

Numerische Untersuchung unkontrollierter vorzeitiger Selbstzündprozesse unter motorrelevanten Bedingungen

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

von

Dipl.-Ing. Max Magar

aus Luxemburg

Hauptberichter: Prof. Dr. rer. nat. Ulrich Maas

Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. Ulrich Spicher

Tag der mündlichen Prüfung: 23.11.2016

Institut für Technische Thermodynamik

Prof. Dr. rer. nat. U. Maas



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung -
Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz (CC BY-SA 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>

Danksagung

Die vorliegende Arbeit ist im Rahmen meiner Tätigkeit als akademischer Mitarbeiter am Institut für Technische Thermodynamik (ITT) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) entstanden. An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen mich bei den Personen zu bedanken, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zuerst möchte ich meinem wissenschaftlichen Betreuer Prof. Dr. rer. nat. Ulrich Maas dafür danken, dass er mir die Möglichkeit geboten hat, diese Arbeit unter seiner Leitung durchzuführen. Seine persönliche Unterstützung und die zahlreichen fachlichen Diskussionen haben maßgeblich zur Bewältigung der Herausforderungen beigetragen, die sich im Lauf dieser Arbeit ergeben haben.

Zudem danke ich Prof. Dr.-Ing. Ulrich Spicher für die freundliche Übernahme des Koreferats und die wertvollen inhaltlichen Anmerkungen zu meiner Arbeit. Außerdem möchte ich mich für die Unterstützung zu den Fragestellungen bezüglich der motorischen Grundlagen bei ihm bedanken. Als nächstes gilt mein besonderer Dank Robert Schießl, der mir stets mit Rat und Tat zur Seite stand. Die unzähligen Diskussionen und die daraus hervorgegangen kreativen Ansätze haben meine Herangehensweise an Problemstellungen nachhaltig geprägt.

Meinem ehemaligen Kollegen Alexander Schubert danke ich herzlich für die Unterstützung zu Beginn meiner Zeit am ITT. Seine Hilfsbereitschaft und seine Geduld haben mir einen angenehmen und leichten Einstieg in die Arbeitsweise am Institut ermöglicht. Ferner danke ich Rainer Stauch für die fachliche Beratung zu den Simulationswerkzeugen. Besonderer Dank gilt auch meinen ehemaligen Kollegen Mark Scherr und Christian Hofrath für die ausgedehnten Diskussionen zu Fragestellungen aus dem Bereich der Thermodynamik. Darüber hinaus habe ich nicht nur fachlich sondern auch menschlich sehr viel von ihnen lernen können. Zudem möchte ich mich bei Stefan Lipp und Gerd Steinhilber für den kontinuierlichen wissenschaftlichen Austausch zu diversen Fragestellungen bezüglich der Grundlagen der Verbrennung und der Modellierung bedanken. Meinem ehemaligen Kollegen Philipp Troendle, mit dem ich mir die letzten Jahre am Institut ein Büro geteilt habe, danke ich für die Kollegialität und die Unterstützung, die sich nicht nur auf fachliche Themen beschränkte, sondern sich auch im Institutsalltag als unverzichtbar erwiesen hat. Darüber hinaus möchte ich mich bei allen meinen ehemaligen Kollegen für die angenehme Arbeitsatmosphäre, die vielseitigen Gespräche jenseits der Forschung und die zahlreichen Anlässe nach Büroschluss herzlich bedanken.

Außerdem geht mein Dank an die Kollegen Kyung-Man Han, Christoph Dahnz und Stefan Palaveev des Instituts für Kolbenmaschinen für die gute Zusammenarbeit im Rahmen des gemeinsamen Forschungsprojekts.

Ferner bedanke ich mich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft, DFG, für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und beim „Karlsruhe House of Young Scientists (KHYS)“ für die großzügige Förderung meines Auslandsaufenthalts.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mich all die Jahre unterstützt haben und ohne die ich nicht so weit gekommen wäre.

Max Magar

Karlsruhe im September 2016

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	V
Tabellenverzeichnis	XI
Abstract	XIII
1 Einleitung	1
1.1 Motivation	3
1.2 Zielsetzung	4
2 Verbrennungsanomalien in Ottomotoren	7
2.1 Das Motorklopfen	8
2.2 Die Glühzündung	9
2.3 Die Vorentflammung	11
3 Die Selbstzündung unter motorrelevanten Bedingungen	15
3.1 Chemische Kinetik der Selbstzündung	15
3.2 Einfluss der Gemischbildung auf die Selbstzündung	22
3.2.1 Inhomogene Temperatur- und Gemischfelder	23
3.2.2 Heterogene Zündprozesse	25
3.2.2.1 Der Einfluss flüssiger Stoffe auf die Selbstzündung	26
3.2.2.2 Der Einfluss fester Stoffe auf die Selbstzündung	30
4 Methodologie	35
4.1 Allgemeine Strategie	35
4.2 Modellierung und numerische Simulation von Selbstzündprozessen unter motor- relevanten Bedingungen	36
4.2.1 Angewendete Verbrennungsmodelle	37
4.2.1.1 Modell des homogenen Reaktors	38
4.2.1.2 Eindimensionales Verbrennungsmodell	40
4.2.2 Motorische Betriebsstoffe	45
4.2.3 Motorrelevante Bedingungen	48

5	Potentielle Ursachen der Vorentflammung - Plausibilitätsanalyse	53
5.1	Selbstzündung unter räumlich homogenen Bedingungen	54
5.2	Einfluss von Inhomogenitäten in der reinen Gasphase auf die Selbstzündung . . .	56
5.2.1	Selbstzündung aufgrund nicht-homogener Temperaturfelder	57
5.2.1.1	Lokale Temperaturspitzen, „Hot Spots“	57
5.2.1.2	Restgas - Thermischer Effekt	63
5.2.2	Selbstzündung aufgrund nicht-homogener Gemischfelder	68
5.2.2.1	Inhomogene Kraftstoffverteilung	68
5.2.2.2	Restgas - Radikale	70
5.2.2.3	Restgas - Stabile Zwischenprodukte	74
5.3	Einfluss von Mehr-Phasen-Prozessen auf die Selbstzündung	80
5.3.1	Selbstzündung unter Beteiligung von Feststoffen	80
5.3.1.1	Selbstzündung an Kohlenstoffpartikeln	80
5.3.2	Selbstzündung unter Beteiligung von flüssigen Stoffen	85
5.3.2.1	Selbstzündung an Tropfen bestehend aus reinen n-Alkanen . . .	86
5.3.2.1.1	Verlauf der Zündgrenzen	89
5.3.2.1.2	Unterschiede in den Zündgrenzen für die unterschiedlichen Tropfenkraftstoffe	97
5.3.2.1.3	Einfluss der Tropfentemperatur	103
5.3.2.2	Selbstzündung an Tropfen bestehend aus n-Alkanen und stabilen Intermediaten	104
5.4	Übertragung der Ergebnisse aus der Simulation auf den realen Motorprozess und Schlussfolgerungen	107
6	Zusammenfassung und Ausblick	123
	Literaturverzeichnis	129

Abbildungsverzeichnis

2.1	Indizierter Druckverlauf eines Motorzyklus mit klopfender Verbrennung [43]. . .	9
2.2	Indizierte Druckverläufe aufeinanderfolgender Zyklen, in denen das Gemisch durch eine Glühzündung entflammt wird. Die sukzessive Vorverlagerung der Zündung ist deutlich erkennbar [43]	10
2.3	Vergleich: Gemessene Motorzyklen mit regulärer Verbrennung (gestrichelt) und mit Vorentflammung (durchgezogen) [128].	11
2.4	Exemplarische Serie von Vorentflammungen [128].	12
2.5	Räumliche Verteilung der Zündorte [128].	12
3.1	Berechnete Druckverläufe unter motorrelevanten Bedingungen für verschiedene Anfangstemperaturen.	17
3.2	Berechnete Zündverzugszeiten von verschiedenen Kohlenwasserstoffen in Abhängigkeit von der Temperatur für konstanten Druck und stöchiometrische Gemische.	18
4.1	Modellierung motorischer Selbstzündprozesse mithilfe eines homogenen Reaktormodells. Links: Vollständig homogenes Gemisch. Rechts: Lokale homogene Gemischvolumina mit unterschiedlichen Temperaturen und Zusammensetzungen.	39
4.2	Eindimensionale Modellierung der Auswirkung von räumlichen Inhomogenitäten in der Zylinderladung auf die Selbstzündung. Beispiel: Inhomogene Temperaturverteilung und Definition des zugehörigen Radius.	42
4.3	Eindimensionale Modellierung der Selbstzündung an Tropfen bzw. an Partikeln. .	45
4.4	Einfluss der Stoffdaten auf die berechneten Zündverzugszeiten für eine stöchiometrisches n-Heptan/Luft-Gemisch und einen konstanten Druck von $p = 40 \text{ bar}$ im Anfangstemperaturintervall $588 \text{ K} < T_0 < 910 \text{ K}$	47
4.5	Indizierte Druckkurven mehrerer Zyklen mit regulärer Verbrennung.	50
4.6	Mittels CFD-Simulation ermittelte Gemischzustände und die zugehörigen Temperaturen 10°KW vor dem OT [41].	51
4.7	Mittels CFD-Simulation bestimmte Temperaturverteilung zu einem Kurbelwinkel von 20°KW nach dem unteren Totpunkt (UT).	52
5.1	Ursachenbaum: Grundlegende Unterscheidung der physikalischen Bedingungen unter denen eine Selbstzündung auftreten kann.	54

5.2	Simulierte Motorzyklen mit homogener Selbstzündung in einem stöchiometrischen Kraftstoff/Luft-Gemisch mit ROZ 95 für unterschiedliche Anfangstemperaturen am unteren Totpunkt. Links: Druckverläufe. Rechts: Temperaturverläufe.	56
5.3	Grundlegende Unterscheidung der physikalischen Bedingungen unter denen eine Selbstzündung auftreten kann.	57
5.4	Zündverzugszeiten von „Hot Spots“ mit unterschiedlichen Radien und Temperaturamplituden ($T_{max} - T_{min}$). Links: Variation der Spitzentemperatur bei konstanter Umgebungstemperatur $T_{min,0} = 700$ K. Rechts: Variation der Umgebungstemperatur bei konstanter Spitzentemperatur $T_{max,0} = 1000$ K.	58
5.5	Transiente Entwicklung der räumlichen Temperaturverteilung im Dissipationsregime für zwei verschiedene „Hot Spot“-Temperaturen, eine Umgebungstemperatur von $T_{min,0} = 700$ K und eine Größe der Inhomogenität von $r_{HS} = 0.05$ mm. Links: $T_{max,0} = 900$ K. Rechts: $T_{max,0} = 1000$ K.	59
5.6	Transiente Entwicklung der räumlichen Temperaturverteilung im entkoppelten Regime für zwei verschiedene „Hot Spot“-Temperaturen, eine Umgebungstemperatur von $T_{min,0} = 700$ K und eine Größe der Inhomogenität von $r_{HS} = 1$ mm. Links: $T_{max,0} = 900$ K. Rechts: $T_{max,0} = 1000$ K.	60
5.7	Transiente Entwicklung der räumlichen Temperaturverteilung im gekoppelten Regime für zwei verschiedene „Hot Spot“-Temperaturen, eine Umgebungstemperatur von $T_{min,0} = 700$ K und eine Größe der Inhomogenität von $r_{HS} = 1$ mm. Links: $T_{max,0} = 900$ K. Rechts: $T_{max,0} = 1000$ K.	61
5.8	Abhängigkeit der Zündverzugszeit von der Luftzahl.	62
5.9	Berechnete Zündverzugszeiten für ein stöchiometrisches iso-Oktan/Luft-Gemisch während des Verdichtungshubs für einen Anfangsdruck von 2.25 bar, eine Anfangstemperatur von 300 K in Abhängigkeit des Restgasanteils und der zugehörigen Restgastemperatur.	65
5.10	Mögliche Mischungszustände des Restgas Gasmisch sowie die zugehörigen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen der Restgasverteilungen. Weiße Bereiche stellen reines Kraftstoff/Luft-Gemisch, schwarze Bereiche reines Abgas dar. Die grau eingezeichneten Bereiche stehen für Mischzustände.	67
5.11	Berechnete Vorentflammungswahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit der Varianz des Restgasanteils für verschiedene Restgastemperaturen.	68
5.12	Berechnete Zündverzugszeiten eines TRF-Kraftstoffs der Oktanzahl 95 in einem ausgedehnten Parameterbereich der Temperatur und der Luftzahl (Konturen), sowie mithilfe der CFD-Simulation bestimmte Temperatur-Luftzahl Paarungen im Brennraum zum Zeitpunkt 10° Kurbelwinkel vor OT (Symbole).	70
5.13	Gegenüberstellung der Zustände aus der CFD-Simulation und der für eine vorzeitige Selbstzündung erforderlichen Zustände, die mithilfe der detaillierten Simulation ermittelt wurden.	70

5.14 Zeitlicher Verlauf der Massenbrüche der reaktiven Spezies im Restgas für zwei Abkühlvorgänge mit unterschiedlichen Abkühlauern. 72

5.15 Auswirkung von unterschiedlichen Restgaszusammensetzungen und Restgasanteilen auf den Druckverlauf während der Selbstzündung. 73

5.16 Auswirkung einer Erhöhung des Radikalanteils im Restgas auf den Druckverlauf während der Selbstzündung. 74

5.17 Bildung stabiler Zwischenprodukte in mehreren aufeinanderfolgenden Motorzyklen ohne vollständige Umsetzung und ohne Gaswechsel. Zu Beginn der ersten Kompression wurde eine Temperatur $T_0 = 340\text{K}$ und ein Druck $p_0 = 2\text{bar}$ angenommen. Die roten Symbole stellen den Druck im Brennraum dar. Die durchgezogenen Profile entsprechen den Molenbrüchen der Zwischenspezies, die in Tabelle 5.7 zusammengefasst sind. 75

5.18 Normierte berechnete Zündverzugszeiten eines stöchiometrischen Kraftstoff/Luft-Gemischs, dem verschiedene reaktive Zwischenspezies zugesetzt wurden. Im linken Bild beträgt der Molenbruch der zugemischten Intermediate $x_{inter} = 10^{-4}$ und im rechten $x_{inter} = 10^{-3}$ 77

5.19 Einfluss der Radikale und der stabilen Zwischenspezies auf die Selbstzündung (Molenbruch $x = 10^{-3}$). 79

5.20 Einfluss ausgewählter Zwischenspezies (vergl. Tabelle 5.7) auf die Selbstzündung unter motorrelevanten Bedingungen für eine Anfangstemperatur von 350 K und einen Anfangsdruck von 2.0 bar. 79

5.21 Ursachenbaum: Grundlegende Unterscheidung der physikalischen Bedingungen für die Selbstzündung. 81

5.22 Temperaturprofile im Partikel und in der Gasphase zu verschiedenen Zeitpunkten während der Expansion. 82

5.23 Exemplarische Temperaturprofile im Partikel und in der Gasphase zu verschiedenen Zeitpunkten während des Ladungswechsels. Links: Ausschiebevorgang. Rechts: Ansaugvorgang. 83

5.24 Entwicklung der Partikeltemperatur während der Simulation von der Expansion bis zum Beginn der Kompression. 84

5.25 Exemplarische Temperaturprofile zu verschiedenen Zeitpunkten während der Verdichtung und der Selbstzündung. 84

5.26 Selbstzündgrenze an heißen Kohlenstoffpartikeln unterschiedlicher Größe und Temperatur. 85

5.27 Erforderliche Bedingungen aus der Simulation für eine vorzeitige Selbstzündung an Tropfen unterschiedlicher Größe und aus verschiedenen n-Alkanen bestehend. Links: Mindesttemperaturen zu Beginn der Verdichtung. Rechts: Temperaturen, die sich zu Beginn der Selbstzündung ergeben. 87

- 5.28 Erforderliche Mindesttemperaturen zu Beginn der Verdichtung für eine vorzeitige Selbstzündung an n-Heptan Tropfen in Abhängigkeit der Tropfengröße. 89
- 5.29 Beispiel eines Tropfens aus n-Heptan mit einem initialen Durchmesser von 10 μm : Selbstzündung nach vollständiger Verdunstung des Tropfens. Links: Temperaturprofile zu den verschiedenen Zeitschritten aus der Simulation. Mitte: Normierte Temperaturprofile zu Beginn der Selbstzündung. Rechts: Normierte Profile des n-Heptan-Molenbruchs zu Beginn der Selbstzündung. 90
- 5.30 Beispiel eines Tropfens aus n-Heptan mit einem initialen Durchmesser von 50 μm : Selbstzündung kurz nach vollständiger Verdunstung des Tropfens. Links: Temperaturprofile zu unterschiedlichen Zeitpunkten. Mitte: Temperaturprofile (durchgezogen) sowie lokale Oktanzahlen (gestrichelt) um den Zeitpunkt der Selbstzündung. Rechts: Temperaturprofile und zugehörige lokale Oktanzahlen eines früh verdunstenden Tropfens aus n-Heptan mit einer Anfangsgröße von 10 μm . 91
- 5.31 Normierte (links) und absolute (rechts) Zündverzugszeiten von stöchiometrischen Gemischen in Abhängigkeit der Oktanzahl, die mithilfe der numerischen Simulation für einen konstanten Druck von 40 bar und Temperaturen zwischen 700 K und 1000 K bestimmt wurden. 92
- 5.32 Temperaturprofile aus der Simulation für zwei verschiedene Tropfen aus n-Heptan, die nicht vor dem Auftreten der Selbstzündung vollständig verdunsteten. Links: Anfangsdurchmesser 100 μm . Rechts: Anfangsdurchmesser 150 μm 94
- 5.33 Oberflächentemperatur T_{TO} , Temperatur im Tropfenzentrum T_{TZ} , normierte Temperatur der Tropfenumgebung $T_{Rmax}/T_{Rmax,0}$, Tropfengröße $(d/d_0)^2$ und Molenbruch des verdunsteten Kraftstoffs am Tropfenrand aufgetragen über dem Kurbelwinkel für zwei Tropfen aus n-Heptan mit unterschiedlicher Größe. 95
- 5.34 Erforderliche Mindesttemperaturen zu Beginn der Verdichtung für eine vorzeitige Selbstzündung an Tropfen aus den drei betrachteten n-Alkanen in Abhängigkeit der Tropfengröße. 98
- 5.35 Selbstzündung in der Umgebung von Tropfen aus den verschiedenen Kraftstoffen, einem Anfangsdurchmesser von 10 μm und einer Tropfentemperatur von 370 K. Links: Tropfen aus n-Heptan. Mitte: Tropfen aus n-Dekan. Rechts: Tropfen aus n-Hexadekan. Die Anfangstemperatur des Tropfens aus n-Heptan beträgt 495 K, die der Tropfen aus n-Dekan und n-Hexadekan jeweils 490 K. 98
- 5.36 Zeitpunkt der vollständigen Verdunstung für die betrachteten Tropfenkraftstoffe in Abhängigkeit der Tropfengröße. 99
- 5.37 Profile der Temperaturen und der Oktanzahlen zum Zeitpunkt der Selbstzündung. Links: Tropfen aus n-Heptan. Mitte: Tropfen aus n-Dekan. Rechts: Tropfen aus n-Hexadekan. 100

5.38 Molenbrüche des Tropfenkraftstoffs in der unmittelbaren Umgebung des vollständig verdunsteten Tropfens aus n-Dekan (leere Quadrate) und aus n-Hexadekan (gefüllte Dreiecke). Links: Gesamte Kompression. Rechts: Ende der Kompression. 100

5.39 Temperaturprofile für die verschiedenen Tropfen mit einer Anfangsgröße von 50 µm während des Verdichtungsstakts. Links: n-Heptan. Mitte: n-Dekan. Rechts: n-Hexadekan. 102

5.40 Temperaturprofile für die verschiedenen Tropfen mit einer Anfangsgröße von 100 µm. Links: n-Heptan. Mitte: n-Dekan. Rechts: n-Hexadekan. 103

5.41 Einfluss der Tropfentemperatur auf die erforderlichen Bedingungen für eine vorzeitige Selbstzündung in der Umgebung von Tropfen bestehend aus verschiedenen n-Alkanen und einem Durchmesser von 60 µm. Links: Temperatur zu Beginn der Verdichtung. Rechts: Temperatur bei Zündbeginn. 104

5.42 Einfluss des Zwischenspeziesanteils im Tropfen auf die erforderliche Anfangstemperatur und die Temperatur zu Beginn der Zündung. Links: Temperatur zu Beginn der Verdichtung. Rechts: Temperatur bei Zündbeginn. 106

5.43 Einfluss der Siedeeigenschaften der Zwischenspezies auf die Selbstzündung. Links: Alkyl-Keto-Hydroperoxid. Rechts: Peroxy-Alkyl-Hydroperoxid 106

5.44 Ursachenbaum der Vorentflammung: Übersicht aller mithilfe der Simulation untersuchten potentiellen Auslöser einer vorzeitigen Selbstzündung. 107

Tabellenverzeichnis

4.1	Relevante Betriebsparameter für die Simulation.	49
4.2	Geometrische Daten des Versuchsmotors.	51
4.3	Übersicht der motorrelevanten Anfangsbedingungen für die numerische Simulation.	52
5.1	In der Simulation berücksichtigte Anfangsbedingungen (links) und die Zusammensetzung des TRF ROZ95 Ersatzkraftstoffs in Molenbrüchen (rechts).	55
5.2	In der Simulation berücksichtigte Anfangs- und Randbedingungen.	57
5.3	In der Simulation berücksichtigte Anfangsbedingungen.	65
5.4	Bedingungen, die in der Simulation berücksichtigt wurden. Rechts: Kraftstoffzusammensetzung. Links: Anfangsbedingungen in der Simulation.	69
5.5	Übersicht der gewählten Anfangsbedingungen.	71
5.6	Zusammensetzung in Massenrüchen des gekühlten Restgases, $T_{Khl} = 400\text{K}$	73
5.7	Übersicht der Zwischenspezies deren Profile in Abbildung 5.17 dargestellt sind. Die Nummer in der ersten Spalte entspricht der Profilvernummer in der Legende in Abbildung 5.17. Die zweite Spalte enthält den Speziesnamen aus dem Mechanismus [11, 37, 38]. In der dritten Spalte sind die Bezeichnungen der Spezies nach der IUPAC Norm dargestellt. Die vierte Spalte enthält die Ausgangsspezies der betreffenden Zwischenspezies.	76
5.8	Anfangsbedingungen für die Simulation der Selbstzündung an n-Alkan-Tropfen.	87
5.9	Anfangsbedingungen für die Simulation der Selbstzündung an n-Alkan-Tropfen mit unterschiedlichen Anteilen reaktiver Zwischenprodukte.	105

Abstract

In the present work premature and uncontrolled auto-ignition phenomena in boosted spark ignition direct injection (DISI) engines also referred to as „pre-ignition“ or more commonly as „low-speed pre-ignition (LSPI)“ have been investigated. The work focuses on the identification of the fundamental processes triggering LSPI in order to provide a deeper understanding of this irregular combustion mode and enabling the development of mitigation strategies.

LSPI represents an irregular combustion phenomenon that is associated with modern high efficiency engine concepts, i. e. downsized DISI engines, posing a serious challenge in SI engine development. The premature onset of combustion, occurring before the spark plug fires, generally provokes severe engine knock. The most interesting feature of LSPI is the fact that it may occur in bursts consisting of several pre-ignition events alternating with regular cycles. In recent years LSPI has become a prominent issue in SI engine development. A considerable research effort has been spent to unfold the underlying mechanisms of this combustion phenomenon driven by the following reasons: First of all LSPI has a fatal impact on engine durability. Moreover, a common hypothesis assumes that the occurrence of LSPI indicates that a critical limit in engine efficiency has been approached.

A combined research approach is applied covering theoretical considerations, numerical simulations of auto-ignition processes, three dimensional CFD computations as well as experimental investigations in a production engine. The research project has been carried out in collaboration with the department of engine research (IFKM) at KIT. The present thesis focuses on the numerical investigations of auto-ignition processes under engine relevant conditions based on a detailed description of the chemical kinetics and the molecular transport processes. The CFD simulations as well as the experimental part have been performed at the IFKM.

In a first step potential triggers of LSPI have been identified taking into account the fundamental aspects of auto-ignition chemistry and the governing processes of mixture formation inside the combustion chamber. The conditions that enable a premature auto-ignition in the different potential development scenarios have been determined using numerical simulations. In addition, the sensitivity of auto-ignition with respect to the governing parameters has been analyzed. The comparison of the required conditions predicted by the simulation and the evidence obtained from experimental investigations and CFD computations enables an assessment of the potential of the considered mechanism to trigger LSPI.

Considering the results obtained by applying the described approach the majority of the potential

sources of LSPI were found to be ineffective. Auto-ignition provoked by incandescent solid particles was identified as the most likely agent of LSPI. Such particles are either formed during the incomplete combustion of droplets potentially originating from a liquid reservoir inside the piston top land crevice or due to the flaking of combustion chamber deposits. In addition the hypothesis of a particle driven LSPI occurrence provides a probable explanation for the observed bursts of alternating pre-ignition and regular combustion events.

On the basis of the suggested triggering mechanism of LSPI potential mitigation strategies have been derived. Crucial prerequisites for the occurrence of LSPI are the build up of a liquid reservoir in the piston top land gap as well as a rather inefficient gas exchange. The formation of the liquid reservoir may be hindered by adjusting the spray targeting properly and hence reducing spray impingement on the liner. Improving the scavenging reduces the amount of residual gas and decreases the probability of incandescent particles in the compression stroke.

The present thesis provides valuable insights in the fundamental mechanisms provoking LSPI in boosted DISI engines and represents a promising basis for further studies in the field of LSPI. The suggested further experimental investigations may provide some of the missing links to promote a fundamental knowledge of LSPI. Moreover, the proposed mitigation strategies may reduce the issues associated with LSPI in production engines.

Kapitel 1

Einleitung

Der Übergang zu einer nachhaltigen und zukunftsfähigen Mobilität, die ohne fossile Brennstoffe auskommt, gilt als Hauptaugenmerk in der aktuellen Forschung und Entwicklung von Antriebstechnologien. Die begrenzte Verfügbarkeit von Rohöl, die Unsicherheiten in der Ölversorgung, die damit einhergehende Verteuerung konventioneller Kraftstoffe sowie die angestrebte Reduzierung der Treibhausgasemissionen treiben die Entwicklung von alternativen Antriebskonzepten für Kraftfahrzeuge voran. Der Transport ist heutzutage für nahezu 19 % des weltweiten Energiebedarfs und circa 23 % der CO₂-Emissionen verantwortlich, wovon jeweils alleine rund 75 % auf den Straßenverkehr entfallen. Der Bedarf an Mobilität wird weltweit, insbesondere in den Schwellen- und Entwicklungsländern, zudem stetig ansteigen. Gegenwärtige Schätzungen gehen von einer Erhöhung des Energiebedarfs und der CO₂-Emissionen im Transportwesen von über 80 % bis zum Jahre 2050 aus [2]. Europaweit wird der Energiebedarf im Transportwesen zu 96 %, weltweit sogar zu 98 % mithilfe von fossilen Energieträgern gedeckt [7, 200]. Laut einer Publikation von Almeida et al. [7], die verschiedene Studien zur Entwicklung des Ölmarkts zusammenfasst, wird die maximale Ölförderrate, die als „Peak Oil“ bezeichnet wird, in unmittelbarer Zukunft erreicht werden. Nach dem Überschreiten dieses Zeitpunkts wird die voranschreitende Verknappung des Rohöls vermutlich empfindliche Preissteigerungen bei den konventionellen Kraftstoffen bewirken. Das Erreichen einer weitgehenden Unabhängigkeit der Energieversorgung vom Rohöl, auch im Transportwesen, ist vor diesen Hintergründen unumgänglich.

Diese Erkenntnisse haben zahlreiche politische Maßnahmen motiviert, deren Zielsetzung darin besteht, den erforderlichen Paradigmenwechsel in der Energieversorgung herbeizuführen. Die europäische Kommission hat zum Beispiel Gesetzesvorlagen erarbeitet, die bis zum Jahre 2050 einen Rückgang der durch den Transport bedingten Treibhausgasemissionen um 60 % im Vergleich zu 1990 vorsehen. Dies entspricht einer Verringerung des Verbrauchs an fossilen Brennstoffen von rund 70 % im Vergleich zu 2009 [33]. So soll laut einem Beschluss der europäischen Umweltagentur (EEA) die urbane Mobilität bereits im Jahre 2050 vollkommen ohne konventionelle Verbrennungsmotoren auskommen [1]. Um diesen Vorgaben gerecht werden zu können, wurde in der Bundesrepublik Deutschland der nationale Entwicklungsplan Elektromobilität be-

schlossen. Dieser Beschluss verlangt, dass im Jahre 2020 über eine Million und im Jahre 2030 mehr als fünf Millionen elektrische Kraftfahrzeuge im Umlauf sein sollen. Der Begriff „elektrisch“ bezieht sich in diesem Zusammenhang nicht ausschließlich auf batteriebetriebene Kraftfahrzeuge, sondern darunter fallen ebenfalls Elektrofahrzeuge mit einem Verbrennungsmotor zur Reichweitenverlängerung (range extender), Hybrid- und Plug-In-Hybridfahrzeuge mit konventionellem Verbrennungsmotor und Hybridfahrzeuge mit Brennstoffzelle. Unter der Annahme, dass die Entwicklung des Fahrzeugbestands, der in der Jahresbilanz des Kraftfahrtbundesamtes vom 01. Januar 2013 mit 52,4 Mio. zugelassenen Fahrzeugen beziffert wird [98], die gegenwärtige Tendenz beibehält, kann geschlussfolgert werden, dass die breite Mehrheit der Fahrzeuge auch in den kommenden Dekaden mithilfe von konventionellen Verbrennungsmotoren angetrieben wird. Die Voraussetzungen für eine breite Markteinführung von elektrisch betriebenen Kraftfahrzeugen sind zum einen die wirtschaftliche Wettbewerbsfähigkeit und zum anderen die eng damit verbundene gesellschaftliche Akzeptanz [52]. Eine Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit von elektrischen Kraftfahrzeugen erfordert jedoch das Überwinden von diversen technologischen Hürden. Die wesentlichen Schwierigkeiten, die es auf dem Weg zur Elektromobilität zu überwinden gilt, umfassen die unzureichend ausgebauten Infrastrukturen zum Laden der Akkumulatoren, die Anpassung des Stromnetzes, die hohen Anschaffungskosten der Akkumulatoren, die geringen Reichweiten aufgrund der aktuell erzielbaren Energiedichten, die Gewichtseinbußen und nicht zuletzt die kurzen Batterielebensdauern [174, 200].

In Anbetracht der politischen Vorgaben und des aktuellen Stands der Entwicklung im Bereich der elektrischen Antriebe wird offensichtlich, dass der Verbrennungsmotor in den kommenden Jahrzehnten weiterhin der dominierende Antrieb in Kraftfahrzeugen bleiben wird. Die angestrebte Reduktion des Verbrauchs fossiler Energieträger und die damit zusammenhängende Verringerung der Treibhausgasemissionen können somit nur durch eine andauernde Weiterentwicklung und Optimierung der konventionellen Verbrennungsmotoren erreicht werden. Gegenwärtig werden verschiedene Ansätze zur Entwicklung von verbrauchsärmeren Verbrennungsmotoren verfolgt, auf die an dieser Stelle nicht im Einzelnen eingegangen wird. Eine Übersicht der unterschiedlichen Strategien kann unter anderem aus den Veröffentlichungen von Alkidas [6] und Reitz [144] entnommen werden.

In der Ottomotorenentwicklung gilt das sogenannte Downsizing als vielversprechende Maßnahme zur Verbrauchsreduzierung. Die grundlegende Idee hinter diesem Ansatz besteht in einer Verringerung des Hubvolumens, daher auch die Bezeichnung „Downsizing“, ohne jedoch Einbußen bei der Nennleistung hinnehmen zu müssen. Hierzu bedarf es einer Verlagerung der motorischen Betriebspunkte in wirkungsgradgünstigere Kennfeldbereiche, die sich im Allgemeinen durch höhere Mitteldrücke auszeichnen. Das vom Motor bereitgestellte Drehmoment ist proportional zum Produkt aus Hubvolumen und Mitteldruck. Eine Reduzierung des Hubvolumens erfordert somit eine Erhöhung der Mitteldrücke, um die zur Überwindung der Fahrwiderstände benötigten Drehmomente erzielen zu können. Die Verringerung des Hubraums bewirkt eine Senkung der Drosselverluste, der Ladungswechselverluste und der Reibungsverluste, woraus zusätzliche Verbrauch-

seinsparungen resultieren. Zur Darstellung vergleichbarer Nennleistungen bei Vollast muss der maximale Mitteldruck mithilfe einer Aufladung angehoben werden [62].

Eine wesentliche Herausforderung bei der Implementierung der Downsizing-Strategie stellt die Vermeidung von Verbrennungsanomalien dar. Die Anhebung des Mitteldruckniveaus bewirkt allgemein höhere Drücke und Temperaturen während der Verdichtung und damit einhergehend eine gesteigerte Neigung zur klopfenden Verbrennung [62]. Zusätzlich zum „regulären“ Motorklopfen gewinnt eine weitere Verbrennungsanomalie, die als Vorentflammung bezeichnet wird und die vor der Einführung des Downsizing-Konzepts kaum bekannt war, sehr stark an Bedeutung [76, 149]. Die Vorentflammung zeichnet sich durch sporadisch auftretende vorzeitige Selbstzündungen aus, die extremes Motorklopfen nach sich ziehen. Zudem handelt es nicht lediglich um isolierte einzelne Ereignisse, sondern die Vorentflammung tritt häufig in Serien auf, die sich aus einer Abfolge von abnormen und regulären Verbrennungszyklen zusammensetzen. Diese ungewollten Verbrennungseignisse treten hauptsächlich in Betriebspunkten auf, die durch hohe Lasten und niedrige Drehzahlen gekennzeichnet sind. Die häufig im Anschluss an eine Vorentflammung auftretenden extremen Druckamplituden weisen ein sehr hohes Schädigungspotential auf und können eine vollständige Zerstörung des Motors zur Folge haben. Auch modernste Klopfregelungen sind nicht in der Lage, das stochastische Auftreten der Vorentflammung zu erfassen. Zudem besteht der Verdacht, dass das Auftreten der Vorentflammung ein Indiz für das Erreichen eines kritischen thermodynamischen Zustands darstellt und somit weitere Wirkungsgradsteigerungen ausgeschlossen sind.

1.1 Motivation

Die zerstörerische Wirkung der Vorentflammung im motorischen Betrieb und viel mehr noch die Tatsache, dass ihr Auftreten vermutlich eine Grenze für die erzielbare Wirkungsgradsteigerung in Ottomotoren darstellt [188], haben dazu geführt, dass diese Verbrennungsanomalie in den Mittelpunkt der Forschung gerückt ist. Die Entwicklung von Maßnahmen, die zur Vermeidung der Vorentflammung führen, oder zumindest eine Verminderung ihrer Auswirkungen bewirken, erfordert ein grundlegendes Verständnis der beteiligten Prozesse. Zu Beginn dieser Forschungsarbeit lagen jedoch nur wenige Untersuchungen zu diesem Phänomen vor und dementsprechend war der Kenntnisstand zur Vorentflammung sehr übersichtlich. Zudem beschäftigten sich sämtliche zu diesem Zeitpunkt vorliegenden Arbeiten lediglich mit einzelnen Aspekten des Phänomens. Als potentielle Auslösemechanismen wurden unter anderem Radikale im heißen Restgas [76], heiße Bauteile im Brennraum [76, 188] sowie Öltropfen und Ablagerungen [188] in Erwägung gezogen. In einer Studie von Zadeh et al. [194] konnte zudem ein Zusammenhang zwischen der Wandbenetzung und der Vorentflammungsneigung nachgewiesen werden. Außerdem wurde in einer numerischen Studie gezeigt, dass für hinreichend hohe Lasten eine Selbstzündung in der Gasphase auftreten kann [188]. Die bis dahin erzielten Erkenntnisse reichten jedoch noch nicht aus, um eine allgemeingültige Theorie zur Entstehung der Vorentflammung ableiten zu können.

Folglich bestand zu diesem Zeitpunkt ein erheblicher und dringender Forschungsbedarf auf diesem Gebiet.

Die Vielfalt der im Brennraum ablaufenden physikalischen und chemischen Prozesse und deren komplexe Wechselwirkungen untereinander stellen eine wesentliche Herausforderung bei der Suche nach den Ursachen der Vorentflammung dar. Die resultierende unübersichtliche Anzahl potentieller Auslösemechanismen sowie die komplizierten Zusammenhänge im Brennraum erfordern einen ganzheitlichen Forschungsansatz, der einerseits eine systematische Identifizierung der möglichen Ursachen der Vorentflammung und andererseits eine Überprüfung der Plausibilität der betrachteten Auslösemechanismen anhand von zielgerichteten Experimenten und numerischen Simulationen umfasst. Das Fehlen einer vergleichbaren Herangehensweise in den vorliegenden Studien und das erhebliche Interesse seitens der Motorenentwickler sind ebenso grundlegend für dieses Forschungsvorhaben wie die Motivation, einen wichtigen Beitrag zur Zukunftsfähigkeit des Ottomotors leisten zu können.

1.2 Zielsetzung

In Anbetracht der Bedeutung der Vorentflammung für die Betriebssicherheit moderner Ottomotoren und insbesondere für die Entwicklung künftiger Motorgenerationen sind Strategien zur Vermeidung dieser Verbrennungsanomalie, beziehungsweise zur Minderung ihrer Auswirkungen zwingend erforderlich. Die vorliegende Forschungsarbeit verfolgt das Ziel, ein tiefergehendes Verständnis der Vorgänge, die an der Vorentflammung beteiligt sind, zu erarbeiten. Auf der Grundlage der gewonnenen Erkenntnisse sollen anschließend geeignete Maßnahmen vorgeschlagen werden, die das Auftreten von kritischen Betriebspunkten verhindern.

Ein grundlegender, erster Schritt ist die Entwicklung eines zielgerichteten Forschungsansatzes, der mehrere Aspekte einschließt. Eine systematische Bestimmung sämtlicher Prozesse, die grundsätzlich eine Selbstzündung in einem Kraftstoff/Luft-Gemisch bewirken können, stellt die Grundvoraussetzung für die Identifizierung der Mechanismen dar, die tatsächlich im Motor eine Vorentflammung auslösen. Unter Zuhilfenahme numerischer Modelle wird anschließend ermittelt, wie die verschiedenen potentiellen Phänomene im Experiment an einem seriennahen Motor identifiziert und gegeneinander abgegrenzt werden können. Hierzu werden die verschiedenen potentiellen Szenarien in einem breiten Spektrum von motorrelevanten Bedingungen mithilfe von detaillierten Verbrennungsmodellen simuliert. Auf diese Weise können zum einen die erforderlichen Bedingungen, unter denen die betrachteten Mechanismen eine vorzeitige Selbstzündung einleiten können, und zum anderen die Sensitivität der einzelnen Mechanismen bezüglich der wichtigsten Größen ermittelt werden. Im Anschluss erfolgt ein Vergleich der Vorhersagen aus der Simulation mit den realen Bedingungen im Brennraum und der Sensitivität der Vorentflammungsneigung bezüglich der Variation der motorischen Parameter. Die diskutierte Vorgehensweise wird konsequent zur Abschätzung der Wahrscheinlichkeit, mit der die möglichen Szenarien als Ursache einer Vorentflammung in Betracht kommen, eingesetzt.

Die Eingrenzung auf eine bestimmte universale Ursache erscheint angesichts der Vielfalt und des Zusammenspiels der involvierten Prozesse unwahrscheinlich. Insbesondere die Beobachtung von Vorentflammungsserien kann nur unzureichend erklärt werden, falls ausschließlich eine bestimmte Ursache in Betracht gezogen wird. Die Unterschiede in den Motorkonzepten und den damit einhergehenden Abweichungen in den Betriebspunkten zwischen den verschiedenen Herstellern lassen außerdem die Vermutung zu, dass die Ursachen der Vorentflammung motorspezifisch sind.

Kapitel 2

Verbrennungsanomalien in Ottomotoren

Dieses Kapitel liefert eine Beschreibung der wichtigsten Verbrennungsanomalien, die in Ottomotoren auftreten können. Die Auswirkungen dieser ungewollten Verbrennungsmoden reichen von komfortbeeinträchtigenden Geräuschemissionen bis hin zu kapitalen Motorschäden [73]. Darüber hinaus stellt das Auftreten von Verbrennungsanomalien eine ernst zu nehmende Herausforderung in der Entwicklung von effizienteren Verbrennungsmotoren dar [21, 147]. Der thermodynamische Zustand im Brennraum am Ende der Kompression ist entscheidend für das Auftreten ungewollter Verbrennungsvorgänge. Zur Vermeidung von Verbrennungsanomalien ist daher eine Begrenzung des Verdichtungsverhältnisses erforderlich, wodurch die weitere Steigerung des motorischen Wirkungsgrades behindert wird [24]. Zudem bewirken die meisten Maßnahmen zur Vermeidung dieser unerwünschten Verbrennungsvorgänge im Betrieb zusätzliche Einbußen im Motorwirkungsgrad [71].

Zunächst werden die am häufigsten beobachteten Phänomene, das sogenannte Motorklopfen und die Glühzündung, diskutiert. Diese Verbrennungsanomalien sind bereits seit den Anfängen der Motorenentwicklung bekannt und wurden dementsprechend ausgiebig untersucht [115, 161]. Die grundlegenden physikalischen Hintergründe dieser Vorgänge werden kurz erläutert. Anschließend wird eine weitere Verbrennungsanomalie vorgestellt, die in den letzten Jahren sehr stark an Bedeutung gewonnen hat und mit dem Begriff „Vorentflammung“ bezeichnet wird [43]. Die Vorentflammung wird vorrangig in Motoren beobachtet, die sich durch extrem hohe Leistungsdichten auszeichnen. Aufgrund ihres enormen Schadenspotentials wird sie als maßgebliches Hindernis für eine weitere Wirkungsgradoptimierung angesehen [188]. In diesem Kapitel wird lediglich auf die Phänomenologie dieser Verbrennungsanomalie eingegangen, da bislang noch kein vollständiges Verständnis der zugrunde liegenden Mechanismen vorliegt. Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt auf der Identifizierung der Ursachen der Vorentflammung, so dass im weiteren Verlauf auf potentielle Ursachen eingegangen und deren Wirksamkeit mittels der Ergebnisse aus der numerischen Simulation und unter Berücksichtigung von experimentellen Erkenntnissen diskutiert wird.

Die in der Praxis beobachteten Auswirkungen der beschriebenen unregelmäßigen Verbren-

nungsereignisse weisen starke Ähnlichkeiten auf, wodurch die Vorentflammung oft mit Glühzündungen oder starkem Motorklopfen verwechselt wird. Erschwerend kommt hinzu, dass meist eine Kombination der verschiedenen Phänomene vorliegt [43, 73]. Eine gründliche Betrachtung der unterschiedlichen Vorgänge offenbart jedoch einige Unterschiede, deren Kenntnis eine maßgebliche Voraussetzung für ein tiefergehendes Verständnis der Vorentflammung darstellt. Das Ziel dieses Kapitels besteht dementsprechend darin, die wesentlichen Eigenschaften der bereits weitgehend verstandenen Verbrennungsanomalien, dem Motorklopfen und der Glühzündung, und der kaum erforschten Vorentflammung hervorzuheben und die einzelnen Erscheinungen voneinander abzugrenzen.

2.1 Das Motorklopfen

Die wohl am häufigsten beobachtete Verbrennungsanomalie ist das sogenannte Motorklopfen, das auch als klopfende Verbrennung bezeichnet wird. Motorklopfen tritt vorrangig in Betriebspunkten hoher Last auf [73]. Diese Anomalie wird durch Selbstzündungen im Endgas, die erst nach der Funkenzündung auftreten, ausgelöst. Der Begriff Endgas bezeichnet hierbei jenen Anteil der Zylinderladung, der noch nicht von der sich ausbreitenden Flammenfront erfasst wurde [109]. Die Ausgangspunkte solcher Selbstzündungen sind Inhomogenitäten in der Gemisch- und Temperaturverteilung, die aufgrund von unvollständiger Gemischbildung und unterschiedlich ausgeprägtem Wärmeübergang zwischen dem Gemisch und den Brennraumwänden entstehen [111, 152]. Diese Ungleichförmigkeiten werden als „exotherme Zentren“ oder „Hot Spots“ bezeichnet. Die Selbstzündung einer dieser „Hot Spots“ kann, falls die Wärmefreisetzung hinreichend schnell erfolgt, eine Stoßwelle auslösen, die sich mit lokaler Schallgeschwindigkeit ausbreitet und unter Umständen eine Detonation des Endgases herbeiführt [63].

Eine grundlegende Voraussetzung für das Auftreten einer Detonation im Endgas ist die Interaktion mehrerer exothermer Zentren [106]. Die durch eine initiale Zündung eines „Hot Spots“ emittierte Stoßwelle bewirkt eine Verdichtung des umliegenden Gemischs. Dieser Vorgang hat eine Erhöhung der Temperatur der betroffenen Gemischanteile zur Folge und kann die Selbstzündung von weiteren „Hot Spots“ auslösen [46] und auf diese Weise die rasche Umsetzung des noch unverbrannten Gemischs herbeiführen. Die entstehenden Druckwellen und deren Reflektion an den Zylinderwänden führen zu den charakteristischen Druckverläufen, wie z.B. in Abbildung 2.1 dargestellt, und sind für die Geräuschemissionen verantwortlich, denen dieses Phänomen seinen Namen verdankt.

Das Motorklopfen kann mithilfe einer sogenannten Antiklopfregelung nahezu vollständig unterdrückt werden. Eine Verstellung des Zündwinkels hin zu späteren Kurbelwinkeln bewirkt eine Verlagerung der Verbrennung zu späteren Zeitpunkten in der Expansion [135]. Die Verbrennung findet hierdurch bei niedrigeren Drücken statt und die Verbrennungstemperaturen werden reduziert. Dies hat den Vorteil, dass die thermische Belastung der Brennraumwände sinkt und dadurch der Wärmeübergang von den Brennraumwänden in das Endgas abnimmt. Der Nachteil einer sol-

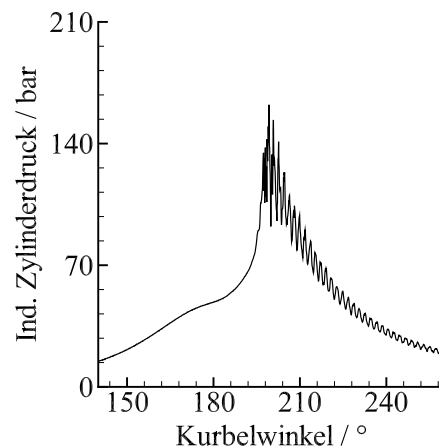


Abbildung 2.1: Indizierter Druckverlauf eines Motorzyklus mit klopfender Verbrennung [43].

chen Klopfregelung besteht in den Wirkungsgradeinbußen, die sich aus der resultierenden Verringerung des effektiven Verdichtungsverhältnisses ergeben. Die Anpassung des Zündwinkels dauert solange an, bis der Klopfsensor keine Druckschwingungen mehr detektieren kann. Anschließend wird der Zündwinkel wieder kontinuierlich zu früheren Zeitpunkten verschoben, bis erneut Motorklopfen vom Sensor erfasst wird und eine erneute Spätverstellung erfolgt. Diese Regelstrategie erlaubt den Betrieb des Motors an der sogenannten Klopfgrenze, wodurch die Wirkungsgradverluste minimiert werden können [51, 135]. Eine Alternative zu der Klopfregelung stellen Kraftstoffe dar, die sich durch sehr hohe Oktanzahlen auszeichnen und dementsprechend eine geringere Neigung zur Selbstzündung unter den betrachteten thermodynamischen Bedingungen aufweisen als herkömmliche Kraftstoffe.

Zusätzlich zu dem hier beschriebenen „regulären“ Motorklopfen können sich ebenfalls sogenannte Extremklopfereignisse ereignen. Sie stellen eine besonders schwerwiegende Form des Klopfens dar, da sie sich durch sehr hohe Druckamplituden auszeichnen [43]. Aufgrund der Tatsache, dass diese extremen Ereignisse stochastisch auftreten, ist die reguläre Klopfregelung nicht in der Lage, diese zu verhindern [51]. Der Entstehungsmechanismus der Extremklopfereignisse stimmt mit dem des regulären Klopfens überein. Die Unterschiede im Klopfverhalten können auf die Eigenschaften der „Hot Spots“ zurückgeführt werden. Für das Auftreten von extremen Klopfamplituden müssen spezielle Anforderungen an die Größe, die Temperaturgradienten [133] sowie an die Zusammensetzung [148] innerhalb des „Hot Spots“ erfüllt sein.

2.2 Die Glühzündung

Unter dem Begriff der Glühzündung werden spontane Entflammungen des Kraftstoff/Luft-Gemisches an heißen Oberflächen und Bauteilen im Brennraum, wie zum Beispiel an den Auslassventilen oder an der Zündkerze, zusammengefasst. Die Glühzündung, in der englisch-

sprachigen Literatur „pre-ignition“ oder „surface ignition“ genannt, ist bereits seit den Anfängen der motorischen Forschung bekannt und wurde in der Vergangenheit ergiebig untersucht [20, 110, 160, 161].

Die Entstehung einer Selbstzündung des Gemischs an heißen Bauteilen wird im Allgemeinen auf den in [43, 51, 114] beschriebenen Mechanismus zurückgeführt: Als Folge von klopfenden Verbrennungszyklen werden die Brennraumwände sehr stark aufgeheizt, wodurch Selbstzündungen im Endgas im Bereich der Brennraumwände immer häufiger auftreten und somit das Motorklopfen verstärkt wird. Die Temperatur von besonders exponierten Bauteilen kann auf diese Weise derart ansteigen, dass eine Zündung im angrenzenden Gemisch eingeleitet wird und sich eine Flammenfront ausbildet. Diese initiale ungewollte Entflammung kann vor oder kurz nach dem Zündfunken auftreten. Die Wärmefreisetzung erfolgt im Vergleich zur regulären Verbrennung deutlich schneller, woraus eine Erhöhung der Verbrennungstemperatur resultiert und somit der Wärmeeintrag in die Brennraumwände weiter ansteigt. Dieser selbstverstärkende Effekt bewirkt eine kontinuierliche Vorverlagerung der Verbrennung, sowie den damit einhergehenden Anstieg der Klopfintensität und mündet unweigerlich in der Zerstörung des Motors. Exemplarische Druckverläufe aus aufeinanderfolgenden Arbeitsspielen, in denen die Verbrennung frühzeitig durch eine Glühzündung eingeleitet wird, sind in Abbildung 2.2 enthalten [43].

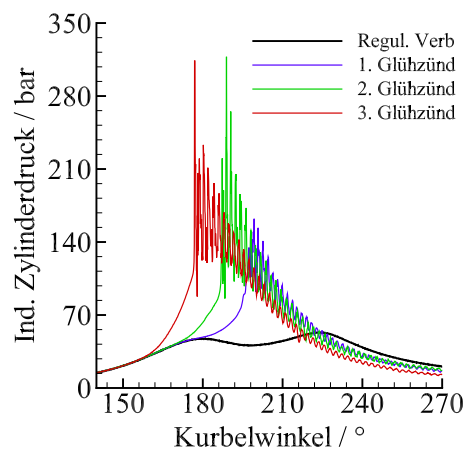


Abbildung 2.2: Indizierte Druckverläufe aufeinanderfolgender Zyklen, in denen das Gemisch durch eine Glühzündung entflammt wird. Die sukzessive Vorverlagerung der Zündung ist deutlich erkennbar [43]

Zur Vermeidung von Glühzündungen muss eine Überhitzung der Brennraumwände verhindert werden. Neben der Implementierung einer Klopfregelung ist ebenfalls eine effektive Kühlung des Motors zu gewährleisten. Außerdem spielen die Eigenschaften der Zündkerze, unter anderem der Wärmewert, ebenso eine bedeutende Rolle, wie die Vermeidung von scharfen Kanten im Brennraum. Hinzukommt die Auslegung der thermischen Eigenschaften der Auslassventile, da diese ebenfalls sehr hohen thermischen Belastungen ausgesetzt sind [114].

2.3 Die Vorentflammung

Der Begriff „Vorentflammung“ bezeichnet eine unkontrollierte lokale Selbstzündung im Kraftstoff/Luft-Gemisch, bevor der Zündfunke emittiert wird. Diese Verbrennungsanomalie tritt vorwiegend in aufgeladenen Ottomotoren mit Direkteinspritzung unter Vollast und bei niedrigen Drehzahlen auf. Abbildung 2.3 beinhaltet einen Vergleich der gemessenen Druckkurven eines Motorzyklus mit regulärer Verbrennung und eines Zyklus mit Vorentflammung.

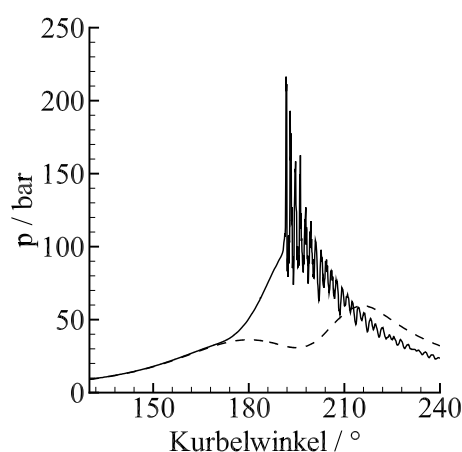


Abbildung 2.3: Vergleich: Gemessene Motorzyklen mit regulärer Verbrennung (gestrichelt) und mit Vorentflammung (durchgezogen) [128].

Die Gegenüberstellung der Druckverläufe offenbart den frühzeitigen Beginn der Verbrennung im Fall der Vorentflammung. In dem untersuchten Betriebspunkt wird die reguläre Funkenzündung erst 5°KW nach dem oberen Totpunkt (OT) eingeleitet. Die beobachtete Vorentflammung ereignet sich bereits 10°KW vor OT. Die sehr früh einsetzende Verbrennung, die zum Teil schon im Kompressionshub stattfindet, bewirkt, verglichen mit einem normalen Zyklus, deutlich höhere Drücke und damit einhergehend höhere Temperaturen im Brennraum. Als Folge dessen wird in der Regel extrem starkes Klopfen im Anschluss an eine Vorentflammung beobachtet [22, 86, 149]. Im Gegensatz zum „normalen“ Motorklopfen kann das Auftreten der Vorentflammung nicht durch eine Verspätung der Zündungseinleitung vermieden werden.

Ein weiteres Merkmal der Vorentflammung ist die Eigenschaft scheinbar völlig stochastisch und plötzlich in Erscheinung zu treten [10, 188]. Außerdem wird in den meisten veröffentlichten experimentellen Studien von einem Auftreten der Vorentflammung in Serien berichtet [8, 41, 55, 78]. Die Druckverläufe einer exemplarischen Serie von Vorentflammungen sind in Abbildung 2.4 dargestellt. Eine auffällige Eigenschaft dieser Serien besteht darin, dass die Vorentflammungen nicht unmittelbar aufeinanderfolgen, sondern sich im Wechsel mit regulären Verbrennungszyklen ereignen. Hinzu kommt, dass die Serien ebenso unvorhersehbar wieder enden, wie sie aufgetreten sind. Im Anschluss an eine Serie folgt eine beliebige Anzahl regulärer und unauffälliger Verbrennungszyklen, bevor erneut eine Folge abnormaler Verbrennungszyklen einsetzt. Diese Serien

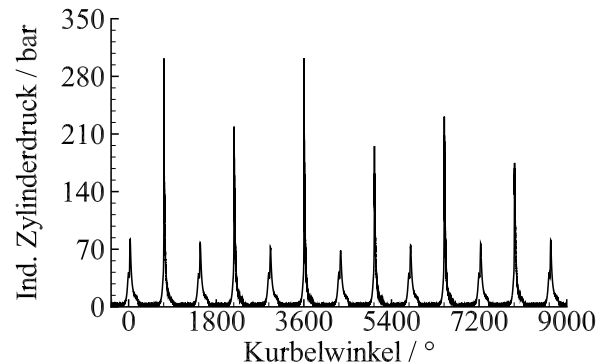


Abbildung 2.4: Exemplarische Serie von Vorentflammungen [128].

treten jedoch nicht in jedem beliebigen Betriebspunkt in Erscheinung. Tatsächlich können auch einzeln auftretende Ereignisse beobachtet werden.

Zu den weiteren Charakteristiken der Vorentflammung zählt ebenso eine zufällige räumliche Verteilung der Zündorte im Brennraum. In unterschiedlichen Studien wurden die Entstehungsorte für die Zyklen, in denen eine frühzeitige Zündung stattgefunden hat, mittels optischer Messtechnik erfasst. Die Ergebnisse liefern keine Hinweise auf signifikante lokale Anhäufungen der Ausgangspunkte der Vorentflammung. Diese Feststellung gilt ebenfalls für Vorentflammungen, die innerhalb einer Serie aufgetreten sind. In Abbildung 2.5 ist ein Beispiel für eine optisch erfasste räumliche Verteilung der Entstehungsorte der Vorentflammung dargestellt [128]. Die verschiedenen Punkte markieren die beobachteten Zündorte. Moderne Antiklopfregelungen sind nicht in der Lage, die Dynamik dieser stochastischen und durch extreme Klopfamplituden charakterisierte Ereignisse, die in ihrer Erscheinung den Extremklopfern sehr nahe kommen, zu erfassen und können das Auftreten der Vorentflammung nicht verhindern. Die Vorentflammung kann im Allgemeinen nicht mithilfe einer Spätverstellung der Funkenzündung vermieden werden. In manchen Fällen wird das Auftreten der Vorentflammung durch diese Maßnahme sogar begünstigt, da mehr Zeit für die chemischen Reaktionen, die eine Selbstzündung einleiten, zur Verfügung steht. Daher ist

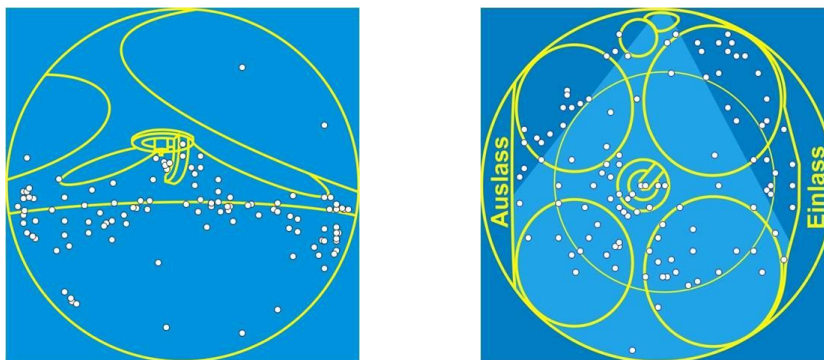


Abbildung 2.5: Räumliche Verteilung der Zündorte [128].

ein grundlegendes Verständnis der Entstehungsmechanismen dieser Verbrennungsanomalie zwingend erforderlich. Trotz zahlreicher Studien zur Identifizierung der Ursachen der Vorentflammung konnte bislang kein eindeutiger Beleg für einen bestimmten Entstehungsmechanismus gefunden werden. Die Gründe hierfür liegen sicherlich in der Komplexität des Phänomens. Zumal davon ausgegangen werden kann, dass unterschiedliche motorspezifische Ursachen für eine vorzeitige Entflammung des Kraftstoff/Luft-Gemisches in Frage kommen. Hieraus folgt die Notwendigkeit eines systematischen Forschungsansatzes, der sowohl theoretische Betrachtungen und die numerische Simulation als auch zielgerichtete experimentelle Untersuchungen an unterschiedlichen Motoren einschließt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Vorgehensweise, welche diese Kriterien erfüllt, entwickelt und angewendet. Eine detaillierte Beschreibung des Ansatzes erfolgt in Kapitel 4.

Kapitel 3

Die Selbstzündung unter motorrelevanten Bedingungen

Die in Kapitel 2 beschriebene Vorentflammung wird durch frühzeitige, lokale Selbstzündungen des Kraftstoff/Luft-Gemisches ausgelöst. Eine wesentliche Voraussetzung für ein tiefergehendes Verständnis dieses Phänomens ist die Kenntnis der physikalischen und chemischen Prozesse, die eine lokale Selbstzündung in der Zylinderladung einleiten. Dieses Kapitel liefert eine Beschreibung der Grundlagen der Selbstzündung von Kraftstoff/Luft-Gemischen unter Bedingungen, die typischerweise in modernen, aufgeladenen Ottomotoren mit Direkteinspritzung herrschen. Zunächst werden die Grundlagen der chemischen Kinetik der Selbstzündung unter motorrelevanten Bedingungen diskutiert und anschließend der Einfluss der Gemischbildung auf die Zündvorgänge erläutert.

3.1 Chemische Kinetik der Selbstzündung

Der Begriff der Zündung bezeichnet den zeitabhängigen Prozess, der das unreaktierte Gemisch aus Kraftstoff und Luft in eine sich stationär ausbreitende Flamme überführt [179]. Die Zündung leitet somit die Verbrennung des Kraftstoffs ein. Findet dieser Vorgang ohne zusätzliche Energiezufuhr von außerhalb des Systems statt, spricht man von einer Selbstzündung. Die Selbstzündung in der reinen Gasphase stellt einen komplexen Vorgang dar, der durch unterschiedliche chemische und physikalische Teilprozesse sowie deren Wechselwirkungen untereinander bestimmt wird. Zusätzlich werden die für eine Selbstzündung verantwortlichen chemischen Reaktionen und deren zeitlicher Ablauf, auch chemische Kinetik genannt, maßgeblich vom vorherrschenden thermodynamischen Zustand und der Zusammensetzung bestimmt [182]. Eine Identifizierung der relevanten chemischen Reaktionen unter den betrachteten motorischen Bedingungen ist somit die Voraussetzung für ein tiefergehendes Verständnis der ablaufenden Selbstzündprozesse.

Motorische Kraftstoffe bestehen fast ausschließlich aus Kohlenwasserstoffen [158], die unterschiedliche Anzahlen an Kohlenstoffatomen und Molekülstrukturen aufweisen [83]. Die Kenntnis

der Vorgänge während der Oxidation von Kohlenwasserstoffen stellt demnach eine Voraussetzung für ein tiefergehendes Verständnis von Selbstzündungen im Brennraum von Motoren dar.

Die Oxidation von Kohlenwasserstoffen kann sich in Abhängigkeit der thermodynamischen Bedingungen und der Gemischzusammensetzung im Brennraum auf unterschiedliche Weise ereignen. Zwei Fälle werden im Allgemeinen unterschieden: Die kontrollierte und nahezu isotherm ablaufende sogenannte „langsame Reaktion“ und die unkontrollierte, von einem exponentiellen Temperaturanstieg begleitete Explosion, auch Selbstzündung genannt [175]. Die langsame Reaktion hat kaum Bedeutung für die motorische Verbrennung, da ihre charakteristischen Zeitskalen die Dauer, die für eine Selbstzündung im Motor zur Verfügung steht, weit übersteigen. Die Explosion oder Selbstzündung ereignet sich im Allgemeinen erst nach einer gewissen Induktionszeit [146], die auch Zündverzugszeit genannt wird. In dieser Zeit laufen chemische Reaktionen ab, die für die Einleitung der Selbstzündung maßgeblich sind. Die Zündverzugszeit reicht in Abhängigkeit der thermodynamischen Bedingungen und des betrachteten Stoffs von Bruchteilen einer Millisekunde bis hin zu mehreren Sekunden.

Beim Übergang von der langsamen Reaktion zur Explosion können komplexe Phänomene in Erscheinung treten, die als kalte Flammen und Mehrstufenzündung bezeichnet werden [66, 104, 142]. Diese Zündmodi werden von chemischen Reaktionen hervorgerufen, die bereits bei sehr niedrigen Temperaturen ablaufen. Das Einsetzen dieser chemischen Reaktionen bewirkt einen Anstieg der Temperatur, der zu einer Verlagerung der chemischen Gleichgewichte führt. Infolgedessen finden die verantwortlichen Reaktionen und die damit einhergehende Wärmefreisetzung nicht mehr beziehungsweise nur noch sehr langsam statt. Die ursprüngliche Temperaturerhöhung wird von den dissipativen Prozessen abgebaut und eine vollständige Oxidation des Kraftstoffs kann nicht erfolgen [122]. Kalte Flammen treten durch die Emission von sehr schwachem bläulichen Licht, das von angeregtem Formaldehyd stammt, in Erscheinung [157]. Kalte Flammen werden nur unter bestimmten thermodynamischen Bedingungen beobachtet [179]. Das Ausmaß dieser Reaktionen und die Bedingungen, unter denen diese Zündmodi beobachtet werden, sind kraftstoffabhängig [87, 182].

Das Auftreten einer kalten Flamme hat eine Temperaturerhöhung im Gemisch zur Folge. Die Rückkopplung von Wärmefreisetzung durch die Reaktionen auf die chemische Kinetik und der Wärmeverlust an die Umgebung entscheiden, ob sich das Gemisch anschließend vollständig entzündet oder die kalte Flamme verlöscht und gegebenenfalls weitere kalte Flammen auftreten [65]. Wird eine Selbstzündung durch eine kalte Flamme ausgelöst, wird der Vorgang als Mehrstufenzündung bezeichnet. Treten mehrere kalte Flammen hintereinander auf, stellt sich ein oszillierender Temperaturverlauf ein, der Werte weit unterhalb der gewöhnlichen Flammentemperaturen aufweist [167].

In Abbildung 3.1 sind charakteristische Druckverläufe von Zweistufen-Zündungen für ein iso-Oktan/Luft-Gemisch mit einer Luftzahl von $\lambda = 0.5$ unter motorischen Bedingungen dargestellt, die mittels Simulation für unterschiedliche Anfangstemperaturen und einem Anfangsdruck von 2.0 bar bestimmt wurden. Am deutlichsten ausgeprägt ist die Zweistufen-Zündung in dem Zyklus,

der die geringste Anfangstemperatur und somit die späteste Zündung aufweist. Nach Einsetzen der Expansion breitet sich eine kalte Flamme aus. Die hiermit einhergehende moderate Wärme-freisetzung bewirkt den ersten beobachtbaren Druckanstieg. Im Anschluss steigt der Druck nur langsam weiter an und erst nach einer gewissen Zeit erfolgt schließlich die vollständige Selbst-zündung, die durch den steilen Anstieg auf Maximaldruck offenbart wird. Die Selbstzündung im Motorzyklus mit der höchsten Anfangstemperatur und somit auch der frühesten Zündung hinge-gen besitzt keinen sichtbaren Mehrstufencharakter.

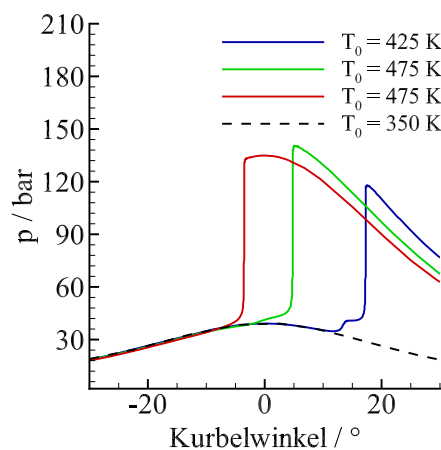
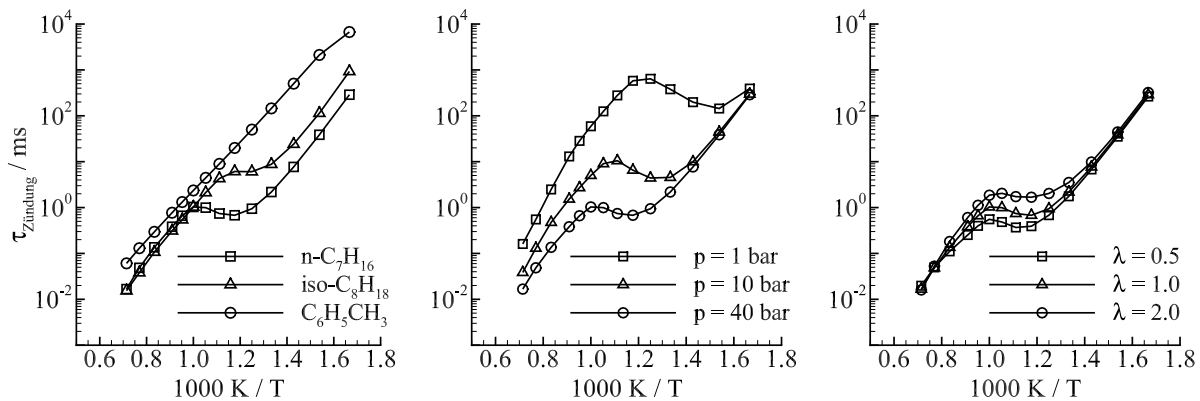


Abbildung 3.1: Berechnete Druckverläufe unter motorrelevanten Bedingungen für verschiedene Anfangstemperaturen.

Das Vorkommen von komplexen Zündmodi offenbart das ausgeprägte nicht-lineare Verhalten der chemischen Kinetik der Oxidation von Kohlenwasserstoffen, das ebenfalls für die ausgeprägte Abhängigkeit der Selbstzündprozesse von den thermodynamischen Bedingungen verantwortlich ist. In Abbildung 3.2 sind berechnete Zündverzugszeiten von verschiedenen Kohlenwasserstoffen unter unterschiedlichen Bedingungen logarithmisch über dem tausendfachen des Kehrwerts der absoluten Temperatur dargestellt. Diese Darstellung wird als Arrhenius-Diagramm bezeichnet. Die Berechnung der Zündverzugszeiten stützt sich auf einen detaillierten Reaktionsmechanismus von Andrae et al. [11] für die motorischen Referenzkraftstoffe n-Heptan, iso-Oktan und Toluol sowie deren Mischungen.

In Abbildung 3.2a sind die Unterschiede im Zündverhalten der verschiedenen Kohlenwasserstoffe deutlich erkennbar. Im Gegensatz zu der Kurve für Toluol sind die Kurven für n-Heptan und iso-Oktan nicht monoton steigend, sondern weisen jeweils ein lokales Maximum und ein darauffolgendes Minimum auf. Außerdem sind merkliche Unterschiede in der Lage und Ausprägung der Extrema in den Kurven für n-Heptan und iso-Oktan zu erkennen. Der Bereich, der durch den negativen Gradienten gekennzeichnet ist, wird als NTC-Bereich (Negative Temperature Coefficient) bezeichnet [130] und ist charakteristisch für die Oxidation einer Vielzahl von Kohlenwasserstoffen [122]. In diesem Bereich bewirkt eine Steigerung der Temperatur eine Erhöhung der

Zündverzugszeiten. Das Temperaturintervall, in dem das NTC-Verhalten auftritt, verschiebt sich mit zunehmendem Druck zu höheren Temperaturen, wie aus Abbildung 3.2b hervorgeht, während die Luftzahl in Abbildung 3.2c keinen maßgeblichen Einfluss auf dessen Lage hat. Experimentelle Studien zum Zündverhalten von Ottokraftstoffen haben erwiesen, dass diese ebenfalls über ein stark ausgeprägtes NTC-Verhalten verfügen [99].



(a) Zündverzugszeiten von n-Heptan, iso-Oktan und Toluol für einen Druck von 40 bar. (b) Zündverzugszeiten von n-Heptan für verschiedene Drücke. (c) Zündverzugszeiten von n-Heptan für verschiedene Luftzahlen und einem Druck von 40 bar.

Abbildung 3.2: Berechnete Zündverzugszeiten von verschiedenen Kohlenwasserstoffen in Abhängigkeit von der Temperatur für konstanten Druck und stöchiometrische Gemische.

Die Existenz eines NTC-Bereichs hat zur Folge, dass eine Selbstzündung gegen Ende der Verdichtung im Brennraum nicht zwingend in den Bereichen mit den höchsten Temperaturen eingeleitet wird. Griffiths et al. [66] haben dieses Verhalten in Experimenten in einer „Rapid Compression Machine“ unter motorrelevanten Bedingungen nachgewiesen.

Die Selbstzündung wird durch eine Abfolge von chemischen Reaktionen, die zur Bildung von reaktiven Spezies führen, eingeleitet. Die Komplexität der Selbstzündprozesse ist auf die Verkettung dieser Reaktionen und deren Abhängigkeit von den thermodynamischen Bedingungen zurückzuführen. Diese sogenannten Radikalkettenmechanismen [154] umfassen unterschiedliche Reaktionstypen. In einem ersten Schritt werden Radikale durch Ketteneinleitungsreaktionen aus stabilen Stoffen gebildet. In Kettenfortpflanzungsreaktionen werden anschließend bestehende Radikale in andere Radikale umgewandelt, ohne jedoch die Anzahl der Radikale zu verändern. Die für die Einleitung einer Selbstzündung entscheidenden Schritte stellen die Kettenverzweigungs- und die Kettenabbruchreaktionen dar. Kettenverzweigungsreaktionen erhöhen die Anzahl der Radikale, während Kettenabbruchreaktionen die Anzahl der Radikale verringern. Eine Selbstzündung stellt sich dementsprechend ein, wenn die Radikalbildung durch die Kettenverzweigungsreaktionen den Radikalabbau durch die Abbruchreaktionen überwiegt [179].

Selbstzündprozesse werden maßgeblich durch die Kettenverzweigungsschritte kontrolliert [32]. Die Kenntnis der Kettenverzweigungsschritte, die im Brennraum wirksam sind, ist somit ei-

ne Grundvoraussetzung für das Verständnis der Selbstzündprozesse im Motor. Die relevanten Verzweigungsschritte ändern sich mit der Temperatur, dem Druck und der Gemischzusammensetzung [182]. Die Vorentflammung, die einer vorzeitigen Selbstzündung entspricht, ereignet sich, wie bereits diskutiert, kurz bevor der Kolben den oberen Totpunkt erreicht. In den betroffenen Ottomotoren herrschen gegen Ende der Kompression Temperaturen und Drücke in der Größenordnung von 700 K beziehungsweise 40 bar.

Im Allgemeinen werden drei Regime unterschieden [186], auf die im Folgenden eingegangen wird. Bei Temperaturen oberhalb von 1200 K wird die Selbstzündung unabhängig vom betrachteten Kraftstoff hauptsächlich durch die Kettenverzweigungsreaktion von atomarem Wasserstoff mit molekularem Sauerstoff bestimmt [176]. Atomarer Wasserstoff entsteht bei diesen Temperaturen durch den unimolekularen Zerfall von Alkanen. Das betrachtete Alkan kann entweder unmittelbar in atomarem Wasserstoff und ein entsprechendes Alkyl-Radikal aufgespalten werden oder es entstehen zunächst kleinere Alkyl-Radikale, die anschließend wiederum durch thermischen Zerfall die Bildung von Wasserstoff-Radikalen bewirken (Reaktion 3.1) [38, 182]. Dieser Mechanismus spielt jedoch unter den im Brennraum zu erwartenden Bedingungen eine untergeordnete Rolle für die Selbstzündung.



Im Temperaturintervall $850 \text{ K} < T < 1200 \text{ K}$ ist die Reaktion 3.2 aufgrund ihrer hohen Aktivierungsenergie zu langsam und kann die für eine Selbstzündung erforderliche Anzahl an Radikalen nicht bereitstellen [182]. In diesem Bereich ist ein zusätzlicher Mechanismus für die Kettenverzweigung verantwortlich. Die wichtigsten Schritte umfassen:



M stellt einen beliebigen Stoßpartner dar, RH einen beliebigen Kohlenwasserstoff und $\text{R}\cdot$ repräsentiert das entsprechende Alkyl-Radikal nach der Wasserstoffabstraktion. Innerhalb dieser Reaktionsfolge entstehen zwei Hydroxyl-Radikale durch den Verbrauch eines Wasserstoffatoms. Die Reaktion 3.4 steht in direktem Wettbewerb mit der Reaktion 3.2. Unter den Bedingungen, die typischerweise am Ende der Verdichtung im Brennraum vorliegen, überwiegt jedoch die Reaktion 3.4 [183]. In verschiedenen experimentellen Studien wurde nachgewiesen, dass der Zerfall von H_2O_2 die Selbstzündung einleitet [40, 95]. Unter motorrelevanten Bedingungen, also Temperaturen unterhalb von 900 K, weist die Reaktion 3.6 allerdings sehr niedrige Raten auf, so dass die Produktion von H_2O_2 überwiegt. Aus diesen Gründen wird sich Wasserstoffperoxid im Brennraum akkumulieren, bis die kritische Temperatur erreicht wird [182] und die Selbstzündung

stattfindet. Die erforderliche Temperatur kann durch exotherme Reaktionen erreicht werden, die bereits bei tiefen Temperaturen ablaufen. Diese Reaktionen sind im Kontext der Vorentflammung von besonderem Interesse, da im Brennraum kurz vor dem Ende der Verdichtung niedrige Temperaturen (≤ 800 K) zu erwarten sind.

Die Niedertemperaturkinetik ($T < 850$ K) ist, im Gegensatz zu den beiden bereits diskutierten Regimes, deutlich komplizierter und zusätzlich von der Struktur der Kraftstoffmoleküle abhängig [177]. Angesichts der komplexen Zusammensetzung der Kraftstoffe wird an dieser Stelle auf eine umfassende Darstellung der bestimmenden Kettenverzweigungsschritte für die einzelnen Komponenten verzichtet. Zudem ist die Reaktionskinetik von einigen Kraftstoffkomponenten noch nicht vollständig bekannt. Um dennoch ein grundlegendes Verständnis der chemischen Kinetik der Selbstzündung von kommerziellen Kraftstoffen zu ermöglichen, werden sogenannte Ersatzkraftstoffe, die aus einem oder mehreren repräsentativen Kohlenwasserstoffen bestehen, untersucht. Die am ausführlichsten untersuchte Klasse von Kohlenwasserstoffen stellen die Alkane dar [158], da sie in hohen Anteilen in Kraftstoffen vorkommen [17, 132]. Die Zündeigenschaften von Ottokraftstoffen, insbesondere deren Neigung zur klopfenden Verbrennung, werden häufig mithilfe von Mischungen aus iso-Oktan, einem weniger reaktiven verzweigten Alkan, und n-Heptan, einem sehr reaktiven linearen Alkan, nachgebildet. Diese beiden Stoffe verfügen über die wesentlichen Charakteristiken der Chemie von kommerziellen Ottokraftstoffen [39]. Im Folgenden werden die maßgeblichen Verzweigungsschritte der Niedertemperaturoxidation von Kraftstoffen anhand der Kinetik von Alkanen erläutert.

Der maßgebliche Kettenverzweigungsmechanismus der Selbstzündung bei niedrigen Temperaturen wird durch die Addition von molekularem Sauerstoff zu einem Alkyl-Radikal, das durch Wasserstoffabstraktion entstanden ist, eingeleitet. Die Wasserstoffabstraktion erfolgt im Niedertemperaturbereich hauptsächlich durch das Hydroxyl-Radikal $\text{OH}\cdot$ und das Hydroperoxyl-Radikal $\text{HO}_2\cdot$ und in geringerem Maße durch molekularen Sauerstoff O_2 , Methyl-Radikale $\text{CH}_3\cdot$ und atomaren Wasserstoff $\text{H}\cdot$ [17, 57].



Das Reaktionsgleichgewicht 3.7 weist eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit auf. Die Addition von molekularem Sauerstoff zum Alkyl-Radikal wird bei niedrigen Temperaturen begünstigt. Die exothermen Reaktionen, die an der Einleitung der Selbstzündung beteiligt sind, bewirken einen Anstieg der Temperatur. Das Gleichgewicht verschiebt sich mit steigender Temperatur jedoch auf die Seite der Edukte. Bei Temperaturen oberhalb von 850 K überwiegt schließlich der Zerfall der Alkyl-Peroxy-Radikale ($\text{RO}_2\cdot$) und die Grundlage für den in den folgenden Absätzen beschriebenen Kettenverzweigungsmechanismus kommt zum Erliegen. Ab Temperaturen von ca. 850 K gewinnen andere Reaktionspfade an Bedeutung, wie zum Beispiel die Wasserstoffabstraktion vom Alkyl-Radikal durch molekularen Sauerstoff unter Bildung eines Alkens Q und $\text{HO}_2\cdot$. Eine weitere Möglichkeit stellt der β -Zerfall des Alkyl-Radikals zu kleineren Alkyl-Radikalen

und Alkenen dar. Das OH-Radikal verliert an Bedeutung für die Wasserstoffabstraktion, die bei mittleren Temperaturen hauptsächlich durch das HO₂ stattfindet [53].



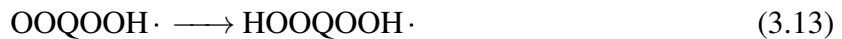
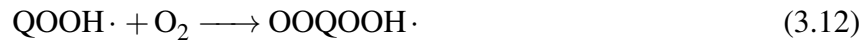
Dieses Verhalten wird mit dem Begriff „entartete Verzweigung“ (Engl. „degenerate branching“) bezeichnet und stellt die maßgebliche Ursache für den bereits diskutierten NTC-Bereich in Abbildung 3.2 dar [32]. Zudem ist HO₂· deutlich inerte als OH·, wodurch eine zusätzliche Verringerung der Reaktionsraten mit ansteigender Temperatur eintritt.

Unter motorrelevanten Bedingungen wird das Alkyl-Peroxy-Radikal hauptsächlich durch interne Wasserstoffabstraktion [32], Reaktion 3.9, zu einem Alkyl-Hydroperoxy-Radikal (QOOH·) isomerisiert. Diese Isomerisierung erfolgt durch die Bildung eines ringförmigen Übergangszustands, der die Übertragung eines Wasserstoffatoms von einem Kohlenstoffatom auf das Sauerstoffatom ermöglicht. Die Reaktionsrate dieser Isomerisierung hängt sehr stark von der Größe der gebildeten Ringstruktur und der Art (primär, sekundär oder tertiär) sowie der Anzahl an verfügbaren Wasserstoffatomen ab [186]. Eine Studie von Pollard et al. [138] hat gezeigt, dass die Bildung sechsgliedriger Ringstrukturen im Vergleich zu vier-, fünf-, oder sieben-gliedrigen Zwischenstrukturen die niedrigste Aktivierungsenergie aufweist. Zudem werden nur geringfügige Unterschiede in der Aktivierungsenergie zwischen sechs- und sieben-gliedrigen Ringen beobachtet, so dass diese beiden Möglichkeiten am wahrscheinlichsten Auftreten. Das Alkyl-Hydroperoxy-Radikal zerfällt im Anschluss entweder zu einem zyklischen Ether (QO) und einem Hydroxyl-Radikal (OH·), oder ein Alken (Q) und ein Hydroperoxy-Radikal (HO₂·) werden gebildet. Die Reaktionen 3.9 und 3.10 stellen Kettenfortpflanzungsschritte dar und bewirken keine Beschleunigung der Selbstzündprozesse.



Die erforderliche Kettenverzweigung wird erst durch eine weitere Sauerstoffaddition zum Alkyl-Hydroperoxy-Radikal ermöglicht [36]. Diese Reaktion (3.12) steht in Konkurrenz zu den Kettenfortpflanzungsschritten 3.9 und 3.10. Das resultierende Peroxy-Alkyl-Hydroperoxy-Radikal (OOQOOH·) kann wiederum über eine interne Wasserstoffabstraktion durch Bildung einer intermediären Ringstruktur (cf. Diskussion zu der Reaktion 3.9) in Reaktion 3.13 zu einem relativ stabilen Alkyl-Keto-Hydroperoxid (OZOOH) und einem Hydroxyl-Radikal zerfallen 3.14. Des Weiteren kann das Peroxy-Alkyl-Hydroperoxy-Radikal durch eine externe Wasserstoffabstraktion weiterreagieren, die ebenfalls zu einem Kettenverzweigungsschritt führt. Jedoch wird angenommen, dass die Reaktionsraten der externen Wasserstoffabstraktion sehr gering im Vergleich zu der internen H-Abstraktion sind [186] und somit hat dieser Reaktionspfad eine untergeordnete Bedeutung für die Selbstzündung. Der Zerfall der Ketohydroperoxide, der sich ähnlich wie

im Fall des H_2O_2 erst oberhalb einer Grenztemperatur ($T \approx 800\text{ K}$) ereignet, stellt den eigentlichen Kettenverzweigungsschritt der Niedertemperaturoxidation dar [182]. Die Bilanz ergibt drei Radikalspezies, die durch den Verbrauch eines Alkyl-Radikals gebildet werden.



Dieser Verzweigungsmechanismus liefert eine Erklärung für das Auftreten der bereits angesprochenen kalten Flammen. Burgess et al. [25] konnten für n-Heptan nachweisen, dass den kalten Flammen ein Maximum in der Konzentration der Alkyl-Hydroperoxide vorausgeht und diese anschließend in der kalten Flamme vollständig abgebaut werden. Außerdem konnte gezeigt werden, dass eine Addition von 2-Heptylhydroperoxid das Einleiten der kalten Flammen beschleunigt. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Selbstzündung unter motorrelevanten Bedingungen durch den Zerfall von H_2O_2 ausgelöst wird. Die hierfür erforderlichen, vergleichsweise hohen Temperaturen ($\approx 950\text{ K}$) können aufgrund der Exothermizität der Niedertemperaturreaktionen erreicht werden. Die Niedertemperaturkinetik übt daher einen entscheidenden Einfluss auf den Zeitpunkt der Selbstzündung aus. Eine frühzeitige Selbstzündung in Ottomotoren kann also eingeleitet werden, wenn der Beginn der Niedertemperaturreaktionen und die hiermit verbundene Wärmefreisetzung vorverlagert wird. Eine weitere Möglichkeit für die Einleitung einer frühzeitigen Selbstzündung können lokal erhöhte Temperaturen im Gemisch darstellen, die unter anderem durch Wärmeübergang von heißen Brennraumwände oder glühenden Partikel auftreten können. Die Entstehung solcher Inhomogenitäten und deren Einfluss auf die Selbstzündprozesse werden in den folgenden Kapiteln erörtert.

3.2 Einfluss der Gemischbildung auf die Selbstzündung

Die Gemischbildung ist verantwortlich für die Bereitstellung eines zündfähigen Kraftstoff/Luft-Gemischs in der Umgebung der Zündkerze bevor die Funkenzündung erfolgt. Die Eigenschaften dieses Gemischs hängen sehr stark von dem implementierten Gemischbildungsverfahren, sowie von einer Vielzahl an Randbedingungen ab. In Ottomotoren mit Kraftstoffdirekteinspritzung erfolgt die Gemischbildung durch die Verdunstung eines Kraftstoffsprays in eine turbulente Luftströmung. Aufgrund der kurzen Zeit, die für diesen Mischungsvorgang zur Verfügung steht, sind inhomogene Gemischzustände auch mit luftgeführten Einspritzverfahren und frühen Einspritzzeiten unvermeidbar. Außerdem ereignen sich Wechselwirkungen des Kraftstoffstrahls mit den Brennraumwänden, die in Motoren mit Direkteinspritzung kaum zu verhindern sind. Zudem

kann nicht ausgeschlossen werden, dass der Ölfilm auf den Zylinderlaufflächen die Gemischbildung beeinflusst. Zusätzlich bewirkt die turbulente Ladungsbewegung eine stetige Vermischung von Gasvolumina mit unterschiedlichen thermodynamischen Zuständen und Zusammensetzungen. Insgesamt ergeben sich während der Verdichtung komplizierte Bedingungen im Gemisch, die durch sich stetig verändernde lokale Zustände gekennzeichnet sind. In den folgenden Absätzen werden die Auswirkungen dieser Prozesse auf die lokalen Zündeigenschaften in der Zylinderladung diskutiert.

3.2.1 Inhomogene Temperatur- und Gemischfelder

Die Gemischbildung in Ottomotoren mit Direkteinspritzung ist ein komplexer Vorgang, an dem mehrere unterschiedliche, miteinander wechselwirkende Prozesse beteiligt sind. Zunächst wird flüssiger Kraftstoff unter hohem Druck in die im Allgemeinen turbulente Luftströmung im Brennraum eingespritzt. Der Zerfall des Strahls und die anschließende Zerstäubung führen zu Tropfen mit inhomogener Größenverteilung [179]. Die Größenverteilung hat unterschiedliche Überlebensdauern und Eindringtiefen der einzelnen Tropfen zur Folge, wodurch sich eine ungleichmäßige Kraftstoffverteilung im Brennraum ergibt. Außerdem führt die unvermeidbare Wandanlagerung von Kraftstoff zu einer Verstärkung der Inhomogenitäten in der Kraftstoffverteilung, da die Verdunstung der entstehenden Flüssigkeitsfilme zu kraftstoffreichen Gemischanteilen in Wandnähe führt. Das Ausmaß der Gemischschichtung ist unter anderem von der Gemischbildungsstrategie, dem Injektortyp und der Ladungsbewegung abhängig [79, 92].

Die ungleichförmige Kraftstoffverteilung ist maßgeblich an der Ausbildung einer inhomogenen Temperaturverteilung im Brennraum beteiligt. In Bereichen mit hohem Kraftstoffanteil ergeben sich durch die erforderliche Verdunstungswärme tiefere Temperaturen als in den kraftstoffärmeren Regionen des Brennraums [74]. Zusätzlich verstärkt die Verdichtung des Gemischs die Inhomogenität der Temperaturverteilung. Aufgrund der Gemischschichtung und der inhomogenen Temperaturverteilung weist die Zylinderladung räumliche Fluktuationen der Wärmekapazität auf [135]. Die Arbeitszufuhr durch die Kompression bewirkt somit eine räumlich ungleichförmige Steigerung der Temperatur in der Zylinderladung. Wird der Motor allerdings unter Volllast betrieben, findet die Einspritzung sehr früh im Ansaughub statt. Die turbulente Ladungsbewegung gemeinsam mit dem Wandwärmeübergang kann die negative Korrelation zwischen Temperatur und Kraftstoffanteil teilweise aufheben und für unkorrelierte Zustände sorgen [13].

Ein weiterer Effekt, der zur Temperaturschichtung im Brennraum beiträgt, ist der Wandwärmeübergang. Während des Saughubs weisen die Brennraumwände im Vergleich zur einströmenden Luft höhere Temperaturen auf [73]. Außerdem liegt die Temperatur der Auslassventile und der Zündkerze deutlich oberhalb der Temperaturen der Zylinderwand und des Kolbenbodens [51]. Das an den heißen Bauteilen vorbeiströmende Gas wird erhitzt und durch den turbulenten Ladungstransport mit der umgebenden Ladung vermischt. Sobald die Temperatur der Zylinderladung die Wandtemperaturen aufgrund der fortschreitenden Verdichtung übersteigt, kehrt sich der

Effekt um und es findet eine Abkühlung des Gemischs in Wandnähe statt.

Heißes Restgas, das nach dem Ladungswechsel aufgrund unvollständiger Ausspülung im Zylinder verbleiben kann, muss ebenfalls in diesem Kontext berücksichtigt werden [100]. Eine unvollständige Vermischung des Restgases mit der einströmenden Luft wird ebenfalls zu einer inhomogenen Temperaturverteilung im Brennraum beitragen [12].

Diese Effekte werden zusätzlich von der turbulenten Ladungsbewegung und der molekularen Dissipation, Wärmeleitung und Stoffdiffusion, überlagert. Die molekularen Transportprozesse führen zu einer Verringerung der lokalen Gradienten der Temperatur und der Stoffkonzentrationen. Die Dissipationsprozesse werden durch den turbulenten Charakter der Brennraumströmung verstärkt [136], da die Grenzschichten, entlang derer die Gradienten auftreten, durch die einhergehende Verwirbelung und Streckung vergrößert werden [178].

Experimentelle Studien, in denen Temperaturfluktuationen in Versuchsmotoren untersucht wurden, liefern Erkenntnisse über die Beschaffenheit der inhomogenen Temperaturverteilung unter realen Bedingungen. Schießl et al. [152] haben mittels laserinduzierter Fluoreszenz von Formaldehyd in einem Versuchsmotor im HCCI-Betrieb die inhomogene Temperaturverteilung gegen Ende der Verdichtung untersucht. Hierbei wurde festgestellt, dass die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung der Temperatur die Form einer Gauß-Verteilung mit einer Standardabweichung von ungefähr $\delta_T = 10\text{K}$ annimmt. Die beobachtete maximale Abweichung vom Mittelwert wird mit $\Delta T = 20\text{K}$ angegeben. Zudem wurde eine Quantifizierung der Längenskalen der Temperaturinhomogenitäten durchgeführt. Diese ergab Fluktuationsbreiten in der Größenordnung von 1.0 mm bis 10.0 mm. In einer Studie von Kaiser et al. [84] wurde mithilfe der laserinduzierten Fluoreszenz von Toluol das inhomogene Temperaturfeld in einem HCCI-Motor zu mehreren Zeitpunkten in der Kompression untersucht. Am Ende der Verdichtung wurde eine gaussförmige Temperaturverteilung mit einer Standardabweichung von $\delta_T = 9.2\text{K}$ beobachtet. Die maximale Schwankungsamplitude betrug in diesem Fall $\Delta T = 30\text{K}$. Außerdem zeigen die Ergebnisse, dass die Amplitude der Fluktuationen gegen Ende der Verdichtung zunehmen. Ähnliche Angaben zu Längenskalen und Amplituden von Temperaturfluktuationen sind in Veröffentlichungen zu numerischen Untersuchungen zu finden [30, 70, 198].

Versuche zur Bestimmung der Inhomogenität in der Kraftstoffverteilung zeigen erhebliche Unterschiede für die verschiedenen Gemischbildungsverfahren. Im Allgemeinen werden in modernen Ottomotoren mit Direkteinspritzung zum einen sogenannte homogene Verfahren und zum anderen Verfahren, die auf einer gezielten Gemischschichtung basieren, eingesetzt [51]. In Motoren, die mit einem Schichtverfahren arbeiten, ist die Inhomogenität in der Kraftstoffverteilung erwartungsgemäß sehr hoch, wie zum Beispiel aus den experimentellen Studien von Egermann et al. [50], Itoh et al. [79] oder Koch et al. [94] hervorgeht. Die Studien ergaben Luftzahlen, die im Intervall $0.2 < \lambda < 3.0$ liegen. Die homogenen Verfahren zeichnen sich durch ein frühe Einspritzung aus, die in der Regel in der ersten Hälfte des Saughubes stattfindet. Trotz der, im Vergleich zu den Schichtverfahren, gesteigerten Zeit für die Gemischbildung, zeigen experimentelle Untersuchungen auch in diesen Motoren inhomogene Gemischzustände [88, 92, 155]. Die Spreizung

der gemessenen Werte für die Luftzahl ist für diesen Motortyp vergleichbar mit den Befunden aus den Aggregaten mit Schichtung.

Die Auswirkungen dieser ungleichförmigen Gemisch- und Temperaturverteilung auf die lokalen Zündeigenschaften sind komplex und führen zu räumlich sehr unterschiedlich ausgeprägten Zündverzugszeiten. Aufgrund des in Kapitel 3.1 beschriebenen NTC-Verhalten von Kraftstoffen ergeben sich die niedrigsten Zündverzugszeiten nicht unbedingt in den Bereichen mit den höchsten Temperaturen. Die Luftzahl λ hat ebenfalls einen ausgeprägten Effekt auf die Zündverzugszeiten. Kraftstoffreichere Gemische weisen im Vergleich zu mageren Gemischen bei gleicher Temperatur eine erhöhte Neigung zur Selbstzündung auf [59,99]. Die Beschleunigung der Selbstzündung ist auf die höhere Wärmefreisetzung während der Niedertemperaturoxidation in fetten Gemischen zurückzuführen [171]. Die höhere Kraftstoffkonzentration bewirkt zudem eine Erhöhung der Reaktionsraten der Wasserstoffabstraktion durch das OH-Radikal und somit kann mehr Kraftstoff in der gleichen Zeit umgesetzt werden [18]. Die Verknüpfung der Gemischzusammensetzung und der Temperatur führt jedoch zu erheblich geringeren Temperaturen in den fetten Gemischanteilen verglichen mit den kraftstoffärmeren Bereichen, wodurch die Selbstzündung in diesen Bereichen wiederum verzögert wird.

Des Weiteren können kalte Flammen lokal auftreten, die eine Aufheizung des umliegenden Gemischs hervorrufen und auf diese Weise eine Selbstzündung auslösen können. In Motoren mit Brennverfahren, die auf der Kompressionszündung basieren, wie zum Beispiel HCCI (Homogeneous Charge Compression Ignition), wird dieser Effekt durch Gemisch- und Temperaturschichtung gezielt hervorgerufen, um die Wärmefreisetzungsraten und somit den Druckanstieg zu kontrollieren [151, 191]. Einige Studien belegen, dass kalte Flammen einen entscheidenden Einfluss auf die Einleitung von Selbstzündungen unter motorischen Bedingungen haben. Luck et al. [105] haben in experimentellen Untersuchungen an einem Ottomotor nachgewiesen, dass kalte Flammen an der Entstehung der klopfenden Verbrennung wesentlich beteiligt sind. Kalghatgi et al. [87] haben mittels optischer Untersuchungen belegt, dass das Auftreten von kalten Flammen die Temperaturverteilung im Endgas stark beeinflusst.

3.2.2 Heterogene Zündprozesse

Die Unvermeidbarkeit der Wandbenetzung in Ottomotoren mit Direkteinspritzung, das Vorhandensein eines Schmiermittelfilms sowie die unvollständige Gemischbildung führen zu komplexen Mehrphasenprozessen im Brennraum, die einen Einfluss auf die lokalen Zündeigenschaften ausüben können. Diese Prozesse werden in zwei verschiedene Kategorien eingeteilt. Zum einen können Wechselwirkungen zwischen der gasförmigen Zylinderladung mit flüssigen Stoffen auftreten. Zum anderen können im Brennraum Feststoffe, wie zum Beispiel Rußpartikel oder Ablagerungen, gebildet werden, die mit der Gasphase interagieren. Die Auswirkungen dieser Vorgänge auf die Selbstzündprozesse werden in den folgenden Absätzen beschrieben.

3.2.2.1 Der Einfluss flüssiger Stoffe auf die Selbstzündung

Neben dem Schmiermittelfilm auf den Zylinderlauflächen ergeben sich aufgrund der Kraftstoffstrahl / Wand - Interaktion und der Kolbenbewegung mehrere Quellen von flüssigen Kohlenwasserstoffen, die entweder in Form eines Wandfilms oder als Tropfen im Brennraum vorliegen können. Zunächst kann die Direkteinspritzung die Bildung eines Kraftstofffilms auf den Brennraumwänden bewirken [72, 156]. Insbesondere die schwer siedenden Anteile können die Kompression überdauern. Des Weiteren wird der Ölfilm durch die Kolbenbewegung von den Zylinderlauflächen abgestreift. Dieser Vorgang kann eine Anhäufung von Motoröl im Kolbenstegspalt bewirken [58]. Trifft zusätzlich der Kraftstoffstrahl auf die Zylinderlauflächen, kann sich im Kolbenstegspalt ein Flüssigkeitsreservoir aus Motoröl und Kraftstoff bilden. Aufgrund der Kolben- und der Ladungsbewegung, können Tropfen aus diesem Reservoir herausgelöst werden [81, 192] und in den Brennraum gelangen. Außerdem kann das Auftreffen des Kraftstoffstrahls auf die Zylinderwand zum Auslösen von Tropfen aus dem Wandfilm führen [68, 150]. Zudem besteht die Möglichkeit der Tropfenablösung aus dem Ölfilm aufgrund der Kippbewegung des Kolbens [81]. Das sogenannte „Reverse Blow-By“, das Ausströmen von Gas aus dem Kurbelgehäuse in den Brennraum, kann ebenfalls Öltropfen in den Brennraum transportieren [58]. Weitere Quellen für den Eintrag von Öltropfen in den Brennraum stellen die Ventilschaftdichtungen [192] und die Lagerung des Turboladers dar.

Die flüssigen Stoffe können auf unterschiedliche Weise in den Gemischbildungsprozess eingreifen. Zum einen kann bereits verdunsteter Kraftstoff während der Verdichtung vom Wandfilm absorbiert werden und dadurch nicht an dem Verbrennungsvorgang teilnehmen. Die Desorption erfolgt erst in der anschließenden Expansion und während dem Ausschleiben der Abgase, wenn der Zylinderdruck hinreichend abgenommen hat. Dieser Mechanismus ist für einen Teil der Emissionen von unverbrannten Kohlenwasserstoffen verantwortlich [89, 123], hat jedoch kaum Auswirkungen auf die Selbstzündprozesse gegen Ende der Verdichtung. Zum anderen können leicht siedende Wandfilmkomponenten in den gasförmigen Zustand übergehen und die lokalen Gemischeigenschaften verändern. Im Allgemeinen sind die Verdunstungsraten aus Kraftstofffilmen relativ gering. Alger et al. [4] führen die Verzögerung der Verdunstung auf die Bildung einer Gasschicht zwischen dem Wandfilm und der Brennraumwand zurück, die durch die Verdunstung der volatilen Komponenten zustande kommt und einen wärmeisolierenden Effekt hat (Leidenfrost-Effekt). Der Vergleich der Siedelinien von Kraftstoff [51] und Motoröl [192] belegt, dass die Verdunstung des Motoröls erst ab deutlich höheren Temperaturen, oberhalb von 600 K, einsetzt. Die Temperaturen der Brennraumwände und damit einhergehend auch die Temperaturen in den entsprechenden Wandfilmen, weisen im Allgemeinen jedoch Werte unterhalb von 600 K auf. Somit kann von geringen Verdunstungsraten der Wandfilme ausgegangen werden. Messungen der Ölemissionen im Abgas eines Versuchsmotors belegen zudem, dass der aus dem Ölfilm verdunstende Massenstrom mit dem Kraftstoffeintrag ansteigt [168]. Versuche zur Bestimmung der Verdunstungsraten eines Kraftstofffilms auf dem Kolbenboden [156] haben ergeben, dass die Verdunstung erst maßgeblich gegen Ende der Expansion einsetzt. Der Einfluss der Verdunstung

von Kohlenwasserstoffen aus den zahlreichen Flüssigkeitsfilmen auf die Zündvorgänge am Ende der Kompression ist demnach als geringfügig einzuschätzen. Tropfen hingegen, die während der Kompression in den Brennraum emittiert werden, werden schnell durch das umgebende Gemisch aufgeheizt, wodurch deren Verdunstung beschleunigt wird.

Die Verdunstung von Kraftstoff- oder Ölkomponenten hat sowohl Auswirkungen auf die lokale Zusammensetzung als auch auf die Temperatur und verändert somit die lokalen Zündeigenschaften in der Zylinderladung. Die resultierende Anfettung des Gemischs wirkt im Allgemeinen beschleunigend auf den Selbstzündvorgang, wie die in Abbildung 3.2c dargestellten Zündverzugszeiten belegen. Die für den Verdunstungsvorgang erforderliche Verdampfungsenthalpie führt hingegen zu einer Abkühlung der Flüssigkeit und der unmittelbaren Umgebung, wodurch eine Selbstzündung in der Regel verzögert wird. Befindet sich das betreffende Gasvolumen jedoch im NTC-Bereich, kann ebenfalls eine Beschleunigung der Zündprozesse durch die Abkühlung erfolgen. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass der Wandfilm und das Flüssigkeitsreservoir im Kolbenstegspalt Stoffe enthalten, die, falls sie in den gasförmigen Zustand übergehen, eine Beschleunigung der Selbstzündung bewirken können. Der Ursprung dieser reaktiven Stoffe kann in der Zusammensetzung des Kraftstoffs oder des Motoröls liegen. In diesem Kontext sind höher siedende, langkettige und unverzweigte, gesättigte Kohlenwasserstoffe von besonderem Interesse. Die starke Neigung zur Selbstzündung ist charakteristisch für diese Klasse von Stoffen [179]. Zusätzlich können durch die Additivierung exotische chemische Verbindungen im Motoröl enthalten sein, über deren Zündeigenschaften kaum Kenntnisse vorhanden sind. Außerdem besteht die Möglichkeit, dass reaktive Stoffe erst im Brennraum, zum Beispiel durch die unvollständige Verbrennung des Kraftstoffs oder die Oxidation des Öls, gebildet werden.

Die Anteile des Gemischs, die während der Kompression in den Kolbenstegspalt eindringen, werden nicht vollständig umgesetzt, da die Flamme aufgrund des hohen Wandwärmeübergangs im Spalt verlöscht [116]. Trotzdem kann bereits die Bildung von stabilen Zwischenspezies durch die Niedertemperaturoxidation, wie in Kapitel 3.1 (Reaktionen 3.9 bis 3.14) beschrieben wurde, stattfinden. Die Geometrie des Kolbenstegspalts und der hiermit einhergehende Wärmeübergang bewirken, dass die Temperaturen im Spalt zwischen der Kolbenboden- und der Zylinderwandtemperatur liegen [54]. In der Literatur werden Kolbentemperaturen im Kolbenstegspalt von Ottomotoren zwischen 450 K und 550 K angegeben [51, 73, 117]. Die Zylinderwandtemperaturen liegen im Bereich zwischen 400 K und 500 K [73, 80]. Im Fall der hoch aufgeladenen Ottomotoren muss jedoch aufgrund der stärkeren thermischen Belastung von höheren Temperaturen im Kolbenstegspalt ausgegangen werden. Battin-Leclerc et al. [19] haben die Bildung von stabilen Zwischenspezies, insbesondere von Hydroperoxiden und Ketohydroperoxiden, während der Niedertemperaturoxidation von n-Butan in einem Temperaturintervall von 500 K bis 720 K experimentell nachgewiesen.

Der größte Anteil des gasförmigen Kolbenstegspaltinhalts wird jedoch während der Expansion und des Ausschietakts aus dem Spalt herausströmen und aus dem Zylinder gespült werden [5, 116]. Der restliche Anteil der teilreagierten Stoffe kann unter Umständen kondensie-

ren [141] und sich mit dem Ölfilm vermischen oder in den Ölfilm im Spalt diffundieren. Die Verweilzeit des Öls im Kolbenstegspalt liegt in der Größenordnung von einer bis mehreren Minuten [54, 162]. Eine Akkumulierung von reaktiven Stoffen im Öl im Kolbenstegspalt ist somit möglich. Durch die Kolbenbewegung wird das Gemisch aus Öl und nicht vollständig oxidierten Kohlenwasserstoffen in das Kurbelgehäuse gefördert [103]. Hierdurch erfolgt eine Kontaminierung des gesamten Motoröls, das anschließend wieder auf alle Zylinder verteilt wird. Die starke Verdünnung lässt jedoch die Vermutung zu, dass dieser Effekt im Gegensatz zu der Anhäufung der reaktiven Stoffe im Kolbenstegspalt eine untergeordnete Rolle spielt.

Neben den reaktiven Zwischenprodukten, die während der unvollständigen Verbrennung des Kraftstoff / Luft - Gemischs im Kolbenstegspalt gebildet werden, können ebenso reaktive Stoffe bei der Oxidation des flüssigen Motoröls entstehen. Die thermodynamischen Bedingungen im Kolbenstegspalt, insbesondere die hohe Temperatur sowie die Interaktion mit teilweise reagiertem Kraftstoff, bieten optimale Voraussetzungen für chemische Veränderungen des Öls [103]. Untersuchungen der Zusammensetzung von Öl, das während dem Betrieb aus dem Kolbenstegspalt entnommen wurde, ergeben erhebliche Unterschiede im Vergleich zum Motoröl im Kurbelgehäuse. Die Versuche von Bush et al. [26] haben gezeigt, dass die Azidität des Öls im Brennraum stark zunimmt. Außerdem wurde eine höhere Viskosität und ein stark verringerter Anteil des Grundöls in den aus dem Kolbenringspalt entnommenen Proben festgestellt. Lee et al. [103] haben die Bildung von Alkylbenzenen im Kolbenstegspalt beobachtet. Des Weiteren wurden im Vergleich zum Öl im Kurbelgehäuse erhöhte Konzentrationen von Verbindungen mit Carbonylgruppen (Ketone oder organische Säuren) und volatilen Stoffen im Kolbenstegspalt bestimmt.

Die Oxidation des flüssigen Öls erfolgt, ähnlich wie in der Gasphase (siehe Kapitel 3.1, mittels Radikalkettenreaktionen [97]. Wird das Öl Temperaturen von unterhalb 420 K bis hin zu 470 K ausgesetzt, werden verstärkt oxygenierte Stoffe, unter anderem auch Ketohydroperoxide, gebildet [14, 97]. In der Gasphase stellt der Zerfall der Ketohydroperoxide den wesentlichen Kettenverzweigungsschritt der Niedertemperaturkinetik dar. Die Verdunstung dieser Stoffe könnte somit einen beschleunigenden Einfluss auf die Selbstzündung im Brennraum ausüben. Die Bildung der oxygenierten Kohlenwasserstoffe setzt jedoch erst nach einer bestimmten Induktionszeit ein, da zunächst die Anti-Oxidanzien, die in der Additivierung enthalten sind, abgebaut werden müssen. Die zeitliche Ausdehnung dieser Phase wird maßgeblich von der Temperatur, der Zusammensetzung des Motoröls und der Konzentration der Anti-Oxidanzien festgelegt [29].

Eindeutige Befunde für die Wechselwirkungen zwischen den Mehrphasenprozessen und der Selbstzündung konnten unter anderem in zahlreichen experimentellen Studien zur Vorentflammung ermittelt werden. So haben Versuche, in denen die Wandbenetzung durch den Kraftstoffstrahl verändert wurde, erhebliche Unterschiede in der Häufigkeit von vorzeitigen Selbstzündungen ergeben [43, 129, 195]. Andere experimentelle Untersuchungen belegen, dass die Geometrie des Kolbenstegspalts die Vorentflammungshäufigkeit maßgeblich beeinflusst [9]. Ein weiteres Indiz für eine Beteiligung des Wandfilms oder des Kolbenstegspaltreservoirs stellt die Tatsache dar, dass die Variation der Wandtemperatur, beziehungsweise der Kühlwassertemperatur, im Gegen-

satz zur Variation der Einlasstemperatur eine eindeutige Wirkung auf die Vorentflammungsraten zeigt. Die Verringerung der Kühlwassertemperatur hat eine Erhöhung der Vorentflammungsraten zur Folge [43].

Des Weiteren haben Takeuchi et al. [170] den Einfluss verschiedener Grundöle und der Zusammensetzung der Öladditivierung auf die Vorentflammungshäufigkeit untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass bestimmte Additive auf Kalziumbasis die Vorentflammung begünstigen können. Zusätzlich wurde festgestellt, dass die verschiedenen Klassen von Grundölen sehr unterschiedliche Vorentflammungshäufigkeiten bewirken. Motoröle, die Grundöle auf Polyalphaolefinbasis enthalten, führten in dieser Studie zu den geringsten Vorentflammungsraten. Anhand von Experimenten in einer „Rapid Compression Machine“ haben Werler et al. [181] den Einfluss von flüssigem Motoröl auf die Selbstzündung von iso-Oktan untersucht. Die Ergebnisse belegen eine beschleunigende Wirkung des Motoröls auf den Zündvorgang.

Die Eigenschaften des verwendeten Kraftstoffs zeigen ebenso Auswirkungen auf die Einleitung der Vorentflammung. Die Verwendung von Kraftstoffen mit einem verringerten Anteil an aromatischen Komponenten hat zum Beispiel eine vollständige Unterdrückung der Vorentflammung im Experiment von Amann et al. [10] bewirkt. Im Allgemeinen verursachen aromatische Komponenten eine Verzögerung der Selbstzündung, da die Wasserstoffabstraktion zu stabilisierten Benzylradikalen führt [113, 173]. Die Verfügbarkeit von schwachen C-H-Bindungen, der im allgemeinen vorhandenen Alkyl-Gruppen, begünstigt die Wasserstoffabstraktion durch OH-Radikale, die in der Folge zu inertem Wasser umgewandelt werden und eine Verringerung der Reaktivität des Gemischs bewirken [113]. Die Verringerung des Aromatenanteils im Kraftstoff führt jedoch nicht zu den erwarteten höheren Vorentflammungsraten. Diese experimentellen Befunde liefern somit Hinweise, dass die Ursachen der Vorentflammung sich nicht direkt aus der chemischen Kinetik in der Gasphase ergeben. Der verringerte Anteil an Aromaten bewirkt vermutlich eine signifikante Veränderung der physikalischen Eigenschaften des Kraftstoffs, wodurch andere Effekte, wie zum Beispiel die Wandbenetzung, verstärkt werden. Versuche mit einem Kraftstoff, der längere Zeit in einem unversiegelten Behälter gelagert wurde, haben deutlich höhere Vorentflammungsraten ergeben, als mit einem Tankstellenkraftstoff der gleichen Oktanzahl [43]. Im Gegensatz zum frischen Tankstellenkraftstoff ist der Anteil der volatilen Komponenten im überlagerten Kraftstoff deutlich reduziert. Des Weiteren wurden in der gleichen Studie Untersuchungen mit Kraftstoffen unterschiedlicher Oktanzahlen, also unterschiedlicher Neigung zur Selbstzündung, durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen keine wesentlichen Unterschiede in den Vorentflammungsraten.

Die Auswirkung der Kraftstoffzusammensetzung auf die Vorentflammung kann sowohl chemische als auch physikalische Ursachen haben. Allerdings deuten die aufgezählten Studien darauf hin, dass die Reaktivität des Kraftstoffs nur eine untergeordnete Rolle spielt und die Veränderung der physikalischen Eigenschaften maßgeblich die Vorentflammungsraten beeinflusst. Diese Befunde liefern erneut Indizien für die Annahme, dass die Interaktion von flüssigen Stoffen mit dem Kraftstoff/Luft-Gemisch einen wesentlichen Faktor in der Entstehung von frühzeitigen Selbstzündungen darstellt. Des Weiteren können die flüssigen Stoffe zur Bildung von festen Brennrau-

mablagerungen und Rußpartikeln führen, die ebenfalls einen starken Einfluss auf die Prozesse im Zylinder ausüben können. Die Wechselwirkungen von solchen Feststoffen mit der gasförmigen Zylinderladung und deren Auswirkungen auf die Selbstzündung werden im folgenden Absatz behandelt.

3.2.2.2 Der Einfluss fester Stoffe auf die Selbstzündung

Die Wechselwirkungen von flüssigem Kraftstoff oder Motoröl mit der Gasphase und inhomogene Gemischbedingungen können zur Entstehung von festen Stoffen im Brennraum führen [61, 67, 82, 101], die einen Einfluss auf die lokalen Zündeigenschaften ausüben können. Diese Feststoffe liegen entweder in Form einer mehr oder minder großflächigen und porösen Ablagerung [197] auf den Brennraumwänden oder als Partikel vor. Die Entstehungsmechanismen beider Erscheinungsformen sind bislang nicht vollständig geklärt [34], sie weisen jedoch große Ähnlichkeiten in den zugrunde liegenden Bedingungen auf. Die Abschätzung, inwiefern Ablagerungen oder Partikel an der Entstehung der Vorentflammung beteiligt sein könnten, erfordert unter anderem auch die Kenntnis der für die Bildung von Feststoffen erforderlichen motorischen Bedingungen.

Wandablagerungen können an verschiedenen Stellen im Brennraum entstehen und sich in ihrer Zusammensetzung erheblich unterscheiden [61]. Insbesondere an den Einlassventilen, der Injektorspitze sowie auf dem Kolbenboden [61] und im Kolbenstegspalt einschließlich der Ringspalte [44] werden Ablagerungen häufig beobachtet. Im Allgemeinen sind die Ablagerungen auf die unvollständige Verbrennung, vor allem von Kraftstoff, zurückzuführen [197]. Das Motoröl ist nur in geringem Maße an der Entstehung beteiligt, wie aus Untersuchungen der Zusammensetzung von Ablagerungen hervorgeht. Die meisten Ablagerungen enthalten nur sehr geringe Anteile metallischer Komponenten, die typischerweise im Motoröl vorzufinden sind [48]. Die einzigen Ausnahmen sind die Ablagerungen im Kolbenstegspalt und in den Ringspalten [44]. In manchen Studien wurden ebenfalls Stoffe in Ablagerungen detektiert, insbesondere am Zylinderkopf und an den Zylinderlaufflächen, die eindeutig als Bestandteile des Motoröls identifiziert werden konnten. Außerdem wurde von einer Steigerung der Ablagerungsbildung bei erhöhtem Öleintrag in den Brennraum berichtet [61]. In Versuchen, in denen ein Motor mit Einkomponentenkraftstoffen, wie zum Beispiel Propan, betrieben wurde, wurden keine Ablagerungen beobachtet [190].

Die Untersuchungen von Price et al. [141] und Cheng [31] haben ergeben, dass die Stoffe, die zur Bildung von Ablagerungen führen, im Allgemeinen keine unmittelbaren Bestandteile des Kraftstoffs sind, sondern dass unvollständig reagierte, oxygenierte Zwischenspezies [141] hierfür erforderlich sind. Der Ursprung dieser Stoffe liegt hauptsächlich in der Flammenverlöschung an den Brennraumwänden und der Niedertemperaturoxidation des Kraftstoffs [82]. Die betreffenden Substanzen weisen höhere Siedetemperaturen auf als der ursprüngliche Kraftstoff und können deswegen an den Brennraumwänden kondensieren [141]. Dieser Befund wird durch den hohen Anteil an Sauerstoff in der Elementzusammensetzung der Ablagerungen erhärtet [124]. Die Be-

deutung der Kondensation für den Ablagerungsprozess spiegelt sich ebenfalls in der Sensitivität bezüglich der Wandtemperaturen wider. Eine Erhöhung der Wandtemperaturen reduziert die Entstehung von Ablagerungen maßgeblich. Zusätzlich wurde eine erhöhte Neigung zur Bildung von Ablagerungen für Kraftstoffe mit gesteigerter Siedelinie festgestellt [85]. Des Weiteren konnte in verschiedenen Studien gezeigt werden, dass ein erhöhter Anteil an aromatischen Komponenten im Kraftstoff die Entstehung von Ablagerungen begünstigt. Die Konzentration von ungesättigten Kohlenwasserstoffen hat hingegen einen geringeren Einfluss [27, 172].

Ablagerungen können auf unterschiedliche Weise auf den Verbrennungsprozess einwirken. Zunächst besteht die Möglichkeit, dass aufgrund ihres Eigenvolumens eine Erhöhung des Verdichtungsverhältnisses auftritt und dadurch die Temperaturen während der Verdichtung ansteigen [67]. Hinzu kommt, dass großflächige Ablagerungen eine wärmeisolierende Schicht zwischen den Brennraumwänden und der Zylinderladung bilden [73]. Der Wärmeübergang von der Zylinderladung auf die Brennraumwände wird hierdurch behindert. Des Weiteren weisen Ablagerungen aufgrund ihrer geringen Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zur unbelasteten Brennraumwand erhöhte Temperaturen auf [28]. Aufgrund ihrer relativ hohen Wärmekapazitäten wirken Ablagerungen als Wärmespeicher, die während der Verdichtung und der Verbrennung Wärme aufnehmen und diese dann während dem Ansaugen an die frische Ladung abgeben [124]. Diese Effekte führen allesamt zu erhöhten Temperaturen während der Verdichtung und können eine Beschleunigung der Selbstzündprozesse hervorrufen.

Zusätzlich zum thermischen Effekt können Ablagerungen auch in die Gemischbildung eingreifen. Die poröse Struktur der Ablagerungen ermöglicht die Adsorption, die Anlagerung von unverbranntem Kraftstoff und Zwischenprodukten an der Oberfläche, die in den darauffolgenden Motorzyklen wieder emittiert werden können [35, 196]. Eine weitere Möglichkeit ergibt sich durch eine potentielle katalytische Wirkung, die aufgrund der großen Oberfläche eintreten kann und die Reaktionen, die zu einer Selbstzündung führen, beschleunigt [35]. Außerdem können die Ablagerungen von den Brennraumwänden teilweise oder komplett abgelöst werden, zum Beispiel durch Druckwellen und, bedingt durch ihre spröde Beschaffenheit, in kleinere Fragmente zerfallen [196]. Diese Partikel weisen hohe Temperaturen auf, da sie durch die Flamme und die Abgase stark aufgeheizt werden. Werden diese Partikel nicht aus dem Zylinder gespült, können sie möglicherweise im nächsten VerdichtungsHub die Selbstzündprozesse im Gemisch lokal beeinflussen. Verschiedene Studien liefern eindeutige Befunde, die eine Wirkung von Wandablagerungen auf die motorischen Selbstzündprozesse eindeutig belegen. In konventionellen Ottomotoren führen Ablagerungen unter anderem zu einer gesteigerten Neigung zur klopfenden Verbrennung [34]. Die experimentellen Untersuchungen von Güralp et al. [67] an einem HCCI Motor haben eine Verkürzung der Brenndauer und eine Steigerung der Wärmefreisetzung mit zunehmenden Ablagerungen ergeben. Haenel et al. [69] haben beobachtet, dass die Vorentflammung in Motoren mit hoher Ablagerungsbelastung in den meisten Betriebspunkten bereits bei geringeren effektiven Mitteldrücken auftritt.

Wie bereits zu Beginn des Absatzes erwähnt, entstehen unter gewissen Bedingungen Feststoff-

partikel, deren Entstehung und deren Einfluss auf die Zündprozesse im Folgenden erörtert werden. Ottomotoren mit Direkteinspritzung neigen insbesondere beim Kaltstart, unter transienten Bedingungen, sowie unter Vollast zu starker Rußbildung [121]. Der Entstehung von Rußpartikeln liegen verschiedene Ursachen zugrunde: Eine Gemischschichtung, die extrem kraftstoffreiche Bereiche hervorbringt und das Auftreten von Wandfilmen, die sich hauptsächlich auf dem Kolbenboden [159] bilden. In manchen Studien [131] wird berichtet, dass ebenfalls sehr mager Gemischbereiche die Bildung von Rußpartikeln begünstigen können. Die Rußpartikel, die während der Verbrennung von kraftstoffreichen Gemischanteilen entstehen, werden aufgrund der hohen Temperaturen fast vollständig oxidiert. Die im Allgemeinen spät einsetzende Verdunstung der Wandfilme, wie in Kapitel 3.2.2.1 bereits erläutert wurde, lässt erst eine Umsetzung dieser Kraftstoffanteile nach Beginn der Expansion zu. Die vollständige Oxidation der Rußpartikel wird verhindert, da die erforderlichen Temperaturen für diesen Vorgang unterschritten werden. Demnach kann die Mehrheit der Partikel, die nach der Expansion vorliegen, auf das Vorkommen von Kraftstofffilmen zurückgeführt werden [159]. Der überwiegende Anteil der gebildeten Partikel stammt aus dem Kraftstoff. Nur ein geringfügiger Anteil entsteht aus dem Motoröl [91].

Die Bildung von Partikeln im Brennraum beruht im Wesentlichen auf vier unterschiedlichen Prozessen: Die Keimbildung aus polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen „PAK“ und Ethin, die Koagulation zu Primärpartikeln, das Wachstum durch Agglomeration, Adsorption und Adsorption von Kohlenwasserstoffen sowie die Oxidation der Partikel. Aus dem Zusammenspiel dieser Prozesse entstehen Rußpartikel, die eine komplexe dreidimensionale fraktalähnliche Struktur und Durchmesser bis zu einigen μm aufweisen können [56]. Die einzelnen Teilprozesse werden in unterschiedlichem Ausmaß von den motorischen Betriebsbedingungen beeinflusst [90].

Die Bildung von Partikeln aus der Gasphase weist eine hohe Sensitivität bezüglich der Luftzahl auf. Kraftstoffreiche Bedingungen fördern die Entstehung von Rußvorläufern wie Ethin und „PAK“, wodurch eine hohe Anzahl an Primärpartikeln gebildet werden kann. Zudem begünstigen diese Bedingungen das Wachstum der Partikel durch Adsorption, da zum einen genügend unverbrannte Kohlenwasserstoffe vorhanden sind und zum anderen die geringeren Sauerstoffkonzentrationen den Abbrand der Partikel erschweren [90]. Allerdings muss die Entwicklung der Brennraumtemperatur in Abhängigkeit der Luftzahl berücksichtigt werden, da sie ebenso eine entscheidende Rolle in der Partikelbildung einnimmt. Die Keimbildung folgt einem Arrheniusverhalten, so dass höhere Temperaturen die Bildung von Ruß begünstigen. Die Gastemperaturen, die während der Kompression und der Verbrennung herrschen, sinken jedoch mit steigendem Kraftstoffanteil und daher wird die Partikelbildung in sehr kraftstoffreichen Gemischanteilen stark verringert [91].

Die Entstehung von Partikeln aus heterogenen Prozessen erfordert die Verbrennung von volatilen Bestandteilen aus flüssigen Wandfilmen, sogenannte „Pool Fires“, die erst nach der eigentlichen Flamme auftreten [159, 189]. Die Entflammung von Wandfilmen wird hauptsächlich für späte Einspritzzeitpunkte beobachtet. Findet die Einspritzung sehr früh im Ansaughub statt, wie zum Beispiel unter Vollast, ist der größte Teil der volatilen Bestandteile bereits verdunstet und wird

anschließend von der sich ausbreitenden Flamme umgesetzt [169]. Die Grundvoraussetzungen für ein Entzünden des flüssigen Kraftstoffs sind ausreichend hohe Temperaturen sowie eine hinreichend hohe Sauerstoffkonzentration. Da die „Pool Fires“ erst im verbrannten Gemisch auftreten, ist die Bildung von Partikeln durch diesen Mechanismus vorrangig unter Bedingungen, die durch Luftüberschuss gekennzeichnet sind, wirksam. Die Sensitivität bezüglich der Sauerstoffkonzentration übersteigt jene bezüglich der Temperatur, so dass in extrem mageren Gemischen trotz der geringeren Abgastemperaturen und dem geringerem Anteil an flüssigem Kraftstoff die Bildungsrate am höchsten ausfällt [91]. Das Minimum in der Partikelentstehung für Gemische, die durch einen geringfügigen Luftüberschuss gekennzeichnet sind, deutet darauf hin, dass die Sauerstoffkonzentration im Abgas einen kritischen Wert unterschritten hat und die Entflammung der flüssigen Kraftstoffanteile erschwert wird, trotz der höheren Temperaturen im Abgas. Aufgrund des höheren Temperaturniveaus im Brennraum wird die Bildung von Wandfilmen erschwert, womit eine Reduzierung der Partikelemissionen einhergeht. Einige Studien belegen, dass niedrige Wand- und Gastemperaturen die Partikelbildung fördern [90, 121].

Ähnlich wie im Fall der Ablagerungen üben die Siedeeigenschaften des Kraftstoffs einen maßgeblichen Einfluss auf die Partikelbildung aus. Kraftstoffe, die höhere Siedelinien aufweisen, neigen verstärkt zur Bildung von Wandfilmen und bewirken höhere Partikelemissionen [140]. Versuche mit Toluol und iso-Oktan ergaben signifikante Unterschiede im Bezug auf die Anzahl und die mittlere Größe der gebildeten Partikel, obwohl sich die Siedeeigenschaften der beiden Kraftstoffe nur geringfügig unterscheiden. Kayes et al. [91] schlussfolgern hieraus, dass der aromatische Anteil im Kraftstoff einen wesentlichen Beitrag zur Partikelbildung leistet. Die im Abgas gemessene Masse an unverbrannten Kohlenwasserstoffen, die aufgrund der Adsorption das Partikelwachstum bewirken, unterscheidet sich kaum für beide Kraftstoffe. Eine mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Partikelgrößen besteht darin, dass die Rußvorläufer, die vom Toluol gebildet werden, stärker zur Koagulation neigen als jene, die vom iso-Oktan stammen.

Die Zusammensetzung der Rußpartikel ist sehr komplex und ebenfalls von den motorischen Betriebsbedingungen abhängig. Im Allgemeinen bestehen die Partikel zum größten Teil aus graphitähnlichem Kohlenstoff und verschiedenen Kohlenwasserstoffen. Des Weiteren wurden oxygenierte Kohlenwasserstoffe mit verschiedenen funktionalen Gruppen sowie anorganische stickstoffhaltige, schwefelhaltige und metallhaltige Verbindung ermittelt [56, 93, 121].

Im Regelfall werden die Rußpartikel entweder vollständig oxidiert oder mit dem Abgas aus dem Zylinder gespült. Die Vorentflammung wird hauptsächlich unter Vollastbedingungen beobachtet. Diese Betriebspunkte sind allgemein durch hohe Ventilüberschneidungen gekennzeichnet, um eine gründliche Evakuierung der Abgase zu gewährleisten. Außerdem wird die Filmbildung und somit die Partikelentstehung durch die frühe Einspritzung gehemmt. Trotzdem kann nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass geringe Anteile des Restgases, das Partikel enthalten kann, im Zylinder verbleiben. Partikel, die den Ladungswechsel überstehen, können auf unterschiedliche Weise in die lokalen Selbstzündprozesse eingreifen. Einerseits ist eine katalytische Wirkung nicht auszuschließen. Andererseits können adsorbierte Kohlenwasserstoffe emittiert werden, wo-

durch eine lokale Anfettung resultieren kann. Zusätzlich können teiloxidierte Zwischenprodukte, die eine beschleunigende Wirkung auf die chemische Kinetik ausüben, desorbieren. Aufgrund der sehr geringen Oberfläche der Partikel (mittlere Partikelgröße $< 10\mu\text{m}$), im Vergleich zu den Ablagerungen, spielen diese Effekte vermutlich lediglich eine untergeordnete Rolle. Der wahrscheinlichste Wirkmechanismus beruht auf der erhöhten Oberflächentemperatur der Partikel, die eine Selbstzündung des Gemischs in unmittelbarer Umgebung der Partikel begünstigt. Die Entstehung von Rußpartikeln aus Wandfilmen durch „Pool Fires“ kann bis in den Ausschietakt andauern [169]. Diese Partikel verfügen über Temperaturen oberhalb von 1600 K [159]. Die Vermischung mit der angesaugten Luft und die Wärmestrahlung führen jedoch zu einer Abnahme der Partikeltemperatur und wirken der Wärmefreisetzung aufgrund von Oberflächenreaktionen entgegen. Je höher die Temperatur der Partikel, desto wahrscheinlicher kann eine lokale Selbstzündung eintreten.

Kapitel 4

Methodologie

Die phänomenologische Betrachtung der Vorentflammung in Kapitel 2.3 offenbart, dass diese Verbrennungsanomalie ein komplexes Phänomen darstellt und sich dementsprechend die Identifizierung der zugrunde liegenden Mechanismen aufwendig gestaltet. Hieraus leitet sich die Notwendigkeit eines systematischen Forschungsansatzes ab, dessen Einzelheiten in diesem Kapitel dargestellt werden.

4.1 Allgemeine Strategie

Versuche an einem realen Motor erlauben die Bestimmung der Sensitivität der Vorentflammungshäufigkeit bezüglich verschiedener motorischer Größen, wie zum Beispiel dem Grad der Aufladung, der Kühlwassertemperatur oder dem Einspritzzeitpunkt. Hinsichtlich der Aufklärung der Wirkungsketten, die zu einer vorzeitigen Zündung führen, ist jedoch die Kenntnis der Abhängigkeit der Vorentflammungsneigung von den physikalischen Größen entscheidend. Aufgrund des komplexen Zusammenspiels der im Motor wirksamen Prozesse muss davon ausgegangen werden, dass die Variation einer bestimmten motorischen Stellgröße sich auf eine Vielzahl von physikalischen Variablen auswirkt. Diese Unwägbarkeiten erschweren eine eindeutige Interpretation der Ergebnisse erheblich. Die numerische Simulation erlaubt hingegen die eindeutige Bestimmung des Einflusses ausgesuchter physikalischer Größen auf die betrachteten Prozesse. Die komplizierten Vorgänge im Verbrennungsmotor können jedoch nicht in vollem Umfang in der Simulation abgebildet werden.

Vor diesem Hintergrund wird offensichtlich, dass ein isolierter Ansatz, der sich entweder nur auf experimentelle Untersuchungen oder exklusiv auf die numerische Simulation stützt, nicht zielführend sein kann. Aus diesen Gründen wird zur Untersuchung der Vorentflammung ein kombinierter Ansatz verfolgt. Zum einen werden Versuche in einem seriennahen Versuchsmotor durchgeführt. Zum anderen werden sowohl strömungsmechanische Berechnungen mithilfe der CFD-Simulation als auch detaillierte Simulationen von Zündprozessen herangezogen. Die Synthese aus experimentellen Daten und den Befunden aus der Simulation gewährleistet einen umfassenden Einblick

in die grundlegenden Vorgänge.

Ein systematisches Vorgehen erfordert eine Identifizierung potentieller Ursachen für das beobachtete Phänomen, bevor aufwendige Versuchskampagnen und numerische Simulationen unternommen werden können. Eine anschließende Kategorisierung der in Frage kommenden Mechanismen bezüglich der physikalischen Wirkprinzipien und deren Darstellung in einer sogenannten Baumstruktur fördert allgemein die Überschaubarkeit und unterstützt das Ableiten bisher nicht berücksichtigter Alternativen. Die identifizierten Szenarien werden zunächst mittels numerischer Simulation untersucht. Die Ergebnisse ermöglichen Rückschlüsse auf die erforderlichen Randbedingungen, unter denen die betrachtete Ursache wirksam werden kann. Der Abgleich mit den motorischen Bedingungen, die aus den Versuchen und entsprechenden strömungsmechanischen Berechnungen bekannt sind, erlaubt eine Abschätzung inwiefern der betreffende Mechanismus als Verursacher von Vorentflammungen in Betracht gezogen werden muss. Außerdem liefert die Simulation die Sensitivität bezüglich der spezifischen Haupteinflussgrößen für die verschiedenen Mechanismen. Diese Informationen erlauben den Entwurf besonders zielgerichteter Versuche, sogenannter Schlüsselexperimente, die unter verhältnismässig geringem Aufwand eindeutig interpretierbare Resultate liefern. In Kapitel 5 wird diese Strategie konsequent zur Bestimmung der Ursachen der Vorentflammung angewendet.

Diese Arbeit befasst sich im Wesentlichen mit der Darstellung der detaillierten numerischen Simulation der Selbstzündung. Bei der Diskussion der Plausibilität der unterschiedlichen potentiellen Ursachen werden die experimentellen Befunde sowie die Resultate aus der CFD-Rechnung zwar berücksichtigt, auf eine detaillierte Beschreibung der diesbezüglichen Hintergründe wird in dieser Arbeit jedoch verzichtet. Die experimentellen Untersuchungen am realen Motor und die strömungsmechanischen Simulationen wurden am Institut für Kolbenmaschinen des Karlsruhe Instituts für Technologie durchgeführt. Eine ausführliche Darstellung des Versuchsaufbaus, der Messtechnik und der Versuchsführung sowie eine grundsätzliche Beschreibung der CFD-Simulationen können aus Dahnz et al. [41] und Palaveev et al. [128] entnommen werden.

4.2 Modellierung und numerische Simulation von Selbstzündprozessen unter motorrelevanten Bedingungen

Die Untersuchung der Entstehung der Vorentflammung birgt einige Herausforderungen. Dies liegt zum einen an der großen Bandbreite der im Brennraum stattfindenden Vorgänge und deren Interaktionen untereinander, zum anderen werden diese Prozesse durch stark instationäre thermodynamische Bedingungen und Strömungsfelder beeinflusst. Die Unüberschaubarkeit der Zusammenhänge erfordert zunächst eine isolierte Untersuchung der beteiligten Teilprozesse, bevor die Vorgänge in ihrer Gesamtheit verstanden werden können. Die numerische Simulation soll hierbei Abhilfe schaffen, indem sie tiefgehende Einblicke in die chemischen und physikalischen Pro-

zesse gewährt, die zu einer Selbstzündung unter motorrelevanten Bedingungen führen. Hierzu werden verschiedene Verbrennungsmodelle mit unterschiedlichem Detaillierungsgrad eingesetzt.

4.2.1 Angewendete Verbrennungsmodelle

Die Simulation von Selbstzündvorgängen im Verbrennungsmotor stellt ein kompliziertes Vorhaben dar. Die Spannweite der Zeitskalen der beteiligten chemischen und physikalischen Prozesse in Kombination mit der Bandbreite an charakteristischen Längenskalen [49], die aus der veränderlichen Geometrie des Systems und der turbulenten Ladungsbewegung resultieren, erfordern sowohl eine hohe zeitliche als auch räumliche Auflösung in der Simulation [179]. Die zurzeit zur Verfügung stehende Rechenleistung lässt eine ganzheitliche detaillierte Betrachtung dieser Vorgänge jedoch nicht zu. Die numerischen Untersuchungen beschränken sich entweder auf isolierte Teilprozesse, die mit größtmöglichem Detaillierungsgrad modelliert werden, oder aber möglichst viele der bestimmenden Prozesse werden berücksichtigt, dann allerdings mit teilweise stark vereinfachten Modellen [184]. Hinzu kommt, dass einige der maßgeblichen Vorgänge sowie die komplizierten Kopplungen der Prozesse untereinander nicht vollständig verstanden sind.

In der Praxis werden zur Berechnung der motorischen Verbrennung verschiedene Modellkategorien angewendet, die sich sehr stark in ihrem Detaillierungsgrad unterscheiden [114]. Die Berücksichtigung der detaillierten chemischen Kinetik stellt in diesem Kontext eine besondere Herausforderung dar. Die Verbrennung von Kraftstoffen verläuft über die Bildung von einer Vielzahl von verschiedenen Spezies. Die Anzahl der zu berücksichtigten Stoffe für die detaillierte Beschreibung der Selbstzündung liegt bereits für einfache Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel n-Heptan oder iso-Oktan, in der Größenordnung von mehreren hundert verschiedenen Spezies [158]. Zur Simulation eines Zünd- oder Verbrennungsvorgangs muss für jede berücksichtigte Spezies eine zusätzliche Differentialgleichung zu jedem Zeitschritt und gegebenenfalls für jeden räumlichen Diskretisierungspunkt gelöst werden. Die Anforderungen an die Rechenzeit und die vorhandenen Rechenkapazitäten verbieten jedoch die aufwendige Betrachtung von Verbrennungsvorgängen in den meisten Anwendungen. Insbesondere in den umfassenden Modellen, zu denen die CFD-Simulationspakete gehören, ist eine detaillierte Berücksichtigung der Chemie der Verbrennung zurzeit nur in Ausnahmefällen möglich.

Die Zustände im Brennraum eines Motors unterliegen räumlichen und zeitlichen Fluktuationen, die sich aus der Kolbenbewegung, der turbulenten Strömung, der Einspritzung von flüssigem Kraftstoff und dem Einfluss der Brennraumwände ergeben. Die nichtlineare Abhängigkeit der Selbstzündung von den veränderlichen lokalen Bedingungen kann jedoch nur mithilfe der detaillierten chemischen Kinetik dargestellt werden. Eine genaue Vorhersage der Selbstzündung unter motorischen Bedingungen erfordert daher ein detailliertes Verbrennungsmodell. Der überwiegende Anteil der Turbulenzmodelle, die in den kommerziellen CFD-Softwarepaketen Anwendung finden, bedienen sich einer zeitlichen Mittelung der lokalen Zustände. Solche Modelle sind demnach nicht zur Beschreibung von Selbstzündprozessen, die maßgeblich von den zeitlichen

Änderungen der lokalen Gegebenheiten abhängen, wie zum Beispiel der Vorentflammung, geeignet.

In dieser Arbeit werden Verbrennungsmodelle angewendet, deren Schwerpunkt auf der detaillierten Beschreibung der chemischen Kinetik liegt. Der Einfluss der thermodynamischen Randbedingungen und der Gemischzusammensetzung auf die Zündeigenschaften von Kraftstoff/Luft-Gemischen kann grundsätzlich mithilfe eines einfachen null-dimensionalen Modells, eines sogenannten „homogenen Reaktors“, abgeschätzt werden. Die Effekte von lokalen Inhomogenitäten der Temperaturverteilung und der Gemischzusammensetzung sowie von Mehrphasenprozessen auf die Selbstzündung werden mithilfe eines eindimensionalen Verbrennungsmodells untersucht.

4.2.1.1 Modell des homogenen Reaktors

In diesem Modell werden räumliche Schwankungen der Temperatur und der Gemischzusammensetzung nicht berücksichtigt. Aus dieser Vereinfachung folgt die Abwesenheit von Gradienten und molekulare Transportprozesse wie Wärmeleitung und Stoffdiffusion treten nicht auf. Außerdem wird die Konvektion und der Einfluss der turbulenten Strömung im Brennraum vernachlässigt. Vielmehr wird eine unendlich schnelle und vollständige Gemischbildung im betrachteten Volumen vorausgesetzt [107]. Dieses Modell stellt eine sehr grobe Vereinfachung der Vorgänge im Brennraum dar, erlaubt aber im Gegenzug die Untersuchung des Einflusses der thermodynamischen Bedingungen und möglicher Gemischzusammensetzungen auf die Selbstzündung unter Berücksichtigung der chemischen Kinetik der Verbrennung in einer sehr umfangreichen Form.

Die Modellierung motorischer Selbstzündprozesse mithilfe des Modells des homogenen Reaktors lässt unterschiedliche Abstraktionsstufen zu. Die einfachste Möglichkeit stellt die Annahme eines vollständig homogenen Gemischs im Brennraum dar, wie im linken Bild der Abbildung 4.1 dargestellt ist. Ein vergleichbarer Zustand kann aufgrund der kurzen Zeit, die zur Gemischbildung zur Verfügung steht, und der unterschiedlichen Temperaturen der verschiedenen Wände und Bauteile im Brennraum eines Verbrennungsmotors jedoch nie erreicht werden. Selbst sogenannte homogene Brennverfahren, bei denen die Direkteinspritzung des Kraftstoffs bereits zu Beginn des Ansaughubes erfolgt, weisen erhebliche Inhomogenitäten in der Gemisch- und Temperaturverteilung auf. Ein solcher Ansatz ist somit nicht zielführend.

Die Vorentflammung wird, wie bereits in 2.3 erläutert, durch eine lokale Selbstzündung im Gemisch ausgelöst. Aus dieser Beobachtung lässt sich schlussfolgern, dass das Auftreten der Vorentflammung maßgeblich von den lokalen Bedingungen abhängt. Das gesamte Gemischvolumen im Brennraum wird daher in eine Vielzahl von hinreichend kleinen Teilvolumina aufgeteilt, in denen näherungsweise homogene Bedingungen herrschen und die Auswirkungen der Turbulenz vernachlässigbar sind. Dieser Ansatz ist im rechten Bild der Abbildung 4.1 skizziert. Die lokalen Unterschiede in den betrachteten Größen können nun durch unterschiedliche Bedingungen in den Teilvolumina berücksichtigt werden. Dieser Modellansatz erlaubt eine Überprüfung der Neigung zur Selbstzündung der im Brennraum erwarteten Zustände, sowohl hinsichtlich der thermodynamischen Bedingungen als auch bezüglich der Gemischzusammensetzung. Auf diese Weise kön-

nen kritische Zustände, die das Auftreten der Vorentflammung begünstigen, identifiziert werden.

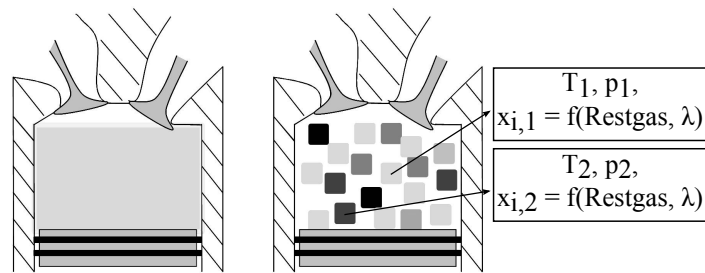


Abbildung 4.1: Modellierung motorischer Selbstzündprozesse mithilfe eines homogenen Reaktormodells. Links: Vollständig homogenes Gemisch. Rechts: Lokale homogene Gemischvolumina mit unterschiedlichen Temperaturen und Zusammensetzungen.

Die Grundlage der Simulation von Verbrennungsprozessen stellen die Erhaltungsgleichungen für die Gesamtmasse, den Impuls, die Energie und die Speziesmassen dar. Ein räumlich homogenes oder null-dimensionales Modell ergibt sich unter Vernachlässigung der Terme in den Gleichungen, die die molekularen Transportvorgänge und die Konvektion beschreiben [107]. Die Erhaltungsgleichung für den Impuls muss in diesem Fall nicht gelöst werden, da sie aufgrund der Modellannahmen jederzeit erfüllt ist. Zudem wird die Erhaltungsgleichung für die Gesamtmasse auf die Forderung einer zeitlich konstanten Masse reduziert. Das zu lösende Differentialgleichungssystem wird durch die Annahmen erheblich vereinfacht und ermöglicht eine schnelle numerische Lösung des Problems [107].

Zur Schließung des Gleichungssystems wird zum einen noch eine thermodynamische Zustandsgleichung benötigt, die den Zusammenhang zwischen den Größen Dichte, Druck und Temperatur der einzelnen Stoffe beschreibt. Im vorliegenden Modell wird angenommen, dass das thermodynamische Verhalten der betrachteten Stoffe und Stoffgemische als ideal betrachtet werden kann, so dass die Zustandsgleichung des idealen Gases gilt [107]. Zum Anderen werden zur Lösung des Differentialgleichungssystems die molaren Bildungsgeschwindigkeiten für alle berücksichtigten chemischen Spezies benötigt. Voraussetzung hierfür ist die Kenntnis der Geschwindigkeitskoeffizienten sämtlicher Reaktionen, die an der Bildung oder am Verbrauch der betrachteten Spezies beteiligt sind. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten wird mithilfe eines erweiterten Arrhenius-Ansatzes berechnet. Zudem unterliegen die Geschwindigkeitskoeffizienten einiger Reaktionen dem Einfluss des Drucks. Die Wirkung des Drucks wird entweder mithilfe des Ansatzes von Lindemann-Hinshelwood oder des Modells von Troe dargestellt [107]. Die hierfür erforderlichen kinetischen Daten sind in den verwendeten Reaktionsmechanismen enthalten. Die benötigten thermodynamischen Stoffdaten, also die Wärmekapazitäten, die Enthalpien und die Entropien, werden mithilfe von Polynomen der Temperatur beschrieben. Die entsprechenden Koeffizienten für die einzelnen Stoffe sind in thermodynamischen Datenbanken enthalten, die ebenfalls Teil der verwendeten Reaktionsmechanismen sind [178]. Die Beschreibung der verwendeten Reaktionsmechanismen erfolgt in Kapitel 4.2.2. Eine Übersicht der berücksichtigten Anfangsbe-

dingungen wird in Kapitel 4.2.3 geliefert.

Die Gesamtheit der Gleichungen des Modells bilden ein differentiell-algebraisches Gleichungssystem, das aufgrund der detaillierten Berücksichtigung der chemischen Kinetik und der damit einhergehenden großen Spannweite der chemischen Zeitskalen eine hohe Steifheit besitzt. Die effiziente Lösung solcher Systeme erfordert die Anwendung von impliziten Lösungsverfahren. Eine ausführliche Übersicht der grundlegenden Annahmen und Gleichungen sowie deren Lösungsverfahren, auf denen das beschriebene Verbrennungsmodell aufbaut, wird unter anderem in Maas [107] gegeben.

4.2.1.2 Eindimensionales Verbrennungsmodell

Die Verdichtung, die direkte Einspritzung des Kraftstoffs in den Brennraum, der Wärmeübergang zwischen den Brennraumwänden und der Zylinderladung sowie die turbulente Ladungsbewegung bewirken eine inhomogene räumliche Verteilung der physikalischen Größen im Brennraum. Außerdem können Tropfen aus Kraftstoff oder Motoröl sowie feste Partikel im Brennraum vorliegen und an der Verbrennung teilnehmen. Die Berücksichtigung dieser Bedingungen in der Simulation erfordert eine erweiterte Betrachtung der Verbrennungsprozesse und kann nicht mehr mit einem einfachen null-dimensionalen Modell abgebildet werden. Zur Beschreibung inhomogener oder heterogener Szenarien muss eine Erweiterung des Verbrennungsmodells durchgeführt werden. Daher wird für diese Szenarien eine eindimensionale Modellierung herangezogen, die eine Berücksichtigung von räumlichen Inhomogenitäten und Mehrphasenprozessen erlaubt.

Ähnlich wie im Fall der null-dimensionalen Modellierung wird nicht versucht die gesamte Zylinderladung darzustellen, sondern lokale Gemischvolumina, die über inhomogenen Temperaturverteilungen sowie Gemischzusammensetzungen verfügen oder die feste Partikel beziehungsweise Tropfen enthalten, werden untersucht. Dieser Ansatz erlaubt eine Abschätzung der kritischen Bedingungen, die in lokalen Inhomogenitäten vorliegen müssen, um eine Selbstzündung zu begünstigen. In den folgenden Absätzen wird zunächst die Modellierung der Vorgänge in der reinen Gasphase diskutiert bevor die Erweiterung des Modells auf heterogenen Prozesse, wie die Selbstzündung an Tropfen oder an festen Partikeln, erläutert wird.

Das in dieser Arbeit verwendete eindimensionale Modell bedient sich der Annahme, dass die betrachteten Verbrennungsvorgänge sphärische Symmetrie aufweisen. Zur Verdeutlichung dieser Annahme kann beispielsweise eine Flammenfront herangezogen werden, die sich kugelförmig ausbreitet, oder sich um einen kugelförmigen Tropfen gebildet hat. Aus der angenommenen sphärischen Symmetrie folgt, dass die Vorgänge in allen Raumrichtungen gleich ablaufen und somit auf eine eindimensionale Betrachtung reduziert werden können [164]. Diese Beschreibung beruht ebenfalls auf einer starken Vereinfachung der Vorgänge im Brennraum, da der Einfluss der Ladungsbewegung und der Turbulenz nicht berücksichtigt wird. Im Gegenzug erlaubt dieser Ansatz die Anwendung von detaillierten Transportmodellen zur Beschreibung des molekularen Transports sowie eine detaillierte Auflösung der chemischen Kinetik der Selbstzündung bei gleichzeitig vertretbarem Rechenaufwand.

Im Gegensatz zum null-dimensionalen Modell umfasst das zu lösende Gleichungssystem zusätzlich zur Erhaltung der Gesamtmasse, der Energie und der Speziesmassen noch eine Gleichung zur Erhaltung des Impulses. Zudem handelt es sich nicht mehr um ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen, sondern aufgrund der Berücksichtigung räumlicher Gradienten muss ein System partieller Differentialgleichungen gelöst [164]. In dieser Arbeit werden lediglich Szenarien untersucht, die sich durch einen räumlich konstanten Druck auszeichnen, so dass die inkompressiblen Gleichungen angewendet werden können. Hinsichtlich der Phänomenologie der zu untersuchenden Vorentflammung, insbesondere aufgrund des durch die vorzeitige Selbstzündung ausgelösten Motorklopfens, mag diese Annahme überraschen. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt jedoch in der Ergründung der Ursachen der Vorentflammung und nicht in der vollständigen Abbildung des Phänomens.

Zur Schließung des Gleichungssystems werden auch in diesem Modell die ideale Gasgleichung als thermische Zustandsgleichung und der modifizierte Arrhenius-Ansatz zur Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten der betrachteten chemischen Reaktionen herangezogen [164]. Die Bestimmung der thermodynamischen Stoffdaten beruht auf dem gleichen Ansatz, der auch im null-dimensionalen Modell Anwendung findet. Die Berechnung der Transportterme in den Erhaltungsgleichung erfordert die Kenntnis zusätzlicher stoffspezifischer Größen. Im einzelnen werden die Viskositäten, die Wärmeleitfähigkeiten und die Diffusionskoeffizienten sowie die Thermoeffusionskoeffizienten der einzelnen berücksichtigten Spezies benötigt. Die Stoffgrößen werden für jede Spezies individuell mithilfe von Beziehungen bestimmt, die aus der kinetischen Theorie verdünnter Gase abgeleitet wurden [107]. Im beschriebenen Verbrennungsmodell wird somit ein detailliertes Transportmodell angewendet.

Da die konvektiven Terme in den Erhaltungsgleichungen die numerische Lösung des Gleichungssystems erschweren, wird eine Transformation in ein mitbewegtes, sogenanntes Lagrange-Koordinatensystem vorgenommen. Die Diskretisierung der Differentialgleichungen erfolgt nach der Linienmethode unter Berücksichtigung zentraler Differenzen auf einem nicht-äquidistanten Rechengitter. Die Güte der Gitterauflösung wird nach jedem Zeitschritt mithilfe einer Gitterfunktion überprüft und gegebenenfalls angepasst. Auf diese Weise wird eine ausreichend hohe Auflösung in Bereichen, die steile Gradienten oder starke Krümmungen aufweisen, gewährleistet. Die Interpolation der Profile auf das angepasste Gitter basiert auf der kubisch hermiteschen Interpolation [164].

Zur Lösung des Gleichungssystems ist zusätzlich die Definition geeigneter Randbedingungen erforderlich. Aufgrund der angenommenen sphärischen Symmetrie stellt der linke Rand des Rechengebiets den Mittelpunkt des betrachteten Systems dar. Daraus ergibt sich die Forderung, dass die Profile der Temperatur und der Spezies am linken Rand keine Gradienten aufweisen. Ferner werden abgeschlossene Systeme betrachtet über deren Grenzen kein Austausch von Stoff oder thermischer Energie erfolgt, so dass am rechten Rand ebenfalls die Bedingung gilt, dass keine Gradienten in den Profilen auftreten. Im vorliegenden Modell kann der Einfluss eines Verdichtungsstubs zur Abbildung motorrelevanter Bedingungen berechnet werden. Unter diesen Bedin-

gungen wird mechanische Arbeit über die Systemgrenze in das System oder aus dem System übertragen. Eine detaillierte Beschreibung der Bestimmung der Bedingungen, die sich während eines motorischen Kompressionsvorgangs einstellen, erfolgt in dem Kapitel 4.2.3. Eine übersichtliche Beschreibung der Erhaltungsgleichungen in der Gasphase und des angewendeten Lösungsverfahrens wird in Maas et al. [108] gegeben. Die Darstellung der implementierten Modelle zur Beschreibung des molekularen Transports erfolgt in Stauch et al. [164].

Das Modell erlaubt unter anderem die Untersuchung des Einflusses von inhomogenen Temperatur- oder Kraftstoffverteilungen auf die Selbstzündung im betrachteten Gasvolumen. Die Inhomogenitäten werden mithilfe einer einfachen Anfangsbedingung dargestellt. Die Anfangsverteilung ergibt sich aus der Vorgabe der Randbedingungen für die betrachteten Größen sowie unter der Annahme eines Gauss-ähnlichen räumlichen Profils zur Beschreibung des Gradienten. Die Form des Gradienten wird anhand der Halbwertsbreite und des Abstands des Profilmaximums zum Zentrum der Inhomogenität festgelegt [63]. Als Längenskala oder Radius der Inhomogenität wird im Folgenden die Summe aus dem Abstand des Profilmaximums zum Zentrum und der Halbwertsbreite bezeichnet. Beispielhafte Anfangsbedingungen für die Verteilung der Temperatur und des Molenbruchs sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Auf diese Weise können „Hot Spots“ als sphärische Gasvolumina abgebildet, die im Vergleich zum umgebenden Gas eine erhöhte Temperatur aufweisen. Diese vereinfachte Beschreibung erlaubt eine detaillierte Untersuchung des Einflusses der Stoffdiffusion und der Wärmeleitung auf die chemischen Prozesse.

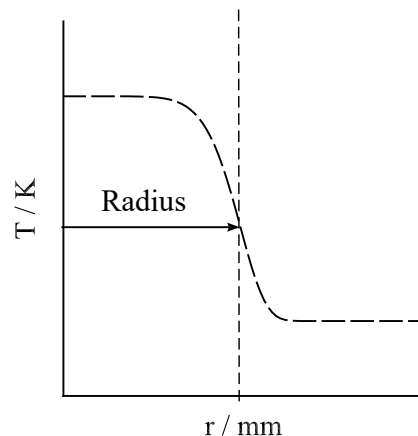


Abbildung 4.2: Eindimensionale Modellierung der Auswirkung von räumlichen Inhomogenitäten in der Zylinderladung auf die Selbstzündung. Beispiel: Inhomogene Temperaturverteilung und Definition des zugehörigen Radius.

Neben den Vorgängen in der reinen Gasphase können ebenfalls Mehrphasenprozesse stattfinden, an denen flüssige oder feste Stoffe beteiligt sind (siehe Kapitel 3.2.2). Hierunter fallen zum Beispiel die Selbstzündung in der unmittelbaren Umgebung eines verdunstenden Tropfens oder die Selbstzündung des Gemischs an einem glühenden Partikel. Diese Mehrphasenprozesse können ebenfalls anhand des eindimensionalen Verbrennungsmodells untersucht werden. Nach dem die

Modellierung der berücksichtigten chemischen und physikalischen Prozesse, die in der Gasphase auftreten, bereits in den vorangegangenen Absätzen beschrieben wurde, wird an dieser Stelle auf die Modelle, die zur Abbildung der Mehrphasenprozesse angewendet wurden, eingegangen.

Aufgrund der eindimensionalen Modellierung werden sphärische Tropfen bzw. Partikel betrachtet, die sich in einer ebenfalls sphärischen und ruhenden gasförmigen Umgebung befinden. Die unterschiedlichen Phasen (gasförmig und fest bzw. flüssig) tauschen mithilfe von physikalischen und chemischen Vorgängen an der Phasengrenze Energie und Stoff untereinander aus. Zur Auflösung dieser Prozesse müssen neben den Erhaltungsgleichungen in der Gasphase ebenfalls die Erhaltungsgleichungen in der flüssigen bzw. festen Phase und an der Phasengrenze gelöst werden [164].

Die Modellierung der flüssigen Tropfen geht von kleinen Tropfen aus, in denen keine räumlichen Druckgradienten auftreten. Aufgrund dieser Annahme ist die Impulserhaltung immer gewährleistet und das zu lösende System reduziert sich auf die Erhaltungsgleichungen für die Speziesmassen und die Energie. Werden Tropfen betrachtet, die aus lediglich einer einzigen Komponente bestehen, entfällt zudem die Erhaltungsgleichung für die Speziesmassen. Analog zur Gasphase wird das Gleichungssystem zur Beschreibung der flüssigen Phase ebenfalls in ein Lagrange-Koordinatensystem überführt [164]. Hierfür muss zusätzlich zu den Erhaltungsgleichungen noch die Transformationsgleichung mitgelöst werden. Zudem muss das neue Koordinatensystem an der Tropfenoberfläche fixiert werden, um dem Masseverlust durch die Verdunstung Rechnung zu tragen. Zur Schließung des Gleichungssystems sind zusätzliche algebraische Gleichungen erforderlich. So wird zum Beispiel eine Beziehung zur Berechnung der Dichte der flüssigen Phase benötigt. Zudem müssen die spezifische Wärmekapazität, die Wärmeleitfähigkeit und die Viskosität in der flüssigen Phase sowie die Diffusionskoeffizienten der einzelnen Bestandteile in der Flüssigkeit berechnet werden. Die angewendeten Beziehungen finden sich in Reid et al. und Stauch et al. [143, 163]. Die Diskretisierung erfolgt ebenfalls auf ein nicht-äquidistantes Gitter, das über eine erhöhte Auflösung am Tropfenrand und im -zentrum aufweist, da dort die stärksten Gradienten erwartet werden.

Zur Berücksichtigung der Vorgänge an der Phasengrenze zwischen dem Tropfen und dem umgebenden Gas wird ein Verdunstungsmodell, das von einem lokalen Gleichgewicht an der Tropfenoberfläche ausgeht, angewendet. Das Modell umfasst ebenfalls die Erhaltungsgleichungen für die Gesamtmasse, die Speziesmassen, den Impuls und die Energie. Zudem müssen noch die Gleichungen zur Bestimmung der Verdampfungsenthalpie und zur Berechnung des Dampfdrucks der einzelnen Spezies gelöst werden. Außerdem wird auf die Berücksichtigung von chemischen Reaktionen in der flüssigen Phase und des Wärmeverlusts durch Strahlungsaustausch mit der Umgebung verzichtet. Diese Vereinfachungen lassen sich aufgrund der beobachteten Temperaturen an der Tropfenoberfläche und den physikalischen Eigenschaften der betrachteten flüssigen Kohlenwasserstoffe rechtfertigen [163]. Eine Beschreibung der in der Tropfenzusammensetzung berücksichtigten Kohlenwasserstoffe erfolgt in Kapitel 4.2.2.

Die Modellierung von festen Kohlenstoffpartikeln beruht analog zu der Modellierung von flüs-

sigen Tropfen auf sphärischen Partikeln in einer ruhenden gasförmigen Umgebung. Im Gegensatz zu den Tropfen muss im Fall der festen Partikel nur die Erhaltungsgleichung für die Energie gelöst werden. Die Diskretisierung des Gleichungssystems erfolgt wie im Fall der flüssigen Tropfen. Außerdem wird von porösen Kohlenstoffpartikeln mit einer mittleren Dichte von $\rho = 1800 \text{ kg m}^{-3}$ ausgegangen. Zudem wird eine konstante Wärmeleitfähigkeit innerhalb des Partikels mit dem Wert $\lambda = 178 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ angenommen [163].

Die Wechselwirkungen des Partikels mit seiner Umgebung werden ebenfalls über Erhaltungsgleichungen an der Phasengrenze modelliert. Im Gegensatz zu flüssigen Tropfen wird ein nicht-reaktiver Phasenübergang ausgeschlossen, da die Schmelz- bzw. die Sublimationstemperatur des reinen Kohlenstoffs weit über den in der Simulation zu erwartenden Temperaturen liegen [163]. Außerdem wird zum einen der Abbrand des festen Partikels durch Reaktionen des Kohlenstoffs mit dem Sauerstoff an der Partikeloberfläche und zum anderen der Wärmeverlust durch Wärmestrahlung berücksichtigt. Die Modellierung der Oberflächenchemie erfolgt mithilfe eines detaillierten Reaktionsmechanismus von Bradeley et al. [23], der sechs verschiedene Reaktionen, an denen 10 Spezies beteiligt sind, beinhaltet. Der Wärmeverlust durch Strahlung wird mithilfe des Stefan-Boltzmann-Gesetzes unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Emissivität berechnet. Dementsprechend ist zusätzlich eine Beziehung zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Emissivität erforderlich [163].

Die berücksichtigten Randbedingungen sind in beiden betrachteten Fällen (flüssige Tropfen oder feste Partikel) identisch. Insgesamt sind drei Randbedingungen zur Lösung des Gleichungssystems erforderlich. Im Zentrum des Tropfens bzw. des Partikels wird eine Symmetriebedingung angenommen. In der Phasengrenze wird ein stetiger Übergang der Temperatur von einer Phase in die andere vorausgesetzt [163]. Die Gasphase wird als abgeschlossenes System betrachtet, das durch Dirichlet-Randbedingungen gekennzeichnet ist. Die Lösung der Erhaltungsgleichungen in den verschiedenen Phasen und in der Phasengrenze erfolgt in gekoppelter Weise. Eine ausführliche Beschreibung der Mehrphasenmodelle kann aus [164], [163] und [166] entnommen werden. Eine schematische Darstellung der Wechselwirkung der Tropfen bzw. Partikel mit der Umgebung und exemplarischer räumlicher Profile zu Beginn der Simulation ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

Die aufgrund der Annahme der sphärischen Symmetrie notwendige Vernachlässigung der Relativgeschwindigkeit zwischen der Zylinderladung und den Partikeln stellt erneut eine starke Vereinfachung der Gegebenheiten im Brennraum dar. Die erwartete Größenverteilung und die daraus resultierende geringe Masse der im Brennraum befindlichen Tropfen bzw. Partikel lässt die Vermutung zu, dass diese sehr schnell von der Strömung aufgenommen werden und die mittlere Strömungsgeschwindigkeit annehmen. Die Partikel sind aufgrund der turbulenten Eigenschaften der Brennraumströmung dennoch gewissen Relativgeschwindigkeiten ausgesetzt. Stauch [165] konnte mittels der numerischen Simulation einen beschleunigenden Effekt einer gerichteten, laminaren konvektiven Strömung auf die Selbstzündung an Tropfen nachweisen. Er begründet diesen Effekt mit einer Zunahme der Gradienten durch die Anströmung, die den molekularen Trans-

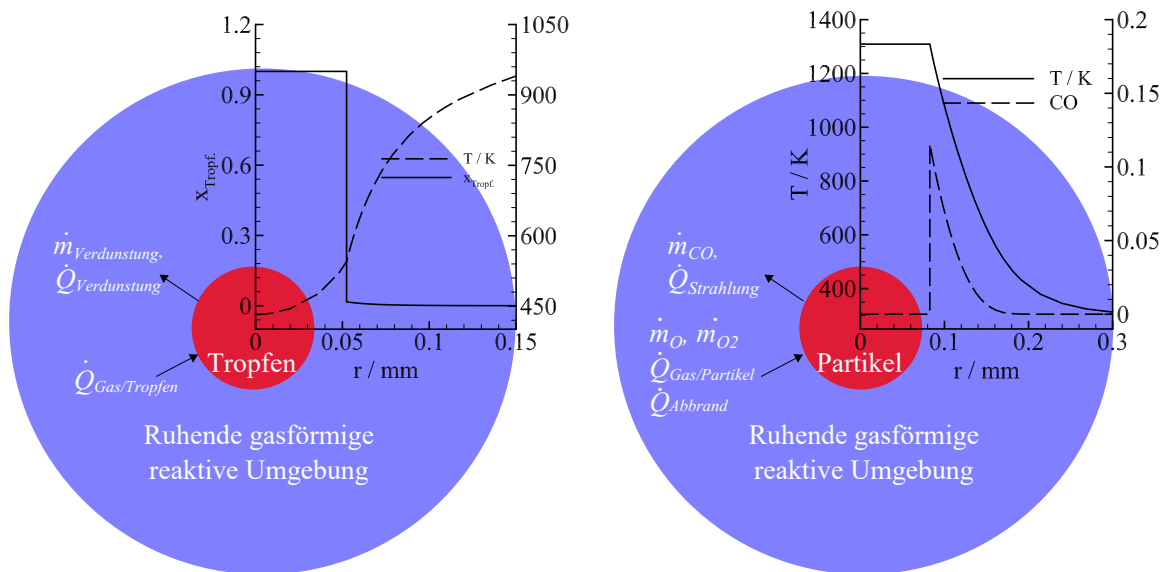


Abbildung 4.3: Eindimensionale Modellierung der Selbstzündung an Tropfen bzw. an Partikeln.

port verstärkt antreibt. Die turbulente Brennraumströmung führt zu einer Anströmung aus stetig wechselnden Richtungen. Im Vergleich zur laminaren Strömung ist eine stärkere Beschleunigung der Verdunstung und der Vermischung der verdunsteten Masse mit der Umgebung zu erwarten. Der lokale Einfluss des verdunstenden Tropfens auf die Temperatur und die Zusammensetzung im Gemisch wird dadurch verringert und die beschleunigende Wirkung auf die Selbstzündung, die von Stauch im laminaren Fall beobachtet wurde, wird im turbulenten Fall deutlich geringer ausgeprägt sein und kann daher in erster Näherung vernachlässigt werden. In Bezug auf die Selbstzündung an heißen Partikeln ist zu erwarten, dass der Wärmeübergang vom Partikel an die Umgebung durch die turbulente Strömung gesteigert wird. Im Gegenzug wird der Sauerstofftransport aus der Umgebung an die Tropfenoberfläche gesteigert und eine Beschleunigung der Oberflächenreaktionen findet statt. Die hiermit einhergehende erhöhte Wärmefreisetzung wirkt der Auskühlung aufgrund des turbulenten Wärmeübergangs entgegen. Daher kann der Effekt einer turbulenten Strömung auf die Selbstzündung an heißen Partikeln ebenfalls in erster Näherung vernachlässigt werden.

4.2.2 Motorische Betriebsstoffe

Die Selbstzündung von Kraftstoff/Luft-Gemischen ist durch eine stark nicht-lineare Abhängigkeit von den thermodynamischen Bedingungen und Gemischzuständen gekennzeichnet. Zur Untersuchung der Vorentflammung muss also eine detaillierte Darstellung der chemischen Kinetik der Selbstzündung herangezogen werden. Die komplexe Zusammensetzung motorischer Betriebsstoffe, die aus Hunderten verschiedener Kohlenwasserstoffen bestehen [83], kann aus mehreren Gründen in der Simulation nicht vollständig berücksichtigt werden. Zum einen ist die genaue

Zusammensetzung ottomotorischer Kraftstoffe in der Regel nicht nur unbekannt, sondern unterliegt zusätzlich großen Schwankungen [132]. Zum anderen ist die Reaktionskinetik einer Vielzahl der enthaltenen Stoffe nicht vollständig verstanden, oder aber die für die Simulation benötigten zugehörigen Stoffdaten liegen nicht vor. Das größte Hindernis stellt jedoch der erforderliche Rechenaufwand dar, der bei der Simulation der Zündung in derart komplexen Mischungen entstehen würde [137].

Abhilfe schaffen sogenannte Ersatzkraftstoffe, im Allgemeinen einfache Mischungen aus Kohlenwasserstoffen, deren Eigenschaften ausführlich bekannt sind [132]. Die Zusammensetzung der Ersatzkraftstoffe richtet sich nach dem jeweiligen Anwendungsgebiet. Für grundlegende Untersuchungen reicht oft bereits eine einzige Komponente aus. Das Zündverhalten ottomotorischer Kraftstoffe kann zum Beispiel anhand von Mischungen aus iso-Oktan und n-Heptan qualitativ dargestellt werden. Die Erweiterung der Mischung um eine dritte Komponente, nämlich Toluol, führt zu einer deutlich verbesserten Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden. Liegt der Schwerpunkt nicht ausschließlich auf der Abbildung des Zündverhaltens eines Kraftstoffs, sondern müssen ebenfalls seine physikalischen Eigenschaften berücksichtigt werden, sind komplexere Zusammensetzungen erforderlich [137].

Ein entscheidendes Merkmal der Modelle für die Reaktionskinetik der einzelnen Kraftstoffe, auch Reaktionsmechanismen genannt, stellt der Detaillierungsgrad dar. Je detaillierter der Reaktionsmechanismus, also je mehr chemische Spezies und Reaktionen berücksichtigt werden, desto höher der Rechenaufwand in der Simulation. Aufgrund der voneinander abweichenden Bedingungen in den verschiedenen Verbrennungssystemen unterscheiden sich die für das Einleiten der Zündung entscheidenden Reaktionen. Der Umfang eines Reaktionsmechanismus hängt somit maßgeblich von dem abgedeckten Anwendungsbereich ab [134]. Anwendungen, in denen neben der detaillierten Reaktionskinetik die physikalischen Transportprozesse oder die Dynamik der Strömung ausführlich berücksichtigt werden müssen, erfordern den Einsatz sogenannter reduzierter Modelle, um einen vertretbaren Rechenaufwand zu gewährleisten. Reduzierte Mechanismen zeichnen sich im Allgemeinen dadurch aus, dass sie nur in einem engen Parameterbereich Gültigkeit besitzen und ausschließlich die wesentlichen Spezies und Reaktionen für die Wiedergabe der interessierenden Zielgrößen, zum Beispiel Zündverzugszeiten oder Konzentrationsverläufe, beinhalten.

Die numerischen Studien, die im Rahmen dieser Arbeit anhand des nulldimensionalen Verbrennungsmodells durchgeführt wurden, bedienten sich eines detaillierten Reaktionsmechanismus für Toluol-Referenzkraftstoffe (toluene reference fuels, trf). Dieser baut auf dem Reaktionsmechanismus von Curran et al. [37] für primäre Referenzkraftstoffe, n-Heptan und iso-Oktan, (primary reference fuels, prf) auf und wurde von Andrae et al. um die Reaktionen für die Oxidation von Toluol erweitert [11]. Den Untersuchungen mittels eindimensionaler Simulation wurde ein reduzierter Mechanismus für die Oxidation von n-Heptan und iso-Oktan von Ahmed et al. zugrunde gelegt [3].

Die Ermittlung des Einflusses von Schmieröl auf die Vorentflammungsneigung ist ebenfalls Ge-

genstand dieser Arbeit. Die Modellierung der Eigenschaften motorischer Schmiermittel stellt eine besondere Herausforderung dar. Die Zusammensetzung von Schmierölen ist weitaus komplizierter als die der Kraftstoffe. Sie bestehen aus verschiedenen Basisölen, die aus unterschiedlichen Herstellungsprozessen stammen können [112]. Dementsprechend ergeben sich bereits erhebliche Unterschiede in den Grundkompositionen. Zusätzlich werden den Grundölen bis zu 10 % Additive, die unter anderem Antioxidantien, Waschmittel, Viskositätsverbesserer oder verschleißmindernde Wirkstoffe enthalten, zugemischt. Weder die genaue Zusammensetzung der Basisöle, noch die der Additivpakete ist hinlänglich bekannt.

Qualitativ bestehen die Grundöle aus Kohlenwasserstoffen unterschiedlicher Struktur mit variierender Anzahl an Kohlenstoffatomen, die größtenteils im Bereich zwischen 20 und 40 liegt. Die Hauptbestandteile werden maßgeblich vom Herstellungsprozess bestimmt und umfassen Zykloalkane, lineare und verzweigte Alkane, Alkene sowie Aromaten [16]. Die überwiegende Mehrzahl der Komponenten wird aufgrund ihrer Verdunstungseigenschaften nicht in ausreichendem Maße in den gasförmigen Zustand übergehen, um die Zündeigenschaften des Kraftstoff/Luft-Gemischs erheblich beeinflussen zu können. Außerdem können nur Stoffe die Vorentflammung begünstigen, die sehr kurze Zündverzugszeiten unter motorrelevanten Bedingungen aufweisen. Grundsätzlich zeichnen sich die geradkettigen Alkane im Vergleich zu verzweigten oder ringförmigen Alkanen und Aromaten durch eine ausgeprägtere Neigung zur Selbstzündung aus [179]. Zur Darstellung des Einflusses des Schmiermittels auf die Vorentflammungsneigung in der Simulation erscheint somit n-Hexadekan, ein geradkettiges Alkan, als geeigneter Kandidat. Ein Einfluss der Additive auf die Zündeigenschaften des Kraftstoff/Luft-Gemischs kann nicht ausgeschlossen werden, allerdings ist nur sehr wenig über die Struktur und die Zündeigenschaften dieser Stoffe bekannt.

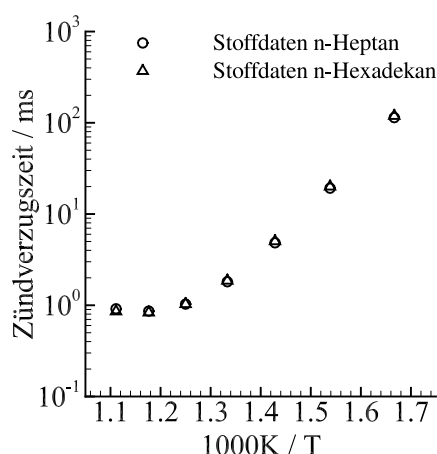


Abbildung 4.4: Einfluss der Stoffdaten auf die berechneten Zündverzugszeiten für eine stöchiometrisches n-Heptan/Luft-Gemisch und einen konstanten Druck von $p = 40\text{ bar}$ im Anfangstemperaturintervall $588\text{ K} < T_0 < 910\text{ K}$

Bislang wurden keine Reaktionsmechanismen für die Oxidation von n-Hexadekan veröffentlicht,

die unter motorrelevanten Bedingungen vernünftige Ergebnisse liefern und zugleich eine vertretbare Anzahl an Spezies berücksichtigen. Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit, das Verhalten von n-Hexadekan in der eindimensionalen Simulation durch ein Modell abzubilden. Westbrook et al. haben nachgewiesen, dass geradkettige Alkane mit Anzahlen von Kohlenstoffatomen zwischen 7 (n-Heptan) und 16 (n-Hexadekan) keine bemerkenswerten Unterschiede in ihrem Zündverhalten aufzeigen [185]. Vor diesem Hintergrund scheint es also gerechtfertigt, n-Hexadekan in der Simulation durch n-Heptan zu substituieren. Ein Vorteil dieser Herangehensweise besteht in der Möglichkeit, den bewährten Reaktionsmechanismus für n-Heptan weiterhin zu nutzen.

Die Untersuchungen hinsichtlich der Auswirkungen des Schmiermittels auf die Zündvorgänge im Brennraum beschränken sich jedoch nicht ausschließlich auf die Berücksichtigung von bereits verdunstetem Öl. Zusätzlich soll die Wirkung von flüssigen Schmiermitteltropfen analysiert werden. Hierzu müssen die Stoffdaten des n-Heptans durch jene des n-Hexadekans in der Simulation ersetzt werden. Die Wärmekapazitäten und damit ebenfalls die Enthalpie und die Entropie der beiden Stoffe weisen unter gleichen thermodynamischen Bedingungen erhebliche Unterschiede auf. Diese Größen sind maßgeblich für die Entwicklung der Temperatur während des Zündvorgangs sowie für die Lage der Reaktionsgleichgewichte. Die Veränderung der Stoffdaten wird somit Auswirkungen auf die chemische Kinetik haben. Zur Überprüfung dieses Effekts wurden Zündverzugszeiten von n-Heptan mit den unterschiedlichen Stoffdaten ermittelt. Der Vergleich der Ergebnisse, die in Abbildung 4.4 dargestellt sind, offenbart nahezu keine Unterschiede in den Zündverzugszeiten. Das Modell zur Abbildung der Eigenschaften von n-Hexadekan kann also in dieser Form verwendet werden.

4.2.3 Motorrelevante Bedingungen

Die Festlegung der Anfangs- und Randbedingungen für die Simulation entscheidet maßgeblich über die Aussagekraft der Ergebnisse. Eine Diskussion der Wirksamkeit potentieller Auslöser der Vorentflammung, die sich auf numerische Studien stützt, setzt eine hinreichend genaue Abbildung der im Zylinder vorherrschenden Bedingungen in der Simulation voraus. Die Simulationen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, sollen dazu beitragen, ein tiefergehendes Verständnis der experimentellen Befunde zu fördern. Die Bezeichnung „motorrelevante“ Bedingungen bezieht sich somit in erster Linie auf die Bedingungen in dem untersuchten Motor. Das betreffende Aggregat verfügt über vier Zylinder und wird mit hoher Aufladung und direkter Kraftstoffeinspritzung betrieben. Die Versuche wurden ausschließlich unter Volllast durchgeführt, um die für die Vorentflammung erforderlichen kritischen Bedingungen zu gewährleisten. Die unter diesen Bedingungen erforderliche Homogenisierung der Ladung zur Vermeidung erhöhter Rußpartikelemissionen kann nur durch eine sehr frühe Einspritzung in den Saughub hinreichend gewährleistet werden [199]. Eine kurze Übersicht der Betriebsparameter, die für die Simulation von Bedeutung sind, sind in der Tabelle 4.1 enthalten. In diesem Kapitel werden anhand der im Motor erwarteten thermodynamischen Bedingungen und Gemischzustände geeignete Rand- und

Anfangsbedingungen für die numerische Simulation abgeleitet.

Drehzahl / min^{-1}	1750
Kraftstoffqualität	ROZ 95
Globale Luftzahl λ	0.95
Druck im Einlass p_0 / bar	2.00
Temperatur im Einlass T_0 / K	300
Öltemperatur t_l / $^{\circ}\text{C}$	100
Kühlwassertemperatur t_{KW} / $^{\circ}\text{C}$	90
Zündzeitpunkt / $^{\circ}\text{KW}$ nach OT	6
Einspritzzeitpunkt / $^{\circ}\text{KW}$ nach OT	59.50

Tabelle 4.1: Relevante Betriebsparameter für die Simulation.

Die im Experiment angestrebten seriennahen Betriebsbedingungen lassen lediglich eine eingeschränkte Diagnostik der Zustände im Motor zu, so dass einige relevante Größen, unter anderem die lokalen Temperaturen oder Gemischzustände im Brennraum, nicht direkt zugänglich sind. Außerdem müsste die Messtechnik über eine hohe räumliche Auflösung verfügen, um die lokalen Fluktuationen erfassen zu können. Diese örtlichen Unterschiede sind von großer Bedeutung, da die Chemie sehr sensitiv bezüglich kleinster Abweichungen der Temperatur oder auch der Zusammensetzung sein kann. Auf die Bestimmung dieser räumlichen Inhomogenitäten musste aufgrund des ohnehin erheblichen experimentellen Aufwands verzichtet werden. Die nicht direkt gemessenen Größen und deren räumliche Verteilung können dennoch mithilfe der CFD-Simulation abgeschätzt werden.

Die in 4.2.1 beschriebenen Modelle werden zur Bestimmung der lokalen Selbstzündungsneigung im Kraftstoff/Luft-Gemisch angewendet. Diese Herangehensweise beruht auf umfangreichen Parameterstudien, da die vorliegende Inhomogenität der Zylinderladung die Berücksichtigung einer Vielzahl von unterschiedlichen Anfangsbedingungen erfordert. Ein erster Ansatz für die Berücksichtigung von motorrelevanten Bedingungen in der Simulation geht von Anfangsbedingungen aus, die den Zuständen entsprechen, die kurz vor dem Ende des Verdichtungshubes im Brennraum auftreten können. Die Vernachlässigung der instationären Bedingungen während der Kompression lässt sich dadurch rechtfertigen, dass erst kurz vor dem oberen Totpunkt (OT) thermodynamische Zustände im Brennraum erreicht werden, die für die chemische Kinetik von Bedeutung sind. Diese vereinfachte Betrachtung eignet sich zum Beispiel zur Abschätzung der kritischen Zeitspanne, die unter den vorliegenden thermodynamischen Bedingungen und Gemischzuständen für eine Selbstzündung im Kraftstoff/Luft-Gemisch benötigt wird. Sagt die Simulation eine Selbstzündung aufgrund des untersuchten Mechanismus innerhalb der motorischen Zeitskalen voraus, kommt dieser als mögliche Ursache in Frage.

Die Untersuchung solcher Szenarien setzt die Kenntnis der Zustände am Ende der Verdichtung voraus. Der zu diesem Zeitpunkt herrschende Druck ergibt sich aus den gemessenen Druckver-

läufen. Abbildung 4.5 enthält die mittels Indizierung aufgenommenen Druckkurven aus mehreren Motorzyklen mit regulärer Verbrennung. Am Ende der Kompression (0°KW) wird ein Druck von circa 40 bar erreicht.

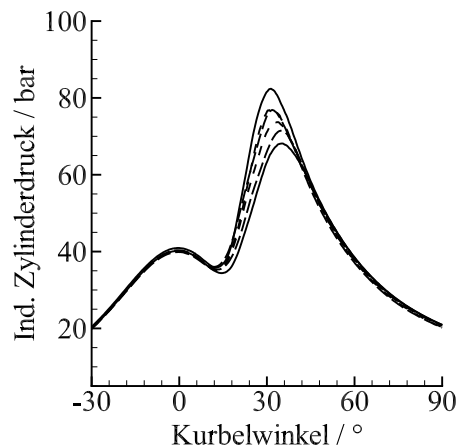


Abbildung 4.5: Indizierte Druckkurven mehrerer Zyklen mit regulärer Verbrennung.

Die in der CFD-Simulation vorhergesagte Verteilung der Temperatur und der Gemischzustände 10°KW vor dem OT ist in Abbildung 4.6 in Form diskreter Zustände dargestellt. Jeder Temperatur ist eine bestimmte Luftzahl zugeordnet. Die Verknüpfung der beiden Größen entsteht zum einen durch die Verdunstungswärme des direkt in den Brennraum eingespritzten Kraftstoffs und zum anderen durch die sich aus den lokalen Anteilen von Kraftstoff und Luft ergebende Wärmekapazität [135]. Dementsprechend sind kraftstoffärmere Regionen im Vergleich zu Regionen mit Kraftstoffüberschuss durch höhere Temperaturen gekennzeichnet [74]. Die Temperaturunterschiede werden zusätzlich aufgrund der lokalen Schwankungen der Wärmekapazität während der Kompression verstärkt. Die turbulente Ladungsbewegung bewirkt eine ständige Vermischung von Volumenelementen unterschiedlicher Zusammensetzung und Temperatur und unterstützt die molekularen Transportprozesse beim Abbau dieser lokalen Unterschiede. Trotz der für den Vollastbetrieb erforderlichen frühen Einspritzung in den Saughub und der damit verbundenen Dauer des Gemischbildungsprozesses liegt kurz vor dem Erreichen des oberen Totpunkts eine stark inhomogene Kraftstoffverteilung vor.

Die unvollständige Gemischbildung bewirkt in der CFD-Simulation eine Temperaturschichtung mit Extremwerten von ungefähr $T_{min} = 550\text{ K}$ und $T_{max} = 900\text{ K}$ und den zugehörigen Luftzahlen zwischen $\lambda_{min} = 0.3$ und $\lambda_{max} = 4.0$. Die überwiegende Mehrheit der beobachteten Zustände weist Temperaturen unterhalb von 800 K auf. Örtlich können vereinzelt deutlich höhere Temperaturen auftreten, jedoch ist die Häufigkeit und damit die Auftrittswahrscheinlichkeit dieser Extremzustände sehr gering. Außerdem stammen diese Werte aus Zellen, die lediglich im unmittelbaren Randbereich des Netzes an der Zündkerze und an den Auslassventilen vorzufinden sind. Aus diesen Gründen werden diese Zustände in der Simulation nicht als motorrelevante Bedingungen in Betracht gezogen.

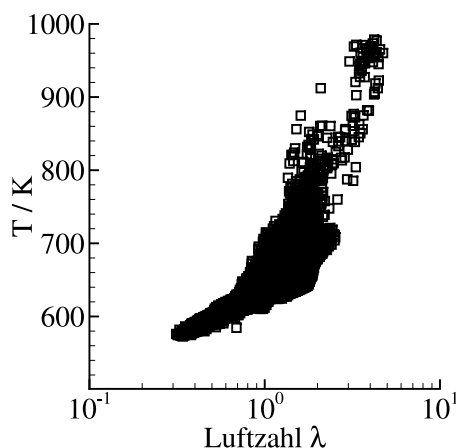


Abbildung 4.6: Mittels CFD-Simulation ermittelte Gemischzustände und die zugehörigen Temperaturen 10°KW vor dem OT [41].

Eine verbesserte Darstellung der Randbedingungen im Brennraum erlaubt die Berücksichtigung der zeitlichen Entwicklung der thermodynamischen Größen Temperatur, Druck und Dichte. Die Auswirkung der Kolbenbewegung auf den thermodynamischen Zustand im Brennraum wird in der Simulation mithilfe einer Volumenkurve, die aus der Hubfunktion und den geometrischen Daten des betrachteten Motors bestimmt wird, modelliert [153]. Die Volumenkurve beschreibt den Verlauf des Zylindervolumens in Abhängigkeit des Kurbelwinkels. In Tabelle 4.2 sind die wesentlichen geometrischen Daten des Versuchsmotors aufgelistet.

Verdichtung	10.5:1
Hubvolumen (pro Zylinder) / m ³	$4.96 \cdot 10^{-4}$
Bohrung / m	$8.25 \cdot 10^{-2}$
Hub / m	$9.29 \cdot 10^{-2}$
Pleuellänge / m	$1.45 \cdot 10^{-1}$

Tabelle 4.2: Geometrische Daten des Versuchsmotors.

Die Simulation der instationären Bedingungen im Zylinder erfordert erneut die Festlegung geeigneter Anfangsbedingungen. Der Druck im Zylinder beträgt zu Beginn der Verdichtung laut der gemessenen Druckkurve ungefähr 2 bar. Aufgrund der Einspritzung in den Saughub und den verschiedenen Temperaturen der Brennraumwände muss bereits zu diesem Zeitpunkt von einer inhomogenen Temperaturverteilung ausgegangen werden. Die berechnete Temperaturverteilung ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Die Spreizung der Gemischzustände ist noch stärker ausgeprägt als im OT, da die Gemischbildung erst begonnen hat. Zu diesem Zeitpunkt liegt ein großer Anteil des eingespritzten Kraftstoffs noch in Form flüssiger Tropfen vor. Eine Angabe der Luftzahlen ist somit schwierig.

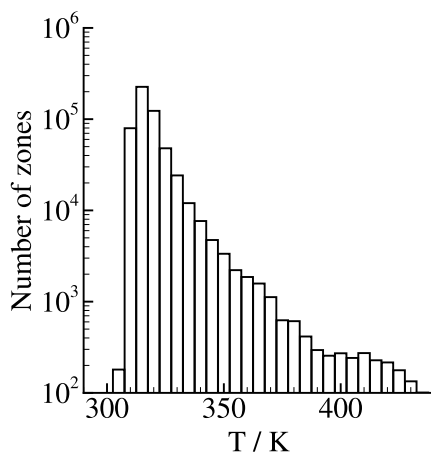


Abbildung 4.7: Mittels CFD-Simulation bestimmte Temperaturverteilung zu einem Kurbelwinkel von 20°KW nach dem unteren Totpunkt (UT).

Numerische Studien zur Untersuchung von Selbstzündprozessen unter motorrelevanten Bedingungen werden mit den beschriebenen Anfangs- beziehungsweise Randbedingungen durchgeführt. Die instationären thermodynamischen Bedingungen können sowohl im nulldimensionalen als auch im eindimensionalen Modell berücksichtigt werden. Tabelle 4.3 enthält eine Übersicht der grundlegenden Bedingungen, mit denen die Ergebnisse, die in Kapitel 5 vorgestellt werden, erhalten wurden.

	Konstante Bedingungen	Instationäre Bedingungen
Luftzahl λ	0.3 - 5.0	0.3 - 5.0
$T_{Gas,0} / \text{K}$	600.0 - 900.0	300.0 - 500.0
p_0 / bar	40.0	2.0

Tabelle 4.3: Übersicht der motorrelevanten Anfangsbedingungen für die numerische Simulation.

Kapitel 5

Potentielle Ursachen der Vorentflammung - Plausibilitätsanalyse

In Kapitel 2.3 wurde bereits diskutiert, dass die Vorentflammung durch eine frühzeitige Selbstzündung des Kraftstoff-Luft-Gemisches hervorgerufen wird. Im folgenden Kapitel sollen nun die einzelnen Mechanismen, die eine Selbstzündung in einem Kraftstoff-Luft-Gemisch auslösen können, systematisch identifiziert und ihr Potential, eine vorzeitige Zündung unter motorrelevanten Bedingungen einzuleiten, untersucht werden. Hierzu wird die in Kapitel 4.1 vorgestellte Strategie angewendet. Zur Beurteilung der einzelnen Ursachen werden sowohl Ergebnisse aus der numerischen Simulation als auch experimentelle Befunde herangezogen. Die numerische Simulation liefert die erforderlichen Randbedingungen, unter denen die betrachtete Ursache eine Selbstzündung bewirken kann. Der Vergleich mit den Bedingungen, die im Versuchsmotor vorherrschen, ermöglicht eine Abschätzung, inwiefern der betreffenden Auslösemechanismus seine Wirkung im Brennraum entfalten kann. Am Ende dieses Kapitels wird eine strukturierte und ausführliche Übersicht der möglichen Auslöser der Vorentflammung vorgestellt. Zudem wird eine Bewertung der diskutierten Mechanismen hinsichtlich der Wahrscheinlichkeit, unter motorischen Bedingungen eine frühzeitige Zündung hervorrufen zu können, abgegeben.

Die systematische Identifizierung der verschiedenen Mechanismen der Selbstzündung erfordert zunächst eine Kategorisierung anhand der zugrunde liegenden physikalischen Bedingungen. Basierend auf der so erhaltenen Struktur können anschließend die unterschiedlichen Auslöser abgeleitet werden. Eine erste Unterteilung erfolgt in Selbstzündungen, die sich unter räumlich homogenen Bedingungen ereignen und in solche, denen nicht-homogene Zustände zugrunde liegen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die im Folgenden untersuchten Ursachen in einer grafischen Darstellung festgehalten. Auf diese Weise ergibt sich eine Art Baumstruktur, die am Ende sämtliche diskutierten Auslösemechanismen der Vorentflammung beinhaltet. Abbildung 5.1 soll den Anfang des sogenannten Ursachenbaums darstellen.

Zuerst werden Selbstzündvorgänge betrachtet, die unter homogenen Bedingungen im Brennraum ablaufen können. Das folgende Kapitel soll Aufschlüsse darüber liefern, welche Ursachen sich

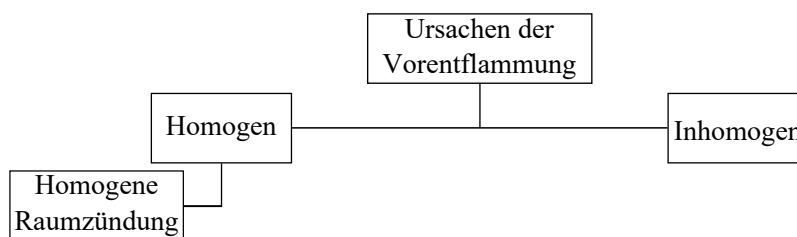


Abbildung 5.1: Ursachenbaum: Grundlegende Unterscheidung der physikalischen Bedingungen unter denen eine Selbstzündung auftreten kann.

unter diesen Bedingungen ergeben und ob diese unter motorischen Bedingungen die Einleitung einer frühzeitigen Zündung bewirken können.

5.1 Selbstzündung unter räumlich homogenen Bedingungen

Eine mögliche Ursache für eine vorzeitige Entflammung des Kraftstoff/Luft-Gemischs stellt die Selbstzündung unter räumlich homogenen Bedingungen dar [188, 194]. Sie wird homogene Selbstzündung oder auch homogene Raumzündung genannt. Zunächst muss der Begriff der „homogenen Selbstzündung“ erläutert werden. Im Allgemeinen werden Zustände, die durch das Fehlen von räumlichen Gradienten der physikalischen Größen charakterisiert sind, als homogen bezeichnet. Im Falle homogener Bedingungen sind sämtliche Größen, wie z. B. die Temperatur, die Zusammensetzung etc., im betrachteten Volumen als konstant anzunehmen.

Dieser Zustand stellt natürlich einen theoretischen Grenzfall dar. In der Realität kann ein derartiger Gemischzustand im Brennraum eines Motors allenfalls nur näherungsweise erreicht werden, wie z. B. in Motoren im HCCI-Betrieb oder auch in Gasmotoren. Insbesondere die Verteilung der Temperatur wird aufgrund der Kühlung der Zylinderwände und aufgrund von Bauteilen mit erhöhter Temperatur, wie z. B. der Zündkerze oder der Auslassventile, immer einen gewissen Grad an Inhomogenität aufweisen. Ebenso wird die Vermischung des Kraftstoffs mit der Luft, insbesondere in Motoren mit Direkteinspritzung, nie vollständig abgeschlossen sein, bevor die Zündung eintritt. In Kapitel 4.2.3 wurde darauf hingewiesen, dass die Gemischbildung im betrachteten Aggregat trotz niedriger Drehzahlen und der frühen Einspritzzeitpunkte nur unvollständig abläuft. Die hier diskutierte Kategorie „homogene Selbstzündung“ umfasst daher auch Mischungszustände, die durch geringe Gradienten gekennzeichnet sind und lokal Gemischvolumina aufweisen, die als homogen angenommen werden können.

Unter solchen Bedingungen entzündet sich das Gemisch im Allgemeinen an mehreren Stellen im Brennraum gleichzeitig. Dies hat einen sehr raschen Umsatz der gesamten Zylinderfüllung zur Folge und führt zu einer extrem schnellen Wärmefreisetzung, die einen sehr hohen Druckgradienten bewirkt. Im Gegensatz zur deflagrativen Verbrennung bildet sich während einer homogenen Selbstzündung keine reguläre Flammenfront aus. Die extrem steilen Druckanstiege, die durch eine Vorentflammung hervorgerufen werden (siehe Kapitel 2.3), legen die Vermutung nahe, dass

diesen irregulären Verbrennungsvorgängen ähnliche Bedingungen zugrunde liegen.

Ausgehend von der Annahme, dass lokal homogene Gemischvolumina im Brennraum auftreten, können Selbstzündungen mithilfe des in Kapitel 4.2.1 vorgestellten nulldimensionalen Modells simuliert werden. Die Berücksichtigung der transienten Bedingungen, die sich aufgrund der Kolbenbewegung während der Verdichtung im Brennraum ergeben, erfolgt nach dem in Kapitel 4.2.3 beschriebenen Ansatz. Die in der Simulation betrachteten Gemischvolumina werden als adiabat angenommen. Eine Übersicht der berücksichtigten Anfangsbedingungen sowie die Zusammensetzung des TRF ROZ95 Ersatzkraftstoffs, die gemäß Pera et al. [132] festgelegt wurde, sind in der Tabelle 5.1 zusammengestellt.

Simulationsbedingungen		Kraftstoffzusammensetzung	
Drehzahl / min^{-1}	1750	iso-C ₈ H ₁₈	0.428
Kraftstoffqualität	ROZ 95	n-C ₇ H ₁₆	0.137
Globale Luftzahl λ	1.0	C ₆ H ₅ CH ₃	0.435
Anfangsdruck p_0 / bar	2.00		
Anfangstemperatur T_0 / K	375 - 525		

Tabelle 5.1: In der Simulation berücksichtigte Anfangsbedingungen (links) und die Zusammensetzung des TRF ROZ95 Ersatzkraftstoffs in Molenbrüchen (rechts).

Exemplarische Druckverläufe, die mithilfe der Simulation für unterschiedliche Anfangstemperaturen im UT bestimmt wurden, sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Die erwarteten steilen Druckanstiege sind deutlich ausgeprägt. Zudem zeigen einige der dargestellten Druckverläufe und die entsprechenden Temperaturverläufe eine Zweistufenzündung, die am zweistufigen Druck- beziehungsweise Temperaturanstieg erkennbar ist. Diese Beobachtung ist typisch für die Selbstzündung in Kraftstoff/Luft-Gemischen, deren thermodynamischer Zustand nahe der dritten Zündgrenze liegt. Die Hintergründe zur Mehrstufenzündung wurden bereits in Kapitel 3 besprochen. Die Kurven, die für eine Anfangstemperatur von 500 K in der Simulation ermittelt wurden, weisen hingegen keine Hinweise für eine Zweistufenzündung auf. Die unter diesen Bedingungen gegen Ende der Kompression erreichten Temperaturen liegen oberhalb von 900 K. In diesem Temperaturbereich unterscheiden sich die maßgeblichen Reaktionen, die zur Selbstzündung führen, deutlich von jenen, die bei niedrigen Temperaturen das Zündverhalten bestimmen. Das chemische Gleichgewicht 3.7, das durch die exotherme Bildung des Alkyl-Peroxids für den Zweistufencharakter der Selbstzündung verantwortlich ist, wird durch die Reaktion zur Bildung von Wasserstoffperoxid 3.4 abgelöst. Die Selbstzündung erfolgt schlagartig mit beginnendem Zerfall des Wasserstoffperoxids.

Die Ergebnisse der Simulation ermöglichen eine Abschätzung der Brennraumtemperaturen, die als Voraussetzung für eine lokale „homogene“ Selbstzündung unter stöchiometrischen Bedingungen anzusehen sind. Eine Selbstzündung vor dem Erreichen des oberen Totpunktes wird in der

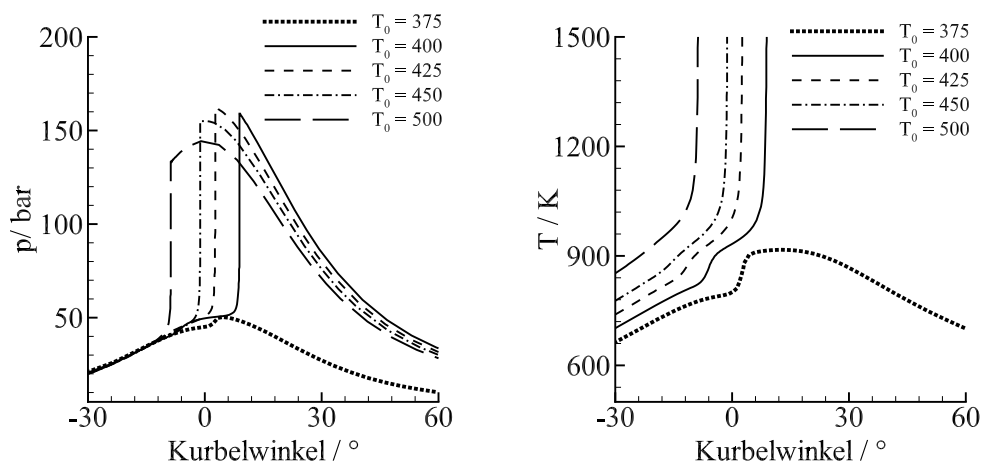


Abbildung 5.2: Simulierte Motorzyklen mit homogener Selbstzündung in einem stöchiometrischen Kraftstoff/Luft-Gemisch mit ROZ 95 für unterschiedliche Anfangstemperaturen am unteren Totpunkt. Links: Druckverläufe. Rechts: Temperaturverläufe.

Simulation erst für Anfangstemperaturen oberhalb von 425 K beobachtet. Für Anfangstemperaturen unterhalb von 375 K tritt keine Selbstzündung in der Simulation auf.

5.2 Einfluss von Inhomogenitäten in der reinen Gasphase auf die Selbstzündung

Nachdem die homogene Selbstzündung als potentielle Ursache für eine vorzeitige Entflammung des Kraftstoff/Luft-Gemisches untersucht wurde, widmet sich das folgende Kapitel jenen Ursachen, die sich aufgrund von nicht-homogenen Zuständen im Brennraum ergeben. Eine Unterscheidung erfolgt hier in Mechanismen, die ausschließlich in der Gasphase ablaufen und in solche, die eine Beteiligung von Stoffen in anderen Aggregatzuständen, fest oder flüssig, voraussetzen.

Zunächst sollen nur die möglichen Auslöser einer Selbstzündung in Betracht gezogen werden, die in der reinen Gasphase wirken können. Diese können wiederum nach den physikalischen Größen gegliedert werden, deren räumlich inhomogene Verteilung als potentielle Ursache für eine vorzeitige Zündung angesehen werden kann. Im vorigen Kapitel wurde bereits auf Ergebnisse der CFD-Simulation der Gemischbildung hingewiesen, die eine stark nicht-homogene Temperaturverteilung sowie lokal sehr unterschiedliche Luftzahlen ergeben haben. Da die Temperatur und die Gemischqualität einen maßgeblichen Einfluss auf die Zündeigenschaften eines Kraftstoff/Luft-Gemisches ausüben, werden die inhomogenen Prozesse in Selbstzündungen unterteilt, die entweder durch lokale Temperaturunterschiede oder aber durch Fluktuationen in der Gemischqualität ausgelöst werden können.

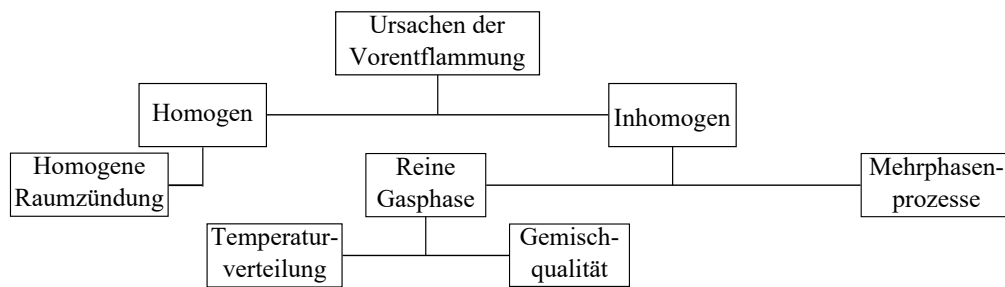


Abbildung 5.3: Grundlegende Unterscheidung der physikalischen Bedingungen unter denen eine Selbstzündung auftreten kann.

5.2.1 Selbstzündung aufgrund nicht-homogener Temperaturfelder

Zuerst sollen die Mechanismen betrachtet werden, die auf räumliche Temperaturunterschiede im Brennraum zurückzuführen sind. Inhomogene Temperaturverteilungen können, wie in Kapitel 3.2.1 bereits diskutiert wurde, auf unterschiedliche Art und Weise im Brennraum entstehen. Die Wirkung von Temperaturfluktuation auf die Neigung eines Kraftstoff/Luft-Gemisches zur Selbstzündung soll in den nachfolgenden Kapiteln untersucht werden.

5.2.1.1 Lokale Temperaturspitzen, „Hot Spots“

Die Bildung von Temperaturgradienten im Brennraum kann auf verschiedene Effekte, die bereits in Kapitel 3.2.1 diskutiert wurden, zurückgeführt werden. Aufgrund des starken Einflusses der Temperatur auf die chemische Kinetik der Selbstzündung besteht die Möglichkeit, dass lokale Selbstzündungen in Bereichen mit erhöhten Temperaturen auftreten. Anhand des in Kapitel 4.2.1.2 vorgestellten eindimensionalen Verbrennungsmodells soll nun abgeschätzt werden, unter welchen Bedingungen sich eine Selbstzündung in einem Kraftstoff-Luft-Gemisch, ausgehend von Temperaturfluktuationen kurz vor dem Ende der Kompression, erreichen kann.

Die Tabelle 5.2 beinhaltet eine Übersicht der in der Simulation berücksichtigten Anfangs- beziehungsweise Randbedingungen.

Kraftstoff ROZ	95
Konstanter Druck / bar	40
Globale Luftzahl λ	0.3 - 1.5
Anfangsspitzentemperatur $T_{max,0}$ / K	900 - 1000
Anfangsumgebungstemperatur $T_{min,0}$ / K	650 - 750
Anfangsradius Inhomogenität $r_{HS,0}$ / mm	0.05 - 5.00

Tabelle 5.2: In der Simulation berücksichtigte Anfangs- und Randbedingungen.

In der Simulation wird ein Gemisch aus iso-Oktan und n-Heptan mit einer Oktanzahl (ROZ) von 95 als Ersatzkraftstoff eingesetzt. Die Zündverzugszeiten des Gemischs werden in Abhän-

gigkeit der Spitztemperatur T_{max} , der Temperatur im umgebenden Gas T_{min} , des Radius der Temperaturfluktuation r_{HS} sowie der Luftzahl λ bestimmt. Die anfängliche räumliche Temperaturverteilung wird gemäß des in Kapitel 4.2.1.2 beschriebenen Ansatzes dargestellt. Die Temperaturinhomogenitäten, die gegen Ende der Kompression in einem Brennraum auftreten, sind das Ergebnis aus dem Zusammenspiel einer Vielzahl von physikalischen Prozessen. Das angewendete Modell kann jedoch eine ganzheitliche Darstellung sämtlicher Vorgänge, die maßgeblich für die Ausprägung einer inhomogenen Temperaturverteilung innerhalb des Kompressionshubs sind, nicht auflösen. Dementsprechend kann der Einfluss der transienten thermodynamischen Bedingungen während der Verdichtung auf die lokalen Inhomogenitäten nicht dargestellt werden. Die Rechnungen werden daher unter der Annahme eines konstanten Drucks von $p = 40$ bar durchgeführt werden, da dieser Wert dem erwarteten Kompressionsenddruck näherungsweise entspricht. Die Ergebnisse der Simulationen zur Bestimmung des Einflusses der Amplitude und des Radius der Temperaturverteilung sind in Abbildung 5.4 dargestellt.

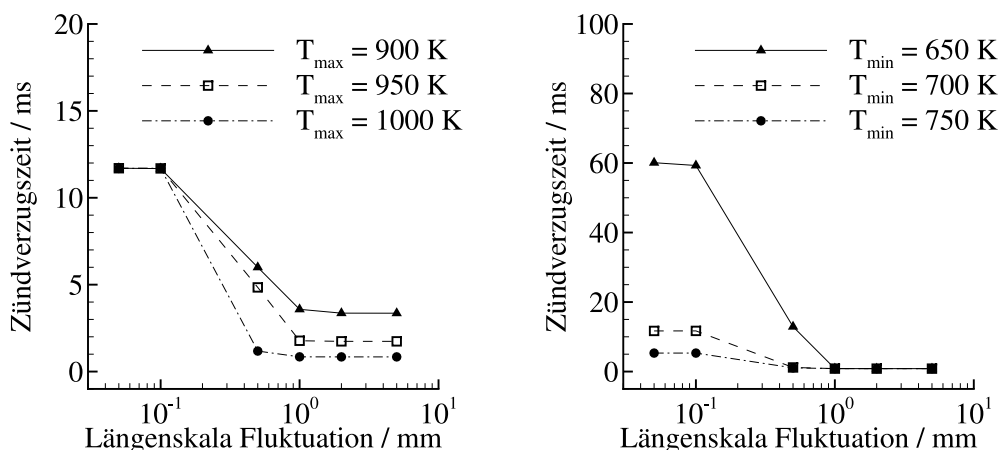


Abbildung 5.4: Zündverzugszeiten von „Hot Spots“ mit unterschiedlichen Radien und Temperaturamplituden ($T_{max} - T_{min}$). Links: Variation der Spitztemperatur bei konstanter Umgebungstemperatur $T_{min,0} = 700$ K. Rechts: Variation der Umgebungstemperatur bei konstanter Spitztemperatur $T_{max,0} = 1000$ K.

Die linke Grafik der Abbildung 5.4 zeigt die berechneten Zündverzugszeiten für die Variation der Temperatur $T_{max,0}$ im „Hot Spot“ bei einer Temperatur im umgebenden Gas von $T_{min,0} = 700$ K. Der Verlauf der Zündverzugszeiten offenbart drei unterschiedliche Regime. Die Zündverzugszeiten von sehr kleinen „Hot Spots“, deren Durchmesser unterhalb von 0.1 mm liegt, sind nahezu unabhängig von deren Größe. Diese kleinen Inhomogenitäten werden aufgrund des sehr geringen Volumens schnell von den molekularen Transportprozessen dissipiert und können somit nur in sehr eingeschränktem Umfang Einfluss auf die lokalen Zündeigenschaften ausüben. Dieses Regime wird im Folgenden als „Dissipationsregime“ bezeichnet. Die Zündverzugszeiten entsprechen nahezu denen, die für ein homogenes Gemisch der Anfangstemperatur $T_0 = 700$ K erwartet werden.

Zur Verdeutlichung der Vorgänge während der Selbstzündung im Dissipationsregime kann die Abbildung 5.5 herangezogen werden. Die linke Grafik zeigt die Selbstzündung in einem „Hot Spot“ mit einer Spitzentemperatur von $T_{max,0} = 900\text{K}$ und der Umgebungstemperatur $T_{min,0} = 700\text{K}$. Die rechte Grafik zeigt die Selbstzündung in einem „Hot Spot“ mit einer Spitzentemperatur von $T_{max,0} = 1000\text{K}$ und der gleichen Umgebungstemperatur. Die räumliche Ausdehnung der Temperaturinhomogenität beträgt in beiden Fällen $r_{HS,0} = 0.05\text{mm}$. In beiden Grafiken sind die Temperaturprofile zu verschiedenen Zeitschritten dargestellt. Das Anfangstemperaturprofil (dunkelblaues Profil) wird innerhalb kürzester Zeit durch die Wärmeleitung abgebaut. Nach einer gewissen Zeit beginnt die Selbstzündung unter nahezu homogenen Bedingungen, die durch die gleichmäßige Temperaturverteilung gekennzeichnet sind. Erst im weiteren Verlauf der Selbstzündung bildet sich erneut ein ungleichförmiges Temperaturprofil aus, dessen lokales Maximum nicht an dem Ort der maximalen Anfangstemperatur zu finden ist, sondern etwas entfernt im umgebenden Gemisch auftritt. Diese Beobachtung kann mithilfe der molekularen Transportprozesse erklärt werden.

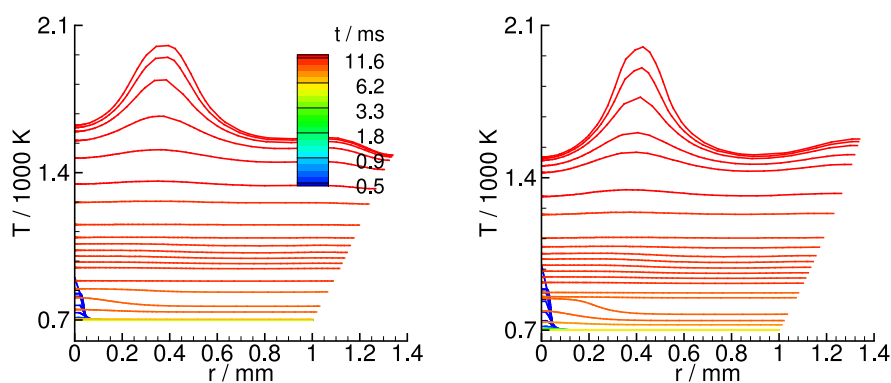


Abbildung 5.5: Transiente Entwicklung der räumlichen Temperaturverteilung im Dissipationsregime für zwei verschiedene „Hot Spot“-Temperaturen, eine Umgebungstemperatur von $T_{min,0} = 700\text{K}$ und eine Größe der Inhomogenität von $r_{HS} = 0.05\text{mm}$. Links: $T_{max,0} = 900\text{K}$. Rechts: $T_{max,0} = 1000\text{K}$.

Zunächst finden in dem „Hot Spot“ chemische Reaktionen statt, die zur Bildung von Radikalen und Intermediaten aus dem Kraftstoff führen. Aufgrund der Wärmeleitung nimmt die Temperatur jedoch schnell ab und diese Reaktionen kommen zum Erliegen, so dass die Selbstzündung im „Hot Spot“ unterbrochen wird. Der entstandene lokale Überschuss an Zwischenspezies wird anschließend durch Diffusion aus dem „Hot Spot“ in das umgebende Gemisch transportiert und teilweise, insbesondere die Radikale, durch Reaktionen wieder abgebaut. Im Gegenzug werden Kraftstoffkomponenten aus dem umliegenden Gemisch in den Bereich des „Hot Spots“ transportiert, da dort ein Teil des Kraftstoffs bereits zerfallen ist. Der molekulare Transport ist jedoch nicht in der Lage, die auf diese Weise entstandene Gemischschichtung vollständig bis zur Selbstzündung abzubauen. Das Gemisch im Bereich des „Hot Spots“ weist eine geringere Reaktivität im Vergleich zum umgebenden Gemisch auf, da der Kraftstoff bereits teilweise umgesetzt wurde und

die zuvor entstandenen aktivierten Spezies durch chemische und physikalische Prozesse in dem Bereich teilweise wieder abgebaut wurden. Das Gemisch fernab von der Temperaturinhomogenität und somit auch die dort ablaufenden Selbstzündprozesse bleiben zunächst unberührt von den Mischungsprozessen. In der Simulation wird eine Beschleunigung der Selbstzündung in der Mischungszone zwischen dem ursprünglichen „Hot spot“ und dem umgebenden Gemisch beobachtet. Diese ist auf die lokale Zusammensetzung zurückzuführen, insbesondere auf die vorhandenen Zwischenspezies, die nachweislich die Neigung zur Selbstzündung erhöhen können (siehe Kapitel 3.1). Außerdem deuten die Ergebnisse mit steigendem Temperaturunterschied auf eine Verlagerung der beschleunigten Zündung in Richtung des umgebenden Gemischs. Dies liefert weitere Hinweise darauf, dass die Diffusion einen bestimmenden Einfluss in diesem Regime ausübt. Ein erhöhter Temperaturunterschied bewirkt höhere Reaktionsraten und damit einhergehend deutlich höhere Anteile an Zwischenspezies in einem nahezu unveränderten Gemischvolumen. Der im Fall der höheren Temperaturdifferenz entstehende Stoffgradient ist deutlich ausgeprägter und hat höhere Diffusionsgeschwindigkeiten zur Folge. Die Temperatur und somit auch die Zeitskalen der chemischen Kinetik, die nach dem Abbau der Inhomogenität vorliegen, unterscheiden sich in den betrachteten Fällen nur unwesentlich. Dementsprechend entsteht eine breitere Mischungszone und der Ort der beschleunigten Zündung verschiebt sich in das umgebende Gemisch hinein. Temperaturfluktuationen, deren anfängliche Größe oberhalb von 1.0 mm liegt, weisen ebenfalls eine fast vollständige Invarianz der Zündverzugszeit bezüglich des Durchmessers auf. Im Gegensatz zu den Beobachtungen für sehr kleine Fluktuationen sind die dissipativen Prozesse nicht in der Lage, die Inhomogenität abzubauen, bevor eine Zündung im „Hot Spot“ eingeleitet wird. In diesem Längenskalenbereich erfolgt eine nahezu vollständige Entkopplung der Selbstzündung von den dissipativen Prozessen. Die berechneten Zündverzugszeiten stimmen in diesem Fall mit denen eines homogenen Gemischs der jeweiligen Temperatur T_{max} überein. Dieses Regime wird im Folgenden „entkoppeltes Regime“ genannt. Eine detaillierte Darstellung exemplarischer Simulationsergebnisse aus dem entkoppelten Regime ist in der Abbildung 5.6 gegeben.

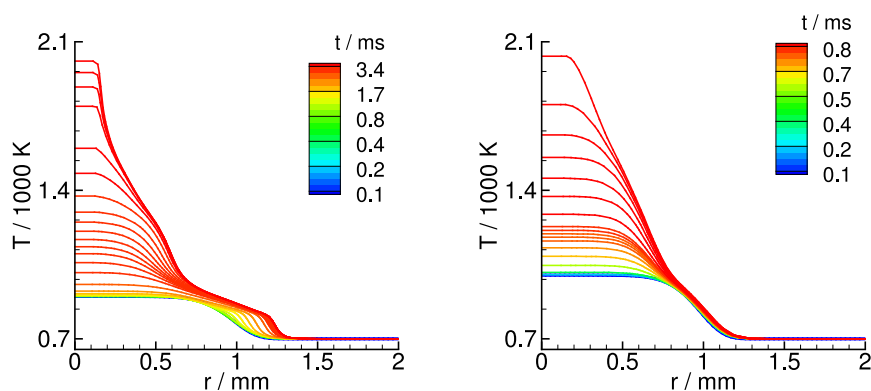


Abbildung 5.6: Transiente Entwicklung der räumlichen Temperaturverteilung im entkoppelten Regime für zwei verschiedene „Hot Spot“-Temperaturen, eine Umgebungstemperatur von $T_{min,0} = 700$ K und eine Größe der Inhomogenität von $r_{HS} = 1$ mm. Links: $T_{max,0} = 900$ K. Rechts: $T_{max,0} = 1000$ K.

In beiden dargestellten Fällen findet keine Abnahme der Spitzentemperatur im „Hot Spot“ vor dem Beginn der Selbstzündung statt. Aufgrund des großen Durchmessers der betrachteten Inhomogenitäten ist die Wärmeleitung nicht in der Lage, die überschüssige Energie innerhalb der für die Selbstzündung benötigten Zeitspanne zu dissipieren. Dementsprechend bleiben die thermodynamischen Randbedingungen im Zentrum der Inhomogenität konstant. Die Ergebnisse der Simulation der Selbstzündung für die Temperatur $T_{max,0} = 900$ K zeigen zusätzlich die Ausbreitung einer kalten Flamme. Die kalte Flamme ist durch das Wandern des anfänglichen Temperaturgradienten in Richtung des umgebenden Gemischs erkennbar.

Im Bereich der mittleren Längenskalen zwischen 0.1 mm und 1.0 mm wird hingegen eine ausgeprägte Abhängigkeit der Zündverzugszeit von der Größe der Inhomogenität beobachtet. Die Wärmeleitung führt zu einer Abnahme der Temperatur T_{max} in der Inhomogenität, ohne aber diese vollständig vor dem Eintreten der lokalen Zündung abbauen zu können. In diesem Längenskalenbereich wird eine Kopplung der chemischen und der physikalischen Prozesse beobachtet. Die ermittelten Zündverzugszeiten liegen zwischen jenen, die in den beiden anderen diskutierten Fällen beobachtet wurden. Dieses Regime wird fortwährend als „gekoppeltes Regime“ bezeichnet. Eine detaillierte Darstellung exemplarischer Simulationsergebnisse aus dem gekoppelten Regime ist in der Abbildung 5.7 gegeben.

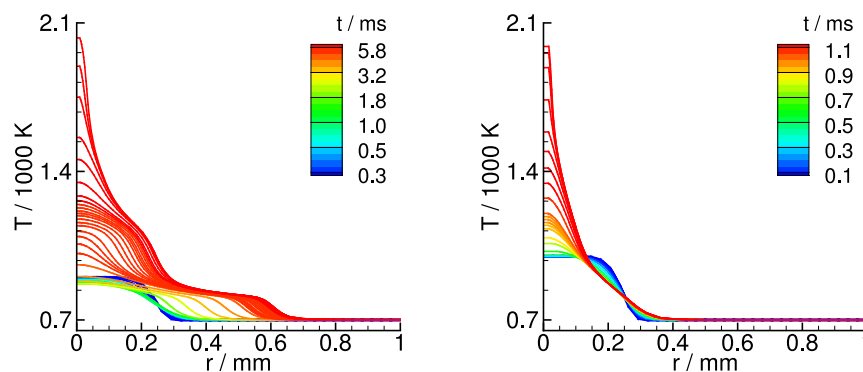


Abbildung 5.7: Transiente Entwicklung der räumlichen Temperaturverteilung im gekoppelten Regime für zwei verschiedene „Hot Spot“-Temperaturen, eine Umgebungstemperatur von $T_{min,0} = 700$ K und eine Größe der Inhomogenität von $r_{HS} = 1$ mm. Links: $T_{max,0} = 900$ K. Rechts: $T_{max,0} = 1000$ K.

Die Simulationsergebnisse der Selbstzündung für die Temperatur $T_{max,0} = 900$ K zeigen, ähnlich wie im entkoppelten Regime, das Auftreten einer kalten Flamme. Außerdem ist ein Rückgang der Temperatur im Zentrum der Temperaturinhomogenität und ein Abflachen des Temperaturgradienten zwischen „Hot Spot“ und umgebenden Gemisch vor der Selbstzündung zu erkennen. Diese Veränderungen in der Temperaturverteilung sind auf die Wärmeleitung zurückzuführen. Verglichen mit Temperaturinhomogenitäten größerer räumlicher Ausdehnung und gleicher Spitzentemperatur wird in der Simulation eine Verzögerung der Selbstzündung beobachtet. Die Ergebnisse der Simulationen für eine „Hot Spot“-Temperatur von $T_{max,0} = 1000$ K weisen ebenfalls

Veränderungen der anfänglichen Temperaturverteilung vor der Selbstzündung auf, die auf die dissipativen Prozesse zurückzuführen sind. Die Wirkung der Wärmeleitung ist allerdings geringer ausgeprägt, als im Fall der niedrigeren Temperatur beobachtet wurde. Die Abflachung des Gradienten ist zwar deutlich erkennbar, die Temperatur im Zentrum der Inhomogenität nimmt jedoch nur unwesentlich ab. Dieses Verhalten ist auf die Beschleunigung des Selbstzündprozesses, die sich durch Temperatursteigerung von $T_{max,0} = 900\text{ K}$ auf $T_{max,0} = 1000\text{ K}$ ergibt und der damit einhergehenden reduzierten Wirkdauer der molekularen Transportprozesse zurückzuführen. Dennoch findet eine Verzögerung der Selbstzündung, verglichen mit der Simulation für größere „Hot Spots“, statt. Diese ist auf das stark verringerte Reaktionsvolumen zurückzuführen. Während im Fall der großen Inhomogenitäten die Wärmeverluste nur im Randbereich einen Einfluss haben und die Zustände im Zentrum kaum beeinflussen, breiten sich die Störungen durch die Wärmeleitung im Fall von sehr kleinen Inhomogenitäten schnell bis ins Zentrum aus.

Die berechneten Zündverzugszeiten für eine Variation der Temperatur im umgebenden Gemisch T_{min} bei konstanter Temperatur $T_{max} = 1000\text{ K}$ sind in der rechten Grafik der Abbildung 5.4 dargestellt. Die Ergebnisse dieser Variation offenbaren ebenfalls drei unterschiedliche Bereiche in den Verläufen der Zündverzugszeiten. Diese sind auf die gleichen Vorgänge, die bereits in den vorigen Absätzen diskutiert wurden, zurückzuführen.

Der Einfluss der Luftzahl λ auf die Zündverzugszeit bei gegebener inhomogener Temperaturverteilung ist in 5.8 dargestellt. Die Simulationen wurden für eine Temperatur $T_{max} = 900\text{ K}$ im „Hot Spot“ und einer Temperatur $T_{min} = 700\text{ K}$ im umgebenden Gas sowie einem konstanten Druck von 40 bar durchgeführt. Als Durchmesser der Fluktuationen wurde der Wert 1.0 mm gewählt, da der Schwerpunkt der Untersuchungen auf der Selbstzündung in „Hot Spots“ liegt.

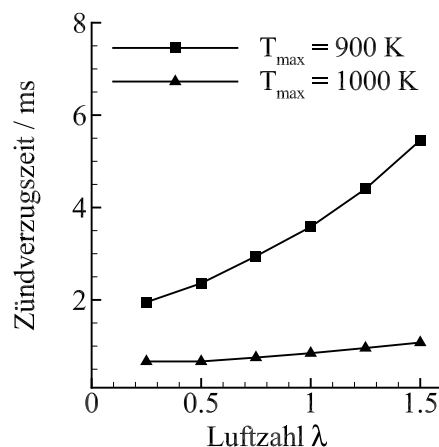


Abbildung 5.8: Abhängigkeit der Zündverzugszeit von der Luftzahl.

Die Ergebnisse der Simulation mit einer Spitzentemperatur von $T_{max} = 900\text{ K}$ zeigen eine erhebliche Beschleunigung der Selbstzündung mit steigendem Kraftstoffanteil im Gemisch. Dieser Effekt ist jedoch deutlich geringer ausgeprägt für Inhomogenitäten, die höhere Spitzentemperaturen aufweisen, wie die Rechnungen mit $T_{max} = 1000\text{ K}$ ergeben haben.

Die Simulationen verdeutlichen, dass die Wechselwirkungen beziehungsweise der Wettbewerb zwischen den molekularen Transportprozessen und der chemischen Kinetik die Selbstzündung in „Hot Spots“ maßgeblich bestimmen. Hohe Temperaturen wirken sich beschleunigend auf die chemische Kinetik der Selbstzündung aus und führen zu einer Verkürzung der Zeitspanne, die zum Abbau der Temperaturinhomogenität durch die Wärmeleitung zur Verfügung steht. Die Längenskalen der Temperaturinhomogenitäten haben ebenfalls einen bestimmenden Einfluss auf die Selbstzündung. Kleinere Temperaturfluktuationen werden teilweise oder sogar vollständig von der Wärmeleitung abgebaut, bevor die Selbstzündung stattfinden kann. Dieser Effekt ist umso ausgeprägter, je geringer die Amplitude der Temperaturinhomogenität ausfällt. Die für eine lokale Selbstzündung erforderliche Mindestgröße der Temperaturinhomogenität nimmt mit abnehmender Temperatur zu. Die Simulationsergebnisse belegen, dass die Zeitskalen der chemischen Kinetik oberhalb einer Größe von ca. 1 mm die Zeitskalen der molekularen Transportprozesse unterschreiten und die Selbstzündung immer vom „Hot Spot“ ausgeht.

5.2.1.2 Restgas - Thermischer Effekt

Im folgenden Abschnitt soll nun untersucht werden, inwiefern Abgas, das aufgrund eines unvollständigen Ladungswechsels im Zylinder verbleibt, eine vorzeitige Entflammung des Gemischs bewirken kann. Das vorliegende Kapitel beschränkt sich auf die Untersuchung des thermischen Einflusses des Restgases auf die Selbstzündung im Brennraum. Der Einfluss der Veränderung der Gemischzusammensetzung aufgrund des Restgasgehalts auf die Selbstzündung wird in Kapitel 5.2.2.2 isoliert betrachtet. Die Vorentflammung wird vorwiegend in hoch aufgeladenen Ottomotoren, die sich durch einen hohen Spülgrad auszeichnen [62], in der Vollast bei niedrigen Drehzahlen beobachtet. Die Zylinderladung in diesen Motoren weist in den Betriebspunkten, in denen die Vorentflammung auftritt, nur geringe Restgasanteile auf. Die Simulationen des Ladungswechsels des in Kapitel 4.2 beschriebenen Versuchsmotors haben zum Beispiel einen Restgasgehalts von $w_{RG} < 1\%$ unter diesen Betriebsbedingungen ergeben [42]. Trotz des geringen Restgasanteils kann eine potentielle Wirkung des Abgases auf die Zündeigenschaften des Gemischs im Zylinder nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Ausschlaggebend für die Wirksamkeit ist der Grad der Vermischung des zurückgehaltenen Abgases mit dem Kraftstoff/Luft-Gemisch [60]. Das Ergebnis des Mischungsvorgangs kann anhand von zwei theoretischen Extremfällen beschrieben werden: Entweder die turbulente Ladungsbewegung und die molekularen Transportprozesse sorgen für eine homogene Mischung, oder es findet überhaupt keine Durchmischung statt und das Restgas liegt in Form von lokalen Taschen vor.

Im Falle des ersten Szenarios ergibt sich nach abgeschlossener Vermischung im Vergleich zu einem Gemisch ohne Restgas eine höhere Gemischtemperatur im gesamten Brennraum. Das Ausmaß der Erhöhung wird maßgeblich von der zurückgehaltenen Menge an Abgas bestimmt. Die hieraus resultierenden erhöhten Temperaturen während der Verdichtung führen bis zu einem bestimmten Restgasanteil zu einer Verringerung der Zündverzugszeit des Gemischs, so dass gege-

benenfalls eine homogene Selbstzündung eintreten kann. Ab diesem Wert, werden die Zündverzugszeiten mit ansteigendem Restgasgehalt wieder länger bis schließlich keine Selbstzündung mehr auftritt. Im Gegensatz hierzu kommen im zweiten Szenario Volumenelemente aus reinem Abgas vor, die eine Aufheizung des umliegenden Gemischs bewirken. Diese lokalen Ansammlungen von Abgas stellen somit eine Form von „Hot Spots“ dar. Im motorischen Betrieb wird sich sehr wahrscheinlich ein Gemischzustand einstellen, der zwischen den zuvor diskutierten Extremfällen liegt.

Der Einfluss des zurückgehaltenen Abgases auf die Zündeigenschaften eines Kraftstoff/Luft-Gemischs wird mithilfe des in Kapitel 4.2 beschriebenen homogenen Reaktormodells untersucht. Die Simulationen werden unter Berücksichtigung eines detaillierten Reaktionsmechanismus von Westbrook et al. [38] für die Oxidation von iso-Oktan und n-Heptan durchgeführt. Motorrelevante Bedingungen werden nach dem in Kapitel 4.2.3 beschriebenen Ansatz in der Simulation dargestellt. Wärmeverluste durch Wandwärmeübergang werden in dieser Studie nicht berücksichtigt. Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, die für die Vorentflammung grundlegenden Prozesse zu verstehen und keinesfalls ein vollständiges Motormodell zu erstellen.

Die inhomogene räumliche Restgasverteilung im Brennraum wird mithilfe einer Diskretisierung des Brennraumvolumens in einzelne homogene Volumenelemente, die sich in ihren thermodynamischen Eigenschaften und Gemischzuständen unterscheiden, modelliert. Die unterschiedlichen Bedingungen in den einzelnen Volumenelementen ergeben sich durch die Vermischung des frischen Gemischs mit unterschiedlichen Restgasanteilen und zugehörigen Restgastemperaturen. Dieses Modell stellt eine starke Abstrahierung der Vorgänge im Brennraum dar, da in der Simulation ein fester Gemischzustand angenommen wird, der keinen weiteren Gemischbildungsprozessen unterliegt. Dieses Modell kann trotzdem für eine grundlegende Abschätzung der Auswirkung des Restgasanteils auf die Selbstzündung von Kraftstoff/Luft-Gemischen herangezogen werden. Zunächst wird mithilfe der Simulation die Neigung zur Selbstzündung in den einzelnen Teilvolumina bestimmt, indem eine Parameterstudie mit den in Tabelle 5.3 aufgelisteten Anfangsbedingungen durchgeführt wird. Die Zusammensetzung des zugemischten Restgases wird mithilfe der Simulation eines Motorzyklus ohne Restgasanteil und einer anschließenden Abkühlung der resultierenden Abgase auf die gewünschte Temperatur bestimmt. Das gekühlte Abgas wird anschließend adiabat mit dem Frischgemisch vermischt und der resultierende Zustand als Anfangsbedingungen in der Simulation gewählt. Die Abhängigkeit des Zündzeitpunkts vom Restgasanteil und der Restgastemperatur wird ausgehend von den gleichen Anfangsbedingungen für den Druck, die Temperatur und die Luftzahl im Frischgemisch ermittelt. Die Abbildung 5.9 zeigt die berechneten Zündwinkel, also die Zündzeitpunkte in Kurbelwinkel angegeben, für die verschiedenen Restgasanteile und -temperaturen. Das Verdichtungsende ist durch den Kurbelwinkel $\alpha = 0^\circ$ gekennzeichnet. Die Simulationen mit einer Restgastemperatur von $T_{RG} = 500\text{ K}$ ergaben keine Zündung vor Erreichen des Verdichtungsendes. Für eine Abgastemperatur von $T_{RG} = 750\text{ K}$ wird eine frühzeitige Zündung für Restgasanteile zwischen $w_{RG} \approx 45\%$ und $w_{RG} \approx 95\%$ beobachtet. Der Einfluss des Restgases wird von zwei konkurrierenden Effekten bestimmt. Zum einen tritt

Kraftstoff	2,2,4-Trimethylpentan
Luftzahl λ	1.0
Anfangsdruck p_0 / bar	2.25
Anfangstemperatur T_0 / K	300
Abgastemperaturen T_{RG} / K	500, 750, 875, 1000, 1250
Restgasanteil / %	0, ..., 100

Tabelle 5.3: In der Simulation berücksichtigte Anfangsbedingungen.

eine Verdünnung des Kraftstoff/Luft-Gemischs mit inertem Gas auf, die eher eine Verzögerung oder gar eine Verhinderung der Selbstzündung bedingt. Zum anderen wird das Kraftstoff/Luft-Gemisch durch die Mischung mit Abgas aufgeheizt, so dass das Temperaturniveau im Brennraum insgesamt ansteigt und eine vorzeitige Selbstzündung begünstigt wird. Zunächst überwiegt der beschleunigende Effekt. Die zunehmende Verdünnung des reaktiven Gemischs zeigt sich erst durch die Verlagerung der Zündzeitpunkte zu späteren Kurbelwinkeln für sehr hohe Restgasanteile. Je höher die Restgastemperatur, desto stärker ausgeprägt ist die beschleunigende Wirkung auf die Selbstzündung. Die Rechnungen mit sehr hohen Restgasanteilen $w_{RG} > 85\%$ zeigen zwar ein sehr frühes Einsetzen der Verbrennung, jedoch werden aufgrund der hohen Verdünnung des Gemischs nur geringe Temperaturanstiege beobachtet.

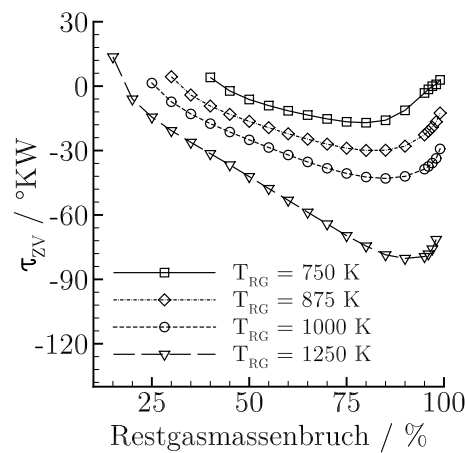


Abbildung 5.9: Berechnete Zündverzugszeiten für ein stöchiometrisches iso-Oktan/Luft-Gemisch während des Verdichtungshubs für einen Anfangsdruck von 2.25 bar, eine Anfangstemperatur von 300 K in Abhängigkeit des Restgasanteils und der zugehörigen Restgastemperatur.

Eine Selbstzündung vor Erreichen des Verdichtungsendes wird in der Simulation mit der höchsten Restgastemperatur für Restgasanteile von $w_{RG} > 15\%$ beziehungsweise für die geringste Abgastemperatur für Restgasanteile von $w_{RG} > 45\%$ beobachtet. Über den gesamten Brennraum gesehen werden jedoch mittlere Restgasgehalte von wenigen Massenprozent (für den betrachteten Betriebspunkt $w_{RG} < 1\%$) erwartet. Daher soll im Folgenden der Frage nachgegangen werden,

inwiefern Gemischzustände möglich sind, die trotz geringen globalen Mittelwerten lokal ausreichend hohe Restgasanteile aufweisen. Daher wird ein Modell benötigt, das eine inhomogene Verteilung des Restgasanteils für einen gegebenen Mittelwert und unterschiedlich ausgeprägte Mischungsvorgänge ermittelt.

Die sich aufgrund unvollständiger Vermischung des Abgases mit dem frischen Gemisch ergebenden Mischungszustände werden mithilfe einer Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (Probability Density Function, PDF) [139, 145], im Speziellen einer β -PDF, des Restgasanteils dargestellt. Die Restgasverteilung auf die einzelnen Teilvolumina wird mithilfe des Mittelwerts des Restgasanteils im gesamten Brennraum und der Varianz, die ein Maß für den Grad der Homogenität der Vermischung darstellt, bestimmt. Folgende Gleichungen wurden zur Berechnung der PDF angewendet:

$$f(w_{RG}, a, b) = \frac{\Gamma(a+b)}{\Gamma(a) \cdot \Gamma(b)} \cdot w_{RG}^{a-1} \cdot (1-w_{RG})^{b-1} \quad (5.1)$$

$$a = \frac{\overline{w_{RG}}^2 \cdot (1 - \overline{w_{RG}}) - \overline{w_{RG}} \cdot \sigma^2}{\sigma^2} \quad (5.2)$$

$$b = \frac{a}{\overline{w_{RG}}} - a \quad (5.3)$$

Die Symbole in den Gleichungen haben folgende Bedeutung: f ist die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion, w_{RG} der Restgasanteil in Massenprozent, a und b reelle positive Formfaktoren, Γ die eulersche Gammafunktion, $\overline{w_{RG}}$ der Mittelwert des Restgasanteils, σ^2 die Varianz des Restgasanteils. Die Abbildung 5.10 beinhaltet schematische Darstellungen der möglichen Gemischzustände, sowie der zugehörigen berechneten Verteilungen für einen Mittelwert des Restgasgehalts von $\overline{w_{RG}} = 1\%$. Die Wahl sehr kleiner Werte der Varianz des Restgasmassenbruchs ergibt nahezu homogene Zustände (linkes Bilderpaar), wogegen hohe Werte der Varianz Zustände ohne bzw. mit stark unvollkommener Vermischung beschreiben (rechtes Bilderpaar). Diese statistische Beschreibung der Mischung ermöglicht die Berechnung der Wahrscheinlichkeit des Vorhandenseins von verschiedenen Restgasanteilen in den Teilvolumina in Abhängigkeit des globalen Mittelwerts und der Güte des Gemischbildungsprozesses und stellt ebenso ein Maß für die Wahrscheinlichkeit des Auftretens einer Vorentflammung dar. Das Integral der Verteilung in einem bestimmten Intervall von Restgasanteilen ergibt die gesuchte Vorentflammungswahrscheinlichkeit. Das Integrationsintervall wird durch zwei charakteristische Restgasanteile festgelegt: Die untere Grenze ergibt sich durch den kleinsten Restgasanteil, der gerade noch eine Zündung vor Erreichen des Kompressionsendes bewirkt. Als obere Grenze wird der Restgasanteil herangezogen, der eine hinreichend hohe Wärmefreisetzung bei der Verbrennung zulässt, d. h. eine Mindesttemperaturerhöhung von $\Delta T = 300\text{K}$ bewirkt. Diese Definition der Integrationsgrenzen führt zum Beispiel für die Simulation mit Restgas der Temperatur $T_{RG} = 875\text{K}$ auf das Integrationsintervall $45\% < w_{RG} < 85\%$. Die Sensitivität der Vorentflammungswahrscheinlichkeit bezüglich der Integrationsgrenzen wird erst im Bereich sehr geringer bzw. sehr hoher Restgasanteile signifikant. Die Wahl der Integrationsgrenzen hat dementsprechend nur einen untergeordneten Einfluss auf

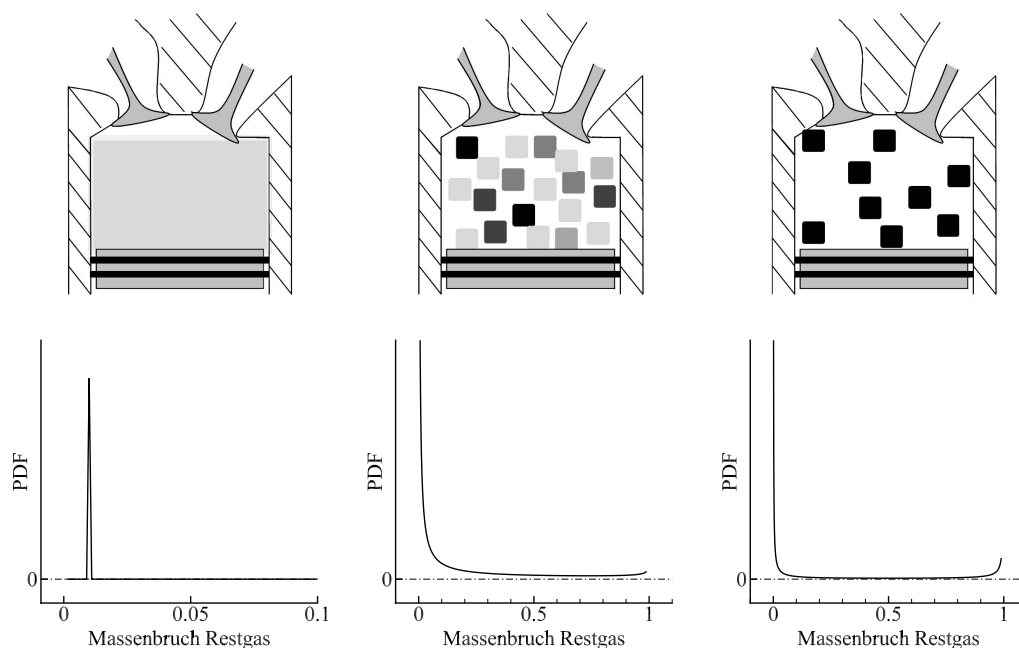


Abbildung 5.10: Mögliche Mischungszustände des Restgas Gasmischs sowie die zugehörigen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen der Restgasverteilungen. Weiße Bereiche stellen reines Kraftstoff/Luft-Gemisch, schwarze Bereiche reines Abgas dar. Die grau eingezeichneten Bereiche stehen für Mischzustände.

das Ergebnis. Die berechneten Wahrscheinlichkeiten sind in Abbildung 5.11 dargestellt. Insgesamt ist die Wahrscheinlichkeit, dass eine Vorentflammung aufgrund der unvollständigen Vermischung des Restgas mit dem Frischgemisch ausgelöst wird, sehr gering. In nahezu homogenen Gemischen ($\sigma^2 < 0.001$) sowie für den Fall, dass das Restgas sich kaum mit der Ladung vermischt ($\sigma^2 \approx 0.01$), ergeben sich verschwindend geringe Wahrscheinlichkeiten für eine vorzeitige Zündung. Höhere Abgastemperaturen haben einen Anstieg der Wahrscheinlichkeit zur Folge, die Maxima der Kurven werden gleichzeitig in Richtung geringerer Varianz verschoben. Daraus folgt, dass eine stärkere Homogenisierung der Ladung bei höheren Restgastemperaturen die vorzeitige Selbstzündung begünstigt.

Dieser Ansatz berücksichtigt jedoch nur Gemischzustände, die ohne äußere Einwirkung zur Selbstzündung vor dem Kompressionsende neigen. Das eingangs des Kapitels erwähnte Szenario, das von konzentrierten Restgastaschen ausgeht, die zu einer Aufheizung und möglicherweise auch einer Selbstzündung des umgebenden Gemischs führen, können durch dieses Modell nicht abgebildet werden. Außerdem stellt die Annahme, die von einem Gemisch aus von einander isolierten Volumenelementen ausgeht, eine starke Vereinfachung der Vorgänge im Brennraum dar.

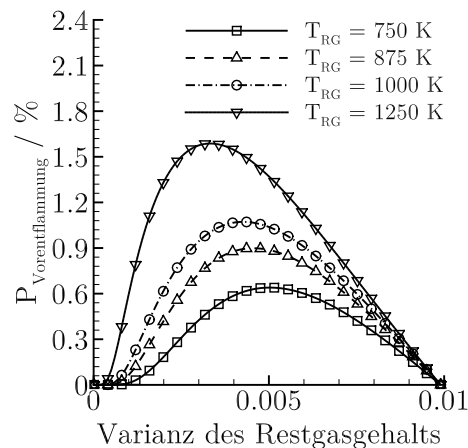


Abbildung 5.11: Berechnete Vorentflammungswahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit der Varianz des Restgasanteils für verschiedene Restgastemperaturen.

5.2.2 Selbstzündung aufgrund nicht-homogener Gemischfelder

Nach dem in den vorangegangenen Kapiteln der Einfluss von Temperaturinhomogenitäten im Brennraum auf die Selbstzündung von Kraftstoff/Luft-Gemischen diskutiert wurde, werden in diesem Kapitel die Auswirkungen einer nicht-homogenen Gemischzusammensetzung untersucht. Die Ursprünge von Inhomogenitäten in der Gemischzusammensetzung in Motoren wurden bereits in Kapitel 3.2.1 ausführlich beschrieben. Die in Kapitel 4.2.3 beschriebenen Ergebnisse aus der CFD-Simulation liefern eindeutige Befunde für eine ausgeprägte Gemischschichtung während des Verdichtungshubes im untersuchten Motor. Die Selbstzündeigenschaften eines Kraftstoff/Luft-Gemischs werden nicht nur maßgeblich von der Temperatur bestimmt, sondern hängen ebenso von der Luftzahl ab. In einem ersten Schritt wird daher überprüft, ob die in der Simulation beobachtete Verteilung der Luftzahl eine vorzeitige lokale Selbstzündung bewirken kann.

Zusätzlich wird der chemische Effekt von lokalen Restgasaschen, die sich als Folge der unvollständigen Gemischbildung ergeben können, untersucht. Im Zylinder verbleibendes Restgas kann sowohl sehr reaktive Radikale als auch Stoffe, die aufgrund von unvollständiger Verbrennung entstehen und eine beschleunigende Wirkung auf die Selbstzündung ausüben, enthalten. Das Potential dieser reaktiven Stoffe, eine Vorentflammung auszulösen, wird ebenfalls diskutiert.

5.2.2.1 Inhomogene Kraftstoffverteilung

Das implementierte Gemischbildungsverfahren im Versuchsmotor bewirkt, wie bereits in Kapitel 4.2.3 erläutert wurde, trotz früher Einspritzung und hoher Ladungsbewegung eine erhebliche Schichtung der Zylinderladung. In Kapitel 3 wurde bereits diskutiert, dass die grundlegenden Vorgänge, die an einer Selbstzündung in Kraftstoff/Luft-Gemischen beteiligt sind, nicht ausschließlich von den thermodynamischen Bedingungen, sondern auch maßgeblich von der Gemischqua-

lität beeinflusst werden.

Anhand des in Kapitel 4.2.1 vorgestellten nulldimensionalen Verbrennungsmodells wurden daher die Zündverzugszeiten eines TRF-Kraftstoffs mit der Oktanzahl 95 (ROZ) für die im Motor am Ende der Verdichtung erwarteten Luftzahlen und Temperaturen bestimmt. Die genaue Zusammensetzung des Ersatzkraftstoffs sowie eine Übersicht der betrachteten Bedingungen kann aus Tabelle 5.4 entnommen werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 5.12

Zusammensetzung TRF ROZ95 %-Vol. flüssig		Simulationsbedingungen	
Toluol	60.54	Luftzahl λ	0.3 - 3.0
iso-Oktan	20.65	Druck p_0 / bar	40.0
n-Heptan	18.82	Temperatur T_0 / K	600.0 - 900.0

Tabelle 5.4: Bedingungen, die in der Simulation berücksichtigt wurden. Rechts: Kraftstoffzusammensetzung. Links: Anfangsbedingungen in der Simulation.

enthalten. Die Zündverzugszeiten sind als Iso-Linien in Abhängigkeit der Temperatur und der Luftzahl aufgetragen. Die Simulationsergebnisse belegen eine Verkürzung der Zündverzugszeiten mit steigenden Temperaturen und steigendem Kraftstoffüberschuss bzw. einer Verringerung der Luftzahl. Die Minimalwerte der Zündverzugszeit übersteigen unter diesen Bedingungen jedoch 2 ms. In dieser Zeitspanne absolviert die Kurbelwelle eine Drehung um einen Winkel von 21° . Im Brennraum müssen dementsprechend ähnliche Bedingungen spätestens zum Zeitpunkt 21° Kurbelwinkel vor OT vorliegen, damit eine Selbstzündung vor dem Ende der Verdichtung einsetzen kann. Außerdem werden lokal hohe Temperaturen kombiniert mit gleichzeitigem Kraftstoffüberschuss benötigt, um derart kurze Zündverzugszeiten zu erhalten. Die Verdunstung des Kraftstoffs und die lokalen Wärmekapazitäten wirken dem Auftreten solcher Zustände entgegen. Zum Vergleich sind in der gleichen Abbildung die Zustände dargestellt, die laut CFD-Berechnungen gegen Ende der Verdichtung vorliegen. Die den Zuständen zugeordneten Zündverzugszeiten weisen alle Werte oberhalb von 5 ms auf.

Schließt man zusätzlich die instationären Bedingungen während der Kompression in die Betrachtung mit ein, ergeben sich die in Abbildung 5.13 dargestellten Zusammenhänge. Die Zündgrenze, also die zu jeder Luftzahl zugehörige Mindesttemperatur, die für eine Zündung kurz vor dem Erreichen des oberen Totpunkts (10° Kurbelwinkel vor OT) erforderlich ist, wurde mithilfe der nulldimensionalen Simulation berechnet und als rote Linie aufgetragen. Die instationären thermodynamischen Bedingungen wurden anhand der in Kapitel 4.2.3 beschriebenen Vorgehensweise dargestellt. Die Anfangsbedingungen wurden ebenfalls angepasst. Der Druck zu Beginn der Kompression wurde auf $p_0 = 2.0$ bar festgelegt. Die Anfangstemperatur wurde ausgehend von $T_0 = 300$ K kontinuierlich in der Simulation erhöht bis eine Selbstzündung vor Erreichen des oberen Totpunkts beobachtet wurde.

Die laut CFD-Berechnung gegen Ende der Kompression zu erwartenden Zustände liegen allesamt

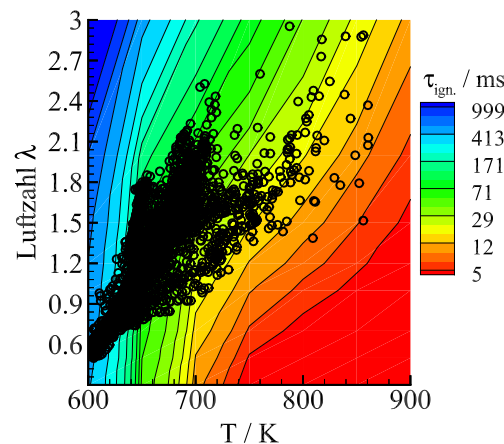


Abbildung 5.12: Berechnete Zündverzugszeiten eines TRF-Kraftstoffs der Oktanzahl 95 in einem ausgedehnten Parameterbereich der Temperatur und der Luftzahl (Konturen), sowie mithilfe der CFD-Simulation bestimmte Temperatur-Luftzahl Paarungen im Brennraum zum Zeitpunkt 10° Kurbelwinkel vor OT (Symbole).

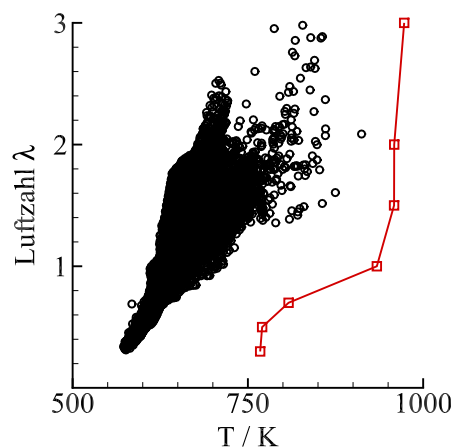


Abbildung 5.13: Gegenüberstellung der Zustände aus der CFD-Simulation und der für eine vorzeitige Selbstzündung erforderlichen Zustände, die mithilfe der detaillierten Simulation ermittelt wurden.

deutlich von der Zündgrenze entfernt. Die in der CFD vorhergesagten Zustände weisen demnach Zündverzugszeiten auf, die weit über der für eine Selbstzündung im Brennraum zur Verfügung stehenden Zeitspanne liegen.

5.2.2.2 Restgas - Radikale

Zusätzlich zum bereits in Kapitel 5.2.1.2 diskutierten thermischen Effekt besteht die Möglichkeit, dass das Restgas reaktive Substanzen enthält, die sich beschleunigend auf die Selbstzündprozesse auswirken können. Die unvollständige Vermischung des Restgases mit der frischen Zylinderla-

dung führt zu lokal erhöhten Konzentrationen dieser reaktiven Stoffe, wodurch die beschleunigende Wirkung zusätzlich verstärkt werden kann. Im Zylinder verbleibendes Restgas kann unterschiedlicher Herkunft sein und komplexe Zusammensetzungen aufweisen. Zum einen besteht Restgas aus Verbrennungsgasen, die aufgrund von unvollständigem Ausspülen im Zylinder verbleiben. Diese Gase weisen im Vergleich zur frischen Ladung erhöhte Temperaturen auf und können Radikale, wie zum Beispiel $\cdot\text{O}\cdot$, $\text{H}\cdot$, $\cdot\text{OH}$ oder auch $\text{HO}_2\cdot$ enthalten. Während der Vermischung mit der einströmenden Luft kühlt das Restgas sehr schnell ab und die Radikale rekombinieren wieder zu nicht-reaktiven Spezies. Zum anderen kann das Restgas ebenfalls Gemischanteile umfassen, die in Spalten gefangen oder von Wandfilmen und Ablagerungen adsorbiert wurden und erst, wie in Kapitel 3.2.2.1 erläutert wurde, gegen Ende der Expansion und während des Ausschlebens wieder in den Brennraum entlassen werden. Aufgrund von Flammenlöschung und den geringen Temperaturen, denen diese Gemischanteile ausgesetzt sind, können sie unverbrannte und teilweise reagierte Kohlenwasserstoffe enthalten und unter Umständen auch stabile reaktive Zwischenspezies, die während der Niedertemperaturoxidation des Kraftstoffs oder des Motoröls entstehen können. Die Bildung dieser Stoffe wurde bereits in den Kapiteln 3.1 und 3.2.2.1 beschrieben.

Die im Folgenden vorgestellten numerischen Studien zum Einfluss dieser Stoffe wurden mithilfe des im Kapitel 4.2.1 beschriebenen Modells des homogenen Reaktors durchgeführt. In den Simulationen werden die Bedingungen, die während eines Motorzyklus im Brennraum vorherrschen, mithilfe der in Kapitel 4.2.3 dargestellten Zusammenhänge abgebildet. Die Zusammensetzung des TRF ROZ95 Ersatzkraftstoffs wurde gemäß Morgan et al. [118] gewählt.

Zunächst wurde die Wirkung der reaktiven Stoffe in den Verbrennungsgasen auf die Selbstzündung unter motorrelevanten Bedingungen untersucht. Hierzu wurden zuerst Abgaszusammensetzungen für bestimmte Anfangsbedingungen berechnet. Eine Übersicht der gewählten Anfangsbedingungen kann aus Tabelle 5.5 entnommen werden. Die erhöhte Anfangstemperatur von $T_0 = 400\text{ K}$ ist erforderlich, damit eine Selbstzündung unter den gewählten Bedingungen in der Simulation ohne Restgas auftritt.

Drehzahl / min	1750
Kraftstoff ROZ	95
Globale Luftzahl λ	1.0
Anfangsdruck p_0 / bar	2.00
Anfangstemperatur T_0 / K	400

Tabelle 5.5: Übersicht der gewählten Anfangsbedingungen.

Im Anschluss wurde die Selbstzündung mit unterschiedlichen Abgasanteilen simuliert. Zum Vergleich wurden ebenfalls Simulationen mit einer Abgaszusammensetzung, die sich aus der vollständigen Verbrennung des Kraftstoff/Luft-Gemisches ergibt, durchgeführt. Dieses Abgas enthält lediglich Wasser, Kohlenstoffdioxid und Stickstoff und somit keinerlei reaktive Substanzen. Die

Simulationen wurden für eine Anfangstemperaturen im Frischgemisch von $T_0 = 400\text{ K}$ durchgeführt. Die Abgastemperaturen, die am Ende eines Motorzyklus in der Simulation vorherrschen, liegen im Bereich von 2000 K und sind auf die Vernachlässigung von Wärmeverlusten zurückzuführen. Das Abgas wurde auf die Anfangstemperatur des Frischgemischs gekühlt, damit kein thermischer Effekt auftritt. Um einen potentiellen Einfluss der Abkühldauer auf die Zusammensetzung des kalten Abgases zu untersuchen, wurden Kühlvorgänge mit unterschiedlichen Temperaturprofilen in Betracht gezogen. Hierbei wird von einer mit der Dauer des Kühlvorgangs linear abnehmenden Temperatur ausgegangen. In Abbildung 5.14 sind die Profile der Radikale $\cdot\text{O}\cdot$, $\text{H}\cdot$ und $\cdot\text{OH}$ (schwarze Kurven) sowie von $\text{HO}_2\cdot$ und dem reaktiven H_2O_2 (rote Kurven) für zwei unterschiedliche Kühlvorgänge dargestellt. Die Größe τ bezeichnet die Zeit, die zur Abkühlung des Abgases zur Verfügung steht. Die Symbole stellen das logarithmisch aufgetragene Temperaturprofil während des Kühlvorgangs dar. Im ersten Fall erreicht das Abgas die gewünschte Temperatur nach 1 ms , während die Dauer der Abkühlung im zweiten Fall der Dauer eines kompletten Ansaughubs bei der betrachteten Drehzahl entspricht. Experimentelle Untersuchungen zur Vermischung des Restgases mit der frischen Ladeluft zeigen, dass dieser Mischvorgang sehr schnell abläuft [94].

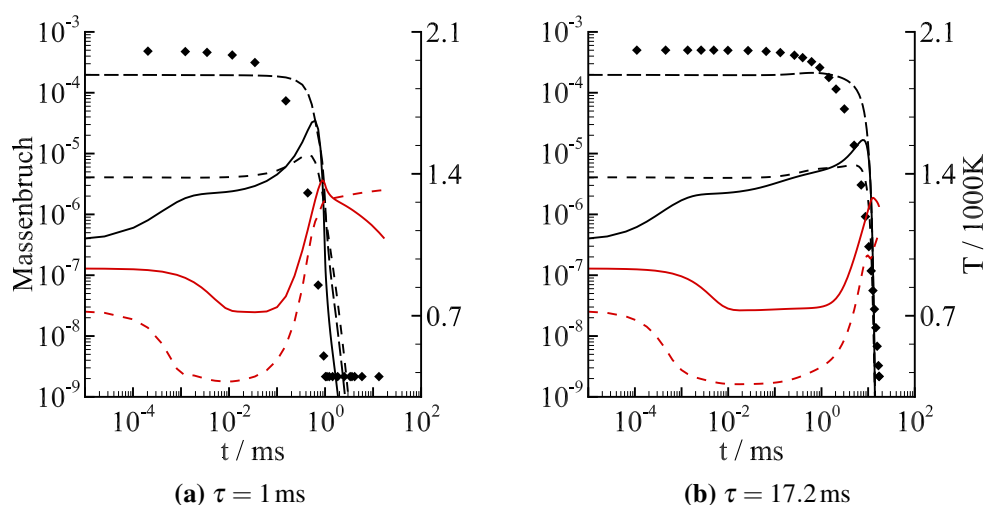


Abbildung 5.14: Zeitlicher Verlauf der Massenbrüche der reaktiven Spezies im Restgas für zwei Abkühlvorgänge mit unterschiedlichen Abkühlauern.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Radikale $\cdot\text{O}\cdot$ (schwarz, kurze Striche), $\text{H}\cdot$ (schwarz, durchgezogen) und $\cdot\text{OH}$ (schwarz, lange Striche) unabhängig vom gewählten Temperaturprofil nahezu komplett abgebaut werden ($w \ll 10^{-9}$), während $\text{HO}_2\cdot$ (rot, durchgezogen) und H_2O_2 (rot, gestrichelt) Massenbrüche in der Größenordnung $w \approx 10^{-6}$ nach abgeschlossener Abkühlung aufweisen. Die Abkühlgeschwindigkeit hat demnach keinen entscheidenden Einfluss auf die Anzahl der Radikale im Abgas. Lediglich $\text{HO}_2\cdot$ und H_2O_2 weisen geringfügig verschiedene Molenbrüche nach den beiden Abkühlvorgängen auf. Die Zusammensetzung des gekühlten Restgases kann aus Tabelle 5.6 entnommen werden.

H ₂	$1.93 \cdot 10^{-4}$
O ₂	$1.15 \cdot 10^{-3}$
·O·	$6.27 \cdot 10^{-12}$
H ₂ O	$7.22 \cdot 10^{-2}$
N ₂	$7.17 \cdot 10^{-1}$
CO	$1.50 \cdot 10^{-3}$
CO ₂	$2.08 \cdot 10^{-1}$
HO ₂ ·	$4.02 \cdot 10^{-7}$
H ₂ O ₂	$2.52 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 5.6: Zusammensetzung in Massenrücken des gekühlten Restgases, $T_{Khl} = 400\text{ K}$.

Abbildung 5.15 beinhaltet die Resultate der Simulationen für unterschiedlichen Restgasanteile und -zusammensetzungen für eine Anfangstemperatur von 400 K. Die Simulationen mit dem „realen“ Restgas zeigen eine geringfügige Verzögerung der Selbstzündung für geringe Restgasanteile ($w_{rg} \leq 1\%$). Höhere Restgasanteile verhindern eine Selbstzündung aufgrund der gesteigerten Menge inerten Gases und der damit einhergehenden verringerten Wärmefreisetzung während der Verbrennung. Zudem weist das Restgas eine erhöhte Wärmekapazität im Vergleich zum Kraftstoff/Luft-Gemisch auf, die zu einer Verringerung der Temperaturen am Ende der Verdichtung führt. Die Ergebnisse aus den Simulationen mit dem Restgas aus der vollständigen Verbrennung (ohne reaktive Substanzen) zeigen ein ähnliches Verhalten. Die verzögernde Wirkung des Restgases auf die Selbstzündung ist in diesem Fall für geringe Restgasanteile noch deutlicher ausgeprägt.

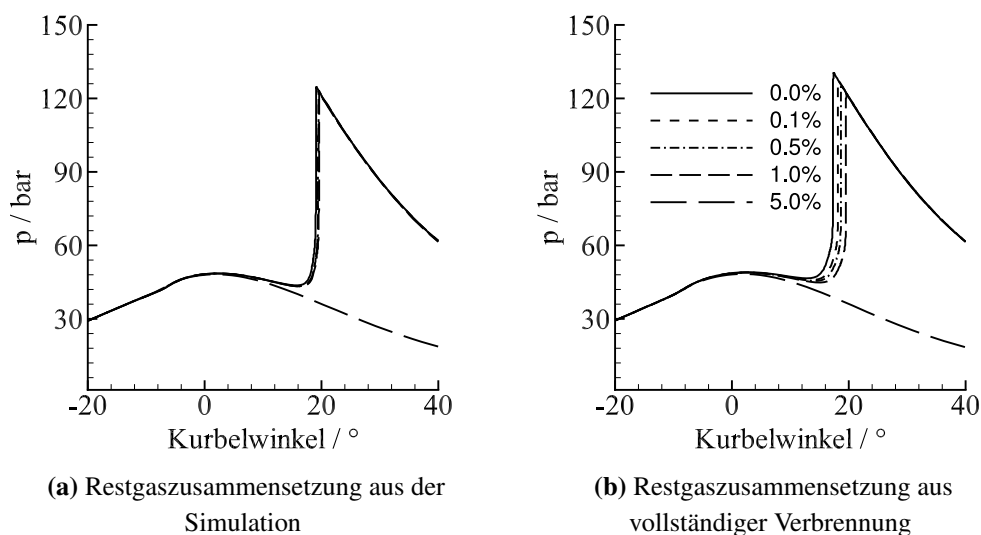


Abbildung 5.15: Auswirkung von unterschiedlichen Restgaszusammensetzungen und Restgasanteilen auf den Druckverlauf während der Selbstzündung.

Diese Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass die reaktiven Stoffe im Restgas die Selbstzündung beeinflussen können. Der Effekt ist in dem betrachteten Fall jedoch nicht ausreichend, um die Selbstzündung zu beschleunigen. Die Ursache hierfür liegt wahrscheinlich in den zu geringen Radikalanteilen, die im gekühlten Abgas vorzufinden sind und dem unter den betrachteten Bedingungen überwiegenden Effekt der Verdünnung, der einer Selbstzündung entgegenwirkt.

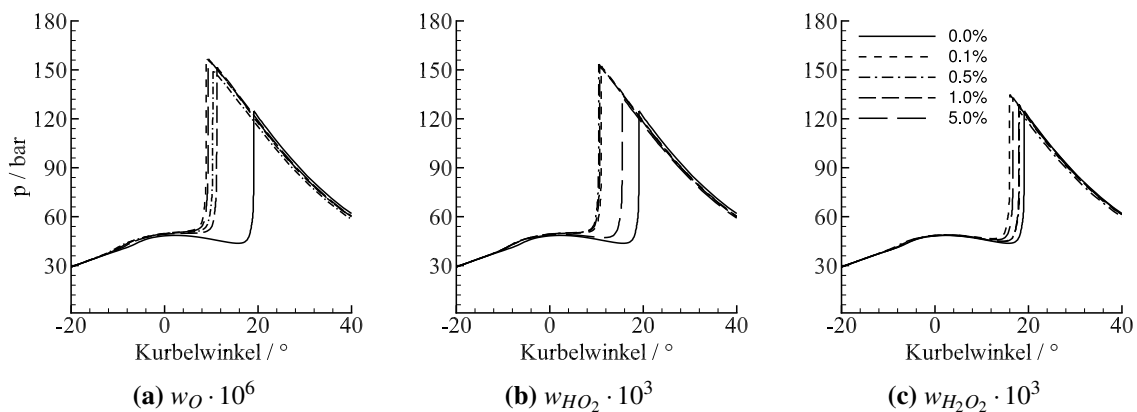


Abbildung 5.16: Auswirkung einer Erhöhung des Radikalanteils im Restgas auf den Druckverlauf während der Selbstzündung.

Die Abbildung 5.16 stellt die Ergebnisse aus Studien mit erhöhten Anteilen der reaktiven Spezies im Restgas dar. Hierfür wurde der ursprüngliche Wert des Massenbruchs von $\cdot O \cdot$ um den Faktor 10^6 und die Massenbrüche des $HO_2 \cdot$ und des H_2O_2 um den Faktor 10^3 gesteigert. Die Ergebnisse belegen, dass die Zumischung einer unphysikalisch hohen Menge der reaktiven Spezies $\cdot O \cdot$ und $HO_2 \cdot$ die Selbstzündung für eine Anfangstemperatur von 400 K beschleunigt. Im Fall der niedrigeren Anfangstemperaturen (300 K und 350 K), für die in der Simulation ohne Abgas keine Selbstzündung beobachtet werden konnte, tritt auch mit erhöhten Anteilen an reaktiven Spezies keine Selbstzündung auf.

5.2.2.3 Restgas - Stabile Zwischenprodukte

Nachdem gezeigt wurde, dass die Radikale und das reaktive H_2O_2 , die in den heißen Verbrennungsgasen enthalten sind, kaum als Ursache für die Vorentflammung in Betracht kommen, wird im Folgenden der Einfluss von reaktiven Stoffen, die in Gemischanteilen gebildet werden, die nicht direkt oder nur unvollständig an der Verbrennung teilnehmen, diskutiert. Zunächst wurde untersucht, welche Substanzen unter Bedingungen, die im Kolbenstegspalt oder an den Brennraumwänden vermutet werden, entstehen können. Die Flammenlöschung und der erhöhte Wärmeübergang verhindern einen vollständigen Umsatz des sich in diesen Teilen des Brennraums befindlichen Gemischs und als Folge entstehen sogenannte Zwischenprodukte. In Kapitel 3.1 wurden die wichtigsten Reaktionspfade sowie die wesentlichen Zwischenspezies, die unter motorischen Bedingungen an der Einleitung einer Selbstzündung beteiligt sind, bereits angesprochen.

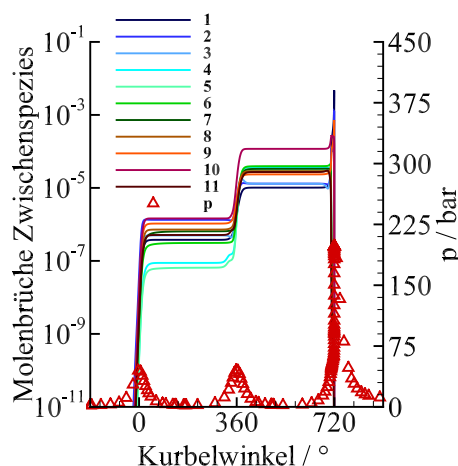


Abbildung 5.17: Bildung stabiler Zwischenprodukte in mehreren aufeinanderfolgenden Motorzyklen ohne vollständige Umsetzung und ohne Gaswechsel. Zu Beginn der ersten Kompression wurde eine Temperatur $T_0 = 340\text{ K}$ und ein Druck $p_0 = 2\text{ bar}$ angenommen. Die roten Symbole stellen den Druck im Brennraum dar. Die durchgezogenen Profile entsprechen den Molenbrüchen der Zwischenspezies, die in Tabelle 5.7 zusammengefasst sind.

Die Ausführungen belegen das Auftreten von vielen unterschiedlichen Intermediaten, von denen einige eine gewisse Stabilität bei niedrigen Temperaturen ($T < 850\text{ K}$) aufweisen. Besonderes Interesse gilt jenen Stoffen, die unter Bildung von Radikalen weiterreagieren und auf diese Weise den Selbstzündprozess befeuern. Werden diese Stoffe erst nach der Evakuierung der Abgase in den Brennraum entlassen, kann eine Beschleunigung der Selbstzündprozesse im darauffolgenden Verdichtungshub erfolgen. Außerdem besteht die Möglichkeit, dass die Gemischanteile, die in Spalten und Wandfilmen gebunden sind, über mehrere Motorzyklen im Brennraum verbleiben. Zudem können sauerstoffhaltige Intermediate, die aufgrund ihrer Polarität und ihrer im Vergleich zum nicht oxidierten Stoff höheren Molekülmasse eine erhöhte Siedetemperatur aufweisen, im Wandbereich kondensieren und in den Wandfilmen absorbiert werden. Die Stabilität der gebildeten Zwischenprodukte kann eine Anhäufung der besagten Stoffe im Brennraum bewirken.

Die Bildung dieser Stoffe wurde mittels numerischer Simulation untersucht. Hierzu wurden Simulationen mit dem in Kapitel 4.2.1 beschriebenen null-dimensionalen Verbrennungsmodell unter Berücksichtigung der transienten thermodynamischen Bedingungen im Brennraum durchgeführt. Mehrere, hintereinander folgende Motorzyklen wurden berechnet, ohne dass zwischen den einzelnen Zyklen ein Gaswechsel erfolgte.

Die Wahl der Anfangsbedingungen ergibt sich aus der Vorgabe, eine Selbstzündung erst nach mehreren aufeinanderfolgenden Verdichtungen zu ermöglichen. Im Gegensatz zu den Bedingungen, die in der Tabelle 5.5 aufgelistet sind, wurde der Wert für die Anfangstemperatur in diesen Berechnungen auf 340 K reduziert. Auf diese Weise sollten die Bedingungen, die in Brennraumspalten und Wandfilmen vorzufinden sind, näherungsweise nachgebildet werden. Die Ergebnisse aus diesen Studien, die in Abbildung 5.17 dargestellt sind, belegen eindeutig das Auftreten ei-

ner Vielzahl von stabilen Intermediaten, die erst während der eigentlichen Selbstzündung gegen Ende der dritten Kompression abgebaut werden. Die Darstellung zeigt exemplarisch die Profile von Zwischenspezies, die aus den verschiedenen Kraftstoffbestandteilen entstehen und deren Molenbruch unmittelbar vor der Selbstzündung oberhalb von $w_{inter} > 10^{-6}$ liegt. Hierbei handelt es sich hauptsächlich um oxygenierte Zwischenprodukte, die bei der Niedertemperaturoxidation der einzelnen Kraftstoffbestandteile gebildet werden. Eine Liste der dargestellten Intermediate findet sich in der Tabelle 5.7. Aufgrund der Vielzahl an auftretenden Intermediaten können nicht alle Stoffe in der Simulation berücksichtigt werden. Die offiziellen Namen der Ausgangsstoffe iso-Oktan, n-Heptan und Toluol lauten nach der IUPAC Norm 2,2,4-Trimethylpentan, n-Heptan und Methylbenzen.

Nr.	Spezies	Bezeichnung	Ursprung
1	C_6H_5OH	Benzenol	Methylbenzen
2	C_6H_5O	Oxydanylbenzen	Methylbenzen
3	$aC_8H_{16}OOH-bO_2$	1-Hydroperoxy-3-Peroxy-2,2,4-Trimethylpentyl	2,2,4-Trimethylpentan
4	$yC_7H_{14}OOH-y_2O_2$	1-Hydroperoxy-3-Peroxy-2,4-Dimethylpentyl	2,2,4-Trimethylpentan
5	$yC_7H_{15}OOH$	2-Hydroperoxy-2,4-Dimethylpentan	n-Heptan
6	$aC_8H_{17}OOH$	1-Hydroperoxy-2,2,4-Trimethyl-Pentan	2,2,4-Trimethylpentan
7	$cC_8H_{17}OOH$	3-Hydroperoxy-2,2,4-Trimethyl-Pentan	2,2,4-Trimethylpentan
8	NC ₇ KET24	4-Hydroperoxy-2-Heptanon	n-Heptan
9	HOC ₆ H ₄ CH ₃	Methylphenol	Methylbenzen
10	IC ₈ ETERAC	2,2,4,4-Tetramethyl-Tetrahydrofuran	2,2,4-Trimethylpentan
11	IC ₈ KETAB	1-Hydroperoxy-2,2,4-Trimethyl-3-Pentanon	2,2,4-Trimethylpentan

Tabelle 5.7: Übersicht der Zwischenspezies deren Profile in Abbildung 5.17 dargestellt sind. Die Nummer in der ersten Spalte entspricht der Profilnummer in der Legende in Abbildung 5.17. Die zweite Spalte enthält den Speziesnamen aus dem Mechanismus [11, 37, 38]. In der dritten Spalte sind die Bezeichnungen der Spezies nach der IUPAC Norm dargestellt. Die vierte Spalte enthält die Ausgangsspezies der betreffenden Zwischenspezies.

Die Profile in Abbildung 5.17 belegen die Hypothese, dass eine Anhäufung dieser Stoffe unter bestimmten Bedingungen im Brennraum stattfinden kann, sofern diese nicht durch den Ladungswechsel aus dem Zylinder gespült oder durch eine Verbrennung abgebaut werden. Zudem ist die chemische Stabilität der betrachteten Spezies in den Profilen der einzelnen Spezies eindeutig erkennbar.

In einem nächsten Schritt wurde der Einfluss der einzelnen stabilen Zwischenprodukte auf die Selbstzündprozesse untersucht. Die Zündverzugszeiten von stöchiometrischen Kraftstoff/Luft-Gemischen, denen jeweils eine Zwischenspezies zugemischt wurde, wurden in einem Temperaturbereich von $600\text{K} < T_0 < 900\text{K}$ und einem Druck von 40 bar mithilfe der null-dimensionalen Simulation ermittelt. Der Einfluss der betrachteten Zwischenspezies auf die Zündverzugszeit ist

in Abbildung 5.18 dargestellt. Die beiden Graphen zeigen die relativen Zündverzugszeiten, normiert auf die Zündverzugszeiten des reinen Kraftstoffs, für zwei verschiedene Molenbrüche der zugemischten Zwischenspezies $x_{inter} = 10^{-4}$ und $x_{inter} = 10^{-3}$. Die Kurven stellen die Ergebnisse für die verschiedenen Stoffe dar. Die roten Symbole stehen für die 100 % Linie des reinen Kraftstoffs.

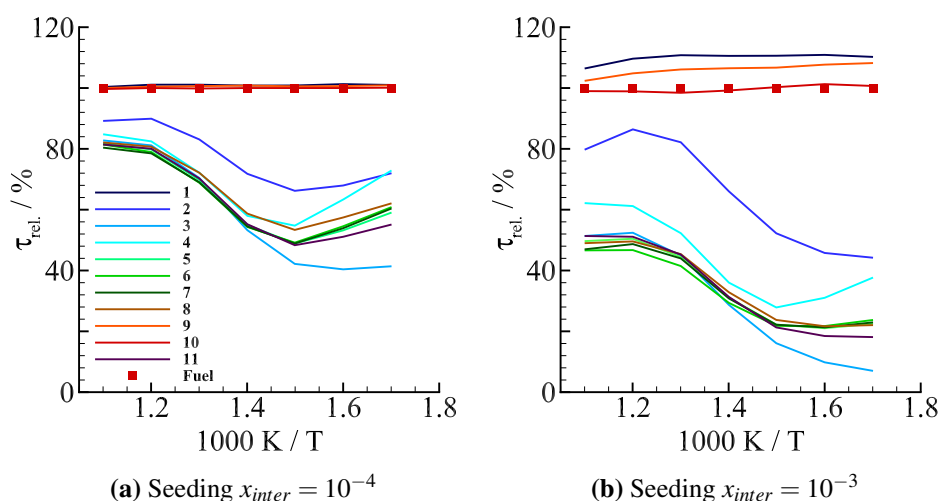


Abbildung 5.18: Normierte berechnete Zündverzugszeiten eines stöchiometrischen Kraftstoff/Luft-Gemischs, dem verschiedene reaktive Zwischenspezies zugesetzt wurden. Im linken Bild beträgt der Molenbruch der zugemischten Intermediate $x_{inter} = 10^{-4}$ und im rechten $x_{inter} = 10^{-3}$.

Die dargestellten Resultate belegen, dass die Zumischung von stabilen Intermediaten unterschiedliche Auswirkungen auf die Zündigenschaften des Kraftstoff/Luft-Gemischs haben kann. Einige Stoffe rufen eine wesentliche Beschleunigung der Selbstzündung hervor, wogegen andere Stoffe kaum Einfluss haben oder sogar, falls sie in hohen Anteilen vorliegen, eine Verzögerung bewirken. Außerdem ist eine Temperaturabhängigkeit der Wirkung der verschiedenen Spezies deutlich zu erkennen. Der beschleunigende Effekt ist am stärksten ausgeprägt für niedrige Temperaturen. Dieses Verhalten lässt sich dadurch erklären, dass die berücksichtigten Substanzen maßgeblich an den Kettenverzweigungsschritten der Niedertemperaturoxidation des Kraftstoffes beteiligt sind. Die Spezies, die einen maßgeblichen Einfluss auf die Selbstzündung ausüben, sind in erster Linie Alkyl-Hydroperoxide (Stoffe 5,6 und 7), Peroxy-Alkyl-Hydroperoxid-Radikale (Stoffe 3 und 4) oder Alkyl-Keto-Hydroperoxide (Stoff 11), wobei die beiden letzten Stoffklassen den stärksten Einfluss auf die Selbstzündung entfalten. In Kapitel 3.1 wurde bereits diskutiert, dass der Zerfall der Peroxy-Alkyl-Hydroperoxid-Radikale und der Alkyl-Keto-Hydroperoxide die eigentlichen Kettenverzweigungsschritte der Niedertemperaturkinetik von länger-kettigen Kohlenwasserstoffen darstellen.

In einem weiteren Schritt wurde der Einfluss der Radikale und der stabilen Zwischenprodukte auf die Zündigenschaften in einem Temperaturbereich von $600\text{K} < T_0 < 900\text{K}$ und einem

Druck von 40 bar mittels Simulation miteinander verglichen. Der Anteil der zum Kraftstoff/Luft-Gemisch zugemischten Spezies beträgt $x = 10^{-3}$ im Molenbruch. Um den Rechenaufwand einzudämmen zu können, wurden zwei Vertreter für die Zwischenspezies ausgewählt, die aus den Stoffklassen der Peroxy-Alkyl-Hydroperoxid-Radikale (Stoff 3) und der Alkyl-Keto-Hydroperoxide (Stoff 11) stammen, da diese die stärkste Beschleunigung der Selbstzündung in der Simulation hervorgerufen haben (cf. Abbildung 5.18). Die berechneten Zündverzugszeiten sind in Abbildung 5.19 dargestellt. Die rote Linie stellt die Zündverzugszeiten des reinen Kraftstoff/Luft-Gemischs dar. Die durchgezogenen Kurven mit den leeren Symbolen beschreiben den Einfluss der Zuzugabe von Radikalen und die gestrichelten Kurven mit den vollen Symbolen die Wirkung der Zugabe der ausgewählten Intermediate. Zunächst ist zu erkennen, dass $\text{HO}_2\cdot$ und H_2O_2 im Vergleich zu den anderen Stoffen für niedrige Temperaturen lediglich einen geringfügigen Effekt auf die Zündverzugszeiten haben. Dieses Verhalten ist wenig überraschend, da aus den in Kapitel 3.1 beschriebenen Zusammenhängen hervorgeht, dass diese Stoffe erst ab Temperaturen oberhalb von 850 K (entspricht einem Wert von 1.18 in der 1000 K/T-Skala) maßgeblich die Selbstzündung bestimmen. Atomarer Wasserstoff hingegen bewirkt bereits für sehr geringe Temperaturen eine merkliche Beschleunigung der Selbstzündung. Unter den Radikalen weisen die Spezies $\cdot\text{O}\cdot$ und $\cdot\text{OH}$ den ausgeprägtesten Einfluss auf die Zündverzugszeiten auf. Die ausgewählten Vertreter der stabilen Zwischenprodukte, das Peroxy-Alkyl-Hydroperoxid-Radikal (Stoff 3) und das Alkyl-Keto-Hydroperoxid (Stoff 11), bewirken im Vergleich zu den anderen untersuchten Stoffen die größte Beschleunigung der Selbstzündung. Die Wirkung des Peroxy-Alkyl-Hydroperoxid-Radikals ist für sehr niedrige Temperaturen ($T < 714\text{ K} \approx 1.4$ in der 1000 K/T-Skala) sogar noch ausgeprägter als jene des Alkyl-Keto-Hydroperoxids. Der stärkere Effekt des Peroxy-Alkyl-Hydroperoxid-Radikals liegt darin begründet, dass diese Spezies in ein Alkyl-Keto-Hydroperoxid und ein OH-Radikal zerfallen und anschließend das gebildete Alkyl-Keto-Hydroperoxid weiter in OH und ein weiteres Radikal aufgespalten wird (siehe Kapitel 3.1). Der Zerfall des Peroxy-Alkyl-Hydroperoxid-Radikals führt somit zur Bildung von drei Radikalen, wogegen das Alkyl-Keto-Hydroperoxid lediglich zu zwei Radikalen zerfällt. In dem Bereich der geringen Temperaturen ergibt eine Zugabe der Radikale $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}\cdot$ und des stabilen Intermediats Alkyl-Keto-Hydroperoxid nur geringfügig voneinander abweichende Zündverzugszeiten. Die Resultate zeigen, dass die Radikale $\cdot\text{O}\cdot$ und $\cdot\text{OH}$, falls sie in vergleichbar hohen Anteilen vorhanden sind wie die stabilen Zwischenprodukte, ebenfalls eine starke Beschleunigung der Selbstzündung auslösen können. Zusätzlich wurde untersucht, inwiefern diese Zwischenprodukte unter den transienten Bedingungen im Brennraum die Selbstzündung beeinflussen können. Hierzu wurden Motorzyklen mit unterschiedlichen Anteilen der beiden ausgewählten Zwischenprodukte (Stoff 3 und 11) in stöchiometrischen Kraftstoff/Luft-Gemischen mithilfe des null-dimensionalen Verbrennungsmodells simuliert und mit den Resultaten der Simulationen für ein reines Kraftstoff/Luft-Gemisch verglichen. Die Anfangstemperatur wurde zwischen 300 K und 350 K variiert und der Druck zu Beginn der Verdichtung wurde auf 2.0 bar gesetzt. In Abbildung 5.20 sind die Ergebnisse für eine Anfangstemperatur von $T_0 = 350\text{ K}$ dargestellt. Das reine Kraftstoff/Luft-Gemisch neigt unter dieser

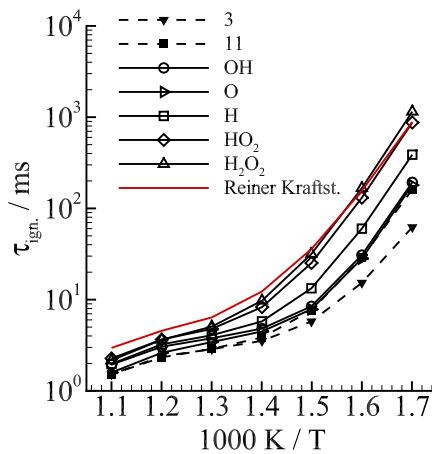


Abbildung 5.19: Einfluss der Radikale und der stabilen Zwischenspezies auf die Selbstzündung (Molenbruch $x = 10^{-3}$).

Anfangstemperatur noch nicht zur Selbstzündung. Bereits eine Zugabe sehr geringer Mengen (Molenbruch $x_0 = 0.01\%$) der ausgewählten Zwischenprodukte löst eine Selbstzündung aus, allerdings erst deutlich nach dem oberen Totpunkt. Erst ab Molenbrüchen von $x_0 \geq 0.1\%$ wird eine Selbstzündung vor dem OT beobachtet.

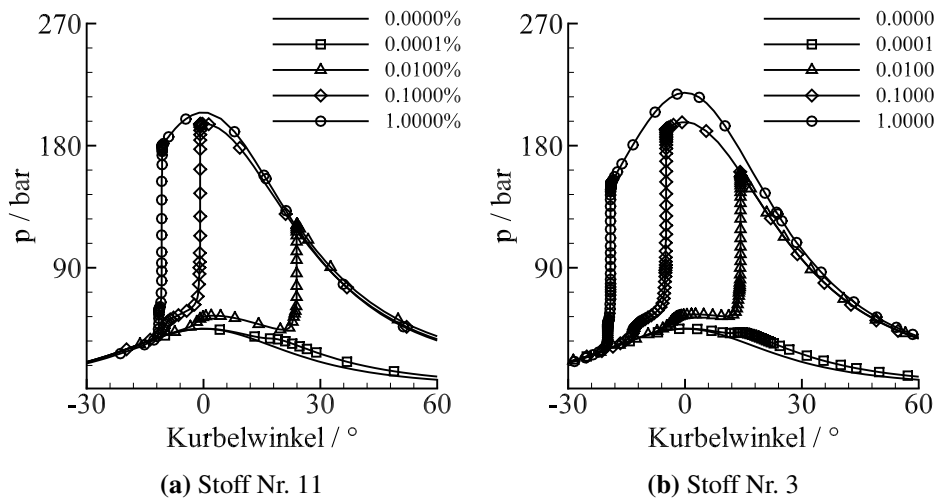


Abbildung 5.20: Einfluss ausgewählter Zwischenspezies (vergl. Tabelle 5.7) auf die Selbstzündung unter motorrelevanten Bedingungen für eine Anfangstemperatur von 350 K und einen Anfangsdruck von 2.0 bar.

Die vorgestellten Studien zeigen, dass die Radikale im heißen Restgas, insbesondere das $\cdot\text{O}\cdot$ und $\cdot\text{OH}\cdot$, eine deutliche Verringerung der Zündverzugszeiten einleiten können, falls diese Spezies lokal hohe Molenbrüche $x \geq 10^{-3}$ aufweisen. Radikale sind jedoch durch eine sehr hohe Reaktivität

gekennzeichnet und weisen demnach eine sehr geringe Stabilität auf. Die während der Verbrennung gebildeten Radikale werden nahezu komplett wieder abgebaut, so dass das Restgas lediglich verschwindend geringe Anteile an Radikalen enthalten kann. Die in der Simulation erforderlichen Molenbrüche zur Einleitung der Selbstzündung durch die Radikale im Restgas weisen somit unrealistische Größenordnungen auf. Die Radikale in den Verbrennungsgasen scheiden also als potentielle Ursache der Vorentflammung aus.

Die reaktiven Zwischenprodukte zeichnen sich, im Gegensatz zu den Radikalen, durch eine hohe Stabilität bei geringen Temperaturen aus. Daher ist eine Anhäufung dieser Stoffe in gewissen Bereichen des Brennraumes, in denen aufgrund von unvollständiger Verbrennung oder erhöhtem Wärmeübergang und Flammenlöschung die Temperaturen im Vergleich zu dem verbrannten Gemisch deutlich niedriger ausfallen, durchaus möglich. Gemischvolumina mit hohen Anteilen dieser Spezies, zumindest lokal begrenzt, können entstehen, falls die als Reservoir fungierenden Spalten und Wandfilme einen Teil der gebildeten reaktiven Spezies wieder freigeben. Die diskutierten Studien deuten somit darauf hin, dass die stabilen Intermediate als Auslöser einer vorzeitigen Selbstzündung in Betracht gezogen werden müssen.

5.3 Einfluss von Mehr-Phasen-Prozessen auf die Selbstzündung

Selbstzündungen können nicht ausschließlich durch die inhomogenen thermodynamischen Bedingungen und die lokale Gemischqualität hervorgerufen werden, sondern die Wirkung von festen und flüssigen Stoffen im Brennraum muss ebenso in Betracht gezogen werden. Feste Bestandteile können beispielsweise Rußpartikel oder Ablagerungen an den Brennraumwänden sein. Die direkte Einspritzung des Kraftstoffs und die Schmierung des Kontaktes zwischen Zylinderwand und bewegtem Kolben bewirken einen erheblichen Eintrag an flüssigen Stoffen in den Brennraum. Die Beteiligung dieser Mehr-Phasen-Prozesse an der Selbstzündung in Kraftstoff/Luft-Gemischen soll in diesem Kapitel analysiert werden.

5.3.1 Selbstzündung unter Beteiligung von Feststoffen

5.3.1.1 Selbstzündung an Kohlenstoffpartikeln

In Kapitel 3.2.2.2 wurde bereits angesprochen, dass Partikel im Brennraum auf unterschiedliche Art und Weise entstehen und möglicherweise eine vorzeitige Selbstzündung im umgebenden Gemisch einleiten können. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus numerischen Studien zur Selbstzündung eines Kraftstoff/Luft-Gemischs an heißen Partikeln vorgestellt. Die Simulationen wurden mit dem in den Kapiteln 4.2.1 und 4.2.3 beschriebenen eindimensionalen Verbrennungsmodell durchgeführt. Die in der Simulation angenommenen Stoffeigenschaften der Partikel sind in Kapitel 4.2.1 beschrieben. Die Voraussetzung für eine, durch Partikel hervorgerufene, vorzeitige

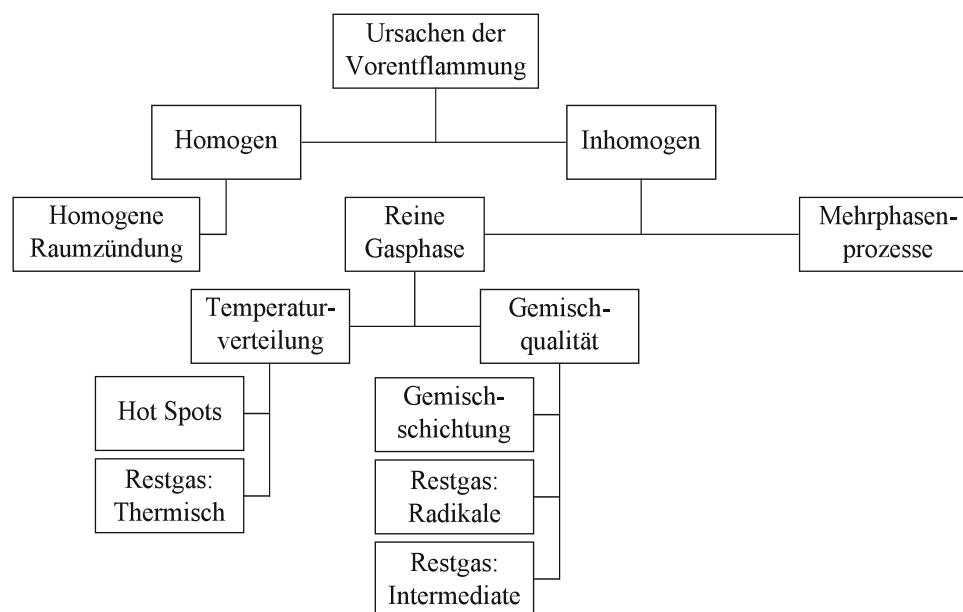


Abbildung 5.21: Ursachenbaum: Grundlegende Unterscheidung der physikalischen Bedingungen für die Selbstzündung.

Selbstzündung bilden hohe Partikeltemperaturen, die bereits vor der Kompression vorliegen müssen. Das Vorkommen von heißen Partikeln zu Beginn der Kompression setzt voraus, dass Partikel, die im vorangegangenen Verbrennungszyklus mit der Flamme und den heißen Verbrennungsgasen in Kontakt standen, den Ladungswechsel überstehen. Die Vermischung mit der einströmenden Luft und dem eingespritzten Kraftstoff bewirken neben der Wärmestrahlung eine Abkühlung der Partikel, der lediglich die Exothermizität der Oberflächenreaktionen entgegen wirkt. Die im Folgenden vorgestellte numerische Studie untersucht, welche Anforderungen die Partikeleigenschaften erfüllen müssen, um die erforderlichen Temperaturen für das Einleiten einer vorzeitigen Selbstzündung nach dem Ladungswechsel aufweisen zu können. Den Ausgangspunkt der Simulation stellen Partikel dar, die durch die Flamme und die heißen Verbrennungsgase stark aufgeheizt wurden. Diese Partikel werden in der Simulation Bedingungen ausgesetzt, die näherungsweise während der Expansion, des Ausschubens und des Ansaugens im Zylinder vorherrschen.

In einem ersten Schritt wird die Auswirkung der Expansion auf die Partikeleigenschaften untersucht. Die instationären thermodynamischen Bedingungen, die während der Expansionshubes vorliegen, werden mithilfe der in Kapitel 4.2.3 beschriebenen Methode simuliert. Die Anfangstemperatur der Partikel zu Beginn der Expansion wird im Bereich $1500\text{ K} < T_0 < 2000\text{ K}$ angenommen. Die Werte für die Partikeltemperatur ergeben sich aus der Annahme, dass die Partikel aufgrund ihrer geringen Masse während der Verbrennung die Flammentemperatur sehr schnell annehmen. Der Anfangsradius der Partikel wird im Bereich $50\text{ }\mu\text{m} < r_0 < 150\text{ }\mu\text{m}$ variiert. Der Druck zu Beginn der Expansion beträgt $p_0 = 100\text{ bar}$ und die Anfangstemperatur im umgebenden Gas wird der Partikeltemperatur entsprechend festgelegt. Das umgebende Gas wird vereinfachend als vollständig verbrannt angenommen und besteht demnach aus CO_2 , H_2O und N_2 . Die räum-

lichen Temperaturprofile für die Simulation der Expansion mit einer Anfangstemperatur für das umgebende Gas beziehungsweise das Partikel von 1750 K und einem Partikelradius von 100 μm sind exemplarisch in der Abbildung 5.22 dargestellt. Der Nullpunkt der Achsen stellt das Zentrum des betrachteten Partikels dar. Das Partikel kühlt deutlich langsamer ab im Vergleich zum umgebenden Gas.

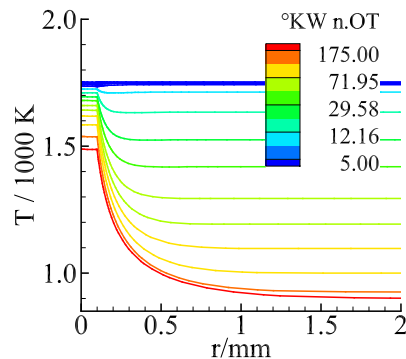


Abbildung 5.22: Temperaturprofile im Partikel und in der Gasphase zu verschiedenen Zeitpunkten während der Expansion.

Die Angabe des Kurbelwinkels bezieht sich auf den Beginn der Expansion.

- 0° KW bis 180° KW: Expansion.
- 180° KW bis 360° KW: Ausschieben.
- 360° KW bis 540° KW: Ansaugen.
- 540° KW bis 720° KW: Verdichten.

Im Anschluss erfolgt die Simulation des Einflusses des Ladungswechsels auf die Partikel. Der Ausschiebevorgang wird als isobar modelliert. Die Anfangsbedingungen bezüglich des thermodynamischen Zustands sowie die Zusammensetzung der Partikelumgebung entsprechen den berechneten Endzuständen aus der simulierten Expansion, sowohl für die Partikel als auch für die Gasphase. Der Saughub wird ebenfalls als isobarer Vorgang betrachtet. Die zugehörigen Anfangsbedingungen in der Gasphase entsprechen den thermodynamischen Bedingungen der einströmenden Luft ($T_{Luft} = 300\text{ K}$, $p_{Luft} = 2\text{ bar}$), während die initiale Partikeltemperatur und die -größe aus der vorausgegangenen Simulation des Ausschiebevorgangs entnommen werden. Als Partikelumgebung wird reine Luft betrachtet. Der Kraftstoff, der in der Regel bereits in den Saughub eingespritzt wird, wurde in dieser Betrachtung vernachlässigt. Die Berechnung des Wärmeverlusts durch Strahlung erfordert die Berücksichtigung der Wandtemperatur des Brennraums. In dieser Studie wird eine Temperatur von $T_{Wand} = 450\text{ K}$ angenommen. Dieser Wert liegt im Bereich der in der Literatur angegebenen Zylinderwandtemperaturen, wie bereits in Kapitel 3.2.2.1 beschrieben

wurde. Die räumlichen Temperaturprofile, die sich in der Simulation des Ladungswechsels ergeben, zeigt die Abbildung 5.23. Insbesondere fällt auf, dass die Temperatur des Partikels während des Ausschiebevorgangs viel stärker abfällt als im Saughub. Dies liegt zum einen an der höheren Anfangstemperatur zu Beginn des Ausschiebens und dem einhergehenden erhöhten Wärmeübergang zwischen Partikel und Umgebung sowie der höheren Verluste durch Wärmestrahlung. Zum anderen ermöglicht der Sauerstoff im modellierten Saughub den Abbrand des Partikels durch exotherme Oberflächenreaktionen, die wiederum zu einer Aufheizung der Partikeloberfläche führen.

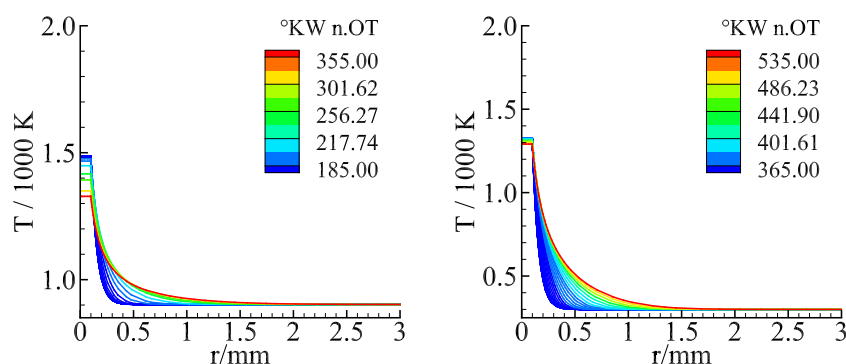


Abbildung 5.23: Exemplarische Temperaturprofile im Partikel und in der Gasphase zu verschiedenen Zeitpunkten während des Ladungswechsels. Links: Ausschiebevorgang. Rechts: Ansaugvorgang.

Die berechnete zeitliche Entwicklung der Partikeltemperatur während der Expansion und des Ladungswechsels ist in Abbildung 5.24 für verschiedene Partikelgrößen und Anfangstemperaturen dargestellt. Die Dreiecke stellen die Partikel mit einer Anfangstemperatur von $T_0 = 1750$ K dar, während die Quadrate Partikel mit einer Anfangstemperatur von $T_0 = 2000$ K repräsentieren. Die leeren Symbole stellen die Ergebnisse für eine Partikelradius von $r_0 = 80\mu\text{m}$ dar, die vollen Symbole die Ergebnisse für einen Partikelradius von $r_0 = 100\mu\text{m}$. Die Ergebnisse zeigen, dass Partikel mit der gleichen Anfangstemperatur und verschiedener Größe unterschiedlich schnell Abkühlen. Das kleinere Partikel weist am Ende der Simulation eine deutlich niedrigere Temperatur auf im Vergleich zum größeren Partikel (siehe umrandete Symbole). Die Abkühlrate der Partikel wird außerdem von der Anfangstemperatur beeinflusst, wie die Kurven der beiden Partikel mit gleicher Anfangsgröße belegen (umrandete und volle Dreiecke). Der Unterschied zwischen Anfangs- und Endtemperatur ist im Fall des heißeren Partikels deutlicher ausgeprägt.

Im Anschluss wurden Simulationen des Verdichtungshubs mit Partikeln durchgeführt, denen die Eigenschaften, also Temperatur und Größe, die sich am Ende der Ladungswechselsimulation ergeben haben, zugewiesen wurden. Anfangstemperatur und -druck in der gasförmigen Umgebung betragen 300 K beziehungsweise 2.0 bar. Die Umgebung besteht aus einem stöchiometrischen iso-Oktan/n-Heptan/Luft-Gemisch mit der Oktanzahl ROZ95. Mithilfe der Simulation konnten die Partikeleigenschaften identifiziert werden, die für das Einleiten einer Selbstzündung zu Beginn der Verdichtung erforderlich sind. Die Entwicklung des Temperaturprofils während des Ver-

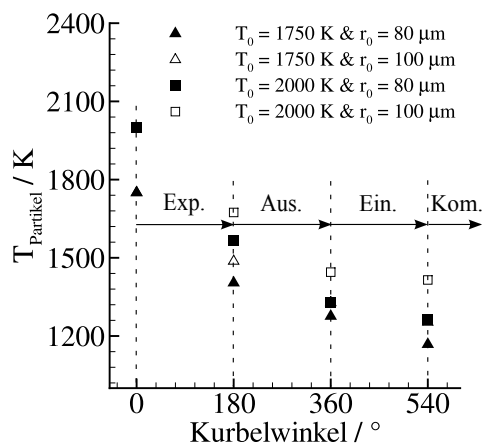


Abbildung 5.24: Entwicklung der Partikeltemperatur während der Simulation von der Expansion bis zum Beginn der Kompression.

dichtungshubs und der Selbstzündung in der unmittelbaren Umgebung des Partikels ist in Abbildung 5.25 abgebildet.

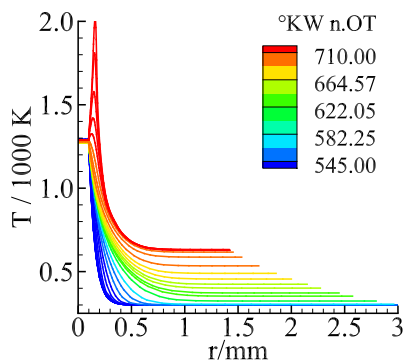


Abbildung 5.25: Exemplarische Temperaturprofile zu verschiedenen Zeitpunkten während der Verdichtung und der Selbstzündung.

In Abbildung 5.26 ist die Temperatur der betrachteten Partikel zu Beginn der Kompression über deren ursprüngliche Größe dargestellt. Die Symbole, die sich innerhalb der gestrichelten Schleife befinden, stehen für jene Partikel, die eine vorzeitige Selbstzündung ausgelöst haben. Demnach ergibt sich unabhängig von der Partikelgröße eine Mindesttemperatur in der Größenordnung von 1300 K als notwendige Bedingung für eine vorzeitige Selbstzündung. Zudem wurden in der Simulation keine vorzeitige Selbstzündungen für die kleineren Partikel ($r_0 < 85 \mu\text{m}$) trotz sehr hoher Temperaturen zu Beginn der Expansion beobachtet.

Die Ergebnisse lassen die Schlussfolgerung zu, dass heiße Partikel, die nach abgeschlossenem Ladungswechsel im Zylinder verbleiben, im darauffolgenden Zyklus eine vorzeitige Zündung bewirken können, falls die Partikeltemperatur zu Beginn der Kompression in der Größenordnung

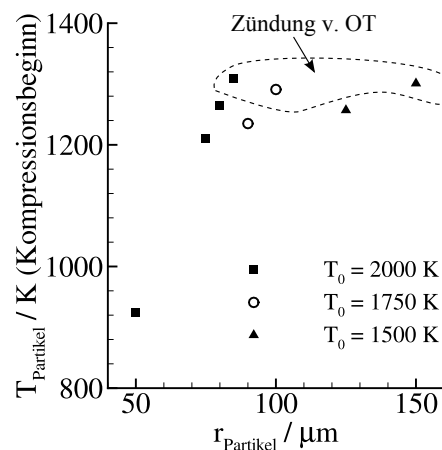


Abbildung 5.26: Selbstzündgrenze an heißen Kohlenstoffpartikeln unterschiedlicher Größe und Temperatur.

von 1300 K liegt. Zu beachten gilt, dass in dieser Studie die Relativbewegung der Partikel zur Gasströmung vernachlässigt wurde. Aufgrund der geringen Masse werden die Partikel vermutlich schnell von der Strömung aufgenommen. Aus diesem Grund ist die Annahme gerechtfertigt, dass die Konvektion eine untergeordnete Rolle spielt. Zudem werden sowohl der Wärmeübergang vom Partikel in die Gasphase als auch die Oberflächenreaktionen, sofern Sauerstoff in der Umgebung vorliegt, die der Abkühlung entgegenwirken, durch die Konvektion verstärkt. In erster Näherung wird davon ausgegangen, dass die Partikeltemperatur nicht maßgeblich durch die Konvektion beeinflusst wird.

5.3.2 Selbstzündung unter Beteiligung von flüssigen Stoffen

In Kapitel 3.2.2.1 wurden zahlreiche Quellen flüssiger Stoffen, die entweder in Form von Tropfen oder als Wandfilme im Brennraum vorliegen können, aufgezählt und deren Einfluss auf die Selbstzündung diskutiert. Dieses Kapitel beschäftigt sich nun mit der Frage, inwiefern Kraftstoff- oder Schmiermitteltropfen als potentielle Ursache für vorzeitige Selbstzündungen in Betracht gezogen werden müssen. Außerdem wird der Einfluss von reaktiven Zwischenprodukten, die in den Flüssigkeitsfilmen vorliegen können, untersucht. Diese können im Allgemeinen während der Niedertemperaturoxidation von Kraftstoffen und unter Umständen auch im flüssigen Motoröl gebildet werden, wie bereits in den Kapiteln 3.1 und 3.2.2.1 beschrieben wurde. Daher besteht die Möglichkeit, dass Tropfen oder Wandfilme derartige Bestandteile aufweisen. Zur Untersuchung der Auswirkungen von einzelnen flüssigen Tropfen auf die Selbstzündung eines Kraftstoff/Luft-Gemischs während der Verdichtung wurden numerische Simulationen mithilfe des in Kapitel 4.2.1 beschriebenen eindimensionalen Verbrennungsmodells durchgeführt. Die Anfangsbedingungen und die instationären thermodynamischen Bedingungen während der Kompression wurden gemäß den Ausführungen in Kapitel 4.2.3 berücksichtigt. Die Tropfenzusammensetzung

wurde mithilfe der in Kapitel 4.2.2 getroffenen Annahmen dargestellt. Die geradkettigen Alkane n-Heptan, n-Dekan und n-Hexadekan wurden demnach als Ersatzstoffe für die flüssigen Anteile des Kraftstoffs und des Motoröls in Betracht gezogen. Die Studien zum Einfluss der reaktiven Zwischenprodukte im Restgas auf die Neigung zur Selbstzündung, die in Kapitel 5.2.2.3 vorgestellt wurden, haben unter anderem auch eine Identifikation der reaktiven und stabilen Zwischenprodukte ermöglicht, die den stärksten Effekt auf die Zündverzugszeiten ausüben, nämlich die Peroxy-Alkyl-Hydroperoxid-Radikale und die Alkyl-Keto-Hydroperoxide (Stoff 3 und 11 in Tabelle 5.7). Diese Stoffe wurden ebenfalls in den im Folgenden vorgestellten Untersuchungen als Repräsentanten für reaktive Zwischenprodukte, die sich möglicherweise in den Flüssigkeitsfilmen befinden, herangezogen. Ein stöchiometrisches iso-Oktan/Luft-Gemisch stellt die unmittelbare gasförmige Tropfenumgebung dar. Diese Vereinfachung ergibt sich aus der Modellierung der flüssigen Phase und der Wahl des verwendeten Reaktionsmechanismus, der die Oxidation von iso-Oktan und n-Heptan beschreibt (cf. 4.2.2). Eine genaue Übersicht der gewählten Anfangs- und Randbedingungen wird in den folgenden Unterkapiteln gegeben. Das Ziel der numerischen Studien besteht darin, die erforderlichen Bedingungen zu ermitteln, die eine vorzeitige Selbstzündung in der unmittelbaren Umgebung eines verdunstenden Tropfens während der Kompression begünstigen.

5.3.2.1 Selbstzündung an Tropfen bestehend aus reinen n-Alkanen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus der numerischen Simulation der Selbstzündung an Tropfen aus reinen n-Alkanen unter instationären motorrelevanten Bedingungen vorgestellt und diskutiert. Variationen der Tropfengröße und der Tropfentemperatur wurden für drei Tropfenkraftstoffe n-Heptan, n-Dekan und n-Hexadekan durchgeführt. Die zu Beginn der Verdichtung erforderlichen Temperaturen, die eine Selbstzündung im Bereich zwischen $\pm 5^\circ\text{KW}$ um den oberen Totpunkt ermöglichen und die entsprechenden Temperaturen im umgebenden Gemisch zum Zeitpunkt des Selbstzündbeginns wurden mithilfe der numerischen Simulation für die verschiedenen in Betracht gezogenen Tropfengrößen bestimmt. Die ermittelten Werte für diese charakteristischen Temperaturen stellen eine Zündgrenze für Gemischzustände in der Umgebung von Tropfen dar. Der Beginn der Selbstzündung wird in diesem Kontext als der Zeitpunkt definiert, an dem die thermische Ausdehnung eine Vergrößerung des betrachteten Volumens bewirkt. Eine vollständige Selbstzündung liegt erst vor, wenn lokal eine Temperatur oberhalb von 2000 K erreicht wird. Die Resultate können anschließend mit den Bedingungen verglichen werden, die laut CFD-Simulationen zu Beginn und kurz vor Erreichen des Verdichtungsendes im Brennraum erwartet werden. Diese wurden bereits in Kapitel 4.2.3 vorgestellt. Die Anfangsbedingungen, die in der Simulation der Selbstzündung an Tropfen aus reinen n-Alkanen berücksichtigt wurden, sind in Tabelle 5.8 zusammengefasst.

Die aus den Parametervariationen erhaltenen Zündgrenzen für sind in Abbildung 5.27 dargestellt. In der linken Grafik sind die Anfangstemperaturen im umgebenden Gemisch, die erforderlich sind, um eine Selbstzündung gegen Ende des Kompressionshubs in der Simulation zu beobach-

Anfangsdruck / bar	2.0
Anfangstemperatur Umgebung / K	300 - 500
Luftzahl Umgebung λ	1.0
Kraftstoff Umgebung	i-C ₈ H ₁₈
Tropfentemperatur / K	370 - 470
Tropfendurchmesser / μm	10 - 150
Tropfenkraftstoff	n-C ₇ H ₁₆ , n-C ₁₀ H ₂₂ , n-C ₁₆ H ₃₄

Tabelle 5.8: Anfangsbedingungen für die Simulation der Selbstzündung an n-Alkan-Tropfen.

ten, über der Tropfengröße aufgetragen. Die rechte Abbildung beinhaltet die Temperaturen, die sich zum Zeitpunkt der einsetzenden Selbstzündung in der Tropfenumgebung durch die Verdichtung ergeben.

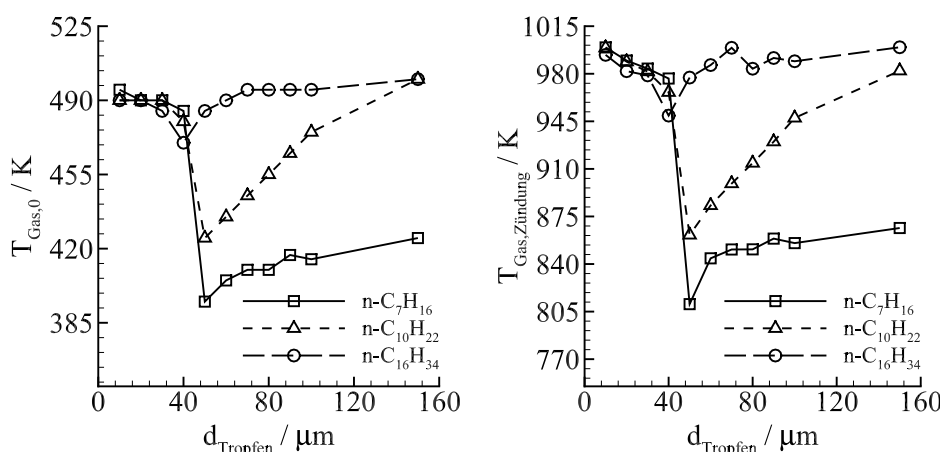


Abbildung 5.27: Erforderliche Bedingungen aus der Simulation für eine vorzeitige Selbstzündung an Tropfen unterschiedlicher Größe und aus verschiedenen n-Alkanen bestehend. Links: Mindesttemperaturen zu Beginn der Verdichtung. Rechts: Temperaturen, die sich zu Beginn der Selbstzündung ergeben.

Die Simulationen wurden für eine Tropfenanfangstemperatur von 370 K durchgeführt. Die Tropfenanfangstemperatur ergibt sich aus der Annahme, dass die Temperatur des Öls bzw. des Kraftstoffs circa der Motortemperatur, die in der Größenordnung von 100 °C liegt, entsprechen. Zudem beträgt die Siedetemperatur des n-Heptan unter den betrachteten Bedingungen ungefähr 396 K und aus diesem Grund stellen höhere Temperaturen in n-Heptan-Tropfen zu Beginn der Verdichtung unphysikalische Bedingungen dar. Ein Vergleich der Zündeigenschaften erfordert jedoch vergleichbare Randbedingungen. Daher wurden die Simulationen für die verschiedenen Tropfenkraftstoffe zunächst für eine Tropfenanfangstemperatur von 370 K durchgeführt. Die Selbstzündung an Tropfen aus reinen n-Alkanen ist durch eine starke Abhängigkeit von

der Tropfengröße gekennzeichnet die zu unterschiedlichen Regimes und Zündmodi führt. Eine grundlegende Unterscheidung erfolgt zunächst in Selbstzündungen, die bereits vor der vollständigen Verdunstung beobachtet werden und solche, die erst nach der vollständigen Verdunstung der Tropfen auftreten. Ferner können mehrere Modi der Selbstzündung in Abhängigkeit der Größe der Tropfen für die verschiedenen Kraftstoffe unterschieden werden.

Im Regime der Tropfen, die vor dem Einsetzen der Selbstzündung vollständig verdunsten, werden zwei unterschiedliche Zündmoden beobachtet. Zum einen kann eine Raumzündung auftreten, die aufgrund nicht vollständig homogener Gemischzustände lokale Unterschiede in den Reaktionsraten aufweist, die wiederum zu einer beschleunigten Selbstzündung in der unmittelbaren Umgebung des zuvor verdunsteten Tropfens führen. Diese Beobachtung trifft auf Tropfen mit sehr geringen Anfangsdurchmessern $d_{Tropfen} \leq 30\mu\text{m}$ zu. Zum anderen kann eine lokale Selbstzündung, die auf die unmittelbare Umgebung des zuvor verdunsteten Tropfens begrenzt ist, auftreten. Dieser Modus wird für Tropfen mit Anfangsdurchmessern im Bereich von $30\mu\text{m} \leq d_{Tropfen} \leq 50\mu\text{m}$ beobachtet.

Das Regime der Tropfen ($d_{Tropfen} \geq 50\mu\text{m}$), die nicht vor dem Auftreten der Selbstzündung vollständig verdunsten, weist ebenfalls mehrere Zündmodi in Abhängigkeit des Tropfendurchmessers auf. Einerseits kann eine lokale Selbstzündung in der unmittelbaren Umgebung von kleineren Tropfen auftreten. Andererseits tritt im Fall von sehr großen Tropfen eine Selbstzündung in den Gemischanteilen auf, die fernab des Tropfens liegen und kaum von den Mehrphasenprozessen an der Tropfenoberfläche beeinflusst werden. Außerdem treten Übergangsszenarien für Tropfen mittlerer Größe auf, in denen die Selbstzündung gleichzeitig lokal am Tropfen und in gewissem Abstand im Gemisch stattfindet. Zunächst überwiegt die Zündung in der unmittelbaren Tropfenumgebung. Mit zunehmender Tropfengröße verlagert sich der Schwerpunkt der Selbstzündung in die weiter entfernten Gemischanteile.

Die unterschiedlichen Zündmodi ergeben sich aus den Wechselwirkungen der physikalischen Transportprozesse mit der chemischen Kinetik. Der Verdunstungsvorgang führt zu einer Abkühlung der Tropfenumgebung. Die kühlende Wirkung wird mit steigendem Durchmesser der betrachteten Tropfen verstärkt. Dadurch entsteht eine Temperaturverteilung, die ein Minimum an der Tropfenoberfläche aufweist und mit steigender Entfernung zum Tropfen ansteigt. Der verdunstende Tropfenkraftstoff vermischt sich mit der Umgebung und bewirkt eine inhomogene Gemischzusammensetzung. Zum einen ergeben sich sehr geringe lokale Luftzahlen λ in der unmittelbaren Tropfenumgebung, die mit steigender Entfernung zum Tropfen in Richtung Umgebung ansteigen. Zum anderen bewirkt die Zumischung des Tropfenkraftstoffs (n-Heptan, n-Dekan und n-Hexadekan), der gegenüber dem Kraftstoff in der Tropfenumgebung (iso-Oktan) eine erhöhte Neigung zur Selbstzündung unter gleichen thermodynamischen Bedingungen aufweist, einen Anstieg der Zündwilligkeit des Gemischs von der Umgebung in Richtung Tropfen. Zusätzlich hat die Vermischung des verdunstenden Tropfenkraftstoffs mit der Tropfenumgebung eine inhomogene Verteilung der lokalen spezifischen Wärmekapazitäten im Gemisch zur Folge. In unmittelbarer Umgebung des Tropfens ergeben sich verglichen mit den entfernteren Gemischanteilen höhere

Werte. Dies führt zu einer Verstärkung der inhomogenen Temperaturverteilung durch die Kompressionsarbeit. Die in der Abbildung 5.27 dargestellten Kurven belegen, dass die verschiedenen betrachteten Kohlenwasserstoffe sich ähnlich verhalten. Lediglich das Ausmaß der Auswirkung der Tropfen auf die Selbstzündung unterscheidet sich erheblich für die unterschiedlichen Kraftstoffe. Der Verlauf der Zündgrenzen aus Abbildung 5.27 wird im Folgenden anhand der verschiedenen Regimes und der zugehörigen Zündmodi erläutert. Zunächst wird der charakteristische Verlauf der Kurven anhand der Tropfen aus n-Heptan diskutiert. Im Anschluss wird auf die Unterschiede zwischen den verschiedenen Kohlenwasserstoffen eingegangen.

5.3.2.1.1 Verlauf der Zündgrenzen

Abbildung 5.28 enthält zur übersichtlicheren Darstellung noch einmal die Ergebnisse aus den Simulationen der Selbstzündung an Tropfen aus n-Heptan.

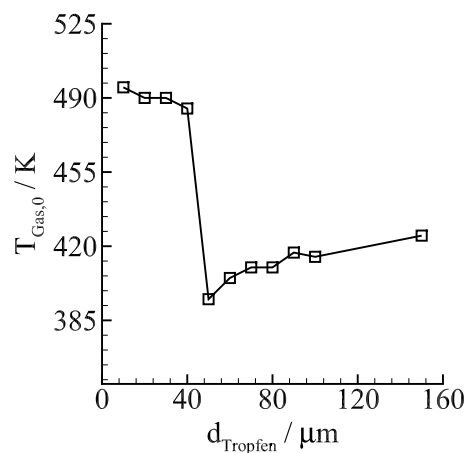


Abbildung 5.28: Erforderliche Mindesttemperaturen zu Beginn der Verdichtung für eine vorzeitige Selbstzündung an n-Heptan Tropfen in Abhängigkeit der Tropfengröße.

Die für eine Selbstzündung im Bereich des Verdichtungsendes erforderlichen Anfangstemperaturen weisen für sehr kleine Tropfen ($d_{\text{Tropfen}} \leq 30 \mu\text{m}$), die bereits früh im Verdichtungsstadium vollständig verdunsten, keine maßgeblichen Unterschiede zwischen den verschiedenen Tropfengrößen auf. Ein Beispiel aus dem entsprechenden Regime ist in Abbildung 5.29 dargestellt. Der Nullpunkt der Achsen stellt den Mittelpunkt des betrachteten Tropfens dar.

In diesem Größenbereich erfasst die Selbstzündung das gesamte betrachtete Volumen, da der Einfluss der Verdunstung von sehr kleinen Tropfen auf die lokalen Bedingungen im Gemisch vernachlässigbar ist. Allerdings wird keine räumlich homogene Selbstzündung beobachtet. Die Gemischanteile, die sich in der unmittelbaren Umgebung des zuvor verdunsteten Tropfens befinden, werden im Vergleich zum restlichen Gemisch schneller umgesetzt. Dieses Verhalten ergibt sich aufgrund der unterschiedlichen Zeitskalen der dissipativen Prozesse. Der Verdunstungsvorgang des Tropfens hat zu einer inhomogenen Verteilung der Temperatur und des Tropfenkraftstoffs im

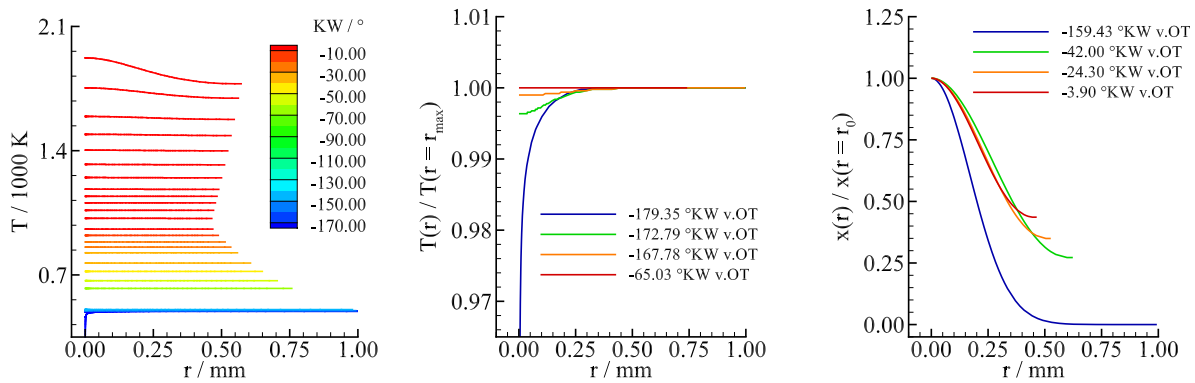


Abbildung 5.29: Beispiel eines Tropfens aus n-Heptan mit einem initialen Durchmesser von $10 \mu\text{m}$: Selbstzündung nach vollständiger Verdunstung des Tropfens. Links: Temperaturprofile zu den verschiedenen Zeitschritten aus der Simulation. Mitte: Normierte Temperaturprofile zu Beginn der Selbstzündung. Rechts: Normierte Profile des n-Heptan-Molenbruchs zu Beginn der Selbstzündung.

Gemisch geführt. Der Ort, an dem sich der Tropfen befand, weist verglichen mit dem umgebenden Gemisch eine geringere Temperatur und einen erhöhten Anteil an Tropfenkraftstoff auf. Die Ergebnisse der Simulation belegen (cf. mittleres und rechtes Bild aus Abbildung 5.29), dass der Abbau von Temperaturinhomogenitäten im Vergleich zum Abbau von inhomogenen Gemischzusammensetzungen schneller erfolgt. Im mittleren Bild sind die auf die Temperatur am rechten Rand des Rechengebiets (stellt den Maximalwert bis zum Einsetzen der Selbstzündung dar) normierten Temperaturprofile zu verschiedenen Zeitpunkten dargestellt. Das rechte Bild beinhaltet die auf den Molenbruch am linken Rand des Rechengebiets (stellt den Maximalwert bis zum Einsetzen der Selbstzündung dar) normierten Molenbrüche des Tropfenkraftstoffs. Nehmen die normierten Profile an jedem Punkt des betrachteten Volumens vor dem Auftreten der Selbstzündung den Wert 1 an, ist der Dissipationsvorgang abgeschlossen und eine vollkommen homogene Verteilung liegt vor.

Die Simulationen zeigen, dass bereits 65.0°KW vor Erreichen des Verdichtungsendes ein homogenes Temperaturprofil vorliegt (cf. mittleres Diagramm in Abbildung 5.29, während die ungleichförmige Verteilung des Tropfenkraftstoffs bis zum Einsetzen der Selbstzündung (ungefähr 3.9°KW vor dem OT) bestehen bleibt (cf. rechtes Diagramm in Abbildung 5.29. Aufgrund der geringen Tropfengröße ergeben sich jedoch nur geringfügige lokale Unterschiede in der Gemischzusammensetzung. Der Einfluss des Tropfens auf die Gemischzusammensetzung bleibt auch nach vollständiger Verdunstung erhalten und führt lokal zu einer beschleunigten Selbstzündung. Die Nachhaltigkeit dieses Einflusses wird maßgeblich durch den Zeitpunkt der abgeschlossenen Verdunstung beeinflusst. Je früher die Verdunstung der Tropfen abgeschlossen ist, desto geringer ist der Einfluss der Tropfen auf die Selbstzündung. Diese Beobachtung kann zum einen mithilfe der längeren Zeitspanne, die den molekularen Transportprozessen zum Abbau der inhomogenen Verteilung des Kraftstoffs und der Temperatur zur Verfügung steht, erklärt werden. Außerdem weist

die Diffusionsgeschwindigkeit zu Beginn der Verdichtung höhere Werte auf, da der kontinuierlich ansteigende Druck die dissipativen Prozesse bremst. Zum anderen hängt die Zeitspanne, die zur kompletten Verdunstung benötigt wird, von der Größe der Tropfen und von den Verdunstungseigenschaften des betrachteten Kohlenwasserstoffs ab.

Die Selbstzündung in der Umgebung von Tropfen, die erst kurz vor dem Ende der Kompression vollständig verdunsten oder die der vollständigen Verdunstung knapp entgehen, findet im Vergleich zu den früh verdunstenden Tropfen bereits bei deutlich niedrigeren Anfangstemperaturen statt. Diese Beobachtungen ergeben sich im Tropfengrößenintervall $30\mu\text{m} \leq d_{Tropfen} \leq 50\mu\text{m}$ (cf. Abbildung 5.27). Zudem wird in diesem Intervall für alle betrachteten Kohlenwasserstoffe ein Minimum in der Mindestanfangstemperatur beobachtet. Die für das Auftreten einer Selbstzündung vor Erreichen des Kompressionsendes erforderlichen Mindesttemperaturen im Gemisch zu Beginn der Verdichtung hängen maßgeblich von dem betrachteten Kohlenwasserstoff ab.

Abbildung 5.30 zeigt exemplarisch die Ergebnisse aus der Simulation der Selbstzündung an einem n-Heptan-Tropfen mit einem Anfangsdurchmesser von $50\mu\text{m}$. Zudem beinhaltet die Abbildung einen Vergleich der lokalen Oktanzahl und der Temperatur zum Zeitpunkt der Selbstzündung in der Umgebung des betrachteten n-Heptan-Tropfens und des deutlich früher verdunstenden n-Heptan-Tropfens mit einem Anfangsdurchmesser von $10\mu\text{m}$ aus dem vorangegangenen Beispiel (cf. Abbildung 5.29). Dargestellt ist das lokale Verhältnis des Molenbruchs des iso-Oktans bezogen auf den Molenbruch des gesamten Kraftstoffs (Summe aus iso-Oktan und n-Heptan bzw. n-Dekan oder n-Hexadekan). Dieses Verhältnis entspricht einer lokalen Oktanzahl und kann als Maß für die Zündwilligkeit herangezogen werden. Je geringer der lokale Wert dieser Größe, desto höher ist die Neigung zur Selbstzündung. Ein Gemisch mit der Oktanzahl 100 weist die gleiche Neigung zur Selbstzündung auf f wie reines iso-Oktan.

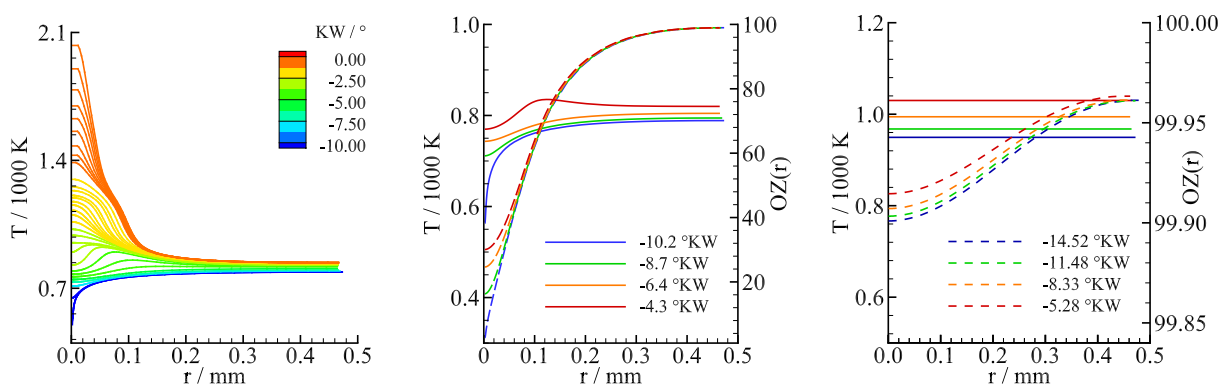


Abbildung 5.30: Beispiel eines Tropfens aus n-Heptan mit einem initialen Durchmesser von $50\mu\text{m}$:

Selbstzündung kurz nach vollständiger Verdunstung des Tropfens. Links: Temperaturprofile zu unterschiedlichen Zeitpunkten. Mitte: Temperaturprofile (durchgezogen) sowie lokale Oktanzahlen (gestrichelt) um den Zeitpunkt der Selbstzündung. Rechts: Temperaturprofile und zugehörige lokale Oktanzahlen eines früh verdunstenden Tropfens aus n-Heptan mit einer Anfangsgröße von $10\mu\text{m}$.

Die zeitliche Entwicklung des Temperaturprofils (cf. linkes Bild der Abbildung 5.30) zeigt eine lokale Selbstzündung, die in der unmittelbaren Umgebung des kurz zuvor vollständig verdunsteten Tropfens beginnt. Aus der mittleren Grafik geht hervor, dass der Tropfen einen erheblichen Einfluss auf die lokale Zündwilligkeit im umgebenden Gemisch ausübt. Zudem liegt im Gegensatz zum vorangegangenen Beispiel vor dem Einsetzen der Selbstzündung eine inhomogene Verteilung der Temperatur vor. Die lokale Oktanzahl am Tropfen sinkt auf einen Wert von ungefähr 32, während im Gemisch fernab des Tropfens Oktanzahlen von nahezu 100 vorliegen. Im Vergleich hierzu ergibt sich im Fall des früh verdunstenden Tropfen (cf. rechtes Bild in Abbildung 5.30) lediglich ein geringfügiger Einfluss auf die lokale Zündwilligkeit. Die Oktanzahlen liegen im betrachteten Volumen zwischen 99.7 und 100. Im Beispiel des größeren n-Heptan-Tropfens findet die Selbstzündung nicht im Bereich der geringsten Oktanzahlen statt. Am Ort der Selbstzündung weist sie einen Wert von ungefähr 70 auf. Der Selbstzündprozess beginnt bei einer Temperatur von ungefähr 800 K, während die Temperatur zu Beginn der Selbstzündung im Beispiel des früh verdunstenden Tropfens ≈ 1000 K beträgt.

Die Abbildung 5.31 verdeutlicht den Einfluss der Oktanzahl eines stöchiometrischen iso-Oktan/n-Heptan/Luft-Gemischs auf die Neigung zur Selbstzündung in Abhängigkeit der Gemischtemperatur. Die dargestellten Zündverzugszeiten wurden mithilfe des null-dimensionalen Verbrennungsmodells aus Kapitel 4.2.1 für einen konstanten Druck von 40 bar und unterschiedlichen Anfangstemperaturen (700 K, 800 K, 900 K und 1000 K) bestimmt und anschließend auf den Wert des reinen iso-Oktan/Luft-Gemischs normiert.

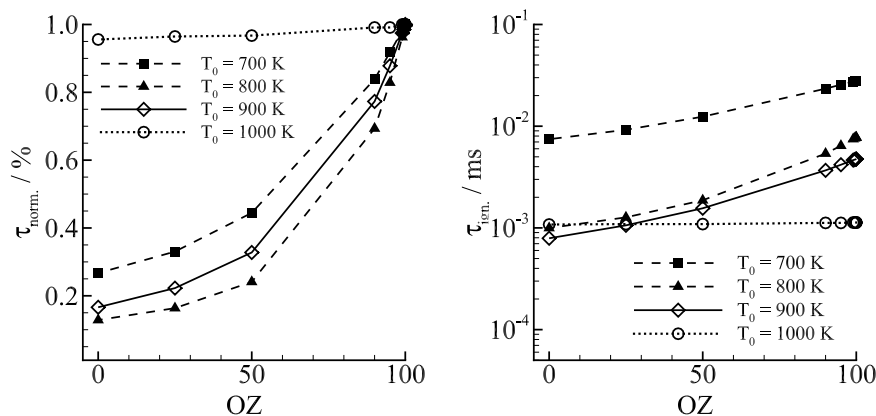


Abbildung 5.31: Normierte (links) und absolute (rechts) Zündverzugszeiten von stöchiometrischen Gemischen in Abhängigkeit der Oktanzahl, die mithilfe der numerischen Simulation für einen konstanten Druck von 40 bar und Temperaturen zwischen 700 K und 1000 K bestimmt wurden.

Die Ergebnisse zeigen eine Reduzierung der Zündverzugszeit auf ca. 40 % im Vergleich zum reinen iso-Oktan/Luft-Gemisch für die Bedingungen (800 K, OZ = 70), die am Zündort des erst kurz vor dem Ende der Verdichtung verdunstenden n-Heptan-Tropfens aus Abbildung 5.30 zum Zündbeginn vorliegen. Während für eine Temperatur von 700 K und eine Oktanzahl von 70 lediglich eine Verringerung der Zündverzugszeiten auf ungefähr 65 % des Wertes für reines iso-Oktan

erreicht wird. Aus der rechten Grafik in Abbildung 5.31 geht hervor, dass die Zündverzugszeiten für eine Temperatur von 700 K unabhängig von der Oktanzahl nahezu eine Größenordnung oberhalb der Zündverzugszeiten für die Temperaturen 800 K oder 900 K liegen. Für Temperaturen im Bereich von 1000 K wird kein merklicher Einfluss der Oktanzahl auf die Zündverzugszeiten beobachtet. Unter diesen Bedingungen ist die Hochtemperaturkinetik (cf. Kapitel 3.1) maßgeblich für das Auftreten der Selbstzündung. Die chemischen Reaktionen aus diesem Regime sind nahezu unabhängig von den betrachteten Kohlenwasserstoffen und damit einhergehend auch von der lokalen Zusammensetzung des Gemischs.

Die Simulationsergebnisse verdeutlichen, dass Temperaturen im Bereich von 800 K eine Voraussetzung für eine lokale Selbstzündung in der Umgebung von spät verdunstenden n-Heptan-Tropfen unter den betrachteten Bedingungen darstellen. Die sehr früh verdunstenden Tropfen können aufgrund des geringeren Tropfenvolumens nur geringfügige Änderungen in der lokalen Oktanzahl bewirken. Zudem steht der molekularen Diffusion eine erheblich längere Zeitspanne zur Verfügung. Gegen Ende der Verdichtung liegen nur geringfügige Unterschiede in der lokalen Oktanzahl vor, wie aus dem rechten Diagramm in Abbildung 5.30 hervorgeht. Diese reichen nicht aus, um eine maßgebliche Beschleunigung der Selbstzündung herbeizuführen. Die Zündverzugszeiten entsprechen nahezu denen eines homogenen Gemischs aus iso-Oktan und Luft. Aus diesem Grund werden deutlich höhere Temperaturen in der Tropfenumgebung von sehr kleinen Tropfen benötigt, um eine Selbstzündung einzuleiten.

Aus den Ergebnissen der Simulationen für Tropfen, deren Durchmesser 50 μm überschreitet, geht hervor, dass die erforderliche Anfangstemperatur mit der Tropfengröße erneut kontinuierlich ansteigt. In Abbildung 5.32 sind die Ergebnisse für Tropfen aus diesem Größenbereich, die einen Anfangsdurchmesser $d_{Tropfen} \geq 100 \mu\text{m}$ aufweisen, dargestellt. In beiden Fällen wird eine lokale Selbstzündung in der unmittelbaren Umgebung des Tropfens beobachtet. Die zugehörige Anfangstemperatur zu Beginn der Verdichtung beträgt im linken Beispiel $T_0 = 415 \text{ K}$ und im rechten Beispiel $T_0 = 425 \text{ K}$. Der Unterschied in der erforderlichen Mindestanfangstemperatur ist auf das Ausmaß der Kühlwirkung der Tropfen, die mit dem Durchmesser ansteigt, zurückzuführen.

Als Maß für die Kühlwirkung der Tropfen kann unter anderem die Oberflächentemperatur herangezogen werden. Die Höhe dieser Temperatur ergibt sich aus der Energiebilanz am Tropfenrand. Zum einen erfolgt aufgrund des Temperaturunterschieds zwischen Tropfen und Umgebung ein Wärmeübergang. Unter den betrachteten Bedingungen liegt die Oberflächentemperatur der Tropfen stets unterhalb der Temperatur im umgebenden Gemisch. Aus diesem Grund wird Wärme von der Umgebung auf den Tropfen übertragen und die Umgebung abgekühlt. Zum anderen bewirkt die Verdunstung, bedingt durch die hierfür erforderliche Verdampfungsenthalpie, eine Abkühlung der Tropfenoberfläche und des unmittelbar am Tropfen vorliegenden Gemischs. Dieser Vorgang verhindert einerseits, dass die Tropfen ins thermische Gleichgewicht mit der Umgebung gelangen und verstärkt andererseits die kühlende Wirkung der Tropfen.

Die Verdunstung des Tropfenkraftstoffs wird solange stattfinden, bis der Partialdruck des verdunsteten Kraftstoffs den Sättigungsdampfdruck erreicht. Dieser Wert ist maßgeblich von der

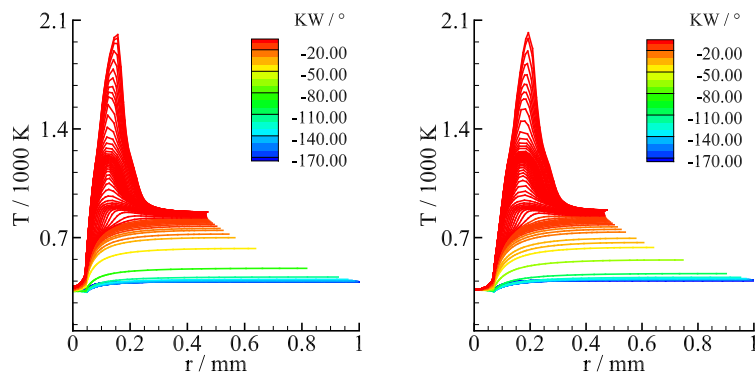


Abbildung 5.32: Temperaturprofile aus der Simulation für zwei verschiedene Tropfen aus n-Heptan, die nicht vor dem Auftreten der Selbstzündung vollständig verdunsteten. Links: Anfangsdurchmesser 100 µm. Rechts: Anfangsdurchmesser 150 µm

Temperatur des betrachteten flüssigen Kraftstoffs abhängig. Unter den betrachteten instationären Bedingungen während des Verdichtungshubs bewirkt die Kompressionsarbeit einen kontinuierlichen Anstieg der Gemischtemperatur. Als Folge steigt der aus dem umgebenden Gemisch in den Tropfen übertragene Wärmestrom und mit ihm die Oberflächentemperatur der Tropfen. Der Anstieg der Tropfenoberflächentemperatur bewirkt wiederum eine Erhöhung des Sättigungsdampfdruck des verdunstenden Kraftstoffs und verhindert, dass der Verdunstungsvorgang zum Erliegen kommt. Zudem bewirkt der ansteigende Druck eine Erhöhung der Siedetemperatur im Tropfen und eine kontinuierliche Verringerung der zur Verdunstung benötigten Verdampfungswärme. Diese Effekte üben eine beschleunigende Wirkung auf den Verdunstungsvorgang aus. Die Stoffdiffusion sorgt zusätzlich für den Transport des verdunsteten Kraftstoffs von der Tropfenoberfläche in die Umgebung und unterstützt die Verdunstung. Die Stoffdiffusion ist jedoch umgekehrt proportional zum Druck und nimmt mit voranschreitender Verdichtung ab.

Das Ausmaß der Kühlwirkung wird maßgeblich durch die Größe der Tropfen und die Siedeeigenschaften des betrachteten Kohlenwasserstoffs bestimmt. Zunächst soll die Auswirkung der Tropfengröße auf die Kühlwirkung dargestellt werden. Die Diskussion des Einflusses der Siedeeigenschaften erfolgt später im Rahmen der Erläuterung der Unterschiede zwischen den untersuchten Tropfenkraftstoffen. Zur Beurteilung des Einflusses der Tropfengröße auf den Verdunstungsvorgang und auf die Kühlwirkung ist in Abbildung 5.33 ein Vergleich der Oberflächentemperatur, der Temperatur im Tropfenzentrum, der Temperatur im Gemisch am rechten Rand des betrachteten Volumens normiert auf die Anfangstemperatur, der Abnahme des Tropfendurchmessers sowie der Molenbrüche des Tropfenkraftstoffs über dem Kurbelwinkel für beide Tropfen aufgetragen. Der Verlauf der Oberflächentemperaturen in der oberen linken Grafik in Abbildung 5.33 zeigt zu Beginn der Verdichtung zunächst eine schnelle Abkühlung der Tropfenoberfläche. Diese Beobachtung ist auf die nicht konsistente Wahl der Anfangsbedingungen in der Grenzschicht zurückzuführen. Das Simulationswerkzeug überprüft zu Beginn der Simulation die Anfangsbedingungen

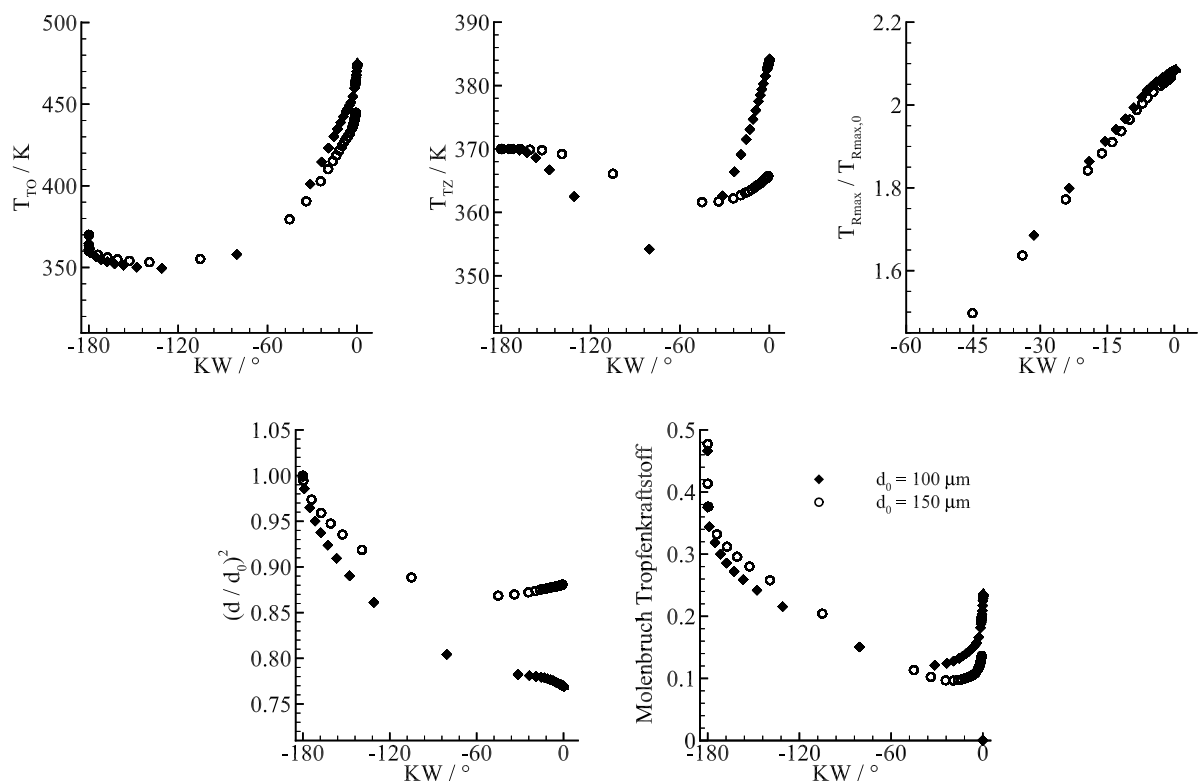


Abbildung 5.33: Oberflächentemperatur T_{TO} , Temperatur im Tropfenzentrum T_{TZ} , normierte Temperatur der Tropfenumgebung $T_{Rmax}/T_{Rmax,0}$, Tropfengröße $(d/d_0)^2$ und Molenbruch des verdunsteten Kraftstoffs am Tropfenrand aufgetragen über dem Kurbelwinkel für zwei Tropfen aus n-Heptan mit unterschiedlicher Größe.

und passt diese an, so dass die differential-algebraischen Gleichungen erfüllt sind. Dies spiegelt sich auch in dem Verlauf des Molenbruchs des Tropfenkraftstoffs wider, der ebenfalls durch einen leichten Rückgang zu Beginn geprägt ist.

Nach der Anpassung der Anfangsbedingungen findet in beiden Fällen ein leichter Rückgang der Oberflächentemperatur statt. Das Ausmaß der Abnahme ist stärker ausgeprägt für den kleineren der beiden Tropfen (Rautensymbole). Die Änderung der Tropfenoberflächentemperatur hängt unter anderem von dem Temperaturgradienten zwischen Umgebung und Tropfen, von dem Massenstrom des verdunstenden Kraftstoffs und von der absoluten Wärmekapazität des Tropfens ab. Der Massenstrom des verdunstenden Tropfenkraftstoffs nimmt bei ansonsten gleichen Bedingungen mit steigender Tropfenoberfläche beziehungsweise steigender Tropfengröße zu. Dem größeren Tropfen wird zu Beginn somit mehr Energie durch die Verdunstung entzogen. Der größere Tropfen (kreisförmige Symbole) weist aufgrund der höheren Masse eine höhere absolute Wärmekapazität auf. Die Verläufe der Temperatur im Tropfeninneren in der rechten oberen Grafik in Abbildung 5.33 sind analog zu den Oberflächentemperaturen durch eine Abnahme zu Beginn der Kompression gekennzeichnet. Die Abnahme der Temperatur im Tropfeninneren wird durch die

Wärmeleitung aufgrund des Temperaturgradienten zwischen Oberfläche und Tropfenmittelpunkt bewirkt. Aufgrund der höheren Wärmekapazität des größeren Tropfens bewirkt der Wärmestrom von innen nach außen eine geringere Temperaturabnahme, verglichen mit dem kleineren Tropfen. Dadurch ergibt sich ein höherer Temperaturgradient im Tropfen und damit ein höherer Wärmestrom an die Tropfenoberfläche. Der große Tropfen kann den Temperaturabfall durch den Verdunstungsvorgang an der Oberfläche effektiver kompensieren. Zudem ist die Anfangstemperatur im umgebenden Gemisch des größeren Tropfens ($T_0 = 425\text{ K}$) im betrachteten Beispiel etwas höher, verglichen mit dem kleineren Tropfen ($T_0 = 415\text{ K}$), so dass bei gleicher Tropfenanfangstemperatur ein geringfügig erhöhter Wärmeübergang aus dem Gemisch an die Tropfenoberfläche stattfindet. Das Zusammenspiel der diskutierten Effekte führt zu dem beobachteten Unterschied in der Abnahme der Oberflächentemperatur der beiden betrachteten Tropfen. Eine genaue Betrachtung der Temperaturverläufe belegt, dass die Reduzierung der Tropfentemperatur während der Anpassung der Anfangsbedingungen nahezu identische Anfangswerte der Oberflächentemperatur für beide Tropfen bewirkt. Die Differenz beträgt in dem betrachteten Beispiel circa 3 K. Die Korrekturmaßnahme hat also in diesem Fall keinen signifikanten Einfluss auf den weiteren Verlauf der Oberflächentemperaturen. Zu Beginn der Kompression weist der kleinere Tropfen aufgrund der stärkeren Temperaturabnahme an der Oberfläche eine höhere Kühlwirkung auf das umgebende Gemisch auf als der größere Tropfen.

Mit voranschreitender Verdichtung erreicht die Oberflächentemperatur ein Minimum und steigt anschließend wieder an. Das Minimum wird im Beispiel des größeren Tropfens im Vergleich zu dem kleineren Tropfen bei höheren Temperaturwerten beobachtet. Die Abnahme des Tropfendurchmessers, die in der unteren linken Grafik in Abbildung 5.33 für beide Tropfen dargestellt ist, gepaart mit der absinkenden Oberflächentemperatur führen zu einer Verringerung des Verdunstungsmassenstroms und damit auch der Abkühlung der Tropfenoberfläche. Der Verlauf der Molenbrüche des verdunsteten Tropfenkraftstoffs in der unmittelbaren Umgebung der Tropfen, die in der rechten unteren Grafik der Abbildung 5.33 dargestellt sind, belegen, dass der große Tropfen im Vergleich zum kleinen Tropfen höhere Verdunstungsraten in der ersten Hälfte der Verdichtung aufzeigt. Diese Beobachtung ist zum einen auf die höheren Temperaturen an der Oberfläche und im Inneren des großen Tropfens und zum anderen auf dessen erheblich größere Oberfläche zurückzuführen.

Im weiteren Verlauf der Verdichtung steigt die Temperatur im umgebenden Gemisch und damit einhergehend der aus der Umgebung an die Tropfenoberfläche übertragene Wärmestrom stetig an. Sobald die durch den Wärmestrom aus der Umgebung übertragene Energie den Wärmeverlust durch die Verdunstung überwiegt, beginnt die Oberflächentemperatur der Tropfen wieder anzusteigen. Dieses Verhalten hat eine Steigerung der Verdunstungsraten zur Folge und führt gleichzeitig zu einer Verringerung des Temperaturgradienten zwischen der Tropfenoberfläche und der Umgebung. Die stetige Abnahme der Tropfengröße und damit der Tropfenmasse durch die Verdunstung bewirkt eine kontinuierliche Abnahme der absoluten Wärmekapazität der Tropfen. Zudem führt die Steigerung des Drucks zu einer Verringerung der erforderlichen Verdampfungs-

enthalpie und somit der Kühlwirkung durch die Verdunstung. Auf diese Weise findet trotz des verringerten Wärmeübergangs aus der Umgebung und der erhöhten Verdunstungsrate eine Beschleunigung des Temperaturanstiegs an der Tropfenoberfläche statt. Aufgrund der insgesamt geringeren absoluten Wärmekapazität und der geringeren Abkühlung des kleinen Tropfens ist die Beschleunigung der Temperaturerhöhung für diesen Tropfen stärker ausgeprägt als beim großen Tropfen. Während die Oberflächentemperatur des kleinen Tropfens auf circa 485 K ansteigt, erreicht sie im Beispiel des großen Tropfens lediglich einen Wert von nahezu 450 K. In dieser Phase des Verdichtungshubs bewirkt der große Tropfen eine wesentlich höhere Abkühlung seiner Umgebung, verglichen mit dem kleinen Tropfen. Ein Beleg für die erhöhte Kühlwirkung findet sich in der rechten oberen Grafik in Abbildung 5.33, in der die Entwicklung der Temperatur im Gemisch fernab der Tropfenoberfläche, bezogen auf den zugehörigen Anfangswert, dargestellt ist. Trotz der höheren Anfangstemperatur im Beispiel des großen Tropfens weist die Temperatur am Ende der Kompression in diesem Bereich einen, wenn auch nur geringfügig, niedrigeren Wert auf, verglichen mit dem kleineren Tropfen.

Der Vergleich der beiden Tropfen hat gezeigt, dass in diesem Größenbereich kleinere Tropfen zu Beginn der Verdichtung aufgrund ihrer geringeren absoluten Wärmekapazität eine stärkere Abkühlung der Umgebung bewirken als große Tropfen. Dieser Effekt kehrt sich jedoch mit fortschreitender Verdichtung und steigender Temperatur in die entgegengesetzte Richtung und sorgt für einen schnelleren Anstieg der Oberflächentemperatur des kleinen Tropfens. Die Temperaturen im Inneren und an der Oberfläche größerer Tropfen unterliegen trotz der höheren Verdunstungsraten deutlich geringeren Veränderungen. Dieses Verhalten begünstigt den Wärmeübergang aus der Umgebung in den Tropfen und beschleunigt die Abkühlung der Umgebung.

5.3.2.1.2 Unterschiede in den Zündgrenzen für die unterschiedlichen Tropfenkraftstoffe

Nachdem in den vorangegangenen Absätzen der Verlauf der Zündgrenze bezogen auf die Tropfengröße für den Tropfenkraftstoff n-Heptan diskutiert und anhand der Mehrphasenprozesse erläutert wurde, erfolgt nun die Diskussion der Unterschiede, die für die verschiedenen Tropfenkraftstoffe beobachtet werden. Neben dem n-Heptan wurden n-Dekan und n-Hexadekan als Tropfenkraftstoffe untersucht. Wie bereits in Kapitel 4.2.2 beschrieben, unterscheiden sich die ausgewählten Kraftstoffe unter gleichen thermodynamischen Bedingungen nicht in ihrer Neigung zur Selbstzündung. Die physikalischen Eigenschaften der betrachteten Kohlenwasserstoffe hingegen, insbesondere die Größen, die einen maßgeblichen Einfluss auf die Mehrphasenprozesse ausüben, weisen große Unterschiede auf. In Abbildung 5.34 sind die aus Abbildung 5.27 bereits bekannten Simulationsergebnisse noch einmal dargestellt.

Die Unterschiede in den Stoffwerten bewirken große Abweichungen im Verdunstungsverhalten und somit auch in den Zündgrenzen der einzelnen Tropfenkraftstoffe. Zunächst wird ein Vergleich der verschiedenen Tropfenkraftstoffe im Regime der verdunstenden Tropfen durchgeführt. Die Abbildung 5.35 beinhaltet die Ergebnisse der Simulation für Tropfen mit einem Anfangs-

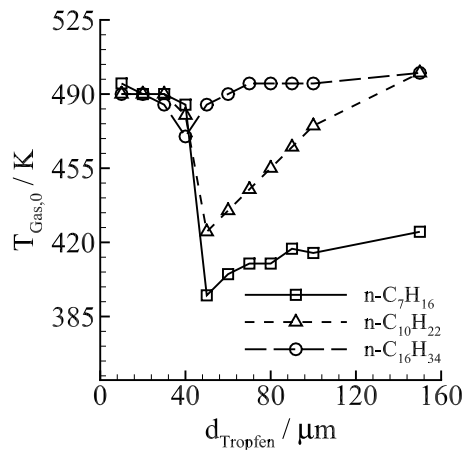


Abbildung 5.34: Erforderliche Mindesttemperaturen zu Beginn der Verdichtung für eine vorzeitige Selbstzündung an Tropfen aus den drei betrachteten n-Alkanen in Abhängigkeit der Tropfengröße.

durchmesser von $10\ \mu\text{m}$ und einer Tropfenanfangstemperatur von $370\ \text{K}$. Die für das Auftreten einer Selbstzündung erforderliche Anfangstemperatur in der Umgebung (cf Abbildung 5.27) beträgt im Beispiel des n-Heptans $495\ \text{K}$ (linkes Diagramm) und für n-Dekan (mittleres Diagramm) sowie im Beispiel des n-Hexadekans (rechtes Diagramm) jeweils $490\ \text{K}$. Die Darstellung zeigt die Temperaturprofile in der Umgebung ab dem Zeitpunkt der vollständigen Verdunstung der Tropfen.

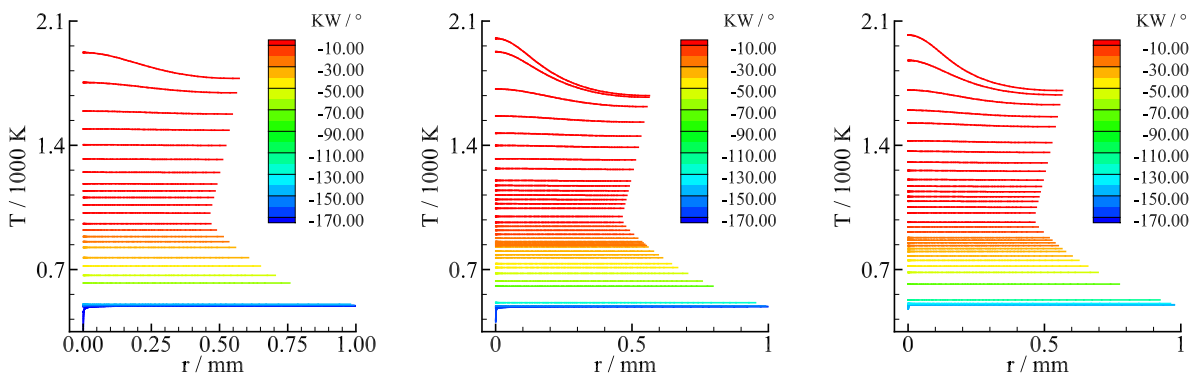


Abbildung 5.35: Selbstzündung in der Umgebung von Tropfen aus den verschiedenen Kraftstoffen, einem Anfangsdurchmesser von $10\ \mu\text{m}$ und einer Tropfentemperatur von $370\ \text{K}$. Links: Tropfen aus n-Heptan. Mitte: Tropfen aus n-Dekan. Rechts: Tropfen aus n-Hexadekan. Die Anfangstemperatur des Tropfens aus n-Heptan beträgt $495\ \text{K}$, die der Tropfen aus n-Dekan und n-Hexadekan jeweils $490\ \text{K}$.

Aus diesen Ergebnissen gehen keine wesentlichen Unterschiede in den Eigenschaften der Selbstzündung zwischen den Tropfen aus n-Heptan, n-Dekan und n-Hexadekan unter den betrachteten Bedingungen hervor. Im Rahmen der Diskussion des Einflusses des Tropfendurchmessers wurde bereits festgestellt, dass sehr kleine Tropfen keine signifikante Wirkung auf die Selbstzündung

haben. Aufgrund der geringen Tropfenmasse und der hiermit einhergehenden geringen Kühlwirkung sowie der frühen vollständigen Verdunstung können sehr kleine Tropfen nur geringfügige Inhomogenitäten im Gemisch hervorrufen. Unter diesen Voraussetzungen spielen die Unterschiede in den Stoffwerten eine untergeordnete Rolle bei der Selbstzündung. Dennoch treten Unterschiede im Hinblick auf den Zeitpunkt der vollständigen Verdunstung zwischen den einzelnen Kraftstoffen auf. Die Zeitpunkte der vollständigen Verdunstung der betrachteten Tropfen sind in der Abbildung 5.36 (in °KW vor OT) über der Tropfengröße aufgetragen.

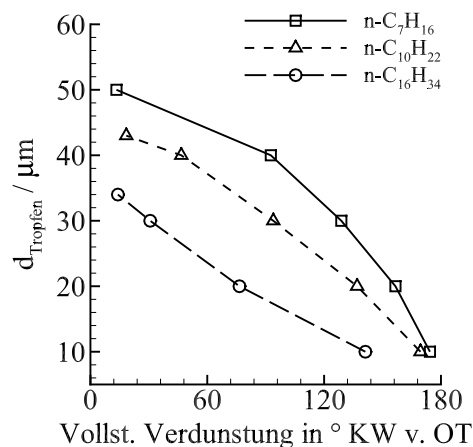


Abbildung 5.36: Zeitpunkt der vollständigen Verdunstung für die betrachteten Tropfenkraftstoffe in Abhängigkeit der Tropfengröße.

Während der Tropfen aus n-Heptan bereits kurz nach Beginn der Kompression, ca. zum Zeitpunkt 174 °KW vor OT vollständig verdunstet ist, bleibt der Tropfen aus n-Dekan bis zum Zeitpunkt 168 °KW vor OT bestehen und der Tropfen aus n-Hexadekan überlebt sogar bis zum Zeitpunkt 142 °KW vor OT. In der Diskussion des Verlaufs der Zündgrenze der n-Heptan-Tropfen wurde geschlussfolgert, dass langlebige Tropfen einen größeren Einfluss auf die Selbstzündung nehmen können, als solche die sehr früh verdunsten. Daher würde man erwarten, dass der Tropfen aus n-Hexadekan unter diesen Bedingungen eine deutlich stärkere Auswirkung auf die Selbstzündung hat, als die Simulation vorhersagt. Diese Beobachtung gilt jedoch nur für Tropfen, die sich durch ähnliche Siedeeigenschaften auszeichnen. Im betrachteten Beispiel werden Tropfen mit stark voneinander abweichenden physikalischen Eigenschaften miteinander verglichen. In Abbildung 5.37 sind die Temperaturen und die lokalen Oktanzahlen, die zum Zeitpunkt der einsetzenden Selbstzündung in der Umgebung der verschiedenen Tropfenkraftstoffe vorherrschen, dargestellt.

Der Vergleich der verschiedenen Tropfen offenbart, dass die Inhomogenität in der Gemischzusammensetzung im Beispiel des n-Heptan-Tropfens am geringsten ausgeprägt ist. Während die lokale Oktanzahl in der Umgebung der Tropfen aus n-Dekan und n-Hexadekan Werte von ca. 99.8 aufweist, bewirkt der Tropfen aus n-Heptan lediglich einen Rückgang der Oktanzahl auf 99.9. Trotz der etwas erhöhten Anfangstemperatur ($\Delta T = 5 \text{ K}$) und der ebenfalls leicht erhöhten Temperaturen während der Verdichtung, beginnt die Selbstzündung in der Umgebung des

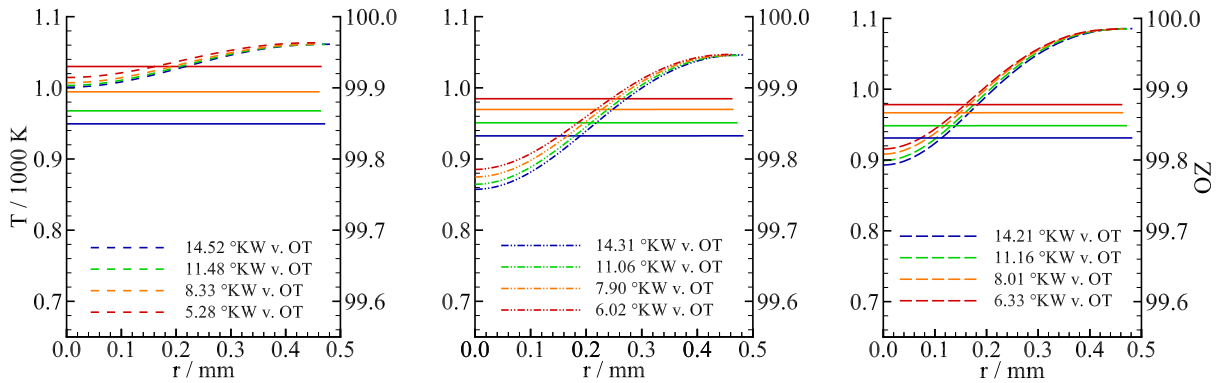


Abbildung 5.37: Profile der Temperaturen und der Oktanzahlen zum Zeitpunkt der Selbstzündung.
Links: Tropfen aus n-Heptan. Mitte: Tropfen aus n-Dekan. Rechts: Tropfen aus n-Hexadekan.

n-Heptan-Tropfens später im Vergleich zu den beiden anderen Tropfen. Diese Beobachtung ist auf die geringeren Oktanzahlen in der unmittelbaren Umgebung der Tropfen aus n-Dekan und aus n-Hexadekan, die sich durch die spätere Verdunstung ergeben, zurückzuführen.

Interessanterweise weist die Umgebung im Beispiel des Tropfens aus n-Dekan, verglichen mit dem Tropfen aus n-Hexadekan, eine ausgeprägtere Inhomogenität in der Gemischzusammensetzung auf. Einerseits bedeutet ein späterer Zeitpunkt der vollständigen Verdunstung, dass ein höherer Druck in der Umgebung der Tropfen vorliegt und die Stoffdiffusion langsamer abläuft. Andererseits weist das n-Hexadekan über den gesamten Verdunstungsprozess geringere Verdunstungsraten auf, verglichen mit dem n-Dekan. Der Molenbruch des Tropfenkraftstoffs nach vollständiger Verdunstung ist für beide Kraftstoffe in Abbildung 5.38 dargestellt.

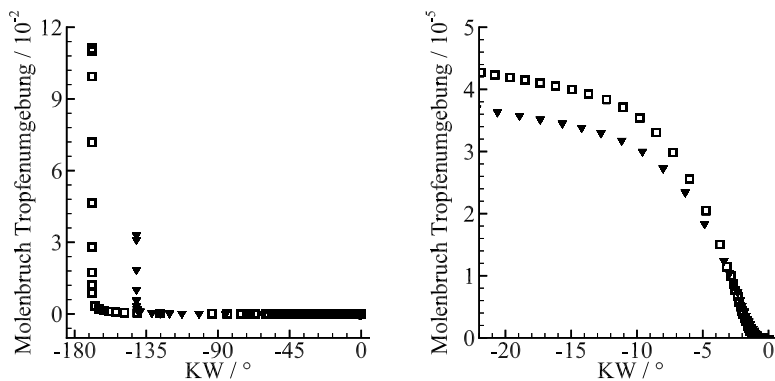


Abbildung 5.38: Molenbrüche des Tropfenkraftstoffs in der unmittelbaren Umgebung des vollständig verdunsteten Tropfens aus n-Dekan (leere Quadrate) und aus n-Hexadekan (gefüllte Dreiecke). Links: Gesamte Kompression. Rechts: Ende der Kompression.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Molenbruch in der unmittelbaren Umgebung des n-Hexadekan-Tropfens bis kurz vor Ende der Kompression niedriger ist im Vergleich zum n-Dekan-Tropfen

und die sich ergebende Inhomogenität in der Gemischzusammensetzung schneller durch die Diffusion abgebaut werden kann.

Wesentliche Unterschiede in den Zündgrenzen der betrachteten Tropfen ergeben sich erst für Tropfengrößen oberhalb von $30\ \mu\text{m}$, wie aus der Abbildung 5.27 hervorgeht. Insbesondere die Minima der Kurven weichen sehr deutlich voneinander ab. Die Simulation ergibt im Fall des n-Heptan-Tropfens eine Selbstzündung für eine Mindestanfangstemperatur in der Gasphase von $T_0 \approx 395\ \text{K}$. Die Selbstzündung im Fall des n-Dekan-Tropfens hingegen ereignet sich erst oberhalb einer Mindestanfangstemperatur von $T_0 \approx 425\ \text{K}$. Für n-Hexadekan-Tropfen werden deutlich höhere Temperaturen von mindestens $T_0 \approx 470\ \text{K}$ benötigt. Die erforderlichen Anfangstemperaturen steigen mit abnehmender Volatilität des betrachteten Kraftstoffs an und zusätzlich wird eine Verschiebung des Minimums der Anfangstemperatur zu kleineren Tropfen hin beobachtet. Das Minimum der Zündgrenze liegt für Tropfen aus n-Hexadekan bereits bei einer Größe von $40\ \mu\text{m}$ während Tropfen aus n-Dekan und n-Heptan ein Minimum für eine Tropfengröße von $50\ \mu\text{m}$ aufweisen. Das Minimum wird im Fall der Tropfen beobachtet, deren Verdunstung entweder unmittelbar vor oder erst kurz nach der Selbstzündung abgeschlossen ist. Das Minimum entsteht, da die Kühlwirkung mit ansteigender Tropfengröße zunimmt und so den Effekt der verringerten Oktanzahlen (bzw. Erhöhung der lokalen Zündwilligkeit) nach und nach kompensiert.

Die Unterschiede in der Lage der Minima der verschiedenen Kurven sind auf das Zusammenspiel verschiedener Effekte zurückzuführen. Zum einen entsteht durch die Verdunstung eine inhomogene Verteilung des Tropfenkraftstoffs, die eine Zunahme der Neigung zur Selbstzündung (Verringerung der lokalen Oktanzahlen) in der unmittelbaren Umgebung des Tropfens bewirkt. Zum anderen bewirkt die Verdunstung eine Abkühlung der Tropfenoberfläche und somit auch des Gemischs in der unmittelbaren Umgebung der Tropfen. Die Effekte haben gegenläufige Auswirkungen auf die Selbstzündung in der Umgebung der Tropfen. In den vorangegangenen Absätzen wurde bereits gezeigt, dass geringe Oktanzahlen gepaart mit hinreichend hohen Temperaturen eine Voraussetzung für eine lokale Selbstzündung darstellen (cf. Abbildung 5.30).

Im Fall der Tropfen, die bis zum Beginn der Verbrennung überleben, wird das Ausmaß der Inhomogenität in der Gemischzusammensetzung maßgeblich durch die Verdunstungsrate bestimmt. Mit abnehmender Volatilität nimmt daher die erforderliche Größe der Tropfen, die erst gegen Ende der Verdichtung verdunsten, ab (cf. Abbildung 5.36). Tropfen aus n-Hexadekan bewirken aufgrund der geringeren Verdunstungsrate geringere Inhomogenitäten in der Gemischzusammensetzung verglichen mit n-Dekan beziehungsweise n-Heptan. Zusätzlich nimmt die Verdampfungsenthalpie mit abnehmender Volatilität zu. Trotz des geringen Verdunstungsmassenstroms weisen Tropfen aus n-Hexadekan eine ausgeprägte Kühlwirkung auf. Die weniger ausgeprägte Verringerung der lokalen Oktanzahlen in Kombination mit einer deutlich höheren Kühlwirkung führt zu einer früheren Lage des Minimums und erklärt ebenfalls die höhere Temperatur im Minimum verglichen mit den anderen Tropfenkraftstoffen. Die unterschiedlichen Minima der Zündgrenzen von n-Heptan und dem weniger volatilen n-Dekan ergeben sich ebenfalls aus diesen Zusammenhängen.

Tropfen, deren Größe den Wert im Minimum in Abbildung 5.28 übersteigt, erfordern steigende Anfangstemperaturen zu Beginn der Kompression, unabhängig von dem betrachteten Kraftstoff. Im Beispiel des Tropfens aus n-Hexadekan erreicht die Zündgrenze sehr schnell ähnliche Werte wie im Bereich der sehr früh verdunstenden Tropfen. Diese Ergebnisse belegen, dass die Kühlwirkung bereits für Tropfengrößen von 70 μm die beschleunigende Wirkung der inhomogenen Kraftstoffzusammensetzung auf die Selbstzündung überwiegt. Hier findet zugleich der Übergang vom Modus der lokalen Selbstzündung in der unmittelbaren Tropfenumgebung zu der Selbstzündung in der Umgebung fernab des Tropfens statt. Mit abnehmender Volatilität der betrachteten Tropfenkraftstoffe steigt die Kühlwirkung der Tropfen an. Die Kühlwirkung hängt maßgeblich von dem Verdunstungsmassenstrom, der Verdampfungsenthalpie und der absoluten Wärmekapazität der Tropfen ab. Die Wärmekapazität sowie die Verdampfungsenthalpie nehmen ausgehend von dem volatilen n-Heptan über das n-Dekan bis zum schwer siedenden n-Hexadekan deutlich zu. Im Beispiel des volatileren n-Dekans ist dieser Übergang erst für Tropfengrößen von 150 μm vollendet, während für den volatilsten der betrachteten Tropfenkraftstoffe, das n-Heptan, der Übergang in dem untersuchten Tropfengrößenbereich nicht stattfindet. In Abbildung 5.39 sind die Temperaturprofile aus der Simulation für Tropfen aus den betrachteten Kraftstoffen mit einer Anfangsgröße von 50 μm dargestellt. Die Selbstzündung findet unabhängig vom betrachteten Tropfenkraftstoff lokal statt.

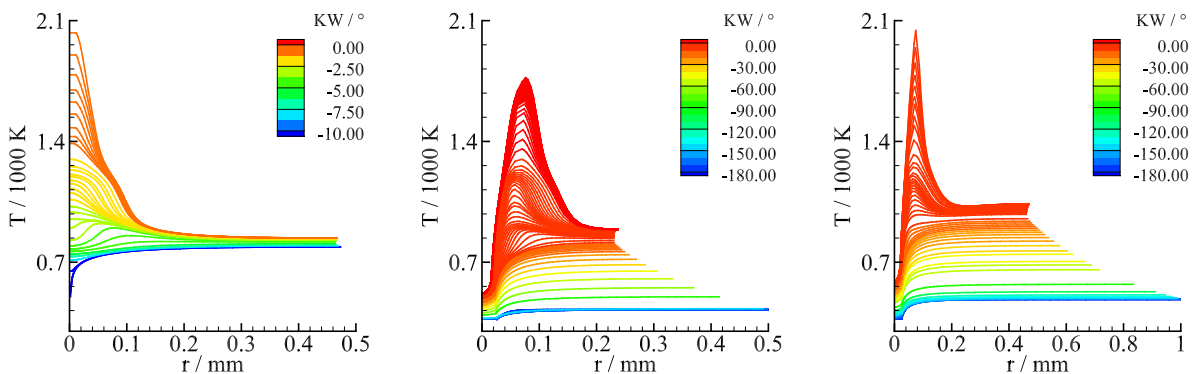


Abbildung 5.39: Temperaturprofile für die verschiedenen Tropfen mit einer Anfangsgröße von 50 μm während des Verdichtungsstakts. Links: n-Heptan. Mitte: n-Dekan. Rechts: n-Hexadekan.

Im Vergleich dazu beinhaltet Abbildung 5.40 die Simulationsergebnisse für eine Tropfengröße von 100 μm für die unterschiedlichen Tropfenkraftstoffe. Die Unterschiede in den Selbstzündmoden sind eindeutig zu erkennen.

In diesem Kapitel wurde die Neigung zur Selbstzündung eines iso-Oktan-Luft-Gemischs in der Umgebung von Tropfen aus drei verschiedenen n-Alkanen, n-Heptan, n-Dekan und n-Hexadekan, unter motorrelevanten Bedingungen, wie sie während eines Verdichtungshubs erwartet werden, untersucht. Die Ergebnisse der Simulationen belegen einen erheblichen Einfluss der Stoffdaten auf die Selbstzündprozesse, insbesondere jener physikalischen Eigenschaften, die maßgeblich

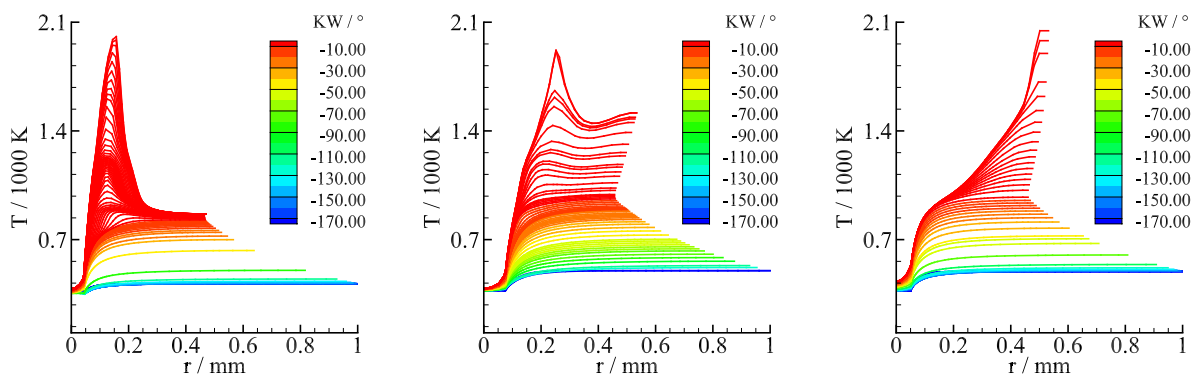


Abbildung 5.40: Temperaturprofile für die verschiedenen Tropfen mit einer Anfangsgröße von 100 µm. Links: n-Heptan. Mitte: n-Dekan. Rechts: n-Hexadekan.

das Siedeverhalten bestimmen. Tropfen, deren Verdunstungsvorgang erst gegen Ende der Verdichtung abgeschlossen ist, bewirken eine Beschleunigung der Selbstzündung im betrachteten Gemisch im Vergleich zu einem Gemisch ohne Tropfen, das die gleichen thermodynamischen Bedingungen aufweist. Diese Beobachtung ist hauptsächlich auf die Veränderung der Gemischzusammensetzung und die hierdurch bedingte Zunahme der Zündwilligkeit des Gemischs in der Umgebung der Tropfen. Tropfen die bereits sehr früh während der Verdichtung verdunsten, bewirken ebenfalls eine Störung in der Gemischzusammensetzung. Aufgrund der geringen Masse der Tropfen und der Dauer, die der Stoffdiffusion zur Verfügung steht, ist diese Störung jedoch deutlich geringer ausgeprägt und der Einfluss auf die Selbstzündung ist verschwindend gering. Größere Tropfen, die zum Ende der Kompression nicht vollständig verdunstet sind, bewirken eine stärkere Abkühlung ihrer Umgebung und behindern somit die Selbstzündung. Zudem wurde gezeigt, dass volatilere Tropfen eine ausgeprägtere Beschleunigung der Selbstzündprozesse im Vergleich zu schwer siedenden Tropfen hervorrufen können.

5.3.2.1.3 Einfluss der Tropfentemperatur

Die in den vorangegangenen Absätzen vorgestellten Ergebnisse belegen, dass die Verdunstungseigenschaften einen maßgeblichen Einfluss auf die Selbstzündung unter motorrelevanten Bedingungen ausüben. Eine wesentliche Beschleunigung der Selbstzündprozesse wurde durch jene Tropfen bewirkt, deren Überlebensdauer in der Größenordnung der Dauer des Verdichtungs- hubs liegt und die zugleich einen hohen Anteil an verdunstetem Kraftstoff bereitstellen können. Die Tropfen aus n-Dekan und insbesondere die aus n-Hexadekan weisen unter den betrachteten Bedingungen viel geringere Verdunstungsraten auf, als die Tropfen aus n-Heptan, da die gewählte initiale Tropfentemperatur von $T_{Tropfen} = 370\text{ K}$ fast der Siedetemperatur des n-Heptans ($T_{S,n-Heptan} \approx 396\text{ K}$) entspricht. Die Temperaturen, die an der Zylinderwand und im Kolbenstegspalt zu erwarten sind, liegen teilweise deutlich oberhalb von 370 K und können, wie bereits aus Kapitel 3.2.2.1 bekannt ist, bis zu 550 K betragen. Die an diesen Stellen vorliegenden Flüss-

sigkeitsfilme können demnach ebenfalls erhöhte Temperaturen aufweisen. Zur Untersuchung des Einflusses der erhöhten Tropfentemperatur auf die Selbstzündprozesse wurde in der Simulation eine Variation der Tropfenanfangstemperatur für Tropfen aus n-Dekan und n-Hexadekan mit einem Durchmesser von 30µm durchgeführt. Die Resultate dieser Studie sind in der Abbildung 5.41 dargestellt.

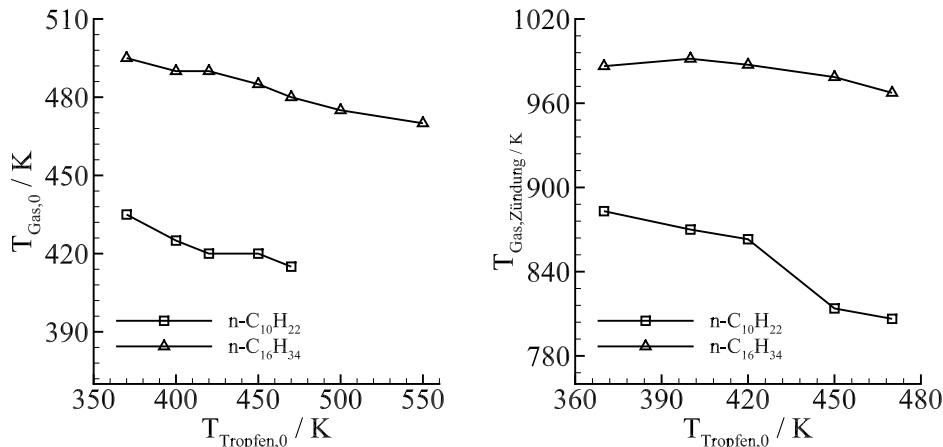


Abbildung 5.41: Einfluss der Tropfentemperatur auf die erforderlichen Bedingungen für eine vorzeitige Selbstzündung in der Umgebung von Tropfen bestehend aus verschiedenen n-Alkanen und einem Durchmesser von 60µm. Links: Temperatur zu Beginn der Verdichtung. Rechts: Temperatur bei Zündbeginn.

Die linke Grafik zeigt den Verlauf der erforderlichen Anfangstemperaturen in der Gasphase, die rechte Grafik den Verlauf der zu Beginn der Selbstzündung vorherrschenden Temperatur in Abhängigkeit der Tropfentemperatur. Für beide Kraftstoffe wird eine Abnahme der erforderlichen Temperatur zu Beginn der Verdichtung mit zunehmender Tropfentemperatur beobachtet. Das gleiche Verhalten wird in Bezug auf die Temperaturen, die zu Beginn der Selbstzündung vorliegen, festgestellt. Der Effekt der erhöhten Tropfenanfangstemperatur ist am ausgeprägtesten für die Tropfen aus n-Dekan. Die Erhöhung der Tropfenanfangstemperatur beschleunigt den Verdunstungsvorgang und die aus der Umgebung an die Tropfenoberfläche übertragene Wärmemenge wird reduziert. Zum einen steigt hierdurch der Anteil an verdunstetem Kraftstoff und zum anderen findet die Abkühlung der Umgebung in verringertem Ausmaß statt. Das Anheben der Tropfenanfangstemperatur bewirkt somit eine Beschleunigung der Selbstzündprozesse.

5.3.2.2 Selbstzündung an Tropfen bestehend aus n-Alkanen und stabilen Intermediaten

Im vorangegangenen Kapitel wurde das Auftreten von vorzeitigen Selbstzündungen in der Umgebung von Tropfen aus reinen n-Alkanen unter motorrelevanten Bedingungen untersucht. Obwohl sich diese Stoffklasse durch eine hohe Zündwilligkeit auszeichnet, sind insbesondere für

n-Dekan und n-Hexadekan sehr hohe Temperaturen für eine Selbstzündung erforderlich. Die numerischen Studien, deren Ergebnisse in diesem Kapitel vorgestellt werden, untersuchen den Einfluss von stabilen reaktiven Zwischenprodukten der Niedertemperaturoxidation des Kraftstoffs beziehungsweise des Motoröls, die in den Flüssigkeitsfilmen im Brennraum vorhanden sein können. Die Studien zum Einfluss der reaktiven Spezies im Restgas haben zur Identifizierung der reaktivsten stabilen Zwischenprodukte, den Peroxy-Alkyl-Hydroperoxid-Radikale (Stoff Nr. 3) und den Alkyl-Keto-Hydroperoxiden (Stoff Nr. 11) geführt (cf. Kapitel 5.2.2.3). Simulationen mit Tropfen, die aus einer Mischung aus einem n-Alkan und unterschiedlichen Anteilen der Zwischenspezies bestehen, wurden für einen Tropfendurchmesser von 60 μm und eine Tropfentemperatur von 370 K durchgeführt. Eine detaillierte Übersicht der berücksichtigten Bedingungen kann aus Tabelle 5.9 entnommen werden.

Anfangsdruck / bar	2.0
Anfangstemperatur Umgebung / K	300 - 500
Luftzahl Umgebung λ	1.0
Kraftstoff Umgebung	i-C ₈ H ₁₈
Tropfentemperatur / K	370
Tropfendurchmesser / μm	30
Tropfenkraftstoff	n-C ₇ H ₁₆ , n-C ₁₀ H ₂₂ , n-C ₁₆ H ₃₄
Zwischenspezies	Alkyl-Keto-Hydroperoxid, Peroxy-Alkyl-Hydroperoxid-Radikal

Tabelle 5.9: Anfangsbedingungen für die Simulation der Selbstzündung an n-Alkan-Tropfen mit unterschiedlichen Anteilen reaktiver Zwischenprodukte.

Zunächst wurde die Selbstzündung an Tropfen, die aus einem Gemisch aus n-Heptan und den betrachteten Intermediaten bestehen, untersucht. Da die physikalischen Eigenschaften der Zwischenprodukte im flüssigen Zustand nicht bekannt sind, wurden die entsprechenden Daten des n-Heptans verwendet. Die Temperaturen für reine n-Heptan-Tropfen, die aufgrund der logarithmischen Darstellung nicht angezeigt werden, entsprechen den Werten für einen Anteil von $x_{ZS} = 10^{-9}$. Die Abbildung 5.42 beinhaltet die Verläufe der erforderlichen Anfangstemperatur und der Temperatur zu Beginn der Selbstzündung im Gemisch in Abhängigkeit des Anteils der betrachteten Zwischenspezies im Tropfen. Eine Erhöhung des Anteils der Zwischenspezies im Tropfen bewirkt in beiden Fällen eine erhebliche Beschleunigung der Selbstzündung. Die Selbstzündung tritt bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen auf. Die Unterschiede zwischen den dargestellten Kurven sind zunächst gering, nehmen allerdings mit steigendem Anteil der Zwischenspezies im Tropfen zu. Das Peroxy-Hydroperoxid bewirkt, ähnlich wie in der Studie zum Einfluss des Restgases, die stärkste Beschleunigung der Selbstzündung.

Aufgrund der Molekülstruktur und der Elementzusammensetzung der Zwischenspezies, kann davon ausgegangen werden, dass diese Stoffe im Vergleich zum n-Heptan eine geringere Volatilität

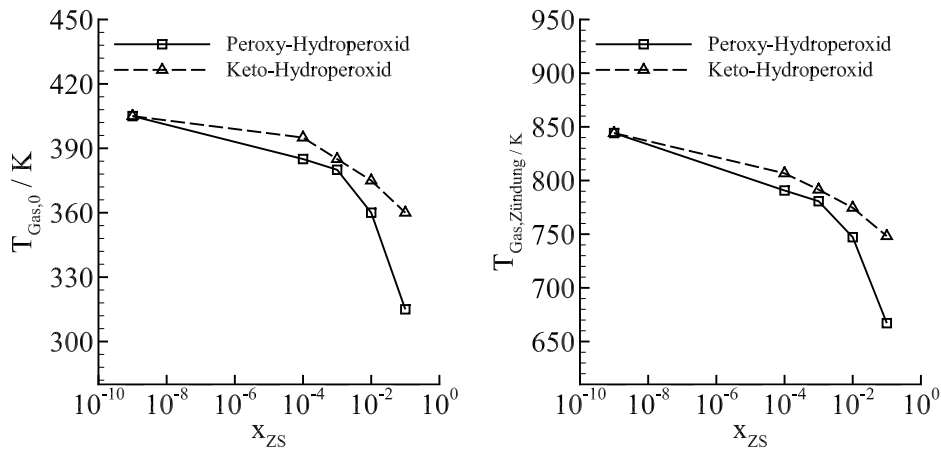


Abbildung 5.42: Einfluss des Zwischenspeziesanteils im Tropfen auf die erforderliche Anfangstemperatur und die Temperatur zu Beginn der Zündung. Links: Temperatur zu Beginn der Verdichtung. Rechts: Temperatur bei Zündbeginn.

aufweisen. Zur Untersuchung des Einflusses der Siedeeigenschaften wurden anschließend die physikalischen Daten von n-Dekan zur Beschreibung der flüssigen Phase der Zwischenspezies verwendet und die Simulationen wiederholt. Der Vergleich der Ergebnisse aus den Rechnungen mit unterschiedlichen Siedeeigenschaften ist in der Abbildung 5.43 dargestellt. Die Bezeichnung „leicht siedend“ bezieht sich auf die Siedeeigenschaften des n-Heptans und „schwer siedend“ auf die des n-Dekans. Die Ergebnisse zeigen, dass die erforderlichen Anfangstemperaturen im Fall der reduzierten Volatilität der Zwischenprodukte etwas ansteigen. Der Anstieg ist am ausgeprägtesten für hohe Anteile der Zwischenspezies.

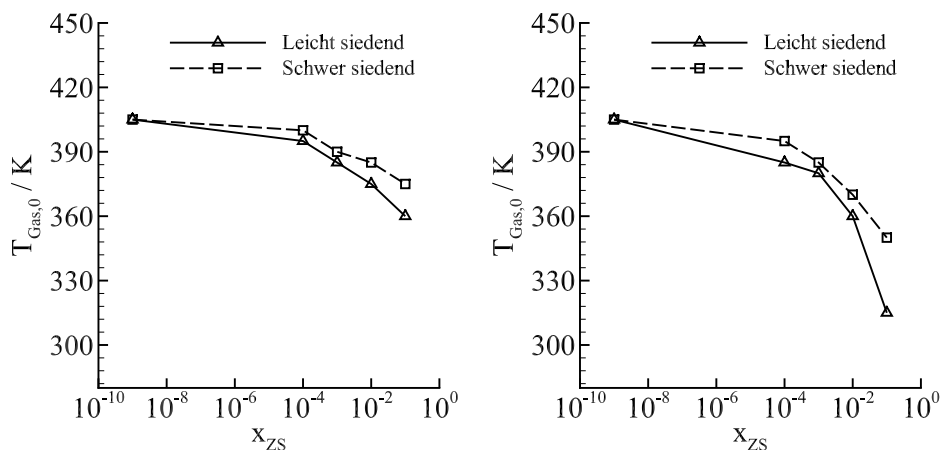


Abbildung 5.43: Einfluss der Siedeeigenschaften der Zwischenspezies auf die Selbstzündung. Links: Alkyl-Keto-Hydroperoxid. Rechts: Peroxy-Alkyl-Hydroperoxid

Die Ergebnisse belegen, dass eine Selbstzündung an Tropfen unter motorrelevanten Bedingungen auftreten kann, falls diese Substanzen beinhalten, die eine stärkere Neigung zur Selbstzündung aufweisen als die betrachteten n-Alkane. In dieser Studie wurden stabile reaktive Zwischenspezies als Modellstoffe herangezogen, da diese nachweislich im Brennraum entstehen können. In Anbetracht der im Allgemeinen unbekanntens Zusammensetzung von Kraftstoffen und Motorölen kann das Vorkommen von weiteren reaktiven Inhaltsstoffen, die einen vergleichbaren Effekt auf die Selbstzündung haben, nicht ausgeschlossen werden.

5.4 Übertragung der Ergebnisse aus der Simulation auf den realen Motorprozess und Schlussfolgerungen

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die Ergebnisse aus der numerischen Simulation der potentiellen Szenarien, die eine vorzeitige Selbstzündung unter motorrelevanten Bedingungen in einem Kraftstoff/Luft-Gemisch auslösen können, vorgestellt. Abbildung 5.44 fasst die mittels Simulation untersuchten möglichen Ursachen in Form eines Ursachenbaums zusammen. Zusätzlich zu den untersuchten potentiellen Auslösern der Vorentflammung existieren weitere Mechanismen, die ebenfalls in Betracht gezogen werden müssen, jedoch nicht hinreichend mithilfe der angewendeten Simulationsmodelle abgebildet werden können.

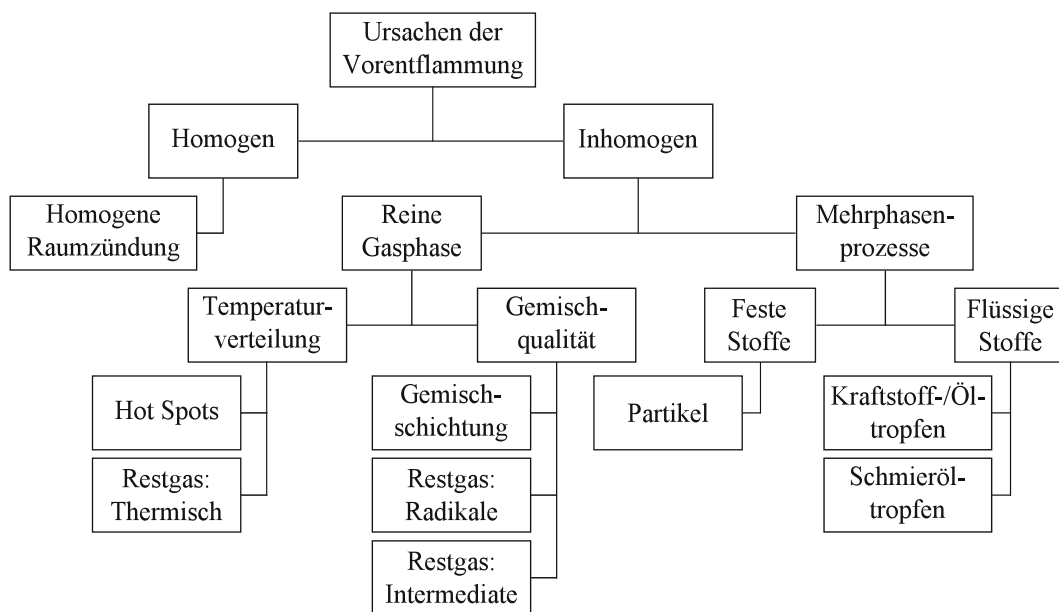


Abbildung 5.44: Ursachenbaum der Vorentflammung: Übersicht aller mithilfe der Simulation untersuchten potentiellen Auslöser einer vorzeitigen Selbstzündung.

Zunächst wird die Übertragbarkeit der Simulationsergebnisse auf die Prozesse, die unter den motorischen Bedingungen im Brennraum ablaufen, diskutiert. Auf dieser Grundlage und unter Betrachtung der experimentellen Befunde, die zum einen im Rahmen der Zusammenarbeit mit

dem Institut für Kolbenmaschinen am KIT erzielt wurden und zum anderen aus der Literatur bekannt sind, erfolgt eine Abschätzung der Wahrscheinlichkeit, mit der die untersuchten Mechanismen eine vorzeitige Selbstzündung unter motorrelevanten Bedingungen bewirken können. Im Anschluss wird ein Entstehungsmechanismus aus den diskutierten Ergebnissen abgeleitet.

An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass die Modelle, die den Simulationen in dieser Arbeit zugrunde liegen, nicht das gesamte Spektrum der im Brennraum auftretenden Vorgänge abbilden können. In Kapitel 4.2.1 wurde bereits auf die unzähligen Herausforderungen, die bei der Simulation von motorischen Prozessen auftreten, und die unterschiedlichen Herangehensweisen eingegangen. Die in dieser Arbeit verwendeten Modelle erlauben eine detaillierte Betrachtung von ausgesuchten Prozessen im Brennraum, wie zum Beispiel der Selbstzündung an Kohlenstoffpartikeln oder an Tropfen aus Kraftstoff bzw. Öl. oder durch inhomogene Verteilungen der Temperatur und des Kraftstoffs im Gemisch. Allerdings können die Modelle im Gegensatz zu einer 3D-CFD-Simulation (Ladungswechselrechnung, Einspritzung, etc.) nicht zur Berechnung der im Motor auftretenden Bedingungen herangezogen werden. Zudem kann lediglich ein bestimmter Teil der Wirkkette, die zum Auftreten der Vorentflammung im Brennraum führt, abgebildet werden. Der Vorteil der angewendeten Simulationsmodelle gegenüber zum Beispiel kommerzieller CFD-Werkzeuge liegt in der Möglichkeit, die Selbstzündprozesse in detaillierter Form unter motorrelevanten Bedingungen untersuchen zu können. Allerdings müssen auch in diesem Bereich einige Abstriche in Kauf genommen werden. Die Abbildung der Reaktionskinetik des Ottokraftstoffs erfolgt über sogenannte Ersatzkraftstoffe (n-Heptan, iso-Oktan und Toluol), die wiederum trotz der Vielzahl an berücksichtigten Reaktionen und Stoffen ein vereinfachtes Modell der Realität darstellen.

Als Beispiel wird die Selbstzündung an Tropfen, die entweder aus schwer siedenden Anteilen des Kraftstoffs, aus Motoröl oder aus einer Mischung der beiden Betriebsstoffe bestehen, betrachtet. Das verwendete Modell erlaubt die Untersuchung der Bedingungen, die eine Voraussetzung für eine Selbstzündung in der Umgebung solcher Tropfen darstellen. Die Prozesse, die zur Entstehung dieser Tropfen führen, wie z. B. die Spray-Wand-Interaktion oder das Auslösen von Tropfen aus Flüssigkeitsfilmen, können jedoch nicht abgebildet werden. Vor diesem Hintergrund wird ersichtlich, dass eine Übertragung der Befunde aus der Simulation auf den realen Motorprozess nur anhand eines Abgleichs der Voraussetzungen, die sich aus der Simulation ergeben, mit den realen Bedingungen und einer Überprüfung der Plausibilität der getroffenen Annahmen unter Einbeziehung der Befunde aus den Versuchen erfolgen kann. Zum einen muß abgeschätzt werden, wie wahrscheinlich das Vorkommen von Tropfen im Brennraum unter den betrachteten Bedingungen ist. Zum anderen muss überprüft werden, ob die experimentellen Ergebnisse Hinweise auf eine Selbstzündung an Tropfen liefern. Außerdem erfolgt die Plausibilisierung der in der Simulation für eine Selbstzündung erforderlichen Bedingungen anhand der gemessenen oder mithilfe der 3D-CFD-Simulation bestimmten Zustände. In den folgenden Absätzen werden diese Schritte auf die einzelnen potentiellen Ursachen angewendet.

Lokale Entflammungen stellen zweifelsfrei den Ursprung der Vorentflammung dar. Die Simulationen auf der Grundlage des homogenen Verbrennungsmodells belegen, dass für das Auftreten einer Selbstzündung unter diesen Voraussetzungen sehr hohe Temperaturen im Brennraum erreicht werden müssen (cf. 5.1 und 5.2). Die Druckgradienten während der Vorentflammung sind im Vergleich zu denen, die in regulären Verbrennungszyklen beobachtet werden, deutlich höher. Sie reichen jedoch nicht an die von der Simulation vorhergesagten Druckgradienten für den Fall einer homogenen Selbstzündung heran. Zudem haben CFD-Simulationen der Gemischbildung für das untersuchte Aggregat ergeben, dass kurz vor Ende des Kompressionshubs trotz der frühen Einspritzung in den Saughub ein breites Spektrum an Gemischzuständen und Temperaturen zu erwarten ist [42]. Im Brennraum liegen somit mit hoher Wahrscheinlichkeit keine homogenen Bedingungen vor.

Eindeutige Indizien, die gegen die homogene Selbstzündung als Ursache für die Vorentflammung sprechen, liefern die optischen Untersuchungen am Versuchsmotor. In Kapitel 2.3 wurde die willkürliche räumliche Verteilung der Vorentflammungsorte, die im Rahmen dieser Untersuchungen beobachtet wurden, dargestellt. Die Aufnahmen belegen außerdem eine lokale Einleitung der Selbstzündung, auf die eine deflagrative Flammenausbreitung folgt [42]. Sämtliche Szenarien, die auf der Grundlage von homogenen Bedingungen im Brennraum beruhen, können demnach vernachlässigt werden. Die Vermutung, dass die Vorentflammung durch eine homogene Raumzündung, ähnlich der Selbstzündung in Motoren im HCCI-Betrieb, hervorgerufen wird, wurde somit widerlegt.

Räumlich feststehende Quellen können mit hoher Wahrscheinlichkeit als Ursache der Vorentflammung ausgeschlossen werden. Bauteile, die erhöhte Temperaturen aufweisen, können aufgrund des Wärmeübergangs lokale Temperaturspitzen, sogenannte „Hot Spots“, im Gemisch hervorrufen und zu einer Glühzündung (cf 2.2) führen. Die Ergebnisse der eindimensionalen Simulation der Selbstzündung in lokalen „Hot Spots“ liefern für dieses Szenario erforderliche Spitzentemperaturen, die zwar relativ hoch sind (cf. 5.2.1.1), die jedoch unter ungünstigen Umständen an der Zündkerzenelektrode oder auch am Auslassventil erreicht werden können. Unter Berücksichtigung der Strömung im Brennraum kann die in den meisten Studien [43, 77, 193] beobachtete zufällige Verteilung der Selbstzündorte nicht auf eine bestimmte lokale Quelle zurückgeführt werden. Außerdem werden Selbstzündorte in Brennraumregionen beobachtet, die weit von potentiellen heißen Bauteilen entfernt liegen. In der Literatur wird jedoch auch über Studien berichtet, in denen für bestimmte Biokraftstoffe und für normalen Ottokraftstoff eine Häufung der Entstehungsorte der Vorentflammung in der Nähe der Zündkerze festgestellt wurde [77], obwohl eine Kerze mit geringem Wärmewert eingesetzt wurde. Dieses Verhalten wurde jedoch nicht für jeden untersuchten Kraftstoff beobachtet. Zudem konnte das für Glühzündungen typische selbstverstärkende Verhalten nicht festgestellt werden.

Gegen diese Hypothese spricht ebenfalls, dass eine Absenkung der Kühlmitteltemperatur, die unweigerlich zu geringeren Wandtemperaturen im Brennraum führt, im Experiment

eine Erhöhung der beobachteten Vorentflammungsrate hervorgerufen hat [42, 75, 193]. Untersuchungen mit verschiedenen Zündkerzen, die u. a. sehr unterschiedliche Wärmewerte und somit große Abweichungen in der Betriebstemperatur aufweisen, konnten zudem keinen eindeutigen Einfluss der Zündkerzentemperatur auf die Neigung zur Vorentflammung nachweisen [78]. In Kapitel 2.2 wurde dargestellt, dass Glühzündungen im Allgemeinen über ein Erscheinungsbild verfügen, das sich deutlich von der Vorentflammung unterscheidet. Sobald die erste Glühzündung auftritt, setzt ein selbsterhaltender Prozess ein, der nur durch die Unterbrechung der Kraftstoffzufuhr aufzuhalten ist. Die Vorentflammung jedoch tritt sporadisch auf und endet ebenso unvorhersehbar ohne äußeres Eingreifen. Eine Entflammung des Gemischs an heißen Oberflächen oder thermisch stark belasteten Bauteilen, wie der Zündkerze oder dem Auslassventil, scheidet somit als direkte Ursache der Vorentflammung unter den betrachteten Bedingungen aus.

Neben thermisch belasteten Bauteilen können Ablagerungen auf den Brennraumwänden ebenfalls aufgrund der verringerten Wärmeleitung erhöhte Temperaturen an der Oberfläche aufweisen. Aufgrund der erhöhten Einspritzmenge unter Vollast steigt die Wahrscheinlichkeit, dass der Kraftstoffstrahl auf die Wände trifft und dadurch die Entstehung von Ablagerungen begünstigt wird. Die beobachtete zufällige Verteilung der Vorentflammungsorte erfordert jedoch eine ausgeprägte Kontaminierung der Brennraumwände mit Ablagerungen. Untersuchungen der Oberflächen im Brennraum deuten jedoch auf lokal begrenzte Ablagerungsbildung hin. Daher kann diese Annahme ebenfalls als eher unwahrscheinlich eingestuft werden.

Inhomogenitäten in der Temperatur- und der Kraftstoffverteilung können unter den betrachteten Bedingungen als unwahrscheinliche Auslöser der Vorentflammung eingestuft werden. Räumliche Unterschiede in der Temperatur und der Gemischzusammensetzung sind in Verbrennungsmotoren unvermeidbar. In Kapitel 3.2.1 wurden experimentelle Ergebnisse zur Temperaturverteilung im Brennraum diskutiert, die eine Abschätzung der Amplituden und Längenskalen von Temperaturfluktuation ermöglichen. Die Ergebnisse der eindimensionalen Simulation, die in Kapitel 5.2.1.1 vorgestellt wurden, zeigen, dass die erforderlichen Temperaturen, die eine vorzeitige Selbstzündung ermöglichen, die tatsächlich zu erwartenden Spitzentemperaturen, die mithilfe der CFD-Simulation abgeschätzt und in den experimentellen Untersuchungen festgestellt wurden, deutlich übersteigen. Zudem stellt sich im Brennraum im Allgemeinen eine negative Korrelation zwischen Temperatur- und Kraftstoffverteilung ein. Sehr magere Gemischanteile weisen meist höhere, beziehungsweise kraftstoffreichere Bereiche meist niedrigere Temperaturen auf.

Ein Einfluss der Niedertemperaturkinetik, die vorwiegend in den kraftstoffreicheren Gemischanteilen abläuft und sogenannte kalte Flammen hervorrufen kann, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht im Detail untersucht. Die aus diesen Vorgängen resultierende Wärme-freisetzung kann unter Umständen die Selbstzündung in umliegenden Gemischanteilen beschleunigen und eine vorzeitige Selbstzündung begünstigen. In der Literatur finden sich

Hinweise, dass kalte Flammen an der Auslösung der Selbstzündungen im Endgasbereich beteiligt sind, die zu Klopfen führen [182]. Die Vorentflammung tritt jedoch auf, bevor eine Flamme durch den Brennraum wandert, die das unverbrannte Gas zusätzlich aufheizt. Die Temperaturen im Gemisch, die vor dem Einsetzen der Vorentflammung erwartet werden, weisen demnach verglichen mit dem Endgas deutlich geringere Werte auf.

Die experimentellen Daten und die Befunde aus der Simulation deuten darauf hin, dass die Vorentflammung nicht ausschließlich auf inhomogene Temperaturverteilungen und Gemischzusammensetzungen zurückzuführen ist. Trotzdem ist davon auszugehen, dass die vorhandenen lokalen Unterschiede im Brennraum die Vorentflammung beeinflussen können.

Restgas umfasst die Anteile des Gemischs, die aus einem vorangegangenen Arbeitsspiel herrühren und nicht mithilfe des Ladungswechsels aus dem Brennraum befördert werden konnten. Restgas besteht unter anderem aus heißen Verbrennungsgasen, die als Folge einer unvollständigen Vermischung mit der einströmenden Frischluft zu lokal erhöhten Temperaturen führen können. Die Voraussetzungen für eine Beschleunigung der Selbstzündung durch Restgas sind, laut den Ergebnissen der numerischen Simulation aus Kapitel 5.2.1.2, hohe Abgastemperaturen und lokal erhöhte Restgasanteile. Experimentelle Untersuchungen belegen jedoch eine rasche und relativ gründliche Vermischung der Abgase und der frischen Luft [94]. Weitere Untersuchungen ergaben unter anderem, dass die Restgasverteilung gegen Ende der Verdichtung nur geringe Inhomogenitäten aufweist [60]. Außerdem findet die Vorentflammung im Allgemeinen in Betriebspunkten der Volllast statt, die durch eine Ventilüberschneidung und einen hohen Spülgrad gekennzeichnet sind. CFD-Simulationen des Ladungswechsels im untersuchten Versuchsmotor haben Restgasanteile von maximal einem Prozent ergeben. Zusammen mit den sehr niedrigen Zündwahrscheinlichkeiten, die in der Simulation für geringe Werte der Varianz des Restgasmassenbruchs, also relative homogene Mischungszustände, beobachtet wurden, sprechen diese Befunde gegen die Hypothese der durch Restgas ausgelösten Vorentflammung.

Die Annahme, dass Radikale, die sich im heißen Restgas befinden, die Selbstzündung maßgeblich beschleunigen, konnte ebenfalls mithilfe der Simulation widerlegt werden (cf. Kapitel 5.2.2.2). Die Zusammensetzung der heißen Abgase weist zwar Radikalanteile auf, dennoch werden diese während der Vermischung mit der Frischluft nahezu vollständig abgebaut. Die für eine vorzeitige Selbstzündung erforderlichen Radikalanteile, die mithilfe der numerischen Simulation ermittelt wurden, übersteigen die berechneten Anteile jedoch um Größenordnungen. Zudem wurde im Rahmen anderer Studien [8] eine Verminderung der Vorentflammungsneigung durch gezielte Rückführung von gekühltem (ca. 90 °C) Abgas beobachtet.

Das Restgas kann zusätzlich zu den heißen Abgasen auch unverbrannte beziehungsweise teilweise verbrannte Gemischanteile umfassen. Die hohen Drücke im Brennraum können ein Eindringen von Gemischanteilen in die im Brennraum vorhandenen Spalten und

Schadräume bewirken. Zudem kann Kraftstoff durch die Schmiermittelfilme oder eventuell vorkommende Ablagerungen absorbiert werden. Diese Gemischanteile werden aufgrund der Flammenlöschung überhaupt nicht oder nur teilweise umgesetzt und werden erst während der Evakuierung des Brennraums wieder freigesetzt. Die chemischen Reaktionen, die in diesen Gemischanteilen bei geringeren Temperaturen ablaufen, führen zur Bildung von exotischen Zwischenprodukten. Mithilfe der Simulation konnte eine Vielzahl dieser Stoffe identifiziert und ihre Wirkung auf die Selbstzündung untersucht werden. Die Ergebnisse aus der Simulation, die in Kapitel 5.2.2.3 vorgestellt wurden, belegen eine beschleunigende Wirkung der stabilen Zwischenprodukte, die während der Niedertemperaturoxidation sowohl in der Gasphase als auch in Öl- und Kraftstofffilmen entstehen können [19]. Diese Substanzen können aufgrund ihrer Stabilität bei niedrigen Temperaturen in Wandfilmen oder in Spalten akkumuliert werden. Die Freisetzung bereits geringster Mengen dieser Stoffe, zum Beispiel aufgrund der Verdunstung, kann die Selbstzündprozesse erheblich beschleunigen. Im Rahmen der durchgeführten experimentellen Untersuchungen konnte jedoch keine Überprüfung dieser Hypothese durchgeführt werden. In der Fachliteratur werden bislang keinerlei Studien zu diesem Thema beschrieben. Aus diesen Gründen kann diese potentielle Ursache nur auf der Grundlage der Simulationsergebnisse bewertet werden. Eine eindeutige Aussage über die Wirksamkeit der Restgaszusammensetzung beziehungsweise von stabilen Intermediaten der Niedertemperaturkinetik unter realen Bedingungen ist vor diesem Hintergrund schwierig. Die Befunde reichen nicht aus, um Restgasanteile als mögliche Verursacher der Vorentflammung auszuschließen.

Tropfen können während des Verdichtungshubs im Brennraum vorliegen und werden in mehreren Veröffentlichungen als potentielle Auslöser der Vorentflammung genannt. Tropfen können aufgrund von unterschiedlichen Mechanismen, die bereits in Kapitel 3.2.2.1 angesprochen wurden, zu diesem Zeitpunkt vorliegen. Zum einen müssen Tropfen in Betracht gezogen werden, die aus den hoch siedenden Anteilen des Kraftstoffs bestehen und nach der Einspritzung nicht vollständig verdunsten. Zum anderen können sich zusätzliche Tropfen aufgrund des Auftreffens des Kraftstoffstrahls auf der Zylinderwand aus dem Wandfilm bilden. Eine weitere Möglichkeit stellen Tropfen dar, die aufgrund von Trägheitskräften und gasdynamischen Effekten aus dem Kolbenstegspalt, in dem sich ein Reservoir aus Öl und Kraftstoff ansammeln kann, entweichen können. Das Ausmaß dieses Flüssigkeitsreservoirs wird ebenfalls durch die Wandbenetzung bestimmt. Kraftstoff, der an die Zylinderwand gelangt, führt zu einer Verdünnung und zu einem Abwaschen des Ölfilms.

Die experimentellen Ergebnisse liefern vielfältige Hinweise, die belegen, dass das Auftreffen des Kraftstoffstrahls auf die Brennraumwände einen maßgeblichen Einfluss auf die Vorentflammungsneigung ausübt. Dahnz et al. [43] haben beobachtet, dass Kraftstoffe mit erhöhten Anteilen schwer siedender Komponenten eine Erhöhung der Vorentflammungsraten bewirken. Durch die verringerten Verdunstungsraten wird die Eindringtiefe des Kraftstoffstrahls erhöht und somit kann eine größere Kraftstoffmenge die Brennraumwände er-

reichen. Eine Studie zum Vorentflammungsverhalten von Biokraftstoffen hat ergeben, dass reines Ethanol im Vergleich zu Dimethyl-Tetrahydro-Furan und zu Ottokraftstoff erheblich stärker zur Vorentflammung neigt [77]. Die Autoren führen diese Beobachtung auf die Siedeeigenschaften des Ethanols und die größere Einspritzmenge zurück, die eine Erhöhung der Wandanlagerung von Kraftstoff bewirken. Außerdem haben Untersuchungen zum Einfluss des verwendeten Injektortyps und der Einspritzstrategie erhebliche Unterschiede in den Vorentflammungsraten ergeben. Palaveev et al. [129] konnten die Vorentflammungsanfälligkeit im Versuch durch das Ersetzen des serienmäßigen Drallinjektors durch einen Mehrlochinjektor erheblich reduzieren. Zudem haben die Autoren dieser Studie in Versuchen nachgewiesen, dass die Mehrfacheinspritzung, verglichen mit der einfachen Einspritzung, deutlich geringere Vorentflammungsraten hervorruft. Die Untersuchungen von Zadeh et al. [193] haben vergleichbare Ergebnisse erbracht. Die Wirksamkeit dieser Maßnahmen kann ebenfalls mit einer Reduzierung der Wandbenetzung durch die Einspritzung in Verbindung gebracht werden. Ferner berichten mehrere Studien [43, 78, 119, 187] über einen großen Einfluss des Einspritzzeitpunkts. Die beobachteten Unterschiede im Optimum bezogen auf die Vorentflammungsrate für die betrachteten Motoren lassen keine allgemeingültige Aussage über den Einfluss des Einspritzzeitpunkts zu. In den Untersuchungen von Palaveev et al. wurde jedoch eine Erhöhung der Vorentflammungsneigung für eine Verspätung der Einspritzung beobachtet. Mithilfe der CFD-Simulation des Einspritzvorgangs konnte nachgewiesen werden, dass die frühe Einspritzung eine erhebliche Benetzung der Einlassventile verursacht und somit weniger Kraftstoff an die Zylinderwand gelangen kann. Neben der Wandbenetzung durch den Kraftstoffstrahl wurde in einigen Studien ein wesentlicher Einfluss der Zusammensetzung und der Eigenschaften des Öls auf die Vorentflammungsraten beobachtet [55, 75, 129, 170, 180]. Unter der Annahme, dass die Vorentflammung durch eine Selbstzündung an Tropfen ausgelöst wird, sprechen der Einfluss der Wandbenetzung sowie eine Beteiligung des Motoröls für Tropfen, die entweder aus dem Wandfilm oder aus dem Reservoir im Kolbensteg stammen. Zudem passt die beobachtete Sensitivität der Vorentflammungsneigung bezüglich der Kühlwasser- und damit der Wandtemperatur in dieses Bild [42, 75, 193]. Kühlere Wände haben ebenfalls geringere Temperaturen im Brennraum zur Folge und hemmen die Verdunstung des Kraftstoffs. Außerdem wird die Verdunstung des Kraftstoffs aus dem Wandfilm und aus dem Reservoir im Kolbensteg verringert. Geringere Temperaturen im Wandfilm führen zusätzlich zu höheren Oberflächenspannungen und verschlechtern die Benetzungseigenschaften. Dieser Effekt erleichtert das Ablösen von einzelnen Tropfen aus den Wandfilmen und dem Reservoir im Kolbenstegspalt. In einer Studie von Amann et al. [9] zum Einfluss der Geometrie des Kolbenstegspalts konnte das Auftreten der Vorentflammung durch die Anpassung des Spalts nahezu unterdrückt werden. Weite Spalte mit geringer Tiefe ermöglichen eine erhebliche Verringerung der Vorentflammungsraten. Die Autoren begründen diesen Effekt dadurch, dass die Flammenfront tiefer in den Spalt eindringen kann, bevor sie verlöscht und auf die-

se Weise das angesammelte Reservoir stärker abgebaut werden kann als in konventionellen Ringspalten. Diese Erkenntnisse favorisieren die Hypothese, dass die zur Auslösung der Vorentflammung in Frage kommenden Tropfen, aus dem Reservoir im Kolbensteg stammen.

Zusätzlich wurden Studien veröffentlicht, die sich mit der unmittelbaren Auswirkung des Eintrags von flüssigem Öl in den Brennraum auf die Vorentflammungsraten befassen. In einer experimentellen Studie von Welling et al. [180] wurde der Einfluss von flüssigem Kraftstoff, flüssigem Motoröl und Mischungen aus beiden Betriebsstoffen auf die Vorentflammungsneigung untersucht. Die Studie hat ergeben, dass der direkte Eintrag in den Brennraum von geringsten Mengen flüssigen Motoröls zu Beginn des Verdichtungshubs, verglichen mit dem Referenzpunkt, deutlich erhöhte Vorentflammungsraten bewirkt. Hingegen wurde für Tropfen aus reinem Kraftstoff sowie aus Öl-Kraftstoff-Mischungen kein wesentlicher Einfluss auf die Neigung zur Vorentflammung festgestellt. Ferner haben Dingle et al. [45] ähnliche Untersuchungen in Kombination mit Hochgeschwindigkeitsaufnahmen an einem Ottomotor mit optischen Zugängen durchgeführt. Die Direkteinspritzung von geringfügigen Mengen eines voll-synthetischen Öls (3 μL Poly-Alpha-Olefin, PAO) kurz nach dem Schließen des Einlassventils hat in dem betreffenden Zyklus zu einer Vorentflammung geführt. Die Aufnahmen belegen, dass die Entflammung des Gemischs von isolierten leuchtenden Punkten, die der Brennraumströmung folgen, ausgeht. Unter Berücksichtigung der Ausrichtung der Einspritzung und der Lage der Vorentflammungsorte, kommen die Autoren zu der Schlussfolgerung, dass die beobachteten Punkte brennende Tropfen darstellen. Allerdings muss darauf hingewiesen werden, dass der optische Motor ohne Aufladung und unter geringer Last betrieben wurde, um eine Zerstörung des Aggregats zu verhindern. Im Gegenzug wurde die angesaugte Luft auf eine Temperatur von 63 °C erhitzt. Die den Versuchen zugrunde liegenden Bedingungen unterscheiden sich daher erheblich von denen in modernen aufgeladen Ottomotoren. Ohtomo et al. [125] haben den Einfluss einzelner Öltropfen auf die Selbstzündung in einem Einhubtriebwerk, auch Rapid Compression Machine (RCM) genannt, untersucht. In dieser Studie wurde kein voll-formuliertes Motoröl eingesetzt, sondern ein hochwertiges mineralisches Basisöl ohne Additivierung. Die beobachteten Zündverzugszeiten für die betrachteten Bedingungen liegen weit oberhalb der im Motor zur Verfügung stehenden Zeitskalen.

Tropfen aus reinen n-Alkanen, die als Ersatzstoffe für das Motoröl oder die hoch siedenden Anteile im Kraftstoff herangezogen wurden, konnten in der Simulation unter motorrelevanten Bedingungen, wie in Kapitel 5.3.2 beschrieben, keine vorzeitige Selbstzündung hervorrufen. Im Vergleich zu einem reinen Kraftstoff/Luft-Gemisch findet die Selbstzündung in der Umgebung von Tropfen aus n-Alkanen zwar bereits bei niedrigeren Temperaturen statt, dennoch liegen die erforderlichen Temperaturen deutlich oberhalb der Temperaturen, die sich aus den CFD-Simulationen ergeben (cf. 5.3.2.1). Eine Erhöhung der Tropfentemperatur führt zu einer Beschleunigung der Selbstzündung, allerdings reicht diese nicht aus, um

eine Vorentflammung während der Kompression auslösen zu können. Moriyoshi et al. [120] haben ähnliche Berechnungen durchgeführt und kommen ebenfalls zu dem Schluss, dass eine Entflammung des Gemischs an einem Tropfen unrealistische thermodynamische Bedingungen erfordert.

Zusätzlich zu den Tropfen aus reinen n-Alkanen wurden Tropfen betrachtet, die geringe Anteile von stabilen und gleichzeitig sehr reaktiven Zwischenprodukten der Niedertemperaturoxidation von Kohlenwasserstoffen beinhalten. Die Ergebnisse belegen eindeutig, dass Tropfen, die solche Stoffe beinhalten, als Ursprung der vorzeitigen Selbstzündungen in Betracht gezogen werden müssen, da die in der Simulation erforderlichen Gastemperaturen nicht erheblich von den im Brennraum erwarteten Bedingungen abweichen. Allerdings werden hierfür Anteile von einigen Prozent der Zwischenspezies im Tropfen vorausgesetzt. Eine Studie zum Einfluss der Siedeeigenschaften der betrachteten Zwischenprodukte zeigt, dass die beschleunigende Wirkung mit abnehmender Volatilität sinkt.

Aus den Simulationsergebnissen können die maßgeblichen Voraussetzungen abgeleitet werden, die eine vorzeitige Selbstzündung in der Umgebung von Tropfen begünstigen. Eine maßgeblich Beschleunigung der Selbstzündung erfordert entweder einen hohen lokalen Anteil an verdunstetem Tropfenkraftstoff oder aber die Verdunstung von sehr reaktiven Komponenten. Es werden Tropfen benötigt, die hinreichend große Durchmesser besitzen und erst kurz vor dem oberen Totpunkt vollständig verdunsten. Hierdurch wird verhindert, dass die Transportprozesse in der Tropfenumgebung den erhöhten Anteil an Tropfenkraftstoff in der unmittelbaren Umgebung des Tropfens abbauen. Außerdem bewirken Tropfen aus volatileren Kohlenwasserstoffen insgesamt höhere Anteile des verdunsteten Tropfenkraftstoffs in der unmittelbaren Tropfenumgebung.

Die Identifizierung von in Frage kommenden reaktiven Stoffen ist jedoch schwierig. Der Erforschung der Wirkung von bestimmten Additiven im Motoröl wurde in den letzten Jahren besonders viel Aufmerksamkeit geschenkt. Dahnz et al. [43] haben festgestellt, dass die Vorentflammungsrate durch eine Verminderung des Additivgehalts im Motoröl abnimmt. In anderen Arbeiten wurde der Einfluss bestimmter Additive untersucht. Takeuchi et al. [170] und Hirano et al. [75] haben beobachtet, dass ein erhöhter Kalziumgehalt, der hauptsächlich in Detergenzien vorkommt, das Auftreten der Vorentflammung begünstigt. Andere Additive wiederum wirken der Vorentflammung entgegen. Erkenntnisse zum Einfluss dieser Stoffe auf die Zündwilligkeit des Motoröls liegen nicht vor. Außerdem ist vielmehr davon auszugehen, dass diese Stoffe Auswirkungen auf die physikalischen Eigenschaften haben und somit die Verdunstung und die Neigung zur Tropfenablösung verändern.

Die kombinierte Betrachtung der experimentellen und der numerischen Befunde lässt die folgende Interpretation zu: Tropfen aus reinem Kraftstoff kommen nicht als Auslöser der Selbstzündung in Frage. Die numerischen Studien belegen ferner, dass Tropfen aus unverzweigten gesättigten Alkanen unter motorischen Bedingungen nicht zur Einleitung einer vorzeitigen Selbstzündung im Gemisch führen. Werden diese Tropfen jedoch mit Stoffen

versetzt, die eine erheblich größere Neigung zur Selbstzündung aufweisen, wird die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer Selbstzündung deutlich erhöht. Tropfen aus einem PAO-Öl, zumindest der in der Studie von Dingle et al. eingesetzte Vertreter dieser Ölkategorie, können Vorentflammungen bereits unter thermodynamischen Bedingungen bewirken, die in Bezug auf die Vorentflammung bislang als unkritisch betrachtet wurden. Tropfen aus einem Basisöl ohne Additive hingegen haben nicht zu einer Selbstzündung innerhalb der für den motorischen Prozess relevanten Zeitspanne in einer RCM geführt. Eine mögliche Schlussfolgerung lautet nun, dass Tropfen aus Öl oder einer Mischung aus Kraftstoff und Öl durchaus in der Lage sind, eine Vorentflammung hervorzurufen. Die Voraussetzung hierfür besteht darin, dass die betreffenden Tropfen Stoffe beinhalten, die im Vergleich zu herkömmlichen Kohlenwasserstoffen, wie zum Beispiel den n-Alkanen, über eine drastisch erhöhte Neigung zur Selbstzündung verfügen. Inwiefern diese Voraussetzungen im Brennraum tatsächlich erfüllt sind ist schwer abzuschätzen. Aus diesen Gründen kann ein vorzeitige Entflammung des Gemischs in der unmittelbaren Umgebung von Tropfen nicht grundsätzlich als Ursache der Vorentflammung ausgeschlossen, jedoch als unwahrscheinlich bewertet werden.

Feste Partikel sind vielversprechende Kandidaten für die Auslösung der Vorentflammung. Erst kürzlich veröffentlichte experimentelle Studien unterstützen die Hypothese der Beteiligung von heißen Partikeln an der Entstehung der Vorentflammung. Palaveev et al. [127] haben optische Untersuchungen im sichtbaren Wellenlängenbereich von gezielt ausgelösten Vorentflammungsserien durchgeführt. Die Vorentflammungsserien wurden mittels frühzeitig ausgelösten Zündfunken generiert. Die extrem frühe Zündung bewirkt zunächst sehr starkes Klopfen. Im Anschluss wird in 30 % der Fälle eine Abfolge von regulären Zyklen und Vorentflammungen beobachtet. Das Erscheinungsbild dieser synthetischen Serien unterscheidet sich nicht von den „regulär“ auftretenden Vorentflammungsserien. Die Ergebnisse der optischen Untersuchungen belegen eine erhebliche Verschmutzung des Brennraums in den Zyklen die unmittelbar auf die gezielt eingeleitete, frühe Zündung folgen. Die experimentellen Studien von Lauer et al. [102] und Döhler et al. [47] bestätigen diese Beobachtungen. Döhler et al. [47] führen diese Kontamination auf die Ablösung von Ablagerungen zurück, die aufgrund des starken Klopfens im Anschluss an die Vorentflammung auftritt. Partikel, die aus den abgelösten Ablagerungen entstehen und nicht mit dem Abgas aus dem Zylinder gespült werden, können im darauffolgenden Arbeitsspiel detektiert werden. Die Menge an Partikeln, die in den betreffenden Zyklen beobachtet werden, können nur durch großflächige Ablagerungen im Brennraum erklärt werden. Graf [64] hat in seinen Untersuchungen nachgewiesen, dass Verkokungen der Brennraumwände und des Einlasskanals eine signifikante Steigerung der Vorentflammungsraten bewirken. Dieser Nachweis wurde mithilfe des Vergleichs eines sauberen und eines mit Ablagerungen kontaminierten Brennraums erbracht. Die Darstellung des kontaminierten Zustands erforderte jedoch den mehrstündigen

Betrieb des Motors in einem ablagerungsfördernden stationären Betriebspunkt. In der Studie von Palaveev et al. [127] wurde auf eine derartige Konditionierung des Brennraums verzichtet. Dennoch zeigten sich im Anschluss an gezielt ausgelöste Extremklopfer erhebliche Verschmutzungen des Brennraums, auch wenn ein vorangegangenes Ereignis erst einige Minuten vorher stattgefunden hat. Daraus lässt sich ableiten, dass die Hypothese, die Ablagerungen als Herkunft der Partikel voraussetzt, alleine nicht ausreicht. Palaveev et al. [127] führen daher eine weitere Erklärung für die beobachtete Kontaminierung an. Die extremen Stoßwellen, die aufgrund der frühzeitigen Entflammung des Gemischs auftreten, dringen mit großer Wucht in den Kolbenstegspalt ein, wodurch der Spaltinhalt, eine Mischung aus flüssigem Kraftstoff und Motoröl sowie eventuell Ablagerungen, herausgeschleudert und teilweise umgesetzt wird. Die optischen Aufnahmen liefern eindeutige Hinweise auf Verbrennungsprozesse im Bereich des Kolbenstegspalts. Insbesondere werden nahezu sphärische und sich bewegende Rußquellen innerhalb des ausgeprägten Rußleuchtens im Bereich des Kolbenstegspalts in der Expansion der Motorzyklen mit Vorentflammung beobachtet. Diese Beobachtungen weisen auf eine nicht-vorgemischte Verbrennung der flüssigen Anteile oder glühende Partikel aus dem Kolbenstegspalt hin. Der Sauerstoffmangel in der Expansion und die geringen Abgastemperaturen, die sich aus der frühzeitig stattfindenden Verbrennung ergeben, verhindern die vollständige Umsetzung der flüssigen Anteile. Als Folge entstehen zusätzliche Partikel, die um ein Vielfaches größer sein können als Partikel, die während einer regulären Verbrennung gebildet werden. Das Ausmaß der Brennraumverschmutzung hängt in diesem Fall vom Stegspaltinhalt ab, der maßgeblich durch die Wandanlagerung des Kraftstoffs bestimmt wird. Die optischen Untersuchungen der klopfenden Verbrennung, die in den achtziger Jahren des zwanzigsten Jahrhunderts von Kollmeier [96] durchgeführt wurden, zeigten ebenfalls eindeutige Hinweise für ein Eindringen der Stoßwelle in den Stegspalt und die dadurch bedingte Umsetzung dessen Inhalts. Allerdings wurden diese Versuche an einem Saugmotor mit Saugrohreinspritzung durchgeführt in denen keine Vorentflammungen aufgetreten sind. Aufgrund der Saugrohreinspritzung findet eine Wandanlagerung des Kraftstoffs in erheblich geringerem Maße statt wodurch sich nur geringste Mengen an Flüssigkeit im Stegspalt ansammeln können. Zudem weisen Motoren mit Saugrohreinspritzung eine geringe Neigung zur Bildung von Brennraumablagerungen auf.

Die Studie von Palaveev et al. hat ebenfalls ergeben, dass eine Serie von Vorentflammungen nicht zu jedem beliebigen Zeitpunkt auftreten kann. Serien konnten lediglich in Versuchen, denen eine größere Anzahl von regulären Zyklen vorangegangen waren, durch eine frühzeitige Zündfunken eingeleitet werden. Dieser Befund lässt unterschiedliche Interpretationen zu. Die beobachtete Vorlaufzeit kann bedeuten, dass der Aufbau eines Flüssigkeitsreservoirs im Kolbensteg eine Voraussetzung für das Auftreten der Vorentflammung darstellt. Weitere Erklärungen liefern zum einen die Bildung von Brennraumablagerungen oder zum anderen die Entstehung von reaktiven Zwischenspezies in ausreichend hohen Konzentra-

tionen. Die Annahme, dass die Flüssigkeitsansammlung im Kolbenstegspalt und somit die Wandbenetzung infolge der Direkteinspritzung eine maßgebliche Rolle in der Entstehung der Vorentflammung spielt, wird durch eine Vielzahl von experimentellen Befunden gestützt. Die Sensitivitäten der Vorentflammungshäufigkeit bezüglich des Injektortyps, der Siedelinie des Kraftstoffs, der Kolbensteggeometrie, der Kühlwassertemperatur oder bezüglich der Zusammensetzung des Motoröls stellen in diesem Zusammenhang eindeutige Indikatoren dar. Die experimentellen Maßnahmen, die eine Reduzierung der Flüssigkeitsmenge im Spalt bzw. der Wandbenetzung bewirken, haben ebenfalls eine Verringerung der Vorentflammungshäufigkeit zur Folge.

Das Ausmaß der Brennraumverschmutzung in dem Zyklus, der unmittelbar auf die frühzeitig eingeleitete Zündung folgt, belegt, dass die gebildeten Partikel nicht vollständig mit dem Ladungswechsel aus dem Brennraum gespült werden. Die im Zylinder verbleibenden Partikel werden in den regulären Zyklen, die zwischen aufeinanderfolgenden Vorentflammungen beobachtet werden, durch die Flamme und die heißen Abgase stark erhitzt. In der Studie von Palaveev et al. wurden leuchtende Partikel, die sich während der Kompression in den Zyklen, die eine Vorentflammung aufweisen, durch den Brennraum bewegen, detektiert. Außerdem zeigen die Aufnahmen, dass die Vorentflammungsorte in unmittelbarer Umgebung der beobachteten Partikeltrajektorien liegen. Eine genaue Bestimmung der Beschaffenheit der Partikel konnte nicht durchgeführt werden. Die Autoren gehen jedoch von festen Partikeln aus, da trotz mehrmaligem Auftreffen an den Brennraumwänden keine Veränderung in der Erscheinung festgestellt wurde. Brennende Tropfen würden vermutlich in kleinere Tropfen zerfallen und der erhöhte Wärmeübergang an der Wand würde eine Verlöschung der den Tropfen umgebenden Flamme bewirken.

Im Gegensatz zu den gezielt ausgelösten Vorentflammungsserien in der Studie von Palaveev et al. haben Döhler et al. spontan auftretende Vorentflammungsserien untersucht. Die Autoren berichten ebenfalls über glühende Partikel, die während der Verdichtung in Motorzyklen mit Vorentflammung beobachtet wurden. Die optischen Untersuchungen belegen zudem, dass diese Beobachtung auch für die erste Vorentflammung, die eine Serie einleitet, zutreffen kann. Die Herkunft dieser Partikel wird auf Tropfen zurückgeführt, die gegen Ende der Kompression des Arbeitsspiels, das unmittelbar vor der ersten Vorentflammung einer Serie stattfindet, aus dem Kolbensteg geschleudert werden. Die Tropfen werden durch die Flamme entzündet, können jedoch in der Expansion aufgrund des Sauerstoffmangels nicht vollständig verbrennen und führen zur Bildung von heißen Partikeln. Diese Schlussfolgerungen basieren auf Aufnahmen, in denen ein lokales diffuses Rußleuchten beobachtet wurde, das aus dem Bereich des Kolbenstegs während der Expansion in das Brennraumzentrum wandert. Am Ende der Expansion haben sich daraus mehrere leuchtende Partikel gebildet.

Weitere Studien, in denen absichtlich verschiedenste Feststoffe in den Brennraum eingebracht wurden, haben im Vergleich zum Betrieb ohne Feststoffzufuhr deutlich gesteigerte

Vorentflammungsraten ergeben [126]. Die Ergebnisse belegen, dass brennbare Partikel, die eine hinreichende Größe aufweisen, eine Vorentflammung einleiten können.

Die Ergebnisse aus der Simulation der Selbstzündung an Partikeln, die in Kapitel 5.3.1 vorgestellt wurden, deuten darauf hin, dass heiße Kohlenstoffpartikel eine vorzeitige Selbstzündung hervorrufen können. Die Voraussetzung hierfür stellen hohe Oberflächentemperaturen dar. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass Partikel, die eine ausreichende Größe besitzen, nach dem Ladungswechsel Oberflächentemperaturen aufweisen können, die zur Einleitung einer Selbstzündung während der anschließenden Verdichtung erforderlich sind. In der Simulation wurden feste, sphärische Partikel aus Kohlenstoff betrachtet, die durch Oberflächenreaktionen mit Sauerstoff aufgeheizt werden und abbrennen können. Partikel, die im Verlauf der beschriebenen Prozesse im Brennraum entstehen, weisen sicherlich im Vergleich zu dem verwendeten Modell eine komplexere Zusammensetzung und Morphologie auf.

Im Allgemeinen werden in der Literatur Partikel beschrieben, die während der regulären Verbrennung gebildet werden und über komplexe dreidimensionale Strukturen verfügen [15,56]. Der Durchmesser dieser Partikel wird in der Größenordnung von 100 nm angegeben. Die Bildung von Partikeln aus den flüssigen Bestandteilen aus dem Kolbensteg läuft vermutlich über eine unvollständige Verbrennung von Tropfen ab. Unter diesen Voraussetzungen kann von nahezu sphärischen Partikeln ausgegangen werden, die deutlich größere räumliche Ausdehnungen aufweisen. Aus der Simulation geht hervor, dass Partikelgrößen von ungefähr 100 μm erforderlich sind. Dennoch können die Dichte und somit die absolute Wärmekapazität deutlich von dem Modell abweichen und die in der Simulation ermittelten Temperaturen bzw. erforderlichen Durchmesser sich von den tatsächlichen Werten unterscheiden. Die Vernachlässigung des konvektiven Wärmeübergangs in der Simulation trägt ebenfalls zu den erwarteten Abweichungen bei. Die turbulente Einlassströmung und die Kraftstoffeinspritzung führen vermutlich zu einer ausgeprägteren Kühlung der Partikel als in dem in dieser Arbeit verwendeten Modell. Der konvektiven Kühlung wirkt jedoch der durch die turbulente Strömung erhöhte Transport von Sauerstoff an die Tropfenoberfläche entgegen und führt verglichen mit der Simulation zu einer Beschleunigung der Oberflächenreaktion und einer stärkeren Aufheizung der Partikel. Die Simulation liefert somit eine Abschätzung der minimalen Voraussetzungen für eine Entflammung an glühenden Partikeln. Die in den Brennraumaufnahmen beobachteten glühenden Partikel scheinen zumindest deutlich größere Abmessungen aufzuweisen. Eine genaue Abschätzung kann jedoch nicht aus dem Bildmaterial alleine gewonnen werden.

Die Tropfen, aus denen die Partikel vermutlich entstehen, bestehen aus einer Mischung aus Öl und Kraftstoff. Diese Annahme liefert eine mögliche Begründung für den signifikanten Einfluss des Motoröls auf die beobachtete Vorentflammungsneigung. Zum einen bestehen Öle aus verschiedenen Grundölen, die große Unterschiede in der Zusammensetzung sowie den physikalischen und chemischen Eigenschaften aufzeigen. Takeuchi et al. [170] haben

signifikante Unterschiede in den Vorentflammungsraten für verschiedene Grundöle beobachtet. Eine mögliche Erklärung könnte eine unterschiedliche Neigung zur Partikelbildung der Grundöle darstellen. Zum anderen werden aufgrund der Additivierung metallische Bestandteile in den Partikeln erwartet, die zusätzlich zu den berücksichtigten Oberflächenreaktionen weitere chemische Prozesse auslösen können. Insbesondere der Kalziumgehalt zeigt einen großen Einfluss auf die Vorentflammung [75, 170]. Moriyoshi et al. [120] haben daher einen möglichen chemischen Mechanismus untersucht, der auf der Bildung von CaO-Partikeln beruht, die aus dem Öl entstehen können. Diese Partikel reagieren mit CO_2 in einer exothermen Reaktion zu CaCO_3 . Die Autoren konnten nachweisen, dass unter motorrelevanten Bedingungen eine Entflammung des Gemischs an solchen Partikeln erfolgen kann.

Die Bewertung der potentiellen Ursachen der Vorentflammung unter Berücksichtigung der Simulationsergebnisse und der experimentellen Befunde ermöglicht folgende Schlussfolgerungen:

- Die Vorentflammung beruht auf einer lokalen Entflammung des Kraftstoff-Luft-Gemischs, die zunächst eine deflagrative Flammenausbreitung, vergleichbar mit einer regulären Verbrennung, zur Folge hat. Aufgrund der vorzeitigen Einleitung, die in der Regel weit vor dem applizierten Zündzeitpunkt erfolgt, kann unter ungünstigen Bedingungen im noch unverbrannten Teil des Gemischs sehr starkes Klopfen ausgelöst werden.
- Die experimentellen Befunde belegen, dass eine Serie aufeinanderfolgender Vorentflammungen durch das extreme Klopfen, das als Folge der ersten Vorentflammung beobachtet wird, ausgelöst werden kann. Ferner wird erwartet, dass die Ursachen, die zur einleitenden Vorentflammung und der in einer Serie anschließenden Ereignisse sich unterscheiden können.
- Die wahrscheinlichste Ursache der Vorentflammung stellen glühende feste Partikel dar, die zu Beginn der Verdichtung ausreichend hohe Temperaturen aufweisen. Diese Partikel führen zur Aufheizung ihrer unmittelbaren Umgebung und bewirken eine lokale Selbstzündung. Die optischen Aufnahmen der Vorentflammungen, die innerhalb einer Serie auftreten, liefern eindeutige Hinweise für eine Entflammung des Gemischs an glühenden Partikeln. Zudem wurde beobachtet, dass die Vorentflammungen, die eine Serie einleiten, ebenfalls durch glühende Partikel ausgelöst werden können. Jedoch kann nicht allgemein ausgeschlossen werden, dass weitere Mechanismen, wie zum Beispiel die Selbstzündung in der unmittelbaren Umgebung von Tropfen, die aus dem Kolbensteg geschleudert werden, in Betracht gezogen werden müssen.
- Die genaue Herkunft der Partikel konnte bislang nicht eindeutig geklärt werden. Vermutlich sind unterschiedliche Partikelbildungsmechanismen wirksam, je nach dem, ob die betrachtete Vorentflammung eine Serie einleitet, oder innerhalb einer Serie auftritt. Die Partikel,

die an der Entstehung der ersten Vorentflammung einer Serie beteiligt sind, können vermutlich auf die unvollständige Verbrennung von Tropfen zurückgeführt werden, die während der Kompression aus dem Kolbensteg entweichen. Eine weitere Alternative können größere Bruchstücke von abgeplatzten Ablagerungen darstellen. Um jedoch die in den optischen Aufnahmen beobachteten Mengen an Partikeln erklären zu können, müssen großflächige Ablagerungen vorausgesetzt werden. Die einleitende Vorentflammung kann auf unterschiedliche Weise zur Bildung von weiteren Partikeln führen. Zum einen kann das starke Motorklopfen, das auf die initiale Vorentflammung folgt, eine Ablösung von Brennraumablagerungen bewirken, aus denen sich weitere Partikel bilden. Zum anderen dringen die extremen Stoßwellen, die aufgrund der frühzeitigen Entflammung des Gemischs auftreten, mit großer Wucht in den Kolbenstegspalt ein, wodurch der Spaltinhalt, eine Mischung aus Kraftstoff und Motoröl, herausgeschleudert und nur teilweise umgesetzt und auf diese Weise eine hohe Anzahl an Partikeln gebildet wird.

- Die Beschaffenheit der betreffenden Partikel ist ebenfalls nicht endgültig geklärt. In Frage kommen sowohl organische wie auch metallische Partikel. Die Befunde deuten daraufhin, dass die Partikel über einen Mechanismus verfügen müssen, der die Abkühlung der Partikel während des Ladungswechsels kompensiert. Beispiel hierfür wurden in der vorangegangenen Diskussion genannt. An der Oberfläche von Partikeln aus Kohlenstoff zum Beispiel können exotherme Reaktionen zwischen dem Kohlenstoff und dem Sauerstoff stattfinden. Partikel aus Kalziumoxid hingegen reagieren exotherm mit CO_2 .
- Die Hypothese der Einleitung der Vorentflammung durch Partikel, die durch unvollständige Verbrennung von Tropfen aus dem Reservoir im Kolbenstegspalt entstehen oder durch das Abplatzen von Ablagerungen, liefert zudem einen plausiblen Ansatz zur Erklärung der beobachteten unterbrochenen Vorentflammungsserien. Während der ersten Vorentflammung wird eine hohe Anzahl an Partikeln gebildet. Die sehr frühe Verbrennung führt verglichen mit einer regulären Verbrennung zu geringeren Temperaturen in den Verbrennungsgasen und bewirkt eine starke Abkühlung der gebildeten Partikel. Zudem ist nicht klar, ob die Umsetzung der Vorläufertropfen zu festen Partikeln bereits vor dem Ladungswechsel abgeschlossen ist. Die Partikel, die nach dem Ladungswechsel im Anschluss an die einleitende Vorentflammung im Brennraum verbleiben, weisen noch nicht die erforderlichen Temperaturen zur Auslösung einer Vorentflammung auf und daher wird eine reguläre Verbrennung stattfinden. Die im Brennraum befindlichen Partikel werden durch die Flamme stark aufgeheizt und die höheren Temperaturen der Verbrennungsgase führen zu einer verringerten Abkühlung der Partikel. Die Partikel, die erneut den Ladungswechsel überstehen, können in der Verdichtung des anschließenden Zyklus eine Vorentflammung auslösen. Eine Voraussetzung für diese Hypothese stellt ein unvollständiger Ladungswechsel dar, der eindeutig mithilfe der Brennraumaufnahmen aus Vorentflammungsserien nachgewiesen werden konnte. Die auf diese Weise entstandene Vorentflammung löst den beschriebenen Mechanis-

mus erneut aus. Die Anzahl der Folgevorentflammungen wird maßgeblich durch das Ausmaß des Flüssigkeitsreservoirs im Kolbenstegspalt bestimmt. Die dort befindliche Flüssigkeitsmenge hängt maßgeblich von der Wandbenetzung infolge der Direkteinspritzung des Kraftstoffs ab. Sobald das Reservoir erschöpft ist hört die Serie abrupt auf. Die optischen Aufnahmen zeigen ein sukzessives Abklingen der Brennraumverschmutzung innerhalb einer Serie und nach der abschließenden Vorentflammung liegt die Kontamination auf dem gleichen Niveau wie in den Zyklen vor der Vorentflammungsserie.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der Ursachen vorzeitiger und unkontrollierter Selbstzündungen in aufgeladenen Ottomotoren mit Direkteinspritzung. Das Ziel dieser Forschungsarbeit besteht in der Identifikation der Vorgänge, die eine Vorentflammung auslösen und eine Grundlage für die Entwicklung von Maßnahmen, die eine Vermeidung der Vorentflammung ermöglichen, zu liefern. Die Vorentflammung ist eine Verbrennungsanomalie, die erst durch die konsequente Umsetzung von wirkungsgradsteigernden Maßnahmen, wie zum Beispiel der Downsizing-Strategie, in Erscheinung getreten ist und eine wesentliche Herausforderung in der Entwicklung moderner Ottomotoren darstellt. Aufgrund der frühzeitigen Selbstzündung führt die sogenannte Vorentflammung im Allgemeinen zu extrem ausgeprägtem Motorklopfen. Eine wesentliche Eigenschaft der Vorentflammung ist zudem das Auftreten in unterbrochenen Serien, die in der Regel aus einer Abfolge von mehreren Arbeitsspielen mit vorzeitiger Selbstzündung bestehen, zwischen denen reguläre Motorzyklen auftreten. Die Annahme, dass das Auftreten der Vorentflammung einen Indikator für das Erreichen einer physikalischen Grenze hinsichtlich der Steigerung des Wirkungsgrads darstellt sowie ihre fatalen Auswirkungen auf die Betriebssicherheit von Ottomotoren, hat dazu beigetragen, dass die Vorentflammung in den letzten Jahren in den Mittelpunkt der Forschung auf dem Gebiet der Ottomotoren gerückt ist.

Das Erreichen des Vorhabenziels setzt ein grundlegendes Verständnis der involvierten chemischen und physikalischen Prozesse und deren komplexen Interaktionen voraus. Daher wurde ein Ansatz angewendet, der theoretische Betrachtungen, detaillierte numerische Simulationen der Selbstzündung unter motorrelevanten Bedingungen und CFD-Berechnungen sowie experimentelle Untersuchungen an einem seriennahen Motor vereint. Die Forschungsarbeiten wurden in Zusammenarbeit mit dem Institut für Kolbenmaschinen am KIT durchgeführt. Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt auf der numerischen Simulation der Selbstzündprozesse unter Einbeziehung von detaillierten Reaktionsmechanismen unter motorrelevanten Bedingungen. Die experimentellen Studien und die CFD-Berechnungen wurden am Institut für Kolbenmaschinen des Karlsruher Instituts für Technologie durchgeführt.

Zunächst wurden die potentiellen Auslöser einer Selbstzündung in einem Kraftstoff/Luft-

Gemisch unter Berücksichtigung der Grundlagen der Selbstzünd- und der Gemischbildungsprozesse im Motor identifiziert. Die folgenden Ursachen wurden in dieser Studie in Betracht gezogen:

1. Homogene Selbstzündung, ähnlich der Selbstzündung in HCCI-Motoren;
2. Selbstzündungen, denen ein inhomogenes Temperaturfeld zugrunde liegt („Hot Spots“, Restgasaschen, heiße Oberflächen und Ablagerungen);
3. Selbstzündungen, die aufgrund der inhomogenen Gemischzusammensetzung ausgelöst werden (Kraftstoffverteilung, Radikale im Restgas und stabile reaktive Zwischenprodukte aus unvollständiger Verbrennung in Flüssigkeitsfilmen);
4. Selbstzündungen, die durch Tropfen aus Kraftstoff oder Motoröl eingeleitet werden und durch solche, die geringe Anteile von stabilen reaktiven Zwischenprodukten beinhalten;
5. Selbstzündungen an festen Partikeln, die entweder aus abgeplatzten Ablagerungen oder durch erhöhte Rußbildung entstehen;

Die ermittelten Szenarien wurden anschließend mittels der numerischen Simulation, die eine detaillierte Modellierung der Effekte der chemischen Kinetik und des laminaren Transports auf die Selbstzündung erlaubt, untersucht und die Bedingungen bestimmt, unter denen eine vorzeitige Selbstzündung in Kraftstoff-Luft-Gemischen auftreten kann. Außerdem wurden die Sensitivitäten der einzelnen Ursachen bezüglich der verschiedenen physikalischen Größen untersucht. Der Abgleich der Vorhersagen aus der Simulation der Selbstzündprozesse mit den Bedingungen, die in der CFD-Simulation ermittelt wurden, und den Sensitivitäten der Vorentflammungshäufigkeit bezüglich der motorischen Parameter aus dem Experiment hat eine Plausibilitätsanalyse der einzelnen potentiellen Auslöser ermöglicht.

Die konsequente Anwendung des Forschungsansatzes hat zum Ausschluss einer Vielzahl von möglichen Ursachen der Vorentflammung geführt. Hierunter fallen die homogene Selbstzündung, die Temperaturinhomogenitäten, die inhomogene Gemischverteilung und sämtliche Auslöser, die eine feste räumliche Position im Brennraum haben. Die Mechanismen, die unter den betrachteten Bedingungen in der Simulation eine vorzeitige Selbstzündung einleiten und das in den Versuchen beobachtete Verhalten erklären können, sind zum einen heiße Partikel, die nicht mit dem Abgas ausgespült werden und zum anderen Tropfen, die sich während der Kompression aus den Wandfilmen lösen und Substanzen beinhalten, die eine deutlich höhere Neigung zur Selbstzündung aufweisen als die n-Alkane n-Heptan, n-Dekan und n-Hexadekan. Aktuelle optische Untersuchungen unterstützen die Hypothese, dass heiße Partikel die Vorentflammung auslösen. Die Herkunft dieser Partikel konnte jedoch noch nicht vollständig geklärt werden. Zudem müssen verschiedene Entstehungsmechanismen in Betracht gezogen werden, je nach dem, ob die betrachtete Vorentflammung eine Serie einleitet, oder innerhalb einer Serie auftritt. Die Partikel, die an der Entstehung der ersten Vorentflammung einer Serie beteiligt sind, sind vermutlich auf

die unvollständige Verbrennung von Tropfen zurückzuführen, die während der Kompression aus dem Kolbensteg entweichen. Die einleitende Vorentflammung kann auf unterschiedliche Weise zur Bildung von weiteren Partikeln führen. Zum einen kann das starke Motorklopfen, das auf die initiale Vorentflammung folgt, eine Ablösung von Brennraumablagerungen bewirken, aus denen sich weitere Partikel bilden. Zum anderen dringen die extremen Stoßwellen, die aufgrund der frühzeitigen Entflammung des Gemischs auftreten, mit großer Wucht in den Kolbenstegspalt ein, wodurch der Spaltinhalt, eine Mischung aus Kraftstoff und Motoröl, herausgeschleudert und teilweise umgesetzt wird. Die optischen Aufnahmen liefern eindeutige Hinweise auf Verbrennungsprozesse im Bereich des Kolbenstegspalts. Sie zeigen ausgeprägtes Rußleuchten im Bereich des Kolbenstegspalts in der Expansion der Motorzyklen mit Vorentflammung und lassen demnach auf eine nicht-vorgemischte Verbrennung der flüssigen Anteile aus dem Kolbenstegspalt schließen. Der Sauerstoffmangel in der Expansion und die geringen Abgastemperaturen, die sich aus der frühzeitig stattfindenden Verbrennung ergeben, verhindern die vollständige Umsetzung dieser flüssigen Mischung. Als Folge entstehen Partikel, die um ein Vielfaches größer sein können als Partikel, die während einer regulären Verbrennung gebildet werden. Die gebildeten Partikel, die nach dem Ausspülen im Zylinder verbleiben, werden anschließend während des regulären Motorzyklus von der Flamme und den Abgasen aufgeheizt. Die Partikel, die ein weiteres Mal den Ladungswechsel überstehen, weisen ausreichend hohe Temperaturen auf, um eine Selbstzündung im umgebenden Gemisch auszulösen.

Die Vermutung, dass die Ursache der Vorentflammung mit dem Inhalt des Kolbenstegspalts verknüpft ist, wird durch die experimentellen Befunde hinreichend untermauert. Die Sensitivität der Vorentflammungsrate bezüglich der Parametervariationen, die eine Veränderung der Wandbenetzung herbeiführen, und die Befunde aus den optischen Untersuchungen belegen die Beteiligung des Flüssigkeitsreservoirs im Kolbenstegspalt bei der Entstehung der Vorentflammung. Die Erkenntnis, dass durch gezieltes frühzeitiges Einleiten der Funkenzündung Vorentflammungsserien lediglich nach einer gewissen Anzahl von regulären Arbeitsspielen ausgelöst werden können, spricht ebenfalls für den Aufbau eines Flüssigkeitsreservoirs, das während einer Serie kontinuierlich abgebaut wird. Der Wirkmechanismus, der aus der Wechselwirkung der Flüssigkeitsansammlung mit dem gasförmigen Gemisch entsteht, konnte jedoch noch nicht endgültig aufgeklärt werden.

Auf der Grundlage der bisherigen Erkenntnisse können bereits erste Maßnahmen zur Verringerung der Vorentflammungsraten vorgeschlagen werden. Die experimentellen Befunde belegen eindeutig, dass sämtliche Maßnahmen, die den Aufbau eines Flüssigkeitsreservoirs im Bereich des Kolbenstegs verhindern, eine maßgeblich Reduktion der Vorentflammungsraten hervorrufen. Die wesentlichen Einflussfaktoren bilden die Wandanlagerung von flüssigem Kraftstoff und die Geometrie des Kolbenstegspalts. Eine übermäßige Anlagerung von Kraftstoff an die Brennraumwände kann durch die Anpassung des Injektortyps, der Injektorlage aber auch des Einspritzzeitpunkts und des Einspritzdrucks sowie der Ladungsbewegung vermieden werden. Die Siedeeigenschaften des Kraftstoffs sowie der Anteil an Aromaten im Kraftstoff haben ebenfalls eine

signifikante Auswirkung auf die Vorentflammungsrate, jedoch scheiden gezielte Veränderungen in der Zusammensetzung von kommerziellen Kraftstoffen aus praktischen und wirtschaftlichen Gründen aus. Eine Gestaltung des Kolbenstegspalts, die ein tieferes Eindringen der Flamme erlaubt, verhindert ebenfalls den Aufbau eines Flüssigkeitsreservoirs im Kolbenstegspalt. Allerdings wirkt sich diese Maßnahme wahrscheinlich auf die Emissionen von unverbrannten Kohlenwasserstoffen und Rußpartikeln aus. Zudem muss eine Verschlechterung der tribologischen Eigenschaften, eine kritische thermische Belastung der Kolbenringe und ein erhöhter Ölverbrauch vermieden werden. Eine weitere Alternative besteht darin, in einzelnen Arbeitsspielen Motorklopfen gezielt zuzulassen, damit in regelmäßigen Abständen eventuell vorhandene Ablagerungen abgetragen und der Inhalt des Kolbenstegspalts teilweise abgebaut wird. Die Frequenz der klopfenden Arbeitsspiele muss so abgestimmt werden, dass keine Schäden im Brennraum auftreten. Inwiefern diese Einschränkung mit der Wirksamkeit der Maßnahme in Einklang gebracht werden kann, muss erst ermittelt werden. Zudem sollte eine Optimierung des Ladungswechsels bei hohen Lasten und niedrigen Drehzahlen erfolgen. Die optischen Aufnahmen belegen eindeutig, dass die Kontaminierung des Brennraums im Anschluss an eine Vorentflammung mit sehr starkem Klopfen erst nach mehreren Ladungswechseln vollständig abgebaut werden kann. Auf diese Weise könnten zumindest die Serien unterdrückt werden. Unter der Annahme, dass die einleitende Vorentflammung einer Serie ebenfalls durch heiße Partikel ausgelöst wird, kann sogar eine erhebliche Verringerung der Vorentflammungsraten insgesamt erwartet werden.

Die Entwicklung einer sicheren und zuverlässigen Strategie zur Unterdrückung der Vorentflammung erfordert jedoch ein tiefergehendes Verständnis der zugrunde liegenden Prozesse. Hierzu müssen die bereits gewonnenen Erkenntnisse weiter vertieft werden, indem zusätzliche Schlüsselexperimente durchgeführt werden, die gezielt die Mehrphasenprozesse im Brennraum, unter anderem die Bildung von Tropfen, von Partikeln und Ablagerungen sowie den Einfluss des Flüssigkeitsreservoirs im Kolbenstegspalt beleuchten. Die folgenden Absätze beschreiben weiterführende Experimente, mit deren Hilfe bestehende Unklarheiten ausgeräumt werden könnten.

Zunächst müssen die optischen Untersuchungen im sichtbaren Bereich, die im Rahmen der experimentellen Studien am IFKM durchgeführt wurden, auf spontan auftretende Vorentflammungen ausgedehnt werden, um die Beobachtungen aus der Studie von Döhler et al. zu verifizieren. Die Überprüfung der Vermutung, dass Tropfen während der Kompression aus dem Kolbensteg geschleudert werden können, erfordert die Erweiterung der Messtechnik um eine externe Lichtquelle, die detailliertere Aufnahmen aus dem Brennraum ermöglicht. Zusätzliche Experimente, in denen das Motoröl mit einem fluoreszierenden Tracer versetzt wird, könnten mithilfe der Laser induzierten Fluoreszenz (LIF) den Nachweis erbringen, in welchem Ausmaß der Übergang von Stoffen aus dem Flüssigkeitsreservoir im Kolbenstegspalt in die Gasphase stattfindet. Die Beobachtung von lokal begrenzten Fluoreszenzsignalen, würde ein weiteres Indiz für Tropfen aus dem Kolbenstegspalt darstellen. Eine Voraussetzung für dieses Experiment ist der Einsatz von Kraftstoffen, die keine fluoreszierenden Stoffe enthalten. Allerdings stellt die Implementierung dieser Messtechnik einen erheblichen Aufwand dar. Zusätzlich können Versuche unternommen wer-

den, in denen die Oberflächenspannung des Motoröls, zum Beispiel durch Zugabe von Tensiden, erheblich reduziert wird. Diese Maßnahme sollte eine Verringerung der Neigung zur Tropfenablösung aus dem Kolbenstegspalt bewirken.

Die Hypothese, dass Partikel aus abgeplatzten Brennraumablagerungen die Vorentflammung auslösen, muss ebenfalls experimentell genauer untersucht werden. Versuche, in denen die Bildung von Ablagerungen im Brennraum eingeschränkt oder vollständig vermieden wird, können in diesem Zusammenhang notwendige Hinweise liefern. Eine Vermeidung von Ablagerungen kann mithilfe verschiedener Maßnahmen erzielt werden. Die Additivierung der Motoröle enthält bereits eine Vielzahl von Stoffen, unter anderem Detergenzien, Antioxidantien oder auch Dispersionsmittel, die einer Ablagerungsbildung vorbeugen sollen. Eine entsprechende Anpassung der Additivierung könnte die Neigung zu Ablagerungen weiter reduzieren. Außerdem könnten die Brennraumwände zum Beispiel mit einer Beschichtung aus Nanopartikeln versehen werden, die verhindert, dass Ablagerungen sich an den Wänden festsetzen können.

Zudem besteht immer noch Ungewissheit in der Frage nach der Beschaffenheit der leuchtenden Partikel, die in der Verdichtung der Arbeitsspiele mit Vorentflammung festgestellt wurden. Einige Indizien, unter anderem ihre unveränderliche Form, sprechen dafür, dass es sich hierbei um feste Partikel handelt. Eine Spektralanalyse, der von den betreffenden Partikeln emittierten Strahlung, kann eine eindeutige Unterscheidung von festen Rußpartikeln und brennenden Tropfen ermöglichen. Feste Partikel, unabhängig von der Beschaffenheit, emittieren aufgrund ihrer hohen Temperatur hauptsächlich im höheren Wellenlängenspektrum während brennende Tropfen das typische Spektrum einer nicht-vorgemischten Verbrennung aufzeigen sollten. Unter anderem lassen sich dort die charakteristischen Banden des zweiatomigen Kohlenstoffradikals C_2 detektieren, die im Wellenlängensbereich zwischen 440 nm und 540 nm auftreten. Allerdings besteht die Möglichkeit, dass intensive Rußstrahlung, die charakteristisch für eine nicht-vorgemischte Verbrennung ist, die Banden überlagert.

Zusätzlich zu den Versuchen im seriennahen Motor können weitere Experimente in der RCM zur Untersuchung der chemischen Prozesse, die in den Flüssigkeitsfilmen im Kolbenstegspalt ablaufen, durchgeführt werden. Die Bedingungen im Kolbenstegspalt werden durch das Einbringen eines flüssigen Gemischs aus Kraftstoff und Motoröl in die RCM und eine Folge von sukzessiven Verdichtungen und Entspannungen eines Kraftstoff/Luft-Gemischs ohne Gaswechsel unter Anfangsbedingungen, die nicht unmittelbar zu einer Selbstzündung führen, abgebildet. Die Entnahme von Gasproben aus der RCM zu verschiedenen Zeitpunkten und eine anschließende gaschromatografische Analyse liefern Erkenntnisse über die Art und die Anteile der gebildeten Zwischenprodukte. Studien zum Einfluss der Wandtemperatur und der Zusammensetzung des Motoröls oder des Kraftstoffs können an der RCM unter deutlich geringerem Aufwand als im Versuchsträger realisiert werden. Zudem kann die Neigung zur Bildung von Ablagerungen der untersuchten Kraftstoffe und Motoröle unter diesen Bedingungen untersucht werden.

Die vorgestellte Arbeit hat wichtige Erkenntnisse zu den Entstehungsmechanismen vorzeitiger Selbstzündungen in aufgeladenen Ottomotoren geliefert und bildet eine breite Grundlage für wei-

terführende Studien zur eindeutigen Identifizierung der Ursachen. Die vorgeschlagenen Experimente werden zusätzliche Hinweise liefern, die eine weitere Eingrenzung der in Frage kommenden Mechanismen erlauben.

Literaturverzeichnis

- [1] AGENCY, European E.: Laying the foundations for greener transport, TERM 2011: Transport indicators tracking process towards environmental targets in europe. / European Environment Agency. 2011. – Forschungsbericht
- [2] AGENCY, International E.: Transport, Energy and CO2. / IEA/OECD. 2009. – Forschungsbericht
- [3] AHMED, S.S. ; MORÉAC ; G. ; ZEUCH, T. ; MAUSS, F.: Reduced mechanism for the oxidation of the mixtures of n-heptane and iso-octane. In: *Proceedings of the European Combustion Meeting, Louvain-la-Neuve, Belgium, 2005*
- [4] ALGER, T. ; HUANG, Y. ; HALL, M. ; MATHEWS, R.D.: Liquid film evaporation off the piston of a direct injection gasoline engine. *SAE Technical Paper 2001-01-1204* (2001)
- [5] ALKIDAS, A.C.: Combustion chamber crevices: the major source of engine-out hydrocarbon emissions under fully warmed conditions. *Progress in Energy and Combustion Science* 25 (1999), S. 253–273
- [6] ALKIDAS, A.C.: Combustion advancements in gasoline engines. *Energy Conversion Management* (2007), S. 2751–2761
- [7] ALMEIDA, P.D. ; SILVA, P.D.: The peak of oil production - Timings and market recognition. *Energy Policy* 37 (2009), S. 1267–1276
- [8] AMANN, M. ; ALGER, T. ; MEHTA, D.: The effect of EGR on low-speed pre-ignition in boosted SI engines. *SAE paper 2011-01-0339* (2011)
- [9] AMANN, M. ; ALGER, T. ; WESTMORELAND, B. ; ROTHMAIER, A.: The effects of piston crevices and injection strategy on low-speed pre-ignition in boosted SI engines. *SAE International Journal of Engines* 5 (2012)
- [10] AMANN, M. ; MEHTA, D. ; ALGER, T.: Engine operating condition and gasoline fuel composition effects on low-speed pre-ignition in high performance spark ignited gasoline engines. *SAE paper 2011-01-0342* (2011)

- [11] ANDRAE, J.C.G ; BJÖRNBOM ; CRACKNELL, R.F. ; KALGHATGI, G.T.: Autoignition of toluene reference fuels at high pressures modeled with detailed chemical kinetics. *Combustion and Flame* 149 (2007), S. 2–24
- [12] BABAJIMOPOULOS, A ; LAVOIE, G.A. ; ASANIS, D.A.: Modeling of HCCI combustion with high levels of residual gas fraction - A comparison of two VVA strategies. *SAE paper 2003-01-3220* (2003)
- [13] BANSAL, G. ; IM, H.G.: Autoignition and front propagation in low temperature combustion engine environments. *Combustion and Flame* 158 (2011), S. 2105–2112
- [14] BARMAN, B.N.: Behavioral differences between group I and group II base oils during thermo-oxidative degradation. *Tribology International* (2002), Nr. 35, S. 15–26
- [15] BARONE, T.L. ; STOREY, J.M.E ; YOUNGQUIST, A.D. ; SZYBIST, J.P.: An analysis of direct-injection spark-ignition (DISI) soot morphology. *Atmospheric Environment* 49 (2012), S. 267–274
- [16] BASU, M.P. Singh ; KAPUR, G.S. ; NAZAKAT, A. ; SASTRY, M.I.S ; JAIN, S.K. ; SRIVASTAVA, S.P. ; BHATNAGAR, A.K.: Prediction of biodegradability of mineral base oils from chemical composition using artificial neural networks. *Tribology International* (1998), Nr. 114, S. 149–177
- [17] BATTIN-LECLERC, F.: Detailed chemical kinetic models for the low-temperature combustion of hydrocarbons with application to gasoline and diesel fuel surrogates. *Progress in Energy and Combustion Science* 34 (2008), S. 440–498
- [18] BATTIN-LECLERC, F.: An experimental and numerical analysis of the influence of the inlet temperature, equivalence ratio and compression ration on the HCCI auto-ignition process of primary reference fuels. *Fuel Processing Technology* 89 (2008), S. 1218–1226
- [19] BATTIN-LECLERC, F. ; HERBINET, O. ; GLAUDE, P.-A. ; FOURNET, R. ; ZHOU, Z. ; DENG, L. ; GUO, H. ; XIE, M. ; QI, F.: Experimental confirmation of the low-temperature oxidation scheme of alkanes. *Angewandte Chemie* 122 (2010), S. 3237–3240
- [20] BERRUYS, M.: Experimental study of ignition by hot spots in internal combustion engines. / NACA. 1938 (NACA TM No. 873). – Forschungsbericht
- [21] BORG, J.M. ; ALKIDAS, A.C.: Characterization of autoignition in a knocking SI engine using heat release analysis. *SAE paper 2006-01-3341* (2006)
- [22] BRADELEY, D. ; KALGHATGI, G.T. ; ANDRAE, J. ; HARRISON, A.: The nature of „superknock“ and its origins in SI engines. In: *Internal combustion engines: Performance, fuel economy and emissions. Institution of Mechanical Engineers*, 2009

- [23] BRADLEY, D. ; DIXON-LEWIS, G. ; EL-DIN HABIK, S. ; MUSHI, E.M.J: The oxidation of graphite powder in flame reaction zones. In: *Twentieth Symposium (International) on Combustion* The Combustion Institute, 1985, S. 931–940
- [24] BRUSOVANSKY, S. ; HEYWOOD, J. B. ; KECK, J.C: Predicting the effects of air and coolant temperature, deposits spark timing and speed on knock in spark ignition engines. *SAE Technical Paper 922324* (1992)
- [25] BURGESS, A.R. ; LAUGHLIN, R.G.W.: The role of a hydroperoxides as chain-branching agents in the cool flame oxidation of n-heptane. *Chemical Communications (London)* (1967), S. 769–770
- [26] BUSH, G.P. ; FOX, M.F. ; PICKEN, D.J. ; BUTCHER, L.F.: Composition of lubricating oil in the upper ring zone of an internal combustion engine. *Tribology International* 24 (1991), Nr. 4, S. 231–233
- [27] CARLISLE, H. ; FREW, R. ; MILLS, J. ; ARADI, A.: The effect of fuel composition an additive content on injector deposits and performance of an air-assisted direct injection spark ignition (DISI) research engine. *SAE Technical Paper 2001-01-2030* (2001)
- [28] CERIT, M. ; SOYHAN, H.S.: Super-knock prediction using a refined theory of turbulence. *Applied Thermal engineering* 50 (2013), S. 81–88
- [29] CERNY, J. ; STRNAD, Z. ; SEBOR, G.: Composition and oxidation stability of SAE 15W-40 engine oils. *Tribology International* (2001), Nr. 34, S. 127–134
- [30] CHEN, J.H. ; HAWKES, E.R. ; SANKARAN, R. ; MASON, S.D. ; IM, H.G.: Direct numerical simulation of ignition front propagation in a constant volume with temperature inhomogeneities: I. Fundamental analysis and diagnostics. *Combustion and Flame* 145 (2006), S. 128–144
- [31] CHENG, S.S.: A micrographic study of deposit formation processes in a combustion chamber. *SAE Technical Paper 962008* (1996)
- [32] CHEVALIER, C. ; PITZ, W.J. ; WARNATZ, J. ; WESTBROOK, C.K. ; MELENK, H.: Hydrocarbon ignition: Automatic generation of reaction mechanisms and applications to Modeling of Engine Knock. In: *Twenty-Fourth Symposium (International) on Combustion* The Combustion Institute, 1992, S. 93–101
- [33] COMMISSION, European: Roadmap to a single European transport area - towards a competitive and resource efficient transport system. / European Commission. 2011. – Forschungsbericht

- [34] COSTA, J.M.C. Pinto d. ; CRACKNELL, R.F. ; SARKISOV, L. ; SEATON, N.F.: Structural characterization of carbonaceous combustion chamber deposits. *Carbon* 47 (2009), S. 3322–3331
- [35] COSTA, J.M.C. Pinto d. ; CRACKNELL, R.F. ; SEATON, N.F. ; SARKISOV, L.: Towards predictive molecular simulations of normal and branched alkane adsorption in carbonaceous engine deposits. *Carbon* 49 (2011), S. 445–456
- [36] COX, R.A. ; COLE, J.A.: Chemical aspects of the autoignition of hydrocarbon/air mixtures. *Combustion and Flame* 60 (1985), S. 109–123
- [37] CURRAN, H.J. ; GAFFURI, P. ; PITZ, W.J. ; WESTBROOK, C.K.: A comprehensive modeling study of n-heptane oxidation. *Combustion and Flame* 31 (1998), S. 159–168
- [38] CURRAN, H.J. ; GAFFURI, P. ; PITZ, W.J. ; WESTBROOK, C.K.: A comprehensive modeling study of iso-octane oxidation. *Combustion and Flame* (2002), Nr. 129, S. 253–280
- [39] CURRAN, H.J. ; PITZ, W.J. ; WESTBROOK, C.K. ; CALLAHAN, C.V. ; DRYER, F.L.: Oxidation of automotive primary reference fuels at elevated pressures. In: *Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion* The Combustion Institute, 1998, S. 379–387
- [40] DAGAUT, P. ; REUILLON, M. ; CATHONNET, M.: Experimental study of the oxidation of n-heptane in a jet stirred reactor from low to high temperature and pressures up to 40 atm. *Combustion and Flame* 101 (1995), S. 132–140
- [41] DAHNZ, C. ; HAN, K.M. ; MAGAR, M. ; KUBACH, H. ; SCHIESSL, R. ; SPICHER, U. ; MAAS, U.: Investigations on pre-ignition in highly supercharged SI engines. *SAE paper 2010-01-0355* (2010)
- [42] DAHNZ, C. ; MAGAR, M. ; KUBACH, H. ; SCHIESSL, R. ; SPICHER, U. ; MAAS, U.: Abschlussbericht FVV-Vorhaben: Vorentflammer in Ottomotoren / Universität Karlsruhe (TH), Institut für Kolbenmaschinen, Institut für Technische Thermodynamik. 2009. – Forschungsbericht
- [43] DAHNZ, C. ; SPICHER, U.: Irregular combustion in supercharged spark ignition engines - pre-ignition and other phenomena. *International Journal of Engine Research* 11 (2010), S. 485 – 471
- [44] DIABY, M. ; SABLIER, M. ; LE NEGRATE, A. ; EL FASSI, M. ; BOCQUET, J.: Understanding carbonaceous deposit formation resulting from engine oil degradation. *Carbon* 47 (2009), S. 355–366
- [45] DINGLE, S. ; CAIRNS, A. ; ZHAO, H. ; WILLIAMS, J.: Lubricant induced pre-ignition in an optical SI engine. *SAE Technical Paper 2014-01-1222* (2014)

- [46] DREIZLER, A. ; MAAS, U.: Influence of the temperature distribution on the auto-Ignition in the end gas of Otto engines. In: *4th International Symposium on Diagnostics and Modeling of Combustion in Internal Combustion Engines, COMODIA* The Japanese Society of Mechanical Engineers, 1998
- [47] DÖHLER, A. ; PRITZE, S: A contribution to better understanding the pre-ignition phenomenon in highly supercharged internal combustion engines with direct fuel injection. In: KRATZSCH, M (Hrsg.) ; GÜNTHER, M. (Hrsg.): *Knocking in Gasoline Engines*, iav - Automotive Engineering, 2014
- [48] EBERT, L.B. ; DAVIS, W.H. J. ; MILLS, D.R. ; DENNERLEIN, J.D. ; EBERT, L.B. (Hrsg.): *The chemistry of internal combustion engine deposits*. Plenum Press, 1985
- [49] ECHEKKI, T.: Multiscale methods in turbulent combustion: Strategies and computational challenges. *Computational Science and discovery* 2 (2009)
- [50] EGERMANN, J. ; KOEBCKE, W. ; IPP, W. ; LEIPERTZ, A.: Investigation of the mixture formation inside a gasoline direct injection engine by means of linear Raman spectroscopy. In: *Proceedings of the Combustion Institute* Bd. 28, 2000, S. 1145–1152
- [51] EIFLER, W. ; SCHLÜCKER, E. ; SPICHER, U. ; WILL, G.: *Küttner Kolbenmaschinen*. 7. Aufl. Vieweg-Teubner, 2009
- [52] ERNST, C.S. ; HACKBARTH, A. ; REINHARD, M. ; LUNZ, B. ; SAUER, D.U. ; ECKSTEIN, L.: Battery sizing for serial plug-in hybrid electric vehicles: A model-based economic analysis for Germany. *Energy Policy* 39 (2011), S. 5871–5882
- [53] FARAVELLI, P. T. G. T. Gaffuri ; RANZI, E. ; GRFFITHS, j.F.: Detailed thermokinetic modeling of alkane autoignition as a tool for the optimization of internal combustion engines. *Fuel* 77 (1998), Nr. 3, S. 147–155
- [54] FOX, M. ; JONES, C.J. ; PICKEN, J.D. ; STOW, C.G.: The limits of lubrication concept applied to the piston ring zone lubrication of modern engines. *Tribology Letters* 3 (1997), S. 99–106
- [55] FUJIMOTO, K. ; HIRANO, S. ; YAMASHITA, M.: Investigation of the engine oil effect on abnormal combustion in turbocharged direct injection spark ignition engines. *SAE paper 2012-01-1615* (2012)
- [56] GADDAM, C.K. ; VANDER WAL, R.L.: Physical and chemical characterization of SIDI engine particulates. *Combustion and Flame* (2013)

- [57] GAFFURI, P. ; FARAVELLI, T. ; RANZI, E. ; CERNANSKY, N.P. ; MILLER, D. ; D'ANNA, A. ; CIAJOLO, A.: Comprehensive kinetic model for low-temperature oxidation of hydrocarbons. *Journal of the American Institute of Chemical Engineers* 43 (1997), Nr. 5, S. 1278–1286
- [58] GAMBLE, R.J. ; PRIEST, M. ; TAYLOR, C.M.: Detailed analysis of oil transport in the piston assembly of a gasoline engine. *Tribology Letters* 14 (2003), Nr. 2, S. 147–156
- [59] GAUTHIER, B.M. ; DAVIDSON, D.F. ; HANSON, R.K.: Shock tube determination of ignition delay times in full-blend and surrogate fuel mixtures. *Combustion and Flame* 139 (2004), S. 300–311
- [60] GHANDHI, J.B. ; BRIGHT, A.G. ; HEROLD, R.E.: Residual gas homogeneity measurements. *International Journal of Engine Research* 10 (2009), S. 121 – 132
- [61] GOEDE, S. de ; RABE, T. ; BEKKER, R. ; MTONGANA, S. ; EDWARDS, J.: Influence of mixture formation on the lubricant oil emission of combustion engines. *SAE paper 2010-01-2155* (2010)
- [62] GOLLOCH, R.: *Downsizing bei Verbrennungsmotoren*. Berlin, Heidelberg, New York : Springer, 2005
- [63] GOYAL, G. ; WARNATZ, J. ; MAAS, U.: Numerical studies of hot spot ignition in H₂-O₂ and CH₄-air mixtures. In: *Twenty-Third Symposium (International) on Combustion* The Combustion Institute, 1990, S. 13–29
- [64] GRAF, P.: Untersuchung von irregulären Verbrennungsphänomenen an aufgeladenen Ottomotoren mit Direkteinspritzung / Dissertation, Karlsruhe Institut für Technologie (KIT), Institut für Kolbenmaschinen. 2015. – Forschungsbericht
- [65] GRIFFITHS, J.F.: Cool flames - a hot prospect? In: *Proceedings of the European Combustion Meeting, Louvain-la-Neuve, Belgium, 2005*
- [66] GRIFFITHS, J.F. ; WHITAKER, B.J.: Thermokinetic interactions leading to knock during homogeneous charge compression ignition. *Combustion and Flame* (2002), Nr. 131, S. 386–399
- [67] GÜRALP, O. ; HOFFMAN, M. ; ASSANIS, D. ; FILIPI, Z. ; KUO, T.-W. ; NAJT, P. ; RASK, R.: Characterizing the effect of combustion chamber deposits on a gasoline HCCI engine. *SAE paper 2006-01-3277* (2006)
- [68] HABCHI, C. ; FOUCART, H. ; BARITAUD, T.: Influence of wall temperature on the mixture preparation in DI gasoline engines. *Oil & Gas Science and Technology* 54 (1999), S. 211–222

- [69] HAENEL, P. ; SEYFRIED, P. ; KLEEGERG, H. ; TOMAZIC, D.: Systematic approach to analyze and characterize pre-ignition events in turbocharged direct-injected gasoline engines. *SAE paper 2011-01-0343* (2011)
- [70] HAJIREZA, S. ; MAUSS, F. ; SUNDÉN, B: Hot-spot autoignition in spark ignition engines. In: *Proceedings of the Combustion Institute* Bd. 28, 2006, S. 1169–1175
- [71] HAMILTON, L.J. ; COWART, J.S. ; MINK, M.J. ; CATON, P.A.: An investigation into the onset knock in a CFR engine. *SAE paper 2006-01-3344* (2006)
- [72] HAN, Z. ; XU, Z. ; TRIGUI, N.: Spray/wall interaction models for multidimensional engine simulation. *International Journal of Engine Research* 1 (2000), S. 127–146
- [73] HEYWOOD, J.B.: *Internal Combustion Engine Fundamentals*. 1. Aufl. McGraw-Hill, 1988
- [74] HILDENBRANDT, S. ; STAUDACHER, S. ; BRÜGGEMANN, D. ; BEYRAU, F. ; WEIKL, M.C. ; SEEGER, T. ; LEIPERTZ, A.: Numerical and experimental study of vaporization cooling in gasoline direct injection sprays. In: *Proceedings of the Combustion Institute* Bd. 31, 2007, S. 3067–3073
- [75] HIRANO, S. ; YAMASHITA, M. ; FUJIMOTO, K. ; KATO, K.: Investigations of engine oil effect on abnormal combustion in turbocharged direct injection - spark ignition engines (part 2). *SAE Technical Paper 2013-01-2569* (2013)
- [76] HOFMANN, P. ; GERINGER, B. ; KIEBERGER, M. ; WILLAND, J. ; JELITTO, C.: Auslösemechanismen und Einflussfaktoren auf Vorentflammungsphänomene an hoch aufgeladenen Ottomotoren. In: *17. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik 2008*, 2008
- [77] HÜLSER, T. ; GRÜNEFELD, G. ; BRANDS, T. ; GÜNTHER, M. ; PISCHINGER, S.: Optical investigation on the origin of pre-ignition in a highly boosted SI engine using bio-fuels. *SAE Technical Paper 2013-01-1636* (2013)
- [78] INOUE, T. ; INOUE, Y. ; ISHIKAWA, M.: Abnormal combustion in a highly boosted SI engine - The occurrence of super-knock. *SAE paper 2012-01-1141* (2012)
- [79] ITOH, T. ; KAKUHO, A. ; HIRAYA, K. ; TAKAHASHI, E. ; URUSHIHARA, T.: Transient detailed numerical simulation of the combustion of carbon particles. *International Journal of Engine Research* 7 (2006), S. 423–434
- [80] JENKIN, R.J. ; JAMES, E.H. ; MALALASEKERA, W.M.: Modeling near wall temperature gradients in motored spark ignition engines. *SAE Technical Paper 960070* (1996)

- [81] JOHANSSON, P. ; ANDERSSON, S.: Transient detailed numerical simulation of the combustion of carbon particles. *International Journal of Engine Research* 11 (2009), S. 153–161
- [82] JORAND, F. ; BRUN, M. ; BLIN-SIMIAND, N. ; SAHETCHIAN, K.: Formation of combustion chamber deposits during ignition delay. 151 (2000), S. 189–203
- [83] KAISER, C.R. ; BORGES, J.L. ; DOS SANTOS, A.R. ; AZEVEDO, D.A. ; D'AVILA, L.A.: Quality control of gasoline by ^1H NMR: Aromatics, olefinics, paraffinics and oxygenated and benzene contents. *Fuel* 89 (2010), S. 99–104
- [84] KAISER, S.A. ; SCHILD, M. ; SCHULZ, C.: Thermal stratification in an internal combustion engine due to wall heat transfer measured by laser-induced fluorescence. In: *Proc. Comb. Inst*, 2012
- [85] KALGHATGI, G.T.: Combustion chamber deposits in spark ignition engines: A literature review. *SAE paper 952443* (1995)
- [86] KALGHATGI, G.T. ; BRADLEY, D.: Pre-ignition and 'super-knock' in turbo-charged spark-ignition engines. *International Journal of Engine Research* 13 (2012), S. 399–414
- [87] KALGHATGI, G.T. ; GOLOMBOK, M. ; SNOWDON, P.: Fuel effects on knock, heat release and CARStemperatures in a spark ignition engine. *Combustion Science and Technology* 110-111 (1995), S. 209–228
- [88] KAMPANIS, N. ; ARCOUMANIS, C. ; KOMETANI, S. ; KATO, R. ; KINOSHITA, H.: Flow and mixture distribution in a high speed five-valve direct injection gasoline engine. *International Journal of Engine Research* 7 (2006), S. 143–166
- [89] KARAMANGIL, M.I. ; SÜRMEŒ, A. ; YENICE, S.: Mathematical modeling of hydrocarbon emissions from oil film for different fuels. *Fuel* (2013)
- [90] KAYES, A.C. ; HOCHGREB, S.: Mechanisms of particulate matter formation in spark-ignition engine. 1. Effect of engine operating conditions. *Environmental Science and Technology* 33 (1999), S. 3957–3967
- [91] KAYES, A.C. ; HOCHGREB, S.: Mechanisms of particulate matter formation in spark-ignition engine. 2. Effect of fuel, oil and catalyst parameters. *Environmental Science and Technology* 33 (1999), S. 3957–3967
- [92] KIM, S. ; YAN, Y. ; NOURI, J.I. ; ARCOUMANIS, C.: Effects of intake flow and coolant temperature on the spatial fuel distribution in a direct-injection gasoline engine by PLIF technique. *Fuel* 106 (2013), S. 737–748
- [93] KITTELSON, D.B.: Engines and nanoparticles: A review. *Journal of Aerosol Science* 29 (1998), S. 576–588

- [94] KOCH, P. ; LÖFFLER, M.G. ; WENSING, M. ; LEIPERTZ, A.: Study of the mixture formation process inside a modern direct-injection gasoline engine. *International Journal of Engine Research* 11 (2010), S. 455 – 471
- [95] KOERT, D.N. ; PITZ, W.J. ; BOZELLI, J.W. ; CERNANSKY, N.P.: Computational and experimental investigation of a turbulent non-premixed methane flame. In: *Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion* The Combustion Institute, 1996, S. 633–640
- [96] KOLLMEIER, H.-P.: *Untersuchungen über die Flammenausbreitung bei klopfender Verbrennung.*, Lehrstuhl für Verbrennungskraftmaschinen, RWTH Aachen, Dissertation, 1987
- [97] KORCEK, S. ; JENSEN, R.K.: Relation between base oil composition and oxidation stability at increased temperatures. *ASLE Transactions* 19 (1976)
- [98] KRAFTFAHRTBUNDESAMT: *Jahresbilanz des Kraftfahrzeugbestands am 01. Januar 2013.* <http://www.kba.de/>. Version: 2013
- [99] KUKKADAPU, G. ; KUMAR, K. ; SUNG, C.-J. ; MEHL, M ; PITZ, W.J.: Experimental and surrogate modeling study of gasoline in a rapid compression machine. *Combustion and Flame* 159 (2012), S. 3066–3078
- [100] KÖEHLER, E. ; FLIERL, R: *Verbrennungsmotoren.* 5. Aufl. Vieweg-Teubner, 2009
- [101] LAUER, J.L.: Combustibility of deposits accumulated in combustion chambers of spark ignition engines. In: *Eighth Symposium (International) on Combustion*
- [102] LAUER, T. ; HEISS, M. ; BOBICIC, N. ; PRITZE, S.: Modellansatz zur Entstehung von Vorentflammungen. *MTZ - Motortechnische Zeitschrift* (2014), Nr. 1
- [103] LEE, P.M. ; PRIEST, M. ; STARK, M.S. ; WILKINSON, J.J. ; SMITH, L.J.R. ; TAYLOR, R.I. ; CHUNG, S.: Extraction and tribological investigation of top piston ring zone oil from a gasoline engine. In: *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology* Bd. 220, 2006, S. 171–180
- [104] LIGNOLA, P.G. ; DI MAIO, F.P. ; MARZOCHELLA, A. ; MERCOGLIANO, R. ; REVERCHON, E.: JSFR combustion processes of n-heptane and iso-octane. In: *Twenty-Second Symposium (International) on Combustion* The Combustion Institute, 1988, S. 1625–1633
- [105] LUCK, C.J. ; BURGESS, A.R. ; DESTY, D.H. ; WHITEHEAD, D.M. ; PRATELEY, G.A.: Study of the combustion of n-heptane in an engine using a novel high-speed sampling technique. In: *Proceedings of the Combustion Institute.* Bd. 14, 1973, S. 501–512
- [106] LUTZ, A.E. ; KEE, R.J. ; MILLER, J.A ; DWYER, H.A. ; OPPENHEIM, A.K.: Dynamic effects of autoignition centers for hydrogen and C_{1,2}-hydrocarbon fuels. In: *Twenty-Second Symposium (International) on Combustion* The Combustion Institute, 1988, S. 1683–1693

- [107] MAAS, U.: *Mathematische Modellierung instationärer Verbrennungsprozesse unter Verwendung detaillierter Reaktionsmechanismen*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Dissertation, 1988
- [108] MAAS, U. ; WARNATZ, J.: Ignition processes in hydrogen-oxygen mixtures. *Combustion and Flame* 74 (1988), S. 53–69
- [109] MAAS, U. ; WARNATZ, J.: Ignition of hydrogen-oxygen mixtures by hot spots and its relation to engine knock. In: *Proc. Joint Meeting of the German and Italian Sections of the Combustion Institute, Ravello*, 1989, S. 5.6
- [110] MALE, D.W. ; EVVARD, J.C.: Preignition-limited performance of several fuels / NACA. 1940 (NACA Report No. 710). – Forschungsbericht
- [111] MALY, R.R.: State of the art and future needs in S.I. engine combustion. In: *Twenty-Fifth Symposium (International) on Combustion* The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1994, S. 111–124
- [112] MAO, D. ; WEGHE, H. Van d. ; LOOKMAN, R. ; DE BRUCKER, N. ; DIELS, L.: Resolving the unresolved complex mixture in motor oils using high performance liquid chromatography followed by comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Fuel* 88 (2009), S. 312–318
- [113] MEHL, M. ; PITZ, W.J. ; WESTBROOK, C.K. ; CURRAN, H.J.: Kinetic modeling of gasoline surrogate components and mixture under engine conditions. In: *Proceedings of the Combustion Institute*. Bd. 33 The Combustion Institute, 2011, S. 193–200
- [114] MERKER, G.P. ; SCHWARZ, C.: *Grundlagen Verbrennungsmotoren*. 4. Aufl. Vieweg-Teubner, 2009
- [115] MILLER, C.D.: Relation between spark-ignition engine knock, detonation waves, and autoignition as shown by high-speed photography / National Advisory Committee for Aeronautics. 1945 (NACA Report No. 855). – Forschungsbericht
- [116] MIN, K. ; CHENG, W.K.: In-cylinder oxidation of piston crevice hydrocarbon in SI engines. In: *3rd International Symposium on Diagnostics and Modeling of Combustion in Internal Combustion Engines, COMODIA* The Japanese Society of Mechanical Engineers, 1994
- [117] MOELLER, U.J. ; NASSAR, J.: *Schmierstoffe im Betrieb*. 2. Aufl. Springer, 2002
- [118] MORGAN, N. ; SMALLBONE, A. ; BHAVE, A. ; KRAFT, M. ; CRACKNELL, R. ; KALGHATGI, G.: Mapping surrogate gasoline compositions into RON/MON space. *Combustion and Flame* 157 (2010), S. 1122–1131

- [119] MORIKAWA, K. ; MORIYOSHI, Y. ; KUBOYAMA, T. ; IMAI, Y. ; YAMADA, T.: Investigation and improvement of LSPI phenomena and study of combustion strategy in highly boosted SI combustion in low speed range. *SAE Technical Paper 2015-01-0756* (2015)
- [120] MORIYOSHI, Y. ; YAMADA, T. ; TSUNODA, D. ; XIE, M.: Simulation to understand the cause of a sequence of LSPI phenomena and suggestion of CaO mechanism in highly boosted SI combustion in low speed range. *SAE Technical Paper 2015-01-0755* (2015)
- [121] MYUNG, C.L. ; PARK, S.: Exhaust nanoparticle emissions from internal combustion engines: A review. *International Journal of Automotive Technology* 13 (2012), S. 9–22
- [122] NAIDJA, A. ; KRISHNA, C.R. ; BUTCHER, T. ; MAHAJAN, D.: Cool flame partial oxidation and its role in combustion and reforming of fuels for fuel cell systems. *Progress in Energy and Combustion Science*. 29 (2003), S. 155–191
- [123] NORRIS, M.G. ; BAUER, W. ; HOCHGREB, S.: Oxidation of hydrocarbons from lubricant oil layers in spark-ignition engines. In: *Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion* The Combustion Institute, 1996, S. 2645–2652
- [124] O'BRIEN, C.: *Formation mechanisms of combustion chamber deposits.*, Massachusetts Institute of Technology, Department of Mechanical Engineering, Dissertation, 2001
- [125] OHTOMO, M. ; MIYAGAWA, H. ; KOIKE, M. ; YOKOO, N. ; NAKATA, K.: Pre-ignition of gasoline-air mixture triggered by a lubricant oil droplet. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants* 7 (2014), S. 637–682
- [126] OKADA, Y. ; IZUMI, Y. ; HAYAKAWA, Y.: Study of low-speed pre-ignition in boosted spark ignition engine. *SAE International Journal of Engines* 7 (2014), S. 584–594
- [127] PALAVEEV, S. ; MAGAR, M. ; DISCH, C. ; SCHIESSL, R. ; KUBACH, H. ; SPICHER, U. ; MAAS, U. ; KOCH, T.: Simulations and experimental investigations of intermittent pre-ignition series in a turbocharged DISI engine. In: KRATZSCH, M (Hrsg.) ; GÜNTHER, M. (Hrsg.): *Knocking in Gasoline Engines*, iav - Automotive Engineering, 2014
- [128] PALAVEEV, S. ; MAGAR, M. ; KUBACH, H. ; ROBERT, S. ; SPICHER, U. ; MAAS, U.: Untersuchung des Auftretens und der Ursachen von Selbstzündungen vor Zündungseinleitung bei aufgeladenen Motoren mit hohem Verdichtungsverhältnis. In: *FVV Informationstagung Motoren, Heft R560*, 2012
- [129] PALAVEEV, S. ; MAGAR, M. ; KUBACH, H. ; SCHIESSL, R. ; SPICHER, U. ; MAAS, U.: Premature flame initiation in a turbocharged DISI engine - Numerical and experimental investigations. *SAE International Journal of Engines* 6 (2013), S. 54–66

- [130] PEASE, R.N.: The negative temperature coefficient in the rate of propane oxidation. *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938), S. 2244–2246
- [131] PEDERSEN, P.S ; INGWERSEN, J. ; NIELSEN, T. ; LARSEN, E.: Effects of fuel, lubricant and engine operating parameters on the emission of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology* 14 (1980), S. 71–79
- [132] PERA, C. ; KNOP, V.: Methodology to define gasoline surrogates dedicated to auto-ignition in engines. *Fuel* 96 (2012), S. 59–69
- [133] PETERS, N. ; KERSCHGENS, B.: Super-knock prediction using a refined theory of turbulence. *SAE International Journal of Engines* 6 (2013)
- [134] PETROVA, M.V. ; WILLIAMS, F.A.: A small detailed chemical kinetic mechanism for hydrocarbon combustion. *Combustion and Flame* 144 (2006), S. 526–544
- [135] PISCHINGER, M. ; KELL, M. ; SAMS, T.: *Thermodynamik der Verbrennungskraftmaschine*. 3. Aufl. Springer, 2009
- [136] PITSCH, H. ; H, Steiner.: Scalar mixing and dissipation rate in large eddy simulations of non-premixed turbulent combustion. In: *Twenty-Eighth Symposium (International) on Combustion* The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 2000
- [137] PITZ, W.J. ; CERNANSKY, N.P. ; DRYER, F.L. ; F.N., Egolfopoulos ; FARELL, D.G. J.T. F. J.T. Friend ; PITSCH, H.: Development of an experimental database and chemical kinetic models for surrogate gasoline fuels. *SAE paper 2007-01-0175* (2007)
- [138] POLLARD, R. T.: Comprehensive chemical kinetics vol. 17. In: BAMFORD, C. H. (Hrsg.) ; TIPPER, C. F. H. (Hrsg.): *Knocking in Gasoline Engines*, Elsevier, New York, 1977
- [139] POPE, S.B.: PDF Methods for Turbulent Reactive Flows. *Progress in Energy Combustion Science* 11 (1985), S. 119–192
- [140] PRICE, P. ; TWINEY, B. ; STONE, R. ; KAR, K. ; WALMSLEY, H.: Particulate and hydrocarbon emissions from a spray guided direct injection spark ignition engine with oxygen fuel blends. *SAE paper 2007-01-0472* (2007)
- [141] PRICE, R.J. ; WILKINSON, J.P.T ; JONES, D.A.J. ; MORLEY, C.: A laboratory simulation and mechanism for the fuel dependence of SI combustion chamber deposit formation. *SAE paper 952445* (1995)
- [142] RANZI, E. ; DENTE, M. ; GOLDANIGA, A. ; BOZZANO, G. ; FARAVELLI, T.: Lumping procedures in detailed kinetic modeling of gasification, pyrolysis, partial oxidation and combustion of hydrocarbon mixtures. *Progress in Energy and Combustion Science* 27 (2001), S. 99–139

- [143] REID, R.C. ; PRAUSNITZ, J.M. ; POLLING, B.E.: *The properties of gases and liquids*. 4. Auflage. Aufl. Mcgraw-Hill, 1989
- [144] REITZ, R.D.: Directions in internal combustion engine research. *Combustion and Flame* 160 (2013), S. 1–8
- [145] RHODES, R.P.: *A probability distribution function of turbulent flows*. Plenum Press. New York, 1979
- [146] RICE, O.K. ; AUGUSTINE, O.A. ; HALLOCK, C.: The Induction Period in Gaseous Thermal Explosions. *Journal of the American Chemical Society* 57 (1935), S. 2212–2222
- [147] ROTHE, M. ; HEIDENREICH, T. ; SPICHER, U. ; SCHUBERT, A.: Knock behavior of SI-engines: Thermodynamic analysis of knock onset locations and knock intensities. *SAE paper 2006-01-0152* (2006)
- [148] ROTHE, M. ; SPICHER, U.: Abschlussbericht FVV-Vorhaben: Extremklopfer / Universität Karlsruhe (TH), Institut für Kolbenmaschinen. 2007. – Forschungsbericht
- [149] RUDLOFF, J. ; ZACCARDI, J.-M. ; RICHARD, S. ; ANDERLOHR, J.M.: Analysis of pre-ignition in highly charged SI engines: Emphasis on the auto-ignition mode. In: *Proceedings of the Combustion Institute* The Combustion Institute, 2012
- [150] SAMENFINK, W. ; ELSÄSSER, A. ; DULLENKOPF, K. ; WITTIG, S.: Droplet interaction with shear-driven liquid films: analysis of deposition and secondary droplet characteristics. *International Journal of Heat and Fluid Flow* 20 (1999), S. 462–469
- [151] SAXENA, S. ; BEDOYA, I.D.: Fundamental phenomena affecting low temperature combustion and HCCI engines, high load limits and strategies for extending these limits. *Progress in Energy and Combustion Science* (2013)
- [152] SCHIESSL, R ; SCHUBERT, A ; MAAS, U: Temperature fluctuations in the unburned mixture: Indirect visualization based on LIF and numerical simulations. *SAE paper 2006-01-3338* (2006)
- [153] SCHUBERT, A.: Numerische und experimentelle Untersuchungen zum Einfluss von Fluktuationen bei der HCCI-Verbrennung / Dissertation, Karlsruhe Institut für Technologie (KIT), Institut für Technische Thermodynamik. 2011. – Forschungsbericht
- [154] SEMENOV, N.N.: *Chemical kinetics and chain reactions*. London : Oxford University Press, 1935
- [155] SERCEY, G.D. ; , G. Awcock ; HEIKAL, M.: Use of LIF image acquisition and analysis in developing a calibrated technique for in-cylinder investigation of the spatial distribution of

- air-to-fuel mixing in direct injection gasoline engines. *Computers in Industry* 56 (2005), S. 1005–1015
- [156] SERRAS-PEREIRA, J. ; ALEIFERIS, P.G. ; RICHARDSON, D.: Imaging and heat flux measurements of wall impinging sprays of hydrocarbons and alcohols in a direct-injection spark-ignition engine. *Fuel* 91 (2012), S. 264–297
- [157] SHEINSON, R. S. ; WILLIAMS, F. W.: Chemiluminescence spectra from cool and blue flames: Electronically excited formaldehyde. *Combustion and Flame* 21 (1973), Nr. 2, S. 221–230
- [158] SIMMIE, J.: Detailed chemical kinetic models of hydrocarbon fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*. 29 (2003), S. 599–634
- [159] SOJKOVIC, B.D. ; FANSLER, T.D. ; DRAKE, M.C. ; SICK, V.: High-speed imaging of OH* and soot temperature and concentration in stratified-charge direct-injection gasoline engine. In: *Proceedings of the Combustion Institute* Bd. 30, 2005, S. 2657–2665
- [160] SPARROW, S.W.: Fuels for high-compression engines. / NACA. 1925 (NACA Report No. 232). – Forschungsbericht
- [161] SPENCER, R.C.: Preignition characteristics of several fuels under simulated engine conditions. / NACA. 1940 (NACA Report No. 710). – Forschungsbericht
- [162] STARK, M.S. ; GAMBLE, R.J. ; HAMMOND, C.J. ; GILLESPIE, H.M. ; LINDSAY SMITH, J.R. ; NAGATOMI, E ; PRIEST, M. ; TAYLOR, C.M. ; TAYLOR, R.I. ; WADDINGTON, D.J.: Measurement of lubricant flow in a gasoline engine. *Tribology Letters* 19 (2005), Nr. 3, S. 163–168
- [163] STAUCH, R.: Detaillierte Simulation von Verbrennungsprozessen in Mehrphasensystemen / Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), Institut für Technische Thermodynamik. 2007. – Forschungsbericht
- [164] STAUCH, R. ; LIPP, S. ; MAAS, U.: Detailed numerical simulations of the autoignition of single *n*-heptane droplets in air. *Combustion and Flame* 145 (2006), S. 533–542
- [165] STAUCH, R. ; MAAS, U.: The ignition of methanol droplets in a laminar convective environment. *Combustion and Flame* 153 (2008), S. 45–57
- [166] STAUCH, R. ; MAAS, U.: Transient detailed numerical simulation of the combustion of carbon particles. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 52 (2009), S. 4584–4591
- [167] STAUCH, R. ; MASS, U.: Different ignition modes of *n*-heptane droplets in air. In: *Proceedings of the European Combustion Meeting, Chania, Crete (Greece)*, 2007

- [168] STEIN, C. ; BUDDE, M. ; WITTLER, M. ; PISCHINGER, S. ; KRAUSE, S. ; MATZ, G. ; BRANDT, S. ; SCHLEREGE, F. ; KNOLL, G. ; GOHL, M. ; ADOMEIT, P.: Influence of mixture formation on the lubricant oil emission of combustion engines. *SAE paper 2010-01-1275* (2010)
- [169] STEVENS, E. ; STEEPER, R.: Piston wetting in an optical DISI engine: Fuel films, pool fires and soot generation. *SAE Technical Paper 2001-01-1203* (2001)
- [170] TAKEUCHI, K. ; FUJIMOTO, K. ; HIRANO, S. ; YAMASHITA, M.: Investigation of engine oil effect on abnormal combustion in turbocharged direct injection - spark ignition engines. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants 5* (2012)
- [171] TANAKA, S. ; AYALA, F. ; KECK, J.C. ; HEYWOOD, J.B.: Two-stage ignition in HCCI combustion and HCCI control by fuels and additives. *Combustion and Flame* 132 (2003), S. 219–239
- [172] UEHARA, T. ; TAKEI, Y. ; HOSHI, H. ; SHIRATANI, K.: Study on combustion deposit formation mechanism - Influence of fuel components and gasoline detergents -. *SAE Technical Paper 971722* (1997)
- [173] VANHOVE, G. ; PETIT, G. ; MINETTI, R.: Experimental study of the kinetic interactions in the low-temperature auto-ignition of hydrocarbon binary mixtures and a surrogate fuel. *Combustion and Flame* 145 (2006), S. 521–532
- [174] VLIET, O.v. ; BROUWER, A.S. ; KURAMOCHI, T. ; BROEK, M.v.d. ; FAAIJ, A.: Energy use, cost and CO₂ emissions of electric cars. *Journal of Power Sources* 196 (2011), S. 2298–2310
- [175] WALKER, R.W. ; MORLEY, C.: Basic chemistry of combustion. In: PILLING, M.J. (Hrsg.): *Low-temperature combustion and auto-ignition*, Elsevier, 1997
- [176] WARNATZ, J.: The structure of laminar alkane, alkene, and acetylene flames. In: *Twenty-Fourth Symposium (International) on Combustion* The Combustion Institute, 1981, S. 369–383
- [177] WARNATZ, J.: Resolution of gas phase and surface combustion chemistry into elementary reactions. In: *Twenty-Fourth Symposium (International) on Combustion* The Combustion Institute, 1992, S. 553–579
- [178] WARNATZ, J. ; MAAS, U. ; DIBBEL, R.W.: *Verbrennung*. 3. Aufl. Springer Verlag, Heidelberg - New York, 2001
- [179] WARNATZ, J. ; MAAS, U. ; DIBBEL, R.W.: *Verbrennung*. 4. Aufl. Springer Verlag, Heidelberg - New York, 2006

- [180] WELLING, O. ; MOSS, J. ; WILLIAMS, J. ; COLLINGS, N.: Measuring the impact of engine oils and fuels on low-speed pre-ignition in downsized engines. *SAE Int. J. Fuels Lubr.* 7 (2014), S. 1–8
- [181] WERLER, M. ; MAGAR, M. ; SCHIESSL, R. ; MAAS, U.: Study on the influence of lubricant on auto-ignition in fuel/air mixtures. In: *Proceedings of the 6th European Combustion Meeting, Lund, Sweden, 2013*
- [182] WESTBROOK, C.: Chemical kinetics of hydrocarbon ignition in practical combustion systems. In: *Twenty-Eighth Symposium (International) on Combustion* The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 2000
- [183] WESTBROOK, C.K. ; DRYER, F.L.: Chemical kinetics and modeling of combustion processes. In: *Eighteenth Symposium (International) on Combustion* The Combustion Institute, 1981, S. 749–767
- [184] WESTBROOK, C.K. ; MIZOBUCHI, Y. ; POINSOT, T.J. ; SMITH, P.J. ; WARNATZ, J.: Computational combustion. In: *Proceedings of the Combustion Institute* Bd. 30, 2005, S. 125–157
- [185] WESTBROOK, C.K. ; PITZ, W.J. ; HERBINET, O. ; CURRAN, E.J. H.J. S. H.J. Silke: A comprehensive detailed chemical kinetic reaction mechanism for combustion of n-alkane hydrocarbons from n-octane to n-hexadecane. *Combustion and Flame* 156 (2009), S. 181–199
- [186] WESTBROOK, C.K. ; WARNATZ, J. ; PITZ, W.J.: A detailed kinetic reaction mechanism for the oxidation of iso-octane and n-heptane over an extended temperature range and its application to analysis of engine knock. In: *Twenty-Second Symposium (International) on Combustion* The Combustion Institute, 1988, S. 893–901
- [187] WHANG, Z. ; QI, Y. ; LIU, H. ; LONG, J.-X. Y. W. Y. Wang: Experimental study on pre-ignition and super-knock in gasoline engine combustion with carbon particle at elevated temperatures and pressures. *SAE Technical Paper 2015-01-0752* (2015)
- [188] WILLAND, J. ; DANIEL, M. ; MONTEFRANCESCO, E. ; GERINGER, B.: Grenzen des Downsizing bei Ottomotoren durch Vorentflammung. *MTZ - Motortechnische Zeitschrift* (2009), Nr. 5
- [189] WITZE, P. ; GREEN, R.: LIF and flame-emission imaging of liquid fuel films and pool fires in SI engine during simulated cold start. *SAE Technical Paper 970866* (1997)
- [190] W.O., Siegel ; ZINBO, M. ; EBERT, L.B. (Hrsg.): *On the chemical composition and origin of engine deposits*. Plenum Press, 1985

- [191] YANG, Y. ; DEC, J.E. ; DRONNIU, N. ; SJOEBERG, M.: Tailoring HCCI heat-release rates with partial fuel stratification: Comparison of two-stage and single-stage ignition fuels. In: *Proceedings of the Combustion Institute*. Bd. 33 The Combustion Institute, 2011, S. 3047–3055
- [192] YILMAZ, E. ; TIAN, T. ; WONG, V.W. ; HEYWOOD, J.B.: The contribution of different oil consumption sources to total oil consumption in a spark ignition engine. *Progress in Energy and Combustion Science* 30 (2004), S. 61–117
- [193] ZADEH, A. ; ROTHENBERGER, P. ; NGUYEN, W. ; ANBARASU, M. ; SCHMUCK-SOLDAN, S. ; SCHAEFER, J. ; GOEBEL, T: The effect of EGR on low-speed pre-ignition in boosted SI engines. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants* 4 (2011), S. 246–273
- [194] ZADEH, A. ; ROTHENBERGER, P. ; SCHÄFER, J.: Diagnosing engine combustion using high speed photography in conjunction with CFD. In: *Proceedings of the 8th International Symposium on Combustion Diagnostics, Baden Baden, 2008*
- [195] ZAHDEH, A. ; ROTHENBERGER, P. ; ANBARASU, M ; SCHMUCK-SOLDAB, S. ; SCHAEFER, J. ; T., Goebel: Fundamental approach to investigate pre-ignition in boosted SI engines. *International Journal of Engines* 4 (2011), S. 246–273
- [196] ZERDA, T.W. ; YUAN, X. ; MOORE, S.M.: Surface area, pore size distribution and microstructure of combustion engine deposits. *Carbon* (1999), Nr. 37, S. 1999–2009
- [197] ZERDA, T.W. ; YUAN, X. ; MOORE, S.M.: Effects of fuel additives on the microstructure of combustion engine deposits. *Carbon* (2001), Nr. 39, S. 1589–1597
- [198] ZHANG, H ; HAWKES, E.R. ; CHEN, J.H. ; KOOK, S.: A numerical study of the autoignition of dimethyl ether with temperature inhomogeneities. In: *Proc. Combust. Inst.*, 2012
- [199] ZHAO, F. ; LAI, M.-C. ; HARRINGTON, D.L.: Automotive spark-ignited direct-injection gasoline engines. *Progress in Energy and Combustion Science* 25 (1999), S. 437–562
- [200] ZIEGLER, A.: Individual characteristics and stated preferences for alternative energy sources and propulsion technologies in vehicles: A discrete choice analysis for Germany. *Transportation Research Part A* 46 (2012), S. 1372–1385