

1 Einleitung

Auf dem Weg zur Einhaltung des Pariser Klimaabkommens [239] spielen stationäre Gasmotoren aufgrund ihrer technologischen und strategischen Vorzüge bei der Energiewende eine wichtige Rolle. Als Herzstück von Blockheizkraftwerken (BHKW) erzielen diese faszinierenden Maschinen Gesamtwirkungsgrade von über 90 %, indem Strom und Wärme nach dem Prinzip der Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) gleichzeitig genutzt werden. So ermöglicht bereits allein die Substitution konventioneller Kraftwerke durch BHKW CO₂-Einsparungen von 70 % (1 Mt/190 MW) [227]. Weitere Vorteile liegen in einer hohen Lebensdauer von ≥ 80.000 Volllastbetriebsstunden, einer hohen Flexibilität bzgl. der Brenngaszusammensetzung und geringen Anforderungen an die Aufstellbedingungen. Einzelne Module sind in Leistungsklassen von 1 kW bis 20 MW verfügbar und können bedarfsgerecht skaliert werden [143, 238]. Zudem erreichen BHKW ihre Nennleistung binnen weniger Minuten [143, 227], wodurch sie dezentral und netzdienlich zur Abdeckung der Grundlast und von Residuallastspitzen eingesetzt werden können. In Deutschland, das in der Europäischen Union die Liste der installierten KWK-Leistung anführt [47], verdeutlicht die Entwicklung der vergangenen Jahre die hohe Bedeutung der BHKW im Energiesektor. Im Zeitraum 2009-2023 ist die Anzahl der KWK-Bestandsanlagen von 4.908 auf 72.275 angestiegen [31]. Rund 97 %¹ entfallen dabei auf BHKW [238]. Trotz dieses Wachstums liegt das zukünftige Ziel allerdings nicht darin, den Anteil erneuerbarer Energien (EE) mittels Gasmotoren (oder anderen KWK-Technologien) zu verdrängen. Vielmehr sind Gasmotoren als Partner zu sehen, die den Ausbau der EE unterstützend begleiten, indem sie konventionelle Kraftwerke substituieren und die Resilienz der Versorgungsnetze bei steigendem EE-Anteil stärken. Kombiniert mit Wasserstoff, Biogas oder mittels CO₂ synthetisierten Brenngasen ist diese Unterstützung sogar CO₂-neutral möglich.

Ein wesentlicher Treiber laufender Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten zu Gasmotoren ist der Zielkonflikt zwischen Wirkungsgrad und Stickoxid-Emissionen (NO_x). In Deutschland wurden lange Zeit ausschließlich Emissionsgrenzwerte für Großmotoren mit einer thermischen Eingangsleistung > 1 MW im Rahmen der *Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft* (TA-Luft) reglementiert [32]. Für kleinere Anlagen mit einer elektrischen Leistung bis 50 kW wurde erstmals in 2018 ein Grenzwert von 240 mg/kWh eingeführt [67]. Ab 2025 tritt eine weiter verschärfte Verordnung in Kraft, die den zulässigen NO_x-Ausstoß auf ca. 100 mg/kWh limitiert [58]. Derzeitige Gasmotoren im Leistungsbereich bis 50 kW arbeiten überwiegend mit fremdgezündeten Magerbrennverfahren, d.h. mit Verbrennungsluftverhältnissen $\lambda > 1,0$. Mit Hilfe der Verdünnungsluft wird die Verbrennungstemperatur so weit abgesenkt, dass die NO_x-Bildung gehemmt und der geltende Grenzwert innermotorisch eingehalten wird. Gleichzeitig ermöglichen die thermodynamisch günstigen Gemischeigenschaften ungeachtet der niedrigen Verbrennungstemperatur einen wirtschaftlich ausreichend hohen Wirkungsgrad. Soll der zukünftige Grenzwert allerdings auf ähnlichem Wege eingehalten werden, so muss die Verbrennungstemperatur nochmals und in diesem Fall deutlich zu Lasten des Wirkungsgrads gesenkt werden. Alternativ könnten die NO_x-Emissionen innermotorisch bewusst zu Gunsten des Wirkungsgrades erhöht werden. Die Reduktion der Stickoxide müsste in diesem Fall über Abgasnachbehandlungssysteme wie NO_x-Speicherkatalysatoren oder selektive katalytische Reduktion realisiert werden. Beide Szenarien sind bei kleinen Anlagen aufgrund der vergleichsweise geringen Anlagenleistung unrentabel.

¹Entspricht ca. 64 % der installierten, elektrischen KWK-Leistung bezogen auf eine Einzelmodulleistung < 20 MW und ca. 35 % bezogen auf die komplette KWK-Leistung [238]

Niedertemperaturbrennverfahren wie die homogen kompressionsgezündete Verbrennung (*Homogeneous Charge Compression Ignition* (HCCI)) [170] sind eine vielversprechende Alternative, um innermotorisch sehr geringe NO_x -Emissionen bei gleichzeitig hohen Wirkungsgraden zu erreichen [46]. Das Prinzip der HCCI-Verbrennung basiert darauf, ein homogenes und für gewöhnlich stark verdünntes Gemisch ($\lambda \geq 2,0$) auf ausreichend hohe Temperaturen zu komprimieren, sodass sich die Zylinderladung an vielen Orten im Brennraum parallel selbst entzündet. Mit dieser räumlichen Selbstzündung wird eine schnelle Kraftstoffumsetzung erzielt, die mit hohen Wirkungsgraden verbunden ist. Die hohe Verdünnung stellt gleichzeitig niedrige Verbrennungstemperaturen und geringe NO_x -Emissionen sicher. Die genannten Potentiale des HCCI-Verfahrens sind groß, die Umsetzung allerdings herausfordernd. Als wesentliche Hürden sind die Kontrollierbarkeit der zeitlichen Lage der Verbrennung und ein begrenzter Betriebsbereich zu nennen [52]. Gegenüber Otto- und Dieselmotoren entfällt die direkte Einflussgröße (Zündzeitpunkt, Einspritzzeitpunkt) zur zeitlichen Verbrennungssteuerung. Stattdessen muss der Verbrennungszeitpunkt passiv über die thermochemische Historie des Gemischs beeinflusst werden. Zudem führt die hohe Geschwindigkeit der Verbrennung zu einer hohen Bauteilbelastung, was den Betriebsbereich in Richtung hoher Motorlasten limitiert. Aufgrund der genannten Herausforderungen hat bis heute einzig der japanische Automobilhersteller Mazda mit dem Skyactive-X Motor mit großen Entwicklungsaufwänden den Schritt gewagt, die Vorteile des HCCI-Verfahrens durch den Einsatz einer Zündfunkenunterstützung in einer Großseriyanwendung für Personenkraftwagen (PKW) zu erschließen [149]. Gelingt die Überwindung der HCCI-spezifischen Hürden auch für Gasmotoren des BHKW-Bereichs, so verspricht das Verfahren die zukünftigen NO_x -Grenzwerte innermotorisch und bei gleichbleibender oder sogar erhöhter Effizienz einzuhalten.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist daher die Entwicklung eines Verbrennungsprozesses, der den Wirkungsgrad und die NO_x -Emissionen des HCCI-Verfahrens erreicht oder verbessert und gleichzeitig einen erweiterten Betriebsbereich sowie eine schnell reagierende Verbrennungssteuerung aufweist. Dazu wird eine heiße Oberfläche in Form einer Glühkerze als Zündelement verwendet und der HCCI-Prozess zum *Hot Surface Assisted Compression Ignition* (HSACI) Verfahren erweitert. Prinzipiell wird angestrebt, der HCCI-ähnlichen Selbstzündung eine Flammenverbrennung durch eine lokale Zündung an der heißen Oberfläche vorzulagern. Durch die thermodynamische Interaktion der Flamme und dem noch unverbrannten Gemisch soll der Zeitpunkt der Selbstzündung gesteuert werden. Die Wahl einer heißen Oberfläche statt einer Zündkerze ist dadurch motiviert, dass heiße Oberflächen ein größeres Gemischvolumen erreichen und damit eine verbesserte Entflammung bei stark verdünnten, reaktionsträgen Gemischen versprechen. Das beschriebene Verbrennungskonzept wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmalig untersucht. Im wissenschaftlichen Fokus steht die grundsätzliche Analyse der innermotorischen Zusammenhänge bei verschiedenen Betriebsbedingungen. Auf dieser Grundlage werden Potentiale und Herausforderungen für eine praktische Anwendung abgeleitet. Zur Bereitstellung und Auswertung der experimentellen Daten wurde ein Einzylinder-Forschungsmotor aufgebaut und dedizierte Auswertemethoden erstellt. Ergänzt werden die Experimente durch numerische Untersuchungen mit teils eigens entwickelten null-, ein- und dreidimensionalen (0D, 1D, 3D) Simulationsmodellen.

Die Arbeit gliedert sich in drei übergeordnete Abschnitte. Eingangs werden wichtige Grundlagen vermittelt und der Stand der Technik sowie die verwendeten Methoden beschrieben. Anschließend werden die Untersuchungsergebnisse im Betrieb mit Erdgas behandelt. Dabei wird zu Beginn der Einfluss der heißen Oberfläche auf den Verbrennungsablauf, die Entflammung und die Selbstzündung charakterisiert. Im nächsten Schritt wird das Betriebsverhalten, ein Vergleich mit der Zündfunkenunterstützung und Ergebnisse im Betrieb mit Wasserstoff und Wasserstoff-Erdgas-Gemischen vorgestellt. Die gewonnenen Erkenntnisse werden abschließend im Kontext der zuvor beschriebenen Motivation diskutiert, bewertet und zusammengefasst.

2 Grundlagen und Stand der Technik

Die Untersuchung des HSACI-Konzepts ist von dem Gedanken angetrieben, die Vorteile des HCCI-Verfahrens durch den Einsatz einer heißen Oberfläche als Zündsystem für Gasmotoren nutzbar zu machen. Im Folgenden wird diese Herangehensweise mit dem aktuellen Stand der Technik auf dem Gebiet der HCCI-Verbrennung und der motorischen Oberflächenzündung motiviert. Zudem werden die bei Selbst- und Oberflächenzündungen dominierenden Mechanismen mit Hilfe von bekannten Ansätzen und Grundlagenuntersuchungen aus der Literatur erläutert.

2.1 Selbstzündung

Die Selbstzündung stellt sowohl im HCCI- als auch im HSACI-Verfahren den dominanten Verbrennungsmechanismus dar. Auch bei Oberflächenzündungen handelt es sich im Grunde um Selbstzündungen, die gegenüber einer reinen Gasphasenzündung zusätzlich von der oberflächennahen Energiebilanz abhängen (s. Abschnitt 2.4). In den folgenden beiden Abschnitten werden die Abläufe bei der Erdgas-Selbstzündung und die in dieser Arbeit gewählte Methode für deren Modellierung beschrieben.

2.1.1 Reaktionskinetik

Im Vergleich zu einer thermischen Zündung, bei der die Wärmefreisetzung unmittelbar einsetzt, handelt es sich bei der Selbstzündung von Kohlenwasserstoffen um eine *Radikalketten-Explosion*. Ein charakteristisches Merkmal dieses Prozesses ist die sog. *Zündverzugszeit*, mit der die Zeitspanne zwischen dem Herstellen des initialen Systemzustands und der durch die Zündung hervorgerufenen Temperaturerhöhung bezeichnet wird (s. Abbildung 2.1, rechts). Im ersten Schritt der Reaktionskette werden aus stabilen Spezies durch *Ketteneinleitungsreaktionen* reaktive Spezies (Radikale) gebildet. Zu den wichtigsten Spezies dieser Gruppe gehören H, O, OH und HO₂. Die entstandenen Radikale reagieren anschließend in konkurrierenden *Kettenfortpflanzungs-* (Radikalanzahl bleibt gleich), *Kettenabbruch-* (Radikalanzahl sinkt) und *Kettenverzweigungsreaktionen* (Radikalanzahl steigt) weiter. Wegen des anfänglichen Mangels an Radikalen im Verbrennungssystem sind die Kettenverzweigungen aufgrund ihrer Netto-Radikalproduktion entscheidend für die Zündung. Je schneller eine kritische Konzentration reaktiver Spezies gebildet wird, desto geringer ist der Zündverzug. Die Geschwindigkeit einzelner Reaktionspfade hängt im Wesentlichen von der Gemischzusammensetzung und dem thermodynamischen Systemzustand ab. Dahingegen bestimmt die Art des Kraftstoffs die Anzahl und Komplexität der Reaktionspfade, die zusammengenommen den Reaktionsmechanismus bilden. So steigt die Anzahl der zu berücksichtigenden Elementarreaktionen beispielsweise von ca. 40 für Wasserstoff und Synthesegas (H₂, CO) [118] mit zunehmender Kettenlänge für Kohlenwasserstoffe auf mehrere 1000 Reaktionen an [151]. Der jeweilige Reaktionsmechanismus folgt allerdings stets einer hierarchischen Struktur. Ausgehend von der initialen Spaltung einer C–H- oder C–C-Bindung des Kraftstoffmoleküls durch Radikalangriff, Reaktion mit O₂ oder thermische Zersetzung entstehen ein oder mehrere Alkylradikale. Diese anfänglichen Alkylradikale werden daraufhin sukzessive durch Dissoziation (β -Zerfall), H-Abstraktion und ggf. weitere Zwischenschritte unter Abgabe von H-Atomen und Bildung von Alkenen in zunehmend kleinere Alkylradikale zerlegt [73, 135]. Bis zu einer Größe der Abbauprodukte von C₁₋₂ variiert dieser Prozess abhängig vom Aufbau des Ausgangsmoleküls. Anschließend verläuft die weitere Oxidation über die Teilmechanismen von H₂–CO–O₂, CH₄–O₂ und C₂H_y–O₂, die den Kern des gesamten Reaktionsmechanismus bilden [73, 135, 248].

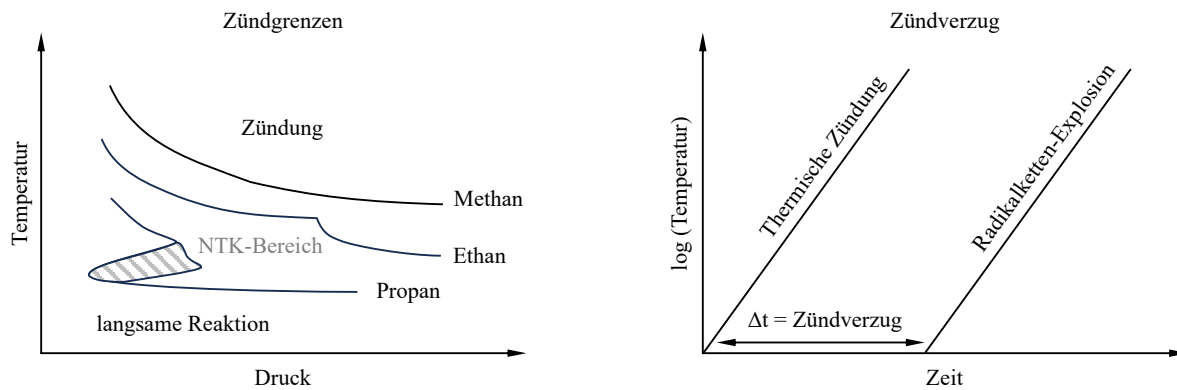
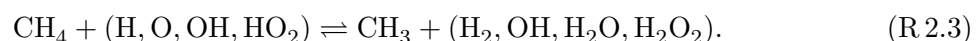


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Zündgrenzen von Methan, Ethan und Propan nach [135] und des zeitlichen Verlaufs von thermischer Zündung und Radikalketten-Explosion nach [248]

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit (s. Gleichung 2.3) führt dazu, dass unterschiedliche Reaktionspfade in verschiedenen Temperaturbereichen dominieren. Allgemein wird bei der Zündung zwischen dem Niedertemperatur- ($< 850 \text{ K}$), dem Hochtemperatur- ($> 1200 \text{ K}$) und dem dazwischen liegenden, mittleren Temperaturbereich unterschieden¹. Der Niedertemperaturbereich ist durch einen zweistufigen Zündablauf [234] und einen negativen Temperaturkoeffizienten (NTK) gekennzeichnet, der eine Zunahme des Zündverzugs trotz Temperaturerhöhung bewirkt [185] (s. Abbildung 2.1, links). Die zugrundeliegende Reaktionsabfolge ist sehr komplex und ist mit der Isomerisierung von Peroxi-Radikalen verknüpft, die erst ab einer Größe von $C_{\geq 3}$ möglich ist [20, 189]. In den Untersuchungen dieser Arbeit wird Erdgas als Kraftstoff verwendet, dessen volumetrische Hauptbestandteile zu über 90 % aus Methan (C_1) und Ethan (C_2) bestehen, gefolgt von geringen Konzentrationen höherer Kohlenwasserstoffe ($C_{\leq 6}$) (s. Tabelle A.1). Methan besitzt die stärksten C–H-Bindungen aller Alkane und ist daher am resistantesten gegen Selbstzündungen [135, 226]. Obwohl sich geringe Konzentrationen höherer Kohlenwasserstoffe im Erdgas zwar fördernd auf die Zündung auswirken, läuft der Zündprozess dennoch im oberen Temperaturbereich mit einer einstufigen Wärmefreisetzung ab [109]. Die für den Niedertemperaturbereich typischen zweistufigen Zündungen sind erst ab einem Anteil von $C_{\geq 3} \geq 30 \%$ zu erwarten [94, 203] und werden daher an dieser Stelle nicht weiter behandelt. Weiterführende Darstellungen zu dieser Thematik können [73, 189] entnommen werden.

Für Methan als dominierende Kraftstoffkomponente beginnt die Oxidation durch das Trennen einer C–H-Bindung mittels Ketteneinleitung (R 2.1–R 2.2) oder durch den Angriff eines Radikals (R 2.3):



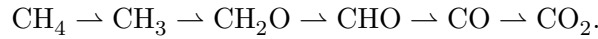
Die Spezies M repräsentiert dabei einen nicht reagierenden Stoßpartner [135]. Mit zunehmender Temperatur läuft R 2.1 bevorzugt ab, bei niedrigeren Temperaturen hingegen R 2.2 [135]. An diesem Punkt lässt sich bereits der zuvor erwähnte, positive Einfluss höherer Kohlenwasserstoffe im Erdgas erkennen: höhere Alkane zerfallen bei niedrigeren Temperaturen und setzen reaktive Spezies frei, von denen die Radikalreaktionen R 2.3 profitieren. Das entstandene Methyl-Radikal

¹Die Grenzen der Temperaturbereiche sind als Übergangsbereiche zu verstehen, für die in der Literatur unterschiedliche Werte zu finden sind [135, 248, 251]

reagiert anschließend mit molekularem Sauerstoff und durchläuft weitere H-Abstraktionen bis im letzten Schritt CO durch ein Hydroxyl-Radikal oxidiert wird:



Diese Reaktion ist für den Großteil der Verbrennungswärme verantwortlich. Gegenüber der OH-Reaktion R 2.3 ist ihre Geschwindigkeit allerdings deutlich langsamer, weshalb die Umwandlung von CO zu CO₂ erst *nach* der eigentlichen Zündung erfolgt [73, 135]. Der resultierende Oxidationsprozess von CH₄ kann systematisch über die schrittweise Reduktion des Wasserstoffgehalts wie folgt zusammengefasst werden:



Im Sinne der Vollständigkeit sei erwähnt, dass Methyl-Radikale durch Rekombination C₂H₆ und C₂H₅ bilden können. Folglich laufen selbst bei der Methan-Verbrennung zwangsläufig parallele C₂H_y-Reaktionen ab.

Eine wichtige Eigenschaft des beschriebenen Kohlenstoffpfads liegt in der Bereitstellung von H-Atomen. Dadurch können weitere Kettenverzweigungen durch Reaktion mit dem im System vorhandenen O₂ erfolgen [73]. Zur Einleitung der Zündung im für HCCI-Motoren relevanten, mittleren Temperaturbereich (850–1200 K) ist die Spezies H₂O₂ entscheidend. Im Laufe der Kompression wird zunehmend H₂O₂ bei niedrigen Temperaturen akkumuliert, unter denen die Spezies relativ inert ist und als temporäres *Reservoir* für reaktive OH-Radikale fungiert. Ando et al. [11] bezeichnen diesen der Zündung vorgeschalteten Ablauf als *H₂O₂-Schleife*. Die Zündung setzt mit Erreichen einer vom Druck abhängigen kritischen Temperatur im Bereich von 1050 ± 50 K ein [4, 251]. An diesem Punkt zerfällt H₂O₂ nach R 2.6 und setzt große Mengen von OH frei, die unter Wärmeentwicklung und Temperaturerhöhung mit unverbrannten Kraftstoffmolekülen reagieren und eine effektive Kettenverzweigungssequenz initiieren, zu der folgendes Reaktionsschema gehört [4, 251]:



Sobald die freigesetzte Wärme das System in den Bereich (> 1200 K) überführt, findet ein Übergang zur Hochtemperatur-Zündung statt und die Kettenverzweigung R 2.10 beginnt den Reaktionsablauf zu dominieren [135, 248, 251]:



Da das beschriebene Schema auf den beginnenden Zerfall von H₂O₂ zurückzuführen ist, wird dieser Zeitpunkt als *chemischer Trigger* der Zündung interpretiert. Die Konsistenz dieses Zusammenhangs wurde in der Literatur für Zündungen in Einhubtriebwerken, klopfenden Ottomotoren, Diesel- und HCCI-Motoren festgestellt [251] und wird durch die Ergebnisse dieser Arbeit ebenfalls bestätigt (s. Kapitel 5.1.3).

2.1.2 Reaktionsmechanismen

Chemische Reaktionsmechanismen bilden die zuvor beschriebene Kinetik von Verbrennungsvorgängen durch einen Satz von Elementarreaktionen ab. Für detaillierte Mechanismen, die möglichst alle beteiligten Spezies und Elementarreaktionen beinhalten, steigt der Umfang mit zunehmender Größe des Kraftstoffmoleküls und des thermodynamisch relevanten Bereichs erheblich an. Gegenüber empirischen Verbrennungsmodellen (s. z.B. [188]) ist der Rechenaufwand zwar deutlich höher, es müssen allerdings keine anwendungsspezifischen Modellparameter justiert werden. Der Einsatz von Reaktionsmechanismen bietet sich daher vor allem dann an, wenn ein hoher Detaillierungsgrad der Ergebnisse gefordert ist oder wenn Verbrennungsprozesse unter nicht etablierten Bedingungen untersucht werden sollen. Im Fall von Erdgas ist die Nutzung von Reaktionsmechanismen zur Verbrennungssimulation besonders interessant, da leichte Alkane die Hauptkomponenten repräsentieren. Um eine hohe Genauigkeit zu erreichen, müssen vergleichsweise wenige Reaktionen und Spezies berücksichtigt werden, was den numerischen Rechenaufwand deutlich reduziert.

Ein Reaktionsmechanismus, der aus $i = 1$ bis I Elementarreaktionen und $k = 1$ bis N Spezies $\mathcal{M}_k$ besteht, kann allgemein durch:

$$\sum_{k=1}^N \nu'_{ki} \mathcal{M}_k \rightleftharpoons \sum_{k=1}^N \nu''_{ki} \mathcal{M}_k \quad \text{für } i = 1, \dots, I \quad (2.1)$$

formuliert werden. Darin sind ν'_{ki} die stöchiometrischen Koeffizienten der Hin- und ν''_{ki} die stöchiometrischen Koeffizienten der Rückreaktion. Die Reaktionsgeschwindigkeit $\dot{\omega}_k$ beschreibt die Bildung oder den Abbau einer Spezies und resultiert aus der Summe des Produkts des effektiven stöchiometrischen Koeffizienten $\nu_{ki} = \nu'_{ki} - \nu''_{ki}$ und der Fortschrittsrate q_i aller Reaktionen:

$$\dot{\omega}_k = \sum_i^I \nu_{ki} q_i \quad \text{und} \quad q_i = k_{f,i} \prod_{k=1}^N [\mathcal{M}_k]^{\nu'_{ki}} - k_{r,i} \prod_{k=1}^N [\mathcal{M}_k]^{\nu''_{ki}}. \quad (2.2)$$

Die Fortschrittsrate q_i wird über die Differenz der Reaktionsgeschwindigkeit der Hin- (Index f) und Rückreaktion (Index r) berechnet. Dabei sind $[\mathcal{M}_k]$ die Spezies-Konzentrationen und $k_{f,i}$, $k_{r,i}$ die entsprechenden Geschwindigkeitskoeffizienten. Ein modifizierter Arrhenius-Ansatz wird zur temperaturabhängigen Bestimmung von $k_{f,i}$ verwendet, woraufhin $k_{r,i}$ anschließend mittels Gleichgewichtskonstante $K_{c,i}$ ermittelt wird:

$$k_{f,i}(T) = A \cdot T^b \cdot e^{-E_a/RT}, \quad k_{r,i} = \frac{k_{f,i}}{K_{c,i}}. \quad (2.3)$$

Der präexponentielle Faktor A , der Exponent b und die Aktivierungsenergie E_a der Arrhenius-Form sind durch den Reaktionsmechanismus gegeben, während R die allgemeine Gaskonstante bezeichnet. Die Gleichgewichtskonstante berechnet sich mit dem Standarddruck $p^\circ = 1$ bar und den Entropie- Δs_i und Enthalpie-Änderungen Δh_i der Reaktion zu:

$$K_{c,i} = \left(\frac{p^\circ}{RT} \right)^{\sum_{k=1}^N \nu_{ki}} \exp \left(\frac{\Delta s_i}{R} - \frac{\Delta h_i}{RT} \right), \quad \Delta s_i = \sum_{k=1}^N \nu_{ki} s_k, \quad \Delta h_i = \sum_{k=1}^N \nu_{ki} h_k. \quad (2.4)$$

Die Entropie s_k und Enthalpie h_k der Spezies werden mit Polynom-Ansätzen bestimmt, deren Koeffizienten begleitend zu den Reaktionsmechanismen zur Verfügung gestellt werden [117].

In den vergangenen Jahrzehnten wurde eine Vielzahl von detaillierten Reaktionsmechanismen für die Erdgasverbrennung entwickelt, meist auf Grundlage von vereinfachten C_{1-3} -Gemischen. Tabelle 2.1 zeigt einen Auszug häufig in der Literatur verwendeter Mechanismen. Judith et al. [109] haben einen umfangreichen Vergleich zwischen experimentell bestimmten und berechneten Zündverzugszeiten unter Verwendung der Mechanismen 1, 2, 4, 7 und 9 durchgeführt. Die als Referenz verwendeten Versuchsdaten decken dabei Initialbedingungen von $\lambda = 1,0\text{--}3,3$, $p = 10\text{--}160$ bar, $T = 850\text{--}1500$ K und Wasserstoffanteile bis zu 80 %-mol ab. Aus den Ergebnissen geht eine sehr hohe Genauigkeit des AramcoMech 1.3 im gesamten Untersuchungsbereich hervor. Für die Simulationen dieser Arbeit wurde daher der AramcoMech 1.3 verwendet.

Tabelle 2.1: Literaturübersicht ausgewählter Reaktionsmechanismen zur Simulation der Erdgas-Verbrennung [109]

#	Mechanismus	Spezies	Reaktionen	Jahr	Referenz
1	GRI 3.0	53	325	1999	[222]
2	USC II	111	784	2007	[246]
3	LLNL n-hept 3.1	654	2827	2012	[151]
4	AramcoMech 1.3	253	1542	2013	[160]
5	AramcoMech 2.0	493	2716	2015	[34]
6	Caltech 2.3	192	1156	2015	[172]
7	San Diego	58	270	2016	[150]
8	AramcoMech 3.0	581	3037	2018	[264]
9	CRECK 2003 C3 HT	114	1999	2020	[15]

2.2 Verbrennungsisonenstrom

Bei Verbrennungsprozessen entstehen freie Ladungsträger in Form von positiven und negativen Ionen sowie Elektronen [35, 37, 38]. Der primäre Entstehungsmechanismus dieser freien Ladungsträger in der Reaktionszone ist die chemische Ionisation, d.h. chemische Reaktionen, bei denen ausreichend Energie freigesetzt wird, um eines der Produkte zu ionisieren [35, 137]. Das dabei dominierende Schema wird in der Literatur [36, 78, 137] über die drei Schritte der chemischen Ionisation des primären Ions CHO^+ über:



gefolgt von der Bildung des dominierenden [56, 76, 78, 121] sekundären Ions H_3O^+ über Protonentransfer:



sowie der Rekombination zu H_2O über:



beschrieben. Ein weiteres, nennenswertes Ion ist $C_3H_3^+$, dessen Bedeutung bei Verbrennung mit $\lambda < 1,0$ zunimmt [76, 92]. Neben der chemischen Ionisation in der Reaktionszone wird in der Literatur die thermische Ionisierung als Mechanismus zur Ionenbildung bei hohen Temperaturen in der verbrannten Zone diskutiert. Der Vorgang der thermischen Ionisierung wird durch Teilchenstöße untereinander verursacht [21] und kann nach [137] als einfache chemische Reaktion verstanden werden, bei der die Reaktionsenthalpie der Ionisierungsenergie entspricht:



Die Ionisation hängt dabei stark von der Temperatur und der Ionisierungsenergie ab [137]. Eine umfangreiche Übersicht der Ionisierungsenergien wesentlicher Spezies bei der motorischen Verbrennung kann [253] entnommen werden. Aufgrund der vergleichsweise geringen Ionisierungsenergie von NO (9,25 eV) wird NO^+ häufig ein hoher Anteil an den vorliegenden Ionen stromab der Reaktionszone zugesprochen [7, 71, 122, 204]. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes bewirken die freien Ladungsträger einen als *Ionenstrom* bezeichneten Stromfluss, mit dessen Verlauf Rückschlüsse auf die Position der Reaktionszone gezogen werden können [75, 76, 116, 232]. Aus Grundlagenversuchen geht hervor, dass sich die Signalstärke proportional zu Spannung, Einragtiefe und Durchmesser der Messsonde sowie zur Strömungsgeschwindigkeit verhält [98, 99]. Ferner steigt der Ionenstrom mit Annäherung an $\lambda \approx 1,0$ [36] und zeigt eine Abhängigkeit von der Krümmung der Flamme sowie deren Winkel relativ zur Messsonde [231].

In Verbrennungsmotoren kann die Ionenstrommessung über Zündkerzen oder separate Sensorik erfolgen. Bekannte Beispiele für den möglichen Einsatz des Ionenstromsignals sind die Regelung des Zündwinkels [66], die Interpretation und Regelung der Verbrennungsstabilität bei hoher Verdünnung mit Luft oder Abgas [64, 90], die Bestimmung des Brennbeginns [129] sowie die Detektion von Verbrennungsaussetzern und klopfenden Verbrennungen [253]. Da der Ionenstrom auch im Verbrennungsmotor mit dem Luftverhältnis zusammenhängt, existieren Ansätze zur lokalen Auswertung des λ -Werts im Bereich der Messsonde auf Basis vorab bestimmter Korrelationen [80, 120, 194]. Bei der HCCI-Verbrennung wurde prinzipiell ein Anstieg der Signalstärke für sinkende λ und steigende Verbrennungstemperaturen festgestellt [26, 60, 153]. Aufgrund der absolut betrachtet geringen Spitzentemperaturen der HCCI-Verbrennung ist der Anteil der thermischen Ionisation allerdings weniger stark ausgeprägt und die chemische Ionisation kann als dominierender Mechanismus zur Ionenbildung im HCCI-Verfahren identifiziert werden [8, 152, 153]. Entsprechend Gleichung R.2.11 besteht für die chemische Ionisation eine ausgeprägte Abhängigkeit der Signalstärke von der Konzentration der CH-Radikale, deren Bildung für Kraftstoffe mit hohem C/H-Verhältnis [154, 193] und durch steigende Abgasanteile im Gemisch begünstigt wird [152, 245]. Zu erwähnen ist in diesem Kontext die Feststellung von Mehresh et al. [152], dass die Reaktionsraten der Ionenbildungsreaktionen zwar weitestgehend unabhängig von der Temperatur sind, die Konzentrationen der zur Ionenbildung erforderlichen Reaktanten allerdings bei höheren Temperaturen ansteigen. Hinsichtlich der Anwendung der Ionenstromsensorik in HCCI-Motoren zeigen die Untersuchungen von Strandh et al. [228] mit Iso-Oktan im Bereich $\lambda = 0,9\text{--}2,8$ und Mehresh et al. mit Propan im Bereich $\lambda = 2,6\text{--}3,1$ [154] sowie Acetylen im Bereich $\lambda = 3,6\text{--}4,5$ [153] Ionenstromsignale, deren zeitlicher Verlauf mit der Wärme-freisetzungsrates zusammenhängt. Dieser Zusammenhang birgt das Potential, charakteristische Verbrennungszeitpunkte mit Merkmalen des Ionenstromsignals zu korrelieren. Beispiele dafür sind die Korrelation der Verbrennungsschwerpunktlage mit dem Zeitpunkt, wenn der Ionenstrom 50 % seines Maximums erreicht hat [60, 154, 228, 245] sowie Korrelationen auf Grundlage des Zeitpunkts des ersten Anstiegs, des maximalen Gradienten sowie des Maximalwerts des Ionenstromsignals [61].

2.3 Homogen kompressionsgezündete Verbrennung

Beginnend mit den ersten Arbeiten zum HCCI-Verfahren von Onishi et al. [179], Najt und Foster [170] und weiteren hat sich in kurzer Zeit die Erkenntnis etabliert, dass der hohe Wirkungsgrad und die niedrigen Emissionen bei der HCCI-Verbrennung mit den Kosten einer schwer kontrollierbaren Verbrennung und engen Betriebsgrenzen verbunden sind [52]. Mit dem Ziel einen Zugang zu den genannten Vorteilen für praktische Anwendung zu schaffen, wurden daher neben Grundlagenuntersuchungen zur Verbesserung des allgemeinen Prozessverständnisses intensive

Aktivitäten zu den thematischen Schwerpunkten der Verbrennungssteuerung und der Betriebsgrenzenerweiterung durchgeführt. Wesentliche Erkenntnisse aus den genannten Bereichen werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt.

2.3.1 Grundlegende Zusammenhänge

Im Brennraum eines Verbrennungsmotors wirken eine Vielzahl von physikalischen Mechanismen zusammen. Die Pfade, über die einzelne Effekte oder deren Interaktion die HCCI-Verbrennung beeinflussen können, sind dementsprechend komplex und vielseitig. Nachfolgend wird eine Auswahl grundlegender Zusammenhänge präsentiert, die das allgemeine Verständnis der Abläufe und Abhängigkeiten bei der HCCI-Verbrennung verbessern sollen.

Rolle des Zündverzugs

In der grundlegendsten Modellvorstellung des HCCI-Verfahrens stellt der Brennraum einen homogenen Reaktor dar, in dem ein ideales Gasgemisch durch Kompression zur Selbstzündung gebracht wird. Die zeitliche Änderung des thermochemischen Zustands der Zylinderladung kann in diesem Fall mit 0D Modellen und detaillierten Reaktionsmechanismen beschrieben werden (s. Abschnitt 4). Aufgrund der geringen Rechenzeiten bei gleichzeitig hoher Auflösung der reaktionskinetischen Vorgänge wird diese stark idealisierte Prozess-Modellierung häufig verwendet, um die prinzipiellen Eigenschaften des Brennverfahrens als Funktion der motorischen Randbedingungen zu untersuchen [3, 68, 69]. Babajimopoulos et al. [14] haben mit einem solchen Ansatz am Beispiel von Iso-Oktan gezeigt, dass ein motorspezifischer, annähernd linearer Zusammenhang zwischen dem Zündverzug im oberen Totpunkt (OT) und dem Selbstzündungszeitpunkt existiert. Folglich können die Initialbedingungen zu Beginn der Verdichtung beliebig variiert werden, solange der resultierende Zündverzug im OT dem angestrebten Selbstzündungszeitpunkt entspricht. Dieser Zusammenhang bildet die Grundlage für die Prozessführung im HCCI-Verfahren.

Räumliche Inhomogenitäten

Bei ausgeführten Motoren führen Wärmeübertragung und Mischungsprozesse zwischen Kraftstoff, Luft und Restgas zu inhomogenen Temperatur- und Gemischverteilungen innerhalb des Brennraums. Diese Inhomogenitäten wirken sich direkt auf den lokalen Zündverzug des Gemischs aus und können mit Hilfe von optischen Methoden nachgewiesen werden. Über die Auswertung der natürlichen Chemilumineszenz aus der Verbrennung wurde in [50, 142] auf eine vorhandene Temperaturverteilung geschlossen. Mit laserinduzierter Fluoreszenz (LIF) wurde die räumliche Verteilung von Kraftstoff [105, 197, 235], OH-Radikalen [198], Restgas [202, 224, 235] und Temperatur [53, 202, 223, 224] untersucht. Aus den Untersuchungen geht zusammengefasst hervor, dass für Anwendungen mit konventionellen Steuerzeiten und äußerer Gemischbildung bzw. Direkteinspritzung mit frühem Einspritzzeitpunkt die Temperaturverteilung den größten Einfluss auf die Verbrennung ausübt. In diesen Fällen ist sowohl die vorhandene Schichtung von Kraftstoff als auch von Restgas unzureichend ausgeprägt, um die Verbrennung erkennbar zu beeinflussen [50, 198, 223]. Ursächlich für die inhomogene Temperaturverteilung ist die Interaktion des turbulenten Strömungsfelds mit der thermischen Grenzschicht in Wandnähe [53, 62]. Von dort aus gelangt kälteres Gas über turbulente Konvektion ab ca. 30 °KW vor dem oberen Totpunkt im Verdichtungsstakt (ZOT) zunehmend ins Brennrauminnere und bildet dort entweder isolierte oder oftmals noch mit der Wand verbundene, zusammenhängende Strukturen mit geringer Temperatur aus. Die Größe dieser Strukturen wird mit der Quetschspalthöhe in Verbindung gesetzt und kann Längen von 5–11 mm [53] sowie eine Fläche bis zu 10 mm² [62] erreichen. Maximale Zahlenwerte für die Breite (5–95 %) der Masse-basierten Temperaturverteilung und

die Höhe der zyklischen Temperaturfluktuationen wurden im ZOT bestimmt und werden in der Größenordnung von 45 K [53] bzw. 10–15 K [62] angegeben.

Ausbreitungsmechanismen

Die Ausbreitung von Zündkernen in inhomogenen Mischungen kann nach [81, 262] mit sinkendem Temperaturgradienten in Deflagrationen, spontane Unterschall-Selbstzündungsfronten, Detonationen, Selbstzündungsfronten oberhalb der Detonationsgeschwindigkeit und thermische Explosionen klassifiziert werden. Unter HCCI-typischen Bedingungen wurde die Koexistenz von Deflagrationen und spontanen Unterschall-Selbstzündungsfronten mit direkten numerischen Simulationen (DNS) für Wasserstoff [40, 91, 205], n-Heptan [257] und Iso-Oktan [258] sowie experimentell in einem Einhub-Triebwerk [82] untersucht. Deflagrationen weisen eine schmale Reaktionszone auf, breiten sich vergleichsweise langsam aus und sind an molekulare Diffusionseffekte² gekoppelt. Spontane Ausbreitungen besitzen dagegen eine breitere Reaktionszone und hängen statt von Diffusionsvorgängen nur vom Zündverzug benachbarter Gemischbereiche ab. Ihre Ausbreitung erfolgt daher wesentlich schneller und ähnelt einer Kaskade unabhängiger Selbstzündungen. Aus den aufgeführten Studien geht einerseits hervor, dass beide Verbrennungsmodi parallel auftreten können. Andererseits wird konsistent mit den theoretischen Konzepten aus [81, 262] gezeigt, dass sinkende Temperaturgradienten³ spontane Selbstzündungsfronten begünstigen, während steigende Temperaturdifferenzen die Ausbildung von Deflagrationen fördern. Aufgrund ihrer deutlich schnelleren Ausbreitung ist prinzipiell ein höherer Beitrag der Selbstzündungsfronten an der gesamten Wärmefreisetzung zu erwarten [205, 258]. Die 3D *Large Eddy Simulationen* (LES) der motorischen HCCI-Verbrennung von Yu et al. [259] stimmen mit diesen Zusammenhängen überein. Ferner wird der mögliche Transport vorhandener Reaktionszonen über Konvektion durch das überlagerte Strömungsfeld angedeutet.

Verbrennungsablauf

Die zuvor beschriebenen Zusammenhänge führen zu einem für HCCI-Verbrennungen charakteristischen Verbrennungsablauf. Variationen im Temperaturfeld führen zu einer örtlichen Verteilung des Zündverzugs, wodurch verschiedene Gemischbereiche zu unterschiedlichen Zeitpunkten reagieren. Snyder et al. [223] haben durch den Vergleich der Temperaturverteilung kurz vor ZOT mit den reaktiven Gemischbereichen kurz nach ZOT innerhalb einzelner Zyklen belegt, dass die initialen Reaktionszentren mit den Bereichen höchster Temperatur korrelieren. Die bei der Ausbreitung dieser Zündkerne freigesetzte Wärme erhöht den Druck und die Temperatur im Brennraum. In unverbrannten Zonen steigt die Reaktionsgeschwindigkeit dadurch an und die dortige Zündung wird beschleunigt. Diese Wechselwirkung zwischen fortschreitender Wärmefreisetzung und verbesserten Zündbedingungen im unverbrannten Gas kann als thermische Rückkopplung interpretiert werden [174]. Vereinfacht ausgedrückt lässt sich der HCCI-Verbrennungsablauf als eine sequentielle Zündung von sukzessiv kälteren Zonen beschreiben [50, 105, 223, 235]. Untersuchungen zur Verbrennungsvisualisierung veranschaulichen die dabei möglichen Formen des räumlichen Verbrennungsfortschritts. Thirouard et al. [235] berichten von einer Art kontinuierlicher Selbstzündungsfront, die im Zentrum des Brennraums beginnt und sich mit hoher Geschwindigkeit durch eine Reihe von aufeinanderfolgenden Zündungen in benachbarten Gemischbereichen in Richtung der Zylinderwände ausbreitet. Dahingegen weist die Verbrennung in [50, 105, 244] räumlich verteilte, turbulente Strukturen mit teilweise entgegengesetzter Ausbreitungsrichtung auf. Allen Ausbreitungsformen gemeinsam ist die extrem schnelle Gemischumsetzung aufgrund

²Wärme-, Stofftransport

³ca. $\Delta T \leq 1800 \text{ K/mm}$ über die Reaktionszone [40, 205]