

Neuere Versuche über Selbstzündung von Brennstoffen durch adiabatische Verdichtung

Von Wilhelm Jost, Heinz Rögner und U. v. Weber

Vorgetragen von Wilhelm Jost

I.

Die von uns seit Jahren vertretene Auffassung, daß das Klopfen eine Selbstzündung des letzten Restes unverbrannter Ladung im Motor ist, darf heute als fast allgemein angenommen gelten. Wir setzen dafür natürlich voraus, daß keine glühenden Wandteile in der Gegend des zuletzt abbrennenden Frischgases vorhanden sind; d. h. wir nehmen an, daß wir es nur mit vernünftig konstruierten und betriebenen Motoren zu tun haben, so daß wir Wandeffekte (außer Wärmeaustausch, der sich über eine längere Zeit erstreckt als die Selbstzündungsreaktion) auch außer Betracht lassen können. Ziel weiterer Untersuchungen ist es nun

1. die Klopfreaktion genauer in ihren Einzelheiten zu studieren,
2. zu prüfen, wie weit man Messungen der Selbstzündungsreaktion als Unterlage der motorischen Bewertung benutzen kann.

Auf die erste Frage werde ich in diesem Vortrag eingehen, die zweite wird Herr Rögner in dem anschließenden Vortrag behandeln.

Es sei auf eine triviale Ursache für die Schwierigkeit der Selbstzündungsmessungen im Vergleich mit motorischen Klopfmessungen hingewiesen: Jede Klopfmessung am Motor stellt eine Mittelung über viele, evtl. Tausende einzelner Arbeitsspiele dar; trotz sehr starker Schwankungen von einem zum andern wird daher das Endresultat recht genau. Bei Selbstzündungsmessungen muß man aus ganz wenigen Einzelversuchen das Endresultat gewinnen; die Genauigkeitsansprüche an den Einzelversuch sind also unvergleichlich höher, wozu noch erschwerend kommt, daß manches, wie Gemischherstellung und Kontrolle, bei Einzelversuchen viel schwieriger ist als bei periodischen Vorgängen.

Die hier mitzuteilenden Versuche stellen nur einen Notbehelf dar, da infolge der Kriegsverhältnisse eine seit 2 $\frac{1}{2}$ Jahren geplante neue Apparatur bisher nicht ausgeführt werden konnte. Wir mußten deshalb die Problemstellung den vorhandenen Mitteln anpassen. Mit den vorhandenen Apparaten sind Messungen der Selbstzündung bei Induktionszeiten von einigen 10^{-3} bis maximal 10^{-1} sec möglich; längere Induktionszeiten, die im übrigen für motorische Verhältnisse nicht interessieren, sind kaum zu messen, weil hier die Abkühlungsfehler zu groß werden; ginge man zu einer anderen Versuchsmethode über, z. B. Einströmenlassen in ein vorgeheiztes Gefäß, so hätte man statt der Abkühlungsfehler solche durch Wandinflüsse auf die Reaktion. Nach kurzen Induktionszeiten hin ist die Meßbarkeit durch die endliche Dauer der Kompression begrenzt, während der bereits eine Vorreaktion abläuft; hier wird mit einer neuen, im Bau befindlichen Apparatur weiterzukommen sein, auf einige 10^{-1} sec. Auf eine grundsätzliche Schwierigkeit bei Messung sehr kurzer Induktionszeiten sei noch hingewiesen. Sofern man nicht die Dimensionen der Apparatur verkleinert, kommt man hier bald zu Kolbengeschwindigkeiten, welche in dem verdichteten Gas Stoßwellen nicht zu vernachlässigender Amplitude hervorrufen, welche keine sauberen Versuchsbedingungen mehr zulassen. (Das gleiche könnte natürlich auch im Motor eine Rolle spielen.) Außerdem macht die Untersuchung höher klopfester Stoffe noch Schwierigkeiten, weil die vorhandene Dichtung bei den erforderlichen hohen Ausgangstemperaturen (von 80 bis 120° C) nicht mehr völlig zuverlässig ist. In unserer geplanten neuen Apparatur mit einer Kolbenanordnung nach Tizard und Pye soll auch diese Schwierigkeit behoben werden.

II.

Zunächst haben wir unsere systematischen Messungen an *n*-Heptan fortgesetzt, nachdem sich gezeigt hatte, daß der Versuch, die Bleiempfindlichkeit höher klopfester Stoffe zu messen, in Anbetracht der Störungen durch das Schmiermittel in der augenblicklichen Apparatur unzumutbar ist.

1. Bereits Herr Teichmann hatte bei uns festgestellt, daß die Gemischzusammensetzung, bei Berücksichtigung der wahren Endtemperatur, nur einen sehr geringen Einfluß auf die Selbstzündungsreaktion

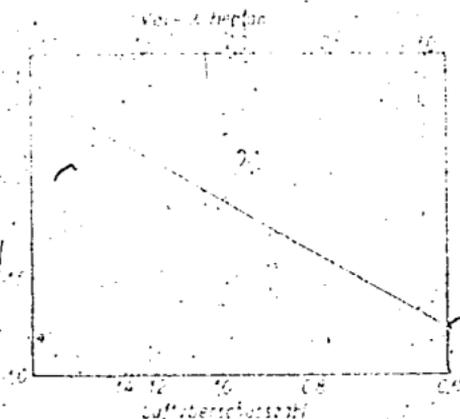


Abb. 1

Selbstzündung
von Heptan-
Luftgemisch
bei verändertem
Luftüberschuss

ausübt. In Abbildung 1 sind die gefundenen Induktionszeiten (logarithmisch) als Funktion der Gemischzusammensetzung (Luftüberschusszahl λ) aufgetragen für feste Ausgangstemperatur und festgehaltenes Kompressionsverhältnis. τ variiert dabei recht stark mit λ . In Abbildung 2 sind die gleichen Werte nochmals aufgetra-

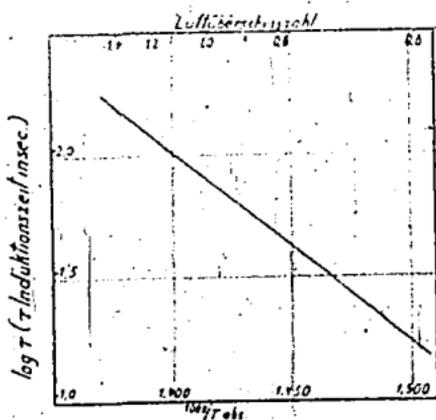


Abb. 2

Selbstzündung
von Heptan-Luft-
Gemisch,
Induktionszeit in
Abhängigkeit von
der Temperatur

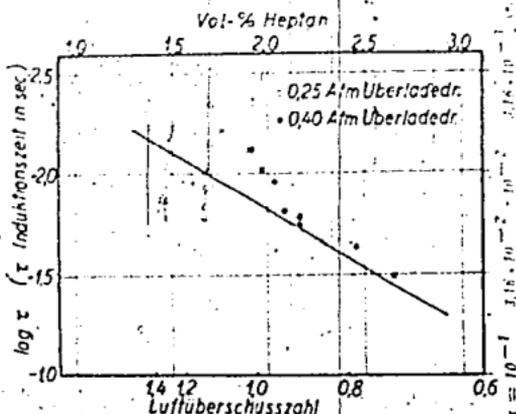
gen, nur ist als Abszisse $1/T$ aufgetragen, wobei T diejenige Endtemperatur ist, welche aus Ausgangstemperatur und ϵ unter Berücksichtigung des mit λ verhältnismäßig stark variierenden κ ($= c_p/c_v$) berechnet ist. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmt die so erhaltene

Gerade $\log \tau$ gegen $1/T$ mit der die Messungen bei variierten Kompressionsverhältnissen oder variierten Anfangstemperaturen erhalten worden. Also ist τ innerhalb der Lebergrenzen von z unabhängig, sofern man Versuche bei gleicher Endtemperatur vergleicht bzw. z ändert sich mit bei festgehaltenem Anfangstemperatur und festgehaltenem Kompressionsverhältnis, nur so, wie sich die Endtemperatur mit z ändert.

2. Schon Lizard und Pye und danach Teichmann hatten gefunden, daß τ nur wenig von dem Druck p abhängt (nämlich dem Druck p etwa umgekehrt proportional ist). In beiden Fällen war p (in engen Grenzen) so variiert worden, daß man durch gleichzeitige Änderung der Ausgangstemperatur und des Kompressionsverhältnisses die gleiche Endtemperatur einstellte, bei Herrn Teichmann außerdem durch Vorkompression des Gemische. In unseren jetzigen Versuchen wurde der Ausgangsdruck variiert um bis 10^4 . Die Resultate sind in Abbildung 3 zusammengestellt. Zunächst scheint eine zwar

Abb. 3

Selbstzündung
von Heptan-
Luft-Gemisch.
Einfluß
der Überladung



nicht große, aber doch merkliche Druckabhängigkeit zu bestehen (Abweichung gegenüber der ausgezogenen Geraden in Abbildung 3, welche die Versuche bei Normaldruck wiedergibt). Diese verschwindet aber für fette Gemische mit den längsten Induktionszeiten. Die Erklärung dafür ist folgende: Bei höheren Gegendrücken wird die Kompressionsdauer verlängert, wodurch die Vorreaktion vor vollendeter Kompression stärker ins Gewicht fällt, was sich bei den kürzesten Induktionszeiten am meisten auswirkt. Im ganzen

und daher diese Versuche zu beenden mit der Annahme richtig, daß τ unabhängig von p ist. Auf die Bestätigung dieses Resultats für die Kinetik der Reaktion gehen wir zum Schluß ein.

3. Wir haben dann die Selbstzündung von *n*-Heptan-Luftmischungen untersucht, welchen einmal H_2 , dann CO_2 und endlich CH_4 zugegemischt war. Diese Versuche wurden im Hinblick auf einen möglichen Restgas-Einfluß ausgeführt.

Hatte *n*-Heptan allein in Mischung mit Luft bei den gewählten Bedingungen ein τ von $4,1 \cdot 10^{-2}$ sec. so ergab die Mischung mit 2,6% H_2 ein τ von $1,9 \cdot 10^{-2}$ sec. eine solche mit 1,5% CO_2 $\tau = 2,5 \cdot 10^{-2}$. Ob nun Wasserstoff wirklich in geringem Maße reaktionshemmend wirkt oder die Abweichung nur zufällig ist, läßt sich wegen der möglichen Versuchsfelder daraus nicht entscheiden. Bei CO_2 ist die Verlängerung durch die Verkleinerung von α bedingt. Ähnlich wirkt CH_4 .

Weiter war geplant, den Luftstickstoff durch Argon zu ersetzen; diese Versuche konnten nicht ausgeführt werden, da unsere Argonbombe auf der Bahn verlorengegangen ist.

4. Zum Schluß soll noch über einige Messungen an den isomeren Xylenen berichtet werden, die durch eine Anregung von Herrn v. Philippovich veranlaßt waren.

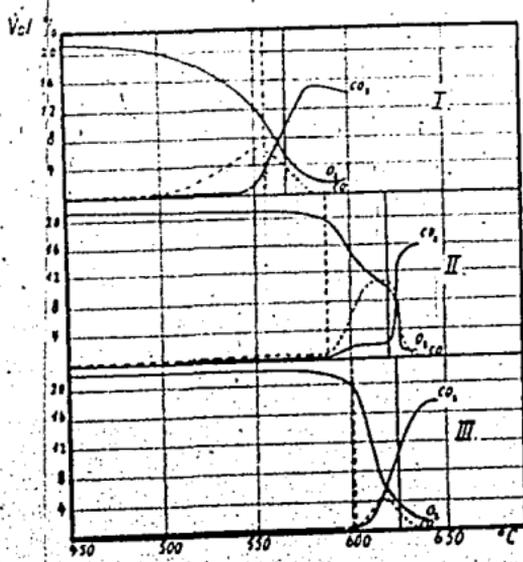


Abb. 1

Langsame
Oxydation von
I. o-Xylol,
II. m-Xylol,
III. p-Xylol

Das kritische Kompressionsverhältnis k_{kv} kann hier nicht
 nach Boyd (20) sein:

	ρ	σ	p -Xylol
k_{kv}	9,6	11,6	11,2

Wir haben zunächst die Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls
 der reinen Verbindungen gemessen, für welche bei 616 °C. folgende
 relative Werte gefunden wurden:

ρ	10,7	2,17	1
--------	------	------	---

Die thermische geht also der Klopfbeständigkeit parallel. Damit
 geht wieder die Geschwindigkeit der langsamen Oxydation parallel,
 welche Herr Sieg bei uns gemessen hat; wir geben die in einer
 Strömungsanordnung gemessene Temperatur der beginnenden
 Oxydation hier an:

500	588	598 °C.
-----	-----	---------

Vgl. dazu Abbildung 4. Messungen der Induktionszeiten für die
 Selbstzündung konnten erst in letzter Zeit bei $T = 578^\circ \text{C}$ durch-
 geführt werden; als vorläufige Werte fanden wir

0,003	0,013	0,010, sec.
-------	-------	-------------

Die Umkehrung der Werte von p - und o -Xylol darf als innerhalb der
 Fehlergrenze liegend angesehen werden.

Der Austausch von Luftstickstoff gegen Argon bei der laboratoriums-
 mäßigen Untersuchung der Selbstzündung kann evtl. praktisch sehr wert-
 voll werden: Er gestattet nämlich, extrem klopfeste Treibstoffe unter
 nicht zu extremen Bedingungen (des Kompressionsverhältnisses und der
 Ausgangstemperatur) zu untersuchen, was eine ungeheure apparative
 Vereinfachung mit sich bringt, wobei natürlich erst geprüft werden muß,
 ob die Reaktion in Gegenwart von Argon die gleiche ist wie in Gegen-
 wart von Stickstoff.

Zur Vermeidung von Mißverständnissen sei darauf hingewiesen, daß
 das Klopfverhalten in schwer überschaubarer Weise geändert werden
 würde, wenn man im Motor N_2 durch A ersetzen würde, weil außer α auch
 der Wärmeübergang und in hohem Maße die Flammengeschwindigkeit
 beeinflußt werden.

¹⁾ Wobei unter kritischem Kompressionsverhältnis das Kompressionsverhältnis für
 beginnendes Klopfen in einem Prüfmotor verstanden ist (Bedingungen etwa der CFR-
 Research-Methode entsprechend).

III.

Der gefundene Parallelismus von

1. Klopfverhalten (KKV),
2. Selbstzündungsverhalten,
3. Verhalten bei der langsamen Oxydation,
4. Verhalten beim thermischen Zerfall

der Xylole ist so auffallend, daß man durchaus an die Möglichkeit des gleichen Primärprozesses in allen Fällen denken kann. Zu einem Beweis würde natürlich die vollständige Klärung der Kinetik der Reaktion notwendig sein.

Die Ergebnisse beim *n*-Heptan lassen sich dahin zusammenfassen: Ändert man λ , p oder z , so sind die bei festgehaltenem z zu beobachtenden Änderungen des Zündverhaltens innerhalb der Fehlergrenzen völlig durch die auftretenden Temperaturänderungen zu erklären. Natürlich wird ein geringfügiger Effekt von λ und p vorhanden sein.

Ich möchte betonen, daß besonders hinsichtlich der Abhängigkeit von λ dieser Befund befriedigend ist. Bei der langsamen Oxydation und der Selbstzündung bei Niederdruck findet man öfters eine extrem starke Zunahme der Zündwilligkeit mit zunehmender Verfettung des Gemisches. Wenn eine merkliche Gemischabhängigkeit bei hohem Druck vorhanden wäre, so wäre ein solcher Befund keinesfalls mit den motorischen Erfahrungen in Einklang zu bringen. Eine äußerst geringe λ -Abhängigkeit erlaubt aber unter Berücksichtigung aller Wärmeeffekte zwanglos die motorisch gefundene λ -Abhängigkeit zu erklären, worauf ich noch zurückkomme und worauf Herr Rögner in seinem Vortrag eingehen wird.

Zur Vermeidung von Mißverständnissen sei auf folgendes hingewiesen: Unabhängigkeit der Induktionszeit vom Druck bedeutet keineswegs, daß die Reaktionsgeschwindigkeit druckunabhängig wäre, vielmehr daß diese der I. Potenz des Druckes proportional ist; wenn nämlich die doppelte Stoffmenge in der gleichen Zeit umgesetzt werden soll wie die einfache, so muß dazu auch die Reaktionsgeschwindigkeit verdoppelt werden. Hinsichtlich der Abhängigkeit von der Kohlenwasserstoff-Konzentration dürfte das gleiche gelten. Die Ergebnisse sind daher mit einem Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit verträglich:

$$v \approx kp^{1 \pm 1} \approx K' [O_2]^{0 \pm 1} [KW]^{1 \pm 1} \quad (KW = \text{Kohlenwasserstoff}^1)$$

¹⁾ Darin bedeuten die in eckige Klammern gesetzten chemischen Symbole bzw. Abkürzungen die Konzentrationen der betreffenden Stoffe, welche ihrerseits den Partialdrucken proportional sind.

wobei wir eine relativ weite Fehlergrenze in der Ordnung angenommen haben, entsprechend $\sim p^2$. Zum Vergleich sei erwähnt, daß Bodenstein für die langsame Oxidation des Acetaldehyd bei niederen Drücken findet:

$$k_1 [A]$$

$$k_2 [O_2]$$

was bei hohen Drucken (k_2 zu vernachlässigen gegen $k_1 [O_2]$) und festgehaltenen Zusammensetzungen ($[A]$ sowie $[O_2]$ proportional p) auf die gleiche Druckabhängigkeit führt. Unser Befund ist also nicht abnorm. Vielleicht ist in Gegenwart von Antiklopffmitteln oder bei Ungesättigten eine stärkere Konzentrationsabhängigkeit zu vermuten.

Wenn auch alle reaktionskinetischen Untersuchungen der Klopfreaktion im Hinblick auf ihre Bedeutung für den Motorbetrieb ausgeführt werden, so heißt das doch nicht, daß diese Reaktion nun im Motor am einfachsten verfolgt werden könne. Das Gegenteil ist richtig. Zu welchen Fehlschlüssen eine voreilige Auswertung motorischer Beobachtung führen kann, sei an folgender Überlegung dargetan, die zwar bereits implicite in unseren früheren Feststellungen enthalten, aber noch nie explicite vorgeführt worden ist.

Setzt man voraus, daß

1. die Klopfreaktion hinsichtlich τ von Druck und Gemischzusammensetzung unabhängig ist und von T exponentiell mit hoher Aktivierungsenergie abhängt,
2. keinerlei Wärmeübergang im Motor stattfindet (auf dessen große Bedeutung für die Deutung der Klopfbeobachtungen am Motor Herr Rögner in dem folgenden Vortrag hinweisen wird), so wird man trotzdem im Motor nicht dieselbe Abhängigkeit des Klopfverhaltens von λ, p, T finden, wie oben für τ angenommen.

Man bestimmt ja das Klopfen, indem man mit irgendeinem Indikator (welcher auch das Ohr sein kann) mehr oder weniger genau bei variierten Bedingungen auf gleiche Klopfstärke einstellt. Ohne daß wir auf die ja auch praktisch noch nicht ganz befriedigend gelöste Frage der objektiven Registrierung des Klopfens eingehen, wollen wir die einfachst mögliche Annahme machen: Gleichstarkes Klopfen bedeutet beim gleichen Motor gleich viel frei werdende Energie¹⁾ in dem klopfend abreagierenden

¹⁾ bzw. richtiger gleiches ΔF bzw. ΔG .

