die Erhöhung der Trägergasgeschwindigkeit und Verringerung des inneren Durchmessers der Säule kann eine weitere Reduzierung der Retentionszeit ohne starke Einbußen der Säuleneffizienz erreicht werden [131]. Die Einbußen bei der Säuleneffizienz müssen gegenüber der verkürzten Retentionszeit abgewogen werden. Mit dem Einsatz des schnellen GCs ist eine vergleichbare Messfrequenz zwischen RCEM-Messungen und der Gasanalyse bei einer ausreichenden Auflösung möglich.

Tabelle 5.1.: Verwendete Micro GC-Konfigurationen

Säulenname	Trägergas	Analyten
CP-MolSieve 5A	Argon	Permanentgase, CO, CO ₂ , CH ₄
Pora Plot U	Helium	Kohlenwasserstoffe C ₁ -C ₆ , Ketone, Lösemittel, halogenierte Stoffe,
CP-Sil 5CB	Helium	Kohlenwasserstoffe C ₆ -C ₉

Die in dieser Arbeit verwendeten Säulen sind zusammen mit den auftrennbaren Spezies in Tabelle 5.1 aufgeführt. Der Micro GC wird in der angegebenen Konfiguration mit zwei Trägergasen betrieben, um Wasserstoff detektieren zu können (siehe hierzu Abschnitt 5.1.2).

5.1.2. Detektor

Der verwendete Gaschromatograph ist mit Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (WLD) zur Analyse der aufgetrennten Gasprobe ausgestattet. Alle Stoffe, die durch die Säule wandern, können vom WLD detektiert werden. Insbesondere für die Analyse von Permanentgasen ist der WLD gut geeignet [131]. Der WLD generiert ein Signal, das annähernd proportional zur Konzentration des Analyten im Trägergas ist. Die Detektion verläuft für die Probe zerstörungsfrei [130].

Der schematische Aufbau eines WLD ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Er besteht aus zwei Messzellen, einer Probenzelle und einer Referenzzelle. Als Messinstrument besitzt er eine Wheatstone-Brücke. Diese besteht aus einer Konstantspannungsquelle, einem Voltmeter, zwei Widerständen und zwei beheizten Filamenten als Messsonden in der Referenz- und in der Probenzelle.

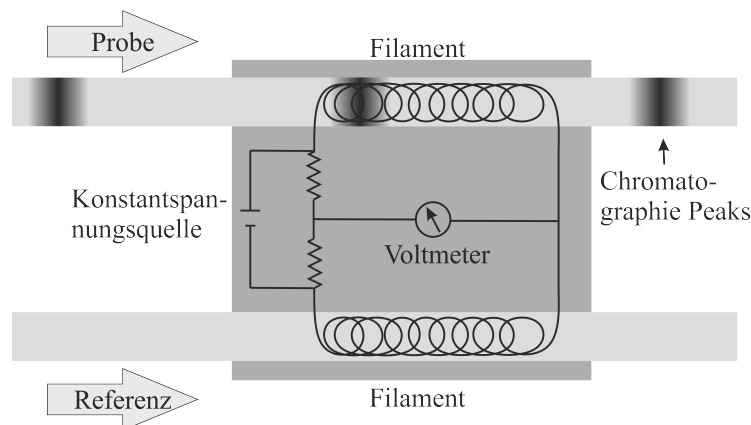


Abbildung 5.2.: Schematische Darstellung des Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD) und der Wheatstone-Brücke [130, 131].

Strömt über beide Filamente nur Trägergas, wird die gleiche Wärmemenge von beiden Filamenten an die Gasströme abgegeben. Die Temperatur und damit der Widerstand in beiden Filamenten bleibt gleich groß. Es wird keine Spannung am Voltmeter detektiert. Wandert jedoch auf der Probenseite ein Chromatographie-Peak über das Filament, ändert sich, bedingt durch die vom Trägergas verschiedene Wärmeleitfähigkeit des Analyten, die abgegebene Wärmemenge. Die Temperatur und damit auch der Widerstand im Filament ändern sich. Das Voltmeter gibt eine zur Widerstandsänderung proportionale Spannung aus, die der Wärmeleitfähigkeitsänderung entspricht [130, 131].

Die Signalstärke und damit auch die Nachweisgrenze eines Analyten ist stark vom Verhältnis seiner Wärmeleitfähigkeit zu der des Trägergases abhängig [131]. In Tabelle 5.2 sind die Wärmeleitfähigkeiten der Trägergase und eine Auswahl von für die reaktionskinetische Untersuchung interessanter Spezies angegeben. Die Verhältnisse zu den Trägergasen Argon und Helium sind ein Indikator für die Eignung des Trägergases für die Detektion des Analyten. Hieran ist zu erkennen, dass, wie bereits in Abschnitt 5.1.1 beschrieben, Argon als Trägergas für die Detektion von Helium verwendet werden sollte. Bei der Verwendung von Argon als Trägergas sind die Verhältnisse der Wärmeleitfähigkeiten jedoch größer als eins. Dies bedingt ein inverses Ausgabesignal im Vergleich zur Verwendung von Helium als Trägergas.

Tabelle 5.2.: Vergleich von Wärmeleitfähigkeiten relevanter Trägergase und Analyten [130].

Name	Wärmeleitfähigkeit λ bei 400 K in W/K	$\lambda_{Analyt}/\lambda_{He}$	$\lambda_{Analyt}/\lambda_{Ar}$
Ar	22.6	0.119	1.000
He	190.6	1.000	8.434
H ₂	230.4	1.209	10.195
CH ₄	49.1	0.258	2.173
O ₂	33.7	0.177	1.491
CO	32.3	0.169	1.429
C ₂ H ₅ OH	25.8	0.135	1.412

Bei den in Tabelle 5.1 aufgeführten Konfigurationen der Säulen und Trägergase liegen die Nachweisgrenzen mit den Wärmeleitfähigkeitsdetektoren bei 0.5 ppm für die CP-Sil 5CB-Säule und bei 2 ppm für die CP-MolSieve- und 5A Pora Plot U-Säulen [132].

5.1.3. Steuerung und Datenanalyse

Die Chromatogramme werden mit der Software AGILENT OPENLAB CDS CHEMSTATION aufgezeichnet und ausgewertet. Hierfür wird für jeden GC-Kanal eine Methode erstellt, die den Analyseablauf definiert. In Anhang C.1 sind die zur Kalibrierung und Messung verwendeten Methodenparameter und verwendeten Einstellungen

aufgelistet. Die Temperatur der Säulen und der Druckverlauf haben einen Einfluss auf die Retentionszeit eines Stoffs und dessen Signalstärke.

Um die einzelnen Komponenten der Gasprobe identifizieren und quantifizieren zu können, sind Kalibriermessungen mit den gewählten Parametern notwendig. Hierfür wurden zuerst die Reinstoffe der interessierenden Spezies dem GC zugeführt, um deren Retentionszeit zu ermitteln. Anschließend wurden Kalibriergemische aus bis zu 8 Gasen in der Mischkammer 1 zusammengestellt. Um die Messgenauigkeit zu erhöhen, wurde die Zusammensetzung der Kalibriergemische so gewählt, dass der Anteil eines Stoffs dem im Abgas zu erwartenden Anteil möglichst gut entspricht. In Anhang C.2 sind Beispiele der Chromatogrammen von Kalibriergasen dargestellt.

Die Kalibriergemische wurden den GC-Kanälen zugeführt und die erhaltene Peakfläche den im Kalibriergemisch vorhandenen molaren Anteil zugeordnet. Eine Auswahl der erhaltenen Kalibrierfunktionen ist in Anhang C.3 dargestellt. Im relevanten Bereich kann der Zusammenhang zwischen Peakfläche und Molenbruch als linear angesehen werden [130, 131].

5.1.4. Unsicherheitsanalyse zur Gaschromatographie

Die Gasanalyse im Micro GC unterliegt einer Unsicherheit, die von verschiedenen Parametern abhängt. Hier wird davon ausgegangen, dass systematische Messfehler durch die Wahl der involvierten Messsysteme und eine sorgfältige Auswertung der Chromatogramme ausgeschlossen werden können. Die statistischen Fehler beeinflussen sich nicht gegenseitig, weshalb der Standardfehler ΔY der Messgröße Y nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz der Form:

$$\Delta Y = \sqrt{\left(\frac{\delta Y}{\delta X_1} \Delta X_1\right)^2 + \left(\frac{\delta Y}{\delta X_2} \Delta X_2\right)^2 + \dots + \left(\frac{\delta Y}{\delta X_K} \Delta X_K\right)^2} \quad (5.1)$$

berechnet werden darf [116, 117].

Zur Berechnung der Gesamtunsicherheit wurden die folgenden Einzelunsicherheiten bestimmt:

- Unsicherheit bei der Erstellung des Kalibriergases
- Unsicherheit der Kalibrierregressionen
- Unsicherheit bei der Messung und Chromatogrammauswertung.

Die Unsicherheit bei der Erstellung des Kalibriergases entspricht der des Drucksensors BARATRON 121A und ist damit für jede detektierbare Spezies gleich groß (0.5 %). Bei der Kalibrierregression wird eine Gerade mit minimalem Fehlerquadrat durch die Kalibrierwerte gelegt (siehe Anhang C.3). Um die Genauigkeit der Regression zu bestimmen wird die Abweichung der gemessenen Kalibrierwerte von der ermittelten Kalibrierregression wie folgt berechnet:

$$s = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(y_i - Bx_i - A)^2}{N - 2}} \quad (5.2)$$

Hierbei beschreiben A und B die Parameter der Geradengleichung $Y = B \cdot X + A$ und N die Anzahl der Messwerte. Eine sinnvolle Fehlerangabe für eine lineare Regression erfordert mindestens drei Messwertpaare, weshalb der Fehler mit $N - 2$ skaliert ist [116].

Zur Angabe der Unsicherheit bei der Erstellung und Auswertung des Chromatogramms wird eine mittlere relative Standardabweichung für jede detektierbare Spezies aus drei Wiederholungsmessungen von mindestens fünf Gasgemischen berechnet.

Die ermittelten Unsicherheiten sind in Anhang C.4 für alle Spezies aufgeführt. Sie liegen für alle Spezies im Bereich von 3.4 % bis 39.7 %.

5.2. Absorptionsspektroskopie

Die Absorptionsspektroskopie ist sowohl ein qualitatives als auch ein quantitatives Analyseverfahren zum Nachweis von strahlungsabsorbierenden chemischen Verbindungen [134]. Beim Durchgang von Strahlung durch Materie kann diese teilweise absorbiert und dabei in andere Energieformen umgewandelt werden. Die Strahlung erfährt dabei einen Intensitätsverlust [135]. Dieser Intensitätsverlust, auch Extinktion genannt, lässt sich über das in Gleichung (5.3) dargestellte Lambert-Beer-Bouguer-Gesetz mit der Konzentration eines Stoffs in Verbindung bringen [135, 136].

$$A = \log \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = \epsilon(\nu)cd \quad (5.3)$$

Hierin ist I_0 die Ausgangsstrahlungsintensität, I die Intensität der transmittierten Strahlung, ϵ der molare Extinktionskoeffizient, d die Weglänge, c die Konzentration (in mol/l) und ν die Wellenlänge. Der Extinktionskoeffizient ist über die Avogadrokonstante mit dem Absorptionsquerschnitt verbunden, weshalb sich das Lambert-Beer-Bouguer-Gesetz auch wie in Gleichung (5.4) dargestellt beschreiben lässt. Hier ist σ der Absorptionsquerschnitt und n die Anzahl Moleküle pro cm^3 [137].

$$\ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = \sigma(\nu)nd \quad (5.4)$$

Der Absorptionsquerschnitt ist abhängig von der Wellenlänge, dem Druck und der Temperatur [138]. Die charakteristische Abhängigkeit des Absorptionsquerschnitts

von der Wellenlänge macht die Absorptionsspektroskopie zu einem wichtigen Mittel, um insbesondere organische Substanzen zu charakterisieren [135]. Die Absorptionsspektren sind typischerweise im UV- bis Vakuum-UV-Wellenlängenbereich zu erwarten [139].

5.2.1. Messaufbau der Absorptionsspektroskopie

Die Absorptionsmessstrecke besteht aus einem Probenrohr mit einem Volumen von 83.333 cm^3 [136], das mit der Vakuumpumpe und der Brennkammer verbunden werden kann. Proben können dadurch direkt von der Brennkammer in das Probenrohr bis zum entsprechenden Druck gefüllt werden. Auf beiden Seiten des Probenrohrs befindet sich ein Linsensystem aus Kollimatorlinsen, um das Licht definiert aus der Lichtquelle in das Probenrohr zu leiten und von dort weiter zum Spektrometer.

Als Lichtquelle wird eine D2000-Deuterium Lampe von OCEAN OPTICS verwendet. Die Lampe emittiert ein konstantes Spektrum im Wellenlängenbereich von 215-400 nm [140]. Zur Detektion des Spektrums wird das OCEAN OPTICS USB4000-UV-VIS Spektrometer verwendet. Dieses kann Photonen im Wellenlängenbereich von 200-1100 nm detektieren [141]. Zur Verarbeitung und Aufzeichnung der Spektrometersignale wird das Programm SPECTRA SUITE verwendet.

Zur Messung des Absorptionsspektrums wird ein dunkles Spektrum zum Charakterisieren des Spektrometerrauschens aufgenommen. Bei vollständig evakuierter Zelle wird dann das für die Deuterium-Lampe charakteristische Spektrum als Intensität $I_0(\nu)$ detektiert. Nach Einfüllen der Gasprobe kann die durch Absorption abgeschwächte Intensität über den Wellenlängenbereich $I(\nu)$ aufgezeichnet werden. Für diese Arbeit wurden die Messungen der Intensitäten über 375 ms integriert und der Mittelwert aus 10 Messungen gebildet [136].

5.2.2. Auswertung der Absorptionsspektren

Um aus dem aufgezeichneten Absorptionsspektrum einen Stoff identifizieren zu können, muss das Spektrum mit Literaturdaten verglichen werden. Zum Vergleich verwendete Spektren wurden in dieser Arbeit aus der Datenbank der Max-Planck-Gesellschaft verwendet [138]. Bei den durchgeführten Probenanalysen konnten unter anderem Aceton, Formaldehyd, Acetaldehyd und Stickstoffdioxid nachgewiesen werden [39, 136].

Zur Bestimmung der Konzentration und des Molenbruchs eines Stoffs aus dessen Absorptionsspektrum wird der Absorptionsquerschnitt benötigt. Die von der Max-Planck-Gesellschaft bereitgestellten Literaturdaten zu wellenlängenabhängigen Absorptionsquerschnitt sind meist im Temperaturbereich um die Raumtemperatur gemessen worden [138]. Aus diesem Grund ist das verwendete Probenrohr nicht beheizt und die Spektren werden im Versuch ebenfalls bei Raumtemperatur aufgezeichnet.

5. Gasanalyse

In Abbildung 5.3 ist ein gemessenes Spektrum und ein aus dem wellenlängenabhängigen Absorptionsquerschnitt berechnetes Spektrum für Formaldehyd dargestellt [142]. Das berechnete Formaldehydspektrum ist um +0.02 auf der Y-Achse verschoben. Die Verschiebung zeigt, dass die charakteristischen Peaks von Formaldehyd im gemessenen Spektrum den Peak eines weiteren absorbierenden Stoffs überlagern. Um trotzdem eine quantitative Aussage über die Formaldehyd Menge in der Probe treffen zu können, wird die Änderung der Absorption zwischen zwei verschiedenen Wellenlängen bestimmt (Zweifarb-Absorption). Die vertikalen grauen Linien in Abbildung 5.3 zeigen beispielhaft drei mögliche Wellenlängenpaare zur Berechnung der Konzentration von Formaldehyd nach Gleichung (5.5).

$$c = \frac{A_1 - A_2}{(\epsilon(\nu_1) - \epsilon(\nu_2))d} \quad (5.5)$$

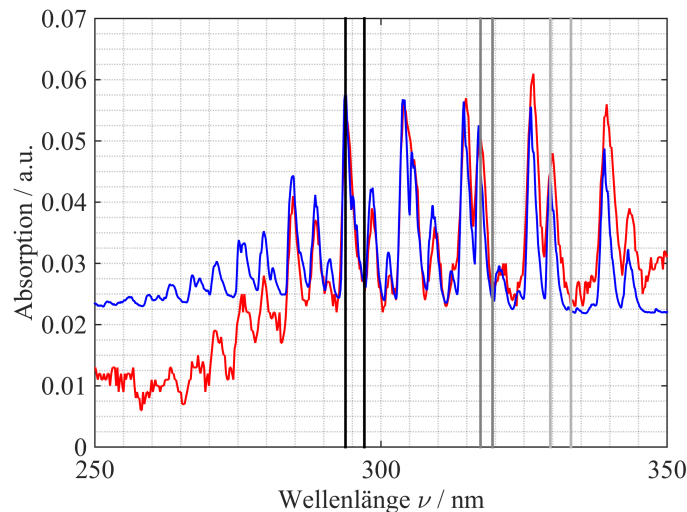


Abbildung 5.3.: Beispiel eines gemessenen Absorptionsspektrums (—) und einem aus Literaturdaten berechneten Formaldehyd-Spektrum (—) für eine Konzentration von $c_{\text{CH}_2\text{O}} = 8 \cdot 10^{-5}$ mol/l (auf Y-Achse um +0.022 verschoben) [142].

Formaldehyd ist ein chemischer Vorläufer, der als Indikator für eine Mehrstufenzündung verwendet werden kann [143]. Für die Validierung von Reaktionsmechanismen kann Formaldehyd daher sehr wichtig sein. Mittels des Micro GC kann Formaldehyd zwar detektiert, jedoch nicht quantifiziert werden, da eine Kalibrierung von Formaldehyd nicht einfach umzusetzen ist. Die anderen im Spektrum detektierbaren Spezies können auch mittels Micro GC detektiert und quantifiziert werden. Aufgrund der höheren Genauigkeit des Micro GCs ist Formaldehyd die einzige Spezies, die in dieser Arbeit über die Absorptionsspektroskopie quantifiziert wurde.

5.2.3. Unsicherheitsanalyse zur Absorptionsspektroskopie

Die Bestimmung der Formaldehyd-Konzentration mittels Absorptionsspektroskopie unterliegt einer Unsicherheit, die einerseits von dem verwendeten Datensatz des wellenlängenabhängigen Absorptionsquerschnitts und andererseits von dem verwendeten Messsystem sowie der Auswertung abhängt. Bei der Bestimmung der Unsicherheit werden im Folgenden nur die statistischen Fehler berücksichtigt.

Bogumil et al. [142] bestimmen die Unsicherheit der gemessenen wellenlängenabhängigen Absorptionsquerschnitte aus allen auftretenden statistischen Unsicherheiten mit dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz. In der Veröffentlichung von Bogumil et al. sind nicht für alle vermessenen Absorptionsquerschnitte Unsicherheiten angegeben. Da keine Angabe zur Unsicherheit für das Absorptionsspektrum von Formaldehyd angegeben wurde, wird hier von der gleichen Unsicherheit ausgegangen, die für Schwefeldioxid (SO_2) angegeben wurde. Die Absorptionsquerschnitte von Schwefeldioxid und Formaldehyd wurden in einem sehr ähnlichen Wellenlängenbereich von 239 nm bis 400 nm mit den gleichen Kanälen des SCIAMACHY-Messinstruments bestimmt. Die Unsicherheit beträgt bei einer Temperatur von 293 K $u_\sigma = 2.8\%$ [142].

Das OCEAN OPTICS USB4000-UV-VIS Spektrometer besitzt ein Signal-Stör-Verhältnis von 300 zu 1. Durch die Mittelwertbildung über mehrere Messungen erhöht sich das Signal-Stör-Verhältnis um den Faktor aus der Wurzel der Anzahl der zur Mittelung verwendeten Messungen [141]. Damit ergibt sich für die Spektrometerunsicherheit ein Wert von $u_{\text{Spek.}} = 0.1054\%$. Die als Lichtquelle verwendete Deuterium Lampe (D2000 von OCEAN OPTICS) besitzt eine Stabilität der ausgegebenen Lichtintensität von $u_L = 0.1\%$ [144].

Auch die Auswertung des Absorptionsspektrums unterliegt einer statistischen Unsicherheit. Zur Bestimmung der Auswertungsunsicherheit wurden 11 Messungen betrachtet. Für jede Messung wurde die normierte Standardabweichung aus der Zweifarben-Absorption für drei unterschiedliche Wellenlängenpaare bestimmt und dann der Mittelwert aus den 11 Messungen gebildet [136]. Die so ermittelte Unsicherheit für die Auswertung mittels Zweifarben-Absorption beträgt $u_{\text{Aus}} = 22.5\%$.

Aus den Einzelunsicherheiten ergibt sich mittels Gaußschem Fehlerfortpflanzungsgesetz eine errechnete Gesamtunsicherheit für die Formaldehydmessungen von $u_{\text{CH}_2\text{O}} = 24.87\%$.

6. Numerische Beschreibung von RCM-Prozessen

Die numerische Beschreibung von RCM-Prozessen dient in erster Linie der Validierung von Reaktionsmechanismen. In den meisten Fällen werden gemessene und simulierte Zündverzugszeiten verglichen [42, 54, 57, 84, 88]. Neben Zündverzugszeitvergleichen wird auch die Validierung anhand von Spezies-Zeit-Profilen wichtiger [27, 33, 34, 43], da diese eine striktere und robustere Validierung erlauben [32]. Im Folgenden sollen Möglichkeiten zur numerischen Simulation von herkömmlichen RCM-Prozessen erläutert werden. Des Weiteren wird ein für den in dieser Arbeit entwickelten RCEM-Prozess erstelltes numerisches Modell erläutert.

6.1. Modelle aus der Literatur

Mit dem in Abschnitt 2.2 beschriebenen Gleichungssystem aus Erhaltungsgleichungen und thermischer Zustandsgleichung, kann zusammen mit dem Reaktionsmechanismus und den thermodynamischen Daten der vorkommenden Spezies, ein Zündprozess numerisch beschrieben werden. Um den experimentellen RCM-Prozess bei der Simulation zu berücksichtigen, gibt es verschiedene Ansätze, die hier zusammengefasst und kurz erläutert werden. Eine detaillierte Beschreibung der Modelle ist den angegebenen Quellen zu entnehmen.

Die einfachste Möglichkeit zur Simulation der in einer RCM gemessenen Zündverzugszeiten ist die eines isochoren Systems. Um im Vergleich zwischen Messung und Simulation den nach der Kompression stattfindenden Wärmeverlust zumindest teilweise zu berücksichtigen, können die in Abschnitt 4.2.4 bereits beschriebenen Mittelwerte von Temperatur und Druck als Startbedingungen verwendet werden. Durch die Verwendung eines isochoren Modells wird jedoch der Kompressionsprozess nicht berücksichtigt, was insbesondere bei sehr reaktiven Stoffen zu großen Fehlern führen kann [27, 33].

Um den ablaufenden Prozess in einer RCM detaillierter zu beschreiben, haben Tanaka et al. [126] ein Modell entwickelt, das die Kompression und den Wärmeverlust mit einer Zone eines homogenen Reaktors beschreibt. Der zeitliche Verlauf des Volumens eines adiabaten Kerns wird hier als Zwangsbedingung vorgegeben. Der Volumenverlauf wird analytisch aus physikalischen Zusammenhängen bestimmt und setzt sich aus der Summe des geometrischen Volumens und des Volumens einer anwachsenden Grenzschicht zusammen [126].

Aufwendigere Modelle zur Beschreibung von RCM-Prozessen diskretisieren den Brennraum der RCM in mehrere Volumina. Die Volumina werden über das Gesamtvolumen und über physikalische Gesetzmäßigkeiten gekoppelt. Solche Modelle, die miteinander gekoppelte Volumina beschreiben, werden nachfolgend Mehrzonenmodelle genannt. Eine Zone entspricht darin einem Volumenelement.

Lee et al. [26] entwickelten ein Modell, das die Kompressionsphase und den Wärmeverlust nach der Kompression beschreibt. Das Modell beschreibt den Brennraum mit Hilfe von drei Zonen. Eine Zone beschreibt hierbei das Volumen der Wirbelfalle, eine weitere die thermische Grenzschicht und eine den adiabaten Kern. Aus dem adiabaten Kern kann Masse in die thermische Grenzschicht und von dort in das Volumen der Wirbelfalle übertragen werden. Chemische Reaktionen finden nur im adiabaten Kern statt. Lee et al. berichten von guten Übereinstimmungen des Druckverlaufs für einen weiten Bereich von untersuchten Bedingungen [26].

In einem von Goldsborough et al. entwickelten Modell wird ein Mehrzonenmodell mit der Simulation eines homogenen Reaktors gekoppelt [34, 145]. Ähnlich dem Modell von Tanaka et al. [126] wird dem homogenen Reaktor ein Volumenverlauf, der den adiabaten Kern beschreibt, vorgegeben. Dieser Volumenverlauf wird mittels eines Mehrzonenmodells ermittelt. Dieses Modell beschreibt das gesamte Brennraumvolumen bestehend aus der Hauptreaktionszone und dem Volumen der Wirbelfalle (siehe hierzu auch Abschnitt 3.1). In der Hauptreaktionszone wird ein diffusiver Wärmeübergang zwischen den Zonen beschrieben. Der Wärmeübergang aus der Hauptreaktionszone in das Volumen der Wirbelfalle findet konvektiv statt. Das Modell ist auch in der Lage, Blow-by-Effekte über den Kolbenspalt zu berücksichtigen. Der homogene Reaktor und das Mehrzonenmodell sind so gekoppelt, dass für jeden Zeitschritt die Volumenänderungsrate des adiabaten Kerns aus dem Wärmeverlust und der chemischen Wärmefreisetzung berechnet wird. Damit ist das Modell auch in der Lage, Zweistufenzündungen verlässlicher zu beschreiben [34, 145]. Bei einsetzender Wärmefreisetzung unterliegt die reagierende Zone keiner Zwangsbedingung und kann somit Arbeit an den umliegenden Zonen verrichten.

Das in der Literatur am häufigsten verwendete Modell [54, 57, 146–148] ähnelt dem Modell von Tanaka et al. [126], basiert jedoch auf empirischen Daten. Da dieses Modell auch in den meisten im Ergebnisteil dargestellten Studien verwendet wurde, wird es im folgenden Abschnitt 6.1.1 näher erläutert.

6.1.1. Adiabater Kern-Modell

Das adiabate Kern-Modell ist im Detail von Mittal et al. in [86] beschrieben worden. Es basiert auf der Annahme, dass während der gesamten Observationszeit ein Gasvolumen im Zentrum des Reaktionsraums keine Wärme an das umgebende Volumen abgibt. Diese Annahme der Existenz eines adiabaten Kerns muss auch für die Temperaturbestimmung in der RCM gültig sein (siehe Abschnitt 4.2.2). Nach der in Abschnitt 4.4 beschriebenen Untersuchung der Strömung in der Brennkammer,

kann diese Annahme für den für die Zündverzugszeitmessungen relevanten Zeitraum als gültig angesehen werden.

Im Folgenden soll eine kurze Beschreibung der Grundlagen und der Funktionsweise des Modells gegeben werden. Das Volumen des adiabaten Kerns, und damit auch seine innere Energie ändern sich mit der Zeit. Diese Volumenänderung des adiabaten Kerns wird als Zwangsbedingung für die Simulation eines homogenen Reaktors verwendet. Die Änderung des Volumens des adiabaten Kerns wird empirisch bestimmt. Hierfür wird, korrespondierend zu den Zündverzugszeitmessungen, eine Messung mit einem „unreaktive“ Gemisch unter den gleichen Startbedingungen durchgeführt [86, 125]. Um das Wärmeverlustverhalten quantifizieren zu können, muss das „unreaktive“ Gemisch die gleichen Eigenschaften zur Wärmeübertragung besitzen wie das reaktive Gemisch. Daher muss der Isentropenexponent κ und die Wärmeleitfähigkeit λ des „unreaktiven“ Gemischs möglichst genau dem des reaktiven entsprechen. Um dies zu erreichen, wird für das „unreaktive“ Gemisch der im reaktiven Gemisch vorhandene Sauerstoffanteil durch Stickstoff substituiert [27, 125]. Der Isentropenexponent von Stickstoff ist zwischen 300 K und 1000 K nur um 0.2 % bis 2 % größer als der von Sauerstoff [149]. Die Wärmeleitfähigkeit von Stickstoff ist bei einem Druck von 10 bar zwischen 300 K und 1000 K zwischen 2.6 % und 17.1 % kleiner als die von Sauerstoff [150–152]. Stickstoff eignet sich daher von den Inerten Gasen am besten zur Substitution des Sauerstoffs.

Das Kompressionsverhältnis des adiabaten Kerns unterscheidet sich vom geometrischen Kompressionsverhältnis aufgrund der Wärmeabgabe der thermischen Grenzschicht an die Wand [27]. In der Beschreibung des Volumenverlaufs während der Kompression des adiabaten Kerns wird dies durch die Addition eines fiktiven Volumens V_{add} zum geometrischen Volumen berücksichtigt:

$$V_{\text{eff}}(t) = V_{\text{geom.}}(t) + V_{\text{add}}. \quad (6.1)$$

V_{add} wird hierbei so gewählt, dass der durch Annahme einer isentropen Verdichtung berechnete Druckverlauf mit dem unreaktiv gemessenen Druckverlauf während der Kompression übereinstimmt [86, 125]. In der Zeit nach der Kompression erfährt der adiabate Kern eine isentrope Expansion durch die weitere Abkühlung der thermischen Grenzschicht. Im Gegensatz zur Beschreibung des Modells von Mittal et al. [86] wird in dieser Arbeit die Annahme der Gültigkeit eines idealen und nicht eines perfekten Gases zur Berechnung der isentropen Expansion verwendet. Der Volumenverlauf für die Zeit nach der Kompression ($t > t_{\text{OT}}$) wird aus der empirischen Druckkurve numerisch durch Lösen der Gleichung für die isentrope Entspannung eines idealen Gases bestimmt:

$$\frac{dp}{p} = -\kappa(T) \frac{dv}{v}. \quad (6.2)$$

Mittal et al. konnten zeigen, dass sich das adiabate Kern-Modell sehr gut zur Beschreibung des RCM-Prozesses bis zum ersten Einsetzen stark exothermer Reaktionen eignet [125]. Tritt eine Mehrstufenzündung auf, kommt es bei der Vorhersage des durch die exothermen Reaktionen ausgelösten Druckanstiegs zu quantitativen Abweichungen [125, 145]. Der Grund hierfür liegt in der Vorgabe des Volumenverlaufs des adiabaten Kerns als Zwangsbedingung in der Simulation. Dadurch wird das zu beschreibende System, anders als im Experiment, eingeschränkt. Bei einer Freisetzung von chemischer Energie im Kern kann dieser aufgrund der Vorgabe der Zwangsbedingung in der Simulation nicht expandieren und damit nicht wie im Versuch Arbeit an der nicht reagierenden thermischen Grenzschicht verrichten. Dies führt zur beschriebenen quantitativen Abweichung des Druckanstiegs und der Temperatur, welche wiederum in einer schnelleren Hauptzündung resultieren (siehe hierzu auch Abschnitt 6.2.4).

Für die erste Stufe der Zündung und für Kraftstoffe oder Temperaturbereiche, in denen es zu keiner Zweistufenzündung kommt, bietet das nulldimensionale adiabate Kern-Modell eine zuverlässige Möglichkeit, die Kompression und den Wärmeverlust in der Simulation zu berücksichtigen [125].

6.2. Mehrzonenmodell zur Beschreibung der RCEM

Neben der in Abschnitt 2.1.3 beschriebenen, thermisch bedingten Mehrstufenzündungen kann es auch in einem Gemisch aus Kraftstoffen mit sehr unterschiedlichen Selbstzündeigenschaften zu zeitlich versetzten Teil-Zündungen kommen (siehe auch Kapitel 8) [43, 120, 129, 145]. Wie im vorherigen Abschnitt 6.1.1 beschrieben, zeigt das adiabate Kern-Modell quantitative Abweichungen der Hauptzündverzugszeit bei Auftreten solcher Zündungsphänomene [125, 145]. Das in Abschnitt 6.1 beschriebene Modell von Goldsborough et al. ist in der Lage, durch die Verwendung eines Mehrzonenmodells Mehrstufenzündungen zu beschreiben [34, 145].

In Abschnitt 3.2 wurde die Erweiterung der Funktion der RCM um einen Expansionshub zur RCEM beschrieben. Die Expansion soll chemische Reaktionen stabiler Spezies quenchen und damit die ex-situ Gasanalyse ermöglichen [43]. Mit diesem Mechanismus können quasi-zeitliche Speziesprofile experimentell ermittelt werden. Ein Reaktionsmechanismus kann zusätzlich zur Validierung mit Zündverzugszeiten auch mit diesen Speziesprofilen validiert werden.

Da der Expansionsvorgang in der gleichen zeitlichen Größenordnung wie die Kompression abläuft [43], muss der Expansionsvorgang auch in der Simulation berücksichtigt werden. Außerdem spielen bei der Spezieszusammensetzung kältere Bereiche im Brennraum, wie die thermische Grenzschicht und das Volumen der Wirbelfalle, eine noch größere Rolle, da die bei der ex-situ Gasanalyse ermittelte Zusammensetzung über den gesamten Brennraum gemittelt ist. Aus diesem Grund wurde trotz der Verfügbarkeit von zahlreichen Modellen zur Beschreibung von RCM-Prozessen ein weiteres Mehrzonenmodell in dieser Arbeit entwickelt. Im Folgenden wird die

in HOMREA verwendete Lösungsmethode und das Wärmeverlustmodell vorgestellt. Das entwickelte Wärmeverlustmodell wurde gegen eine Strömungssimulation und im Vergleich mit dem adiabaten Kern-Modell auf seine Zuverlässigkeit getestet.

6.2.1. Lösungsmethode für Mehrzonenmodelle

In Abschnitt 2.2 wurde das HOMREA zugrunde liegende Gleichungssystem bereits vorgestellt. Zur numerischen Lösung eines Mehrzonenmodells sind Erweiterungen dieses Gleichungssystems notwendig [43, 153], die in diesem Abschnitt erläutert werden. Die genaue Implementierung des Mehrzonenmodells in HOMREA ist von Schubert in [153] detailliert beschrieben.

Zur Beschreibung des Mehrzonenmodells müssen die in Abschnitt 2.2 vorgestellten Erhaltungsgleichungen und die thermische Zustandsgleichung für die zu simulierenden Zonen aufgestellt werden. In dem hier vorgestellten Fall soll keine Masse zwischen den Zonen ausgetauscht werden, weshalb die einzelnen Zonen nur über ihren Druck und ihr Volumen miteinander gekoppelt sind. Die thermische Zustandsgleichung für die Zone n ist gegeben durch:

$$p_n = \frac{\rho_n}{M_n} RT_n \quad (6.3)$$

mit dem Druck p_n , der Dichte ρ_n , der mittleren molaren Masse \bar{M}_n und der Temperatur T_n in der Zone n [43, 153]. Für die Gleichung der Speziesmassenerhaltung in Zone n gilt:

$$\frac{\delta w_{i,n}}{\delta t} = \frac{M_i \omega_{i,n}}{\rho_n}, \quad (6.4)$$

wobei der Index $i = 1, \dots, n_s$ für die betrachtete Spezies und n_s für die Gesamtanzahl der Spezies steht. $w_{i,n}$ ist der Massenbruch und $\omega_{i,n}$ die Bildungsgeschwindigkeit in der Konzentrationskala der Spezies i in Zone n . M_i ist die molare Masse und t die Zeit [43, 50, 153]. Die Energieerhaltungsgleichung kann für die Zone n mit der inneren Energie u_n wie folgt beschrieben werden [43, 153]:

$$\frac{\delta u_n}{\delta t} = \frac{p_n}{\rho_n^2} \frac{\delta \rho_n}{\delta t} + \dot{q}_n. \quad (6.5)$$

Mittels des spezifischen Wärmestroms \dot{q}_n kann die zwischen benachbarten Zonen oder an die Wand übertragene Wärme beschrieben werden [153]. Um den in der RCEM ablaufenden Prozess möglichst gut abzubilden, wurde ein Mehrzonenmodell zur Beschreibung der Kompression, des Wärmeverlusts und der Expansion entwickelt. Der spezifische Wärmestrom \dot{q}_n wird hierbei zur Beschreibung des Wärmeverlusts verwendet. Die Quantifizierung und Modellierung des Wärmestroms wird im folgenden Abschnitt 6.2.2 detailliert erläutert.

6. Numerische Beschreibung von RCM-Prozessen

Die Lösung einer Zone ist von der thermischen Zustandsgleichung und der Zwangsbedingung zur Beschreibung des Gesamtvolumens als Summe aller Einzelvolumina abhängig. Dies macht die Lösung des Gleichungssystems langsam [43, 153]. Um trotzdem eine schnelle Lösung des Gleichungssystems zu ermöglichen, wird mit der kumulativen Summe $(pV)^*$ eine Hilfsvariable für die Zonen $n = 1, \dots, n_z$, mit der Gesamtanzahl der Zonen n_z , eingeführt:

$$(pV)_n^* = \sum_{j=1}^n \frac{m_j R T_j}{\bar{M}_j}. \quad (6.6)$$

Hierbei ist p der Druck, V das Volumen, m die Masse, R die universelle Gaskonstante, T die Temperatur und \bar{M} die mittlere molare Masse. Der Druck in der Zone n_z ergibt sich dann aus:

$$p_{n_z} = \frac{(pV)_{n_z}^*}{V_{\text{tot}}} \quad (6.7)$$

mit dem Gesamtvolumen V_{tot} . Daraus ergibt sich dann für alle Zonen der gleiche Druck nach:

$$p_n = p_{n+1} \text{ für } n = 1, \dots, n_z - 1. \quad (6.8)$$

Durch die Einführung der Hilfsvariablen und der dargestellten Zusammenhänge zwischen Druck und Volumen ist die Lösung einer Zone nur von deren Nachbarzonen abhängig. Dies macht eine effiziente Lösung des Gleichungssystems mit den in HOMREA verwendeten Lösern DASSL [59] und LIMEX [58] möglich [43, 153].

6.2.2. Quantifizierung und Beschreibung des Wärmeverlusts

Das entwickelte Wärmeverlustmodell basiert auf der im adiabten Kern-Modell verwendeten Idee, den Wärmeverlust anhand von unreaktiven Messungen zu quantifizieren. Anstatt jedoch nur den quasi-adiabaten Bereich des Brennraumes zu beschreiben, soll der gesamte Brennraum im Modell berücksichtigt werden.

Die in Abbildung 6.1 dargestellte Geschwindigkeitskontur im Brennraum zeigt, dass dieser in zwei charakteristische Bereiche aufgeteilt werden kann:

Volumen Wirbelfalle: Hohe Strömungsgeschwindigkeiten

Hauptbrennraum: Niedrige Strömungsgeschwindigkeiten

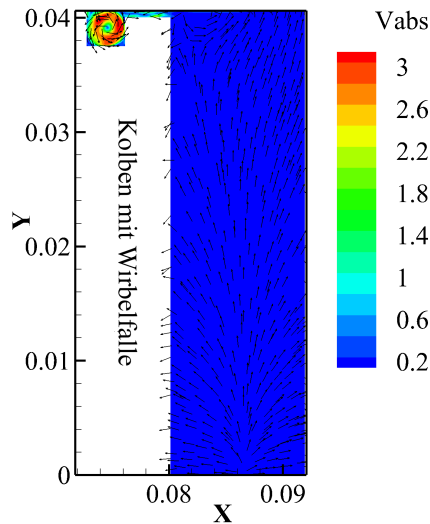


Abbildung 6.1.: Kontur der Absolutgeschwindigkeit v_{abs} im Brennraum der RCEM mit Vektoren zur Darstellung der Strömungsrichtung aus der achsensymmetrischen CFD-Simulation am oberen Totpunkt bei einem Druck von $p_{TDC} = 10.8$ bar.

Diese Eigenschaft wurde für die Umsetzung des Mehrzonenmodells genutzt. Der Brennraum wird in zwiebelschalenförmige Zonen aufgeteilt (siehe Abbildung 6.2). Die äußerste Zone hat Kontakt mit der Brennraumwand und beinhaltet das gesamte Volumen der Wirbelfalle. Alle anderen Zonen besitzen das gleiche Volumen und beschreiben den inneren Teil des Brennraums. In einer Zone besitzen alle skalaren Felder keine räumlichen Gradienten. Zwischen den Zonen kann keine Masse ausgetauscht werden. In allen Zonen ist der Druck gleich.

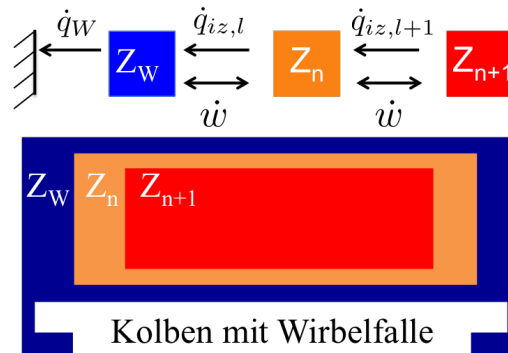


Abbildung 6.2.: Schematische Darstellung des Mehrzonenmodells [43].

Nach Gleichung (6.5) können benachbarte Zonen untereinander Arbeit verrichten, indem sie expandieren oder komprimiert werden. Des Weiteren kann zwischen benachbarten Zonen Wärme übertragen werden. Für das erstellte Modell kann bei der Wärmebilanz zwischen drei Zonenarten unterschieden werden:

Innerste Zone: Wärme wird an die benachbarte außen anliegende Zone übertragen.

Innenliegende Zonen: Wärme wird von der benachbarten innenliegenden Zone aufgenommen und Wärme wird an die benachbarte außenliegende Zone abgegeben.

Äußerste Zone: Wärme wird von der benachbarten innenliegenden Zone aufgenommen und Wärme wird an die außenliegende isotherme Wand abgegeben.

Die Wärmebilanz der innersten Zone \dot{q}_{n_z} ist wie folgt gegeben:

$$\dot{q}_{n_z} = -A_{n_z-1}(t)\alpha_{iz}(T_{n_z} - T_{n_z-1}). \quad (6.9)$$

Hierbei ist $A_{n_z-1}(t)$ die sich zeitlich ändernde Fläche zwischen der innersten Zone und der benachbarten außenliegenden Zone. Der Wärmeübertragungskoeffizient ist durch α_{iz} für die Wärmeübertragung zwischen Zonen gegeben und T_{n_z} sowie T_{n_z-1} sind die Temperaturen in der innersten Zone n_z und in Zone $n_z - 1$.

Die Wärmebilanzen \dot{q}_n der innenliegenden Zonen $n = 2, \dots, n_z - 1$ sind wie in Gleichung (6.10) definiert:

$$\dot{q}_n = A_{n+1}(t)\alpha_{iz}(T_{n+1} - T_n) - A_{n-1}(t)\alpha_{iz}(T_n - T_{n-1}). \quad (6.10)$$

Hierbei sind $A_{n+1}(t)$ und $A_{n-1}(t)$ die sich zeitlich ändernden Flächen zwischen der beschriebenen Zone n und deren innenliegender ($n + 1$) sowie außenliegender ($n - 1$) Nachbarzone. Auch hier wird das Wärmeübertragungsverhalten wieder vom Interzonen-Wärmeübertragungskoeffizient α_{iz} beschrieben.

Um den aufgrund der hohen Strömungsgeschwindigkeit im Volumen der Wirbelfalle erhöhten Wärmetransport an die Wand zu berücksichtigen, wurde für die äußerste Zone $n = 1$ ein gesondert definierter Wärmeübertragungskoeffizient α_W eingeführt. Die Wärmebilanz für die äußerste Zone ist damit durch:

$$\dot{q}_1 = A_2(t)\alpha_{iz}(T_2 - T_1) - A_W\alpha_W(T_1 - T_W) \quad (6.11)$$

gegeben. Hierbei ist A_W die Wandfläche der Brennkammer und $A_2(t)$ die Fläche zur benachbarten inneren Zone.

Die Werte der Wärmeübertragungskoeffizienten α_W und α_{iz} werden mit Hilfe der unreaktiven Druckkurve und der experimentellen Volumenkurve bestimmt. Dazu werden mit einem Optimierungsalgorithmus [154] die Koeffizienten ermittelt, die das Minimum des Quadrates der Differenz zwischen gemessener Druckkurve und der aus den Energieerhaltungsgleichungen für die Zonen berechnete Druckkurve bilden. Als Zwangsbedingung muss dabei die Summe der Volumina aller Zonen zu jeder Zeit dem geometrischen Volumen entsprechen. Die so ermittelten Wärmeübertragungskoeffizienten beschreiben den Wärmeverlust, für die zur Validierung von Reaktionsmechanismen wichtige Zeit bis zur Hauptzündung, zuverlässig.

Bei der Modellierung des RCEM-Prozesses werden die so ermittelten Wärmeübertragungskoeffizienten zusammen mit dem geometrischen Volumenverlauf und der initialen Volumenaufteilung der Zonen als Randbedingung für das Mehrzonenmodell verwendet.

Die Verwendung des geometrischen Volumenprofils im Mehrzonenmodell ermöglicht, dass das Modell neben der Kompression auch eine Expansion beschreiben kann. Dadurch kann neben dem konventionellen RCM-Prozess, beschrieben durch Kompression mit anschließend isochoren Bedingungen, auch der gesamte RCEM-Prozess simuliert werden. Hierfür wird nach einer frei wählbaren Zeit mit isochoren Bedingungen das Gemisch durch Vorgabe des expandierenden Gesamtvolumens entspannt.

6.2.3. Modellvalidierung anhand einer inerten Strömungssimulation

Um das erstellte Mehrzonenmodell zu validieren, wurde es mit den Ergebnissen einer in der Bachelorarbeit von Indlekofer erstellten Strömungssimulation verglichen [123]. Abbildung 6.3a zeigt den Vergleich der Druckverläufe zwischen Mehrzonenmodellen mit vier, 13 und 30 Zonen und dem Druckverlauf aus der CFD-Simulation für reinen Stickstoff. Bei der Verwendung von vier Zonen ist es nicht möglich, über die zu optimierenden Wärmeübertragungskoeffizienten (α_W und α_{iz}) den Druckverlauf aus der CFD-Simulation abzubilden. Im Vergleich dazu stimmen die Druckverläufe der beiden anderen Mehrzonenmodelle sehr gut mit dem Druckverlauf der CFD-Simulation überein. In Abbildung 6.3a überlappen diese vollständig und sind daher kaum zu unterscheiden.

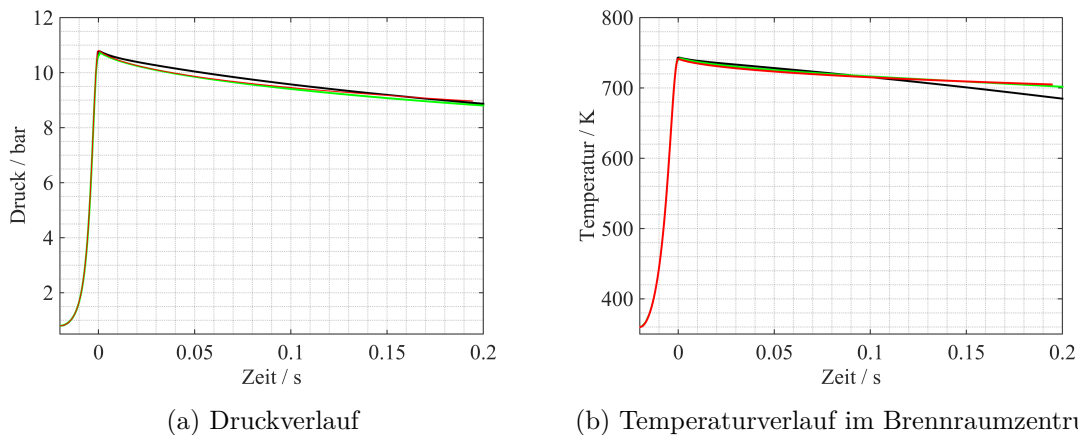


Abbildung 6.3.: Temperatur und Druckvergleich zwischen CFD-Simulation: — und Mehrzonenmodellen mit 4 Zonen: —, 13 Zonen: — und 30 Zonen: —.

Die zeitlichen Verläufe der Temperatur der innersten Zone sind in Abbildung 6.3b für alle vier Modelle dargestellt. Im Vier-Zonenmodell verläuft die Temperatur in

6. Numerische Beschreibung von RCM-Prozessen

den ersten 100 ms zu hoch, danach fällt sie deutlich schneller ab als bei den anderen Modellen. Dagegen kann, wie beim Druckverlauf auch bei der Betrachtung des Temperaturverlaufs der innersten Zonen des 13- und 30-Zonenmodells im observierten Zeitraum kein signifikanter Unterschied zur CFD-Simulation festgestellt werden.

Für den unreaktiven Fall kann das Mehrzonenmodell bei ausreichender Zonenanzahl also den Temperaturverlauf des heißen, adiabaten Kerns gut wiedergeben. Für Kraftstoffe die einen NTC-Bereich aufweisen, und für den Vergleich von brennraumgemittelten Spezieszusammensetzungen ist auch die Beschreibung der Temperatur im nicht-adiabaten Teil des Brennraums von Bedeutung.

In den Diagrammen in Abbildung 6.4 ist die Temperaturverteilung im Brennraum zu verschiedenen Zeitpunkten nach Ende Kompression für eine CFD-Simulation und für zwei Mehrzonenmodelle mit 13 beziehungsweise 30 Zonen dargestellt. Die in den Diagrammen dargestellten Balken geben an, welcher Massenanteil, der im Brennraum vorliegenden Gesamtmasse, eine Temperatur hat, die in einem bestimmten Temperaturintervall liegt. Hierfür wurde der relevante Temperaturbereich in Intervalle von 31.9 K aufgeteilt.

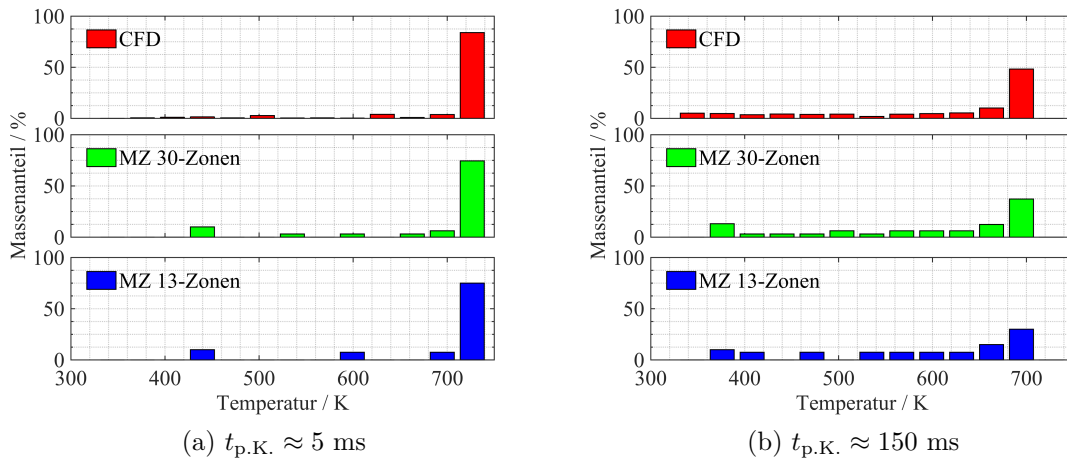


Abbildung 6.4.: Vergleich der Temperaturverteilung im Brennraum zwischen CFD-Simulation und Mehrzonenmodellen mit 13 und 30 Zonen.

Für kurze Zeitskalen unterscheidet sich die Temperaturverteilung zwischen den beiden Mehrzonenmodellen nur geringfügig. Im Vergleich zur CFD-Simulation zeigen sie trotz der deutlich geringeren Diskretisierung eine gute Abbildung der Temperaturverteilung. Für die längeren Zeitskalen in Abbildung 6.4b zeigt das Modell mit 30 Zonen eine verbesserte Auflösung der Temperaturverteilung als das Modell mit 13 Zonen. Mit Zunahme der Zonenanzahl stimmt die Masse im heißesten Temperaturintervall und auch die Verteilung in der Grenzschicht mit der CFD-Simulation besser überein. Mit den Mehrzonenmodellen ist es möglich, die über die Zeit im adiabaten Kern abnehmende Masse zu beschreiben, indem die Anzahl der quasi-adiabaten Zonen abnimmt.

Bei Verwendung von 13 Zonen ist eine gute Auflösung der Temperaturverteilung sowie Beschreibung des zeitlichen Temperaturverlaufs im Kern, bei vergleichswei-

se geringem Rechenzeitaufwand, möglich. Daher stellt dieses Modell einen guten Kompromiss zwischen der richtigen Abbildung der physikalischen Vorgänge und der einfachen numerischen Beschreibung des Versuchs dar.

6.2.4. Vergleich zwischen Mehrzonen- und adiabatem Kern-Modell

Im vorherigen Abschnitt wurde die Qualität des Mehrzonenmodells zur Beschreibung der Wärmeabgabe und Temperaturverteilung untersucht. Um auch eine Aussage über die Qualität bei der Beschreibung reaktiver Mischungen treffen zu können, wurde ein Vergleich mit dem umfangreich untersuchten adiabaten Kern-Modell [24, 27, 86, 125] durchgeführt. Als Grundlage für den Vergleich wurde eine unreaktive und eine reaktive Messung einer CH_4/DME -Mischung verwendet. Es wurde ein Kraftstoffgemisch bestehend aus 10% DME und 90% CH_4 bei einem Äquivalenzverhältnis von $\phi = 2$ verwendet. Für die unreaktive Mischung wurde der Anteil Sauerstoff mit Stickstoff substituiert. Die Simulationen wurden mit dem für DME/CH_4 -Gemische entwickelten Polygenerations-Reaktionsmechanismus [120] durchgeführt.

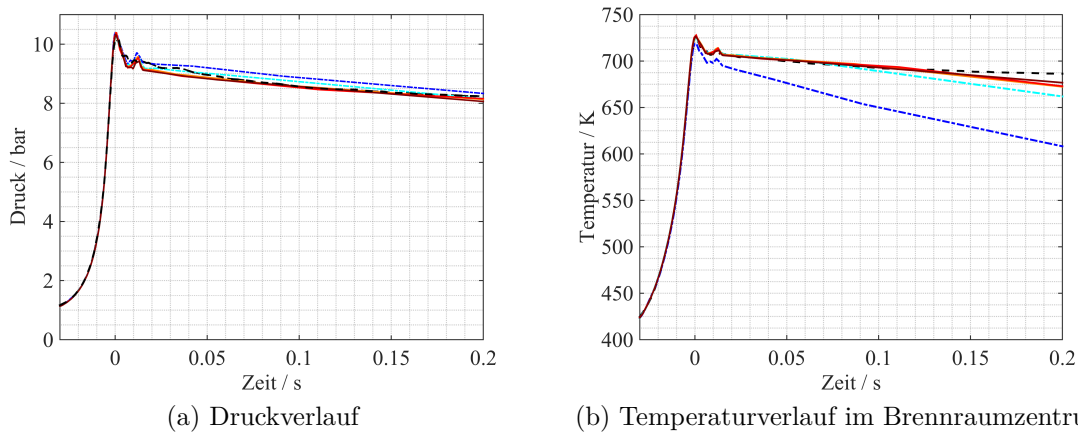


Abbildung 6.5.: Vergleich zwischen adiabatem Kern-Modell und Mehrzonenmodellen für ein unreaktives DME/CH_4 -Gemisch [43]. Adiabater Kern-Modell: - - -; 2 Zonen: - · - · -; 4 Zonen: - · · - · -; 13 Zonen: - - - - -; 25 Zonen: - - - - -; 40 Zonen: - - - - -.

In Abbildung 6.5a ist der Druckverlauf aus dem adiabaten Kern-Modell den Druckverläufen aus Mehrzonenmodellen mit unterschiedlicher Zonenanzahl gegenübergestellt. Aufgrund des Aufbaus des adiabaten Kern-Modells entspricht dessen zeitliche Entwicklung des Drucks genau dem experimentellen Druckverlauf aus der unreaktiven Messung. Im Gegensatz zum Vergleich mit dem CFD-Modell im vorherigen Kapitel sind hier nach Ende der Kompression Einflüsse von Kolbenschwingungen am oberen Totpunkt erkennbar. Alle Mehrzonenmodelle und auch das adiabate Kern-Modell können diese Druckschwankung abbilden. Wie auch schon im Vergleich

zum CFD-Modell festgestellt wurde, ist über den gesamten dargestellten Zeitverlauf die Übereinstimmung bei steigender Zonenanzahl besser. Ab einer Auflösung des Brennraums mit 13 Zonen ist jedoch kaum noch eine Änderung im Druckverlauf festzustellen.

Im Vergleich der Temperaturverläufe (Abbildung 6.5b) ist zwischen den Modellen ein deutlicher Unterschied zu erkennen. Für die Simulationen mit geringer Zonenanzahl ($n_z < 13$) ist bereits nach einer sehr kurzen Zeitspanne eine Abweichung des Temperaturverlaufs der innersten Zone erkennbar. Ab 13 Zonen besteht eine sehr gute Übereinstimmung mit dem adiabaten Kern-Modell. Nach etwa 130 ms weicht auch für diese Modelle der Temperaturverlauf ab. Wie bereits im vorhergehenden Abschnitt gezeigt wurde, ist das Mehrzonenmodell in der Lage die Abnahme der adiabaten Masse zu beschreiben. Dies ist ohne die Beschreibung eines Massenaustauschs durch die zeitliche Abnahme der Anzahl von innenliegenden Zonen mit gleicher Temperatur möglich. Im Gegensatz dazu ist im adiabaten Kern-Modell die Masse konstant. Das Mehrzonenmodell erlaubt daher eine realistischere Beschreibung der Wärmetransportvorgänge in der Brennkammer der RCEM, da ein adiabater Kern nur für eine begrenzte Zeit im Brennraum aufrechterhalten werden kann (vergleiche Abschnitt 4.4.2).

Die Vergleiche zwischen CFD-Simulation und adiabatem Kern-Modell zu den Mehrzonenmodellen zeigen, dass für eine örtliche Auflösung mit 13 Zonen eine gute Beschreibung der inerteren Vorgänge im Brennraum möglich ist. Eine weitere Erhöhung der Zonenanzahl verbessert die Beschreibung der physikalischen Vorgänge nicht signifikant, führt aber zu einer weiteren Steigerung des Rechenaufwands. Aus diesem Grund wurde der Vergleich eines reaktiven Gemischs nur mit dem 13-Zonenmodell durchgeführt.

In Abbildung 6.6 sind Druckverläufe der reaktiven Simulation des oben beschriebenen CH_4/DME -Gemischs und einer Messung unter nominell den gleichen Bedingungen am oberen Totpunkt ($t = 0$ s), $p_{\text{TDC}} = 10.2$ bar und $T_{\text{TDC}} = 726$ K, dargestellt. Bis zum Zeitpunkt, an dem der Kolben den oberen Totpunkt erreicht, beschreiben beide Simulationsmodelle den gleichen Druckverlauf wie das Experiment. Etwa 6 ms nach Erreichen des OT setzt bei beiden Modellen die Wärmefreisetzung aufgrund der ersten Stufe der Zündung ein. Wie bereits in Abschnitt 6.1.1 beschrieben wurde, zeigten Untersuchungen von Mittal et al. [125], dass das adiabate Kern-Modell die physikalischen Vorgänge bei der Simulation bis zum Einsetzen der ersten Stufe der Zündung sehr gut wiedergibt. Aufgrund der Übereinstimmung der unreaktiven Druck- und Temperaturverläufe sowie dem gleichzeitigen Beginn der Wärmefreisetzung der ersten Stufe der Zündung kann damit auch von einer zuverlässigen Vorhersage der ersten Stufe der Zündung mit dem 13-Zonenmodell ausgegangen werden. Die Abweichung zwischen den Modellen und dem Experiment ist bedingt durch die Vorhersagequalität des verwendeten Reaktionsmechanismus.

Der Druckanstieg, ausgelöst von der Wärmefreisetzung der ersten Stufe der Zündung, ist bei der Simulation mit dem Modell eines adiabaten Kerns steiler als bei Verwendung des Mehrzonenmodells. Nach der Zündung beschreibt das adiabate Kern-Modell einen höheren Druck. Der Grund hierfür ist in den in Abbildung

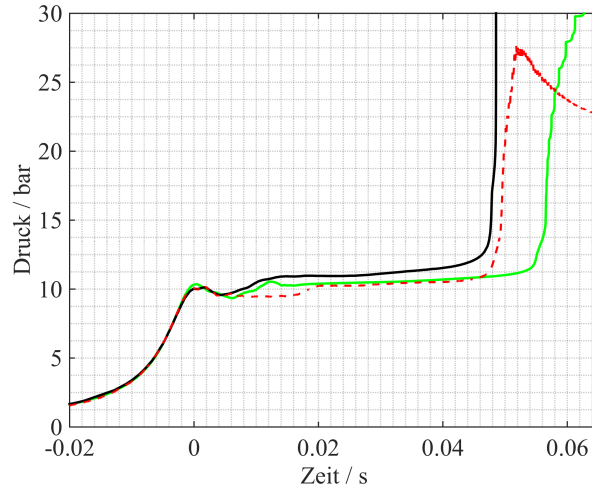


Abbildung 6.6.: Vergleich des Druckverlaufs aus der Simulation des adiabaten Kern-Modells (—) und des 13 Zonenmodells (—) mit einer reaktiven Messung (- - -) [43].

6.7 dargestellten Volumenverläufen nach der Kompression erkennbar. Im adiabaten Kern-Modell ist das Volumen als Zwangsbedingung vorgegeben, der reaktive und unreaktive Verlauf des Volumens unterscheidet sich nicht. Eine Wärmefreisetzung wirkt sich durch die Volumenzwangsbedingung direkt auf den Druckverlauf aus. Im Gegensatz dazu ist im Mehrzonenmodell nur das Gesamtvolumen vordefiniert. Die heißeren Zonen, in denen die Wärmefreisetzung der ersten Stufe der Zündung stattfindet, können sich ausdehnen und Arbeit an den kälteren noch nicht reagierenden Zonen verrichten. Dies ist in Abbildung 6.7 an der im Vergleich zum unreaktiven Verlauf stattfindenden Volumenzunahme der innersten Zone und der Volumenabnahme der äußersten Zone ab dem Einsetzen der Wärmefreisetzung 6 ms nach OT erkennbar.

Aufgrund der Berücksichtigung der kalten Bereiche im Mehrzonenmodell stimmt der Druck im gezeigten Beispiel nach der ersten Stufe der Zündung besser mit dem Experiment überein. Der niedrigere Druck und die Abgabe von Arbeit an kältere Zonen mit der einhergehenden geringeren Temperaturzunahme führt zu einer verlängerten Hauptzündverzugszeit. Der zur Simulation verwendete Mechanismus wurde mittels des adiabaten Kern-Modells validiert [120], weshalb die Zündverzugszeit der Hauptzündung mit diesem Modell besser übereinstimmt.

Mit dem entwickelten Mehrzonenmodell kann die zeitlich begrenzte Existenz des adiabaten Kerns wiedergegeben werden. Das Modell zeigt eine gute Übereinstimmung zur Beschreibung der ersten Stufe der Zündung mit dem adiabaten Kern-Modell. Durch die örtliche Auflösung des gesamten Brennraums und Vorgabe des geometrischen Volumenverlaufs können die bei einer Wärmefreisetzung stattfindenden physikalischen Abläufe vom Mehrzonenmodell besser wiedergegeben werden. Das Modell wurde jedoch nicht nur zur Validierung von Zündverzugszeiten, sondern auch zur Beschreibung des gesamten RCEM-Prozesses entwickelt. Im folgenden Ab-

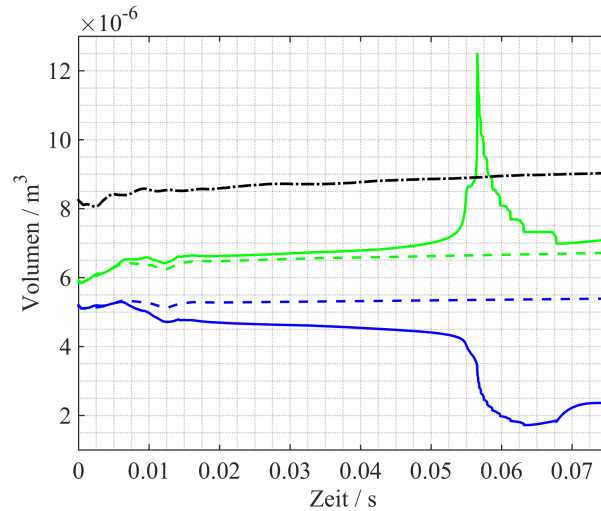


Abbildung 6.7.: Vergleich der Volumenverläufe aus der Simulation des adiabaten Kern-Modells (reaktiv: , unreaktiv: - - -) und für die innerste Zone (reaktiv: ———, unreaktiv: - - -) sowie die Wandzone (reaktiv: ———, unreaktiv: - - -) des 13-Zonenmodells [43].

schnitt soll deshalb das Prinzip der Simulation des Entspannungsmechanismus zur Probengenerierung im Experiment erläutert werden.

6.2.5. Simulation der Probengenerierung durch Entspannung

Das Ziel bei der Entwicklung des Mehrzonenmodells war es, den gesamten RCEM-Prozess mit einem vertretbaren Rechenaufwand so detailliert wie möglich beschreiben zu können. Um die von einem Reaktionsmechanismus vorhergesagte zeitliche Spezieszusammensetzung mit den Messungen der RCEM vergleichen zu können, muss der zur Probennahme verwendete Expansionsmechanismus mitsimuliert werden. Hierzu wird anstatt ein nach der Kompression isochores Volumenprofil die experimentelle Volumenkurve aus dem zu vergleichenden Experiment als Zwangsbedingung für die Simulation verwendet.

Der Vergleich der Druckkurven mit Entspannung aus einer Messung und einer Simulation in Abbildung 6.8 zeigen, dass der Druckverlauf während der Expansion zwischen Simulation und Experiment gut übereinstimmt. An den simulierten Speziesverläufen ist zu erkennen, dass mit Einsetzen der Expansion die Methylradikale innerhalb von 5 ms vollständig rekombinieren. Es wird nahezu instantan kein Kraftstoff, CH_3OCH_3 und CH_4 , mehr umgesetzt. Auch die Menge der intermediären Spezies Formaldehyd und von CO ändert sich nach Beginn der Expansion nicht mehr.

Im Druckverlauf ist nach der Expansion eine Druckschwankung zwischen 3 und 5 bar zu erkennen. Beim Zurückziehen des Kolbens wird der Ausschlag des Kniehebels

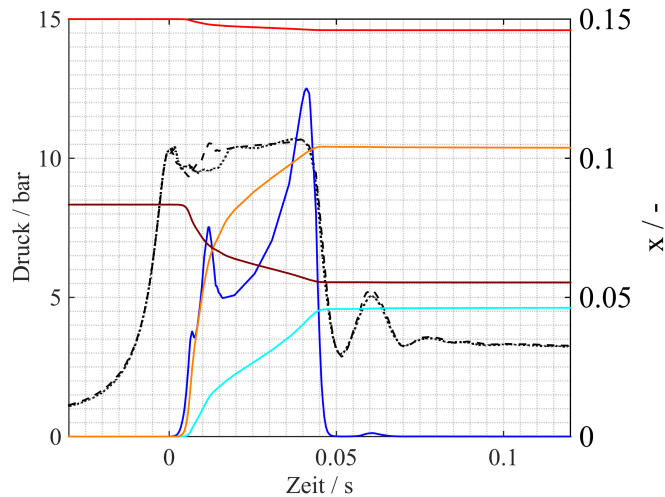


Abbildung 6.8.: Vergleich zwischen Simulation und Experiment eines Kompressions-Expansions-Zyklus mit Speziesverläufen aus der Simulation mit dem Polymech [120]. $p_{\text{Mess.}}$; - - - $p_{\text{Sim.}}$; — $\text{CH}_3 \times 1e6$; — $\text{CH}_2\text{O} \times 20$; — $\text{CO} \times 10$; — CH_4 ; — $\text{CH}_3\text{OCH}_3 \times 5$.

nicht gedämpft, weshalb es zu Schwingungen des Kolbens kommt. Durch die Verwendung der experimentellen Volumenkurve wird auch diese Schwingung vom Mehrzonenmodell erfasst. An den Speziesverläufen ist zu erkennen, dass diese Schwingung des Kolbens zu einer kurzzeitigen Produktion mit anschließendem Verbrauch von Methyl-Radikalen führt. In den übrigen dargestellten Speziesverläufen ist jedoch kein Einfluss der Schwingung erkennbar.

Das Mehrzonenmodell zeigt gute Ergebnisse im Vergleich zu den verglichenen Modellen: CFD-Simulation und adiabatem Kern-Modell. Es besitzt die Möglichkeit, den Entspannungsprozess der RCEM nachzubilden. Daraus kann geschlossen werden, dass das Modell dazu geeignet ist, bei vertretbarem Rechenaufwand Reaktionsmechanismen auf ihre Zündigenschaften und auf ihre Vorhersagekraft für Speziesverläufe zu testen.

7. Zündverzugszeiten

In diesem Kapitel werden gemessene Zündverzugszeiten für einzelne Substanzen oder Gemische mit technischer Bedeutung vorgestellt. Zur Einführung wird jeweils auf die technisch-wissenschaftliche Bedeutung der Stoffe eingegangen. Im Folgenden werden die physikalischen Bedingungen unter denen die Zündverzugszeiten gemessen wurden vorgestellt. Soweit vorhanden werden die Zündverzugszeiten mit Literaturdaten verglichen. Des Weiteren werden die Zündverzugszeiten mit numerisch berechneten Zündverzugszeiten verglichen, sofern Reaktionsmechanismen für den jeweiligen Stoff in der Literatur verfügbar sind. Der Vergleich der Zündverzugszeiten dient damit der Erweiterung des Validierungsbereichs der eingesetzten Reaktionsmechanismen.

7.1. Wasserstoff

Wasserstoff ist für die numerische Beschreibung der Verbrennungstechnik einer der wichtigsten Stoffe. Jeder detaillierte Reaktionsmechanismus zur Beschreibung der Oxidation von Kohlenwasserstoffen baut auf dem Wasserstoff/Sauerstoff-Untermechanismus auf [155]. Die Elementarkinetik von Wasserstoff beinhaltet die Spezies: H, O, OH, HO₂ und H₂O₂, die den Radikalpool für die Oxidation von Kohlenwasserstoffen ausmachen oder maßgeblich an der Entstehung von Radikalen beteiligt sind [156].

Neben der wichtigen Rolle für die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen kann Wasserstoff auch direkt als Brennstoff verwendet werden [157]. Wasserstoff kann auf verschiedene Arten aus Erdgas, Kohle, Biomasse oder aus Wasser gewonnen werden [158]. Als Brennstoff kann Wasserstoff beispielsweise rein oder zusammen mit Kohlenmonoxid als Synthesegas, in Gasturbinen verbrannt werden [159].

Aufgrund der großen Bedeutung von Wasserstoff für die Verbrennungstechnik wurden die Zündeigenschaften von Wasserstoff/Sauerstoff-Gemischen schon früh in Stoßrohren untersucht [160–164]. Auch in jüngerer Zeit wurden weitere Untersuchungen der Zündeigenschaften von Wasserstoff in Stoßrohren durchgeführt [72, 159, 165, 166]. Aufgrund der geringen Neigung zur Selbstzündung von Wasserstoff/Luft-Gemischen bei niedrigen Temperaturen sind Zündverzugszeitstudien in RCMs weniger extensiv durchgeführt worden [167–170]. Die untersuchten Bedingungen decken nur einen geringen Bereich an Parametervariationen ab.

In der Studie von Lee et al. wurden Zündverzugszeiten für stöchiometrische H₂/O₂/Ar-Gemische für Drücke zwischen 6 bar und 40 bar im Temperaturbereich

7. Zündverzugszeiten

von 950 K bis 1050 K gemessen [167]. Für Drücke um etwa 30 bar haben Mittal et al. Zündverzugszeiten stöchiometrischer $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}/\text{N}_2$ -Gemische zwischen 950 K und 1100 K untersucht [169]. Walton et al. [168] haben in ihrer Studie zu Synthesegas drei Zündverzugszeiten für $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ -Gemische unter sehr mageren Bedingungen mit Äquivalenzverhältnissen von $\phi = 0.1$ und $\phi = 0.15$ bei einem Druck von 10 bar und 15 bar gemessen [168]. In ihrer umfangreichen Studie zum Einfluss von Wasser auf die Zündung von Wasserstoff-Sauerstoff-Systemen haben Das et al. [170] auch reine $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}/\text{N}_2$ -Gemische untersucht. Für stöchiometrische Gemische mit unterschiedlichem Argon-Anteil wurden für Drücke zwischen 10 bar und 70 bar und Temperaturen von 925 K bis 1100 K Zündverzugszeiten gemessen. Neben der Variation des Argon-Anteils wurde auch der Einfluss der Vorheiztemperatur untersucht. Hierbei konnte kein Einfluss der Vorheiztemperatur festgestellt werden [170]. Ein Vergleich mit Messdaten von Mittal et al. [169] zeigt eine gute Übereinstimmung der Zündverzugszeiten, die in den zwei unterschiedlichen experimentellen Aufbauten gemessen wurden [170].

Neben den extensiven Zündverzugszeitstudien in Stoßrohren sind weitere Messungen in Rapid Compression Machines für Temperaturen um 1000 K sinnvoll. Vergleiche zwischen Stoßrohr- und RCM-Messungen, wie sie in Abschnitt 4.7 erläutert wurden, haben gezeigt, dass insbesondere in diesem Temperaturbereich der Vergleich von Zündverzugszeiten beider Messeinrichtungen sinnvoll ist [127]. Insbesondere da es in diesem Bereich zu sogenannten milden Zündungen kommen kann, die eine hohe Sensitivität bei kleinen Störungen aufweisen [171]. Um den Datensatz von verfügbaren Zündverzugszeitmessungen in RCMs zu erweitern, wurden Zündverzugszeiten von stöchiometrischen $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ -Gemischen bei einem Druck von ungefähr 12 bar gemessen. Diese Zündverzugszeiten werden mit den Reaktionsmechanismen, die in Kapitel 8 zur Untersuchung von Polygenerationsprozessen Verwendung finden sollen, verglichen. Der Grundmechanismus für ein Wasserstoff/Sauerstoff-System wird seit Jahrzehnten entwickelt und kontinuierlich mit Hilfe neuer Messungen von Reaktionsraten, Zündverzugszeiten, Flammgeschwindigkeiten usw. verbessert [72, 155, 156, 159, 172, 173]. Trotzdem unterscheiden sich die als H_2 -Submechanismus verwendeten Mechanismen noch stark, obwohl sie einen großen Einfluss auf den stofflichen Umsatz von Kohlenwasserstoffen haben. Beispielhaft ist solch ein Unterschied in Reaktionsflussanalysen in Anhang E.1 für ein DME/ CH_4 -System dargestellt. Im Folgenden soll daher die Eignung der für die Polygeneration verwendeten Mechanismen zur Beschreibung der Zündverzugszeiten des $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ -Gemischs überprüft werden.

7.1.1. Ergebnisse

Die Zündverzugszeiten für ein stöchiometrisches Wasserstoff/Luft-Gemisch sind in Abbildung 7.1 zusammen mit Simulationsergebnissen dargestellt. Die Messungen wurden mit der ursprünglichen Antriebseinheit durchgeführt. Dies verursacht eine Streuung von Druck und Temperatur am oberen Totpunkt. Aus diesem Grund sind die Zündverzugszeiten in dieser Messreihe gegen die Mittelwerte der Temperatur

(T_{avg}), deren Erläuterung in Abschnitt 4.2.2 beschrieben ist, aufgetragen. Aufgrund der Messunsicherheit der eingesetzten Messperipherie ergibt sich eine Unsicherheit bei der Temperaturbestimmung zwischen $u_{T_1} = 1.426\%$ und 1.429% für die in Abbildung 7.1 gezeigte Messreihe.

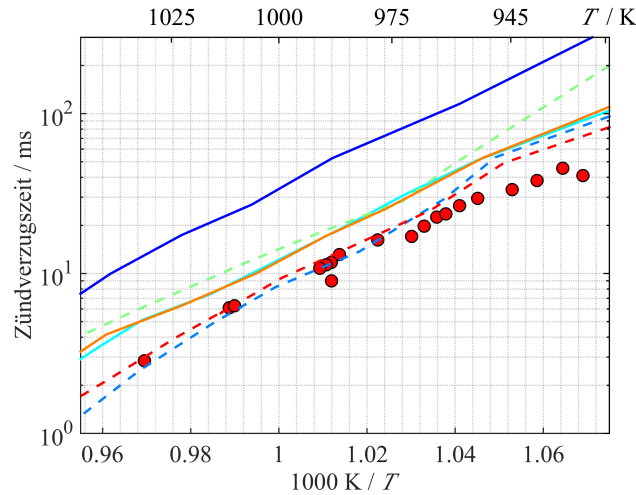


Abbildung 7.1.: Vergleich zwischen gemessenen und simulierten Zündverzugszeiten für ein stöchiometrisches $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ -Gemisch. Messungen \bullet ; Simulationen: — Polymech [120]; - - DME-Zhao [51]; — DME-LLNL [62, 174, 175]; - - DEE-Sakai [176]; — n-Heptan-Lu [177]; - - n-Heptan-LLNL [178, 179].

Alle mit den Messungen verglichenen Reaktionsmechanismen beschreiben annähernd die gleiche Änderung der Zündverzugszeit mit der Änderung der Temperatur im untersuchten Temperatur-, und Druckbereich. Der DME-Zhao- [51] und der n-Heptan-LLNL-Mechanismus [178, 179] geben die gemessenen Zündverzugszeiten fast exakt wieder, lediglich bei Temperaturen unterhalb von 950 K beschreiben beide geringfügig zu lange Zündverzugszeiten. Der DME-LLNL- [62, 174, 175] und der n-Heptan-Lu-Mechanismus [177] beschreiben über einen Großteil des untersuchten Temperaturbereichs die gleiche Zündverzugszeit. Im Vergleich zu den Messungen ist diese ungefähr um einen Faktor 2 zu lang. Der DEE-Sakai-Mechanismus [176] beschreibt die Zündverzugszeit über die Temperatur noch einmal geringfügig länger. Der Polymech [120] zeigt von den untersuchten Reaktionsmechanismen die größte Abweichung bei der Beschreibung der untersuchten Zündverzugszeiten von Wasserstoff. Über den gesamten Temperaturbereich sind die vorhergesagten Zündverzugszeiten knapp sechsmal länger als die gemessenen.

7.1.2. Schlussfolgerung

Wie in der Einleitung dieses Abschnitts beschrieben wurde, bilden im Wasserstoffmechanismus vorkommende Spezies die für die Zündung von Kohlenwasserstoffen maßgeblichen Spezies des Radikalpools. Damit bildet der Wasserstoffmechanismus

7. Zündverzugszeiten

die Grundlage der Kohlenwasserstoffzündung und -verbrennung. Trotz dieser großen Bedeutung für Zünd- und Verbrennungsprozesse zeigen die untersuchten Mechanismen im Vergleich der Zündverzugszeiten einer stöchiometrischen Wasserstoff/Luft-Mischung teils große Abweichungen. Lediglich der DME-Zhao und der n-Heptan-LLNL-Mechanismus sagen die Zündverzugszeiten richtig voraus.

7.2. Methan

Methan ist mit einem Anteil von bis zu 99 Vol.% der wichtigste Bestandteil von Erdgas [180, 181]. Erdgas wird häufig als Brennstoff für Gasturbinen oder im Transportsektor eingesetzt [182–184]. Die Kenntnis der Reaktionskinetik von Methan kann daher zu einer Verbesserung des Verständnisses der Vorgänge in der technischen Verbrennung von Erdgas führen [182, 185].

Um das Jahr 1970 wurde nach Westbrook et al. [16] mit einem Methan-Reaktionsmechanismus das erste kinetische Modell für einen Kohlenwasserstoff-Brennstoff erstellt. Aufgrund der hierarchischen Struktur von Reaktionsmechanismen spielt Methan auch für Zündprozesse und die Verbrennung von größeren Kohlenwasserstoffen eine sehr große Rolle (siehe auch Abschnitt 2.1.2) [16, 47, 186]. Daher wird bereits seit Jahrzehnten an Reaktionsmechanismen für Methan und deren Verbesserung gearbeitet. Bisher gibt es noch keinen vollständig anerkannten Referenzmechanismus [186], jedoch zahlreiche gut validierte und für viele Bedingungen einsetzbare Mechanismen [186–189].

Um die Methan-Reaktionsmechanismen zu validieren, wurden zahlreiche Zündverzugszeitmessungen in Stoßrohren oberhalb von 1300 K für Drücke von 1 atm bis 260 atm durchgeführt [180, 182, 190–195]. Zündverzugszeitstudien unterhalb von 1300 K wurden aufgrund der gehemmten Selbstzündungseigenschaften von Methan nur bei einem Druck über etwa 9 bar durchgeführt [30, 180, 182, 185, 196]. Weitere Messungen von Zündverzugszeiten von Methan-Luft-Gemischen wurden in einem engen Temperaturbereich von 850 K bis 1250 K für Drücke zwischen 10 bar und 65 bar in RCMs durchgeführt [30, 146, 197, 198].

Diese Studie von Methan/Luft-Gemischen soll weitere Daten zur Validierung von Reaktionsmechanismen zur Beschreibung von Zündprozessen liefern. In Kapitel 8 ist die Bedeutung des Methan-Mechanismus für Polygenerationsprozesse beschrieben. Aus den dort beschriebenen Gründen werden die in diesem Abschnitt vorgestellten Messungen von Zündverzugszeiten mit potentiellen Reaktionsmechanismen zur Beschreibung der für Polygenerationsprozesse relevanten Stoffgemische verglichen.

7.2.1. Untersuchte Bedingungen

Aufgrund der geringen Reaktivität von Methan bei niedrigen Temperaturen ist es nur möglich Zündverzugszeiten bei für RCM-Messungen hohen Temperaturen zu messen. Um diese hohen Temperaturen zu erreichen, wurden die Gemische anstatt

mit Stickstoff mit Argon als Inertgas vorbereitet. Die Messungen wurden für Drücke zwischen $p_{OT} = 15.3$ bar und 16.6 bar in einem Temperaturbereich von $T_{OT} = 940$ K bis 1085 K für Äquivalenzverhältnisse von $\phi = 1$ und 2 durchgeführt. Die Unsicherheit bei der Bestimmung der Temperatur liegt für die vorgestellten Messreihen zwischen $u_{T_1} = 1.325\%$ und 1.328% .

Tabelle 7.1.: Untersuchte $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ -Gemische [129].

Gemisch	ϕ	CH_4 Mol%	O_2 Mol%	Ar Mol%
1	1	9.5	18.9	71.6
2	2	17.4	17.4	65.2

7.2.2. Ergebnisse

In Abbildung 7.2 sind die gemessenen Zündverzugszeiten für die im vorherigen Abschnitt vorgestellten Testgasgemische dargestellt.

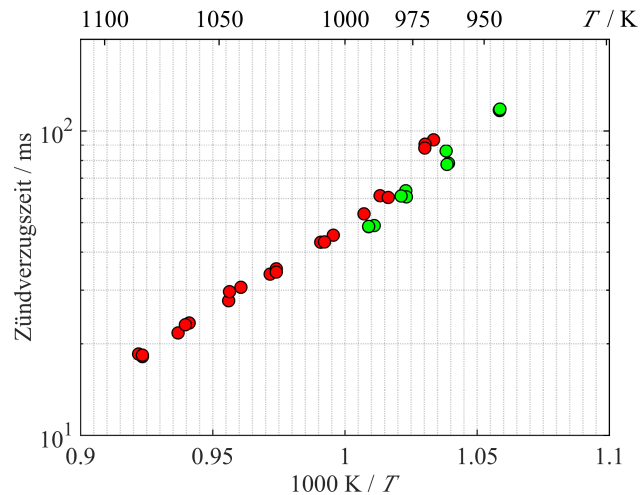


Abbildung 7.2.: Zündverzugszeiten eines stöchiometrischen ($\bullet \phi = 1$) und eines brennstoffreichen ($\bullet \phi = 2$) Methan/Luft-Gemischs.

Für das stöchiometrische Gemisch nimmt die Zündverzugszeit von 970 K bis 1100 K linear auf ein Fünftel ab. Für das brennstoffreiche Gemisch konnten nur bei vier Temperaturen Messungen durchgeführt werden. Bei einer Temperatur niedriger als 940 K konnte keine Selbstzündung des Gemischs festgestellt werden und Temperaturen oberhalb von 1000 K konnten aufgrund der hohen Wärmekapazität von Methan nicht durch die Kompression in der RCM erreicht werden. Das brennstoffreiche Gemisch zündet geringfügig schneller als das stöchiometrische Gemisch und weist im untersuchten Temperaturbereich die gleiche Temperaturabhängigkeit auf.

7. Zündverzugszeiten

Wie bereits in der Einleitung dieses Abschnittes beschrieben, sollen die Messdaten von Methan dazu dienen, vorhandene Mechanismen für reaktionsbeschleunigende Substanzen auf ihre Eignung zur Beschreibung von reinen Methan/Luft-Gemischen zu überprüfen. Hierzu wurden die vorgestellten Messdaten mit den in Kapitel 8 zur Anwendung kommenden Reaktionsmechanismen unter Verwendung des adiabaten Kern-Modells für das stöchiometrische Gemisch simuliert.

In Abbildung 7.3 ist der Vergleich zwischen Simulation und Messung für das stöchiometrische Gemisch dargestellt. Die Simulationen mit dem reduzierten n-Heptan-Lu- [177], DME-LLNL- [62, 174, 175] und DEE-Sakai-Mechanismus [176] zeigen eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Zündverzugszeiten. Der DEE-Sakai-Mechanismus stimmt oberhalb von 1050 K am besten mit den Messungen überein, beschreibt jedoch bei niedrigeren Temperaturen geringfügig zu schnelle Zündverzugszeiten. Der n-Heptan-Lu- und der DME-LLNL-Mechanismus stimmen über den untersuchten Temperaturbereich fast überein und beschreiben die Änderung der Zündverzugszeit mit der Änderung der Temperatur aus den Messdaten sehr gut. Die simulierte Zündverzugszeit ist durchgängig um etwa 5 ms bis 10 ms zu schnell.

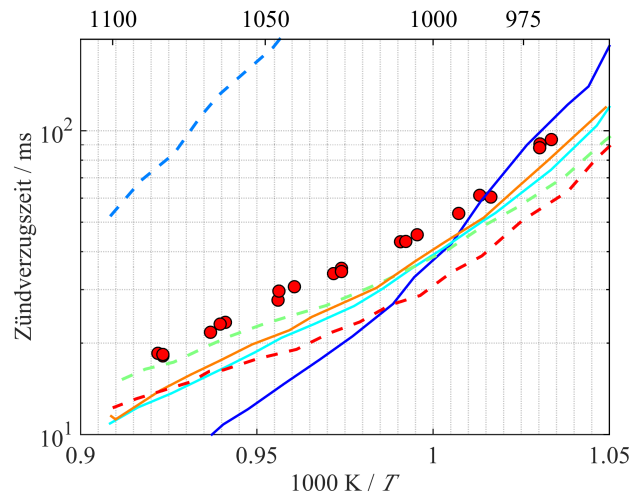


Abbildung 7.3.: Vergleich zwischen simulierten und gemessenen Zündverzugszeiten für ein stöchiometrisches $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ -Gemisch. Messungen \bullet ; Simulationen: — Polymech [120]; - - - DME-Zhao [51]; — DME-LLNL [62, 174, 175]; - - - DEE-Sakai [176]; — n-Heptan-Lu [177]; - - - n-Heptan-LLNL [178, 179].

Die mit dem für DME/ CH_4 -Gemische entwickelte Polymech-Mechanismus [120] simulierte Zündverzugszeiten stimmen unterhalb von 1000 K sehr gut mit den gemessenen Zündverzugszeiten überein, oberhalb von 1000 K sagt der Mechanismus jedoch eine zu hohe Reaktivität für das untersuchte Gemisch voraus. Auch der n-Heptan-LLNL-Mechanismus [178, 179] beschreibt die Änderung der Zündverzugszeit über den untersuchten Temperaturbereich gut. Allerdings sind die mit diesem Mechanismus simulierten Zündverzugszeiten noch etwas schneller als die mit dem DME-LLNL-Mechanismen und dem DEE-Mechanismus berechneten.

Die simulierten Zündverzugszeiten des DME-Zhao-Mechanismus [51] sind im Vergleich zu den Messungen der stöchiometrischen Mischung um mindestens einen Faktor vier zu lang. In den Studien von Chen et al. zeigte der DME-Zhao-Mechanismus jedoch eine sehr gute Übereinstimmung bei Vergleichen der laminaren Flammgeschwindigkeit und der Markstein-Länge für Methan-Luft-Flammen unter Zugabe von DME [199]. Auch bei Vergleichen von Stoßrohrmessungen mit reinem Methan oberhalb von 1400 K sowie für DME/CH₄-Gemische oberhalb von 1250 K stimmte der Mechanismus sehr gut mit den experimentellen Daten überein [195].

7.2.3. Schlussfolgerung

Die Messungen der CH₄/O₂/Ar-Gemische bestätigen anhand deren langen Zündverzugszeiten um 950 K die Zündträgheit von Methan. Damit das Methan/Luft-Gemisch bei niedrigen Temperaturen trotzdem selbstständig Zünden kann, werden Reaktionsbeschleuniger benötigt. Die gemessenen Daten wurden dazu genutzt Reaktionsmechanismen, die für reaktionswillige Substanzen die Reaktionskinetik bei niedrigen Temperaturen beschreiben können, auf ihre Fähigkeit Methan-Zündverzugszeiten vorherzusagen zu testen. Obwohl die Mechanismen nicht für die Beschreibung von reinem Methan entwickelt wurden, beinhalten sie einen Methan-Submechanismus [51, 62, 120, 174–179] (siehe Abschnitt 2.1.2). Im Vergleich mit den gemessenen stöchiometrischen Daten zeigen die meisten Mechanismen eine gute Fähigkeit auch den Zündprozess von reinem Methan im untersuchten Bereich zu beschreiben, auch wenn sie nicht explizit für diese Bedingungen entwickelt wurden. Lediglich der Polymech und der DME-Zhao-Mechanismus zeigen etwas größere Abweichungen bei der Beschreibung des reinen CH₄/O₂/Ar-Gemischs.

7.3. Iso-Oktan

Iso-Oktan (i-C₈H₁₈) ist Teil des primären Referenzkraftstoffs (engl.: primary reference fuel (PRF)) und wird zur Bestimmung der Oktanzahl in funkengezündeten Motoren verwendet [200]. Es besitzt die Oktanzahl 100 [201] und eine Cetanzahl von etwa 15 [200]. Bei der Erforschung der Zündprozesse in HCCI-Motoren wird Iso-Oktan häufig als Vergleichskraftstoff verwendet [202–204].

Aufgrund der großen Bedeutung als Basiskraftstoff in der Motorenforschung und zur Klassifizierung von Kraftstoffen wurden die Zündeigenschaften von Iso-Oktan intensiv erforscht. Es gibt zahlreiche Studien zur Messung von Zündverzugszeiten in Stoßrohren [205–208] und Rapid Compression Machines [57, 77, 86, 209–212]. Des Weiteren wurden zahlreiche Studien zur experimentellen Untersuchung der Reaktionskinetik in Strömungsreaktoren durchgeführt [213, 214]. Jia et al. [215] stellten in ihrer Veröffentlichung zur Entwicklung eines Iso-Oktan-Mechanismus eine Liste von Reaktionsmechanismen für Iso-Oktan zusammen, die bis zum Jahr 2006 entwickelt

7. Zündverzugszeiten

wurden. Von den 11 vorgestellten Mechanismen beschreiben neun die Niedertemperaturchemie ab etwa 500 K. Diese Mechanismen sind für weite Temperatur-, Druck- und Äquivalenzbereiche ausgiebig validiert worden [215].

Die zahlreichen Studien zu Untersuchungen der Reaktionskinetik von Iso-Oktan zeigen, dass kein akuter Bedarf an weiteren experimentellen Daten herrscht. Im Gegensatz dazu wird Iso-Oktan, als einer der am besten validierten Kraftstoffe, sogar dazu verwendet, um Charakteristika verschiedener Messaufbauten zu untersuchen [77, 86, 207, 208, 216]. Um die Eigenschaften des in dieser Arbeit verwendeten Versuchsaufbaus über die verschiedenen Entwicklungsstufen zu untersuchen, wurden Zündverzugszeitmessungen mit Iso-Oktan nach jedem Umbau durchgeführt. Die Ergebnisse mit dem aktuellsten Stand der RCEM wurden in Abschnitt 4.6 bereits zum Vergleich mit RCM-Aufbauten anderer Forschungseinrichtungen vorgestellt. Des Weiteren wurden die Messungen auch verwendet, um den Einfluss von Motoröl auf Selbstzündeigenschaften zu untersuchen [41] (siehe Abschnitt 7.9).

In den folgenden Unterkapiteln werden die Bedingungen vorgestellt, unter denen Iso-Oktan-Zündverzugszeiten gemessen wurden. Danach werden die Ergebnisse und das daraus zu schließende Fazit beschrieben.

7.3.1. Untersuchte Bedingungen

Die untersuchten Gemischzusammensetzungen für Iso-Oktan-Zündverzugszeitmessungen sind in Tabelle 7.2 aufgeführt. Es wurden Zündverzugszeiten für Drücke zwischen 11.2 bar und 21.1 bar und für Temperaturen von $T_{OT} = 600$ bis 910 K gemessen. Die Unsicherheit bei der Temperaturbestimmung liegt bei den vorgestellten Messreihen zwischen $u_{T_1} = 1.313\%$ und 1.316% . Es wurden nur stöchiometrische Gemische unter Variation des Inertgasanteils untersucht.

Tabelle 7.2.: Untersuchte i-C₈H₁₈/CH₄/O₂/N₂/Ar-Gemische [217–219].

Gemisch	ϕ	i-C ₈ H ₁₈ Mol%	O ₂ Mol%	N ₂ Mol%	Ar Mol%
1	1	1.7	20.7	77.6	-
2	1	1.7	20.7	38.8	38.8
3	1	1.7	20.7	31.0	46.6
4	1	1.7	20.7	15.5	62.1
5	1	1.7	20.7	-	77.6

7.3.2. Ergebnisse

In den Abbildungen 7.4a und 7.4b sind die über die Entwicklungszeit des experimentellen Aufbaus gemessenen Zündverzugszeiten der im vorherigen Abschnitt vorgestellten Gemische dargestellt. Die Zündverzugszeiten sind in Abbildung 7.4a

auf den Druck und die Temperatur am oberen Totpunkt und in Abbildung 7.4b auf die Durchschnittswerte des Drucks und der Temperatur bezogen. Die Ermittlung der unterschiedlichen Drücke und Temperaturen ist in Abschnitt 4.2.2 im Detail erläutert. Die Messreihe 1 (M1) wurde nach der Überarbeitung der Brennkammer im Zuge der Bachelorarbeit von Notheis [218] durchgeführt. Vor den Messungen der Messreihe 2 (M2) wurde das ursprüngliche Antriebssystem so überarbeitet, dass das Kompressionsverhältnis durch Verschieben der Kniehebeleinheit möglich war und die Dämpfung des Kniehebels wurde verbessert (siehe Abschnitt 3.2). Diese Messreihe wurde während der Bachelorarbeit von Weyhing [219] durchgeführt. Nach der vollständigen Überarbeitung des Experiments zur RCEM wurde die Messreihe 3 (M3) ohne Verwendung des Expansionsmechanismus in der Bachelorarbeit von Vogel [217] durchgeführt. Für alle Messreihen wurden bei jeder Bedingung drei Wiederholungsmessungen durchgeführt.

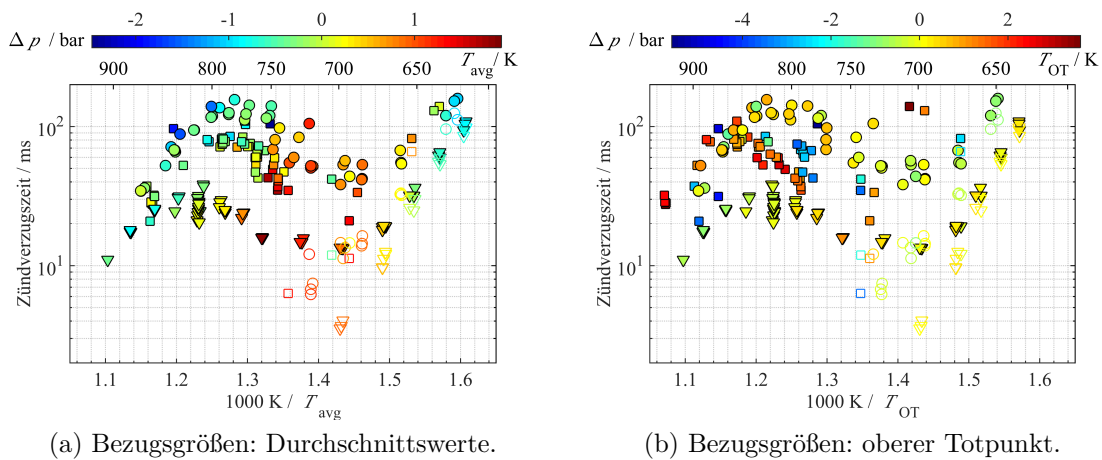


Abbildung 7.4.: Vergleich der Zündverzugszeiten stöchiometrischer Iso-Oktan/Luft-Gemische bei unterschiedlichen Entwicklungsstufen des experimentellen Aufbaus. Messreihe 1: ■ Hauptzündung, □ erste Stufe der Zündung; Messreihe 2: ● Hauptzündung, ○ erste Stufe der Zündung; Messreihe 3: ▼ Hauptzündung, ▽ erste Stufe der Zündung.

Die Farbskala in den Abbildungen gibt die Druckabweichung der einzelnen Datenpunkte vom Mittelwert aus den Drücken aller Messdaten einer Messreihe an. Die erste Messreihe nimmt bei beiden Zuordnungsvarianten die gesamte Skala der Druckabweichung ein. Im Vergleich des Einflusses der Bezugsgrößen auf Messreihe 1 in Abbildung 7.4a und 7.4b ist zu sehen, dass der eingenommene Druckbereich bei Bezug auf die Durchschnittswerte deutlich geringer ist. Die Streuung der Zündverzugszeiten nimmt bei dieser Messreihe durch die Verwendung von Druck und Temperatur am oberen Totpunkt deutlich zu und die Datenpunkte werden im Mittel um 50 K hin zu höheren Temperaturen verschoben.

Ein Grund für die großen Abweichungen in Druck und Temperatur ist der schlechter definierte Startdruck wie an der in Tabelle 7.3 dargestellten Druckspanne zu erkennen ist. Der entscheidendere Grund ist jedoch auf das bei diesen Messungen

7. Zündverzugszeiten

verwendete Antriebssystem und Kompressionsverhältnis zurückzuführen. Aufgrund von starken Kolbenoszillationen nach Erreichen des oberen Totpunkts kommt es zu Druck und Temperaturspitzen. Diese Oszillationen traten mit dem ursprünglichen Antriebssystem in willkürlicher Stärke auf, wie in einem beispielhaften Vergleich dreier Druckverläufe in Abbildung 7.5a zu erkennen ist.

Tabelle 7.3.: Startbedingungen der durchgeführten Messreihen.

Messreihe	p_0 / mbar	T_0 / K
1	768 - 836	314 - 429
2	799 - 804	321 - 456
3	1150 - 1151 1248 - 1253	313 - 443

Die Stärke der Kolbenoszillation hat einen starken Einfluss auf den Zündprozess. Alle drei in Abbildung 7.5a dargestellten Druckverläufe wurden unter nominell den gleichen Startbedingungen durchgeführt. Bei den ersten beiden Messungen kommt es aufgrund der starken Kolbenoszillation nicht zu einer Zweistufenzündung. Bei der dritten Messung war die Kolbenoszillation gering und es trat nach etwa 65 ms eine erste Stufe der Zündung ein. Die Hauptzündverzugszeit war deshalb in diesem Versuch signifikant kürzer als bei den beiden Messungen mit starker Druckschwankung um den OT.

Bei der Durchführung der zweiten Messreihe konnte, wie Tabelle 7.3 entnommen werden kann, der Startdruck durch die Verwendung eines Drosselventils exakter eingestellt werden. Zusammen mit einer Verringerung des Kompressionsverhältnisses und der Überarbeitung der Kniehebeldämpfung konnten die Auswirkungen der Kolbenoszillation auf Druck und Temperatur verringert werden. Die überarbeitete Kniehebeldämpfung führte zu einer erhöhten Reproduzierbarkeit und verringerten Kolbenschwingungen, wie dem Vergleich dreier beispielhafter Druckverläufe in Abbildung 7.5b entnommen werden kann. Obwohl die Messungen unter nominell den gleichen Bedingungen durchgeführt wurden, weicht die Zündverzugszeit der ersten Messung von den beiden Folgemessungen ab.

Im Vergleich der Zündverzugszeiten von Messreihe 2 in den Abbildungen 7.4a und 7.4b ist zu erkennen, dass die zweite Messreihe nicht mehr die gesamte Skala der Druckabweichung einnimmt. Mit Änderung der Zuordnung der Zündverzugszeiten verschieben sich bei der zweiten Messreihe die Zündverzugszeiten auf der Temperaturachse trotz längerer Zündverzugszeiten und damit größerem Einfluss von Wärmeverlusten im Mittel nur noch um 23 K.

Durch den in Abschnitt 3.2 beschriebenen Umbau der Antriebseinheit zur RCEM konnten die Kolbenoszillationen auch bei höheren Kompressionsverhältnissen und damit höheren Drücken weiter verringert und die Reproduzierbarkeit merklich gesteigert werden (siehe Abbildung 7.5b). In den Abbildungen 7.4 ist zu erkennen, dass die Zündverzugszeiten der unter nominell den gleichen Bedingungen durchgeführten Wiederholungsmessungen sehr gut übereinstimmen und teilweise sogar

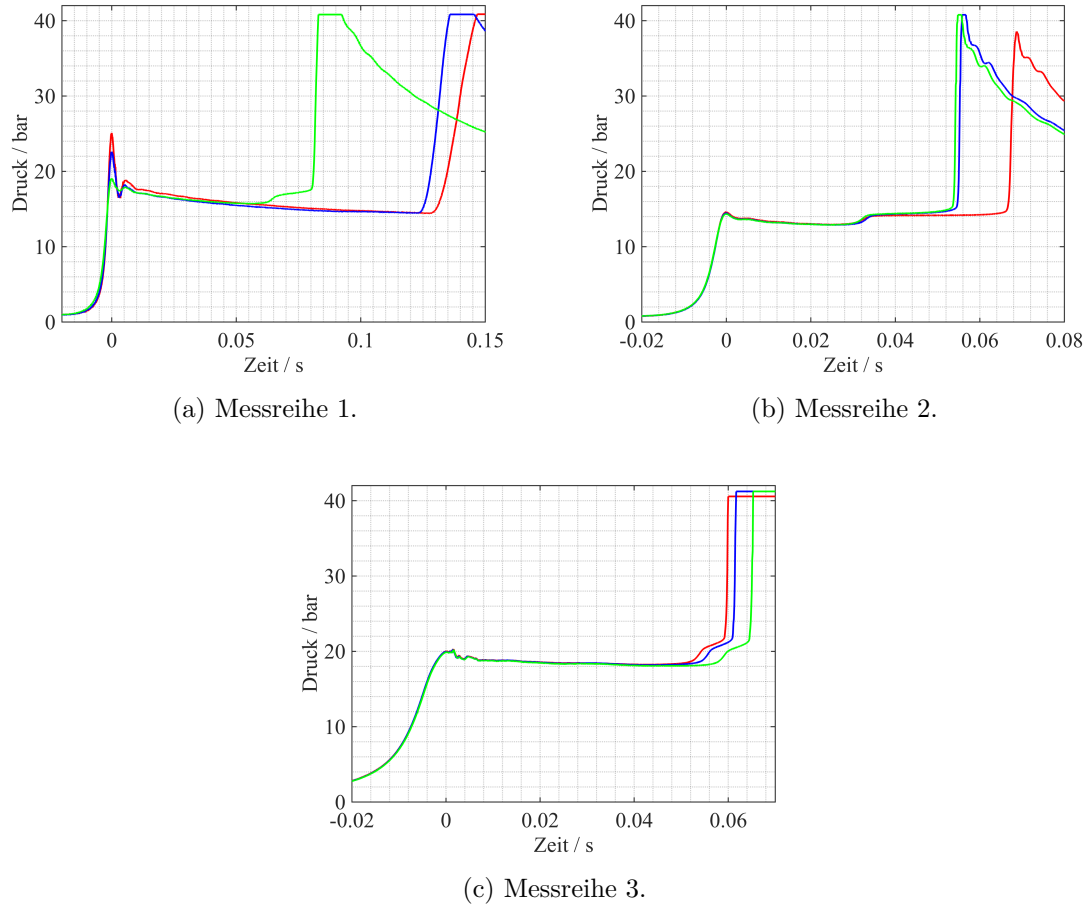


Abbildung 7.5.: Vergleich zwischen jeweils drei unter gleichen Bedingungen gemessenen Druckverläufen. — Messung 1; — Messung 2; — Messung 3.

vollständig überlappen. Die Zuordnung von Druck und Temperatur mit den Werten am oberen Totpunkt ist durch die Überarbeitung der Antriebseinheit sehr zuverlässig. Im Gegensatz zu den zwei anderen Messreihen ist die Druckschwankung bei Bezug auf OT sogar geringer als die durch die Wärmeverluste induzierte zeitliche Druckänderung bei Bezug auf die gemittelten Werte. Die Verschiebung auf der Temperaturachse durch die unterschiedliche Wahl der Zuordnung beträgt bei dieser Messreihe im Mittel lediglich 7 K, wobei hier auch die aufgrund des höheren Drucks kürzeren Zündverzugszeiten mit verringertem Wärmeverlust Einfluss auf die geringe Verschiebung haben.

7.3.3. Schlussfolgerung

Für Iso-Oktan/Luft-Gemische wurden drei Messreihen bei unterschiedlichen Entwicklungsstufen der RCM durchgeführt. Im Vergleich der Messreihen ist zu erkennen, wie wichtig eine gute Reproduzierbarkeit der Versuche ist. Bei der Durchführung der

ersten Messreihe konnte keine direkte Reproduzierbarkeit der Messungen festgestellt werden, da der Kolben um den oberen Totpunkt unterschiedlich stark oszillierte. Diese starken Oszillationen erschweren einerseits die Zuordnung der Messdaten, haben aber andererseits auch einen Einfluss auf den Zündprozess indem diese beispielsweise zum Ausbleiben des Zweistufenzündungsphänomen führen. Durch die Überarbeitungen der Antriebseinheit konnte die Reproduzierbarkeit deutlich gesteigert werden, so dass mit dem RCEM-Aufbau zwischen der Zuordnung der Zündverzugszeit über die gemittelten Werte von Druck und Temperatur und über die Werte am oberen Totpunkt kaum ein Unterschied festzustellen ist.

Die dritte Messreihe wurde auch, wie in Abschnitt 4.6 beschrieben ist, zum Vergleich mit den experimentellen Aufbauten anderer Forschungseinrichtungen verwendet. Mit dem endgültigen Aufbau des Antriebssystems konnte eine gute Übereinstimmung erreicht werden.

7.4. n-Heptan

Zusammen mit dem im vorherigen Abschnitt vorgestellten Iso-Oktan bildet n-Heptan den primären Referenzkraftstoff PRF [201]. N-Heptan besitzt die Oktanzahl 0 [201] und eine Cetanzahl von 56, was annähernd der Cetanzahl von konventionellem Diesel entspricht [53]. Diese Eigenschaft macht n-Heptan, neben Iso-Oktan, zu einem der wichtigsten Kraftstoffe für die Motorenforschung [53, 201]

Die Zündeigenschaften von n-Heptan wurden bereits unter einer Vielzahl von Bedingungen in Stoßrohren untersucht [220–226]. Aufgrund der hohen Reaktivität von n-Heptan und den daraus resultierenden schnellen Zündverzugszeiten sind die in Rapid Compression Machines vermessenen Bedingungen auf einen engen Bereich limitiert [84, 126, 209, 227].

Griffiths et al. [209] untersuchten die Selbstzündcharakteristika verschiedener linearer und verzweigter Alkane in einer RCM bei einem Druck von 9 bar und Temperaturen von 600 K bis 950 K. Unter den untersuchten Alkanen wurden auch Messungen stöchiometrischer n-Heptan/Luft-Gemische durchgeführt [209]. Für Drücke zwischen 2.7 bar und 11.4 bar untersuchten Minetti et al. Zündverzugszeiten eines stöchiometrischen n-Heptan/Luft-Gemischs für Temperaturen zwischen 630 K und 920 K [84]. Beide experimentellen Studien wurden mit RCMs ohne optimiertes Kolbendesign, wie es in Abschnitt 3.1 beschrieben wurde, durchgeführt [84, 209]. Insbesondere in Bereichen, in denen Zweistufenzündung auftritt und im Bereich des negativen Temperaturkoeffizienten erschwert dies die Interpretation und Verwendung der Daten zur Validierung von Reaktionsmechanismen [24].

In einer neuen Studie mit optimiertem Kolbendesign untersuchten Silke et al. [227] Zündverzugszeiten eines stöchiometrischen n-Heptan/Luft-Gemischs für Drücke von 10 atm und 20 atm und Temperaturen zwischen 625 K und 1000 K. Die Ergebnisse wurden mit der Studie von Griffiths et al. verglichen [227]. Trotz der Unterschiede

im Design des Brennraums wurde eine gute Übereinstimmung beider Zündverzugszeitstudien festgestellt [209, 227]. Tanaka et al. [126] haben in ihrer Studie zu einem reduzierten Reaktionsmechanismus für den PRF-Referenzkraftstoff einzelne Messungen zur Bestimmung der Zündverzugszeit von reinen n-Heptan/Luft-Gemischen durchgeführt. Die Messungen wurden für Äquivalenzverhältnisse von $\phi = 0.2 - 0.5$, Drücke von $p \approx 4$ bar und Temperaturen zwischen $T = 750 - 850$ K durchgeführt [126].

Weitere experimentelle Untersuchungen zur Oxidation von n-Heptan wurden in strahl-durchmischten Reaktoren [228–230] und Strömungsreaktoren [231–233] durchgeführt.

Diese Studie zu n-Heptan hat den Zweck, weitere Zündverzugszeiten für niedrige Temperaturen zur Weiterentwicklung und Validierung von Reaktionsmechanismen zur Verfügung zu stellen. Des Weiteren wurde in dieser Arbeit eine Studie zur Wirkung von n-Heptan als Zündbeschleuniger für Methan durchgeführt (siehe Abschnitt 8.1). Die in diesem Abschnitt vorgestellten Messungen sollten dafür auch als Referenz für Simulationen des Reinstoffs dienen.

Aufgrund der hohen Reaktivität von n-Heptan (n-C₇H₁₆) wurden die Zündverzugszeiten nur in einem begrenzten Temperaturintervall von $T_{OT} = 600$ K bis 730 K untersucht. Um diesen Temperaturbereich abzudecken war keine Variation der Inertgaszusammensetzung notwendig. Bei der Bestimmung der Temperatur ergibt sich aufgrund der eingesetzten Messperipherie eine Unsicherheit zwischen $u_{T_1} = 1.315\%$ und 1.316% . Die Messungen wurden für einen Druck zwischen $p_{OT} = 9.5$ bar und 10 bar für Äquivalenzverhältnisse von $\phi = 1$ durchgeführt. Die Zusammensetzung des Gemischs ist in Tabelle 7.4 dargestellt.

Tabelle 7.4.: Untersuchtes n-C₇H₁₆/O₂/N₂-Gemisch.

Gemisch	ϕ	n-C ₇ H ₁₆ Mol%	O ₂ Mol%	N ₂ Mol%
1	1	1.9	20.6	77.5

7.4.1. Ergebnisse

In Abbildung 7.6 sind die gemessenen Zündverzugszeiten für die im vorherigen Abschnitt vorgestellten Gemische dargestellt. Im untersuchten Temperaturbereich nimmt die Zündverzugszeit mit zunehmender Temperatur schnell ab. Für Temperaturen oberhalb von 700 K findet die Zündverzugszeit bereits innerhalb etwa 1 ms statt, diese hohe Reaktivität führt zu starken Einschränkungen des in der RCEM untersuchbaren Temperaturbereiches. Unterhalb von 700 K konnte in den Messungen kein Auftreten von Zweistufenzündungen festgestellt werden.

Die bei vier unterschiedlichen Temperaturen gemessenen Zündverzugszeiten sind in Abbildung 7.6 mit den Simulationsergebnissen des n-Heptan-LLNL-Mechanismus

7. Zündverzugszeiten

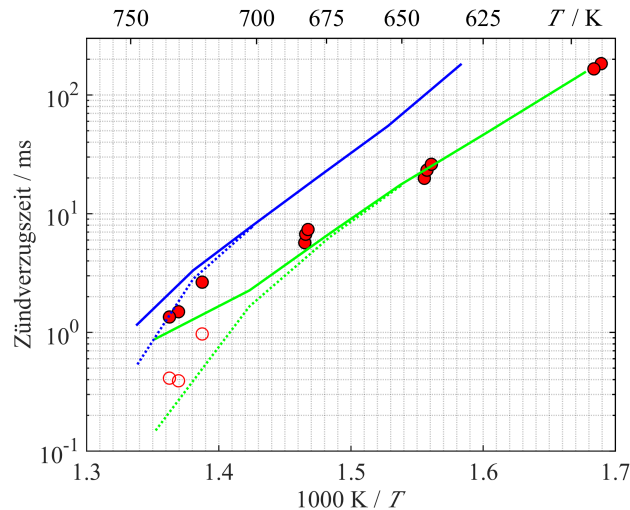


Abbildung 7.6.: Vergleich zwischen gemessenen und simulierten Zündverzugszeiten eines stöchiometrischen n-Heptan/Luft-Gemischs bei einem Druck von $p_{OT} = 10$ bar. Messung: ● Hauptzündung, ○ erste Stufe der Zündung; n-Heptan-LLNL-Mechanismus [178, 179]: — Hauptzündung, - - - erste Stufe der Zündung; n-Heptan-Lu-Mechanismus [177]: — Hauptzündung, - - - erste Stufe der Zündung.

[178, 179] und des n-Heptan-Lu-Mechanismus [177] zum Vergleich dargestellt. Beide Mechanismen sagen den Temperaturbereich, in dem eine Zweistufenzündung stattfindet, zuverlässig voraus. Der LLNL-Mechanismus von Mehl et al. [178, 179] beschreibt sowohl die Hauptzündverzugszeit als auch die erste Stufe der Zündung nahezu exakt. Der Skeleton-Mechanismus von Lu et al. [177] beschreibt bei der niedrigsten untersuchten Temperatur keine Selbstzündung. Mit steigender Temperatur nähert sich der Mechanismus den Messergebnissen an. Bei etwa 640 K ist die vom Mechanismus vorhergesagte Zündverzugszeit um einen Faktor 5 länger als die gemessene. Im Bereich von 730 K beschreibt der Lu-Mechanismus die gemessene Zündverzugszeit sehr gut.

7.4.2. Schlussfolgerung

Die Zündverzugszeiten von n-Heptan konnten aufgrund der hohen Reaktivität nur in einem sehr begrenzten Temperaturbereich gemessen werden. Die Messungen wurden mit den zwei Reaktionsmechanismen von Mehl et al. [178, 179] und Lu et al. [177] verglichen. Der Mechanismus von Mehl et al. gibt die gemessenen Zündverzugszeiten exakt wieder, der Mechanismus von Lu et al. stimmt bei den höchsten gemessenen Temperaturen gut überein und beschreibt für niedrigere Temperaturen etwas zu lange Zündverzugszeiten.

Im Vergleich zu in der Literatur verfügbaren Zündverzugszeitmessungen war der für den experimentellen Aufbau dieser Arbeit zugängliche Temperaturbereich deutlich

geringer. Aufgrund der mit 40 ms relativ langen Kompressionszeit findet die Zündung bei Temperaturen über 750 K zu schnell statt um zuverlässig gemessen werden zu können. Der Vergleich mit Reaktionsmechanismen bei niedrigen Temperaturen zeigt jedoch, dass es durch die Berücksichtigung der Kompression in der Simulation keine Probleme durch die längere Kompressionszeit gibt, so fern die Zündverzugszeit ausreichend lange ist.

7.5. Aceton

Aceton ist ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen und oxygenierten Kohlenwasserstoffen [234–236]. Auch in der Atmosphärenchemie spielt Aceton eine große Rolle, da es der am häufigsten vorkommende oxygenierte Kohlenwasserstoff in der Troposphäre ist [234].

Ein großes technisches Interesse an Aceton besteht aber vor allem aufgrund seiner Fluoreszenzeigenschaften. Aceton besitzt voneinander getrennte Absorptions- (250–320 nm) und Emissionsbande (350–550 nm) und die Fluoreszenzintensität ist bei einer Anregung mit einer Wellenlänge von 308 nm nur geringfügig von der Temperatur abhängig [237]. Diese Eigenschaften machen Aceton als Tracer für die nicht-invasive laserinduzierte Fluoreszenzmessung (LIF) interessant. Durch den Zusatz von Aceton zu einem Kraftstoff können Eigenschaften wie Brennstoffverteilung, Konzentrationen und die Temperatur mittels LIF in Verbrennungssystemen untersucht werden [234, 237, 238]. Der Kraftstoff sollte hierfür nur so weit mit Aceton als Tracer beladen werden, dass die Einflüsse auf die Mischung und die Verbrennung des Kraftstoffs durch den Tracer geringfügig sind [238].

Um jedoch die unvermeidbaren Einflüsse des Tracers auf die Messergebnisse interpretieren zu können oder die Beeinflussung der LIF-Messungen durch natives, als Zwischenprodukt entstandenes Aceton zu verstehen [237], ist die Kenntnis der zur Acetonbildung führenden und Aceton verbrauchenden Reaktionskinetik elementar [234].

Die Oxidation von Aceton in der Gasphase bei sehr niedrigen Temperaturen wurde von Hoare et al. [239, 240] und Barnard et al. [241, 242] untersucht. Beide Gruppen untersuchten die Kinetik von Aceton in einem statischen Reaktor [239–242]. Barnard et al. benannten in ihrer Arbeit die eingängigen Ketteneinleitungsschritte und die weiteren Reaktionen über Acetonyl-, Methylradikale und Ketene [241, 242].

In jüngerer Vergangenheit wurde die Oxidation von Aceton in Stoßrohren untersucht [29, 234, 236, 243–246]. Die Pyrolyse und Oxidation von Aceton wurde von Sato et al. [243] für Temperaturen von 1050 bis 1650 K und Drücke von 1.2 atm bis 3.2 atm gemessen. Mit verschiedenen zeitaufgelösten Laserabsorptionsmessverfahren, IR-Emissionsmessungen sowie mit einem gepulsten Stoßrohr wurden mehrere Spezieskonzentrationen vermessen. Mit den Ergebnissen entwickelten Sato et al. einen Reaktionsmechanismus mit 164 Reaktionen. In ihrer Studie stellten sie auch die Wichtigkeit der Untermechanismen von Methan, Ethen, Ethan, Formaldehyd

7. Zündverzugszeiten

und von Ketenen für die Oxidation von Aceton heraus. Des Weiteren wurden auch Zündverzugszeiten für die Äquivalenzverhältnisse $\phi = 0.5, 1$ und 2 im Temperaturbereich $T = 1300 - 1650$ K für Drücke von $p = 1.67$ bar bis 2.8 bar gemessen [243].

Tsuboi et al. [244] untersuchten die thermische Oxidation und Zersetzung mittels UV-Absorptions- und IR-Emissionsmessungen für Temperaturen im Bereich von 1240 K bis 1620 K. Aufbauend auf den Ergebnissen ihrer Messungen stellten sie ein Oxidationsschema für Aceton auf [244].

In der Studie von Vasudevan et al. [245] wurde die Reaktion von Hydroxyl-Radikalen mit Aceton als Sekundärreaktion der Reaktion zwischen Toluene und Hydroxyl-Radikalen vermessen. Die Untersuchungen wurden in einem Temperaturbereich von 982 K bis 1300 K durchgeführt und lieferten die Arrheniusparameter für die Reaktionsgeschwindigkeit aus einem Zwei-Parameter-Fit [245].

Von Saxena et al. [246] wurde mittels eines Laser-Schlieren-Verfahrens die Dissoziation von Aceton hinter reflektierten Stoßwellen in einem Bereich von 1429 K bis 1936 K und für Drücke von etwa 40 mbar bis 1 bar untersucht [246].

Zündverzugszeiten und laminare Flammgeschwindigkeiten wurden von Pichon et al. [234] gemessen und mit einem auf der Basis eines DME-Mechanismus entwickelten Aceton-Mechanismus verglichen. Die Zündverzugszeiten wurden hinter reflektierten Stoßwellen für Äquivalenzverhältnisse von $\phi = 0.5, 1, 1.5, 2$ und 2.5 und Temperaturen von $T = 1340$ K bis 1930 K bei einem Druck von etwa 1 atm gemessen [234].

Eine weitere Studie von Zündverzugszeiten von Aceton wurde von Akih-Kumgeh et al. [236] durchgeführt. In der Studie wurden verschiedene oxygenierte C3-Kohlenwasserstoffe untersucht. Für Aceton wurden Zündverzugszeiten bei hohen Temperaturen zwischen $T = 1220$ K und 1760 K, für Drücke von $p = 1$ atm bis 14 atm bei Äquivalenzverhältnissen von $\phi = 0.5, 1$ und 2 gemessen [236].

Die verschiedenen Stoßrohrmessungen liefern detaillierte Informationen und übereinstimmende Ergebnisse zur Reaktionskinetik von Aceton bei hohen Temperaturen. Neben den in Stoßrohren durchgeführten Untersuchungen wurden auch zahlreiche Untersuchungen zur Oxidation und Zersetzung von Aceton in Flammen [234, 238, 247] und Strömungsreaktoren [248, 249] durchgeführt. Ein detaillierter Überblick über diese durchgeführten Untersuchungen ist in [250] zu finden.

Der Überblick über die reaktionskinetischen Untersuchungen von Aceton zeigt, dass es aufgrund seiner Bedeutung für die Verbrennung als Zwischenprodukt oder als Tracer für LIF-Messungen intensiv untersucht wurde. Im Temperaturbereich unterhalb von 1000 K, der insbesondere für die Motorenforschung relevant ist, besteht allerdings noch ein Mangel an Untersuchungen der Zündeigenschaften von Aceton [39]. Die nachfolgenden Abschnitte sollen die Bedingungen und die Ergebnisse der in dieser Studie durchgeführten Zündverzugszeitmessungen unter motorrelevanten Bedingungen erläutern.

7.5.1. Untersuchte Bedingungen

Bisherige Untersuchungen von Aceton-Zündverzugszeiten konzentrierten sich größtenteils auf Temperaturen oberhalb von 1200 K [234, 236, 243]. Um für die Entwicklung eines Niedertemperatur-Reaktionsmechanismus von Aceton ((CH₃)₂CO) Validierungsdaten für niedrigere Temperaturen zur Verfügung zu stellen, wurden die in Tabelle 7.5 dargestellten Gemische auf ihre Selbstzündeigenschaften untersucht. Die Untersuchungen wurden für die zeitlich gemittelten Drücke von etwa 14 bar und 18.5 bar für Temperaturen zwischen 840 K und 1010 K durchgeführt. Die Bestimmung der Temperatur unterliegt hier einer Messunsicherheit zwischen $u_{T_1} = 1.314\%$ und 1.315%. In der vorgestellten Studie wurden nur stöchiometrische Gemische mit variierenden Inertgaszusammensetzungen untersucht [39].

Tabelle 7.5.: Untersuchte Aceton/Sauerstoff/Inertgas-Gemische [39].

Gemisch	ϕ	(CH ₃) ₂ CO Mol%	O ₂ Mol%	N ₂ Mol%	Ar Mol%
1	1	5.0	20.0	37.5	37.5
2	1	5.0	20.0	30.0	45.0
3	1	5.0	20.0	11.3	63.7

7.5.2. Ergebnisse

In Abbildung 7.7 sind die in der RCM gemessenen Zündverzugszeiten der im vorherigen Abschnitt vorgestellten Gemische dargestellt. Im Arrheniusverlauf zeigen die gemessenen Zündverzugszeiten einen linearen Verlauf. Der Einfluss der beiden untersuchten Drücke ist über den gesamten vermessenen Temperaturbereich konstant. Für die Messungen mit einem um etwa 4.5 bar höheren Druck zündet das Gemisch etwa doppelt so schnell.

Für alle Messungen ist kein signifikanter Einfluss der Inertgaszusammensetzung auf die Zündverzugszeit zu erkennen [39]. Dieser Effekt wurde bereits von Pichon et al. [234] in ihren eigenen Messreihen und denen von Sato et al. [243] herausgestellt [234]. In den, nach der Methode des kleinsten Fehlerquadrats, erstellten Regressionen zur Beschreibung der Zündverzugszeit wird kein Teilterm zur Beschreibung der Abhängigkeit der Argonkonzentration verwendet [234, 243].

Ein Vergleich der Regressionen zu den in dieser Studie gemessenen Zündverzugszeiten ist in Abbildung 7.8 dargestellt. Die Regressionen besitzen die Form:

$$\tau_{\text{ig}}/\mu\text{s} = A[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]^B[\text{O}_2]^C \exp\left(\frac{D}{T}\right). \quad (7.1)$$

7. Zündverzugszeiten

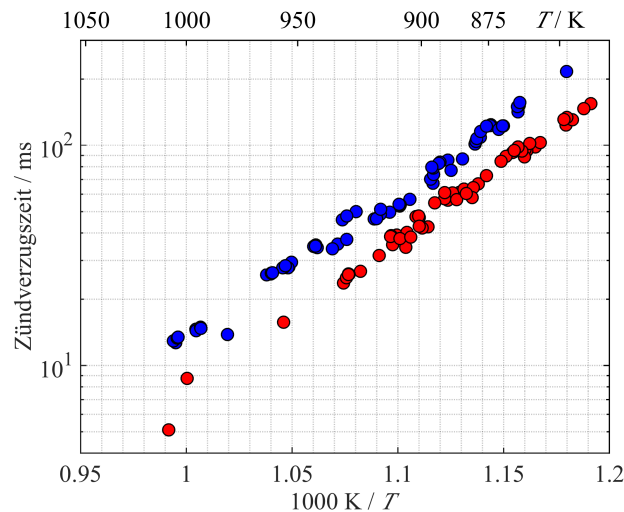


Abbildung 7.7.: Vergleich gemessener Zündverzugszeiten eines stöchiometrischen Aceton/ $\text{O}_2/\text{N}_2/\text{Ar}$ -Gemischs bei zwei unterschiedlichen Drücken: ● $p_{\text{avg}} = 18.2$ bar; ● $p_{\text{avg}} = 13.7$ bar.

Hierin beschreibt τ_{ig} die Zündverzugszeit in μs , $[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]$ und $[\text{O}_2]$ beschreiben die Anfangs-Konzentrationen von Aceton und Sauerstoff in mol/cm^3 und T die Temperatur in K [234]. Beide Regressionen sagen im Vergleich zu den gemessenen Zündverzugszeiten zu lange Zündverzugszeiten voraus, wobei darauf hingewiesen werden muss, dass beide Regression auch nur für Temperaturen oberhalb von 1300 K erstellt wurden [234, 243].

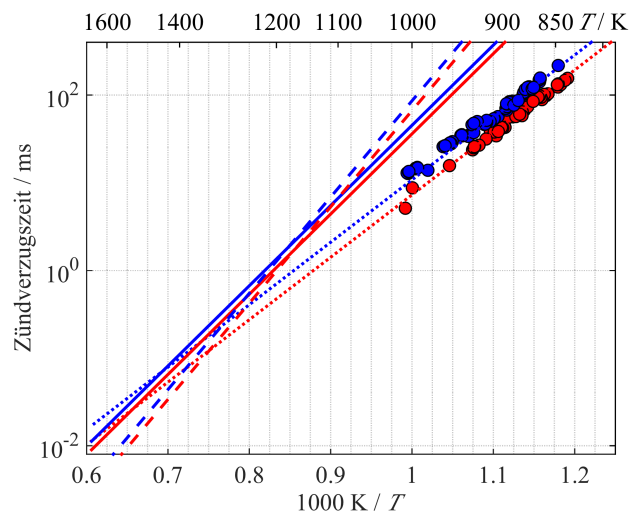


Abbildung 7.8.: Vergleich von Regressionen zur Beschreibung der Zündverzugszeiten. Messungen: ● $p_{\text{avg}} = 18.2$ bar; ● $p_{\text{avg}} = 13.7$ bar; Regressionen für $p_{\text{avg}} = 18.2$ bar:diese Studie; — Pichon et al. [234]; - - -Sato et al. [243]; Regressionen für $p_{\text{avg}} = 13.7$ bar:diese Studie; — Pichon et al. [234]; - - -Sato et al. [243].

In dieser Studie wurde mit den RCM-Daten eine weitere Regression, der gleiche Form erstellt. Diese Regression ist in Abbildung 7.8 mit RCM bezeichnet dargestellt. Da diese Regression auf Basis der gezeigten Zündverzugszeiten erstellt wurde, stimmt diese auch sehr gut mit den gemessenen Zündverzugszeiten überein. Die Steigung der neu erstellten Regression ist flacher als die der beiden aus Stoßrohrdaten erhaltenen Regressionen. Trotzdem stimmen die von allen drei Regressionen vorhergesagten Zündverzugszeiten bei Temperaturen zwischen 1250 und 1600 K gut überein.

Die Variablen A , B , C , D für alle Regressionen sind in Tabelle 7.6 gegeben.

Tabelle 7.6.: Variablen zur Berechnung der Zündverzugszeit-Regressionen von Aceton.

	A	B	C	D
Pichon et al. [234]	$4.5e^{-7}$	0.760	-1.269	21065
Sato et al. [234, 243]	$5.59e^{-9}$	0.713	-1.3	25279
RCM-Studie	$1.43e^{-7}$	0.488	-1.377	16460

7.5.3. Schlussfolgerung

Der Temperaturbereich in dem Zündverzugszeiten zur Validierung von Reaktionsmechanismen zur Verfügung stehen, konnte mit der vorgestellten Studie um den Bereich mittlerer Temperaturen zwischen 840 K und 1010 K erweitert werden. Die Druckabhängigkeit ist für den gesamten untersuchten Temperaturbereich annähernd konstant. Aufgrund der Abweichung der von Zündverzugszeit-Regressionen aus der Literatur beschriebenen Zündverzugszeiten wurden neue Parameter für eine Regression der gleichen Form aus den in dieser Studie gesammelten RCM-Daten erstellt. Diese beschreiben den neu untersuchten mittleren Temperaturbereich und eignen sich auch für die Vorhersage von Zündverzugszeiten für Temperaturen zwischen 1200 K und 1600 K.

Der neu erstellte Datensatz kann auch zur Validierung der Zündeigenschaften eines Reaktionsmechanismus herangezogen werden. Zum Ende dieser Studie war jedoch noch kein Mechanismus zur Beschreibung der Niedertemperaturoxidation verfügbar.

7.6. Dimethylether (DME)

Neben Alkoholen werden Ether in Zukunft eine große Rolle als Additive für konventionelle Kraftstoffe oder als Ersatz für diese spielen. Dimethylether (DME) hat die chemische Formel CH_3OCH_3 und ist das einfachste Molekül der Etherfamilie [47]. Es wird durch Dehydratation aus Methanol gewonnen. Das verwendete Methanol kann

7. Zündverzugszeiten

aus Erdgas, Kohle und Biomasse hergestellt werden, weshalb auch DME nicht auf einen Ausgangsrohstoff limitiert ist [251].

Die physikalischen Eigenschaften von DME sind ähnlich zu denen von LPG (aus dem Englischen: liquified petroleum gas), was eine beliebig zusammengesetzte Mischung aus den Stoffen Propan und Butan ist. Somit kann für DME die gleiche Infrastruktur wie für LPG und Erdgas verwendet werden. DME ist nicht giftig, erbgutschädigend oder krebserregend und hat einen sehr geringen Einfluss auf den Treibhauseffekt [11]. Diese Eigenschaften machen DME zu einer sehr vielversprechenden Kraftstoffalternative für die Zukunft [11, 251, 252].

Eine Vielzahl von experimentellen Studien bezüglich der chemischen Kinetik von DME wurden in den letzten 20 Jahren durchgeführt und sind in der Literatur zu finden. In einem strahl-durchmischten Reaktor haben Dagout et al. [253] Messungen in einem weiten Temperatur- ($T = 800 \text{ K}$ bis 1300 K) und Druckbereich ($p = 1 \text{ atm}$ bis 10 atm) für magere bis fette Gemische durchgeführt. Die Konzentrationsprofile von Reaktanden, intermediären Spezies und von Produkten wurden gemessen. Dagout et al. konnten feststellen, dass keine größeren Moleküle als DME selbst bei der Oxidation entstehen. Ein für die Oxidation von DME erstellter Reaktionsmechanismus wurde mit den Messdaten verglichen und zeigte eine gute Übereinstimmung [253]. Zur gleichen Zeit wurden in einem weiten Temperaturbereich ($T = 650 - 1300 \text{ K}$) Zündverzugszeiten stöchiometrischer DME-Luft-Gemische in einem Stoßrohr von Pfahl et al. gemessen [128]. Beide experimentellen Datensätze, die Stoßrohrmessungen und die Messungen im strahl-durchmischten Reaktor, wurden dazu verwendet, den entwickelten Reaktionsmechanismus zu optimieren [254, 255].

Fischer et al. haben kurze Zeit darauf erste Messungen von Spezieskonzentrationen bei der Pyrolyse und Oxidation von DME in einem Strömungsreaktor durchgeführt [62, 174]. Des Weiteren wurden Speziesprofile in atmosphärischen DME-Luft-Gemischen von Kaiser et al. gemessen [175]. Zusammen mit diesen Messreihen wurde ein neuer DME-Mechanismus entwickelt und veröffentlicht [62, 174, 175], der bis heute einer der wichtigsten DME-Mechanismen ist [47]. Dieser zu einem großen Teil in dem Lawrence Livermore National Laboratory entwickelte Mechanismus wird in dieser Arbeit als LLNL-DME-Mechanismus bezeichnet.

Ein weiterer in dieser Arbeit verwendeter DME-Mechanismus wurde von Zhao et al. entwickelt [51], dieser wird im Weiteren als Zhao-DME-Mechanismus bezeichnet. Der Mechanismus wurde mit Messdaten eines variablen Druck-Strömungsreaktors validiert [51]. Von Mittal et al. [54] wurden Zündverzugszeiten in einer Rapid Compression Machine gemessen und mit diesem Reaktionsmechanismus verglichen. Die RCM-Messungen wurden mit unterschiedlichen Verdünnungen bei Drücken von $p = 10 - 20 \text{ bar}$ und Äquivalenzverhältnissen zwischen $\phi = 0.43 - 1.5$ im Bereich des negativen Temperaturkoeffizienten gemessen [54].

Beide Mechanismen wurden mit weiteren Stoßrohrmessungen von Cook et al. für Temperaturen über 1175 K bei Drücken von 1.6 bar bis 6.6 bar und Äquivalenzverhältnissen zwischen $\phi = 0.5$ und $\phi = 3$ verglichen [68]. Die Zündverzugszeiten wurden von beiden Mechanismen gut wiedergegeben. Ein Vergleich zwischen dem ge-

Tabelle 7.7.: Verwendete DME Mechanismen

Mechanismus	Spezies	Reaktionen	Quelle
LLNL	79	660	[62, 174, 175]
Zhao	55	290	[51]
Burke	113	710	[30]
Polymech	89	590	[120]

messenen und dem simulierten OH-Verlauf zeigte für beide Mechanismen Abweichungen. Messungen der Reaktionskoeffizienten für die DME-Zerfallsreaktion zu OH und CH₃O wurden durchgeführt. Die neu ermittelten Koeffizienten führen zur verbesserten Beschreibung des OH-Verlaufs beider Mechanismen bei gleich bleibender Übereinstimmung zu experimentellen Zündverzugszeiten zwischen $T = 680 - 1750$ K [68].

Die große Vielfalt an experimentellen Daten und die bereits vorhandenen Reaktionsmechanismen machen DME für Messungen in der überarbeiteten Version des Versuchsaufbaus, der RCEM, interessant [28, 42]. Einerseits können vorhandene Daten zum Vergleich der Messdaten des neuen Versuchsaufbaus verwendet werden, aber es besteht auch die Notwendigkeit, die Zündeigenschaften und die Reaktionskinetik von DME für niedrige Temperaturen weiter zu untersuchen. Die Daten von Mittal et al. [54] waren zu Beginn der Studie die einzigen Niedertemperatur-RCM-Messungen von DME. Parallel zu der im Folgenden dargestellten Studie zur Selbstzündung von DME [28] und von DME/CH₄-Gemischen [42] arbeiteten auch Burke et al. [30] an Zündverzugszeitmessungen von DME und Methan/DME/Luft-Gemischen in einer RCM und einem Stoßrohr [30] (siehe auch Abschnitt 8.3). Für die Kraftstoffmischung von DME und Methan wurden sowohl von Burke et al. [30] als auch von Porras et al. [120] Mechanismen entwickelt, die beide im nächsten Abschnitt auch mit Mischungen aus reinem DME verglichen werden. In Tabelle 7.7 sind die verwendeten Mechanismen, die Anzahl beschriebener Spezies und Reaktionen angegeben.

7.6.1. Untersuchte Bedingungen

Die Zusammensetzungen der untersuchten DME/Luft-Gemische sind in Tabelle 7.8 aufgeführt. Da die Messungen reiner DME/Luft-Gemische die ersten Messungen mit der neuen Antriebseinheit der RCEM waren, wurden Testgasgemische gewählt, die bereits in der Literatur vermessen wurden. Messungen der Gemische Nr. 1 und 3 sollen zum Vergleich mit von Mittal et al. [54] in einer RCM gemessenen Daten dienen. Gemisch Nr. 2 entspricht der Zusammensetzung mit der Pfahl et al. [128] und Burke et al. [30] Zündverzugszeiten in Stoßrohren und einer RCM gemessen haben. Für die Gemischzubereitung wurde Dimethylether N30 von Air Liquide verwendet [256]. In der Flüssigphase liegt das DME mit einer Reinheit von 99,9 Gew.-% vor. Um keine Verfälschung der Mischung durch den von der Flaschenbefüllung in

7. Zündverzugszeiten

der Gasphase vorhandenen Stickstoff zu erhalten, wurde das DME über mehrere sogenannte „Pump-Freeze-Thaw“-Zyklen [96] entgast und gereinigt.

Tabelle 7.8.: Untersuchte DME/Luft-Gemische [28].

Gemisch	ϕ	DME Mol%	O ₂ Mol%	N ₂ Mol%
1	0.47	2.9	20.0	77.1
2	1	6.5	19.6	73.9
3	1.47	2.9	5.7	91.4
4	2	12.3	18.4	69.3

Alle Messungen dieser Studie wurden bei einem Druck von $p_{OT} = 10$ bar und in einem Temperaturbereich von $T_{OT} = 625 - 775$ K durchgeführt. Die Bestimmung der Temperatur erfolgt aufgrund der eingesetzten Messperipherie mit einer Genauigkeit zwischen $u_{T_1} = 1.312\%$ und 1.316% .

7.6.2. Ergebnisse

In Abbildung 7.9 ist der Vergleich zwischen den in der RCEM gemessenen Zündverzugszeiten zu Literaturdaten dargestellt. Für die Gemische 1 und 3 werden die Zündverzugsdaten mit den Daten von Mittal et al. [54] in Abbildung 7.9a verglichen. Für die magere Mischung mit $\phi = 0.47$ stimmen die erste Stufe der Zündung und die Hauptzündung sehr gut überein. Für das kraftstoffreiche Gemisch wurde in der RCEM die erste Stufe der Zündung über den gesamten Temperaturbereich im Vergleich zu der von Mittal et al. angegebenen Zündverzugszeit etwas später festgestellt. Im Gegensatz dazu findet aber die Hauptzündung in der RCEM früher statt. Für Temperaturen von ungefähr 720 K ermittelten Mittal et al. eine mehr als dreimal so lange Zündverzugszeit. In Gemisch 1 und 2 wurde der Molanteil von DME konstant gehalten, um die Variation der thermodynamischen Eigenschaften wie Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit möglichst gering zu halten. Bei dem fetten Gemisch führt dieser konstante Kraftstoff-Molanteil jedoch zu einer viermal höheren Verdünnung mit Stickstoff im Vergleich zum Stickstoff-Sauerstoff-Verhältnis der Luft. Aus diesem Grund ist bei diesen Messungen die Zündverzugszeit des fetteren Gemischs langsamer als die des mageren Gemischs. Des Weiteren führt die starke Verdünnung zu einer höheren Sensitivität für Druckunterschiede und Inhomogenitäten.

In Abbildung 7.9b sind RCEM-Messungen mit Literaturdaten von Pfahl et al. [128] und Burke et al. [30] verglichen. Die RCEM-Daten ergänzen die Stoßrohrdaten von Pfahl et al. hin zu niedrigeren Temperaturen. Zwischen 660 K und 680 K überlappen die Messdaten und stimmen unter Berücksichtigung der experimentellen Unterschiede sehr gut überein. In den RCEM-Messungen konnte keine Zweistufenzündung detektiert werden. In dem mit den Stoßrohrdaten von Pfahl et al. überlappenden Temperaturbereich konnte auch im Stoßrohr keine Zweistufenzündung festgestellt

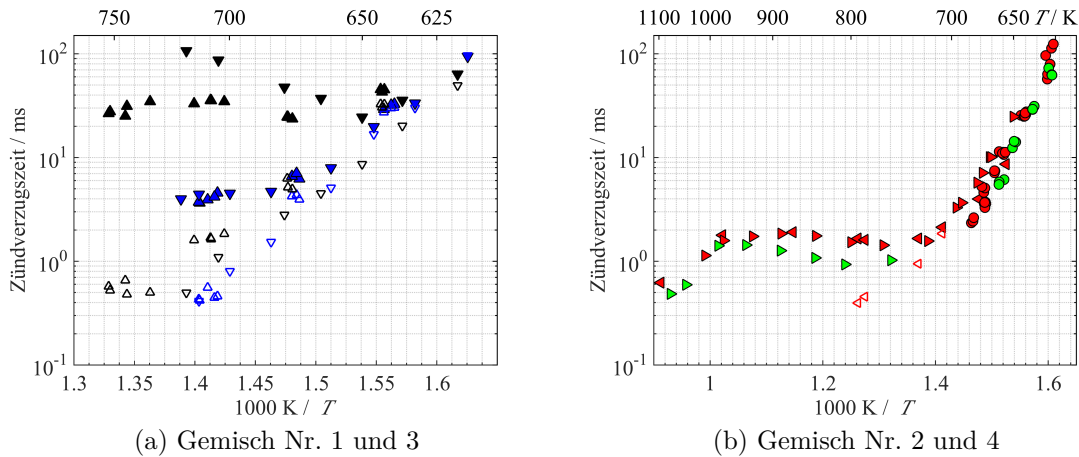


Abbildung 7.9.: Vergleich von gemessenen und in der Literatur vorhandenen Zündverzugszeiten für DME/Luft-Gemische mit unterschiedlichen Äquivalenzverhältnissen bei Drücken zwischen $p = 10$ bar und 13 bar. $\phi = 0.47$ Hauptzündung: \blacktriangle diese Studie, \blacktriangledown Mittal et al. [54]; erste Stufe der Zündung: \triangleleft diese Studie, \triangleright Mittal et al. [54]; $\phi = 1.4$ Hauptzündung: \blacktriangle diese Studie, \blacktriangledown Mittal et al. [54], erste Stufe der Zündung: \triangleleft diese Studie, \triangleright Mittal et al. [54]; $\phi = 1$ Hauptzündung: \bullet diese Studie, \blacktriangleright Burke et al [30], \blacktriangleleft Pfahl et al. [128]; erste Stufe der Zündung: \triangleleft Pfahl et al. [128]; $\phi = 2$ Hauptzündung: \bullet diese Studie, \blacktriangleright Burke et al. [30].

werden. Für höhere Temperaturen zwischen 700 K und 800 K wird jedoch von einer Zweistufenzündung berichtet [128]. Die Zündverzugszeiten von Burke et al. setzen sich aus Stoßrohr- und RCM-Messungen zusammen. In dem mit der RCEM-Messungen überlappenden Temperaturbereich wurden die Zündverzugszeiten in der RCM gemessen und für höhere Temperaturen wurde ein Stoßrohr verwendet [30]. Trotz des geringfügig höheren Drucks sind die Zündverzugszeiten etwas länger als die in der RCEM gemessenen. Dieser Unterschied kann auf die hohe Reaktivität von DME zusammen mit der schnelleren Kompression der von Burke et al. verwendeten RCM [30] zurückgeführt werden.

In Abbildung 7.10 sind die Zündverzugszeiten der RCEM bei Äquivalenzverhältnissen von $\phi = 1$ und 2 dargestellt. Bei dem Vergleich der beiden Äquivalenzverhältnisse ist ein beschleunigter Zündverzug für das fette Gemisch festzustellen. Der Einfluss des Äquivalenzverhältnisses ist in diesem Temperaturbereich jedoch sehr gering.

Für die Gemische 2 und 4 wurden Simulationen mit den in Tabelle 7.7 aufgeführten Mechanismen durchgeführt. Der Vergleich der Simulationsergebnisse mit den RCEM-Messungen ist in Abbildung 7.10 dargestellt. Im Gegensatz zu der in den Messungen festgestellten Abhängigkeit vom Äquivalenzverhältnis sagen alle vier Mechanismen eine geringfügig schnellere Zündverzugszeit für die stöchiometrische Mischung voraus. Die Änderung der Zündverzugszeit mit der Temperatur wird von allen vier Mechanismen gleich gut beschrieben. Die Vorhersagen des Burke- und des

7. Zündverzugszeiten

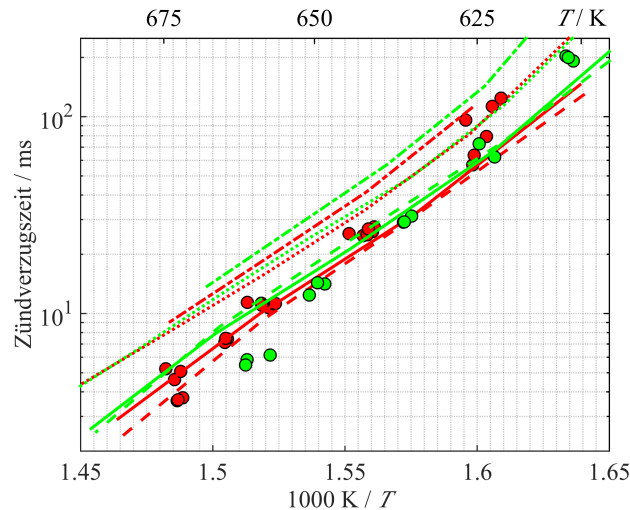


Abbildung 7.10.: Vergleich zwischen Messung und Simulation von DME/Luft-Gemischen. Messungen: ● $\phi = 1$, ● $\phi = 2$; Simulationen: - - - Burke et al [30], — Zhao et al [51], Polymech - Porras et al. [120], - - - - LLNL - Fischer et al. [62, 174, 175].

Zhao-Mechanismen stimmen mit den gemessenen Zündverzugszeiten gut überein. Der LLNL-Mechanismus sagt Zündverzugszeiten voraus, die etwa um einen Faktor 2 langsamer sind als die gemessenen. Die Vorhersage des Polymech liegt zwischen der des Burke-, Zhao- und des LLNL-Mechanismus.

7.6.3. Schlussfolgerung

Mit den Messungen von DME/Luft-Gemischen wurde ein zukunftssträchtiger Kraftstoff untersucht. Vergleiche gemessener Zündverzugszeiten mit vorhandenen Literaturwerten zeigten größtenteils eine sehr gute Übereinstimmung. Für sehr extreme Bedingungen, wie für ein sehr verdünntes Gemisch mit langen Zündverzugszeiten, wurden apparaturbedingte Abweichungen im Vergleich zu experimentellen Literaturdaten festgestellt. Der Vergleich mit vorhandenen Reaktionsmechanismen, unter Berücksichtigung des apparativen Wärmeverlusts und der Kompressionsphase mittels des adiabaten Kern-Modells [86], zeigte eine sehr gute Übereinstimmung.

Die Messung der Zündverzugszeiten von DME sollten auch als Grundlage für weitere Untersuchungen von Methan/DME-Kraftstoffgemischen dienen, die in Abschnitt 8.3 näher erläutert werden.

7.7. Diethylether (DEE)

Diethylether (DEE) wird in Zukunft an Bedeutung für die technisch angewandte Verbrennung gewinnen. Die mögliche Produktion aus Ethanol, durch eine bimole-

kulare Dehydration [13, 257], sowie die guten Zündeigenschaften machen DEE als Reinstoff oder als Additiv in Kraftstoffen interessant. Eine hohe Anzahl an Forschergruppen beschäftigt sich mit der Verwendung von DEE als Zündbeschleuniger in Dieselmotoren beziehungsweise für Dieseleratzkraftstoffe, wie LPG, CNG, Biodiesel und Pflanzenöl [258–260]. Des Weiteren beschäftigen sich Forschergruppen mit der Verwendung von DEE als Kraftstoff für HCCI-Motoren (Homogeneous Charge Compression Ignition) [13].

Außerhalb der Verbrennung von DEE in Kraftmaschinen besteht ein Interesse an DEE von Seiten der Sicherheitstechnik. Hierbei kann es als Testsubstanz für Selbstzündungen an heißen Oberflächen Verwendung finden [261].

Neben der angewandten Forschung zur Verbrennung und Zündung von DEE wurden seit der späten Mitte des 20. Jahrhunderts auch Grundlagenstudien zum besseren Verständnis der Reaktionskinetik von DEE publiziert.

Die Brenngeschwindigkeit von DEE wurde anhand einer flachen Flamme mit der sogenannten „heat flux“-Methode [262], der Kegelform der Flamme am Bunsenbrenner [263] und anhand einer sich sphärisch ausbreitenden Flamme [264] ermittelt.

Der Einfluss von Additiven auf die spontane Zündung von Kohlenwasserstoffen wurde im Jahr 1990 von Inomata et al. [265] untersucht. Hierfür wurden in einem begrenzten Temperaturbereich die Zündverzugszeiten von reinem DEE und von DEE-Toluol-Mischungen verglichen. Die Messungen wurden in einer RCM durchgeführt. Zwei Jahre später untersuchte die gleiche Gruppe um Inomata und Griffiths die Niedertemperaturoxidation von DEE-Luft-Gemischen anhand oszillierender kalter Flammen. Die experimentellen Ergebnisse der Studie wurden mit den Simulationsergebnissen eines für DEE erstellten Reaktionsmechanismus verglichen [266].

Eine weitere Studie zur Selbstzündung von DEE wurde von Yasunga et al. [267] im Jahre 2010 veröffentlicht. Die Pyrolyse und Oxidation von DEE wurde hinter reflektierten Stoßwellen für Temperaturen über 900 K in einem Stoßrohr untersucht. Mit Hilfe der experimentellen Ergebnisse wurde ein Reaktionsmechanismus erstellt und gegen Zündverzugszeiten oberhalb von 1250 K validiert [267, 268].

Sakai et al. [269] untersuchten die Potentialhyperfläche und Reaktionskoeffizienten bei hohem Druck von 1- und 2-Ethoxyethylperoxy-Radikalen. Diese Radikale spielen eine große Rolle bei der Niedertemperaturoxidation von DEE [269]. Aufbauend auf dieser Untersuchung zusammen mit weiteren quantenchemischen Berechnungen entwickelten Sakai et al. [176] einen detaillierten chemischen Subreaktionsmechanismus zur Beschreibung der Niedertemperaturchemie von DEE. Zusammen mit dem von Burke et al. [30] entwickelten C₀-C₄-Reaktionsmechanismus soll der DEE-Submechanismus zur Beschreibung der gesamten Niedertemperaturchemie dienen [176].

Die in dieser Arbeit vorgestellte Studie von DEE-Zündverzugszeiten sollte die Lücke zwischen den vorhandenen Studien im niederen bis mittleren Temperaturbereich schließen. Dieser Bereich ist gerade für die motorische Verbrennung von großem Interesse [40, 128]. Die Zündverzugszeiten wurden zur Validierung des

7. Zündverzugszeiten

Niedertemperatur-Reaktionsmechanismus für DEE verwendet [176]. Die Ergebnisse und der Vergleich mit den Reaktionsmechanismen werden im Folgenden dargestellt.

7.7.1. Untersuchte Bedingungen

Zur Abdeckung eines weiten Temperaturbereichs wurde die Zusammensetzung des Inertgases variiert. Um sehr hohe Temperaturen um etwa 1000 K zu erreichen und Zündverzugszeiten in mit einer RCM zugänglichen Zeitskalen zu erhalten, wurde eine stärker verdünnte Mischung untersucht. Mit der gleichen verdünnten Gemisch-Zusammensetzung wurden auch Versuche in einem Stoßrohr durchgeführt, die mit den RCM-Daten verglichen wurden [40]. Zusätzlich zur Zusammensetzung des Inertgases wurden auch der gemessene Druckbereich und das Äquivalenzverhältnis variiert. Alle untersuchten Gaszusammensetzungen sind in Tabelle 7.9 dargestellt.

Tabelle 7.9.: Untersuchte DEE/Inert/Sauerstoff Gemische [40, 176].

Mischung	ϕ	DEE Mol%	O ₂ Mol%	N ₂ Mol%	Ar Mol%	CO ₂ Mol%
1	1	3.38	20.29	76.32	-	-
2	1	3.38	20.29	38.16	-	38.16
3	1	3.38	20.29	15.27	61.06	-
4	1	0.70	4.02	-	95.23	-
5	2	6.54	19.63	73.82	-	-
6	0.5	1.72	20.64	77.64	-	-

Die Messungen decken einen Druckbereich von 2.5 bar bis 12 bar und einen Temperaturbereich von etwa 500 K bis 1050 K ab [40, 176]. Die Unsicherheit bei der Bestimmung der Temperatur liegt hierbei zwischen $u_{T_1} = 1.31\%$ und 1.358% .

7.7.2. Ergebnisse

In Abbildung 7.11 sind Zündverzugszeiten stöchiometrischer DEE/Inert/Sauerstoff-Gemische in einem Druckbereich von 2.5 bar bis 5.5 bar sowie für 10 bar und 12 bar dargestellt. Die Messdaten bei 10 bar wurden von Inomata et al. [265] gemessen.

Für Temperaturen unterhalb von 600 K ist bei den Zündverzugszeiten keine starke Abhängigkeit vom Druck zu erkennen. Es kann eine Zweistufenzündung beobachtet werden, die ebenfalls nur eine geringe Drucksensitivität aufweist und sich mit abnehmender Temperatur im Arrheniusdiagramm linear der Hauptzündung annähert. Unterhalb von 600 K sind die von Inomata gemessenen Zündverzugszeiten schneller und steigen mit abfallender Temperatur etwas langsamer an [265]. Entgegen den Beobachtungen der Messungen dieser Studie mit einem hohen Druck wurde in den von Inomata et al. veröffentlichten Daten von keiner Zweistufenzündung berichtet.

Im Bereich von 600 K bis 650 K ist die Zeit bis zur ersten Stufe der Zündung sehr kurz im Verhältnis zur Kompressionszeit. Für Temperaturen zwischen 650 K und 700 K konnten keine Zündverzugszeiten gemessen werden, da in diesem Bereich die erste Stufe der Zündung bereits während der Kompression stattfindet. Bei Temperatur oberhalb von 700 K konnte im Druckverlauf während der Kompression keine erste Stufe der Zündung mehr festgestellt werden.

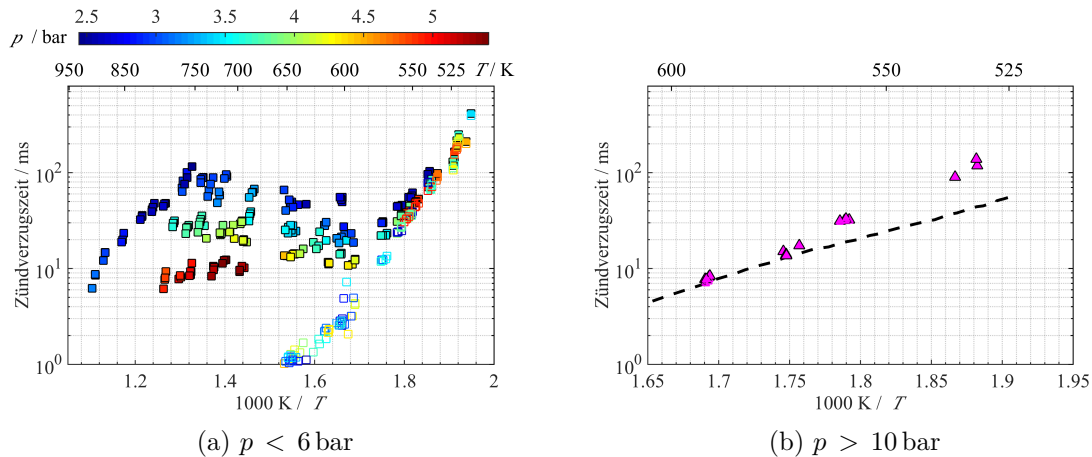


Abbildung 7.11.: Zündverzugszeiten stöchiometrischer Diethylether/Luft-Gemische. Hauptzündungen: ■ Messungen mit farbindexiertem Druck; ▲ Messungen bei 12 bar; – – – Messungen von Inomata et al. bei einem Druck von 10 bar [265]; erste Stufe der Zündung: □ Messungen mit farbindexiertem Druck; △ Messungen bei 12 bar.

Im gesamten Temperaturbereich oberhalb von 600 K weisen die gemessenen Zündverzugszeiten eine sehr große Abhängigkeit vom Druck auf. Die große Druckabhängigkeit ist an den sich auftrennenden Zündverzugszeiten für 3 bar, 4 bar und 5 bar zu erkennen. Die gemessenen Daten besitzen hier eine große Streuung. Geringe Unterschiede der Kolbenstellung am oberen Totpunkt (OT) von Messung zu Messung bedingen auch geringe Druckunterschiede am OT. Daher sind Parameterbereiche mit einer hohen Drucksensitivität in diesen Messreihen an der Zunahme der Streuung zu erkennen.

Um Messungen bei Temperaturen oberhalb von circa 750 K durchzuführen, wurde bei den in Werler et al. [40] vorgestellten Messungen der Brennraum auf über 410 K aufgeheizt. Nach dem Umbau der Versuchsanlage und Integration der Gasanalyseysteme konnte untersucht werden, ob es bei Messungen mit diesen hohen Starttemperaturen zu Vorreaktionen im Brennraum kommt. Durch Messungen nach unterschiedlicher Lagerzeit des Versuchsgases in der heißen Reaktionskammer, konnte gezeigt werden, dass ein sehr geringer Teil DEE und O_2 innerhalb der für die Versuchsvorbereitung interessierenden Zeitskalen reagiert. Es konnten bei der Probenanalyse Anteile von Essigsäure, Acetaldehyd und CO_2 festgestellt werden [270]. Der Einfluss dieser Vorreaktionen auf die Zündverzugszeiten wurde mit Messungen bei einem Druck von 3 bar in der umgebauten RCEM untersucht. Um Temperaturen

7. Zündverzugszeiten

höher als 750 K zu erreichen, wurde anstatt der Brennraumtemperatur das Kompressionsverhältnis erhöht und 80 Mol% des Inertgases Stickstoff durch Argon ersetzt. Die neu durchgeführten Messungen zeigten eine mit ansteigender Temperatur flachere Abnahme der Zündverzugszeit und damit für höhere Temperaturen längere Zündverzugszeiten als die Messungen bei einer auf über 410 K aufgeheizten Brennkammer. Daher werden in diesem Abschnitt nur Messungen mit Wandtemperaturen unterhalb von 410 K gezeigt.

In Abbildung 7.12 ist der Einfluss des Äquivalenzverhältnisses auf die Zündverzugszeit von DME/Inert/Sauerstoff-Gemischen gezeigt. Die Zündverzugszeiten konnten nicht im gleichen Druckbereich untersucht werden, da ein kraftstoffreiches Gemisch ($\phi = 2$) bei Drücken höher als 3 bar zu schnell zündet und ein mageres Gemisch bei Drücken unterhalb 4 bar im untersuchten Temperaturbereich nicht mehr zündet. Der Vergleich zwischen der kraftstoffreichen und der stöchiometrischen Mischung ist in Abbildung 7.12 a.) und der zwischen der mageren und stöchiometrischen Mischung in Abbildung 7.12 b.) dargestellt. Für das kraftstoffreiche Gemisch wurde eine schnellere Zündverzugszeit festgestellt. Das magere Gemisch zündet gegenüber der stöchiometrischen Mischung verzögert. Anhand der starken Streuung der Messungen unter mageren Bedingungen kann die starke Druckabhängigkeit der Zündverzugszeiten in diesem Temperaturbereich erkannt werden. Im Gegensatz dazu zeigt das kraftstoffreiche Gemisch eine verminderte Drucksensitivität.

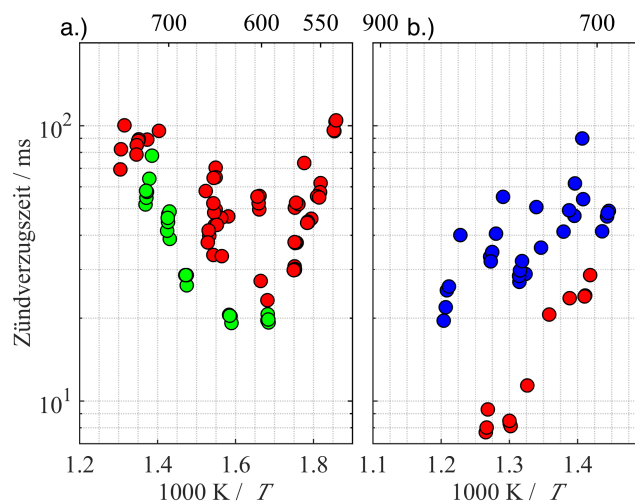


Abbildung 7.12.: Einfluss des Äquivalenzverhältnisses auf gemessene Zündverzugszeiten von DME/Inert/Sauerstoff - Mischungen. ● $\phi = 0.5$; ● $\phi = 1$; ● $\phi = 2$.

Die stöchiometrischen Messdaten sind in Abbildung 7.13 im Vergleich mit Simulationsergebnissen dargestellt. Die Simulationen wurden mit dem in Abschnitt 6.1.1 erläuterten adiabaten Kern-Modell mit dem Mechanismus von Sakai et al. [176] durchgeführt. Mittels Reaktionsfluss- und Sensitivitätsanalysen fanden Sakai et al. [176] heraus, dass die Reaktivität der vom Ether-O-Atom aus gesehenen α -C-H-Bindung unter den im Vergleich vorherrschenden Bedingungen eine sehr große Rolle

spielt [176]. Durch die Anpassung der Reaktivität konnte für die dargestellten Bedingungen eine gute Übereinstimmung zwischen den simulierten und gemessenen Zündverzugszeiten erreicht werden.

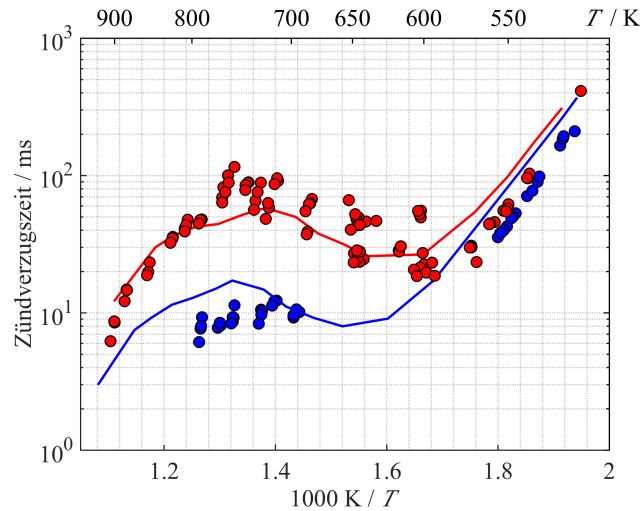


Abbildung 7.13.: Vergleich zwischen simulierten und gemessenen Zündverzugszeiten eines stöchiometrischen DEE/Luft-Gemischs. Messungen: ● $p_{\text{avg}} \approx 3$ bar; ● $p_{\text{avg}} \approx 5$ bar; Simulationen mit Sakai-Mechanismus [176]: — $p_{\text{avg}} \approx 3$ bar; — $p_{\text{avg}} \approx 5$ bar.

Um die sich ergänzenden Eigenschaften von RCMs und Stoßrohren (ST) zu zeigen, wurden Messungen mit einem ähnlichen Gemisch in der RCM und dem Stoßrohr durchgeführt [40]. Die Messdaten beider experimenteller Aufbauten sind in Abbildung 7.14 dargestellt. Die gemessenen Zündverzugszeiten sind mit dem Reaktionsmechanismus von Yasunaga [267, 268], dem modifizierten Yasunaga-Mechanismus [40] und dem Mechanismus von Sakai [176] verglichen. Die Messdaten überlappen von 930 K bis 1050 K. Umso kürzer die Zündverzugszeit ist, desto besser stimmen die Zündverzugszeiten überein. Dieses Verhalten hängt von den Eigenschaften der Experimente ab. Während in der RCM nach der Kompression Wärme verloren geht, steigt im Stoßrohr der Druck und die Temperatur an [127, 176, 271]. Dies führt in RCMs zu längeren und in Stoßrohren zu kürzeren Zündverzugszeiten [127]. Umso kürzer die Zündverzugszeiten sind, desto geringer ist der Einfluss dieser physikalischen Einflüsse. Ein Vergleich der Zündverzugszeiten über die Reaktionsmechanismen und Simulationsmodelle, die diese physikalischen Effekte berücksichtigen, ist daher aussagekräftiger. Die RCM-Simulationen wurden mit dem adiabaten Kernmodell durchgeführt. Für die Stoßrohrsimulationen wurde ein homogener Reaktor mit vorgegebenem Druckprofil berechnet. Es wurde, wie von Sakai et al. beschrieben [176], ein Druckanstieg von 5% pro Millisekunde für die ersten 2.6 ms angenommen.

Der originale Yasunaga-Mechanismus [267, 268] sagt im gesamten Temperaturbereich für beide Experimente zu lange Zündverzugszeiten voraus. Im Vergleich zu den Stoßrohrdaten ist der Mechanismus bei hohen Temperaturen um einen Faktor 2 langsamer. Bei Temperaturen unter 1000 K nimmt der Unterschied zu. Der Unterschied

7. Zündverzugszeiten

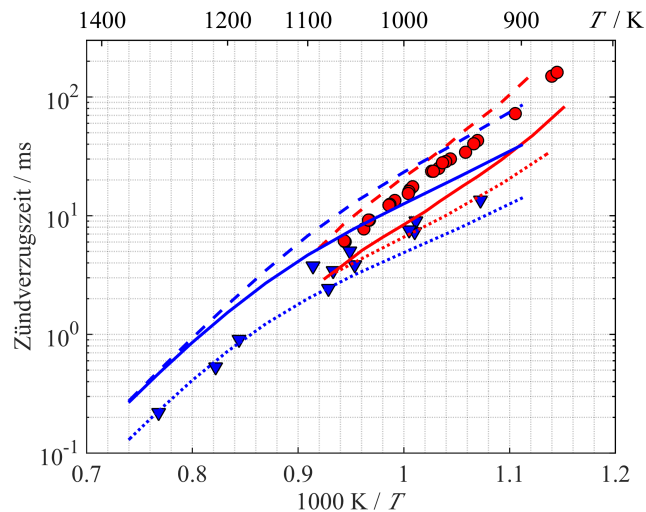


Abbildung 7.14.: Vergleich zwischen simulierten Zündverzugszeiten und in RCM und Stoßrohr gemessenen Zündverzugszeiten. Messungen: ● RCM; ▼ Stoßrohr; Simulationen: - - -Yasunaga-Mechanismus [267, 268]; ———modifizierter Yasunaga-Mechanismus [40]; ·····Sakai-Mechanismus [176].

zu den RCM-Zündverzugszeiten ist kleiner und über den gesamten Temperaturbereich annähernd konstant. Um eine bessere Übereinstimmung mit den gemessenen Zündverzugszeiten zu erhalten, wurde der präexponentielle Faktor der Wasserstoffabstraktion von Diethylether mit HO_2 um einen Faktor 5 erhöht [40]. Im Temperaturbereich der von Yasunaga et al. [267, 268] gemessenen und verglichenen Zündverzugszeiten hat die Änderung keinen Einfluss [40]. In Abbildung 7.14 sind die Ergebnisse dieses modifizierten Mechanismus im Vergleich zu den Stoßrohr- und RCM-Messungen dargestellt. Durch diese Änderung sagt der Mechanismus für Temperaturen unterhalb von 1200 K schnellere Zündverzugszeiten voraus. Im Vergleich mit den Stoßrohrdaten sind die vom modifizierten Mechanismus vorhergesagten Zündverzugszeiten im gesamten untersuchten Temperaturbereich trotzdem etwa um einen Faktor 2 langsamer als die Messungen. Bei der Simulation der RCM-Messungen sagt der modifizierte Mechanismus jedoch etwa doppelt so schnelle Zündverzugszeiten voraus als gemessenen wurden. Die Abweichung des modifizierten Mechanismus ist im Vergleich mit den RCM-Daten größer als die des Originalmechanismus. Dieses entgegengesetzte Verhalten beider Experimente im Vergleich zur Simulation wurde bereits in Abschnitt 4.7 diskutiert.

Als dritter Mechanismus ist der Nieder- und Hochtemperaturmechanismus von Sakai et al. [176] in Abbildung 7.14 mit den gemessenen Zündverzugszeiten im Vergleich gezeigt. Für die untersuchten Temperaturen sagt der Mechanismus die im Stoßrohr gemessenen Zündverzugszeiten besser voraus. Bei Temperaturen um 900 K sind die vorhergesagten Zündverzugszeiten geringfügig langsamer als mit dem modifizierten Yasunaga-Mechanismus. Die simulierten RCM-Zündverzugszeiten sind für 1100 K gleich wie mit dem modifizierten Mechanismus. Mit abnehmender Temperatur wird

die Vorhersagefähigkeit des Mechanismus im Vergleich zu den Messungen in der RCM besser.

7.7.3. Schlussfolgerung

Mit den in der RCM durchgeführten Zündverzugszeitmessungen konnte der in der Literatur zur Verfügung stehende Datensatz an Zündverzugszeiten von DEE/Luft-Gemischen hin zu niedrigen Temperaturen erweitert werden. Aufgrund der hohen Reaktivität wurden die Messungen bei niedrigen Drücken, stark verdünnt oder bei sehr niedrigen Temperaturen durchgeführt. Unterschiede im Vergleich der Zündverzugszeiten mit dem Mechanismus von Sakai et al. [176] und gaschromatographischen Untersuchungen deckten Messfehler der von Werler et al. [40] vorgestellten Messungen mit Starttemperaturen oberhalb von 410 K auf. Diese Messungen wurden für einen Druck von circa 3 bar in der umgebauten RCEM wiederholt. Die neuen Messdaten zeigen eine verminderte Abnahme der Zündverzugszeit bei Erhöhung der Temperatur.

Der gesamte Datensatz wurde zur Validierung von zwei Reaktionsmechanismen für unterschiedliche Temperaturbereiche, den Hoch- und Niedertemperaturbereich, verwendet. Für den Mechanismus von Yasunaga et al. [267, 268] konnte der Gültigkeitsbereich zur Beschreibung von Zündprozessen hin zu niedrigeren Temperaturen bis 900 K erweitert werden. Der Vergleich mit dem Mechanismus von Sakai et al. [176] zeigt eine sehr gute Übereinstimmung für sehr niedrige Temperaturen bis 700 K. Oberhalb von 700 K sagt der Mechanismus zu lange Zündverzugszeiten voraus. Oberhalb von 900 K ist die Vorhersage der Zündverzugszeiten mit dem Sakai-Mechanismus wieder zuverlässig.

7.8. Jet A1

Jet A1 ist heutzutage der am meisten verwendete Kraftstoff in der zivilen Luftfahrt [272]. Der Kraftstoff besteht aus bis zu hundert aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die Hauptbestandteile sind lineare, verzweigte und zyklische Paraffine sowie Aromaten und Alkene [273]. Luftfahrtkraftstoffe sind nicht über ihre chemische Zusammensetzung sondern über ihre physikalischen Eigenschaften definiert. In den USA wird anstelle von Jet A1 Jet A verwendet. Die physikalischen Eigenschaften der Kraftstoffe unterscheiden sich ausschließlich in ihrem Gefrierpunkt (-40°C für Jet A und -47°C für Jet A1) [272]. Da viele Studien in den USA durchgeführt wurden, wurde deshalb Jet A anstelle von Jet A1 untersucht.

Die Zündeigenschaften von Flugzeugkraftstoffen werden schon seit vielen Jahren untersucht, trotzdem besteht noch ein enormer Bedarf an experimentellen Zündverzugszeiten [274]. Mit einer großen Bandbreite an Zündverzugszeiten kann der Einfluss der chemischen Zusammensetzung untersucht werden und eine gute Basis zur Entwicklung von Reaktionsmechanismen geschaffen werden.

7. Zündverzugszeiten

Bisher stehen keine detaillierten Reaktionsmechanismen zur Beschreibung der häufigsten Kraftstoffkomponenten zur Verfügung [273]. Die bisherige Entwicklung von Reaktionsmechanismen konzentrierte sich auf die Entwicklung reduzierter Reaktionsmechanismen unter Verwendung von passenden Surrogat-Gemischen [48, 272–275]. Auch die Surrogate wurden unter anderem anhand von Zündverzugszeiten validiert.

In Tabelle 7.10 sind die Parameterbereiche der in der Literatur verfügbaren Zündverzugszeiten von Jet A und Jet A1 aufgeführt. Der Temperaturbereich oberhalb von 1000 K ist von den Messungen in Stoßrohren für ein breites Band an Bedingungen bereits untersucht. Die Niedertemperaturchemie wurde in drei Stoßrohr- und einer RCM-Studie untersucht. Insbesondere für den Bereich der Niedertemperaturchemie besteht noch ein Bedarf an in RCMs gemessenen Zündverzugszeiten.

Tabelle 7.10.: Literaturdaten zu Zündverzugszeiten von Jet A und Jet A1

Experiment	Temperatur / K	Druck / atm	ϕ	Referenz
ST	1000-1700	8.5	0.5/1/2	[276]
ST	715-1230	17-51	0.5/1	[274]
RCM	650-1100	7/15/30	0.42-2.26	[277]
ST	707-1380	8/11/20/39	0.25/0.5/1/1.5	[278]
ST	1040-1380	10/20	0.5/1/2	[279]
ST	715-1250	15/30	0.3/1	[280]

7.8.1. Versuchsvorbereitung und untersuchte Bedingungen

Nach Wang et al. [278] beinhaltet Jet A-Kraftstoff Kohlenwasserstoffe mit 7-15 C-Atomen. Die mittlere Anzahl an C-Atomen beträgt 10.17 und die mittlere Anzahl an H-Atomen 19.91 [278]. Bei der in dieser Studie untersuchten Jet A1-Probe handelt es sich um ein vom brasilianischen Ölkonzern Petrobras raffiniertes und hergestelltes Gemisch [280]. Messungen bei Petrobras ermittelten eine durchschnittliche Anzahl an C-Atomen von 11.53 und an H-Atomen von 21.7 [281]. Diese Werte wurden zur Berechnung des Äquivalenzverhältnisses herangezogen. Die der Zündverzugszeit zugeordnete Temperatur am oberen Totpunkt wurde auf Grundlage der von Goos et al. [282] veröffentlichten thermochemischen Daten für Jet A berechnet. In der Datenbank wird jedoch von durchschnittlich 12 C-Atomen und 23 H-Atomen ausgegangen [282].

Aufgrund der langen C-Ketten besitzt Jet A1 einen Dampfdruck von weniger als 2 mbar bei Raumtemperatur [274]. Um Fehler im Kraftstoff-Äquivalenzverhältnis zu verhindern und somit unverfälschte Messungen zu erhalten, ist es sehr wichtig, dass der gesamte Kraftstoff gasförmig vorliegt. Vasu et al. ermittelten einen Sättigungsdampfdruck von mindestens 13.7 mbar bei 125 °C [274]. Kumar et al. berichten bei einer Temperatur zwischen 105 °C und 135 °C in der Mischkammer von einem möglichen Gesamt-Dampfdruck des Jet A1 von 40 mbar, ohne dass bei einer Komponente

des Gemisches der Sättigungsdampfdruck erreicht wird [277]. Wang et al. berichten sogar von einem möglichen Gesamt-Dampfdruck des Jet A1 zwischen 0.12 atm und 0.15 atm, ohne dass es bei der schwersten Komponente des Mehrkomponentenkraftstoffs zur Kondensation in der Mischkammer kommt [278].

Um die Messung eines so schwer siedenden Kraftstoffgemischs in der RCEM zu ermöglichen, wurde die in Abschnitt 3.3.3 vorgestellte Mischkammer entwickelt und mit beheizbaren Rohrleitungen und Ventilen an die RCEM angeschlossen. Das Heizsystem wurde auf 150 °C eingestellt, um in der Mischkammer und den Rohrleitungen eine garantierte Temperatur über 135 °C zu gewährleisten. Der Partialdruck der eingefüllten Gemischkomponenten wurde mit zwei in Abschnitt 3.4.1 beschriebenen Drucksensoren, die beide auch auf 150 °C aufgeheizt wurden, überwacht. Die in Tabelle 7.11 beschriebenen Gemische wurde so vorbereitet, dass der Partialdruck von Jet A1 30 mbar nicht überschreitet.

Auch die Reaktionskammer wurde auf mindestens 150 °C aufgeheizt, um ein Auskondensieren von Kraftstoffbestandteilen zu verhindern. Um trotz dieser Einschränkung einen weiten Temperaturbereich mit Zündverzugszeitmessungen abdecken zu können, wurde die Zusammensetzung des Inertgases variiert (siehe Tabelle 7.11).

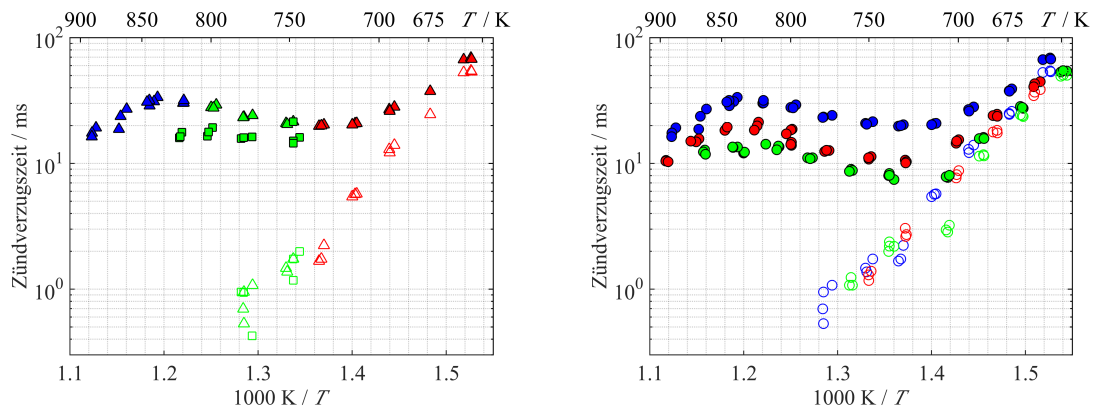
Tabelle 7.11.: Untersuchte Jet A1/Inert/Sauerstoff-Gemische [280].

Gemisch	ϕ	Jet A1 Mol%	O ₂ Mol%	N ₂ Mol%	Ar Mol%	CO ₂ Mol%
1	0.3	0.4	20.9	78.7	-	-
2	0.7	0.9	20.8	-	-	78.3
3	0.7	0.9	20.8	39.2	-	39.1
4	0.7	0.9	20.8	78.3	-	-
5	0.7	0.9	20.8	39.2	39.1	-
6	1	1.2	20.7	-	-	78.1
7	1	1.2	20.7	39.0	-	39.1
8	1	1.2	20.7	78.1	-	-
9	1	1.2	20.7	19.5	58.6	-
10	1.3	1.6	20.7	38.9	-	38.8
11	1.3	1.6	20.7	38.9	38.8	-
12	1.3	1.6	20.7	19.4	58.3	-

Die Zündverzugszeiten von Jet A1 wurden in der umgebauten RCEM gemessen. In Tabelle 7.11 sind die untersuchten Gaszusammensetzungen aufgeführt. Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich von $T_{OT} = 640$ K bis 950 K und für Drücke um $p_{OT} = 7$ bar und 15 bar durchgeführt. Die Bestimmung der Temperatur unterliegt bei diesen Messreihen einer Unsicherheit zwischen $u_{T_1} = 1.308$ % und 1.315 %.

7.8.2. Ergebnisse

In Abbildung 7.15 sind die Zündverzugszeiten von Jet A1/Inert/Sauerstoff-Gemischen bei 7-8 bar dargestellt. Der Einfluss des Inertgases und des Drucks ist am Beispiel der Messungen mit einem Äquivalenzverhältnis von $\phi = 0.7$ in Abbildung 7.15a aufgezeigt. Obwohl die Wahl des Inertgases einen Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit und die Wärmekapazität des Gemischs hat [113], ist für die dargestellten Gemische kein wesentlicher Einfluss auf die gemessenen Zündverzugszeiten erkennbar. Im Gegensatz dazu ist der Einfluss des Drucks deutlich größer. Im Bereich des negativen Temperaturkoeffizienten wurden für das Gemisch 4 die Zündverzugszeiten bei einem Druck am oberen Totpunkt von $p_{OT} = 7$ bar und 8 bar gemessen. Diese geringe Druckerhöhung führt bei den höheren vergleichbaren Temperaturen um $T_{OT} = 800$ K bereits zu einer doppelt so schnellen Zündverzugszeit. Bei etwa 750 K findet die Zündung durch die geringfügige Druckerhöhung immer noch 50% schneller statt. Für die erste Stufe der Zündung ist der Einfluss des Drucks geringer als die Streuung der Messdaten aufgrund der sehr kurzen ersten Zündverzugszeit.

(a) Einfluss von Druck und Inertgas bei $\phi = 0.7$

(b) Einfluss des Äquivalenzverhältnisses

Abbildung 7.15.: Jet A1/Inert/Sauerstoff Zündverzugszeiten. Hauptzündungen bei $p_{OT} = 7$ bar: \blacktriangle Mix 3, \blacktriangle Mix 4, \blacktriangle Mix 5, \bullet $\phi = 0.7$, \bullet $\phi = 1$, \bullet $\phi = 1.3$; Hauptzündungen bei $p_{OT} = 8$ bar: \blacksquare Mix 4; Erste Stufe der Zündung bei $p_{OT} = 7$ bar: \triangle Mix 3, \triangle Mix 4, \triangle Mix 5, \circ $\phi = 0.7$, \circ $\phi = 1$, \circ $\phi = 1.3$.

Der Einfluss des Äquivalenzverhältnisses auf die Zündverzugszeit ist in Abbildung 7.15b dargestellt. Alle drei untersuchten Äquivalenzverhältnisse weisen einen ähnlichen Verlauf der Zündverzugszeit über die Temperatur auf. Mit steigendem Äquivalenzverhältnis wird die Zündverzugszeit schneller. Bei Temperaturen unterhalb von etwa 700 K ändert sich die Zündverzugszeit linear im Arrheniusdiagramm. Zwischen 700 K und 850 K weisen alle drei Äquivalenzverhältnisse ein ähnliches NTC-Verhalten auf. Bis knapp 800 K kann eine Zweistufenzündung beobachtet werden. Das Äquivalenzverhältnis hat auf die Zündverzugszeit der ersten Stufe der Zündung keinen erkennbaren Einfluss. Im Arrheniusdiagramm ändert sich diese linear mit der

Temperatur. Für die Messungen mit $\phi = 1.3$ zeigt die Zündverzugszeit der ersten Stufe der Zündung einen Knick zwischen 700 K und 750 K. Der Grund hierfür liegt in der Zusammensetzung des Inertgases, welche hier zwischen den Messungen von 50% CO₂ und 50% N₂ auf 50% Ar und 50% N₂ stark geändert wurde.

Für einen höheren Druck von 15 bar nach der Kompression wurden die Zündverzugszeiten für Äquivalenzverhältnisse von $\phi = 0.3$, 0.7 und 1 gemessen. Der Vergleich der Messreihen wird in Abbildung 7.16 gezeigt. Zwischen der stöchiometrischen Mischung und der Mischung mit einem Äquivalenzverhältnis von $\phi = 0.7$ besteht nur ein geringer Unterschied in der Zündverzugszeit. Sowohl die erste Stufe der Zündung als auch die Hauptzündung finden bei der stöchiometrischen Mischung etwas schneller statt. Die erste Stufe der Zündung der Mischung mit $\phi = 0.3$ ist noch einmal geringfügig langsamer als für die weniger magere Mischung. Im Gegensatz zu den Auswirkungen auf die erste Stufe der Zündung hat diese starke Änderung des Äquivalenzverhältnisses auch große Auswirkungen auf die Hauptzündung. Diese ist für die Mischung mit $\phi = 0.3$ etwa fünfmal so lang wie für die weniger mageren Mischungen.

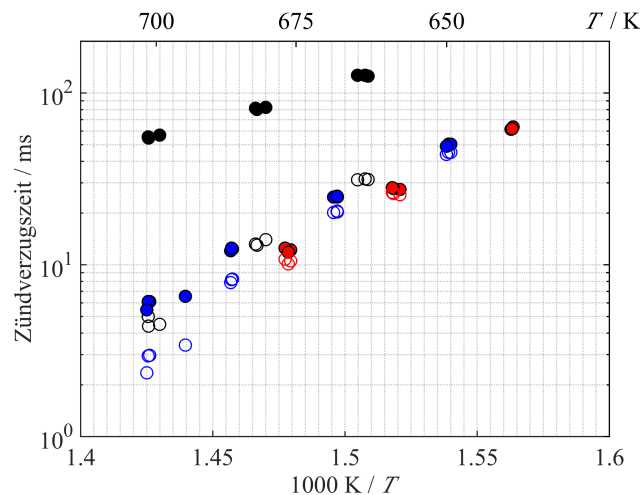


Abbildung 7.16.: Zündverzugszeiten von Jet A1/Inert/Sauerstoff-Gemischen bei einem Kompressionsdruck von 15 bar. Hauptzündung: ● $\phi = 0.3$, ● $\phi = 0.7$, ● $\phi = 1$; erste Stufe der Zündung: ○ $\phi = 0.3$, ○ $\phi = 0.7$, ○ $\phi = 1$.

Für höhere Temperaturen als 720 K können keine Zündverzugszeiten in der RCEM gemessen werden, da bereits während der Kompression eine erste Stufe der Zündung stattfindet. Daher ist es nicht möglich, die Zündverzugszeit zu definieren beziehungsweise ihr einen von der Chemie unbeeinflussten Druck sowie eine Temperatur zuzuordnen.

Abgesehen von der Studie von Kumar et al. [277] wurde Jet A-Kraftstoff bisher nur in Stoßrohren gemessen. Diese Studie soll ergänzende Daten zu den Stoßrohrmessungen sowie vergleichbare Daten zu der von Kumar et al. durchgeführten Studie [277]

7. Zündverzugszeiten

bieten. In Abbildung 7.17 sind Messungen dieser Studie mit Literaturdaten unter ähnlichen Bedingungen verglichen.

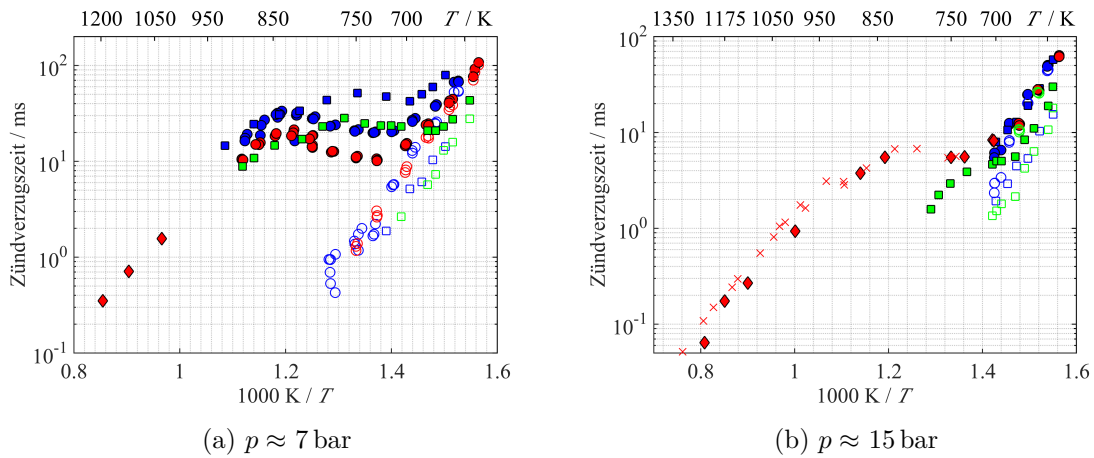


Abbildung 7.17.: Vergleich von Messdaten aus dieser Studie mit Literaturdaten. Hauptzündungen: ● RCEM: diese Studie ($\phi = 0.7$), ■ RCM: Kumar et al. [277] ($\phi = 0.76$), ● RCEM: diese Studie ($\phi = 1$), ◆ ST: de Toni et al. [280] ($\phi = 1$), × ST: Wang et al. [278] ($\phi = 1$), ■ Kumar et al. [277] ($\phi = 1.12$); erste Stufe der Zündung: ○ RCEM: diese Studie ($\phi = 0.7$), □ RCM: Kumar et al. [277] ($\phi = 0.76$), ○ RCEM: diese Studie ($\phi = 1$), □ Kumar et al. [277] ($\phi = 1.12$).

Für einen Druck von ca. 7 bar wurden in beiden RCMs im gleichen Temperaturbereich Messungen durchgeführt. Es ist zu erkennen, dass für das von Kumar et al. [277] untersuchte Jet A die Zündverzugszeit der ersten Stufe der Zündung etwas flacher verläuft und ein weniger ausgeprägtes NTC-Verhalten vorliegt. Die Stoßrohrmessungen von de Toni et al. [280] ergänzen die RCM-Daten bei höheren Temperaturen und zeigen eine gute Übereinstimmung für die Änderung mit der Temperatur, wie es von beiden RCM-Datensätzen angedeutet wird.

In Abbildung 7.17b ist ein Vergleich der vorliegenden Daten mit Daten aus der Literatur bei einem Druck von 15 bar dargestellt. An diesen Messdaten sind die sich ergänzenden Eigenschaften von beiden experimentellen Aufbauten zu sehen. Beide Stoßrohrdatensätze gehen in den Temperaturbereich der RCMs über. Die Zündverzugszeiten von Wang et al. [278] wurden bei 11 atm gemessen, die von de Toni et al. [280] bei 15 bar. Bei den Stoßrohrmessungen in Abbildung 7.17b hat der Druck nur einen geringen Einfluss auf die Zündverzugszeit im Gegensatz zu den Feststellungen bei den RCM-Messungen bei 7 bar. Die in beiden RCMs gemessenen Zündverzugszeiten zeigen für die magere Mischung eine sehr gute Übereinstimmung der ersten Stufe der Zündung und der Hauptzündung. Im Vergleich der in der RCEM durchgeführten stöchiometrischen Messung und dem von Kumar et al. [277] untersuchten leicht fetten Gemisch zeigt sich der beschleunigende Effekt des erhöhten Äquivalenzverhältnisses.

7.8.3. Schlussfolgerung

Mit dem Ausbau der Gemischvorbereitung (siehe Abschnitt 3.3.3) konnten Zündverzugszeiten von Jet A1 in der RCEM gemessen werden. Trotz der hohen Druck-Sensitivität der Zündverzugszeit im Bereich des negativen Temperaturkoeffizienten zeigen die gemessenen Daten in diesem Bereich nur eine geringe Streuung. Dies spricht für die gute Reproduzierbarkeit der Messungen mit dem RCEM-Antriebssystem.

Die Messungen können wie in Abbildung 7.17 dargestellt zum Vergleich mit anderen Experimenten und anderen Kerosin-Ersatzkraftstoffen verwendet werden. Insbesondere für sehr niedrige Temperaturen gibt es noch wenige Literaturdaten (siehe Tabelle 7.10). Die in der RCEM gemessenen Zündverzugszeiten dienen somit zur Erweiterung von verfügbaren Validierungsdaten und können zum Test für neue Kerosin-Surrogate oder detaillierte Reaktionsmechanismen verwendet werden.

7.9. Der Einfluss von Motoröl auf die Selbstzündung von Iso-Oktan

In der Motorentechnik haben die Reduzierung des Kraftstoffverbrauchs und der Schadstoffemissionen den höchsten Stellenwert. Verkleinerte, hochaufgeladene funkengezündete Motoren sind eine vielversprechende und weit verbreitete Möglichkeit, die Ziele der Kraftstoff- und Schadstoffreduzierung zu erreichen [283, 284]. Allerdings kann es in solchen hochaufgeladenen Motoren zu ungewollten Zündungsphänomenen wie Klopfen, Extremklopfen, Oberflächenzündung und Vorzündung kommen [284].

Das Phänomen der Vorzündung tritt willkürlich bei hoher Aufladung und niedriger Drehzahl als vereinzelt Ereignis zwischen normal ablaufenden Zyklen auf. Obwohl Zyklen mit Vorzündungen und reguläre Zyklen abwechselnd auftreten können, wurde bisher in keiner Studie von einem eigenständigen Auslösen oder sogar selbstverstärkenden Auftreten berichtet [284]. Aufgrund der Selbstzündung vor der elektrischen Funkenzündung kann es zu heftigem Klopfen mit enormen Klopfamplituden und daraus resultierenden Motorschäden kommen [285].

Durch eine Kombination von experimentellen und numerischen Analysen haben Dahnz und Magar et al. mögliche Ursachen für Vorzündungen identifiziert und auf ihre Wahrscheinlichkeit untersucht. Das Ablösen von Öltropfen aus dem Ölfilm an der Zylinderwand hat sich in der Studie als die wahrscheinlichste Ursache für das Auftreten von Vorzündungen herausgestellt [286].

Der Effekt von Basis-Motoröl und von Additiven auf die Auftrittswahrscheinlichkeit von Vorzündungen wurde von Takeuchi et al. in einem hochaufgeladenen funkengezündeten Motor untersucht [287]. Ein signifikanter Einfluss des Motoröls auf die Auftrittswahrscheinlichkeit von Vorzündungen wurde in der Studie herausgestellt.

7. Zündverzugszeiten

Mit der Reduzierung der eingesetzten Additive konnte auch eine erhebliche Reduzierung von Vorzündungsereignissen festgestellt werden [287].

In einer Studie von Amann et al. wurde ein Zusammenhang zwischen dem Auftreten einer Vorzündung und erhöhten Kohlenwasserstoffemissionen im Abgas festgestellt [288]. In weitergehenden Studien wurden auf Motoröl basierende Kohlenwasserstoffe als der Hauptauslöser für Vorzündungen identifiziert [289]. Weitere darauf folgende Studien bestätigen den Verdacht, dass Motoröl der maßgebende Grund für die Vorzündung in hochaufgeladenen Motoren ist [290, 291]. Kalghatgi und Bradley fanden heraus, dass dafür Bestandteile im Motoröl zündwilliger als n-Heptan sein müssen [291].

Peters et al. [292] untersuchten ob gasdynamische Effekte einen Einfluss auf die Vorzündung haben können. Sie fanden heraus, dass kummulierende Druckschwankungen zu keiner signifikanten Reduktion der Zündverzugszeit führen. In ihrer Studie konnten sie jedoch zeigen, dass von der Zylinderwand verdampfendes n-Heptan die Zündverzugszeit um bis zu eine Größenordnung verkürzen kann. Dieses Ergebnis bestätigt die Hypothesen, nach denen Anteile im Motoröl mit geringer Cetanzahl zu Vorzündungen führen können [292].

Die Absicht dieser Studie ist es, den kinetischen Einfluss von Motoröl anhand von Zündverzugszeitmessungen zu untersuchen. Die Untersuchungen in der RCM sollen eine von physikalischen Einflüssen, wie Strömungen, Temperaturinhomogenitäten und undefinierten Wärmeverlusten freie Analyse der Zündeigenschaften von Iso-Oktan unter der Präsenz von Motoröl geben [41]. Im Folgenden werden die hierfür untersuchten Bedingungen und die Ergebnisse vorgestellt.

7.9.1. Untersuchte Bedingungen

Zur Untersuchung des Einflusses von Motoröl sind die Zündverzugszeiten des stöchiometrischen Iso-Oktan/Luft-Gemischs mit Messungen des gleichen Gemischs unter Anwesenheit verschiedener Motoröle im Brennraum gegenübergestellt. Die Messungen des reinen Iso-Oktan/Luft-Gemischs wurden bereits in Abschnitt 7.3 erläutert. Für die Messungen unter Einfluss von Motoröl wurde das Motoröl in aufeinander folgenden Schritten in den Brennraum eingebracht. Es wurde der Einfluss eines unbenutzten und eines gebrauchten Motoröls mit Additiven sowie eines unbenutzten Öls ohne Additive untersucht. Die Messungen mit dem additivierten Öl wurden in der ersten Messreihe bei einem durchschnittlichen Druck von etwa $p_{\text{avg}} = 15.3 \text{ bar}$ durchgeführt. Für jede Messreihe wurde jeweils 1 ml Motoröl in die Brennkammer injiziert. Die Zündverzugszeiten mit unadditiviertem Öl wurden in einer späteren Studie mit der überholten Antriebseinheit bei einem Druck von $p_{\text{avg}} = 13.2 \text{ bar}$ und 15 bar gemessen (siehe auch Abschnitt 7.3). Die Messungen wurden mit einer Menge von 0.5 ml und 1 ml Motoröl in der Brennkammer durchgeführt.

7.9.2. Ergebnisse

Die Messungen unter den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Bedingungen werden im Folgenden getrennt nach additiviertem und additivfreiem Öl betrachtet. Die Messungen unter Einfluss von additiviertem Öl sind zusammen mit den Iso-Oktan Messungen bei $p_{\text{avg}} = 14.96$ bar in Abbildung 7.18a dargestellt. Zündverzugszeiten unter Einfluss des unbenutzten additivierten Öls wurden im Temperaturbereich zwischen $T_{\text{avg}} = 750$ K und 780 K gemessen. All diese Messungen zeigen im Vergleich zu den reinen Iso-Oktan-Messungen eine stark beschleunigte Zündung. Die Zündung findet bei Kontamination der Mischkammer mit dem additivierten Frischöl zwischen 1.3 und 10 mal schneller statt. Im gleichen Temperaturbereich findet die Zündung unter Einfluss des additivierten, benutzten Motoröls zwischen 2 und 7 mal schneller statt. Im Temperaturbereich von $T_{\text{avg}} = 660$ K bis 675 K fällt der beschleunigende Effekt des Motoröls geringer aus. Die Zündung findet jedoch trotzdem noch um einen Faktor 1.5 bis 2 schneller statt.

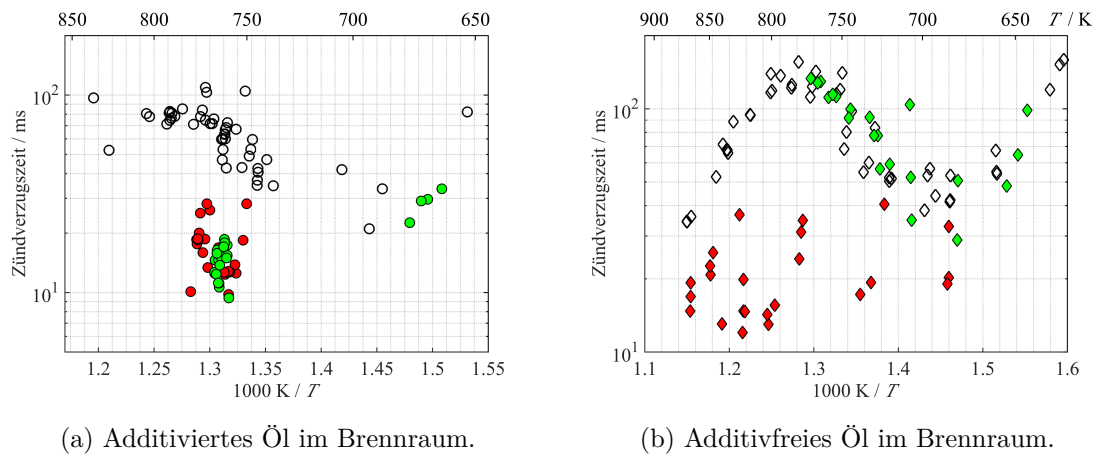


Abbildung 7.18.: Einfluss einer mit verschiedenen Ölen kontaminierten Brennkammer auf die Zündverzugszeit von Iso-Oktan/Luft-Gemischen. $p_{\text{avg}} \approx 15$ bar: \circ Vergleichswerte für additiviertes Öl; Messungen mit Kontakt zu Öl: \bullet Frischöl additiviert; \bullet gebrauchtes Öl additiviert. $p_{\text{avg}} \approx 13$ bar: \diamond Vergleichswerte für additivfreies Öl; Messungen mit Kontakt zu Öl: \blacklozenge 0.5 g Frischöl additivfrei; \blacklozenge 1 g Frischöl additivfrei.

Die Messungen zur Untersuchung des Einflusses unaddivierten Öls sind im Vergleich zu den Zündverzugszeiten reiner Iso-Oktan/Luft-Gemische bei einem Druck von $p_{\text{avg}} = 12.74$ bar in Abbildung 7.18b dargestellt. Für das unaddivierte Frischöl wurde ein Vergleich über den gesamten Temperaturbereich von etwa $T_{\text{avg}} = 640$ K bis 870 K durchgeführt. Die Messreihe unter Einfluss von Öl ist hier in Messungen mit 0.5 g Öl und mit 1 g Öl im Brennraum aufgeteilt. Im Vergleich mit den reinen Iso-Oktan/Luft-Zündverzugszeiten treten, beeinflusst von einer geringen Ölmenge, nur vereinzelte geringfügig beschleunigte Zündverzugszeiten auf. Hierbei kann auch kein Einfluss der Temperatur im untersuchten Temperaturbereich von $T_{\text{avg}} = 640$ K

7. Zündverzugszeiten

bis 775 K erkannt werden. Durch die Erhöhung der Ölmenge in der Brennkammer konnten für den gesamten Temperaturbereich um bis zu 10-mal schnellere Zündverzugszeiten detektiert werden.

Für beide Messreihen mit 0.5 g und 1 g additivfreiem Öl konnte kein Einfluss der Wandtemperatur auf die Wirkung des Motoröls festgestellt werden. Um den gesamten Temperaturbereich abzudecken wurde die Starttemperatur über die Wandtemperatur geregelt. Bei den Messungen mit geringerer Ölmenge zeigte sich auch bei höheren Wandtemperaturen keine beschleunigte Zündung. Dagegen kann bei den Messungen mit 1 g Öl im Brennraum über die gesamte Bandbreite an eingestellten Wandtemperaturen annähernd eine konstante Zündverzugszeit festgestellt werden.

7.9.3. Schlussfolgerung

Durch die Vergleichsmessungen konnte gezeigt werden, dass Motoröl einen signifikanten Einfluss auf die Zündverzugszeit von Iso-Oktan haben kann. Anders als wie bereits im einleitenden Teil dieses Abschnitts beschrieben, konnte der von Takeuchi et al. [287] beobachtete Einfluss der im Motoröl enthaltenen Additive auf Vorzündungsereignisse in den Messungen der Zündverzugszeiten nicht beobachtet werden. Bei den Messungen dieser Studie war lediglich die Menge vorhandenen Motoröls ausschlaggebend für das Auftreten einer beschleunigten Zündung jedoch nicht die Art des Motoröls.

Durch die Simulation von Zündverzugszeiten konnte in Werler et al. [41] gezeigt werden, dass für die Größenordnung der in den Messungen festgestellten Zündungsbeschleunigung keine n-Alkane verantwortlich sein können. Als mögliche potentielle Reaktionsbeschleuniger aus dem Motoröl wurden Ketohydroperoxide identifiziert [41].

Die in dieser Studie vorgestellten Messreihen wurden unter gut bekannten Bedingungen bezogen auf den Druck- und Temperaturverlauf gemessen. Die Bedingungen unter denen das Motoröl in der Brennkammer vorlag, waren bei den Messreihen jedoch unbekannt. Des Weiteren kann keine Aussage über den Verbrauch des Motoröls während der Durchführung der einzelnen Versuche getroffen werden. Um den Einfluss des Motoröls verlässlicher bestimmen zu können, sollte über eine alternative Einbringung des Motoröls nachgedacht werden. Um einen eindeutigeren Vergleich zu erlangen, sollten die Messungen mit dem überholten Antrieb des Versuchsaufbaus wiederholt werden, hierauf wurde auch bereits in Abschnitt 7.3 hingewiesen.

8. Untersuchungen zu Polygenerationsprozessen

Der bevorstehende Mangel an fossilen Energieträgern und die Umweltbelastung durch herkömmliche Verfahren zur Umwandlung von chemisch gebundener Energie bedingen die Notwendigkeit der Entwicklung neuer Energieumwandlungskonzepte, die effizienter sind und einen geringen Einfluss auf die Umwelt haben [293]. Unter Polygenerationsprozessen werden Prozesse verstanden, bei denen Energie umgewandelt wird und innerhalb des gleichen Prozesses weitere Produkte generiert werden [294]. Diese Art der Kogeneration verschiedener Nutzgrößen soll die Ausschöpfung des maximalen thermodynamischen Potentials der Ausgangsstoffe gewährleisten [295].

Im Vergleich zu konventionellen Einzelprozessen haben Polygenerationsprozesse ein großes Potential zur Steigerung des Wirkungsgrads. Konventionelle Prozesse zur Energieumwandlung sind auf die maximale Ausbeute bei der Umwandlung chemischer Energie in thermische Energie optimiert, ohne die Möglichkeiten stofflicher Ausbeuten zu betrachten. Bei konventionellen Prozessen zur Erzeugung chemischer Produkte wird die maximale Umsetzung der Ausgangsstoffe in die Produkte angestrebt, ohne die energetischen Potentiale bei der Umsetzung zu beachten. Dies führt bei der Energieumwandlung zu großen Exergieverlusten und bei der stofflichen Umwandlung zu einem hohen Energiebedarf oder sogar zu einem ungenutzten Energieüberschuss [296].

Bei der in diesem Kapitel vorgestellten Arbeit handelt es sich um Grundlagenuntersuchungen zur flexiblen Energieumwandlung und -speicherung durch Polygenerationsprozesse. Um auf die fluktuierende Bereitstellung von elektrischer Energie aus sogenannten „erneuerbaren Energien“ reagieren zu können, soll die Möglichkeit untersucht werden, in Motoren verschiedene Energieformen aufzunehmen und unterschiedliche Nutzgrößen daraus zu generieren [35].

In Abbildung 8.1 ist das Funktionsprinzip des zu untersuchenden Polygenerationsprozesses dargestellt. Hierbei soll eine Kolbenmaschine bedarfsreguliert eingesetzt werden. Im Gegensatz zum konventionellen Einsatz von Kolbenmaschinen, Umwandlung chemischer Energie in Arbeit und Wärme, sollen zusätzlich nutzbare Chemikalien erzeugt werden. Dies würde die Speicherung eines Teils der im Brennstoff gebundenen Exergie ermöglichen. Bei einem Überschuss an elektrischer Energie soll die Kolbenmaschine Arbeit aufnehmen können um aus einem Ausgangsstoff nutzbare Chemikalien zu erzeugen. Die generierten Chemikalien könnten dann später energetisch oder stofflich weiterverarbeitet werden [35].

8. Untersuchungen zu Polygenerationsprozessen

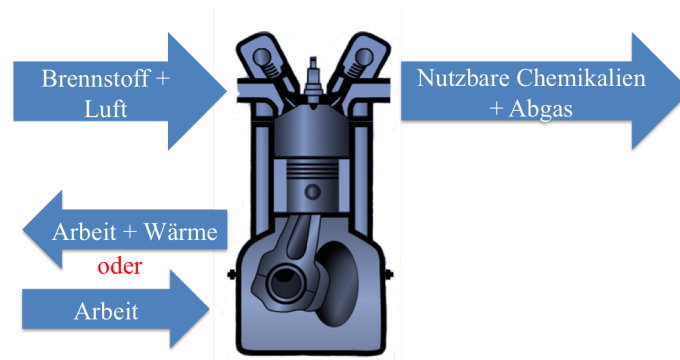


Abbildung 8.1.: Funktionsweise des zu untersuchenden Polygenerationsprozesses (Motorabbildung aus [35]).

Aufgrund der guten Verfügbarkeit von Methan als Hauptbestandteil von Erdgas, soll sich diese Studie auf dessen Nutzung als Hauptausgangsstoff beziehen [35]. Die Vorteile von Methan als Brennstoff wurden bereits in Abschnitt 7.2 diskutiert und es wurde ein Überblick über die für die Verbrennung relevanten kinetischen Untersuchungen gegeben. Bisherige Untersuchungen zu Polygenerationsprozessen, die Methan als Ausgangsstoff einschließen, beschäftigten sich mit der Produktion chemischer Spezies wie Synthesegas (CO and H_2) [297], Methanol [296, 298, 299] und Ethen [300].

Um Methan in einer Kolbenmaschine zu den genannten Nutzchemikalien oder in energiespeichernde Produkte umwandeln zu können, müssen brennstoffreiche, unvollständig verbrennende Reaktionsprozesse verstanden und beherrscht werden können. Hierfür ist die Kenntnis der chemischen Kinetik unter den erforderlichen brennstoffreichen Bedingungen essentiell [35]. Mit der im Folgenden vorgestellten RCEM-Studie sollen Daten zur Validierung von Reaktionsmechanismen zur Beschreibung von Polygenerationsprozessen zur Verfügung gestellt werden. Da Methan bei niedrigen Temperaturen selbstzündträge ist (siehe Abschnitt 7.2), wurden Möglichkeiten zur Erhöhung der Reaktivität eines Methan/Luft-Gemischs durch Additive untersucht. Des Weiteren wurde durch die Untersuchung von Abgaszusammensetzungen unter variierenden Ausgangsparametern ein erster Rückschluss auf mögliche Ausbeuten nutzbarer Chemikalien gezogen.

Im Folgenden wird für die untersuchten Stoffgemische auf Vorarbeiten aus der Literatur verwiesen, bevor die Versuchsbedingungen sowie die Ergebnisse vorgestellt werden.

8.1. n-Heptan - Methan - Gemische

In reaktionskinetisch gesteuerten Prozessen, wie beim Betrieb eines HCCI-Motors, ist die Steuerung des Zündzeitpunkts eines der großen Probleme. Als eine mögliche Lösung zur Steuerung des Zündzeitpunkts untersuchten Amjad et al. [301] die Möglichkeit, ein binäres Kraftstoffsystem mit unterschiedlichen Selbstzündeeigenschaften

einzusetzen. Hierfür untersuchten sie die Möglichkeit, den Zündzeitpunkt von Zyklus zu Zyklus mit einer variierenden Zusammensetzung aus n-Heptan und Erdgas, dessen Anteil an Methan 95.3% beträgt, zu steuern [301].

Khalil et al. [302] untersuchten anhand von Simulationen die chemische Kinetik von Methan/n-Heptan-Gemischen. Sie beschreiben die Wichtigkeit des Verständnisses von den chemischen Wechselwirkungen in Binärkraftstoffen mit sich stark unterscheidenden Eigenschaften für die Leistungsfähigkeit von Motoren [302].

Die Zündcharakteristik von n-Heptan/Methan-Gemischen wurde numerisch auch von Aggarwal et al. [303] untersucht. Aggarwal et al. validierten die verwendeten Mechanismen nur anhand von Zündverzugszeitdaten der Reinstoffe. Eine Validierung des Binär-Kraftstoffsystems konnte aufgrund fehlender Messdaten nicht durchgeführt werden. Die in der Studie erhaltenen Ergebnisse zeigen das Potential n-Heptan zur Steuerung der Zünd- und Verbrennungscharakteristika in mit Erdgas betriebenen Motoren einzusetzen [303].

Während Untersuchungen von Binärkraftstoffen wie dem Referenzkraftstoff PRF [202, 203] (siehe Abschnitt 7.3 und 7.4) oder Brennstoffgemischen mit Ethanol [304] Standard sind, gibt es kaum Untersuchungen zu alternativen binären Kraftstoff-Systemen.

Die folgende Studie soll detaillierte Erkenntnisse des Einflusses von n-Heptan auf die Zündung von Methan erbringen. Hierfür wurden Gemische der beiden Komponenten unter einem weiten Feld von Parametervariationen, die im Folgenden vorgestellt werden, vermessen.

8.1.1. Untersuchte Bedingungen

Die Zusammensetzungen der Testgase, die zur Untersuchung der Zündverzugszeiten von n-Heptan-Methan-Kraftstoffgemischen zusammengestellt wurden, sind in Tabelle 8.1 aufgelistet. Um die Auswirkung von n-Heptan ($n\text{-C}_7\text{H}_{16}$) auf die Reaktivität von Methan (CH_4) zu untersuchen, wurden der Anteil n-Heptan am Kraftstoff zwischen 5 % und 10 % n-Heptan variiert. Des Weiteren wurde der Einfluss des Äquivalenzverhältnisses auf die Zündverzugszeit untersucht. Alle dargestellten Gemische wurden bei einem Druck von $p_{\text{OT}} = 10$ bar untersucht. Für die Gemische Nr. 3 und 4 aus Tabelle 8.1 wurden auch bei einem Druck von $p_{\text{OT}} = 20$ bar Zündverzugszeiten gemessen. Der untersuchte Temperaturbereich erstreckt sich über alle Zusammensetzungen von $T_{\text{OT}} = 660$ K bis 950 K. In diesem Temperaturbereich liegt die Unsicherheit bei der Bestimmung der Temperatur zwischen $u_{T_1} = 1.316$ % und 1.326 %.

8.1.2. Ergebnisse

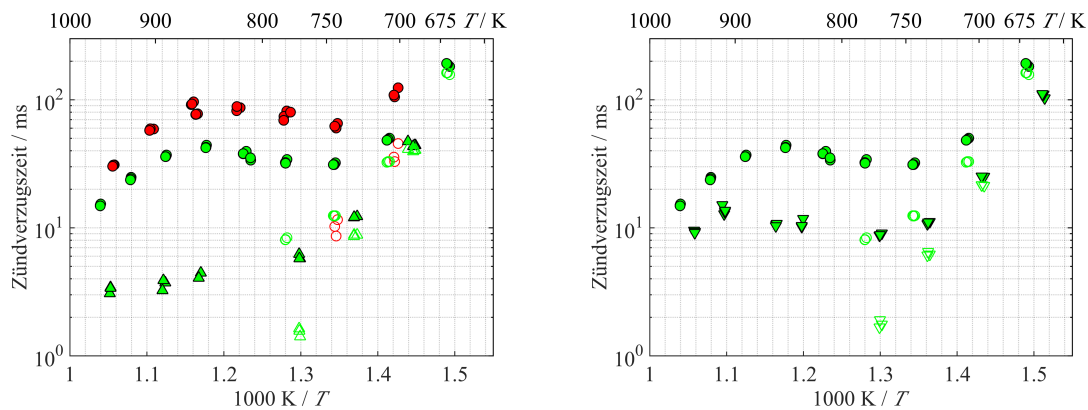
Die im vorangehenden Abschnitt vorgestellten Zündverzugszeiten der beschriebenen Gemische sind in Abbildung 8.2 zum Vergleich dargestellt. Abbildung 8.2a zeigt

8. Untersuchungen zu Polygenerationsprozessen

Tabelle 8.1.: Untersuchte n-C₇H₁₆/CH₄/O₂/N₂/Ar-Gemische [217].

Gemisch	ϕ	n-C ₇ H ₁₆ :CH ₄ Verhältnis	n-C ₇ H ₁₆ Mol%	CH ₄ Mol%	O ₂ Mol%	N ₂ Mol%	Ar Mol%
1	1	1:19	0.4	7.5	19.4	54.6	18.1
2	1	1:19	0.4	7.5	19.4	18.2	54.5
3	2	1:19	0.7	13.9	17.9	50.6	16.9
4	2	1:19	0.7	13.9	17.9	6.8	60.7
5	2	1:9	1.3	11.4	18.3	51.8	17.2
6	2	1:9	1.3	11.4	18.3	6.9	62.1

die Gemische mit einem Anteil von 5 Mol% n-Heptan im Kraftstoffanteil. Für beide Messreihen bei einem Druck von $p_{OT} = 10$ bar ist der vom n-Heptan verursachte NTC-Bereich gleich stark ausgeprägt. Bei Temperaturen unterhalb von $T_{OT} = 900$ K zündet das brennstoffreiche Gemisch durchgehend etwa doppelt so schnell wie das stöchiometrische Gemisch. Oberhalb von $T_{OT} = 900$ K nähern sich die Zündverzugszeiten gegenseitig an und die Beschleunigung der Zündung aufgrund des Überschusses an Brennstoff nimmt ab.



(a) Einfluss des Äquivalenzverhältnisses und des Drucks.

(b) Einfluss des n-Heptan-Anteils.

Abbildung 8.2.: Zündverzugszeiten von n-Heptan/CH₄-Gemischen: Einfluss des Äquivalenzverhältnisses, des Drucks und des n-Heptan-Anteiles. Hauptzündungen: ● 5% n-Heptan, $\phi = 1$, $p_{OT} = 10$ bar; ● 5% n-Heptan, $\phi = 2$, $p_{OT} = 10$ bar; ▲ 5% n-Heptan, $\phi = 2$, $p_{OT} = 20$ bar; ▼ 10% n-Heptan, $\phi = 2$, $p_{OT} = 10$ bar. Erste Stufe der Zündung: ○ 5% n-Heptan, $\phi = 1$, $p_{OT} = 10$ bar; ○ 5% n-Heptan, $\phi = 2$, $p_{OT} = 10$ bar; △ 5% n-Heptan, $\phi = 2$, $p_{OT} = 20$ bar; ▽ 10% n-Heptan, $\phi = 2$, $p_{OT} = 10$ bar.

Im Vergleich zwischen beiden Messreihen mit einem Äquivalenzverhältnis von $\phi = 2$ und den Drücken von $p_{OT} = 10$ bar und 20 bar fällt auf, dass der Einfluss des Drucks viel ausgeprägter als der des Äquivalenzverhältnisses ist. Der Unterschied der Zünd-

verzugszeiten nimmt mit ansteigender Temperatur im NTC-Bereich stark zu. Oberhalb von 870 K nähern sich die Zündverzugszeiten der beider untersuchten Drücke wieder an, da beim niedrigeren Druck die Zündverzugszeit deutlich schneller abnimmt als bei den Messungen mit einem Druck von $p_{OT} = 20$ bar. Für die Messreihe mit hohem Druck ist im untersuchten Temperaturbereich kein ausgeprägter NTC-Bereich mehr vorhanden.

Bei Betrachtung der ersten Stufe der Zündung in den drei Messreihen ist zu erkennen, dass das Äquivalenzverhältnis keinen erkennbaren Einfluss auf die Zündverzugszeit dieser ersten Stufe hat. Die Druckerhöhung hat eine geringfügig beschleunigende Wirkung auf die Zeit bis zum Einsetzen der ersten Stufe der Zündung. Dieser Effekt ist jedoch um ein Vielfaches geringer als es bei der Hauptzündung der Fall ist.

In Abbildung 8.2b sind die Messreihen mit einem Äquivalenzverhältnis von $\phi = 2$ bei einem Druck von 10 bar am oberen Totpunkt mit zwei unterschiedlichen Anteilen *n*-Heptan im Vergleich zueinander dargestellt. Die Erhöhung des *n*-Heptan-Anteils führt zu einer schnelleren Selbstzündung. Das Plateau des NTC-Bereichs verschiebt sich durch den höheren Anteil an *n*-Heptan zu höheren Temperaturen. Die Hauptzündung findet in diesem Temperaturbereich aufgrund des erhöhten Anteils an *n*-Heptan etwa zwei- bis viermal schneller statt. In den Bereichen mit linearem Anstieg der Zündverzugszeit im Arrhenius-Diagramm bei einer Temperaturabsenkung ist die beschleunigende Wirkung von *n*-Heptan deutlich geringer.

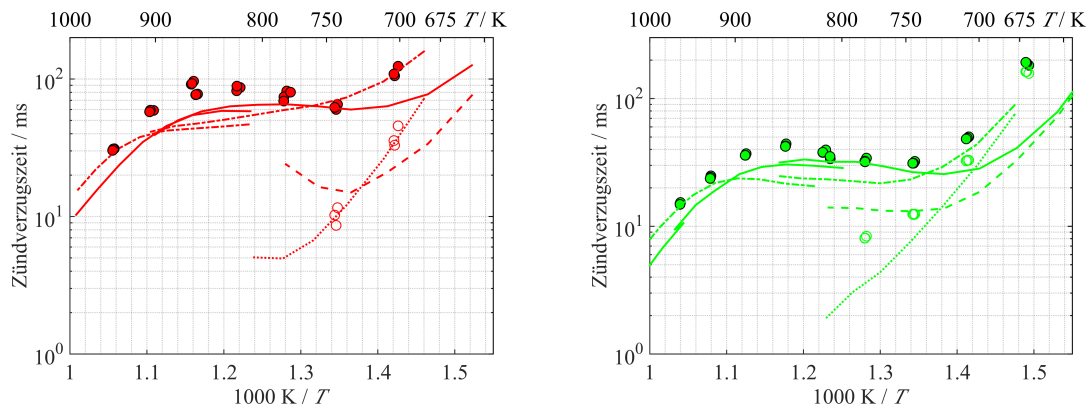
Im Gegensatz zum bereits erläuterten, kaum vorhandenen Einfluss des Drucks und des Äquivalenzverhältnisses auf die erste Stufe der Zündung, beeinflusst der *n*-Heptan-Anteil diese deutlich. Für beide *n*-Heptan-Anteile verhält sich das Auftreten der ersten Stufe der Zündung sehr ähnlich zur Hauptzündung.

In den Abbildungen 8.3 ist ein Vergleich zwischen gemessenen und simulierten Zündverzugszeiten dargestellt. Für die Simulationen wurden der *n*-Heptan-LLNL-Mechanismus von Mehl et al. [178, 179] und der auf einer älteren Version des LLNL-Mechanismus basierende reduzierte Lu et al. Skelett-Mechanismus [177] benutzt. Unterbrechungen und Knicke in der Darstellung der simulierten Zündverzugszeiten sowie sich in einem Temperaturbereich überschneidenden Simulationsergebnisse sind mit einer Veränderung des Argon-Anteils im Inertgas oder mit einer Änderungen im Kompressionsverhältnis bei der Durchführung der Simulation zu erklären.

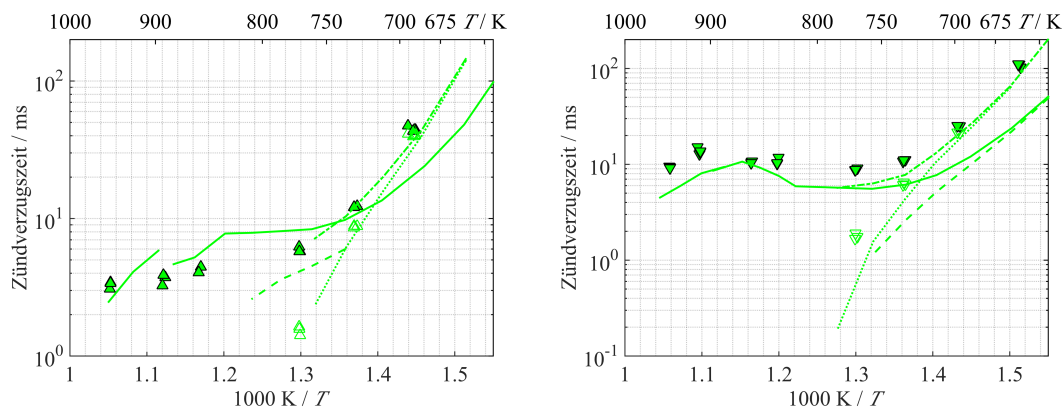
Im Vergleich aller vier Parameterversionen ist festzustellen, dass der *n*-Heptan-LLNL-Mechanismus [178, 179] unterhalb von 750 K zu schnelle Zündverzugszeiten voraussagt. Bis etwa 800 K findet eine Zweistufenzündung statt. Diese wird auch vom Reaktionsmechanismus vorausgesagt, die jedoch für sehr niedrige Temperaturen ($T_{OT} < 750$ K) zu schnell und für höhere Temperaturen ($T_{OT} > 750$ K) zu langsam ist.

Der Skelett-Mechanismus von Lu et al. [177] sagt für die in den Abbildungen 8.3a, 8.3c und 8.3d dargestellten Zündverzugszeiten das Auftreten der ersten Stufe der Zündung sehr gut voraus. Lediglich für das Äquivalenzverhältnis von $\phi = 2$ mit 5% *n*-Heptan im Kraftstoffanteil bei einem Druck von $p_{OT} = 10$ bar ist das Auftreten der ersten Stufe der Zündung in der Simulation für Temperaturen über $T_{OT} = 750$ K

8. Untersuchungen zu Polygenerationsprozessen



(a) 5 Mol% n-Heptan; $p_{OT} = 10$ bar; $\phi = 1$: (b) 5 Mol% n-Heptan; $p_{OT} = 10$ bar; $\phi = 2$:
 ● Hauptzündung; ○ erste Stufe. ● Hauptzündung; ○ erste Stufe.



(c) 5 Mol% n-Heptan; $p_{OT} = 20$ bar; $\phi = 2$: (d) 10 Mol% n-Heptan; $p_{OT} = 10$ bar; $\phi = 2$:
 ▲ Hauptzündung; △ erste Stufe. ▼ Hauptzündung; ▽ erste Stufe.

Abbildung 8.3.: Vergleich zwischen gemessenen und simulierten n-Heptan/ CH_4 -Zündverzugszeiten. Messung: Simulation der Hauptzündung: — n-Heptan-LLNL-Mechanismus [178, 179]; - - - n-Heptan-Lu-Mechanismus [177]; Simulation der ersten Stufe der Zündung: - - - n-Heptan-LLNL-Mechanismus [178, 179]; ····· n-Heptan-Lu-Mechanismus [177].

etwas zu schnell (siehe Abbildung 8.3b). Für den Vergleich bei einem Druck von $p_{OT} = 20$ bar mit höherer Additivierung findet auch bei Temperaturen oberhalb 800 K bei der Simulation eine Mehrstufenzündung statt. Da die erste Stufe bereits während der Kompression stattfindet, ist hier kein Vergleich der Zündverzugszeiten möglich. Für die Temperaturen, bei denen Zweistufenzündung auftritt, stimmen auch die Simulationen der Hauptzündverzugszeit zwischen Simulation und Messung sehr gut überein.

Das bei den Messungen zu beobachtende NTC-Verhalten wird von dem n-Heptan-Lu-Mechanismus [177] weniger ausgeprägt wiedergegeben. Dies führt für Temperaturen zwischen 800 K und 950 K zu etwas zu schnellen Zündverzugszeiten. Im Bereich

der mit steigender Temperatur schneller werdenden Zündverzugszeiten stimmt der Mechanismus für die in Abbildung 8.3a und 8.3b dargestellten Parameteruntersuchungen wieder überein.

Im Gegensatz zum Temperaturbereich in dem Zweistufenzündung stattfindet, beschreibt der n-Heptan-LLNL-Mechanismus die Hauptzündverzugszeit im Bereich des negativen Temperaturkoeffizienten besser. Der Mechanismus tendiert für die Messungen bei $p_{OT} = 10$ bar jedoch zu geringfügig zu schnellen Zündverzugszeiten. Für die Messungen mit einem Druck von 20 bar am oberen Totpunkt sagt der Mechanismus längere Zündverzugszeiten voraus. Mit dem n-Heptan-LLNL-Mechanismen können die Zündverzugszeiten über den gesamten Temperaturbereich beschrieben werden, ohne dass eine Zündung während der Kompression stattfindet.

8.1.3. Schlussfolgerung

Mit den durchgeführten Zündverzugszeitmessungen für n-Heptan/ CH_4 -Gemische bei variierten Äquivalenzverhältnissen und Drücken werden neue Validierungsdaten für Reaktionsmechanismen zur Verfügung gestellt. Anhand der gemessenen Zündverzugszeiten kann die Wirksamkeit von n-Heptan als Reaktionsbeschleuniger für Methan gezeigt werden. Die Messdaten wurden mit zwei Reaktionsmechanismen für reine n-Heptan/Luft-Gemische verglichen. Obwohl die Mechanismen ursprünglich nicht für ein binäres Kraftstoffsystem entwickelt wurden, zeigen Simulationen mit beiden Mechanismen eine gute Übereinstimmung zu den Messdaten. Der Skelett-Reaktionsmechanismus von Lu et al. [177] eignet sich insbesondere zur Beschreibung der Zündverzugszeiten im Temperaturbereich in dem Zweistufenzündung stattfindet. In diesem Bereich sagte der Mechanismus von Mehl et al. [178, 179] eine etwas zu hohe Reaktivität voraus. Dagegen beschreibt der n-Heptan-LLNL-Mechanismus jedoch die Zündung im Bereich eines negativen Temperaturkoeffizienten genauer.

8.2. Diethylether - Methan Gemische

Das Potential von Diethylether (DEE) zur Steuerung der Zündeigenschaften von Biogas oder CNG (engl.: compressed natural gas) in kompressionsgezündeten Motoren wurde bereits von Karabektas et al. [305] und Sudheesh et al. [258] untersucht.

Sudheesh et al. konnten als Ergebnis ihrer Studie eine Erweiterung der möglichen Betriebsbedingungen in einem HCCI-Motor durch den Einsatz von DEE als Zündbeschleuniger für Biogas nachweisen. Des Weiteren konnten sie eine Steigerung des thermischen Wirkungsgrads durch den Einsatz von DEE erreichen [258].

Durch den Zusatz von DEE in einem mit CNG betriebenen Dieselmotor konnten Karabektas et al. eine Steigerung des thermischen Wirkungsgrads feststellen. Zudem konnten sie Verbesserungen bei den Schadstoffemissionen von NO und CO feststellen. Mit steigendem DEE-Anteil wurden diese Effekte verstärkt [305].

Um solche positiven Effekte von DEE auf Methan enthaltende Kraftstoffe zu verstehen, ist eine gute Kenntnis der Interaktion der chemischen Kinetik beider Kraftstoffkomponenten von Vorteil. Gut validierte Reaktionsmechanismen werden benötigt, um in numerischen Studien den Effekt von DEE in einem weiten Parameterfeld untersuchen zu können. Die im Folgenden vorgestellte Studie zu Zündverzugszeiten von DEE/Methan-Gemischen soll Daten zur Validierung von Reaktionsmechanismen zur Beschreibung von Zündphänomenen liefern. Auch für die Polygenerationsprozesse mit Methan als Ausgangsstoff sind DEE/Methan-Gemische aufgrund der hohen Zündwilligkeit von DEE (siehe Abschnitt 7.7) sehr interessant.

8.2.1. Untersuchte Bedingungen

In Tabelle 8.2 sind die Zusammensetzungen der untersuchten Gasgemische dargestellt. Der Einfluss von DEE auf die Zündung von Methan wurde mit einem Anteil von 5 Mol% DEE und 10 Mol% DEE im Kraftstoffanteil untersucht.

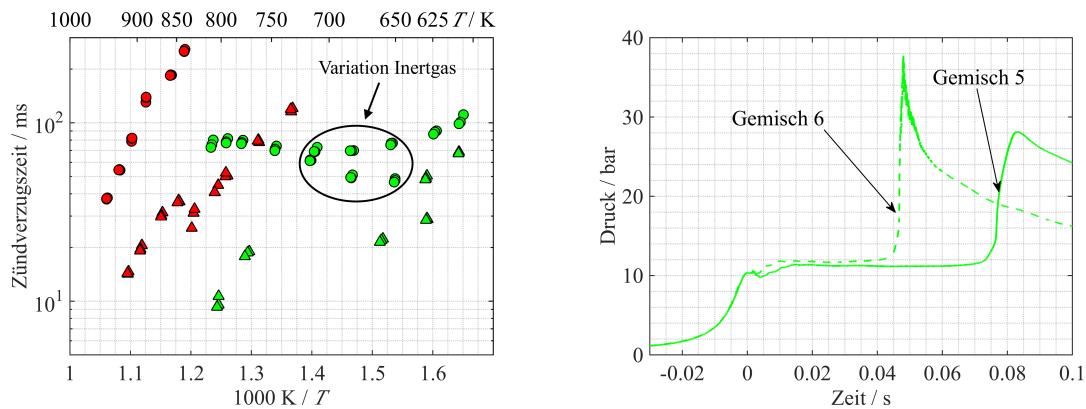
Tabelle 8.2.: Untersuchte DEE/CH₄/O₂/N₂/Ar/CO₂-Gemische [270].

Gemisch	ϕ	DEE:CH ₄ - Verhältnis	DEE Mol%	CH ₄ Mol%	O ₂ Mol%	N ₂ Mol%	Ar Mol%	CO ₂ Mol%
1	1	1:19	0.4	8.3	19.2	72.1	-	-
2	1	1:19	0.4	8.3	19.2	18.0	54.1	-
3	1	1:19	0.4	8.3	19.2	14.4	57.7	-
4	2	1:19	0.8	15.2	17.6	33.2	-	33.2
5	2	1:19	0.8	15.2	17.6	66.4	-	-
6	2	1:19	0.8	15.2	17.6	13.3	53.1	-
7	1	1:9	0.8	7.2	19.3	36.3	-	36.4
8	1	1:9	0.8	7.2	19.3	72.7	-	-
9	1	1:9	0.8	7.2	19.3	14.5	58.2	-
10	2	1:9	1.5	13.4	17.9	33.6	-	33.6
11	2	1:9	1.5	13.4	17.9	13.5	53.7	-

Die Abdeckung eines weiten Temperaturbereichs wurde für die validen Messungen durch die Variation der Starttemperatur bis 135 °C und für höhere Temperaturen durch Variation von Intergasgemisch und Kompressionsverhältnis umgesetzt [270]. Auf diese Weise konnten Zündverzugszeiten für Temperaturen von 540 K bis 950 K gemessen werden. Die Unsicherheit bei der Bestimmung der Temperatur liegt zwischen $u_{T_1} = 1.314\%$ und 1.327% . Für alle Verhältnisse von DEE zu CH₄ wurden Messungen bei 10 bar durchgeführt. Für die Gemische mit 5% DEE am Kraftstoffanteil und Äquivalenzverhältnissen von $\phi = 1$ und 2 wurden Zündverzugszeiten auch bei einem Druck von $p_{OT} = 20$ bar durchgeführt.

8.2.2. Ergebnisse

Die für die im vorangehenden Abschnitt beschriebenen DEE/CH₄-Kraftstoffgemische gemessenen Zündverzugszeiten werden im Folgenden vorgestellt. In Abbildung 8.4a ist der Einfluss des Äquivalenzverhältnisses und des Drucks auf die Gemische 1-6 dargestellt. Für das stöchiometrische Gemisch mit einem DEE-Anteil am Kraftstoff von 5% und einem Druck von $p_{OT} \approx 10$ bar kommt es erst oberhalb einer Temperatur von $T_{OT} = 840$ K zu einer Zündung. Bei einer Verdoppelung des Drucks am oberen Totpunkt und einer Temperatur von $T_{OT} = 840$ K ist die Zündverzugszeit etwa sechsmal schneller. Durch die Erhöhung des Drucks kommt es bereits bei $T_{OT} = 730$ K zu einer Selbstzündung.



(a) Einfluss des Druckes und des Äquivalenzverhältnisses auf die Hauptzündverzugszeit. (b) Einfluss des Inertgases bei Zweistufenzündungen.

Abbildung 8.4.: Vergleich der Zündverzugszeiten der Gemische 1 bis 6: ● 5% DEE, $\phi = 1$, $p_{OT} = 10$ bar; ● 5% DEE, $\phi = 2$, $p_{OT} = 10$ bar; ▲ 5% DEE, $\phi = 1$, $p_{OT} = 20$ bar; ▲ 5% DEE, $\phi = 2$, $p_{OT} = 20$ bar. Druckverläufe: — $T_{OT} = 653.1$ K, $p_{OT} = 10.4$ bar; - - - $T_{OT} = 651.1$ K, $p_{OT} = 10.3$ bar.

Mit einer Erhöhung des Äquivalenzverhältnisses auf $\phi = 2$ ist eine deutlich Steigerung der reaktionsbeschleunigenden Wirkung von DEE zu erkennen. Für das brennstoffreiche Gemisch findet sowohl für Messungen bei einem Druck von $p_{OT} = 10$ bar als auch für 20 bar eine Selbstzündung bei einer Temperatur von $T_{OT} = 600$ K statt. Die Verdoppelung des Drucks hat bei diesen niedrigen Temperaturen nur einen geringen Einfluss. Mit der Steigerung der Temperatur steigt auch der Einfluss des Drucks, bis bei einer Temperatur von 800 K die Zündung bei Verdoppelung des Drucks etwa neunmal schneller abläuft. Zwischen etwa 670 K und 770 K sind keine Zündverzugszeiten für den hohen Druck dargestellt, da in diesem Bereich die erste Stufe der Zündung bereits während der Kompression stattfindet und somit keine Zuordnung von Druck und Temperatur zur Zündverzugszeit möglich sind.

In allen Messreihen sind kleine und größere Sprünge der Zündverzugszeiten zu sehen. Diese sind bedingt durch den Einsatz verschiedener Inertgaszusammensetzungen.

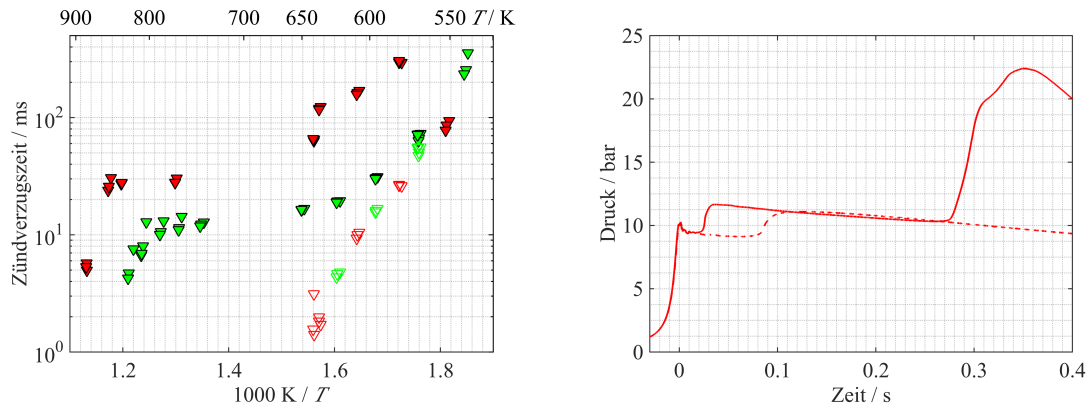
8. Untersuchungen zu Polygenerationsprozessen

gen, wie sie im vorherigen Abschnitt 8.2.1 beschrieben sind. Die Inertgaszusammensetzung wurde variiert, da durch die Variation der Starttemperatur nur ein enger Temperaturbereich untersucht werden konnte. In Abbildung E.1b in Anhang E.2 ist der Einfluss der Starttemperatur auf die Zündverzugszeit des stöchiometrischen DEE/CH₄-Gemischs mit 5% DEE und einem Druck von $p_{OT} = 10$ bar dargestellt. Bei einer Starttemperatur von $t_0 = 183$ °C findet hier die Zündung etwa 20-mal schneller statt als unter nominell den gleichen Bedingungen mit einer Starttemperatur von $t_0 = 106$ °C. Der Grund hierfür ist, wie die bereits beschriebenen Untersuchungen mit reinem DEE (siehe Abschnitt 7.7) zeigten, dass es bei Starttemperaturen über 140 °C zu Vorreaktionen beim Befüllen des Brennraums kommt. Um trotzdem einen weiten Temperaturbereich abdecken zu können, wurden die Untersuchungen mit unterschiedlichen Inertgaszusammensetzungen durchgeführt, die jedoch die beschriebenen Sprünge der Zündverzugszeiten auslösen.

Die in Abbildung 8.4a mit „Variation Inertgas“ gekennzeichneten Zündverzugszeiten zeigen eine Besonderheit bei der Beeinflussung durch die Wahl des Inertgases. Während der Einsatz von Argon aufgrund der geringeren Wärmekapazität die Zündverzugszeit unter nominell den gleichen Bedingungen am OT normalerweise verlängert [113], führt der Einsatz von Argon in diesem Fall zu einer schnelleren Zündverzugszeit. In Abbildung 8.4b sind die Druckverläufe der beiden Messungen bei etwa 650 K am oberen Totpunkt dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass nach der ersten Stufe der Zündung der Druck bei der Verwendung von Argon im Inertgas (Gemisch 6) höher ist als bei reinem Stickstoff (Gemisch 5). Die niedrigere Wärmekapazität des Argons führt bei gleicher Wärmefreisetzung durch die Reaktion des DEE zu einer höheren Temperatur und damit auch zu einem höheren Druck. Die Induktionszeit bis zur Hauptzündung ist dann, bedingt durch die höhere Temperatur, deutlich kürzer.

Für eine höhere Additivierung mit DEE sind die gemessenen Zündverzugszeiten in Abbildung 8.5a für Äquivalenzverhältnisse von $\phi = 1$ und 2 zum Vergleich dargestellt. Für beide Messreihen ist zwischen ungefähr 650 K und 750 K keine Zuordnung der Zündverzugszeiten möglich, da es in diesem Temperaturbereich bereits während der Kompression zu einer ersten Stufe der Zündung kommt. Mit der höheren Additivierung von 10 Mol% DEE tritt auch beim stöchiometrischen Gemisch unterhalb von 600 K eine Selbstzündung auf. Im Bereich zwischen 600 K und 650 K hat das Äquivalenzverhältnis den größten Einfluss auf die Zündverzugszeit. Die Verdoppelung des Kraftstoff-zu-Sauerstoff-Verhältnisses führt hier zu bis zu zehnmal schnelleren Zündverzugszeiten. Auf die erste Stufe der Zündung hat das Äquivalenzverhältnis hier keinen erkennbaren Einfluss.

Bei einer Temperatur von $T_{OT} \approx 550$ K kommt es bei dem stöchiometrischen Gemisch nur zu einer Teilzündung, weshalb die Zündverzugszeit hier in einer Linie mit der ersten Stufe der Zündung liegt. In Abbildung 8.5b ist der Druckverlauf dieser Messung mit dem Druckverlauf der Messung bei $T_{OT} \approx 580$ K im Vergleich dargestellt. Der Vergleich der Druckverläufe zeigt, dass es bei beiden zu einer ersten Stufe der Zündung kommt. Nach der Temperatur- und Druckerhöhung durch die erste Stufe der Zündung reicht bei der Messung mit 550 K am oberen Totpunkt der Radikalpool nicht aus um das Methan/DEE-Gemisch vollständig zum Zünden zu



(a) Einfluss des Äquivalenzverhältnisses bei einer Additivierung des Kraftstoffs mit 10 Mol% DEE. (b) Temperatureinfluss auf die Zündeigenschaften des binären Kraftstoffsystems.

Abbildung 8.5.: Zündeigenschaften der Gemische 7 bis 11 bei einem Druck von $p_{OT} \approx 10$ bar. Hauptzündung: \blacktriangledown 10 Mol% DEE, $\phi = 1$; \blacktriangledown 10 Mol% DEE, $\phi = 2$; Erste Stufe der Zündung: \triangledown 10 Mol% DEE, $\phi = 1$; \triangledown 10 Mol% DEE, $\phi = 2$; Druckverläufe: — $T_{OT} = 581$ K,, $p_{OT} = 10.1$ bar; - - - $T_{OT} = 552$ K,, $p_{OT} = 10.2$ bar.

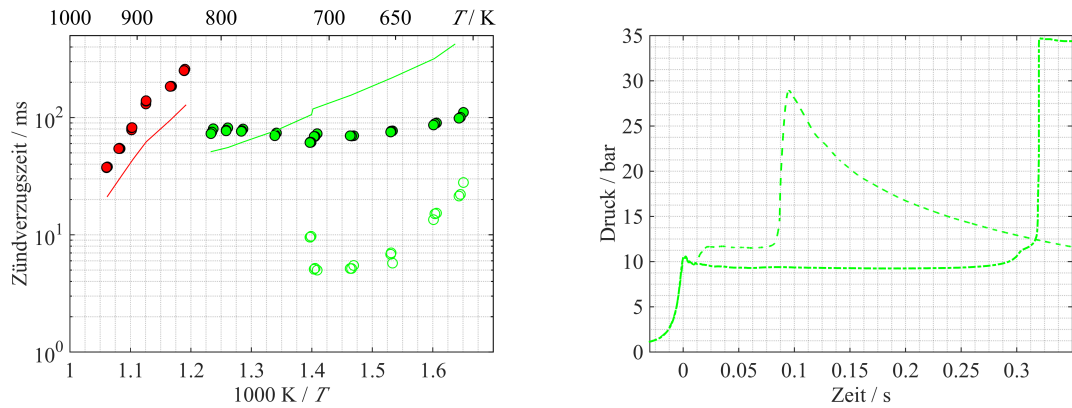
bringen. Die Analyse der Abgaszusammensetzung zeigt, dass in diesem Fall nahezu ausschließlich DEE umgesetzt wurde [270].

Ein direkter Vergleich der Auswirkung des DEE-Anteils auf die Zündverzugszeit ist im Anhang E.2 in Abbildung E.1a zu sehen. Für die Äquivalenzverhältnisse von $\phi = 2$ bewirkt die Erhöhung des DEE Anteils eine über den gesamten Temperaturbereich um etwa vier- bis sechsmal schnellere Zündung. Im Falle der stöchiometrischen Mischung wird der Temperaturbereich indem eine Zündung stattfindet, durch eine Erhöhung des DEE-Anteils bis unter 600 K erweitert.

Die durchgeführten Messreihen wurden dazu verwendet, einen für reine DEE/Luft-Gemische entwickelten Mechanismus auf seine Vorhersagekraft für DEE/CH₄-Gemische zu testen. Vergleiche für die Gemische mit 5% DEE bei $p_{OT} \approx 10$ bar sind in Abbildung 8.6 dargestellt. Für das stöchiometrische Gemisch sagt der Mechanismus die richtige Tendenz für die Änderung der Zündverzugszeit mit der Temperatur voraus. Die simulierte Zündverzugszeit ist jedoch etwas kürzer als die gemessene. Für die brennstoffreiche Mischung stimmt die simulierte Zündverzugszeit für Temperaturen um 750 K gut mit der gemessenen überein, sie ändert sich jedoch stärker mit der Temperatur. Für niedrigere Temperaturen sind die vom Mechanismus vorhergesagten Zündverzugszeiten länger als die gemessenen.

Während für die Messreihe mit einem Äquivalenzverhältnis von $\phi = 2$ bis knapp über 700 K eine Zweistufenzündung mit signifikantem Druckanstieg detektiert werden konnte, ist in der Simulation, wie beispielhaft in Abbildung 8.6b dargestellt, lediglich ein kleiner Druckanstieg kurz vor der Zündung zu erkennen. Die Zeit zwischen diesem Druckanstieg und dem vollständigen Umsatz des Kraftstoffs ändert

8. Untersuchungen zu Polygenerationsprozessen



(a) $p_{OT} = 10$ bar 5 Mol% DEE im Kraftstoff. (b) Druckverläufe bei einem Äquivalenzverhältnis von $\phi = 2$.

Abbildung 8.6.: Simulierte und gemessene Zündverzugszeiten: ● $\phi = 1$; ● $\phi = 2$; Simulation — $\phi = 1$ DEE-Mechanismus Sakai et al. [176]; — $\phi = 2$ DEE-Mechanismus Sakai et al. [176]; Druckverläufe: - - - Messung: $T_{OT} = 653$ K, $p_{OT} = 10.4$ bar; - · - · Simulation: $T_{OT} = 651$ K, $p_{OT} = 10.3$ bar.

sich mit der Temperatur nur geringfügig. Aufgrund der fehlenden Wärmefreisetzung durch die erste Stufe der Zündung verlängert sich die Zeit bis zu Zündung in diesem Temperaturbereich in der Simulation gegenüber der gemessenen.

Mit zunehmendem DEE-Anteil nähern sich die simulierte Zündverzugszeiten an die gemessenen an, wie in Abbildung 8.7 zu erkennen ist. Für beide Äquivalenzverhältnisse stimmt die Änderung der Zündverzugszeit mit der Temperatur gut überein. Bei Temperaturen oberhalb von 740 K sagt der Mechanismus etwas zu langsame Zündverzugszeiten voraus. Für das stöchiometrische Gemisch stimmen die Zündverzugszeiten aus Simulation und Messung unterhalb von 650 K gut überein. Die erste Stufe der Zündung wird vom Mechanismus jedoch schwächer und später vorausgesagt. Analog zu den Messungen beschreibt der Mechanismus keinen großen Einfluss des Äquivalenzverhältnisses auf die erste Stufe der Zündung. Auch für das Äquivalenzverhältnis von $\phi = 2$ wird die erste Stufe der Zündung später vorausgesagt als sie in den Messungen auftritt. Die Änderung der Hauptzündverzugszeit mit der Temperatur stimmt zwischen Simulation und Messung auch hier gut überein. Der reaktionsbeschleunigende Effekt von DEE wird vom Mechanismus jedoch zu schwach vorausgesagt, wodurch die simulierte Zündverzugszeit etwa doppelt so lange ist wie die gemessene.

8.2.3. Schlussfolgerung

Analog zu den Untersuchungen mit reinen DEE/Luft-Gemischen (Abschnitt 7.7) musste auch bei den DEE/CH₄/O₂/Inert-Gemischen auf die Startbedingungen geachtet werden, um keine Zersetzung des DEE vor dem Versuchsstart zu verursachen.

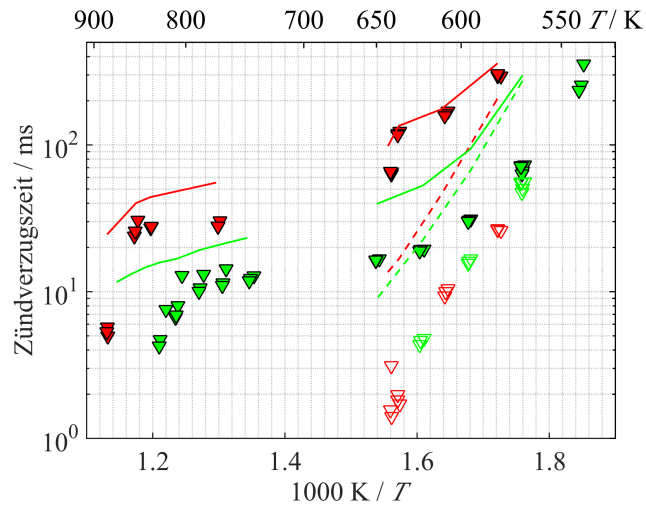


Abbildung 8.7.: Vergleich zwischen gemessenen und simulierten Zündverzugszeiten für Kraftstoffgemische mit 10 Mol% DEE bei einem Druck von $p_{OT} \approx 10$ bar. Hauptzündung: $\phi = 1$: \blacktriangledown Messung; — DEE-Mechanismus von Sakai et al. [176]; $\phi = 2$: \blacktriangledown Messung; — DEE-Mechanismus von Sakai et al. [176]; Erste Stufe der Zündung: $\phi = 1$: \triangledown Messung; - - - DEE-Mechanismus von Sakai et al. [176]; $\phi = 2$: \triangledown Messung; - - - DEE-Mechanismus von Sakai et al. [176].

Ein weiter Temperaturbereich konnte durch die Variation der Inertgaszusammensetzung und des Kompressionsverhältnisses abgedeckt werden. Bei der Untersuchung der Zündverzugszeiten konnte ein großer Einfluss der Zusammensetzung des Inertgases festgestellt werden. Die Variation des Inertgases muss daher in den Simulationen unbedingt berücksichtigt werden.

Für ein höheres Äquivalenzverhältnis von $\phi = 2$ konnte bereits bei geringer Additivierung mit DEE eine Selbstzündung bei sehr niedrigen Temperaturen festgestellt werden. Um auch die Zündung eines stöchiometrischen Gemischs stark zu beschleunigen und bei niedrigen Temperaturen zu ermöglichen, musste der Anteil von DEE auf 10 Mol% im Kraftstoffanteil erhöht werden. Neben dem Einfluss des Äquivalenzverhältnisses und der Additivierung mit DEE konnte ein stark beschleunigender Effekt durch eine Druckerhöhung nach der Kompression erreicht werden.

Die gemessenen Zündverzugszeiten wurden mit den simulierten verglichen. Hierfür wurde der DEE-Mechanismus von Sakai et al. [176], der ursprünglich für reine DEE/Luft-Gemische entwickelt wurde, verwendet. Obwohl der Mechanismus nicht für diese Bedingungen erstellt wurde, zeigt er eine gute Übereinstimmung für die stöchiometrischen Gemische bei $p_{OT} = 10$ bar und 20 bar. Bei den brennstoffreichen Gemischen mit 5 Mol% DEE-Additivierung findet bei der Simulation keine Zweistufenzündung statt, weshalb die Hauptzündverzugszeit stärker mit absinkender Temperatur ansteigt. Für die höhere Additivierung von 10 Mol% DEE im Kraftstoffanteil sagt auch der Mechanismus eine Zweistufenzündung voraus, die allerdings, wie auch die Hauptzündung, länger ist als in der Messung.

Die Messungen der Zündverzugszeiten der DEE/CH₄-Kraftstoffgemische zeigen das Potential von DEE für den Einsatz als Reaktionsbeschleuniger in reaktionskinetisch gesteuerten Niedertemperaturanwendungen. Die Messungen ermöglichen für eine Variation von Parametern die Validierung eines Reaktionsmechanismus zu detaillierteren Untersuchungen des binären Kraftstoffgemischs.

8.3. Dimethylether - Methan - Gemische

In Abschnitt 7.6 wurde bereits auf einen Teil der in der Literatur zu findenden, umfassenden Forschungsarbeiten zur Untersuchung von Dimethylether hingewiesen. Aufgrund der Verfügbarkeit und Herstellbarkeit von DME über Methanol aus Methan [251] und anderer vorteilhafter Eigenschaften, wie einer hohen Cetanzahl oder der geringen Neigung zur Rußbildung [11, 62, 175, 253], kann Dimethylether ein vielversprechender Reaktionsbeschleuniger für Methan/Luft-Gemische sein.

Einen reaktionsbeschleunigenden Effekt von DME auf die Selbstzündung von Methan entdeckten Amano et al. bei Messungen in einem Strömungsreaktor [306]. Chen et al. studierten die Auswirkungen der Zugabe von DME zu Methan bei der Hochtemperaturzündung und den Einfluss auf die Verbrennungseigenschaften. Sie bestätigten die beschleunigende Wirkung von DME auf die Reaktion von Methan [199].

In Stoßrohren wurden die Zündverzugszeiten von DME/CH₄-Gemischen für stöchiometrische Mischungen mit Zugaben von 1 Mol% - 50 Mol% DME bei hohen Temperaturen von Tang et al. gemessen [195]. Auch für diese Bedingungen wurde eine zündungsfördernde Wirkung von DME festgestellt, die jedoch mit Zunahme des DME-Anteils abgeschwächt wird. Die gemessenen Zündverzugszeiten wurden mit Vorhersagen des DME-Reaktionsmechanismus von Zhao et al. [51] verglichen und eine gute Übereinstimmung konnte festgestellt werden [195].

Zuletzt veröffentlichten Burke et al. [30] einen für DME/CH₄-Gemische neu entwickelten Reaktionsmechanismus. Der Mechanismus wurde an Stoßrohr und RCM-Zündverzugszeitmessungen in einem Temperaturbereich von $T = 600$ K bis 1000 K für Drücke zwischen $p = 7$ atm und 41 atm sowie Äquivalenzverhältnisse von $\phi = 0.3$ bis 2 validiert [30].

Zu den vorgestellten Literaturstudien zur Untersuchung des Einflusses von DME auf die Selbstzündung von Methan soll die im Folgenden vorgestellte Studie weitere Daten für den Bereich der konventionellen Verbrennung liefern. Zusätzlich sollen aber auch unkonventionelle Bedingungen, wie eine sehr brennstoffreiche Verbrennung, untersucht werden. Diese Daten können unter anderem als Grundlage zur Validierung für einen neuen Reaktionsmechanismus dienen. Dieser Mechanismus soll die numerische Untersuchung von Polygenerationssystemen oder anderen chemischen Prozessen ermöglichen, für die der Umsatz von Methan auch unter sehr fetten Bedingungen interessant sein kann [42, 120].

8.3.1. Untersuchte Bedingungen

Die gemessenen Gaszusammensetzungen sind in Tabelle 8.3 aufgeführt. Es wurden Mischungen mit Äquivalenzverhältnissen von $\phi = 1$ bis 15 untersucht. Um bei den Messungen mit sehr hohen Äquivalenzverhältnissen $\phi > 6$ auch bei höheren Temperaturen messen zu können, wurde der Anteil des Inertgases (hier: Argon) für alle Mischungen bei 80 Mol% konstant gehalten. Für alle anderen Messungen wurde das Verhältnis 79/21 zwischen Inertgas und Sauerstoff verwendet. Für die Gemische 1 und 2 wurden verschiedene Zusammensetzungen des Inertgases aus Stickstoff und Argon gewählt, um einen großen Temperaturbereich abdecken zu können.

Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich von 640 K bis 1025 K und für Drücke am oberen Totpunkt von $p_{OT} = 10$ bar und $p_{OT} = 20$ bar durchgeführt. Die Unsicherheit bei der Bestimmung der Temperatur liegt bei diesen Messungen zwischen $u_{T_1} = 1.308\%$ und 1.366% .

Tabelle 8.3.: Untersuchte DME/CH₄/O₂/N₂/Ar-Gemische [42, 120, 129].

Gemisch	ϕ	DME:CH ₄ - Verhältnis	DME Mol%	CH ₄ Mol%	O ₂ Mol%	N ₂ Mol%	Ar Mol%
1	1	1:9	0.9	8.2	19.1	71.8	-
2	1	1:9	0.9	8.2	19.1	35.9	35.9
3	1	1:9	0.9	8.2	19.1	-	71.8
4	2	1:9	1.7	15.0	17.5	65.8	-
5	2	1:9	1.7	15.0	17.5	6.6	59.2
6	1	1:4	1.7	7.0	19.2	72.1	-
7	2	1:4	3.2	12.8	17.6	66.4	-
8	2	1:19	0.9	16.2	17.4	65.5	-
9	6	1:9	1.5	13.6	5.3	-	79.6
10	6	1:9	3.8	33.8	13.1	-	49.3
11	7	1:9	1.5	13.4	4.5	-	80.6
12	7	1:9	4.2	37.1	12.4	-	46.3
13	10	1:9	1.7	14.9	3.5	-	79.9
14	10	1:9	5.0	45.0	10.5	-	39.5
15	15	1:9	1.9	16.9	2.6	-	78.6
16	15	1:9	6.0	54.0	8.4	-	31.6

8.3.2. Ergebnisse zu Zündverzugszeiten

In Abbildung 8.8 sind die Zündverzugszeitmessungen von Gemisch 1 bis 7 mit den Reaktionsmechanismen von Burke et al. [30] und dem Polymech von Porras et al. [120] im Vergleich dargestellt. Die Simulationsergebnisse beider Mechanismen sind aus den Arbeiten von Herzler et al. [129] und Werler et al. [42] entnommen. Zur Simulation der Zündverzugszeiten wurde das adiabate Kern-Modell verwendet.

8. Untersuchungen zu Polygenerationsprozessen

Für die stöchiometrischen Gemische ist die bereits von Tang et al. [195] beschriebene beschleunigende Wirkung bei einer Verdoppelung des DME-Anteils erkennbar (Abbildung 8.8a). Für das Gemisch mit 20 Mol% DME im Kraftstoffanteil kommt es auch bei deutlich niedrigeren Temperaturen ($T_{OT} \approx 650$ K) zu einer Zündung. Die Messreihe zeigt auch ein Plateau der Zündverzugszeiten mit steigenden Temperaturen über etwa 710 K, hervorgerufen vom NTC-Verhalten des DMEs in diesem Bereich (siehe auch Abschnitt 8.3). Bei einem geringeren DME-Anteil wirkt sich das NTC-Verhalten von DME deutlich weniger ausgeprägt aus. Des Weiteren konnte nur mit einem Anteil von 20 Mol% DME eine Zweistufenzündung festgestellt werden.

Beide Mechanismen beschreiben die Zündverzugszeit von Gemisch 1-3 (10 Mol% DME) gut. Bei Temperaturen unterhalb von 900 K beschreibt der Burke-Mechanismus die Zündverzugszeit genauer als der Polymech. Dieser sagt einen geringfügig zu langen Zündverzug voraus. Für Gemisch 6 sagen beide Mechanismen das Auftreten einer Zweistufenzündung voraus. Für Temperaturen höher als etwa 780 K konnte im Experiment keine Zweistufenzündung mehr festgestellt werden. In der Simulation mit beiden Reaktionsmechanismen kommt es jedoch bereits während der Kompression zur ersten Stufe der Mehrstufenzündung, weshalb ein Vergleich in diesem Bereich im Arrheniusdiagramm nicht möglich ist. Die Zündverzugszeit der Hauptzündung wird bei 650 K vom Polymech richtig vorausgesagt. Mit einem Anstieg der Temperatur wird die vorausgesagte Zündverzugszeit zu lang. In dem im Arrheniusdiagramm vergleichbaren Temperaturbereich beschreibt der Burke-Mechanismus die Hauptzündung besser, sagt jedoch entgegen dem Polymech eine schnellere Zündung voraus.

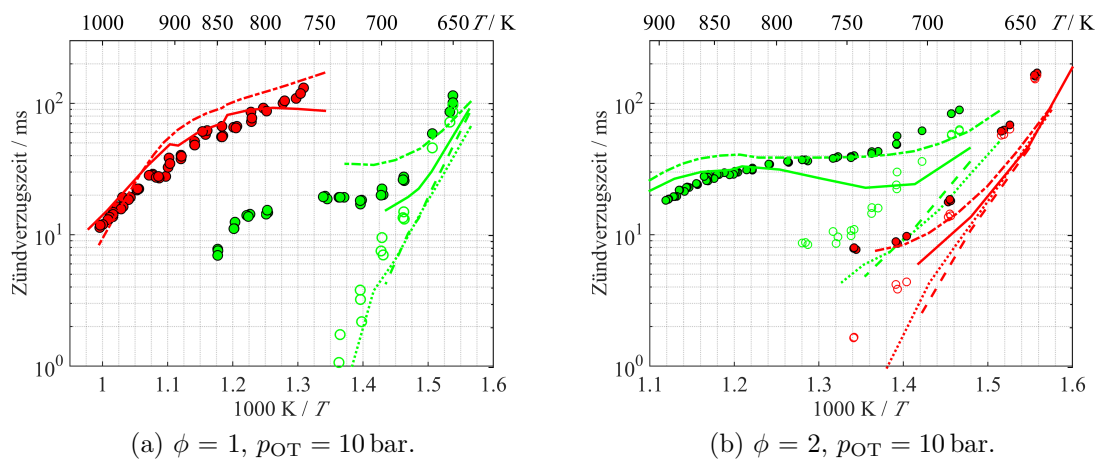


Abbildung 8.8.: Untersuchung des Einflusses von DME auf die Zündverzugszeit von CH_4 - Messung und Simulation im Vergleich. Hauptzündung Messung: ● 10 Mol% DME; ● 20 Mol% DME; Hauptzündung Simulation: — Burke et al. [30]; - - - Polymech - Porras et al. [120]; erste Stufe der Zündung Messung: ○ 10 Mol% DME; ○ 20 Mol% DME; erste Stufe der Zündung Simulation: - - - Burke et al. [30]; Polymech - Porras et al. [120].

Für ein höheres Äquivalenzverhältnis von $\phi = 2$ ist der Vergleich der verschiedenen DME-Anteile und der Messungen mit den Vorhersagen der beiden Reaktionsmechanismen in Abbildung 8.8b dargestellt. Für die gezeigten Bedingungen haben beide Mechanismen generell eine gute Vorhersagekraft für den untersuchten Temperaturbereich. Die Zündverzugszeit der ersten Stufe wird jedoch von beiden Mechanismen zu schnell vorhergesagt.

Für das Gemisch mit einem geringeren Anteil an DME beschreibt der Burke-Mechanismus bei hohen Temperaturen die Zündverzugszeit sehr gut. Im Temperaturbereich in dem Zweistufenzündung auftritt, sagt der Mechanismus jedoch die Hauptzündung zu schnell voraus. Im Bereich der Zweistufenzündung beschreibt der Polymech die Hauptzündung besser, jedoch für Temperaturen unter 740 K etwas zu schnell. Bei Temperaturen über 800 K beschreibt der Polymech die Zündverzugszeit etwas zu langsam.

Für einen Anteil von 20 Mol% DME im Kraftstoff kann eine gute Übereinstimmung zwischen dem Polymech und der Hauptzündung festgestellt werden. Mit abnehmender Temperatur wird die vom Mechanismus vorhergesagte Zündverzugszeit jedoch etwas zu schnell. Der Burke-Mechanismus beschreibt das Auftreten der Zündung im gesamten untersuchten Temperaturbereich zu schnell. Bei beiden Mechanismen scheint das zu schnelle Auftreten der ersten Stufe der Zündung auch eine zu schnelle Hauptzündung auszulösen.

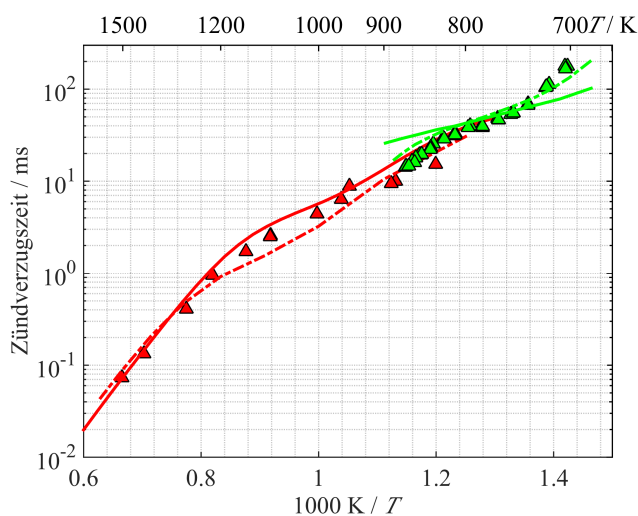


Abbildung 8.9.: Stoßrohr und RCEM Zündverzugszeiten für 5 Mol% DME in Methan bei $p \approx 20$ bar und $\phi = 2$. Messungen: \blacktriangle Stoßrohrdaten Herzler et al. [129]; \blacktriangle RCEM; Simulationen: — Burke et al. [30]; - - - Polymech - Porras et al. [120].

In Abbildung 8.9 ist die Komplementarität von Stoßrohrmessungen und Messungen in der RCEM für Gemisch 8 dargestellt. Die Messungen wurden bei einem Druck von $p = 20$ bar durchgeführt. Im Bereich überlappender Messdaten stimmen die Zündverzugszeiten mit Rücksicht auf die Temperatureinflüsse der experimentellen Aufbauten sehr gut überein. Die Stoßrohrdaten werden von beiden Mechanismen mit

einer guten Übereinstimmung vorausgesagt. Im Temperaturbereich von 1000 K bis 1200 K zeigen die Mechanismen ein unterschiedliches Verhalten im Vergleich zu den Messdaten. Der Polymech beschreibt etwas zu kurze Zündverzugszeiten und der Burke geringfügig zu lange. Im Vergleich mit den RCEM-Daten zeigen die Mechanismen ein stärker divergierendes Verhalten. Im untersuchten Temperaturbereich beschreibt der Polymech die Zündverzugszeit sehr gut. Der Burke-Mechanismus trifft die gemessene Zündverzugszeit für Temperaturen zwischen 750 K und 800 K. Bei tieferen Temperaturen sagt der Mechanismus einen zu kurzen und bei höheren Temperaturen einen zu langen Zündverzug voraus [120].

Wie bereits im einleitenden Teil erwähnt wurde, sollte der Polymech vor allem für Bedingungen entwickelt werden, die für die technische Verbrennung ungewöhnlich sind. Aus diesem Grund wurden weitere Messungen bei sehr hohen Äquivalenzverhältnissen durchgeführt (Abbildung 8.10). Obwohl der Mechanismus von Burke et al. nicht explizit für solche Bedingungen entwickelt wurde, wird dieser im Folgenden auch mit Messungen von Äquivalenzverhältnissen zwischen $\phi = 6$ und $\phi = 15$ verglichen [30].

In Abbildung 8.10a sind die Messungen für die Äquivalenzverhältnisse $\phi = 6$ und 7 dargestellt. Die Messungen bei höheren Temperaturen wurden mit einem hohen Anteil Argon (Gemisch 9 und 11) durchgeführt, bei den niedrigen Temperaturen ist das Verhältnis von Argon zu Sauerstoff konstant bei 79 zu 21 (Gemisch 10 und 12). Bei niedrigen Temperaturen beschreiben beide Mechanismen eine zu schnelle Zündung. Ab einer Temperatur von 730 K sagt der Polymech die richtige Zündverzugszeit voraus. In den Messungen ist kein Einfluss des Äquivalenzverhältnisses auf die Zündverzugszeit für Temperaturen unter 800 K zu erkennen. Diese Eigenschaft wird auch von beiden Mechanismen richtig wiedergegeben. Im Gegensatz zur Vorhersage bei der Hauptzündung sagt der Polymech für die erste Stufe der Zündung eine kürzere Zeit voraus als der Burke-Mechanismus. Mit beiden Mechanismen wird die Zündwilligkeit der ersten Stufe der Zündung zu hoch vorhergesagt.

Für die hohen Temperaturen sagt der Mechanismus von Burke et al. [30] etwas zu lange Zündverzugszeiten voraus. Die von dem Polymech vorausgesagten Zündverzugszeiten stimmen für die verdünnten Mischungen bei hohen Temperaturen gut überein. Beide Mechanismen geben den Einfluss des Äquivalenzverhältnisses auf die Zündverzugszeit in diesem Temperaturbereich richtig wieder.

Beide Mechanismen beschreiben auch bei den hohen Temperaturen eine Art Zweistufenzündung. Diese Zweistufenzündung konnte bei den Messungen nicht festgestellt beziehungsweise detektiert werden. Die Mechanismen beschreiben in diesen Fällen jedoch keine durch den Übergang zwischen Nieder- und Hochtemperaturchemie verursachte Zweistufenzündung. Durch die stark divergierenden Selbstzündeneigenschaften der zwei Kraftstoffbestandteile kommt es in der Simulation zur Zweistufenzündung. Bei Betrachtung der Speziesprofile zeigt sich, dass bei der ersten Stufe ausschließlich DME verbraucht wird und erst bei der Hauptzündung auch Methan umgesetzt wird [120].

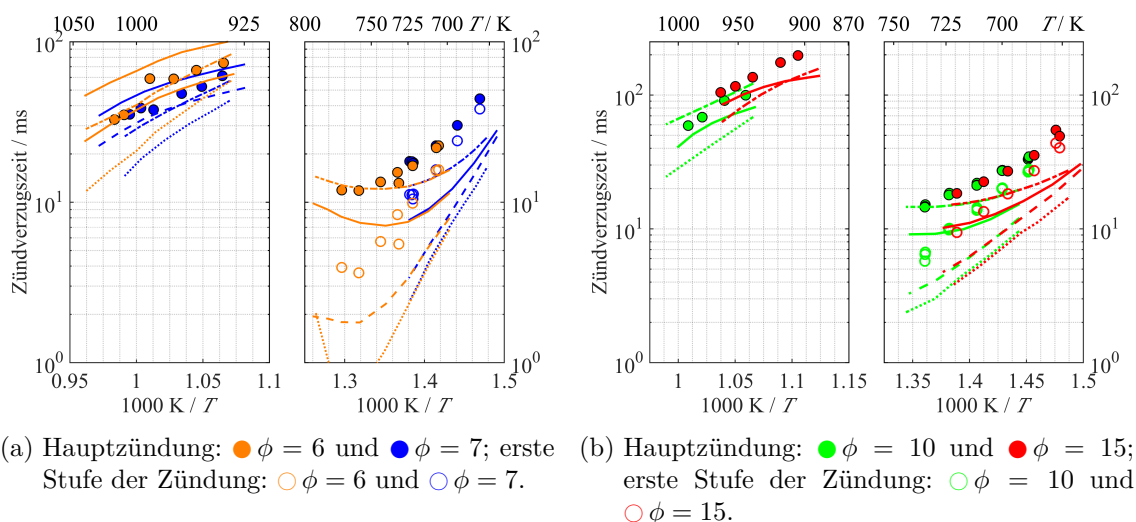


Abbildung 8.10.: Zündverzugszeiten brennstoffreicher CH_4/DME -Gemische im Vergleich mit Reaktionsmechanismen. Hauptzündung: —Burke et al. [30]; - - -Polymech - Porras et al. [120]; Erste Stufe der Zündung: - - -Burke et al. [30];Polymech - Porras et al. [120].

Ein Vergleich von Messungen und Simulationen mit Äquivalenzverhältnissen von $\phi = 10$ und 15 ist in Abbildung 8.10b dargestellt. Wie bereits beim Vergleich der geringeren Äquivalenzverhältnisse, kann bei niedrigen Temperaturen wieder kein Einfluss auf den Zeitpunkt der Hauptzündung festgestellt werden. Die erste Stufe der Zündung findet mit steigendem Äquivalenzverhältnis geringfügig schneller statt. Beide Mechanismen sagen den Einfluss des Äquivalenzverhältnisses in diesem Bereich richtig voraus. Die Hauptzündung und die erste Stufe der Zündung werden jedoch mit abnehmender Temperatur zu schnell vorhergesagt. Die Hauptzündung wird vom Polymech besser vorausgesagt, während bei der ersten Stufe der Zündung der Burke-Mechanismus besser mit den Messdaten übereinstimmt.

Bei höheren Temperaturen ($T > 900 \text{ K}$) findet die Zündung bei der Simulation mit dem Burke-Mechanismus etwas zu schnell statt. Bei Verwendung des Burke-Mechanismus tritt unter diesen Bedingungen keine durch die Zündeigenschaften der Kraftstoffbestandteile verursachte Zweistufenzündung auf. Von dem Polymech wird dieses Verhalten noch für das Äquivalenzverhältnis von $\phi = 10$, jedoch nicht für $\phi = 15$ vorhergesagt. Hiervon beeinflusst, beschreibt der Mechanismus für das niedrige Äquivalenzverhältnis eine zu langsame Zündung und für das hohe eine zu schnelle Zündung.

8.3.3. Schlussfolgerung

Zu Methan/DME-Gemischen gibt es in der Literatur bereits Daten zu in Stoßrohren und einer RCM gemessenen Zündverzugszeiten. Die durchgeführten Messungen sollten den Messbereich für weitere Variationen des Methan/DME-Verhältnisses und

des Äquivalenzverhältnisses erweitern. Insbesondere für sehr hohe Äquivalenzverhältnisse liefern die Messungen neue Richtwerte für die Weiterentwicklung der beiden zum Vergleich eingesetzten Reaktionsmechanismen. Für stöchiometrische Gemische lieferte der Burke-Mechanismus die bessere Übereinstimmung mit den gemessenen Zündverzugszeiten. Für höhere Äquivalenzverhältnisse und niedrige Temperaturen ist die Übereinstimmung mit dem Polymechnismus besser. Beide sagen für diese Bedingungen jedoch eher zu schnelle Zündverzugszeiten voraus. Die erste Stufe der Zündung wird unter den meisten untersuchten Bedingungen vom Burke-Mechanismus besser wiedergegeben.

Umso höher der Methan-Anteil im Gemisch ist, desto besser sagt der Polymechnismus die Zündverzugszeiten voraus. Die Stärken des Burke-Mechanismus liegen eher bei den Gemischen mit höheren DME-Anteilen. Bei den sehr hohen Äquivalenzverhältnissen wird die Zündverzugszeit vom Polymech besser vorhergesagt. Die Auswirkungen des sehr unterschiedlichen Zündverhaltens der beiden Komponenten wird vom Burke-Mechanismus bei den hohen Äquivalenzverhältnissen besser wiedergegeben.

8.4. Vergleich der Reaktionsbeschleuniger

Für die Umsetzung eines Polygenerationsprozesses in einem Motorkonzept, das wie zum Beispiel ein HCCI-Motor reaktionskinetisch gesteuert werden kann, ist die Zündwilligkeit des eingesetzten Kraftstoffs entscheidend. Neben dem Einsatz der gemessenen Zündverzugszeiten der binären Methan/Reaktionsbeschleuniger-Gemische zur Validierung von Reaktionsmechanismen soll deshalb deren Wirkung zur Steuerung beziehungsweise Beschleunigung der Selbstzündung von Methan im Folgenden einander gegenübergestellt werden.

Die Menge der Beimischung der Kraftstoffe wurde molar definiert, da bei der Verwendung eines binären Kraftstoffs in einem Motor die Menge der beizumischenden Komponente von Bedeutung ist. Der Vergleich wird hier auch auf Basis gleicher molarer Beimischmengen durchgeführt. Der Einfluss der sich unterscheidenden, im Reaktionsbeschleuniger gebundenen, chemischen Energie wird im durchgeführten Vergleich nicht berücksichtigt. Die Bedingungen der vergleichbaren Gemische sind in Tabelle 8.4 aufgeführt.

Tabelle 8.4.: Bedingungen für Vergleiche der Reaktionsbeschleuniger.

Vergleich	Additivierung Mol%	ϕ	Druck bar	DEE	DME	n-Heptan
1	10	1	10	✓	✓	-
2	10	2	10	✓	✓	✓
3	5	2	10	✓	-	✓
4	5	2	20	✓	✓	-

In Abbildung 8.11 ist für alle untersuchten Reaktionsbeschleuniger für die Bedingungen des in Tabelle 8.4 aufgeführten Vergleichs Nr. 2 die Zündverzugszeit zusammen mit den gemessenen Zündverzugszeiten von reinen Methan-Messungen dargestellt. Alle drei Reaktionsbeschleuniger zeigen eine hohe Wirksamkeit zur Verringerung der zur Selbstzündung von Methan benötigten Temperatur. DEE ist bei niedrigen Temperaturen der effektivste Reaktionsbeschleuniger. Bereits bei Temperaturen unterhalb von 550 K kommt es zu einer Selbstzündung. Bei einer Additivierung mit 10 Mol% reicht von n-Heptan und DME die Reaktivität dagegen nur für eine Selbstzündung oberhalb von 650 K aus. Der Grund hierfür ist das NTC-Verhalten der reinen Reaktionsbeschleuniger. Der Temperaturbereich des NTC-Bereichs liegt bei n-Heptan und DME oberhalb von 750 K, während bei DEE ein NTC-Verhalten bereits unter 600 K festgestellt werden kann. Bei Temperaturen zwischen 700 K und 800 K zeigen n-Heptan und DEE die gleiche beschleunigende Wirkung auf Methan, wobei für höhere Temperaturen DEE wieder wirkungsvoller ist. Im NTC-Bereich von DME und n-Heptan zündet das Gemisch von n-Heptan bis zu dreimal schneller, außerhalb des NTC-Bereichs zeigen beide Stoffe die gleiche beschleunigende Wirkung.

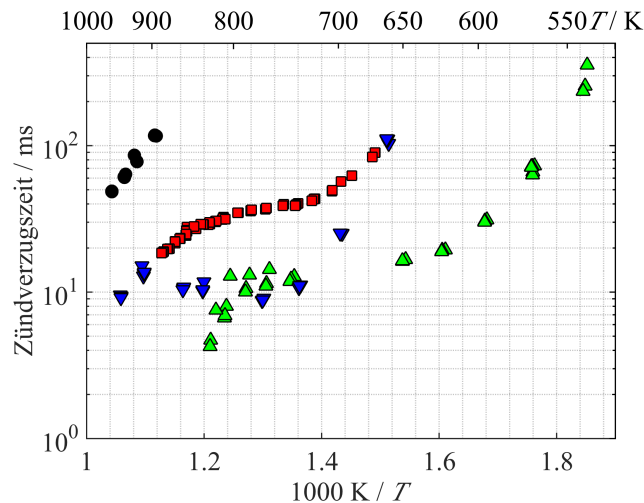


Abbildung 8.11.: Vergleich der beschleunigenden Wirkung verschiedener Additive auf die Selbstzündung von Methan bei einer Additivierung mit 10 Mol%, einem Äquivalenzverhältnis von $\phi = 2$ und einem Druck von $p_{OT} = 10$ bar für additivierte Messungen und $p_{OT} = 15.3$ bar für reine Methan-Messungen. ● reines Methan; ▼ n-Heptan + Methan; ▲ DEE + Methan; ■ DME + Methan.

Im Anhang E.3 sind die drei weiteren in Tabelle 8.4 vorgestellten Vergleiche dargestellt. Wie im bereits vorangehend, detailliert beschriebenen Fall zeigt sich bei allen Vergleichen die hohe Wirksamkeit von DEE auf die Zündung von Methan bei sehr niedrigen Temperaturen. Der Temperaturbereich, in dem eine Zündung stattfindet, ist unter den untersuchten Bedingungen bei Verwendung von DEE nahezu unabhängig von Druck, Äquivalenzverhältnis und Additivierung. Bei niedrigerer Additivierung nimmt die Zündverzugszeit jedoch zu, wodurch bei geringer Additivierung

n-Heptan für Temperaturen über 700 K der wirkungsvollere Reaktionsbeschleuniger ist.

Bei der Verwendung von DME als Additiv haben Druck, Äquivalenzverhältnis und Additivierung einen Einfluss auf den Temperaturbereich in dem es zur Selbstzündung kommen kann. Für das stöchiometrische Gemisch mit 10 Mol% DME kommt es erst oberhalb 750 K zur Selbstzündung. Bei einem höheren Druck von 20 bar und niedriger Additivierung mit 5 Mol% DME kommt es auch unterhalb von 700 K zur Selbstzündung.

Durch die Verwendung von DEE als Reaktionsbeschleuniger kann Methan am wirkungsvollsten in einem weiten Temperaturbereich zur Selbstzündung gebracht werden. Ein weiterer Vorteil von DEE ist der geringe Temperatureinfluss zwischen 650 K und 800 K auf die Zündverzugszeit für kraftstoffreiche Gemische. Bei geringer Additivierung ist jedoch in Bezug auf die Zündverzugszeit n-Heptan der effizientere Reaktionsbeschleuniger für Temperaturen oberhalb von 700 K. DME hat dagegen unter allen untersuchten Bedingungen die kleinste Auswirkung auf die Selbstzündung von Methan.

8.5. Vergleich von Spezies-Zeit-Profilen

Der in dieser Arbeit entwickelte Expansionsmechanismus zur Detektion von quasi-zeitlich aufgelösten Speziesprofilen wurde zur Untersuchung von DME/CH₄-Gemischen eingesetzt. Es wurden DME/CH₄-Gemische für die ersten Messungen gewählt, da hier bereits Zündverzugszeitmessungen bei sehr unterschiedlichen Äquivalenzverhältnissen durchgeführt wurden. Zur Durchführung der Messungen wurden die Gemische 4, 10 und 15 aus Abschnitt 8.3.1 mit den jeweiligen Äquivalenzverhältnissen $\phi = 2, 6$ und 10 ausgewählt. Die Methode zur Darstellung des zeitlichen Vergleichs wurde bereits in Abschnitt 4.3.1 erläutert. In Tabelle 8.5 sind die Durchschnittswerte von Temperatur und Druck sowie die auftretenden Minimal- und Maximalwerte aus der Durchführung der einzelnen Messungen für die drei Gemische aufgelistet.

Tabelle 8.5.: Druck und Temperatur am oberen Totpunkt bei Durchführung der Messungen.

Gemisch	ϕ	$p_{OT_{avg}}$ bar	$p_{OT_{min}}$ bar	$p_{OT_{max}}$ bar	$T_{OT_{avg}}$ K	$T_{OT_{min}}$ K	$T_{OT_{max}}$ K
2	2	10.14	10.06	10.22	682.56	681.46	683.9
7	6	9.63	9.48	9.77	736.31	734.71	739.81
12	10	9.93	9.75	10.00	714.00	711.58	715.64

Abbildung 8.12 zeigt den Vergleich der zeitlichen Reaktantenverläufe zwischen Simulationen mit dem Polymech [120] und Messungen für die Äquivalenzverhältnisse $\phi = 2$ und 10 . Für beide Äquivalenzverhältnisse beschreibt der Mechanismus einen

zu hohen Verbrauch von DME vor und während der ersten Stufe der Zündung um $t_{\text{norm.}} = 1$. Der Verbrauch des Sauerstoffs wird beim niedrigeren Äquivalenzverhältnis von $\phi = 2$ bei der ersten Stufe der Zündung gut vorausgesagt. Dagegen tritt beim Umsatz von Sauerstoff bei $\phi = 10$ eine Diskrepanz zwischen Messung und Simulation auf. Bei der ersten Stufe der Zündung wird in beiden Fällen sowohl bei den Messungen als auch in der Simulation kaum Methan umgesetzt. Im Verlauf zwischen erster Stufe der Zündung und Hauptzündung beschreibt der Mechanismus die Reaktantenzusammensetzung für das hohe Äquivalenzverhältnis zuverlässig. Für das Äquivalenzverhältnis von $\phi = 2$ bleibt die bei der ersten Stufe der Zündung auftretende Diskrepanz des DME-Umsatzes bis zur Hauptzündung bestehen. Der Verbrauch von Sauerstoff und Methan wird auch bei diesem Äquivalenzverhältnis zuverlässig beschrieben.

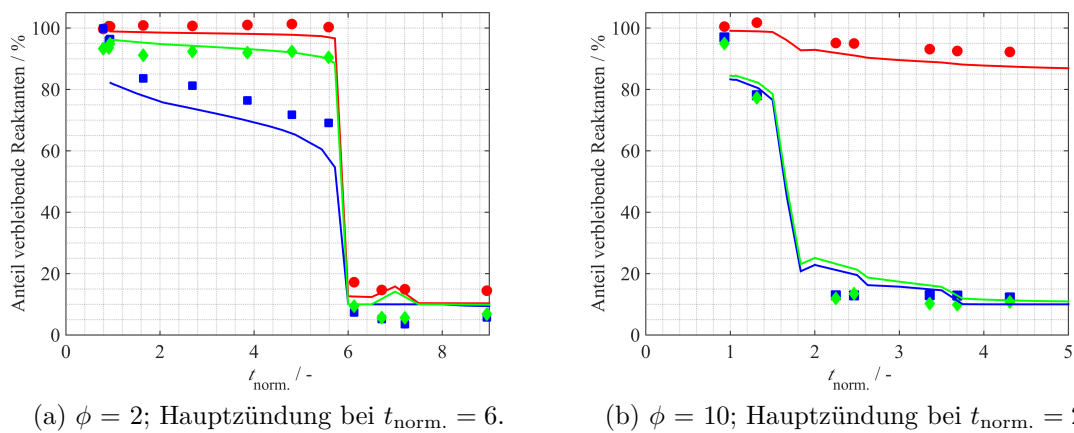


Abbildung 8.12.: Vergleich der Reaktantenverläufe aus Messungen (● CH₄; ■ DME; ◆ O₂) und Simulationen mit dem Polymech [120] (— CH₄; — DME; — O₂) bei verschiedenen Äquivalenzverhältnissen über der normierten Zeit.

In der Zeit nach der Hauptzündung werden die Verläufe der Restanteile der Reaktanten qualitativ gut vom Reaktionsmechanismus wiedergegeben. Schwankungen der Zusammensetzung in der Simulation zeigen hier die hohe Sensitivität auf kleine Veränderungen der Bedingungen. Für das leicht fette Gemisch werden die Reaktanten in der Simulation bis auf den Anteil, der dem Schadvolumen im Brennraum entspricht, vollständig umgesetzt. Im Gegensatz zur Simulation kann in den Messungen ein Unterschied zwischen konsumiertem Methan und DME festgestellt werden. Diese Diskrepanz zwischen den Ergebnissen der Messungen und der Simulationen kann auf das verwendete Mehrzonenmodell zurückgeführt werden. Wie in Abschnitt 6.2 beschrieben wurde, wird das Volumen der Wirbelfalle lediglich von einer Zone beschrieben. Eine weitere Diskretisierung dieses Volumens mit einer daraus folgenden Temperaturabstufung könnte zu einer besseren Übereinstimmung bei der Beschreibung des Umsatzes des bei niedrigen Temperaturen reaktiven DMEs führen.

Für das Kraftstoff/Luft-Gemisch Nr. 7 mit einem Äquivalenzverhältnis von $\phi = 6$ ist der Vergleich in Abbildung E.4a in Anhang E.4 dargestellt. Bei der ersten Stufe

8. Untersuchungen zu Polygenerationsprozessen

der Zündung ist die Übereinstimmung hier für alle drei Reaktanten am besten. Der Mechanismus beschreibt für dieses Gemisch jedoch einen etwas zu hohen Konsum an Methan in der Zeit nach der Hauptzündung.

Für CO_2 , CO und CH_3OH ist der zeitliche Verlauf des prozentualen Anteils der aus dem Kraftstoff gebundenen C-Atome in Abbildung 8.13 für die Gemische mit den Äquivalenzverhältnissen $\phi = 2$ und 10 dargestellt. Des Weiteren wird auch ein Vergleich für den zeitlichen Verlauf des Molenbruchs von H_2 gezeigt. Der Polymech [120] zeigt sowohl für das Äquivalenzverhältnis $\phi = 2$ in Abbildung 8.13a als auch für $\phi = 10$ in Abbildung 8.13b von der ersten Stufe der Zündung bis über die gesamte Zeit nach der Hauptzündung eine sehr gute Übereinstimmung. Der Verlauf von CO_2 , das den größten Anteil am energetischen Umsatz hat, wird für das leicht fette Gemisch nach der ersten Stufe der Zündung zu hoch vorausgesagt. Nach der Hauptzündung stimmt der Verlauf zwischen Messung und Simulation überein. Für das fettere Gemisch verhält sich die Vorhersage des Mechanismus konträr: Nach der ersten Stufe der Zündung stimmt die Vorhersage des Mechanismus mit der Messung überein. Nach der Hauptzündung wird vom Mechanismus ein zu hoher Anteil CO_2 beschrieben.

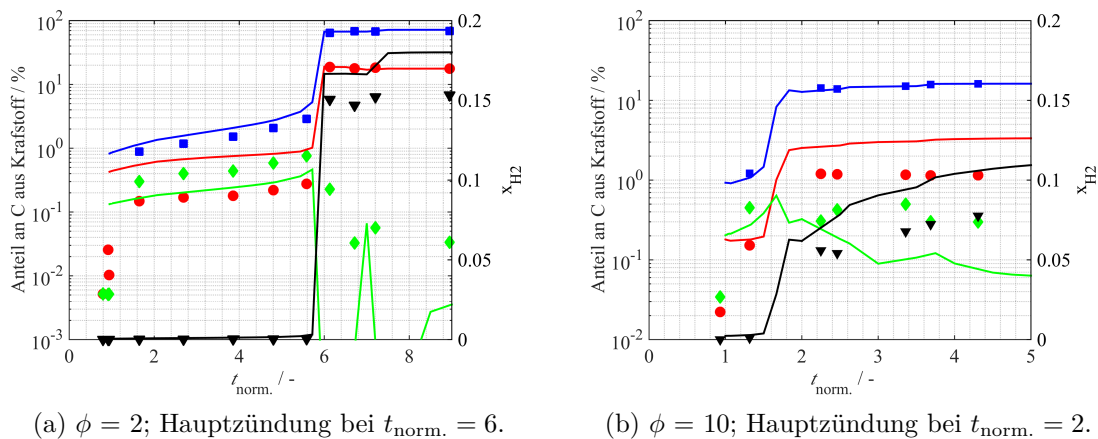


Abbildung 8.13.: Vergleich der Verläufe von Produkten aus Messungen (■ CO ; ● CO_2 ; ◆ CH_3OH ; ▼ H_2) und Simulationen mit dem Polymech [120] (— CO ; — CO_2 ; — CH_3OH ; — H_2) bei verschiedenen Äquivalenzverhältnissen über der normalisierten Zeit.

Der simulierte Verlauf von Methanol (CH_3OH) ist für beide Äquivalenzverhältnisse nach der ersten Stufe der Zündung nur geringfügig zu niedrig. Nach der Hauptzündung zeigt der stark variierende Verlauf des Methanols die hohe Sensitivität des Mechanismus auf kleine Änderungen der Bedingungen. Für das Gemisch mit $\phi = 2$ schwankt das Simulationsergebnis zwischen einem deutlich zu niedrigen Anteil und der genauen Beschreibung des Methanolanteils der Messdaten. Der Verlauf des Molenbruchs von Wasserstoff wird bis zur Hauptzündung für beide Äquivalenzverhältnisse von der Simulation richtig beschrieben. Nach der Hauptzündung sagt die Simulation einen zu hohen Molenbruch voraus, beschreibt aber den in den Messungen auftretenden verzögerten zeitlichen Anstieg bei $\phi = 10$ richtig.

Für den in Anhang E.4, Abbildung E.4b dargestellten Vergleich bei einem Äquivalenzverhältnis von $\phi = 6$ ist eine zum Vergleich bei $\phi = 10$ analoge Übereinstimmung beziehungsweise Abweichung der einzelnen Spezies zu erkennen.

Die zeitlichen Verläufe der in den C_2 -Kohlenwasserstoffen und in Formaldehyd (CH_2O) gebundenen Anteile an Kohlenstoffatomen aus dem Kraftstoff sind in den Diagrammen in Abbildung 8.14 aufgetragen. Für den Großteil des Zeitbereichs vor der Hauptzündung konnte für beide Äquivalenzverhältnisse von den dargestellten Spezies nur Formaldehyd detektiert werden. Die Entstehung von Formaldehyd bei der ersten Stufe der Zündung wird für beide Äquivalenzverhältnisse richtig vorausgesagt. In der Simulation liegt der Anteil der im Formaldehyd gebundenen C-Atome trotz der hohen Messunsicherheit von 24.87% jedoch deutlich zu hoch. Nach der Hauptzündung wird die Abnahme von CH_2O richtig beschrieben. In den Simulationsergebnissen ist die hohe Sensitivität des Formaldehydanteils auf kleine Änderungen der Bedingungen an den großen Schwankungen der Ergebnisse zu erkennen.

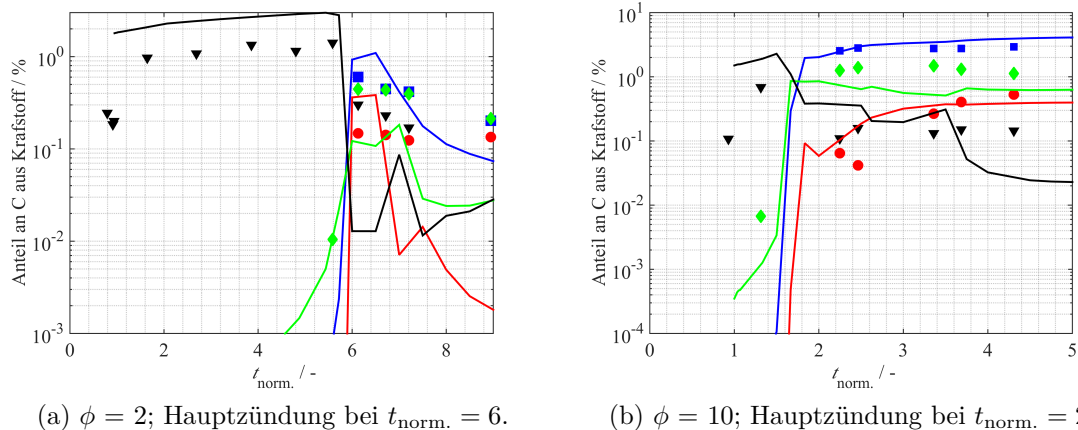


Abbildung 8.14.: Vergleich der Verläufe von C_2 -Spezies und Formaldehyd aus Messungen (● C_2H_2 ; ■ C_2H_4 ; ◆ C_2H_6 ; ▼ CH_2O) und Simulationen mit dem Polymech [120] (— C_2H_2 ; — C_2H_4 ; — C_2H_6 ; — CH_2O) bei verschiedenen Äquivalenzverhältnissen über der normierten Zeit.

Kurz vor Beginn der Hauptzündung konnte in den Messungen, wie auch von der Simulation vorhergesagt, ein kleiner Anteil Ethan (C_2H_6) festgestellt werden. Ethen (C_2H_4) und Ethin (C_2H_2) entstehen erst bei der Hauptzündung. Beim Vergleich des höheren Äquivalenzverhältnisses beschreibt der Mechanismus die Änderung der Spezies-Anteile genauer. Während für das kleinere Äquivalenzverhältnis die Menge an C_2 -Spezies abnimmt, steigt deren Anteil beim höheren Äquivalenzverhältnis mit der Zeit an. Der eingesetzte Mechanismus beschreibt diese Abhängigkeit vom Äquivalenzverhältnis zuverlässig, wie auch im Vergleich bei $\phi = 6$ in Anhang E.4 zu erkennen ist. Hier bleiben die Anteile der C_2 -Spezies nach der Hauptzündung annähernd konstant.

8.5.1. Schlussfolgerung

Neben dem in Abschnitt 8.3 vorgestellten Vergleich von Zündverzugszeiten mit dem Polymech, wurde dieser hier auch mit gemessenen Spezies-Zeit-Profilen verglichen. Der Vergleich der Profile wurde messtechnisch mit dem neu entwickelten RCEM-Antrieb und in der Simulation mit dem neu entwickelten Mehrzonenmodell durchgeführt. Diese ersten Messungen zeigen, dass durch den Umbau und den Einsatz eines geeigneten Modells zum Beschreiben des Kompressions-Expansionszyklus eine detaillierte Validierung eines Reaktionsmechanismus durch die Kombination aus Zündverzugszeiten und Speziesprofilen möglich ist.

Der Vergleich der Speziesprofile deckt Schwächen des Polymech beim Beschreiben des DME-Umsatzes während der ersten Stufe der Zündung auf. Die Simulationsergebnisse zeigen jedoch eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten der bei der ersten Stufe der Zündung entstehenden Spezies. Der Mechanismus ist in der Lage, den Umsatz zu Hauptprodukten bei der fetten Verbrennung (CO_2 , CO und H_2) qualitativ richtig zu beschreiben. Insbesondere bei den für die Polygeneration wichtigen C_2 -Spezies zeigt der Mechanismus für die untersuchten, sehr fetten Gemische eine gute Übereinstimmung mit den Messungen.

Neben dem Nutzen der Speziesprofile für die Validierung eines Reaktionsmechanismus können die gesammelten Daten auch Aufschluß über eine mögliche Prozessführung in Polygenerationsprozessen geben. So kann mit den Messungen bei Äquivalenzverhältnissen von $\phi = 6$ und 10 anhand der zeitlichen Verläufe von Wasserstoff und der C_2 -Spezies gezeigt werden, dass das Aufrechterhalten eines hohen Drucks und einer hohen Temperatur nach der Zündung zu einer höheren Ausbeute dieser Spezies führt.

8.6. Abgasanalyse

Mit dem in Kapitel 3 beschriebenen Aufbau der RCEM, ähnelt diese, bezogen auf die Zylinder-Kolben-Geometrie und die Kompressionszeit, herkömmlichen Kolbenmotoren. Damit ermöglicht die RCEM Voruntersuchungen zu Polygenerationsprozessen in Kolbenmotoren unter motornahen und gut definierten Bedingungen. Zusätzlich zu den in den Abschnitten 8.1 bis 8.3 vorgestellten Zündverzugszeitmessungen zur Validierung eines Polygenerations-Reaktionsmechanismus wurden Voruntersuchungen zur Ausbeute von nutzbaren Chemikalien durchgeführt. Hierfür wurde im Anschluss an die Zündverzugszeitmessungen das Abgas gaschromatographisch untersucht. Für ein Kraftstoffgemisch aus 10 Mol% DME und 90 Mol% CH_4 bei einem Druck von $p_{\text{OT}} = 10$ bar wird in diesem Abschnitt näher auf die Zusammensetzung des Abgases eingegangen.

Der Umsatz der Kraftstoffbestandteile ist für ein stöchiometrisches Gemisch bei verschiedenen Temperaturen in Abbildung 8.15 dargestellt. Um in den Messungen den weiten Temperaturbereich von $T_{\text{OT}} = 756$ K bis 985 K abzudecken, wurde das

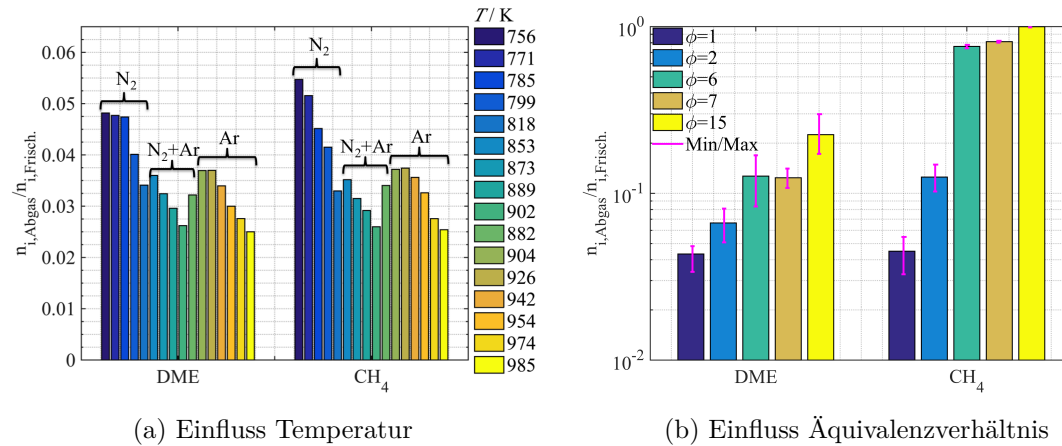


Abbildung 8.15.: Anteil der Ausgangsmenge des Kraftstoffs im Abgas in Abhängigkeit der Temperatur und des Äquivalenzverhältnisses für ein stöchiometrisches DME/CH₄-Gemisch mit einem Verhältnis von 1:9.

Inertgasverhältnis variiert. Neben der Variation der Temperatur hat auch die Zusammensetzung des Inertgases einen Einfluss auf den Umsatz der einzelnen Kraftstoffbestandteile. Über den gesamten Temperaturbereich und für jede Inertgaszusammensetzung einzeln betrachtet, ist ein Trend zum größeren Umsatz bei höheren Temperaturen zu erkennen. Durch die Substitution von Stickstoff mit Argon nimmt der Umsatz etwas ab. Der Grund hierfür liegt vermutlich in der geringen Wärmekapazität des Argons, weshalb, insbesondere in vorhandenen Schadvolumina, die Temperatur durch die Zugabe von Argon schneller abnimmt. Aufgrund der niedrigeren Temperatur nimmt dann der Umsatz dort schneller ab. Diese Abnahme ist auch am allgemeinen Temperaturtrend des Umsatzes zu erkennen.

Bei den Temperaturen oberhalb von etwa 800 K werden DME und CH₄ zu gleichen Teilen umgesetzt. Bei niedrigeren Temperaturen wird im Vergleich der beiden Kraftstoffbestandteile weniger des reaktionsträgen CH₄ umgesetzt.

Der Umsatz des Kraftstoffs in Abhängigkeit vom Äquivalenzverhältnis, für Gemische mit reinem Stickstoff als Inertgas, ist in Abbildung 8.15b dargestellt. Die Balken im Diagramm repräsentieren den Mittelwert über alle Messungen eines Datensatzes. Mittels Fehlerbalken sind im Diagramm die jeweiligen Minimal- und Maximalwerte der Datensätze gekennzeichnet.

Für beide Kraftstoffbestandteile nimmt der Umsatz mit steigendem Äquivalenzverhältnis ab. Anders als bei der Temperaturabhängigkeit bleibt der Umsatz beider Kraftstoffbestandteile jedoch nicht gleich groß. Bereits beim Äquivalenzverhältnis von $\phi = 2$ ist der im Abgas verbleibende Anteil von CH₄ etwa doppelt so hoch wie der von DME. Bei $\phi = 6$ und 7 wird nur noch etwa 30 % des Methans umgesetzt, während der Umsatz von DME bei über 80 % liegt. Diese Unterschiede sind mit der hohen Reaktivität von DME und der Reaktionsträgheit von Methan zu erklären. Das Verhältnis von DME zu Sauerstoff entspricht bei $\phi = 6$ und 7 annähernd dem

8. Untersuchungen zu Polygenerationsprozessen

eines stöchiometrischen DME/Sauerstoff-Gemischs. Bevor durch den Umsatz von DME ausreichend Energie zur Zersetzung von CH_4 freigesetzt wurde, ist ein Großteil des Sauerstoffs bereits umgesetzt worden. Des Weiteren liegt der Methan-Anteil am Gesamtgemisch bei diesen hohen Äquivalenzverhältnissen über 30 Mol% und der Stickstoff-Anteil unter 50 Mol%. Die Wärmekapazität von Methan ist mehr als doppelt so hoch wie die von Stickstoff [152], was einen geringen Temperaturanstieg bei gleicher Wärmefreisetzung durch das DME bedingt. Bei einer weiteren Steigerung des Äquivalenzverhältnisses, bis auf $\phi = 15$, wird lediglich DME umgesetzt.

Für den in Kolbenmotoren umzusetzenden Polygenerationsprozess ist Synthesegas, das ein Gemisch aus Kohlenmonoxid (CO) und Wasserstoff (H_2) ist, eine wichtige Zielgröße. In Abbildung 8.16a ist die Ausbeute an Synthesegas im Abgas für verschiedene Äquivalenzverhältnisse dargestellt. Die Stoffmengen der beiden Spezies sind hier mit der Gesamtstoffmenge des Ausgangsgemischs normiert. Diese Normierung stellt eine Korrektur des gemessenen Molenbruchs dar. Diese Korrektur ist notwendig, da bei der gaschromatographischen Analyse Wasser im Abgas vor der Analyse abgeschieden wird.

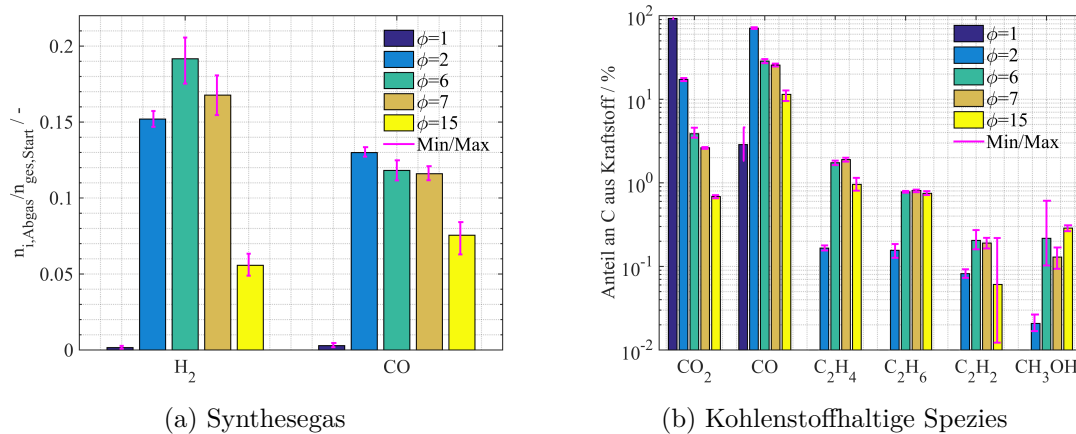


Abbildung 8.16.: Ausbeute an nutzbaren Spezies für Polygenerationsprozesse abhängig vom Äquivalenzverhältnis für ein DME/ CH_4 -Gemisch mit einem Verhältnis von 1:9.

Für das stöchiometrische Gemisch ist nur ein sehr geringer Anteil an Synthesegas vorhanden. Bereits bei einer Verdoppelung des Kraftstoff-zu-Sauerstoff-Verhältnisses können im Abgas große Mengen Synthesegas nachgewiesen werden. Während der Anteil an Kohlenmonoxid bei einer weiteren Steigerung des Äquivalenzverhältnisses in den Untersuchungen abnahm, wurde für Wasserstoff die maximale Ausbeute bei $\phi = 6$ gemessen. Auch in der Kombination beider Spezies als Synthesegas liegt die Maximalausbeute bei $\phi = 6$. Für das höchste untersuchte Äquivalenzverhältnis, bei dem lediglich DME umgesetzt wurde, sinkt der Anteil des Synthesegases wieder stark ab. Für Kohlenmonoxid ist in Abbildung 8.16b zusätzlich noch der Anteil der aus dem Kraftstoff-Kohlenstoff gebundenen C-Atome über die Änderung des Äquivalenzverhältnisses dargestellt.

Neben Kohlenmonoxid wird auch der Anteil des aus dem Kraftstoff in CO_2 , C_2 -Spezies und Methanol gebundenen Kohlenstoffs in Abbildung 8.16b gezeigt. Der Anteil an CO_2 kann als Indikator für die freigesetzte chemische Energie angesehen werden. Bei einem höheren Anteil CO_2 im Abgas kann mehr chemische Energie in einem Polygenerationsprozess in Arbeit umgewandelt werden. Neben der bereits angesprochenen geringen Menge Kohlenmonoxids kann bei einer stöchiometrischen Kraftstoff/Luft-Mischung also hauptsächlich Arbeit gewonnen werden. Durch eine Erhöhung des Äquivalenzverhältnisses nimmt der Anteil CO_2 rapide ab und damit auch die in Arbeit umwandelbare chemische Energie. Wie auch bereits bei der Ausbeute des Synthesegases festgestellt werden konnte, nehmen die Anteile nutzbarer Chemikalien im Abgas bei der Steigerung des Äquivalenzverhältnisses zu.

Für die C_2 -Spezies ergibt sich die größte Ausbeute bei einem Äquivalenzverhältnis von $\phi = 7$. Der größte Anteil an Methanol (CH_3OH) ist im Abgas der Messungen mit $\phi = 6$ gemessen worden. Auch beim Äquivalenzverhältnis $\phi = 15$ konnten im Abgas diese Spezies detektiert werden, obwohl bei diesem Gemisch nahezu kein Methan umgesetzt wurde. Die Ausbeute an nutzbaren Spezies bildet sich in diesem Fall rein aus den 10 Mol% DME des Kraftstoffgemischs.

In Anhang E.5 sind weitere Abbildungen zur Abgaszusammensetzung der n-Heptan/ CH_4 - und DEE/ CH_4 -Gemische dargestellt. Die Untersuchungen wurden für diese Stoffe nur bis zu einem Äquivalenzverhältnis von $\phi = 2$ durchgeführt. Im Vergleich aller Messungen bei $\phi = 2$ zeigt sich, dass die Wahl des Reaktionsbeschleunigers einen Einfluss auf die Ausbeute von Synthesegas hat. Bei der Verwendung von n-Heptan als Reaktionsbeschleuniger wird im Abgas, bei einer geringeren Additivierung von 5 Mol% Reaktionsbeschleuniger im Kraftstoffgemisch, etwa die gleiche Ausbeute an Synthesegas erreicht. Der Vergleich mit der Ausbeute bei einer Drucksteigerung von $p = 10$ bar auf $p = 20$ bar zeigt, dass mit der Steigerung des Druckes die Ausbeute an Synthesegas etwas abnimmt. Im Vergleich dazu ist jedoch der Einfluss des Anteils n-Heptan im Kraftstoffgemisch deutlich größer. Bei einer doppelt so hohen Additivierung, 10 Mol% n-Heptan im Kraftstoffgemisch, nimmt die Ausbeute an Synthesegas um ein Viertel ab. Im höher additivierten Kraftstoff/Luft-Gemisch ist der molare Anteil von Methan um etwa 20% niedriger.

Bei der Verwendung von DEE als Reaktionsbeschleuniger und bei gleicher Additivierung wie im beschriebenen Fall von DME, 10 Mol% Reaktionsbeschleuniger, sinkt die Ausbeute an Synthesegas im Abgas auf etwa 55% ab. Für die Gemische mit DEE können die selben Trends zur Verringerung der Ausbeute bei einer Steigerung des Druckes und der Additivmenge festgestellt werden. Der Einfluss auf die Ausbeute fällt hier jedoch geringer aus.

Diethylether ist der einzige Reaktionsbeschleuniger, bei dem mit C_2H_4 auch ein C_2 -Kohlenstoff unter stöchiometrischen Bedingungen im Abgas detektiert werden kann. Die erzielte Ausbeute ist unter diesen Bedingungen jedoch sehr gering. Für die Gemische mit einem Äquivalenzverhältnis von $\phi = 2$ ist, aufgrund der längeren Ketten der Reaktionsbeschleuniger DEE und n-Heptan, die Ausbeute der C_2 -Spezies und von Methanol im Abgas höher als bei DME. Wie im Vergleich von DME beschrieben wurde, werden technisch interessante Mengen dieser Stoffe jedoch erst bei

8. Untersuchungen zu Polygenerationsprozessen

höheren Äquivalenzverhältnissen ($\phi > 6$) erreicht. Eine Untersuchung bei höheren Äquivalenzverhältnissen mit DEE und n-Heptan als Reaktionsbeschleuniger konnte im Zeitrahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden.

Die Analyse des Abgases erlaubt eine erste Abschätzung der möglichen stofflichen Ausbeute bei Polygenerationsprozessen mit Methan/Reaktionsbeschleuniger-Gemischen. Für eine gleichzeitige Generierung von Arbeit und nutzbaren Spezies zeigen die Ergebnisse der Untersuchung bei $\phi = 2$, insbesondere hinsichtlich der Synthesegas-Ausbeute, ein vielversprechendes Potential. Für die Produktion von längeren Kohlenwasserstoffen und Methanol konnten bei den höheren Äquivalenzverhältnissen, $\phi = 6$ und $\phi = 7$, technisch interessante Ausbeuten erzielt werden. Die Analyse der Speziesverläufe nach der Hauptzündung, die in Abschnitt 8.5 erläutert wurde, zeigt, dass die Prozessführung einen Einfluss auf die Ausbeute dieser Spezies haben kann. In weiteren zukünftigen Messreihen könnte die Optimierung der Prozessführung untersucht werden, um die Ausbeute der relevanten Zielspezies weiter zu steigern.

9. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Weiterentwicklung des experimentellen Aufbaus einer Rapid Compression Machine zur Untersuchung von chemischer Reaktionskinetik beschrieben. Der experimentelle Aufbau wurde unter anderem dazu genutzt, Zündverzugszeiten verschiedener Spezies zu messen. Im Zuge der Weiterentwicklung wurde hierfür die Reproduzierbarkeit des experimentellen Aufbaus kontinuierlich verbessert. Der Brennraum der RCM wurde so neu gestaltet, dass die Bedingungen während und nach der Kompression besser adiabaten und homogenen Bedingungen entsprechen. Nach dem Umbau des Brennraums konnte mit Hilfe von CFD-Simulationen für die relevanten Zeitskalen die Gültigkeit der adiabaten Kern Hypothese bestätigt werden.

Um neben den Messungen von Zündverzugszeiten einen detaillierteren Einblick in die reaktionskinetischen Vorgänge erlangen zu können, wurde das Antriebssystem der RCM umgestaltet. Mit dem überholten Antriebssystem kann zu jedem beliebigen Zeitpunkt nach der Kompression der Kolben aus dem Brennraum zurückgezogen werden. Dieser Umbau erweitert die Rapid Compression Machine zu einer Rapid Compression Expansion Machine (RCEM). Der implementierte Expansionshub ermöglicht ein Einfrieren der chemischen Reaktionen stabiler Spezies, das sogenannte Quenchen. Durch wiederholte Messungen unter nominell den gleichen Bedingungen mit einer Expansion zu unterschiedlichen Zeitpunkten können quasi-zeitlich aufgelöste Speziesprofile gemessen werden. Zur Detektion der chemischen Spezies wurden Gasanalysensysteme in Form eines Micro Gaschromatographen und einer Absorptionsspektroskopiezelle in den experimentellen Aufbau integriert.

Zur numerischen Beschreibung des neu-entwickelten Kompressions-Expansions-Prozesses wurde ein Wärmeverlustmodell basierend auf der Beschreibung multipler Zonen entwickelt und in HOMREA implementiert. Mit Hilfe des Mehrzonenmodells kann der Wärmeverlust während der Kompressionsphase und in der Zeit nach der Kompression beschrieben werden. Durch die Vorgabe des geometrischen Volumens im Modell kann auch der Expansionshub mitsimuliert werden, was die Beschreibung der Gasprobengenerierung durch quenchen des Gemischs ermöglicht. Erste Vergleiche mit dem adiabaten Kern-Modell, Messungen und CFD-Simulationen zeigen auch das Potential zur Beschreibung der reinen Zündverzugszeiten mit dem Mehrzonenmodell. Die Vergleiche zwischen gemessenen und simulierten Zündverzugszeiten wurden in dieser Arbeit jedoch auf Grund der Chronologie der Arbeit noch mit dem adiabaten Kern-Modell durchgeführt.

In dieser Arbeit wurden neben der Weiterentwicklung des experimentellen Aufbaus und der Entwicklung eines Modells zur Beschreibung des Experiments Mes-

9. Zusammenfassung und Ausblick

sungen von Zündverzugszeiten durchgeführt. Hierbei wurden für die Forschung relevante Stoffe, wie zum Beispiel dem häufig als Tracer für Laserinduzierte Fluoreszenz verwendeten Aceton, auf ihre Zündeigenschaften untersucht. Des Weiteren wurden Zündverzugszeiten für die Bestandteile des wichtigsten Referenzkraftstoffs (Gemische aus Iso-Oktan und n-Heptan) und für den wichtigsten Flugzeugkraftstoff, Jet A1, gemessen. Mit Messungen zum Einfluss von Motoröl auf die Selbstzündung von Iso-Oktan konnte festgestellt werden, dass Motoröl ein Auslöser für Extremklopfen sein kann, das bei hochaufgeladenen Motoren auftritt. Neue vielversprechende Kraftstoffalternativen wie Dimethylether und Diethylether wurden auf ihre Zündeigenschaften untersucht. Die generierten Datensätze wurden verwendet um Reaktionsmechanismen auf ihre Eignung zur Beschreibung von Zündprozessen unter den untersuchten Bedingungen zu überprüfen. Mit Methan und Wasserstoff wurden weitere Kraftstoffe untersucht, die aufgrund ihrer Verfügbarkeit und Herstellbarkeit zukunftssträftig sind. Beide Stoffe spielen auch bei der Verbrennung aller Kohlenwasserstoffe eine Schlüsselrolle.

Da Methan bei niedrigen Temperaturen reaktionsträge ist, wurde die Möglichkeit untersucht, durch den Einsatz von Reaktionsbeschleunigern (n-Heptan, Dimethylether und Diethylether) Methan bei niedrigen Temperaturen zur Selbstzündung zu bringen. Soweit für die untersuchten Stoffe Reaktionsmechanismen zur Verfügung standen, wurden diese auf ihre Eignung zur Beschreibung der Zündung unter den experimentell gewählten Bedingungen überprüft. Die eigentlich für die reinen, hier als Reaktionsbeschleuniger eingesetzten Substanzen (n-Heptan, Dimethylether und Diethylether) entwickelten Reaktionsmechanismen wurden auf ihre Eignung zur Beschreibung von binären Kraftstoffgemischen mit Methan getestet.

Erste Messungen von Spezies-Zeit-Profilen eines Dimethylether/Methan/Luft-Gemischs wurden durchgeführt. Die Messergebnisse wurden mit einem Reaktionsmechanismus unter Verwendung des Mehrzonenmodells verglichen. Die Messungen der Spezies-Zeit-Profile in Kombination mit den Zündverzugszeitmessungen bieten ein großes Potential zur detaillierteren und strikteren Validierung von Reaktionsmechanismen.

Die Applikation der ex-situ Gasanalyzesysteme ermöglicht auch die Analyse der Abgaszusammensetzung nach der Durchführung einer Zündverzugszeitmessung. Dies wurde dazu genutzt, das Potential zur Erzeugung von Nutzchemikalien durch Zuführung von Arbeit mittels Kompression zu untersuchen. Die bereits erwähnten Methan/Reaktionsbeschleuniger-Gemische wurden auf ihr Potential, nutzbare Kohlenwasserstoffe mit geringem Exergieverlust in sogenannten Polygenerationsprozessen zu erzeugen, untersucht. In Abhängigkeit vom Äquivalenzverhältnis konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, neben Synthesegas auch nutzbare C_2 -Kohlenwasserstoffe und Methanol zu erzeugen.

In Zukunft kann der im Versuchsaufbau neu integrierte Expansionsmechanismus dazu genutzt werden, Reaktionsmechanismen robuster und zuverlässiger zu validieren. Nach den vielversprechenden Ergebnissen bei dem Vergleich der durchgeführten Messungen zu Spezies-Zeit-Profilen bei unterschiedlichen Äquivalenzverhältnissen sollten in Zukunft Spezies-Messungen in unterschiedlichen Temperaturbereichen

für die untersuchten Stoffe durchgeführt werden um Informationen in verschiedenen Temperaturbereichen zur Verbesserung von Reaktionsmechanismen zu generieren.

Das entwickelte Mehrzonenmodell eignet sich bereits zur Beschreibung des RCEM-Prozesses bis zum Einsetzen der Hauptzündung. Insbesondere zur Untersuchung von Polygenerationsprozessen ist die Eignung von Reaktionsmechanismen zur Vorhersage der Produktzusammensetzung nach der Zündung interessant. Um die Eignung von Reaktionsmechanismen darauf zuverlässiger testen zu können, sollte das Mehrzonenmodell weiterentwickelt werden. Aufgrund der starken Wärmefreisetzung bei der Zündung werden Strömungen in der Brennkammer der RCEM induziert. Diese Strömungen beeinflussen, insbesondere im Zuströmkanal zur Wirbelfalle, den Wärmeübergang an die Wand. Um diesen sich mit der Wärmefreisetzung ändernden Wärmeübergang auch im Mehrzonenmodell zu beschreiben, wäre es denkbar, die Wärmeübertragungskoeffizienten abhängig von der Umwandlung chemischer in thermische Energie zu formulieren.

In den Messungen der Speziesverläufe konnte der Einfluss des Kompressions-Expansionszyklus auf die Ausbeute an Nutzchemikalien gezeigt werden. Um eine hohe Ausbeute zu generieren ist daher die Optimierung dieser Zyklen für Polygenerationsprozesse sinnvoll. Um hierfür in der RCEM Voruntersuchungen durchführen zu können ist eine Erweiterung des Antriebssystems denkbar. So könnten durch einen weiteren Umbau des Antriebssystems zum Beispiel multiple Kompressions-Expansionszyklen verwirklicht werden.

Zur Überprüfung der Robustheit des eingesetzten Experiments ist die Integration eines Systems zur örtlich aufgelösten Chemilumineszenzmessung sinnvoll. Mittels den zeitlich und örtlich aufgelösten Messungen können Aussagen über die Homogenität der Temperaturverteilung im Brennraum getroffen werden. Diese Informationen würden einerseits direkte Informationen über die Homogenität im Brennraum liefern. Des Weiteren wären diese Informationen auch wertvoll für die Weiterentwicklung und Verbesserung des Mehrzonen-Wärmeverlust-Modells zur Beschreibung des RCEM-Prozesses.

A. Programmoberfläche zur Steuerung des Experiments

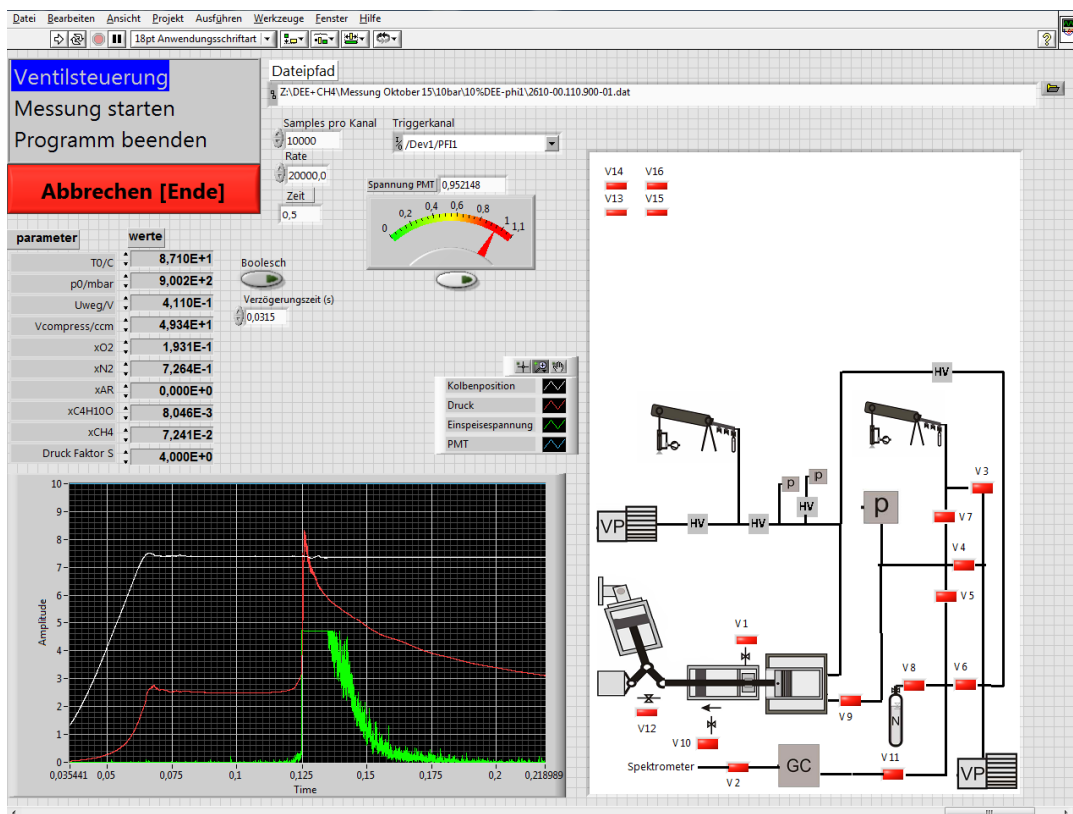


Abbildung A.1.: Frontpaneel des LABVIEW-VI zur Steuerung der RCEM.

B. Ergänzungen zu CFD-Simulationen

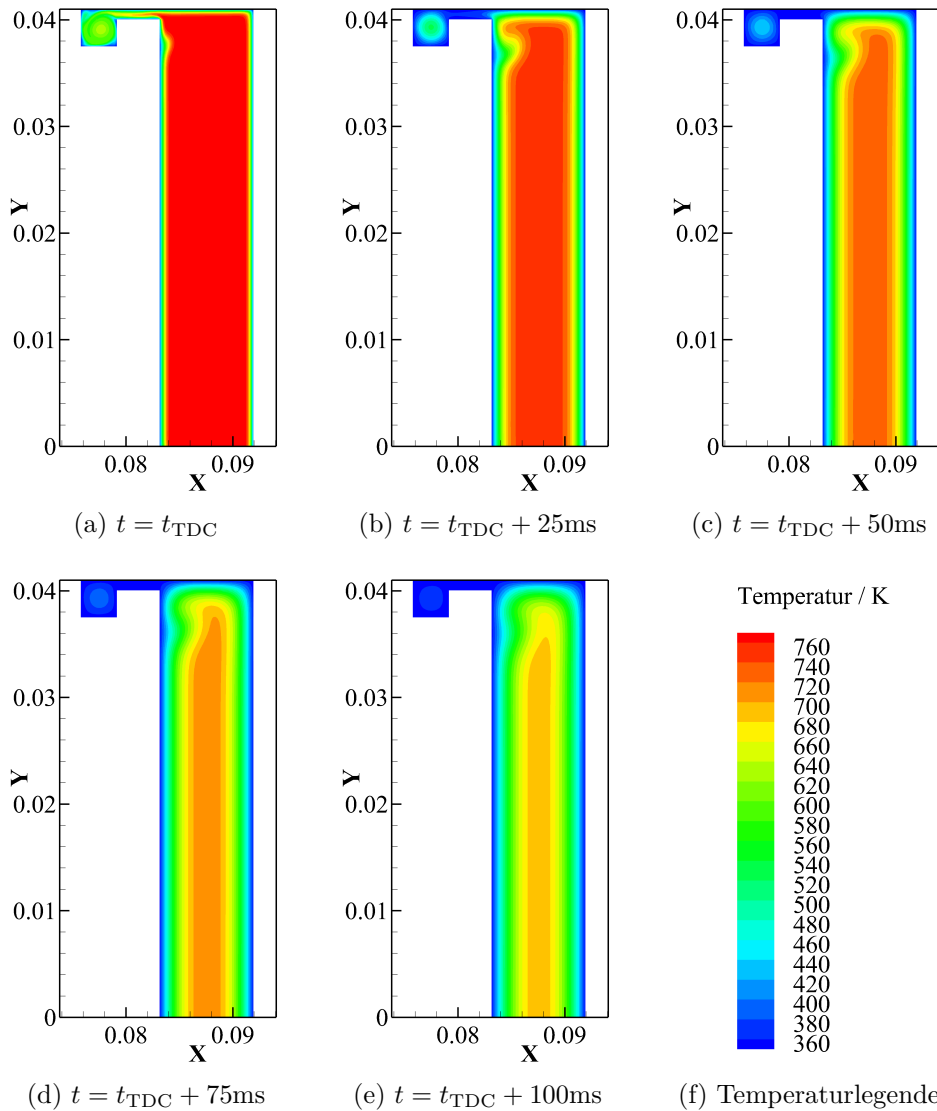


Abbildung B.1.: Temperaturkontur im Brennraum für eine Simulation mit $p_0 = 0.15\text{ bar}$, $T_0 = 350\text{ K}$ und $p_{TDC} = 2.73\text{ bar}$.

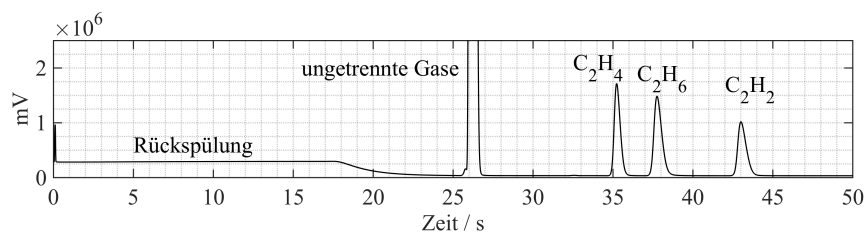
C. Anhang zur Gaschromatographie

C.1. Einstellungen der Gaschromatograph-Kanäle

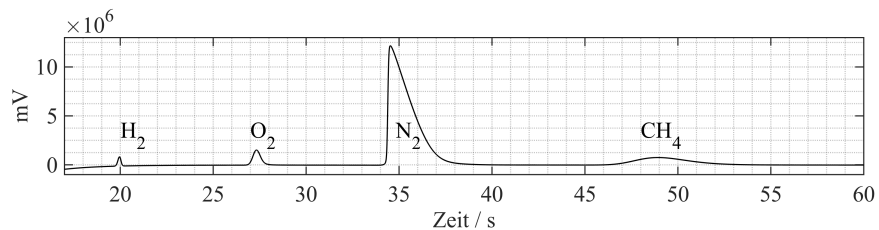
Tabelle C.1.: Verwendete Messmethoden.

	Pora Plot U	CP-MolSieve 5A	CP-Sil 5CB
Injektor Temperatur / °C	110	110	110
Injektionszeit / ms	40	40	40
Rückspülzeit /s	17	11	-
Säulentemperatur / °C	60	80	50
Druckverlauf	statisch	statisch	statisch
Startdruck /kPa	175	200	150
Invertiertes Signal	-	√	-
Sensitivität	Auto	Auto	Auto
Aufnahmefrequenz / Hz	100	100	100
Laufzeit / s	150	90	180

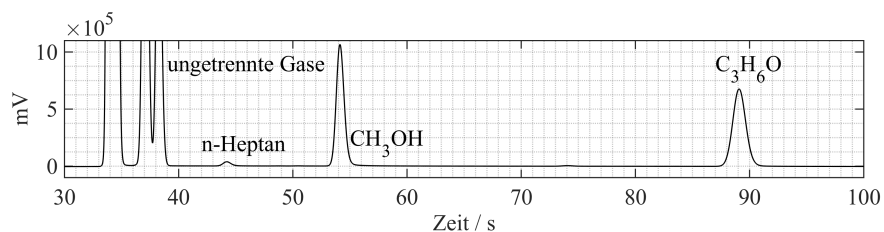
C.2. Kalibrierchromatogramme



(a) Kanal 1: Pora Plot U



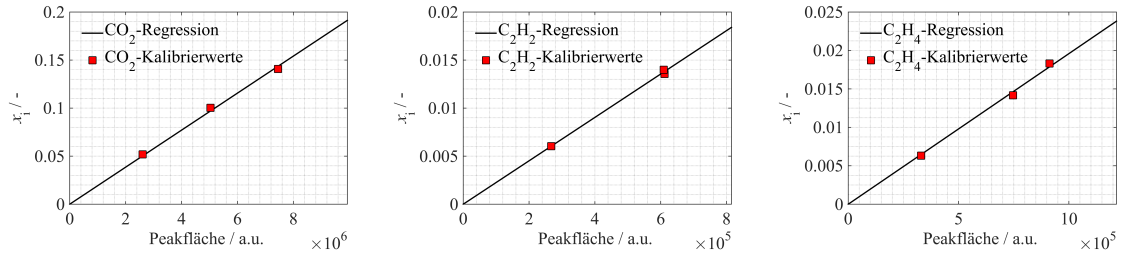
(b) Kanal 2: CP-MolSieve 5A



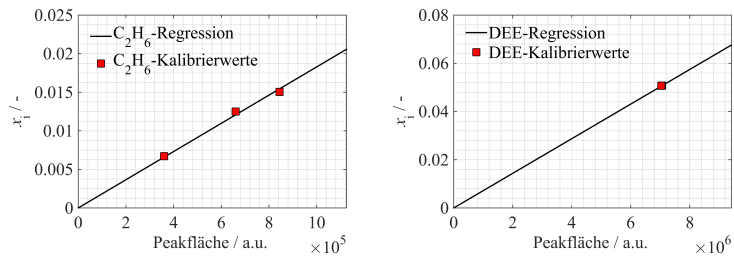
(c) Kanal 3: CP-SIL 5CB

Abbildung C.1.: Beispiel-Chromatogramme von Kalibriermischungen für alle 3 Kanäle.

C.3. Kalibrierfunktionen



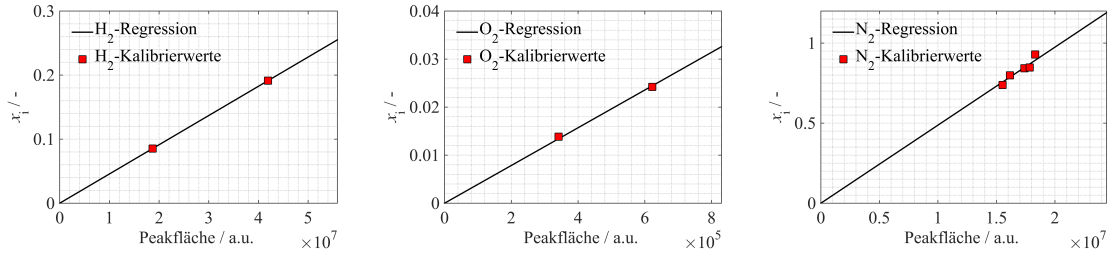
(a) $x_{\text{CO}_2} = 1.927e-06 * A_{\text{Peak}}$ (b) $x_{\text{C}_2\text{H}_2} = 2.25819e-06 * A_{\text{Peak}}$ (c) $x_{\text{C}_2\text{H}_4} = 1.95873e-06 * A_{\text{Peak}}$



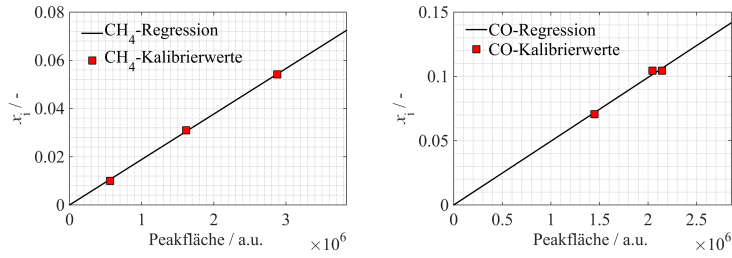
(d) $x_{\text{C}_2\text{H}_6} = 1.82865e-06 * A_{\text{Peak}}$ (e) $x_{\text{DEE}} = 7.18126e-07 * A_{\text{Peak}}$

Abbildung C.2.: Kalibrierwerte und die daraus bestimmten Kalibrierregressionen für Kanal 1: Pora Plot U.

C. Anhang zur Gaschromatographie

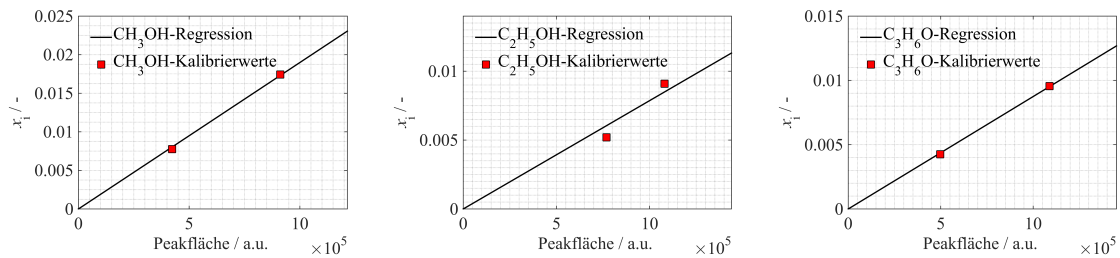


(a) $x_{H_2} = 4.56327e - 06 * A_{Peak}$ (b) $x_{O_2} = 3.92668e - 06 * A_{Peak}$ (c) $x_{N_2} = 4,87273e - 06 * A_{Peak}$

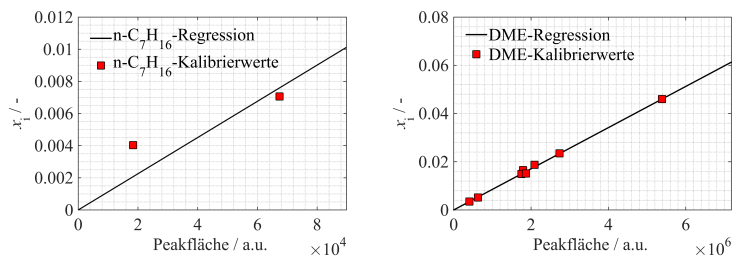


(d) $x_{CH_4} = 1.88677e - 06 * A_{Peak}$ (e) $x_{CO} = 4.96021e - 06 * A_{Peak}$

Abbildung C.3.: Kalibrierwerte und die daraus bestimmten Kalibrierregressionen für Kanal 2: CP-MolSieve 5A.



(a) $x_{CH_3OH} = 1.89856e - 06 * A_{Peak}$ (b) $x_{C_2H_5OH} = 7.8649e - 07 * A_{Peak}$ (c) $x_{C_3H_6O} = 8.74571e - 07 * A_{Peak}$



(d) $x_{C_7H_{16}} = 1.1268e - 05 * A_{Peak}$ (e) $x_{DME} = 8.54091e - 07 * A_{Peak}$

Abbildung C.4.: Kalibrierwerte und die daraus bestimmten Kalibrierregressionen für Kanal 3: CP-SIL 5CB.

C.4. Messunsicherheiten der Speziesdetektion

Tabelle C.2.: Einzel- und Gesamtunsicherheiten bei der Gasanalyse mit dem Micro GC.

Spezies	Kalibriergas %	Kalibrierregression %	Auswertung %	Gesamtunsicherheit %
CO ₂	0.5	3.35	1.69	3.79
C ₂ H ₂	0.5	2.21	14.16	14.34
C ₂ H ₄	0.5	3.59	15.05	15.48
C ₂ H ₆	0.5	3.60	14.09	14.55
DEE	0.5	3.59	0.47	3.65
H ₂	0.5	1.18	8.98	9.07
O ₂	0.5	2.54	8.88	9.25
N ₂	0.5	2.93	6.58	7.22
CH ₄	0.5	1.77	6.36	6.62
CO	0.5	2.80	7.53	8.05
CH ₃ OH	0.5	2.39	7.74	8.12
C ₂ H ₅ OH	0.5	14.56	2.66	14.81
C ₃ H ₆ O	0.5	1.54	2.99	3.4
n-C ₇ H ₁₆	0.5	36.72	15.05	39.69
DME	0.5	3.66	5.88	6.94

Aufgrund fehlender Daten konnte für n-Heptan (n-C₇H₁₆) keine Auswerteunsicherheit ermittelt werden. Die Gesamtunsicherheit von n-Heptan wurde daher mit der maximal ermittelten Auswerteunsicherheit von C₂H₄ berechnet.

D. Anhang zum Mehrzonenmodell

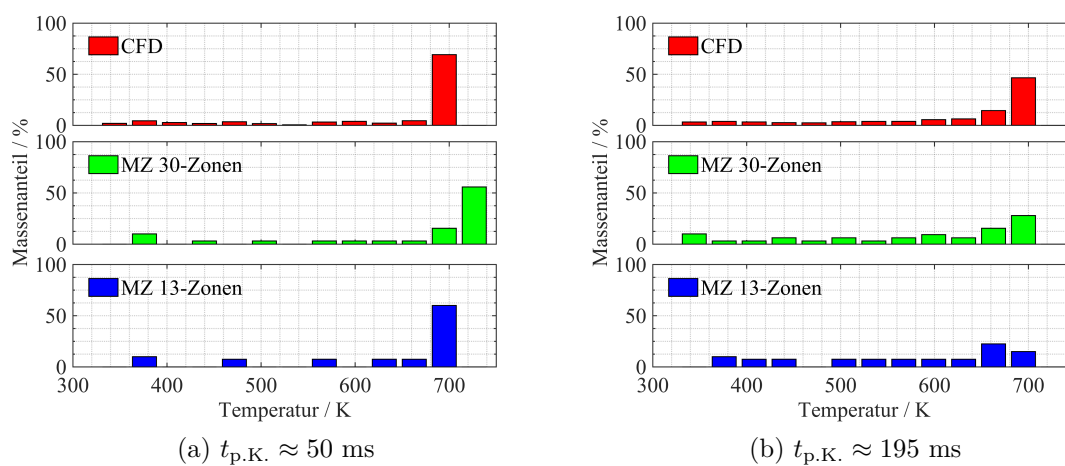


Abbildung D.1.: Vergleich der Temperaturverteilung im Brennraum zwischen CFD-Simulation und Mehrzonenmodellen mit 13 und 30 Zonen.

E. Anhang zur Polygeneration

E.1. Reaktionsflussanalyse

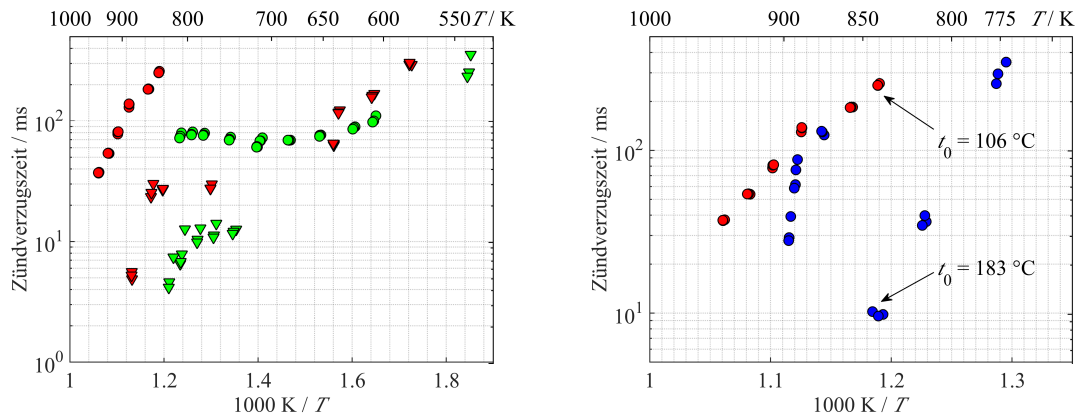
Tabelle E.1.: Reaktionsflussanalyse für die Produktion von H_2 für ein DME/ CH_4 -Gemisch bei einem Äquivalenzverhältnis von $\phi = 2$, einer Temperatur von $T_{OT} = 800$ K und einem Druck von $p_{OT} = 10$ bar.

Nr.:	Reaktion	Polymech [120]	DME-Zhao [51]
1	$H_2O + H \longrightarrow H_2 + OH$		2 %
2	$HO_2 + H \longrightarrow O_2 + H_2$	1 %	
3	$CH_3 + OH \longrightarrow CH_2O + H_2$	10 %	
4	$CH_2O + H \longrightarrow CHO + H_2$	31 %	20 %
5	$CH_2O + M \longrightarrow M + H_2 + HCO$		1 %
6	$CH_3OH + H \longrightarrow CH_2OH + H_2$	1 %	1 %
7	$CH_4 + H \longrightarrow CH_3 + H_2$	29 %	39 %
8	$C_2H_3 + H \longrightarrow H_2 + C_2H_2$		1 %
9	$C_2H_4 + H \longrightarrow C_2H_3 + H_2$	11 %	18 %
10	$C_2H_4 + M \longrightarrow M + C_2H_2 + H_2$	1 %	
11	$C_2H_6 + H \longrightarrow C_2H_5 + H_2$	7 %	9 %
12	$CH_3OCH_3 + H \longrightarrow CH_3OCH_2 + H_2$	1 %	

Tabelle E.2.: Reaktionsflussanalyse des Verbrauchs von H_2 für ein DME/ CH_4 -Gemisch bei einem Äquivalenzverhältnis von $\phi = 2$, einer Temperatur von $T_{OT} = 800$ K und einem Druck von $p_{OT} = 10$ bar.

Nr.:	Reaktion	Polymech [120]	DME-Zhao [51]
1	$O + H_2 \longrightarrow H + OH$	35 %	36 %
2	$OH + H_2 \longrightarrow H_2O + H$	55 %	
3	$HO_2 + H_2 \longrightarrow H_2O_2 + H$		4 %
4	$M + H_2 \longrightarrow M + H + H$	1 %	
5	$CH_2 + H_2 \longrightarrow CH_3 + H$		4 %
6	$CH_2(S) + H_2 \longrightarrow CH_3 + H$		11 %
7	$HCCO + H_2 \longrightarrow CH_2CO + H$	4 %	41 %
8	$CH_2HCO + H_2 \longrightarrow CH_3HCO + H$		2 %

E.2. Anhang zu Diethylether - Methan Gemische



(a) Vergleich zwischen Gemischen mit 5 Mol% (\bullet $\phi = 1$, \bullet $\phi = 2$) und 10 Mol% DEE (\blacktriangledown $\phi = 1$, \blacktriangledown $\phi = 2$). (b) Einfluss zu hoher Starttemperatur auf Zündverzugszeiten eines Gemischs mit 5 Mol% DEE und $\phi = 1$. \bullet $t_0 < 140^\circ\text{C}$, \bullet $t_0 > 140^\circ\text{C}$.

Abbildung E.1.: Zündeigenschaften von DEE-CH₄-Gemischen. Einfluss des Additivierungsanteils und der Starttemperatur.

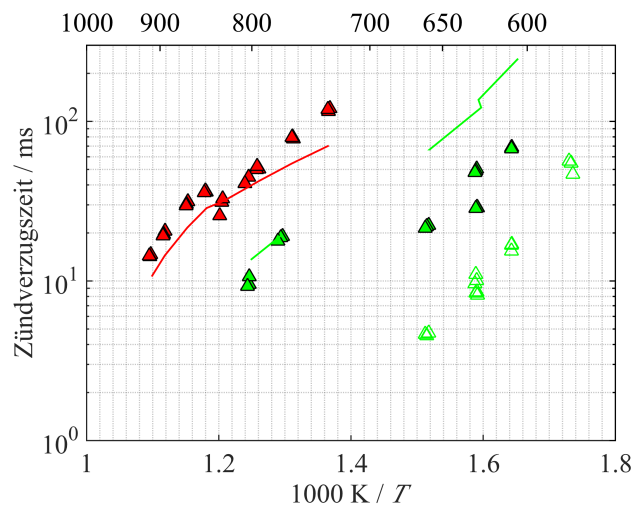
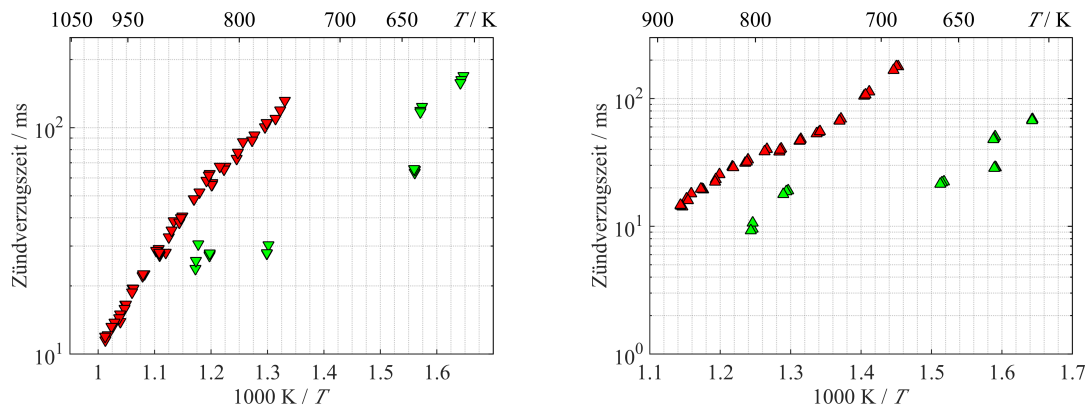
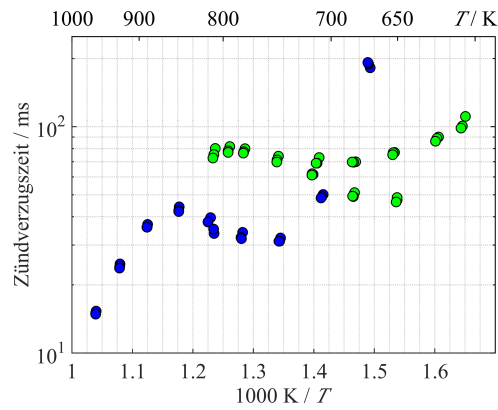


Abbildung E.2.: Vergleich gemessener und simulierter Zündverzugszeiten für 5 Mol% DEE in Methan bei $p_{\text{OT}} \approx 20$ bar. Messung der Hauptzündung: \blacktriangle $\phi = 1$; \blacktriangle $\phi = 2$; Simulation der Hauptzündung: --- $\phi = 1$; --- $\phi = 2$ mit dem DEE-Mechanismus von Sakai et al. [176]; erste Stufe der Zündung: \triangle $\phi = 2$.

E.3. Anhang zum Vergleich der Reaktionsbeschleuniger



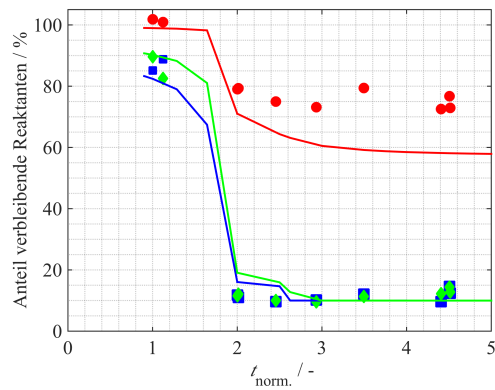
(a) 10 Mol% Additiv; $\phi = 1$; $p_{OT} = 10$ bar; (b) 5 Mol% Additiv; $\phi = 2$; $p_{OT} = 20$ bar;
 ▼ DME+CH₄; ▼ DEE+CH₄; ▲ DME+CH₄; ▲ DEE+CH₄;



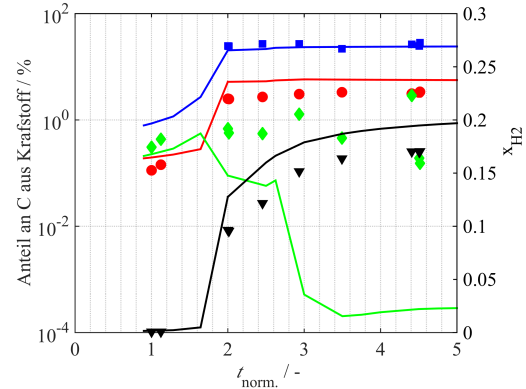
(c) 5 Mol% Additiv; $\phi = 2$; $p_{OT} = 10$ bar;
 ● DEE+CH₄; ● n-Heptan+CH₄;

Abbildung E.3.: Vergleich der beschleunigenden Wirkung verschiedener Additive auf die Zündverzugszeit von Methan.

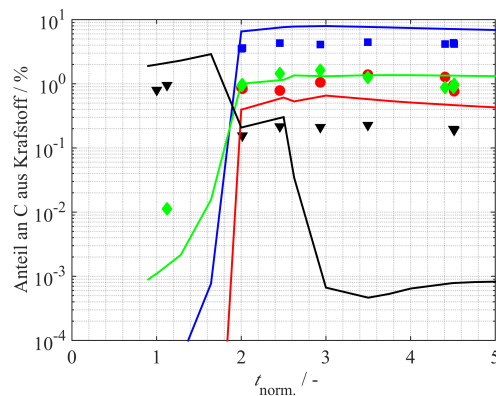
E.4. Anhang zum Vergleich von Spezies-Zeit-Verläufen



(a) Messungen: ● CH₄; ■ DME; ◆ O₂; Simulationen: — CH₄; — DME; — O₂.



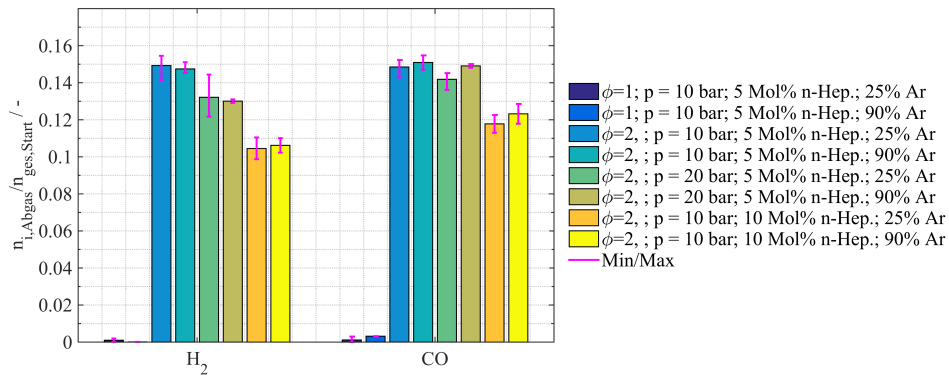
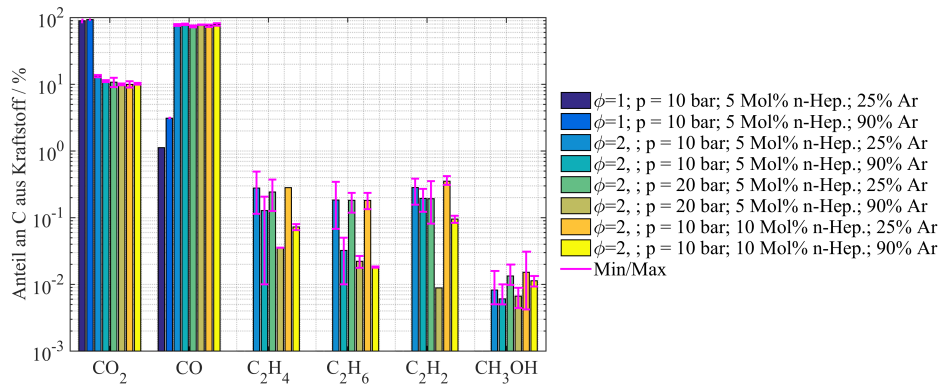
(b) Messungen: ■ CO; ● CO₂; ◆ CH₃OH; ▼ H₂; Simulationen: — CO; — CO₂; — CH₃OH; — H₂.



(c) Messungen: ● C₂H₂; ■ C₂H₄; ◆ C₂H₆; ▼ CH₂O; Simulationen: — C₂H₂; — C₂H₄; — C₂H₆; — CH₂O.

Abbildung E.4.: Speziesverläufe von Messungen und Simulationen mit einem Äquivalenzverhältnis von $\phi = 6$; Hauptzündung bei $t_{\text{norm.}} = 2$.

E.5. Anhang zur Abgasanalyse

Abbildung E.5.: Ausbeute an Synthesegas im Abgas für verschiedene n-Heptan/CH₄-Gemische.Abbildung E.6.: Ausbeute an Kohlenstoff beinhaltenen Spezies im Abgas für verschiedene n-Heptan/CH₄-Gemische.

E. Anhang zur Polygeneration

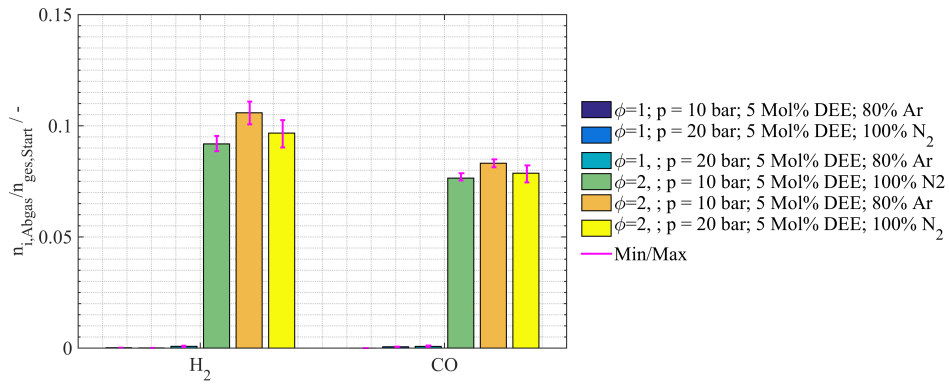


Abbildung E.7.: Ausbeute an Synthesegas im Abgas für verschiedene DEE/CH₄-Gemische mit einem Verhältnis von 1:19.

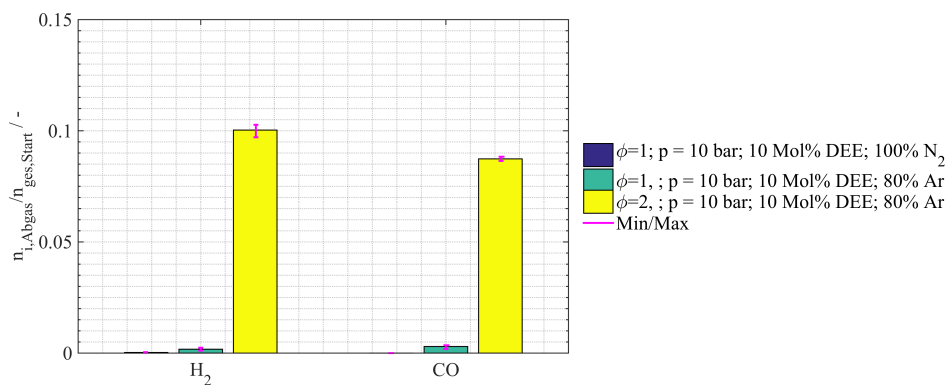


Abbildung E.8.: Ausbeute an Synthesegas im Abgas für verschiedene DEE/CH₄-Gemische mit einem Verhältnis von 1:9.

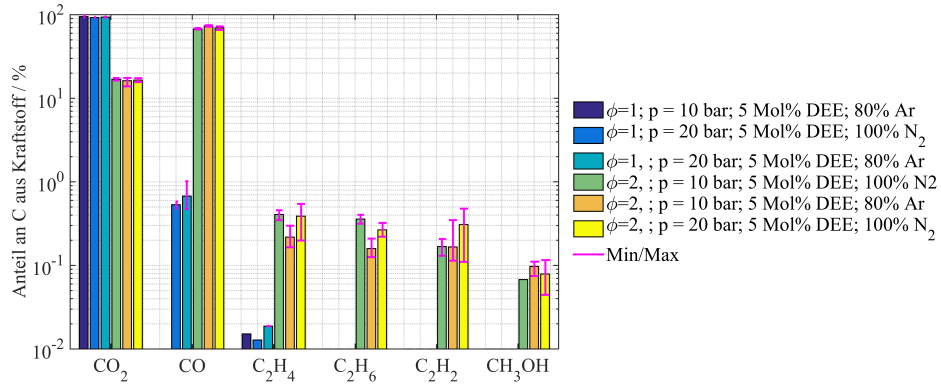


Abbildung E.9.: Ausbeute an Kohlenstoff beinhaltenden Spezies im Abgas für verschiedene DEE/CH₄-Gemische mit einem Verhältnis von 1:19.

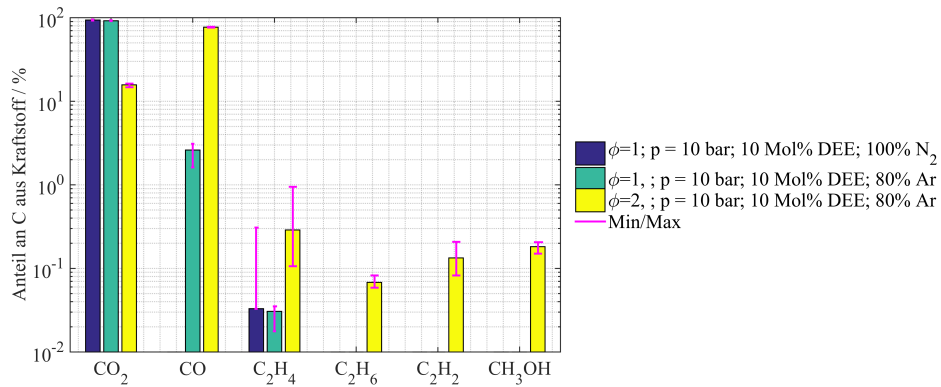


Abbildung E.10.: Ausbeute an Kohlenstoff beinhaltenden Spezies im Abgas für verschiedene DEE/CH₄-Gemische mit einem Verhältnis von 1:9.

Literaturverzeichnis

- [1] F.D. Burton. *Fire-the spark that ignited human evolution*. University of New Mexico Press, 2011.
- [2] R. Wrangham. *How cooking made us human*. Basic Books, 2009.
- [3] W. Brostow, T. Datashvili, und H. Miller. Wood and wood derived materials. *Journal of Material Education*, 32:125–138, 2010.
- [4] J.D. Hughes und J.V. Thirgood. Deforestation, erosion and forest management in ancient greece and rome. *Journal of Forest History*, pages 60–75, 1982.
- [5] G. Marland, T.A. Boden, und R.J. Andres. *Global, regional and national fossil fuel CO2 emissions*. In *Trends: A Compendum of data on global change*. Carbon Dioxide Information Analysis Center - Oak Ridge National Labratory, U.S. Department of Energy, 2008.
- [6] G. Knothe. Biodiesel and renewable diesel: A comparison. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36:364–373, 2010.
- [7] K. Epping, S. Aceves, R. Bechtold, und J. Dec. The potential of HCCI combustion for high efficiency and low emissions. *SAE Technical Paper*, 2002-01-1923, 2002.
- [8] S.L. Kokjohn, R.M. Hanson, D.A. Splitter, und R.D. Reitz. Fuel reactivity controlled compression ignition (RCCI): a pathway to controlled high-efficiency clean combustion. *International Journal of Engine Researsch*, 12(3):209–226, 2011.
- [9] A.E.E. Khalol und A.K. Gupta. Fuel flexible distributed combustionfor efficient and clean gas turbine engines. *Applied Energy*, 109:267–274, 2013.
- [10] M.M. Noor, A.P. Wandel, und T. Yusaf. Mild combustion: The future for lean and clean combustion technology. *International Review of Mechanical Engineering*, 8(1):251–257, 2014.
- [11] T.A. Semelsberger, R.L. Borup, und H.L. Greene. Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. *Journal of Power Sources*, 156:497–511, 2006.
- [12] B. Hahn-Hägerdal, M. Galbe, M.F. Gorwa-Grauslund, G. Liden, und G. Zacchi. Bio-ethanol - the fuel of tomorrow from the residues of today. *Trends in Biotechnology*, 24(12):549–556, 2006.

- [13] B. Bailey, J. Eberhardt, S. Goguen, und J. Erwin. Diethyl ether (DEE) as a renewable diesel fuel. *SAE Technical Paper*, 972978, 1997.
- [14] A. Tilche und M. Galatola. The potential of bio-methane as bio-fuel/bio-energy for reducing greenhouse gas emissions: a qualitative assessment for europe in a life cycle. *Water Science and Technology*, 57(11):1683–1692, 2008.
- [15] R.W. Bilger. Future progress in turbulent combustion research. *Progress in Energy and Combustion Science*, 26(4-6):367–380, 2000.
- [16] C.K. Westbrook, Y. Mizobuchi, T.J. Poinso, P.J. Smith, und J. Warnatz. Computational combustion. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30:125–157, 2005.
- [17] A.M. Eaton, L.D. Smoot, S.C. Hill, und C.N. Eatough. Components, formulations, solutions, evaluations and application of comprehensive combustion models. *Progress in Energy and Combustion Science*, 25(387-436), 1999.
- [18] E. Riesmeier, S. Honnet, und N. Peters. Flamelet modeling of pollutant formation in a gas turbine combustion chamber using detailed chemistry for a kerosene model fuel. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 126(4):899–905, 2004.
- [19] A.M. Maghabouli, W. Yang, H. An, J. Li, S.K. Chou, und K.J. Chua. An advanced combustion model coupled with detailed chemical reaction mechanism for D.I. diesel engine simulation. *Applied Energy*, 111(758-770), 2013.
- [20] J. Zheng und J.A. Caton. Effects of operating parameters on nitrogen oxides emissions for natural gas fueled homogeneous charge compression ignition engine (HCCI): Results from a thermodynamic model with detailed chemistry. *Applied Energy*, 92:386–394, 2012.
- [21] H. Lethiniemi, F. Mauss, M. Balthasar, und I. Magnusson. Modeling diesel spray ignition using detailed chemistry with a progress variable approach. *Combustion Science and Technology and Flame*, 178:1977–1997, 2006.
- [22] D. Linse, A. Kleemann, und C. Hasse. Probability density function approach coupled with detailed chemical kinetics for the prediction of knock in turbocharged direct injection spark ignition engines. *Combustion and Flame*, 161(4):997–1014, 2014.
- [23] G. Mittal, M.P. Raju, und C.-J. Sung. Vortex formation in a rapid compression machine: Influence of physical and operating parameters. *Fuel*, 94:409–417, 2012.
- [24] G. Mittal und M. Chomier. Interpretation of experimental data from rapid compression machines without crevice pistons. *Combustion and Flame*, 161(1):75–83, 2014.
- [25] E.L. Petersen und R.K. Hanson. Nonideal effects behind reflected shock waves in a high-pressure shock tube. *Shock Waves*, 10:405–420, 2001.

- [26] D. Lee und S. Hochgreb. Rapid compression machines: Heat transfer and suppression of corner vortex. *Combustion and Flame*, 114:531–545, 1998.
- [27] C.-J. Sung und H.J. Curran. Using rapid compression machines for chemical kinetics studies. *Progress in Energy and Combustion Science*, 44(1-18), 2014.
- [28] M. Werler, R. Schießl, und U. Maas. A rapid compression-expansion machine: The experimental setup and first results with DME-air mixtures. *Proceedings of the European Combustion Meeting*, P1-71, 2015.
- [29] D.F. Davidson, S.C. Ranganath, K.-Y. Lam, M. Liaw, und R.K. Hanson. Ignition delay times measurements of normal alkanes and simple oxygenates. *Journal of Propulsion and Power*, 26(2):280–287, 2010.
- [30] U. Burke, K.P. Somers, P. O’Toole, C.M. Zinner, N. Marquet, G. Bourque, E.L. Petersen, W.K. Metcalfe, Z. Serinyel, und H.J. Curran. An ignition delay and kinetic modeling study of methane, dimethyl ether, and their mixtures at high pressures. *Combustion and Flame*, 162:315–330, 2015.
- [31] D.F. Davidson, Z. Hong, G.L. Pilla, A. Farooq, R.D. Cook, und R.K. Hanson. Multi-species time-history measurements during n-heptane oxidation behind reflected shock waves. *Combustion and Flame*, 157:1899–1905, 2010.
- [32] X. He, S.M. Walton, B.T. Zigler, M.S. Wooldridge, und A. Atreya. Experimental investigation of the intermediates of isooctane during ignition. *International Journal of Chemical Kinetics*, 39:498–517, 2007.
- [33] D.M.A. Karwat, S.W. Wagnon, M.S. Wooldridge, und C.K. Westbrook. Low-temperature speciation and chemical kinetic studies of n-heptane. *Combustion and Flame*, 160:2693–2706, 2013.
- [34] S.S. Goldsborough, G. Mittal, und C. Banyon. Methodology to account for multi-stage ignition phenomena during simulations of RCM experiments. *Proceedings of the Combustion Institute*, 34:685–693, 2013.
- [35] B. Atakan, U. Maas, O. Deutschmann, C. Schulz, R. Schießl, S. Kaiser, T. Kasper, und M. Fikri. Forschungsprogramm zur beantragten Forschergruppe 1993: Multifunktionale Stoff- und Energiewandlung. Technical report, Karlsruher Institut für Technologie und Universität Duisburg Essen, 2012.
- [36] R. Hegner und B. Atakan. A polygeneration process concept for methane fueled HCCI-piston engines modeling syngas cleanup and exergy losses. *Proceedings of the European Combustion Meeting*, 2015.
- [37] H. Gossler und O. Deutschmann. Numerical optimization and reaction flow analysis of syngas production via partial oxidation of natural gas in internal combustion engines. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(34):11046–11058, 2015.
- [38] S. Gan, H.K. Ng, und K.M. Pang. Homogeneous charge compression ignition HCCI combustion: implementation and effects on pollutants in direct injection diesel engines. *Applied Energy*, 88(3):559–567, 2011.

- [39] M. Werler, A. Goldman, H. Wirbser, R. Schiessl, und U. Maas. Experimental investigation on auto-ignition of acetone. *Proceedings of the European Combustion Meeting*, 2013.
- [40] M. Werler, L.R. Cancino, R. Schiessl, U. Maas, C. Schulz, und M. Fikri. Ignition delay times of diethyl ether measured in a high-pressure shock tube and a rapid compression machine. *Proceedings of the Combustion Institute*, 35(1):259–266, 2015.
- [41] M. Werler, M. Magar, R. Schießl, und U. Maas. Study on the influence of lubricant on auto-ignition in fuel/air mixtures. *Proceedings of the European Combustion Meeting*, 2013.
- [42] M. Werler, R. Schießl, und U. Maas. A RCM study on DME-methane-mixtures under stoichiometric to fuel-rich conditions. *Proceedings of the International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems*, 226, 2015.
- [43] M. Werler, R. Schießl, und U. Maas. A Rapid Compression Expansion Machine: Experimental principle and species measurements of fuel-rich DME-methane mixtures. *Publikation in Arbeit*, 2016.
- [44] D. Wagner. *Untersuchung der Oxidation von Propan bei Temperaturen von 700 bis 1200 Kelvin*. PhD thesis, Universität Karlsruhe, 2005.
- [45] J. Warnatz, U. Maas, und R.W. Dibble. *Verbrennung: Physikalisch-Chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung*, volume 3. Springer, 2001.
- [46] K.H. Homann; R. Haase-Aachen. *Reaktionskinetik*. Number IV in Grundzüge der physikalischen Chemie in Einzeldarstellungen. Steinkopp - Darmstadt, 1975.
- [47] F. Battin-Leclerc; J. M. Simmie; E. Bluroc. *Cleaner combustion*, volume 1. Springer, 2013.
- [48] S. Dooley; S.H. Won; M. Chaos; J. Heyne; Y. Ju; F.L. Dryer; K. Kumar; C.-J. Sung; H. Wang; M.A. Oehlschlaeger; R.J. Santoro; T.A. Litzinger. A jet fuel surrogate formulated by real fuel properties. *Combustion and Flame*, 157:2333–2339, 2010.
- [49] C.K. Westbrook und F.L. Dryer. Chemical kinetics and modeling of combustion processes. *Symposium (International) on Combustion*, 18(1):749–767, 1981.
- [50] U. Maas. *Mathematische Modellierung instationärer Verbrennungsprozesse unter Verwendung detaillierter Reaktionsmechanismen*. PhD thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1988.
- [51] Z. Zhao, M. Chaos, A. Kazakov, und F.L. Dryer. Thermal decomposition reaction and a comprehensive kinetic model of dimethyl ether. *International Journal of Chemical Kinetics*, 40:1–18, 2008.

- [52] J.F. Griffiths und J.A. Barnard. *Flame and combustion*, volume 3. Blackie Academic and Professional, 1995.
- [53] H.J. Curran, P. Gaffuri, W.J. Pitz, und C.K. Westbrook. A comprehensive modeling study of n-heptane oxidation. *Combustion and Flame*, 114:149–177, 1998.
- [54] G. Mittal, M. Chaos, C.-J. Sung, und F.L. Dryer. Dimethyl ether autoignition in a rapid compression machine: Experiments and chemical kinetic modeling. *Fuel Processing Technology*, 89:1244–1254, 2008.
- [55] U. Maas und J. Warnatz. Ignition processes in hydrogen-oxygen mixtures. *Combustion and Flame*, 74:53–69, 1988.
- [56] J. Herzler, M. Fikri, O. Welz, und C. Schulz. Ignition delay-time study of fuel-rich CH₄/air and CH₄/additive air mixtures over a wide temperature range at high pressure. *Proceedings of the International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems*, 191, 2005.
- [57] X. He, M.T. Donovan, B.T. Zigler, T.R. Palmer, S.M. Walton, M.S. Wooldridge, und A. Atreya. An experimental and modeling study of iso-octane ignition delay times under homogeneous charge compression ignition conditions. *Combustion and Flame*, 142:266–275, 2005.
- [58] P. Deufelhard und U. Nowak. Extrapolation integrators for quasilinear implicit ODEs,. Technical report, Report No. SFB 123: Tech.Rep. 332, Univ. Heidelberg, 1985.
- [59] L.R. Petzold. A description of DASSL: A differential/algebraic system solver. In *Proc. IMACS World Congress*, 1982.
- [60] T. Poinso; D. Veynante. *Theoretical and numerical combustion*, volume 2. Edwards, 2005.
- [61] P.G. Kristensen, P. Glarborg, und K. Dam-Johansen. Nitrogen chemistry during burnout in fuel-staged combustion. *Combustion and Flame*, 107:211–222, 1996.
- [62] S.L. Fischer, F.L. Dryer, und H.J. Curran. The reaction kinetics of dimethyl ether. I: High temperature pyrolysis and oxidation in flow reactors. *International Journal of Chemical Kinetics*, 32:713–740, 2000.
- [63] R.J. Cattolica und R.W. Schefer. The effect of surface chemistry on the development of the [OH] in a combustion boundary layer. *Nineteenth Symposium (International) in Combustion / The Combustion Institute*, 19:311–318, 1982.
- [64] V. Arand, J.M. Chrisensen, M.U. Alzueta, P. Glarborg, S. Gersen, und Y. Gao; P. Marshall. Experimental and kinetic modeling study of methanol ignition and oxidation at high pressure. *International Journal of Chemical Kinetics*, 45:283–294, 2013.

- [65] G. Mittal. *A rapid compression machine - design, characterization and auto-ignition investigations*. PhD thesis, Case Western Reserve University, 2006.
- [66] R.L. Belford und R.A. Strehlow. Shock tube techniques in chemical kinetics. *Annual Review of Physical Chemistry*, 20:247–272, 1969.
- [67] W. Tsang und A. Lifshitz. Shock tube techniques in chemical kinetics. *Annual Review of Physical Chemistry*, 41:559–599, 1990.
- [68] R.D. Cook, D.F. Davidson, und R.K. Hanson. Shock tube measurements of ignition delay times and OH time-histories in dimethyl ether oxidation. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32:189–196, 2009.
- [69] J. Zhang, E. Hu, L. Pan, Z. Zhang, und Z. Huang. Shock-tube measurements of ignition delay times for the ethane/dimethyl ether blends. *Energy and fuels*, 27:6247–6254, 2013.
- [70] M.J. Pilling. From elementary reactions to evaluated chemical mechanisms for combustion models. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32:27–44, 2009.
- [71] H. Mirels. Shock tube test time limitation due to turbulent-wall boundary layer. *The American Institute of Aeronautics and Astronautics Journal*, 2:84–93, 1964.
- [72] G.A. Pang, D.F. Davidson, und R.K. Hanson. Experimental study and modeling of shock tube ignition delay times for hydrogen–oxygen–argon mixtures at low temperatures. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32:181–188, 2009.
- [73] J. Herzler, M. Fikri, K. Hitzbleck, R. Starke, C. Schulz, P. Roth, und G.T. Kalghatgi. Shock-tube study of the autoignition of n-heptane/toluene/air mixtures at intermediate temperatures and high pressures. *Combustion and Flame*, 149:25–31, 2007.
- [74] R.A. Eng; A. Gebert; El Goos; H. Hippler; C. Kachiani. Incubation times, fall-off and branching ratios in the thermal decomposition of toluene: Experiments and theory. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4:3989–3996, 2002.
- [75] R.S. Tranter, K. Brezinsky, und D. Fulle. Design of a high-pressure single pulse shock tube for chemical kinetic investigations. *Review of Scientific Instruments*, 72:3046–3054, 2001.
- [76] D.F. Davidson und R.K. Hanson. Fundamental kinetic database utilizing shock tube measurements. Technical Report 4, Mechanical Engineering Department, Stanford University, 2014.
- [77] D. Bradley, M. Lawes, und M. Materogo. Interpretation of auto-ignition delay times measured in different rapid compression machines. In *25th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems*, 2015.
- [78] A. Heufer. Low temperature auto-ignition investigations of novel fuels using rapid compression machine. <http://www.pcfc.rwth-aachen.de/research.html>.

- [79] K.G. Falk. The ignition temperatures of hydrogen-oxygen mixtures. *The Journal of the American Chemical Society*, 28:1517–1534, 1906.
- [80] H.B. Dixon, L. Bradshaw, und C. Campbell. The firing of gases by adiabatic compression. part I. photographic analysis of the flame. *The Journal of Chemical Society, Transactions*, 105:2027–2035, 1914.
- [81] H.B. Dixon und J.M. Crofts. The firing of gases by adiabatic compression. part II. the ignition-points of mixtures containing electrolytic gas. *The Journal of Chemical Society, Transactions*, 105:2036–2053, 1914.
- [82] G. Vanhove. *100 years of compression: A brief history of rapid compression machines*. 1st International RCM Workshop, 2012.
- [83] C. Lee, S. Vranckx, K.A. Heufer, S.V. Khomik, Y. Uygun, H. Olivier, und R.X. Fernandes. On the chemical kinetics of ethanol oxidation: Shock tube, rapid compression machine and detailed modeling study. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 226:1–27, 2012.
- [84] R. Minetti, M. Carlier, M. Ribaucour, E. Therssen, und L.R. Sochet. A rapid compression machine investigation of oxidation and auto-ignition of n-heptane: measurements and modeling. *Combustion and Flame*, 102:298–309, 1995.
- [85] J. Clarkson, J.F. Griffiths, J.P. Macnamara, und B.J. Whitaker. Temperature fields during the development of combustion in a rapid compression machine. *Combustion and Flame*, 125:1162–1175, 2001.
- [86] G. Mittal und C.-J. Sung. A rapid compression machine for chemical kinetics studies at elevated pressures and temperatures. *Combustion Science and Technology*, 179:497–530, 2007.
- [87] G. Mittal und A. Bhari. A rapid compression machine with crevice containment. *Combustion and Flame*, 160:2975–2981, 2013.
- [88] S.M. Gallagher, H.J. Curran, W.K. Metcalf, D. Healy, J.M. Simmie, und G. Bourque. A rapid compression machine study of the oxidation of propane in the negative temperature coefficient regime. *Combustion and Flame*, 153:316–333, 2008.
- [89] M.T. Donovan; X. He; B.T. Zigler; T.R. Palmer; M.S. Wooldridge; A. Atreya. Demonstration of a free-piston rapid compression facility for the study of high temperature combustion phenomena. *Combustion and Flame*, 137:351–365, 2004.
- [90] W.A. Leary, E.S. Taylor, C.F. Taylor, und J.U. Jovellanos. A rapid compression machine suitable for studying short ignition delays. *National Advisory Committee for Aeronautics*, 1332, 1948.
- [91] J. Wuermel und J.M. Simmie. CFD studies of a twin-piston rapid compression machine. *Combustion and Flame*, 141:417–430, 2005.

- [92] G. Mittal und C.-J. Sung. Aerodynamics inside a rapid compression machine. *Combustion and Flame*, 145:160–180, 2006.
- [93] Apiezon. Safety data sheet - PFPE 501 grease, 2012.
- [94] Z. Tan und R.D. Reitz. An ignition and combustion model based on the level-set method for spark ignition engine multidimensional modeling. *Combustion and Flame*, 145:1–15, 2006.
- [95] S. Ohno, S. Sugita, T. Kadono, K. Ishibashi, G. Igarashi, und T. Matsui. An experimental method to estimate the chemical reaction rate in vapor clouds: an application to the k/t impact. *Lunar and planetary science*, 36, 2005.
- [96] http://depts.washington.edu/eoopic/linkfiles/Freeze_Pump_Thaw.pdf, Dezember 2005.
- [97] Melissa Hutzl. *Experimentelle Untersuchung der Einflüsse von Druck und Äquivalenzverhältnis auf die Zündverzugszeit von Jet A1-Kraftstoff*. Karlsruher Institut für Technologie - Institut für Technische Thermodynamik, Bachelorarbeit; Betreuer: M. Werler, U. Maas, 2015.
- [98] Parker. Series 9 - valve. http://www.parker.com/literature/Literature%20Files/Precision%20Fluidics%20Division/UpdatedFiles/PPF_Multimedia_Catalog.pdf, Dez. 2015.
- [99] MKS Instruments Inc. Baratron 121A - Drucksensor. <http://www.mksinst.com/docs/UR/121A-DS.pdf>, Dez. 2015.
- [100] MKS. PR4000 - Spannungsversorgung und Signalconverter. <http://www.mksinst.com/docs/UR/PR4000B-RoHSds.pdf>, Dez. 2015.
- [101] MKS. Baratron 631C - Drucksensor. <http://www.mksinst.com/docs/R/631C-MAN.pdf>, Dez. 2015.
- [102] Kistler. ThermoComp Type 6061B. <https://www.kistler.com/?type=669&fid=35440>, Dez. 2015.
- [103] Kistler. Ladungsverstärker 5011B. http://www.intertechnology.com/Kistler/pdfs/ACC_5011B_Charge_Amplifier.pdf, Dez. 2015.
- [104] T.G. Kollie, J.L. Horton, K.R. Carr, M.B. Herskovitz, und C.A. Mossman. Temperature measurement errors with type K (Chromel vs Alumel) thermocouples due to short-ranged ordering in Chromel. *Review of Scientific Instruments*, 46(111):1447–1461, 1975.
- [105] Voltcraft. Digital-Thermometer K204 Datalogger. http://www.produktinfo.conrad.com/datenblaetter/100000-124999/100518-an-01-ml-Thermologger_309_de_en_fr.pdf, Dez. 2015.
- [106] National Instruments. NI 9213 - 16 Kanal Thermoelementen Eingangs Modul. <http://www.ni.com/pdf/manuals/374916a.pdf>, Dez. 2015.

- [107] Burster. Potentiometrischer Wegtaster. http://www.burster.de/fileadmin/user_upload/redaktion/Documents/Products/Data-Sheets/Section_8/8712_DE.pdf, Dez. 2015.
- [108] K.A. Heufer, R.X. Fernandes, H. Olivier, J. Beeckmann, O. Röhl, und N. Peters. Shock tube investigations of ignition delays of n-butanol at elevated pressures between 770 and 1250 K. *Proceedings of the Combustion Institute*, 33(1):359–366, 2011.
- [109] L.R. Cancino, M. Fikri, A.A.M. Oliveira, und C. Schulz. Ignition delay times of ethanol-containing multi-component gasoline surrogates: Shock-tube experiments and detailed modeling. *Fuel*, 90(3):1238–1244, 2011.
- [110] M. Werler. *Untersuchung des Einflusses von Ethanol und Argon auf die Zündverzugszeit von Ottokraftstoffen*. Karlsruher Institut für Technologie - Institut für Technische Thermodynamik, Studienarbeit; Betreuer: H. Wirbser, U. Maas, 2010.
- [111] National Instruments. I/O terminak - PCI-MIO-16E-4. <http://www.ni.com/pdf/manuals/370722c.pdf>, Dez. 2015.
- [112] celduc. Solid State Relay - XKD 10306. <http://www.celduc-relais.com/all/pdfcelduc/xkd-0001.pdf>, Dez. 2015.
- [113] J. Wuermel, E.J. Silke, H.J. Curran, M.O. Conaire, und J.M. Simmie. The effect of diluent gases on ignition delay times in the shock tube and in the rapid compression machine. *Combustion and Flame*, 151(1):289–302, 2007.
- [114] D.F. Davidson und R.K. Hanson. Interpreting shock tube ignition data. *International Journal of Chemical Kinetics*, 36(9):510–523, 2004.
- [115] I. Stranic, D.P. Chase, J.T. Harmon, S. Yang, D.F. Davidson, und R.K. Hanson. Shock tube measurements of ignition delay times for the butanol isomers. *Combustion and Flame*, 159:516–527, 2012.
- [116] Department für Physik der FAU Erlangen-Nürnberg. Anleitung zur Fehlerrechnung. <http://www.physik.uni-erlangen.de/lehre/daten/NebenfachPraktikum/Anleitung%20zur%20Fehlerrechnung.pdf>, Dez. 2015.
- [117] K. Eden und H. Gebhard. *Dokumentation in der Mess- und Prüftechnik*. Springer Vieweg, 2014.
- [118] M. Hartmann, I. Gushterova, M. Fikri, C. Schulz, R. Schießl, und U. Maas. Auto-ignition of toluene-doped n-heptane and iso-octane/air mixtures: High-pressure shock-tube experiments and kinetics modeling. *Combustion and Flame*, 158(1):172–178, 2011.
- [119] S.W. Wagon und M.S. Wooldridge. Effects of buffer gas composition on auto-ignition. *Combustion and Flame*, 161(4):898–907, 2014.

- [120] S. Porras, M. Werler, R. Schießl, und U. Maas. An experimental and modeling study of the ignition of stoichiometric to extremely fuel-rich methane/dimethyl ether mixtures. *Publikation in Arbeit*, 2016.
- [121] J. Warnatz. The mechanism of high temperature combustion of propane and butane. *Combustion Science and Technology*, 34:177–200, 1983.
- [122] X. Yang. *Neugestaltung der Brennkammer einer Rapid Compression Machine zur Verbesserung der Bedingungen für einen adiabaten Kern*. Karlsruher Institut für Technologie - Institut für Technische Thermodynamik, Bachelorarbeit; Betreuer: M. Werler, U. Maas, 2013.
- [123] T. Indlekofer. *Eine numerische Strömungssimulation zur Untersuchung der Wirbelbildung in einer Rapid Compression Machine*. Karlsruher Institut für Technologie - Institut für Technische Thermodynamik, Bachelorarbeit; Betreuer: M. Werler, U. Maas, 2014.
- [124] M. Etienne. *Roll-Up vortex formation in a rapid compression machine*. Karlsruher Institut für Technologie - Institut für Technische Thermodynamik, Masterarbeit; Betreuer: M. Werler, U. Maas, 2014.
- [125] G. Mittal, M.P. Raju, und C.-J. Sung. CFD modeling of two-stage ignition in a rapid compression machine: Assessment of zero-dimensional approach. *Combustion and Flame*, 157(1316-1324), 2010.
- [126] S. Tanaka, F. Ayala, und J.C. Keck. A reduced chemical kinetic model for HCCI combustion of primary reference fuels in a rapid compression machine. *Combustion and Flame*, 133(4):467–481, 2003.
- [127] E.L. Petersen, M. Lamnaour, J. de Vries, H. Burran, J. Simmie, M. Fikri, C. Schulz, und B. Bourque. Discrepancies between shock tube and rapid compression machine ignition at low temperatures and high pressures. In K. Hannemann, editor, *Shock Waves: 26th International Symposium on Shock Waves (ISSW)*, volume 1, pages 739–744, Göttingen, 2007.
- [128] U. Pfahl, K. Fieweger, und G. Adomeit. Self-ignition of diesel relevant hydrocarbon-air mixtures under engine conditions. *Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion*, pages 781–789, 1996.
- [129] J. Herzler, M. Fikri, O. Welz, C. Schulz, M. Werler, R. Schießl, und U. Maas. A shock-tube and RCM study on auto-ignition in stoichiometric to fuel-rich CH₄/air and CH₄/additive/air mixtures. *Combustion and Flame*, 2016 submitted.
- [130] C. Poole. *Gas Chromatography*. Elsevier, 2012.
- [131] D.O. Sparkman; Z. Penton; F.G. Kitson. *Gas Chromatography and Mass Spectroscopy: A Practical Guide*. Elsevier, 2012.
- [132] Agilent. Agilent 490 Micro GC - Remote gas analysis in seconds. <https://www.agilent.com/cs/library/brochures/5991-6041EN.pdf>, Dez. 2015.

- [133] Agilent. 490 Micro GC Natural Gas Analyzers - Data Sheet. <https://www.agilent.com/cs/library/datasheets/public/5991-0301EN.pdf>, Dez. 2015.
- [134] W. Schmidt. *Optische Spektroskopie*. Wiley-VCH, 2000.
- [135] D. Meschede, editor. *Gerthsen Physik*, volume 24. Springer, 2010.
- [136] T. Gut. *Experimentelle Untersuchung zur Bildung stabiler Spezies in additiven Methan/Luft - Gemischen*. Karlsruher Institut für Technologie - Institut für Technische Thermodynamik, Bachelorarbeit; Betreuer: M. Werler, U. Maas, 2015.
- [137] J.R. Lakowicz. *Principles of fluorescence spectroscopy*, volume 3. Springer, 2006.
- [138] H. Keller-Rudek; G.K. Moortgat; R. Sander; R. Sörensen. The MPI-Mainz UV/VIS spectral atlas of gaseous molecules of atmospheric interest. http://satellite.mpic.de/spectral_atlas.
- [139] I. V. Hertel. *Atome, Moleküle und optische Physik 2*. Springer, 2010.
- [140] Ocean Optics. Deuterium Light Source - Installation and Operation Manual. <http://oceanoptics.com/wp-content/uploads/D-2000-Family-Installation-and-Operation-Instructions.pdf>, 2015.
- [141] Ocean Optics. USB4000 Data Sheet. <http://oceanoptics.com/wp-content/uploads/USB4000-OEM-Data-Sheet.pdf>.
- [142] K. Bogumil, J. Orphal, T. Homann, S. Voigt, P. Spietz, O.C. Fleischmann, A. Vogel, M. Hartmann, H. Bovensmann, J. Frerick, und J.P. Burrows. Measurements of molecular absorption spectra with the sciamachy pre-flight model: Instrument characterization and reference data for atmospheric remote sensing in the 230-2380 nm region. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 157:167–184, 2003.
- [143] W. Hwang, J. Dec, und M. Sjöberg. Spectroscopic and chemical-kinetics analysis of the phases of HCCI autoignition and combustion for single- and two-stage ignition fuels. *Combustion and Flame*, 154:387–409, 2008.
- [144] Ocean Optics. D-2000 series specifications. <http://oceanoptics.com/product/d-2000-family/>.
- [145] S.S. Goldsborough, C. Banyon, und G. Mittal. A computationally efficient, physics-based model for simulating heat loss during compression and the delay period in RCM experiments. *Combustion and Flame*, 159:3476–3492, 2012.
- [146] S. Gersen, N.B. Anikin, A.V. Mokhov, und H.B. Levinsky. Ignition properties of methane/hydrogen mixtures in a rapid compression machine. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33:1957–1964, 2008.

- [147] D. Darcy, H. Nakamura, C.J. Tobin, M.Mehl, W.K. Metcalf, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, und H.J. Curran. A high-pressure rapid compression machine study of n-propylbenzene ignition. *Combustion and Flame*, 161:65–74, 2014.
- [148] E. Toulson, C.M. Allen, D.J. Miller, H.J. Schock, und T. Lee. Optimization of a multi-step model for the auto-ignition of dimethyl ether in a rapid compression machine. *Energy and fuels*, 24:3510–3516, 2010.
- [149] M.W. Chase. NIST-JANAF Thermochemical Tables, fourth edition. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 9:1–1951, 1998.
- [150] A. Laesecke, R. Krauss, K. Stephan, und W. Wagner. Transport properties of fluid oxygen. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 19(5):1089–1122, 1990.
- [151] R.T. Jacobsen, R.B. Stewart, und M. Jahangiri. Thermodynamic properties of nitrogen from the freezing line to 2000 K at pressure to 1000 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 15(2):735–909, 1986.
- [152] National Institute of Standards und Technology. NIST chemistry webbook. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [153] A. Schubert. *Numerische und experimentelle Untersuchungen zum Einfluss von Fluktuationen bei der HCCI-Verbrennung*. PhD thesis, Karlsruher Institut für Technologie - Institut für Technische Thermodynamik, 2011.
- [154] R. Schießl. *Matlab-Programmierung des Optimierers*. Karlsruher Institut für Technologie - Institut für Technische Thermodynamik, 2015.
- [155] M.O. Conaire, H.J. Curran, J.M. Simmie, W.J. Pitz, und C.K. Westbrook. A comprehensive modelung study of hydrogen oxidation. *International Journal of Chemical Kinetics*, 36(11):603–622, 2004.
- [156] J. Li, Z. Zhao, und A. Kazakov. An updated comprehensive kinetic model of hydrogen combustion. *International Journal of Chemical Kinetics*, 36(10):566–575, 2004.
- [157] I.P. Jain. Hydrogen the fuel for 21st century. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34:7368–7378, 2009.
- [158] J.A. Turner. Sustainable hydrogen production. *Science*, 305(5686):972–974, 2004.
- [159] M.C. Krejci, O. Mathieu, A.J. Vissotski, S. Ravi, T.G. Sikes, E.L. Petersen, A. Keromnes, W. Metcalfe, und H.J. Curran. Laminar flame speed and ignition delay time data for the kinetic modeling of hydrogen and syngas fuel blends. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 135(021503):1–9, 2013.
- [160] G.L. Schott und J.L. Kinsey. Kinetic studies od hydroxyl radicals in shock waves. II. induction times in the hydrogen.oxygen reaction. *The Journal of Chemical Physics*, 29(5):1177–1182, 1958.

- [161] T.C. Adamson, R.B. Morrison, und J.A. Nicholls. Ignition time delay of hydrocarbon-oxygen-diluent mixtures at high temperatures. *AIAA Journal*, 1(10):2253–2257, 1963.
- [162] G.B. Skinner und G.H. Ringrose. Ignition delays of a hydrocarbon-oxygen-argon-mixture at relatively low temperatures. *The Journal of Chemical Physics*, 42(6):2190–2192, 1965.
- [163] S. Fujimoto. Chemical reaction in a shock wave. I. The ignition delay of a hydrogen-oxygen mixture in a shock tube. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 36(10):1233–1236, 1963.
- [164] R.R. Craig. A shock tube study of the ignition delay of hydrogen-air mixtures near the second explosion limit. <http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/649771.pdf>, Air Force Aero Propulsion Laboratory Wright-Patterson Air Force Base, 1966.
- [165] J. Herzler und C. Naumann. Shock-tube study of the ignition of methane/ethane/hydrogen mixtures with hydrogen contents from 0 *Proceedings of the Combustion Institute*, 32(1):213–220, 2009.
- [166] B.L. Wang, H. Oivier, und H. Grönig. Ignition of shock-heated h₂-air-steam mixtures. *Combustion and Flame*, 133:93–106, 2003.
- [167] D. Lee und S. Hochgreb. Hydrogen autoignition at pressures above the second explosion limit (0.6–4.0 MPa). *International Journal of Chemical Kinetics*, 30(6):385–406, 1998.
- [168] S.M. Walton, X. He, B.T. Zigler, und M.S. Wooldridge. An experimental investigation of the ignition properties of hydrogen and carbon monoxide mixtures for syngas turbine applications. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31:3147–3154, 2007.
- [169] G. Mittal, C.-J. Sung, und R.A. Yetter. Autoignition of H₂/CO at elevated pressures in a rapid compression machine. *International Journal of Chemical Kinetics*, 38(8):516–529, 2006.
- [170] A.K. Das, C.-J. Sung, Y. Zhang, und G. Mittal. Ignition delay time study of moist hydrogen/oxidizer mixtures using a rapid compression machine. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37:6901–6911, 2012.
- [171] F.L. Dryer und M. Chaos. Ignition of syngas/air and hydrogen/air mixtures at low temperatures and high pressures: Experimental data interpretation and kinetic modeling implications. *Combustion and Flame*, 152:293–299, 2008.
- [172] M.A. Mueller, T.J. Kim, R.A. Yetter, und F.L. Dryer. Flow reactor studies and kinetic model of the H₂/O₂ reaction. *International Journal of Chemical Kinetics*, 31(2):113–125, 1999.
- [173] Z. Hong, D.F. Davidson, und R.K. Hanson. An improved H₂/O₂ mechanism based on recent shock tube/laser absorption measurements. *Combustion and Flame*, 158:633–644, 2011.

- [174] H.J. Curran, S.L. Fischer, und F.L. Dryer. The reaction kinetics of dimethyl ether. II: Low temperature oxidation in flow reactors. *International Journal of Chemical Kinetics*, 32:741–759, 2000.
- [175] E.W. Kaiser, T.J. Wallington, M.D. Hurley, J. Platz, H.J. Curran, W.J. Pitz, und C.K. Westbrook. Experimental and modeling study of premixed atmospheric-pressure dimethyl ether-air flames. *The Journal of Physical Chemistry*, 35:8194–8206, 2000.
- [176] Y. Sakai, J. Herzler, M. Werler, C. Schulz, und M. Fikri. A quantum chemical and kinetics modeling study on the autoignition mechanism of diethyl ether. *Proceedings of the Combustion Institute (submitted)*, 2015.
- [177] T.F. Lu und C.K. Law. Linear-time reduction of large kinetic mechanisms with directed relation graph: n-heptane and iso-octane. *Combustion and Flame*, 144(1-2):24–36, 2006.
- [178] M. Mehl, W.J. Pitz, M. Sjöberg, und J.E. Dec. Detailed kinetic modeling of low-temperature heat release for prf fuels in an hcci engine. *SAE Paper*, (2009-01-1806), 2009.
- [179] M. Mehl, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, und H.J. Curran. Kinetic modeling of gasoline surrogate components and mixtures under engine conditions. *Proceedings of the Combustion Institute*, 33:193–200, 2011.
- [180] E.L. Petersen, D.F. Davidson, und R.K. Hanson. Kinetics modeling of shock-induced ignition in low-dilution CH₄/O₂ mixtures at high pressures and intermediate temperatures. *Combustion and Flame*, 1117:272–290, 1999.
- [181] S.O. Akansu, Z. Dulger, N. Kahraman, und T.N. Veziroglu. Internal combustion engines fueled by natural gas - hydrogen mixtures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29:1527–1539, 2004.
- [182] E.L. Petersen, M. Röhrig, D.F. Davidson, R.K. Hanson, und C.T. Bowman. High-pressure methane oxidation behind reflected shock waves. *Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion*, pages 799–806, 1996.
- [183] M.M. Holton, P. Gokulakrishnan, M.S. Klassen, R.J. Roby, und G.S. Jackson. Autoignition delay time measurements of methane, ethane and propane pure fuels and methane-based fuel blends. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 132(091502):1–9, 2010.
- [184] J. de Vries und E.L. Petersen. Autoignition of methane-based fuel blends under gas turbine conditions. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31:3163–3171, 2007.
- [185] J. Huang und W.K. Bushe. Experimental and kinetic study of autoignition in methane/ethane/air and methane/propane/air mixtures under engine-relevant conditions. *Combustion and Flame*, 144:74–88, 2006.

- [186] K.J. Hughes, T. Turanyi, A.R. Clague, und M.J. Pilling. Development and testing of a comprehensive chemical mechanism for the oxidation of methane. *International Journal of Chemical Kinetics*, 33(9):513–538, 2001.
- [187] G.P. Smith, D.M. Golden, M. Frenklach, N.W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C.T. Bowman, R.K. Hanson, S. Song, W.C. Gardiner, V.V. Lissianski, und Z. Qin. GRI-Mech 3.0. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech, 2016.
- [188] C. Heghes. *C1-C4 hydrocarbon oxidation mechanism*. PhD thesis, Rupertus Carola University of Heidelberg, <http://archiv.ub.uni-heidelberg.de/volltextserver/7379/1/diss.pdf>, 2006.
- [189] Y. Hidaka, K. Sato, Y. Henmi, H. Tanaka, und K. Inami. Shock-tube and modeling study of methane pyrolysis and oxidation. *Combustion and Flame*, 118(3):340–358, 1999.
- [190] D.J. Seery, T. Craig, und T. Bowman. An experimental and analytical study of methane oxidation behind shock waves. *Combustion and Flame*, 14(1):37–37, 1970.
- [191] A. Lifshitz, K. Sheller, A. Burcat, und G.B. Skinner. Shock-tube investigation on ignition in methane-oxygen-argon mixtures. *Combustion and Flame*, 16(3):311–321, 1971.
- [192] T. Tsuboi und H.G. Wagner. Homogeneous thermal oxidation of methane in reflected shock waves. *Symposium (International) on Combustion*, 15(1):883–890, 1975.
- [193] R.K. Cheng und A.K. Oppenheim. Autoignition in methane-hydrogen mixtures. *Combustion and Flame*, 58(2):125–139, 1984.
- [194] A. Grillo und M.W. Slack. Shock tube study of ignition delay times in methane-oxygen-nitrogen-argon mixtures. *Combustion and Flame*, 27:377–381, 1976.
- [195] C. Tang, L. Wei, J. Zhang, X. Man, und Z. Huang. Shock tube measurements and kinetic investigation on the ignition delay time of methane/dimethyl ether mixtures. *Energy and fuels*, 26:6720–6728, 2012.
- [196] J. Huang, P.G. Hill, W.K. Bushe, und S.R. Munshi. Shock-tube study of methane ignition under engine-relevant conditions: experiments and modeling. *Combustion and Flame*, 136:24–42, 2004.
- [197] L. Brett, J. MacNamara, P. Musch, und J.M. Simmie. Simulation of methane autoignition in a rapid compression machine with creviced pistons. *Combustion and Flame*, 124(1-2):326–329, 2001.
- [198] C. Strozzi, J. Sotton, A. Mura, und M. Bellenoue. Experimental and numerical study of the influence of temperature heterogeneities on self-ignition process of methane-air mixtures in a rapid compression machine. *Combustion Science and Technology*, 180:1829–1857, 2008.

- [199] Z. Chen, X. Qin, Y. Ju, Z. Zhao, M. Chaos, und F.L. Dryer. High temperature ignition and combustion enhancement by dimethyl ether addition to methane-air mixtures. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31:1215–1222, 2007.
- [200] H.J. Curran, P. Gaffuri, W.J. Pitz, und C.K. Westbrook. A comprehensive modeling study of iso-octane oxidation. *Combustion and Flame*, 129(3):253–280, 2002.
- [201] M. Yao, Z. Zhen, B. Zhang, und Z. Chen. The effect of PRF fuel octane number on HCCI operation. *SAE Technical Paper*, 2004-01-2992, 2004.
- [202] J.E. Dec und M. Sjöberg. Isolating the effects of fuel chemistry on combustion phasing in an HCCI engine and the potential of fuel stratification for ignition control. *SAE transactions*, 113(4):239–257, 2004.
- [203] M. Christensen, J. Bengt, und P. Einewall. Homogeneous charge compression ignition HCCI using isooctane, ethanol and natural gas - a comparison with spark ignition operation. *SAE Technical Paper*, (972874), 1997.
- [204] J. Masurier, F. Foucher, G. Dayma, und P. Dagaut. Investigation of iso-octane combustion in a homogeneous charge compression ignition engine seeded by ozone, nitric oxide and nitrogen dioxide. *Proceedings of the Combustion Institute*, 35(3):3125–3132, 2015.
- [205] K. Fieweger, R. Blumenthal, und G. Adomeit. Shock-tube investigations on the self-ignition of hydrocarbon-air mixtures in high pressures. *Symposium (International) on Combustion*, 25(1):1579–1585, 1994.
- [206] K. Fieweger, R. Blumenthal, und G. Adomeit. Self-ignition of si engine model fuels: A shock tube investigation at high pressure. *Combustion and Flame*, 109(4):599–619, 1997.
- [207] D.F. Davidson, B.M. Gauthier, und R.K. Hanson. Shock tube ignition measurements of iso-octane/air and toluene/air at high pressures. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30(1):1175–1182, 2005.
- [208] H.-P.S. Shen, J. Vanderover, und M.A. Oehlschlaeger. A shock tube study of iso-octane at elevated pressures: The influence of diluent gases. *Combustion and Flame*, 155(4):739–755, 2008.
- [209] J.F. Griffiths, P.A. Halford-Maw, und D.J. Rose. Fundamental features of hydrocarbon autoignition in a rapid compression machine. *Combustion and Flame*, 95(3):291–306, 1993.
- [210] A. Cox, J.F. Griffiths, C. Mohamed, H.J. Curran, W.J. Pitz, und C.K. Westbrook. Extents of alkane combustion during rapid compression leading to single-and two-stage ignition. *Symposium (International) on Combustion*, 26(2):2685–2692, 1996.
- [211] R. Minetti, M. Ribaucour, M. Carlier, und L.R. Sochet. Autoignition delays of a series of linear and branched chain alkanes in the intermediate range of temperature. *Combustion Science and Technology*, 113(1):179–192, 1996.

- [212] C.V. Callahan, T.J. Held, F.L. Dryer, R. Minetti, M. Ribaucour, L.R. Sochet, und E. Ranzi. Experimental data and kinetic modeling of primary reference fuel mixtures. *Symposium (International) on Combustion*, 26(1):739–746, 1996.
- [213] F.L. Dryer und K. Brezinsky. A flow reactor study on the oxidation of n-octane and iso-octane. *Combustion Science and Technology*, 45(3-4):199–212, 1986.
- [214] J.-S. Chen, T.A. Litzinger, und H.J. Curran. The lean oxidation of iso-octane in the intermediate temperature regime at elevated pressures. *Combustion Science and Technology*, 156(1):49–79, 2000.
- [215] M. Jia und M. Xie. A chemical kinetics model of iso-octane oxidation for HCCI engines. *Fuel*, 85:2593–2604, 2006.
- [216] H. Di, X. He, P. Zhang, Z. Wang, M.S. Wooldridge, C.K. Law, C. Wang, S. Shuai, und J. Wang. Effects of buffer gas composition on low temperature ignition of iso-octane and n-heptane. *Combustion and Flame*, 161:2531–2538, 2014.
- [217] M. Vogel. *Eine experimentelle und numerische Untersuchung des Einflusses von n-Heptan auf die Selbstzündung von Methan in einer Rapid Compression Machine*. Karlsruher Institut für Technologie - Institut für Technische Thermodynamik, Bachelorarbeit; Betreuer: M. Werler, U. Maas, 2015.
- [218] D. Notheis. Untersuchung des Einflusses von verschiedenen Motorölen auf die Zündverzugszeit von Iso-Oktan. Master's thesis, Karlsruher Institut für Technologie - Institut für Technische Thermodynamik, 2012.
- [219] T. Weyhing. *Experimentelle Untersuchungen des Einflusses von Motoröl auf die Zündverzugszeit von Iso-Oktan*. Karlsruher Institut für Technologie - Institut für Technische Thermodynamik, Bachelorarbeit; Betreuer: M. Werler, U. Maas, 2014.
- [220] H.K. Ciezki und G. Adomeit. Shok-tube investigations of self-ignition of n-heptane-air mixtures under engine relevant conditions. *Combustion and Flame*, 93(4):421–433, 1993.
- [221] B.M. Gauthier, D.F. Davidson, und R.K. Hanson. Shock tube determination of ignition delay times in full-blend and surrogate fuel mixtures. *Combustion and Flame*, 139:300–311, 2004.
- [222] D.C. Hornig, D.F. Davidson, und R.K. Hanson. Study of the high-temperature autoignition of n-alkane/O/Ar mixtures. *Journal of Propulsion and Power*, 18(2):363–371, 2002.
- [223] D.J. Vermeer, J.W. Meyer, und A.K. Oppenheim. Auto-ignition of hydrocarbons behind reflected shock waves. *Combustion and Flame*, 18(3):327–336, 1972.

- [224] J. Herzler, L. Jerig, und P. Roth. Shock tube study of the ignition of lean n-heptane/air mixtures at intermediate temperatures and high pressures. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30(1):1147–1153, 2005.
- [225] H.P.S. Shen, J. Steinberg, J. Vanderover, und M. A. Oehlschlaeger. A shock tube study of the ignition of n-heptane, n-decane and n-tetradecane at elevated pressures. *Energy and fuels*, 23(5):2482–2489, 2009.
- [226] J. Zhang, S. Niu, Y. Zhang, C. Tang, X. Jiang, E. Hu, und Z. Huang. Experimental and modeling study of the auto-ignition of n-heptane/n-butanol mixtures. *Combustion and Flame*, 160(1):31–39, 2013.
- [227] E.J. Silke, H.J. Curran, und J.M. Simmie. The influence of fuel structure on combustion as demonstrated by the isomers of heptane: a rapid compression machine study. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30:2639–2647, 2005.
- [228] A. Chakir, M. Bellimam, J.C. Boettner, und M. Cathonnet. Kinetic study of n-heptane oxidation. *International Journal of chemical kinetics*, 24(4):385–410, 1992.
- [229] P. Dagaut, M. Reuillon, und M. Cathonnet. High pressure oxidation of liquid fuels from low to high temperatures. 1. n-heptane and iso-octane. *Combustion Science and Technology*, 95(1-6):233–260, 1993.
- [230] P. Dagaut, M. Reuillon, und M. Cathonnet. Experimental study of the oxidation of n-heptane in a jet stirred reactor from low to high temperature and pressure up to 40 atm. *Combustion and Flame*, 101(1):132–140, 1995.
- [231] A. Yamamoto, H. Oshibe, H. Nakamura, T. Tezuka, S. Hasegawa, und K. Maruta. Stabilized three-stage oxidation of gaseous n-heptane/air mixture in a micro flow reactor with a controlled temperature profile. *Proceedings of the Combustion Institute*, 33(2):3259–3266, 2011.
- [232] P.G. Lignola und E. Reverchon. Dynamics of n-heptane and i-octane combustion processes in a jet stirred flow reactor operated under pressure. *Combustion and Flame*, 64(2):177–183, 1986.
- [233] T.J. Held, A.J. Marchese, und F.L. Dryer. A semi-empirical reaction mechanism for n-heptane oxidation and pyrolysis. *Combustion and Flame*, 123(1-6):107–146, 1997.
- [234] S. Pichon, G. Black, N. Chaumeix, M. Yahyaoui, J.M. Simmie, H.J. Curran, und R. Donohue. The combustion chemistry of a fuel tracer: Measured flame speeds and ignition delay and a detailed chemical kinetic model for the oxidation of acetone. *Combustion and Flame*, 156:494–504, 2009.
- [235] G. Black, S. Pichon, H.J. Curran, J.M. Simmie, R. Donohue, und N. Djebaili-Chaumeix. An experimental and modeling study of the combustion of acetone. In *Proceedings of the third European Combustion Meeting*, 2007.

- [236] A. Akih-Kumgeh und J.M. Bergthorson. Ignition of C3 oxygenated hydrocarbons and chemical kinetic modeling of propanal oxidation. *Combustion and Flame*, 158:1877–1889, 2011.
- [237] R. Tröndle, R. Schießl, und U. Maas. Study on the interference of nascent acetone tracer LIF in IC-engines. In *Proceedings of the fifth European Combustion Meeting*, 2011.
- [238] C.T. Chong und S. Hochgreb. Measurements of laminar flame speeds of acetone/methane/air mixtures. *Combustion and Flame*, 158:490–500, 2011.
- [239] D.E. Hoare und T.-M. Li. The combustion of simple ketones I - Mechanism at 'low' temperatures. *Combustion and Flame*, 12(2):126–144, 1968.
- [240] D.E. Hoare und T.-M. Li. The combustion of simple ketones II - Mechanism at 'high' temperatures. *Combustion and Flame*, 12(2):145–154, 1968.
- [241] J.A. Barnard und T.W. Honeyman. The gaseous oxidation of acetone. I. the high-temperature reaction. *Proceedings of the Royal Society A*, 279(1377):236–247, 1964.
- [242] J.A. Barnard und T.W. Honeyman. The gaseous oxidation of acetone. II. the low-temperature reaction. *Proceedings of the Royal Society A*, 279(1377):248–259, 1964.
- [243] K. Sato und Y. Hidaka. Shock-tube and modeling study of acetone pyrolysis and oxidation. *Combustion and Flame*, 122(3):291–311, 2000.
- [244] T. Tsuboi, K. Ishii, und S. Tamura. Homogeneous thermal oxidation of acetone behind reflected shock waves. *Transactions of the Japan Society of mechanical engineers*, 67(633):2797–2804, 2001.
- [245] V. Vasudevan, D.F. Davidson, und R.K. Hanson. High-temperature measurements of the reactions of OH with toluene and acetone. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(15):3352–3359, 2005.
- [246] S. Saxena, J.H. Kiefer, und S.J. Klippenstein. A shock-tube and theory study of the dissociation of acetone and subsequent recombination of methyl radicals. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32(1):123–130, 2009.
- [247] Y. Li, L. Wei, Z. Tian, B. Yang, J. Wang, T. Zhang, und F. Qi. C3-oxygenated hydrocarbon flames with tunable synchrotron photoionization. *Combustion and Flame*, 152(3):336–359, 2008.
- [248] M. Chaos, Z. Zhao, A. Kazakov, und F.L. Dryer. Experimental and kinetic study of acetone oxidation in a flow reactor. In *31st International Symposium on Combustion, Work-in-progress Poster*, 2006.
- [249] M.U. Alzueta, Z. Serinyel, J.M. Simmie, und H.J. Curran. Oxidation of acetone and its interactions with nitric oxide. *Energy and fuels*, 24:1511–1520, 2010.
- [250] P.S. Veloo. *Studies of the combustion characteristics of alcohols, aldehydes and ketones*. PhD thesis, University of Southern California, 2011.

- [251] C. Arcoumanis, C. Bae, R. Crookes, und E. Kinoshita. The potential of dimethyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review. *Fuel*, 87:1014–1030, 2008.
- [252] Y. Tsutsumi, A. Iijima, K. Yoshida, H. Shoji, und J.T. Lee. HCCI combustion characteristics during operation on DME and methane fuels. *International Journal of Automotive Technology*, 10:645–652, 2009.
- [253] P. Dagaut, J.-C. Boettner, und M. Cathonnet. Chemical kinetic study of dimethylether oxidation in a jet stirred reactor from 1 to 10 atm: Experiments and kinetic modeling. *Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion*, pages 627–632, 1996.
- [254] H.J. Curran, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, P. Dagaut, J.-C. Boettner, und M. Cathonnet. A wide range modeling study of dimethyl ether oxidation. *International Journal of Chemical Kinetics*, 30:229–241, 1997.
- [255] P. Dagaut, C. Daly, J.M. Simmie, und M. Cathonnet. The oxidation and ignition of dimethylether from low to high temperature (500-1600 K): Experiments and kinetic modeling. *Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion*, pages 361–369, 1998.
- [256] Air Liquide. Dimethylether N30. <http://www.airliquide.de/loesungen/produkte/gase/gasekatalog/stoffe/dimethylethern30.html#.VnEypBrhCCQ>, Dez. 2015.
- [257] T. Kito-Borsa und S.W. Cowley. Kinetics, characterization and mechanism for the selective dehydration of ethanol to diethyl ether over solid acid catalysts. *Preprints of Papers- American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*, 49(2):856–859, 2004.
- [258] K. Sudheesh und J.M. Mallikarjuna. Diethyl ether as an ignition improver for biogas homogeneous charge compression ignition (HCCI) operation - An experimental investigation. *Energy*, 35:3614–3622, 2010.
- [259] N.K. Miller Jothi, G. Nagarajan, und S. Renganarayanan. LPG fueled diesel engine using diethyl ether with exhaust gas recirculation. *International Journal of Thermal Science*, 47(450-457), 2008.
- [260] D.H. Qi, H. Chen, L.M. Geng, und Y.Z. Bian. Effect of diethyl ether and ethanol additives on the combustion and emission characteristics of biodiesel-diesel blended fuel engine. *Renewable Energy*, 36:1252–1258, 2011.
- [261] M.M. Welzel, S. Schenk, M. Hau, H.K. Cammenga, und H. Bothe. Ignition of combustible/air mixtures by small radiatively heated surfaces. *Journal of Hazardous Materials*, A72:1–9, 2000.
- [262] F. Gillespie, W.K. Metcalfe, P. Dirrenberger, O. Herbinet, P.-A. Glaude, F. Battin-Leclerc, und H.J. Curran. Measurements of flat-flame velocities of diethyl ether in air. *Energy*, 43:140–145, 2012.

- [263] G.J. Gibbs und H.F. Calcote. Effect of molecular structure on burning velocity. *Journal of chemical and engineering data*, 4:226–237, 1959.
- [264] N. Zhang, Y. Di, Z. Huang, B. Zheng, und Z. Zhang. Experimental study on combustion characteristics of N₂ - diluted diethyl ether - air mixtures. *Energy and fuels*, 23:5798–5805, 2009.
- [265] T. Inomata, J.F. Griffiths, und A.J. Pappin. The role of additives as sensitizers for the spontaneous ignition of hydrocarbons. *Twenty-Third Symposium (International) on Combustion*, pages 1756–1766, 1990.
- [266] J.F. Griffiths und T. Inomata. Oscillatory cool flames in the combustion of diethyl ether. *Journal of the chemical society, Faraday transactions*, 88(21):3153–3158, 1992.
- [267] K. Yasunaga, F. Gillespie, J.M. Simmie, H.J. Curran, Y. Kuraguchi, H. Hoshikawa, M. Yamane, und Y. Hidaka. A multiple shock tube and chemical kinetic modeling study of diethyl ether pyrolysis and oxidation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114:9098–9109, 2010.
- [268] K. Yasunaga, J.M. Simmie, H.J. Curran, T. Koike, O. Takahashi, Y. Kuraguchi, und Y. Hidaka. Detailed chemical kinetic mechanism of ethyl methyl, methyl tert-butyl and ethyl tert-butyl ethers: The importance of uni-molecular elimination reactions. *Combustion and Flame*, 158:1032–1036, 2011.
- [269] Y. Sakai, H. Ando, H.K. Chakravarty, H Pitsch, und R.X. Fernandes. A computational study on the kinetics of unimolecular reactions of ethoxyethylperoxy radicals employing CTST and VTST. *Proceedings of the Combustion Institute*, 35:161–169, 2015.
- [270] S. Weißbecher. Untersuchungen zur Erhöhung der Reaktivität von CH₄/Luft-Gemischen durch den Zusatz von Diethylether. Master’s thesis, Karlsruher Institut für Technologie - Institut für Technische Thermodynamik, 2016.
- [271] R.K. Hanson und D.F. Davidson. Advances in shock tube techniques for fundamental studies of combustion kinetics. In *Proceedings of the 25th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems*, 2015.
- [272] P. Dagaut und M. Cathonnet. The ignition, oxidation and combustion of kerosene: A review of experimental and kinetic modeling. *Progress in Energy and Combustion Science*, 32:48–92, 2006.
- [273] S. Honnet, K. Seshadri, U. Niemann, und N. Peters. A surrogate fuel for kerosene. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32(485-492), 2009.
- [274] S.S. Vasu, D.F. Davidson, und R.K. Hanson. Jet fuel ignition delay times: Shock tube experiments over wide conditions and surrogate model predictions. *Combustion and Flame*, 152:125–143, 2008.
- [275] D. Kim, J. Martz, und A. Violi. A surrogate for emulating the physical and chemical properties of conventional jet fuel. *Combustion and Flame*, 161:1489–1498, 2014.

- [276] A.J. Dean, O.G. Penyazlov, K.L. Sevruck, und B. Varatherajan. Autoignition of surrogate fuels at elevated temperatures and pressures. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31:2481–2488, 2007.
- [277] K. Kumar und C.J. Sung. An experimental study of the autoignition characteristics of conventional jet fuel/oxidizer mixtures: Jet-A and Jet-8. *Combustion and Flame*, 157:676–685, 2010.
- [278] H. Wang und M. A. Oehlschlaeger. Autoignition studies of conventional and fischer-tropsch jet fuels. *Fuel*, 98:249–258, 2012.
- [279] V.P. Zhukov, V.A. Sechenov, und A.Y. Starikovskiy. Autoignition of kerosene (Jet-A)/air mixtures behind reflected shock waves. *Fuel*, 126:169–176, 2014.
- [280] A.R. De Toni, M. Werler, R.M. Hartmann, L.R. Cancino, R. Schießl, M. Fikri, C. Schulz, A.A.M. Oliveira, und M.I. Rocha. Ignition delay times of Jet A-1 fuel: Measurements in a high-pressure shock tube and a rapid compression machine. *Proceedings of the Combustion Institute (submitted)*, 2015.
- [281] E. J. Oliveira. Private Konversation - E-Mail - Petrobras. Technical report, 2014.
- [282] E. Goos, A. Burcat, und B. Ruscic. Extended third millenium ideal gas and condensed phase thermochemical database for combustion with updated from active thermochemical tables. Technical report, 2015.
- [283] J. Rudloff, J.-M. Zaccardi, S. Richard, und J.M. Anderlohr. Analysis of pre-ignition in highly charged SI engines: Emphasis on the auto-ignition mode. *Proceedings of the Combustion Institute*, 34:2959–2967, 2013.
- [284] C. Dahnz und U. Spicher. Irregular combustion in supercharged spark ignition engines - pre-ignition and other phenomena. *International Journal of Engine Research*, 11(6):485–498, 2010.
- [285] C. Dahnz, H. Kubach, U. Spicher, und R. Schießl. Vorentflammung und andere Selbstzündungsphänomene in Ottomotoren - Thermodynamische Untersuchungen zu Ursachen, Wirkungsweise und Vermeidung. In *13. Tagung: Der Arbeitsprozess des Verbrennungsmotors*, 2011.
- [286] C. Dahnz, K.M. Han, U. Spicher, M. Magar, R. Schießl, und U. Maas. Investigations on pre-ignition in highly supercharged SI engines. *International Journal of Engines*, 3(1):214–224, 2010.
- [287] K. Takeuchi, K. Fujimoto, S. Hirano, und M. Yamashita. Investigations of engine oil effect on abnormal combustion in turbocharged direct injection-spark ignition engines. *International Journal of Fuels and Lubricants*, 5(3):1017–1024, 2012.
- [288] M. Amann, D. Mehta, und T. Alger. Engine operation condition and gasoline fuel composition effects on low-speed pre-ignition in high-performance spark ignited gasoline engines. *International Journal of Engines*, 4:274–285, 2011.

- [289] M. Amann, T. Alger, B. Westmoreland, und A. Rothmeier. The effects of piston crevices and injection strategy on low-speed pre-ignition in boosted SI engines. *International Journal of Engines*, 5(3):1216–1228, 2012.
- [290] A. Zahdeh, P. Rothenberger, W. Nguyen, M. Anbarasu, S. Schmuck-Soldan, J. Schaefer, und T. Goebel. Fundamental approach to investigate pre-ignition in boosted SI engines. *International Journal of Engines*, 4(1):246–273, 2011.
- [291] G.T. Kalghatgi und D. Bradley. Pre-ignition and super-knock in turbo charged spark-ignition engines. *International Journal of Engine Research*, 13(4):399–414, 2012.
- [292] N. Peters, G. Paczko, und H. Pitch. Wall film evaporation causing pre-ignition in turbo-charged gasoline engines. *Proceedings of the International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems*, 2015.
- [293] L. Gao, H. Jin, Z. Liu, und D. Zheng. Exergy analysis of coal-based polygeneration system for power and chemical production. *Energy*, 29:2359–2371, 2004.
- [294] C. Rubio-Maya, J. Uche-Marcuello, A. Martinez-Gracia, und A.A. Bayod-Rujula. Design optimization of a polygeneration plant fuelled by natural gas and renewable energy sources. *Applied Energy*, 88:449–457, 2011.
- [295] L.M. Serra, M.-A. Lozano, J. Ramos, A.V. Ensinas, und S.A. Nebra. Polygeneration and efficient use of natural resources. *Energy*, 34:575–586, 2009.
- [296] L. Gao, H. Li, B. Chen, H. Jin, R. Lin, und H. Hong. Proposal of a natural gas-based polygeneration system for power and methanol production. *Energy*, 33:206–212, 2008.
- [297] Q. Song, R. Xiao, Y. Li, und L. Shen. Catalytic carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over activated carbon catalyst. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47(13):4349–4357, 2008.
- [298] G. Zhang, L. Gao, H. Jin, R. Lin, und S. Li. Sensitivity analysis of a methanol and power polygeneration system fueled with coke oven gas and coal gas. *Frontiers of Chemical Engineering in China*, 4(4):491–497, 2010.
- [299] H. Lin, H. Jin, L. Gao, und N. Zhang. A polygeneration system for methanol and power production based on coke oven gas and coal gas with CO₂ recovery. *Energy*, 74:174–180, 2014.
- [300] Y.K. Salkuyeh und T.A. Adams. A novel polygeneration process to co-produce ethylene and electricity from shale gas with zero CO₂ emissions via methane oxidative coupling. *Energy Conversion and Management*, 92:406–420, 2015.
- [301] A.K. Amjad, R.K. Saray, S.M.S. Mahmoudi, und A. Rahimi. Availability analysis of n-heptane and natural gas blends combustion in hcci engines. *Energy*, 36:6900–6909, 2011.

- [302] E. Khalil, P. Samuel, und G. Karim. An analytical examination of the chemical kinetics of the combustion of n-heptane-methane air mixtures. *SAE Technical Paper*, (961932), 1996.
- [303] S.K. Aggarwal, O. Awomolo, und K. Akber. Ignition characteristics of heptane-hydrogen and heptane-methane fuel blends at elevated pressures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36:15392–15402, 2011.
- [304] J.P.J Van Lipzig, E.J.K. Nilsson, L.P.H. De Goey, und A.A. Konnov. Laminar burning velocities of n-heptane, iso-octane, ethanol and their binary and tertiary mixtures. *Fuel*, 90(8):2773–2781, 2011.
- [305] M. Karabektas, G. Ergen, und M. Hosoz. The effect of using diethylether as additive on the performance and emissions of a diesel engine fueled with CNG. *Fuel*, 115:855–860, 2014.
- [306] T. Amano und F.L. Dryer. Effect of dimethyl ether, NOx, and ethane on CH4 oxidation: High pressure, intermediate-temperature experiments and modeling. *Proceedings of the Combustion Institute*, 27:397–404, 1998.