

Verbrennungsfragen

Bericht des Obmanns der Arbeitsgruppe für Verbrennungsfragen

Die Forschungsarbeit auf dem Gebiete der Verbrennung ist heute gekennzeichnet durch die immer stärkere Verwendung der Vorstellungen und Methoden der Reaktionskinetik auch bei technischen Untersuchungen. Die Kenntnis der Verbrennungsvorgänge ist dabei keineswegs nur von theoretisch wissenschaftlichem Interesse, sondern auch von außerordentlicher praktischer Bedeutung für die Luftfahrt, denn das Auftreten einer besonderen schnell ablaufenden Art der Verbrennung, das sogenannte Klopfen, bestimmt eine Grenze der Leistungssteigerung unserer heutigen Flugmotoren. Das Klopfen hängt in sehr verwickelter Weise von der Art des Brennstoffes, von der Konstruktion und Betriebsweise der Motoren usw. ab, ohne daß wir bisher in der Lage sind, die Ursache der einzelnen Abhängigkeiten klar zu durchschauen. Erst wenn wir einen tieferen Einblick in den reaktionskinetischen Mechanismus der normalen Verbrennung gewonnen haben als wir ihn heute besitzen, kann man hoffen, auch über die Bedingungen für das Auftreten der entarteten Form des Verbrennungsablaufes beim Klopfen einwandfrei Aussagen zu machen.

Die im Rahmen der Arbeitsgruppe für Verbrennungsfragen durchgeführten Arbeiten nehmen das Problem der Einleitung und des Ablaufs der Verbrennung von verschiedenen Seiten in Angriff. Insbesondere ist eins ihrer Ziele, Beziehungen zwischen dem im Versuchsmotor gemessenen Klopfverhalten und physikalisch besser definierten und einfacher zu messenden Eigenschaften der Kraftstoffe aufzudecken.

Auf der Tagung der Arbeitsgruppe am 26. 9. 1941 in Berlin wurde über Arbeiten berichtet, die an folgenden Stellen durchgeführt wurden:

Abteilung für angewandte physikalische Chemie des Physikalisch-Chemischen Institutes der Universität Leipzig (W. Jost und Mitarbeiter H. Rögner, U. v. Weber, L. v. Müffling, jetzt Ludwigshafen),

Institut für Thermodynamik und motorische Arbeitsverfahren der Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt, Berlin-Adlershof (F. A. F. Schmidt und Mitarbeiter H. Zeise),

Institut für Motorenforschung der Luftfahrtforschungsanstalt Hermann Göring, Braunschweig (Ernst Schmidt und Mitarbeiter C. Danköbler, E. Mühlner),

Maschinenlaboratorium der Technischen Hochschule München (W. Nusselt und Mitarbeiter W. Unger).

Da der Verbrennungsablauf im Motor ein sehr verwickelter Vorgang ist, untersucht man ihn unter vereinfachten Verhältnissen im Laboratorium. Von besonderer Wichtigkeit ist dabei das Studium der sogenannten Vorreaktionen, denn viele Beobachtungen, z. B. schon das Vorhandensein eines Zündverzuges, beweisen, daß für den Ablauf der Verbrennung entscheidende chemische Umsetzungen sich bereits vor Auftreten der sichtbaren Flamme abspielen. Damit die Vorreaktionen nicht in die eigentliche Flamme übergehen, muß man sie in geeigneter Weise, in der Regel durch plötzliches Abkühlen, unterbrechen und kann dann die Reaktionsprodukte untersuchen.

Über Messungen dieser Art berichtete L. v. Müffling. Er ließ Brennstoffluftgemische in einen geheizten und vorher evakuierten Behälter austreten, darin einige Zeit von der Größenordnung Minuten verweilen und dann plötzlich in einen evakuierten kalten Behälter übertreten. Gemessen wurde der Sauerstoffverbrauch und daneben die entstandene CO - und CO_2 -Menge in Abhängigkeit von der Temperatur und der Dauer ihrer Einwirkung. Bei geradkettigen Paraffinen beginnt der Umsatz merklich zu werden oberhalb 200°C , er wächst aber bei gleicher Einwirkungsdauer keineswegs mit steigender Temperatur zunehmend, sondern er kann im Bereich von 300 bis 400° sogar abnehmen (negativer Temperaturkoeffizient), um erst bei etwa 500° wieder stark anzuwachsen. Abbildung 1 zeigt dieses Verhalten bei *n*-Heptan und *n*-Hexan. Über der Zeit aufgetragen, schläft die Reaktion nach Verbrauch eines Bruchteils von $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{2}$ der stöchiometrischen Sauerstoffmenge ein, wie das Abbildung 2 für *n*-Heptan bei zwei Temperaturen erkennen läßt. Es müssen sich also relativ stabile Zwischenprodukte gebildet haben, die erst bei erheblich höherer Temperatur weiter oxydiert werden. Bei den verzweigten Paraffinen, die bekanntlich wesentlich klopfester sind, wurde diese Erscheinung nicht beobachtet, bei ihnen begannen Vorreaktionen erst bei etwa 500° und nahmen dann mit steigender Temperatur stark zu.

Bei den behandelten Untersuchungen ist die Einwirkungsdauer der Temperatur viel länger als bei der Verdichtung im Motor. Es liegt daher nahe, die Vorreaktionen im Motor bei abgestellter Zündung zu studieren.

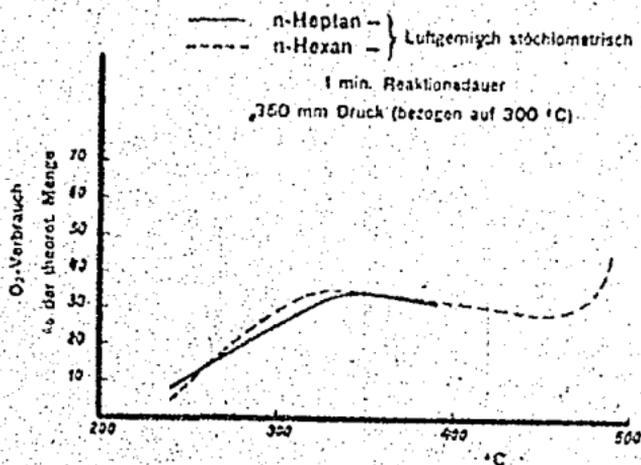


Abb. 1

Am Sauerstoffverbrauch gemessener Umsatz von stöchiometrischen Kraftstoffdampf-Luft-Gemischen in Abhängigkeit von der Temperaturerhöhung, der sie 1 Minute lang ausgesetzt waren

Über solche Versuche berichtete E. Schmidt nach Messungen mit E. Mühlner an einem Einzylindermotor von 1 l Hubvolumen. Als Maß der Vorrreaktionen diente die Temperatursteigerung des Gemisches beim Durchgang durch den Motor. Bei Paraffinen und Isoparaffinen ergab sich für jedes Verdichtungsverhältnis bei einem bestimmten Mischungsverhält-

n-Heptan-Luft stöchiometrisch
 Druck=400 mm Hg (bezogen auf 300 °C)

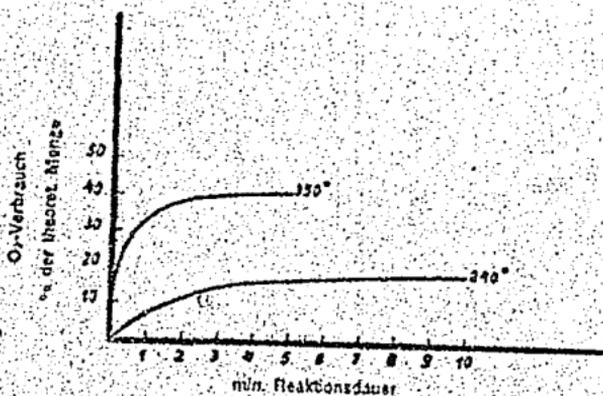


Abb. 2

Zeitlicher Verlauf des am Sauerstoffverbrauch gemessenen Umsatzes eines n-Heptan-Luft-Gemisches bei 210° C und 350° C

nis ein Maximum der Vorreaktionen, das mit steigender Verdichtung höher wurde und sich nach reicheren Gemischen hin verschob. In vielen Fällen zeigte der Kurvenverlauf einen Sprung in der Art, daß eine geringe Steigerung der Brennstoffmenge bei konstantem Verdichtungsverhältnis die Temperatursteigerung und damit den Umsatz durch Vorreaktionen von ihrem Höchstwert praktisch bis auf Null fallen ließ. Den typischen Verlauf der Vorreaktionen für einen Kraftstoff der Oktanzahl 87 zeigt Abbildung 3. Bei weiterer Steigerung der Verdichtung trat schließlich in einem Bereich des Mischungsverhältnisses von wachsender Breite Selbstzündung ein. Das Verhalten des sehr klopfesten Isooktans (Oktanzahl 100) zeigt Abbildung 3b; hier sind die Temperatursteigerungen bei derselben Verdichtung niedriger und nach reicheren Gemischen hin verschoben. Die unterste flache Kurve mit $\epsilon = 9,0$ gilt für einen Sonderkraftstoff mit 40% Aromatengehalt und der Oktanzahl 100, der nur sehr schwache Vorreaktionen aufweist. Die nähere Untersuchung zeigt, daß die Punkte maximaler Vorreaktionen unabhängig vom Mischungsverhältnis und bei Aliphaten auch unabhängig vom Molekulaufbau (gerade oder verzweigte Ketten) stets bei nahezu derselben Höchsttemperatur der adiabatischen Verdichtung auftreten, so daß auch hier die Temperatur die maßgebendste Veränderliche des Vorganges ist. Die Analyse der Verbrennungsprodukte ergab hauptsächlich Aldehyde, Formaldehyd und Acetaldehyd, wobei 15 bis 20% der Kraftstoffmoleküle angegriffen und 3 bis 4% der stöchiometrischen Sauerstoffmenge verbraucht wurden.

Eine rasche Einwirkung der hohen Temperatur auf das Gemisch läßt sich auch bei einmaliger adiabatischer Verdichtung in einem Zylinder unter dem Einfluß eines rasch hineingetriebenen Kolbens erzielen. Hierbei gelingt es aber nicht, die Reaktion abzubrechen, sondern sie steigert sich bis zur Verbrennung, und man mißt dann die Induktionszeit, d. h. die Zeitdauer vom Ende der Verdichtung bis zum Einsetzen der sichtbaren Verbrennung. Über solche zusammen mit U. v. Weber durchgeführten Versuche berichten W. Jost und H. Rögner. Die Auswertung dieser Versuche ergibt, daß die Induktionszeit wesentlich nur von der Höchsttemperatur der adiabatischen Verdichtung abhängt und daß die anderen Veränderlichen, wie z. B. der Druck, sich nur auf dem Umweg über die damit verbundene Temperatursteigerung bemerkbar machen.

Zu einem anderen Ergebnis kam F. A. F. Schmidt, der bei früheren Messungen an Motoren einen erheblichen Einfluß des Druckes auf den

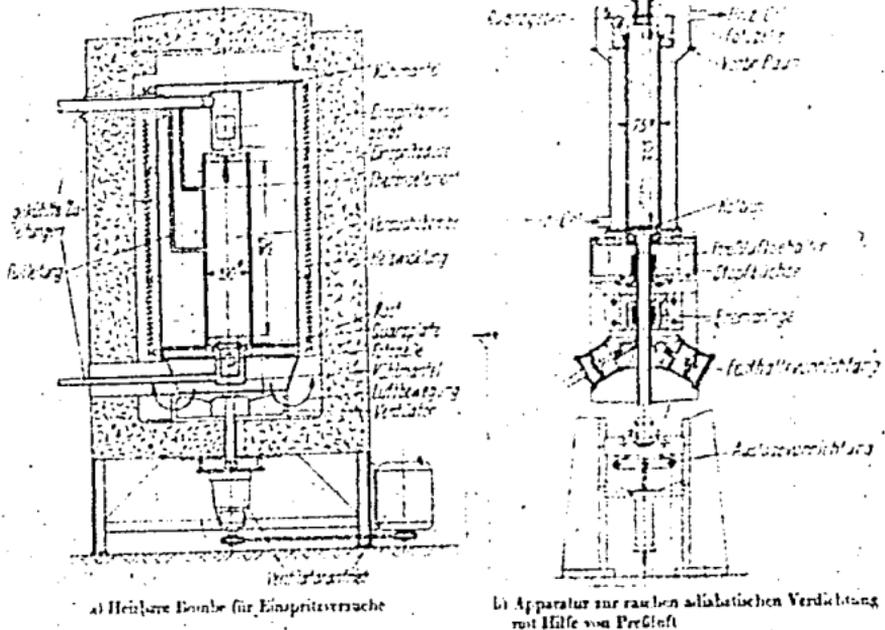


Abb. 4

Versuchseinrichtungen zur Untersuchung der Selbstzündung von Kraftstoffdampf-Luft-Gemischen.

Zündverzug saud. Er hat mit seinen Mitarbeitern zur Untersuchung des Zündverhaltens eine Versuchsbombe (Abbildung 4a) gebaut, in der das Gas bis auf 725°C vorgewärmt und in die dann flüssiger Brennstoff eingespritzt werden kann. Dabei ist aber die Wand auf derselben hohen Temperatur, so daß Wandeneinflüsse möglich sind. Weiter wurde eine Einrichtung zur einmaligen adiabatischen Verdichtung von Gas-Luft-Gemischen nach Abbildung 4b entwickelt von ähnlicher Art wie sie Jost benutzte. Die Beschleunigung des Kolbens erfolgte aber nicht durch die Schwerkraft, sondern durch Preßluft. Diese Versuche, deren Einzelheiten sich erst an Hand der in Aussicht gestellten ausführlichen Veröffentlichung beurteilen lassen, ergaben wieder einen erheblichen Druckeinfluß.

An Hand von theoretischen Überlegungen macht H. Zeise das Vorhandensein einer Druckabhängigkeit des Zündverzuges wahrscheinlich und führt dazu zahlreiche Arbeiten aus dem Schrifttum an, die ebenfalls einen Einfluß des Druckes auf das Zündverhalten feststellen.

Im Verbrennungsmotor wird die Verbrennungsgeschwindigkeit durch turbulente Mischbewegungen stark erhöht. Ohne diese Steigerung wären rasch laufende Motoren unmöglich. Auf Anregung von W. Nusselt untersuchte W. Unger die Zündgeschwindigkeit an Leuchtgas-Luft-Gemischen, die in Rohren von 20 bis 40 mm lichter Weite mit Geschwindigkeiten von 0,5 bis 10 m/s strömten. Durch genügend lange Beruhigungsstrecken war für ausgebildete Strömung gesorgt, und die Zündgeschwindigkeit wurde durch Ionisationsstrecken gemessen, deren Zündung über einen Kathodenstrahloszillographen mit Hilfe einer Ablaufkamera aufgenommen wurde.

Im Motor hat man es mit einer sehr rasch verlaufenden adiabatischen Kompression bei großem Druckanstieg zu tun, und man baut, wie wir sahen, besondere Versuchseinrichtungen, um diesen Vorgang unter vereinfachten und besser überschaubaren Bedingungen nachzuzahlen. Nun kann man bekanntlich kleine, sozusagen differentielle Druckänderungen sehr bequem mit Schallwellen erzeugen. Da sich die Schallgeschwindigkeit leicht messen läßt, kann man in alle Vorgänge, die sich auf die Schallgeschwindigkeit auswirken, durch deren Messung einen Einblick gewinnen. Man nennt dies bereits von Nørnst eingeführte Verfahren die Methode der »Schalldispersion«.

Aus der Schallgeschwindigkeit ergibt sich zunächst der Exponent in der Isentrope $p V^m = \text{konst}$ nach der bekannten Formel für die Schallgeschwindigkeit. Bei nicht dissoziierenden Gasen ist dieser Exponent gleich dem Verhältnis c_p/c_v der spezifischen Wärmen. Bei dissoziierenden Gasen ist m kleiner, da sich mit den Druck- und Temperaturänderungen in der Schallwelle auch die Dissoziationsgleichgewichte verschieben, falls die Reaktionsgeschwindigkeiten groß genug sind. Bei niedrigen Frequenzen werden die Reaktionsgeschwindigkeiten ausreichen, bei hohen aber nicht mehr. Man wird daher innerhalb eines gewissen Frequenzbereiches eine Änderung der Schallgeschwindigkeit mit der Frequenz, eine sogenannte Schalldispersion beobachten. In demselben Gebiet tritt auch eine merkliche Schallabsorption ein, die man ebenfalls zur Messung benutzen kann. Da die Dispersionsmethode einen Weg erschließt, etwas über das sonst sehr schwer zugängliche Verhalten von dissoziierenden Gasen bei hohen Temperaturen zu erfahren, hat G. Damköhler in einer eingehenden theoretischen Untersuchung die Möglichkeiten und Grenzen der Anwendbarkeit dieses Verfahrens studiert und gezeigt, wie man daraus Aussagen über die Kinetik von Dissoziationsreaktionen gewinnen

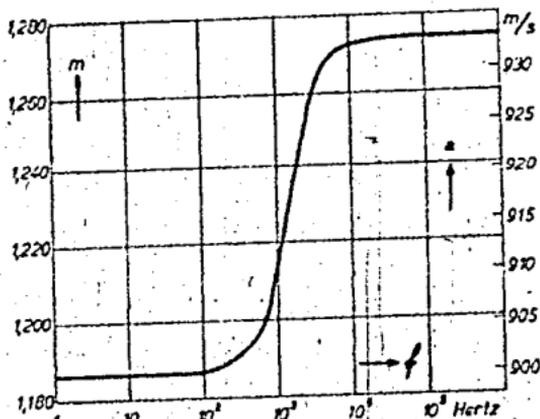


Abb. 5

Schalldispersion in reinem Sauerstoff bei 2600°K und 1 Atm.:
 Änderung des Isentropenexponenten m und der Schallgeschwindigkeit a mit der Schallfrequenz f infolge der Dissoziation von Sauerstoffmolekülen in Atome

kaun. Die in dieser Weise abgeschätzte Schalldispersion von reinem Sauerstoff infolge der Dissoziation der Moleküle in Atome bei 2600°K nach der Reaktionsgleichung $\text{O}_2 = 2\text{O}$ zeigt Abbildung 5. Darin ist links die Änderung des Isentropenexponenten m , rechts die entsprechende Änderung der Schallgeschwindigkeit a in m/s über der Frequenz f aufgetragen. Man erkennt den nicht unbeträchtlichen Anstieg dieser Größen zwischen 100 und 10 000 Hz. Der experimentelle bei hohen Temperaturen zugängliche Frequenzbereich dürfte zwischen einigen 100 und etwa 10^5 Hz liegen. Vorbereitungen zur praktischen Anwendung dieser Methode sind in Braunschweig im Gange.

Überblickt man die einzelnen heute auf dem Gebiete der Verbrennung laufenden Arbeiten, so erkennt man verschiedene erfolgversprechende Ansätze zu einem tieferen Eindringen. Bei der Verwickeltheit des Ablaufes der Verbrennung schon der einfacheren Kraftstoffe, der stets durch stufenweise Oxydation über mehrere Zwischenprodukte und auf verschiedenen nebeneinander möglichen Wegen erfolgt, reicht das vorliegende Versuchsmaterial noch nicht aus, um ein umfassendes Bild zu bekommen. Wichtig ist heute vor allem der Ausbau der chemischen Analysemethoden für die wenig stabilen Zwischenprodukte der Reaktionen auch bei motorischen Versuchen. Die Anwendung spektroskopischer Methoden kann dabei bedeutungsvoll sein.

Ernst Schmidt