

## 1 Einleitung

Die Reduzierung der Abgasemissionen bei gleichzeitiger Verbesserung des Wirkungsgrades von Hubkolbenmotoren stellt eine der Hauptanforderungen an zukünftige Motorenkonzepte dar. Dieselmotoren eignen sich besonders für diese Aufgabe, da sie prinzipbedingt einen hohen Wirkungsgrad besitzen. Nachteilig sind jedoch die vergleichsweise hohen Stickoxid- und Partikelemissionen, deren gesetzliche Grenzwerte ständig verschärft werden. Der Grund für die Bildung dieser Schadstoffe beim konventionellen Dieselmotorenverfahren ist in der inhomogenen Umsetzung des Kraftstoff/Luft-Gemisches zu sehen, welche durch die zeitliche Überlappung von Gemischbildung und Verbrennung zustande kommt. Diese inhomogenen Gemischbereiche mit lokal fetten ( $\lambda \ll 1$ ) und stöchiometrischen Zonen ( $\lambda = 1$ ) führen während der Verbrennung durch Sauerstoffmangel zur Rußbildung, bzw. aufgrund hoher Verbrennungstemperaturen zur Entstehung von Stickoxiden ( $\text{NO}_x$ , Zeldovich Mechanismus). Der Effekt, dass nicht beide Schadstoffkomponenten gleichzeitig verringert werden können, ist in der Literatur als Partikel- $\text{NO}_x$  Trade-Off beschrieben [MSS04]. Ein Weg, diesem Zielkonflikt zu begegnen, ist die homogene Kompressionszündung (HCCI) [Sch03]. Dabei wird ein homogen-mageres Gemisch verdichtet, welches aufgrund der Temperaturerhöhung zündet. Durch die Homogenität von Gemisch- und Temperaturverteilung findet die Zündung gleichzeitig an unendlich vielen Orten im Brennraum statt und das Gemisch verbrennt ohne die Ausbildung einer Flammenfront. Diese sogenannte Raumzündung ist durch eine relativ hohe Wärmefreisetzungsrate und eine kurze Brenndauer gekennzeichnet. Sie ist vorteilhaft für den thermodynamischen Wirkungsgrad (Gleichraumprozess). Außerdem werden auf diese Weise hohe Verbrennungstemperaturen und die Bildung von Stickoxid verhindert. Da das Gemisch keine fetten Bereiche enthält, kann zusätzlich die Entstehung von Partikeln vermieden werden.

In der vorliegenden Arbeit wird ein Prüfstand mit einem Einzylinder-Viertaktmotor vorgestellt, der mit einem hochflexiblen Injektor ausgestattet ist. Dadurch kann der Einfluss der Mehrfacheinspritzung auf die Gemischbildung der homogenen Kompressionsverbrennung betrachtet werden. Da die Eigenschaften des jeweils verwendeten Kraftstoffes den chemisch kontrollierten Zündprozess stark beeinflussen können, werden verschiedene, zum Teil synthetische Kraftstoffgemische untersucht. Weitere Steuergrößen der Verbrennung, wie die Anpassung des Ladedruckes, der Abgasrückführrate (AGR), sowie der eingespritzten Kraftstoffmenge werden für alle verwendeten Brennstoffe gleichermaßen variiert. Die Auswirkungen der verschiedenen Kraftstoffe und Steuergrößen werden anhand von Emissionsmessungen und Druckverlaufsanalysen beurteilt. Außerdem werden optische Messmethoden eingesetzt. Dadurch können die innermotorischen Abläufe betrachtet und die Einflüsse der unterschiedlichen Versuchseinstellungen auf die Gemischbildung und Verbrennung verdeutlicht werden.

## 2 Stand der Technik

Zur Bewertung der Merkmale und Vorzüge der „**homogenen Kompressionszündung**“ wird in den folgenden Abschnitten ein Vergleich zum heterogenen, bzw. konventionellen Dieselmotorenverfahren aufgestellt. Neben der Bezeichnung „homogene Kompressionszündung“ sind auch die Begriffe „homogene Dieselmotorenverbrennung“ oder „**Homogeneous Charge Compression Ignition (HCCI)**“ üblich.

Sowohl das konventionelle als auch das homogene Dieselmotorenverfahren unterliegen einer Qualitätsregelung, so dass das Luft/Kraftstoffverhältnis  $\lambda$  bei einer Laständerung variiert. Eine Anpassung des Lastzustandes erfolgt daher über die Veränderung der eingespritzten Kraftstoffmenge bei konstantem Ladeluftmassenstrom. Die maximal mögliche Einspritzmasse aufgeladener Motoren ist zusätzlich vom Aufladegrad abhängig, da sich der Luftmassenstrom entsprechend erhöht. Das Luft/Kraftstoffverhältnis des fremdgezündeten, ottomotorischen Dieselmotorenverfahrens ist hingegen konstant und die Last wird über die Menge des angesaugten Kraftstoff/Luft-Gemisches geregelt. Ähnlichkeiten des ottomotorischen und des homogenen, dieselmotorenverfahrens ergeben sich wiederum in der angestrebten Homogenität des Kraftstoff/Luft-Gemisches.

### 2.1 Beschreibung des konventionellen Dieselmotorenverfahrens

Das moderne, konventionelle Dieselmotorenverfahren zeichnet sich dadurch aus, dass der Kraftstoff direkt in den Brennraum eingespritzt wird. Außerdem wird der Beginn der Kraftstoffeinspritzung auf das Ende der Kompressionsphase gelegt. Zu diesem Zeitpunkt herrschen aufgrund des für einen Dieselmotor typischen, hohen Verdichtungsverhältnisses hohe Temperaturen im Brennraum. Dadurch entzündet sich der Kraftstoff nach einer kurzen Reaktionszeit (Zündverzugszeit  $t_{ZV,konv}$ ) von selbst in der umgebenden Luft. Dieser Verbrennungsbeginn ist wegen eines möglichst hohen thermischen Wirkungsgrades  $\eta_{th}$  auf die Kurbelwellenstellung zu positionieren, in der sich der Kolben im oberen Totpunkt (ZOT=0°KW) oder geringfügig danach befindet [Bar95].

Im Allgemeinen reicht die kurze Zündverzugszeit nicht aus, um den gesamten, bis dato eingespritzten Kraftstoff im Brennraum zu homogenisieren. Da außerdem auch nach erfolgter Zündung und Verbrennung des in der Zündverzugszeit gebildeten Gemisches die Brennstoffeinspritzung und die Gemischbildung nicht abgeschlossen ist, kann die weitere Verbrennung (Hauptverbrennung) nur inhomogen erfolgen [Pis02]. Insgesamt ergibt sich ein über dem Brennraum gesehen sehr stark differierendes Luft/Kraftstoff-Verhältnis  $\lambda_i$ . Das hat zur Folge, dass die chemischen Reaktionen vergleichsweise schnell zu den Transportvorgängen der Reaktionspartner ablaufen. Deshalb bestimmt die Geschwindigkeit dieser Mischungsvorgänge die Reaktionsgeschwindigkeit [Mol97], [See04]. Im Bereich der Flammenfront (Bild 2.1) entstehen sehr hohe Verbrennungstemperaturen, welche die Bildung von **thermischem Stickoxid** ( $NO_x$ ) nach sich ziehen. Im Flammenmittelpunkt treten zugleich unterstöchiometrische Gemischzonen auf, in denen die Bildung von **Partikeln** begünstigt wird [DWF99]. Da die Vermeidung dieser Schadstoffe das Hauptziel der

homogenen Dieselerbrennung darstellt, wird auf die exakten Bildungsmechanismen in den Kapiteln 2.2 und 2.3 eingegangen.

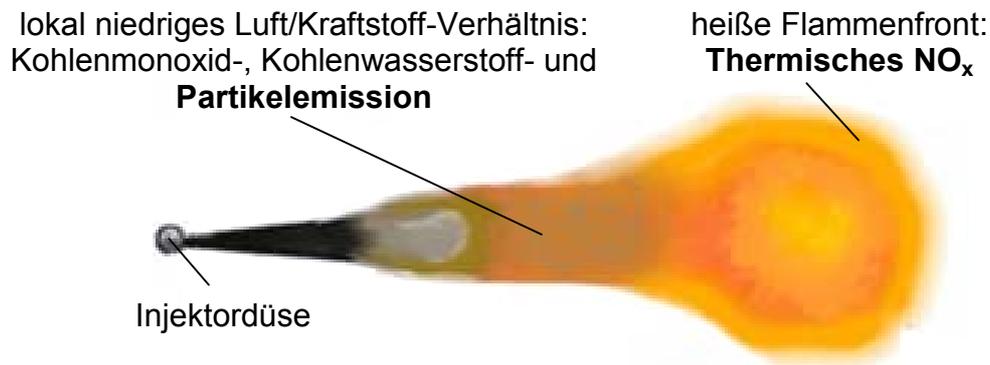


Bild 2.1: Flammenausbildung bei heterogener Dieselerbrennung [DWF99]

Maßnahmen, welche die Verringerung der einen Schadstoffkomponente zur Folge haben, gehen häufig zu Lasten der jeweils anderen. Das Phänomen ist in der Literatur als **Partikel/NO<sub>x</sub>-Trade-Off** beschrieben und wird in Bild 2.2 dargestellt [MSS04]. Zu erkennen sind zwei hyperbelartige Funktionen, die unterschiedlich weit zum Koordinatenursprung angeordnet sind. Die äußere Kurve beschreibt den Zielkonflikt, dass häufig die Reduzierung einer Emissionskomponente den Anstieg der anderen bedingt, wie die Pfade (1) und (2) zeigen. Entsprechende Optimierungsansätze müssen daher dieses Problem umgehen und versuchen, mit einer Kombination von innermotorischen Maßnahmen gleichzeitig die Partikel- und Stickoxidemissionen zu senken (Pfad (3)). Folgende Einflussgrößen auf den Partikel/NO<sub>x</sub>-Trade-Off sind beim konventionellen Dieselmotoren bekannt: Brennraumgeometrie, Motordrehzahl, Temperatur- und Druckverlauf im Zylinder, Luftbewegung (Drall und Tumble), Einspritzratenverlauf, Einspritzdruckverlauf, Einspritzbeginn und Abgasrückführrate (AGR) [See04]. Beispielsweise zeigen Pierpont et al. [PMR95] und Montgomery [Mon00], dass die getaktete Mehrfacheinspritzung bei gleichzeitiger Verwendung der Abgasrückführung eine simultane Reduktion von Stickoxid- und Rußemissionen in einem gewissen Rahmen möglich macht. Jedoch ist mit dem konventionellen Dieselmotoren keine generelle Vermeidung beider Schadstoffe auf innermotorischem Wege zu erreichen.

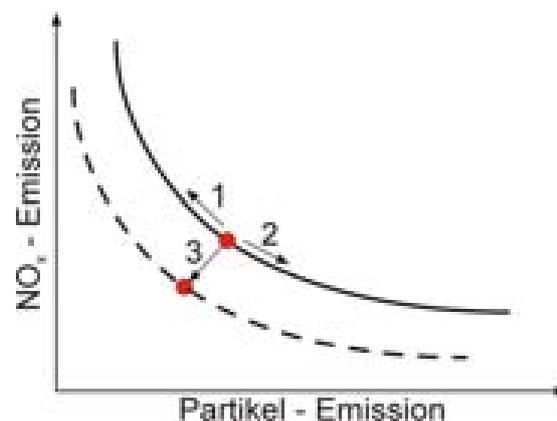


Bild 2.2: Partikel/NO<sub>x</sub> Trade Off [MSS04]

Einen alternativen Weg, sich über Position (3) hinaus dem Koordinatenursprung anzunähern, bieten die homogenen Dieselmotoren unter Umsetzung eines homogen-mageren Gemisches mittels Selbstzündung [GMü02].

Allerdings können auch beim homogenen Dieselmotoren kleinere Inhomogenitäten im Luft/Kraftstoffgemisch auftreten und zur Bildung von geringen Mengen Stickoxid und Partikeln führen. Inhomogenitäten werden durch die Verwendung hochsiedender Kraftstoffe (z. B. Diesel) begünstigt. Gemäß Gray et al. [GRR98] muss jedoch von einer nennenswerten Stickoxidbildung erst bei stärkeren Inhomogenitäten ausgegangen werden. Gleichwohl ist es das Ziel, diese Emissionen so gering wie möglich zu halten. Um dieses zu erreichen und geeignete Gegenmaßnahmen treffen zu können, ist das Verständnis der Bildungsmechanismen dieser Schadstoffe erforderlich. Auf diese soll im Folgenden näher eingegangen werden.

## 2.2 Mechanismus der Rußbildung und -oxidation

Die gesamte, aus einem konventionellen Dieselmotor ausgestoßene Menge an Partikeln teilt sich zu 95% in polyzyklische, aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und Ruß auf, 5% stellen anorganische Bestandteile wie zum Beispiel Aschen, Wasser und Metallspäne dar [MSS04]. Aufgrund des starken Anteils von Ruß am Gesamtpartikelaustrag soll die Frage der Rußbildung genauer diskutiert werden.

In den Regionen, in denen der Kraftstoff noch unverdampft ist, bzw. ein Luft/Kraftstoff-Verhältnis von  $\lambda_i < 0,6$  bei Verbrennungstemperaturen von  $1500^\circ\text{K} < T_{\text{Zyl},i} < 1900^\circ\text{K}$  vorliegt, wird es aufgrund von Sauerstoffmangel zu einer fetten, unvollständigen Verbrennung mit der Bildung von Ruß kommen [MSS04] [KMS01]. In Bild 2.3 ist dieses für Dieselmotorkraftstoff dargestellt. Dabei ist der aufgeführte Rußertrag das Verhältnis der gebildeten Rußmasse zur eingesetzten Kraftstoffmasse.

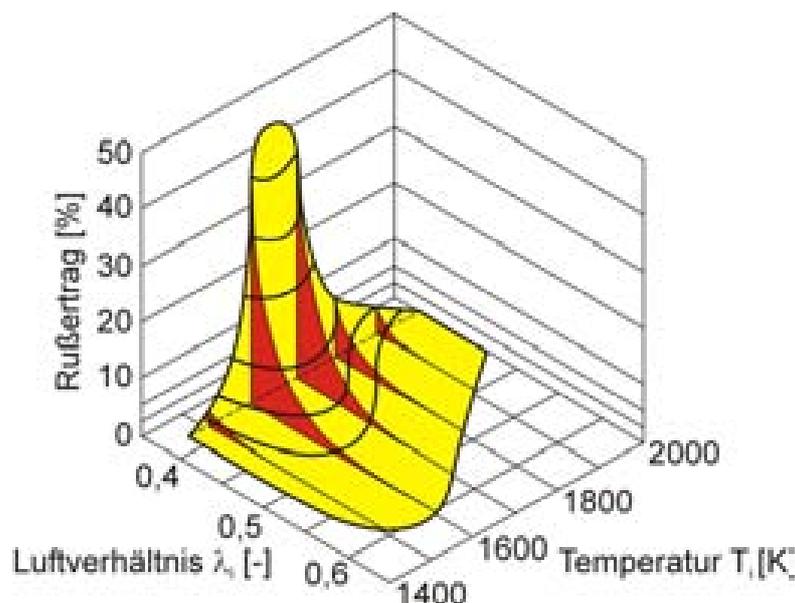


Bild 2.3: Rußertrag als Funktion von Luftverhältnis und Temperatur [MSS04]

Neben der Temperatur und dem lokalen Luft/Kraftstoffverhältnis werden in der Literatur weitere Einflussgrößen wie Zylinderdruck, Einspritzparameter, Brennraumgeometrie und die Kraftstoffzusammensetzung für den Rußgehalt im Abgas genannt [KMS01], [See04]. Die Beimischung von Aromaten zu unterschiedlichen Kraftstoffen führt zu dem Ergebnis, dass bei konventionellen Dieselmotoren eine deutliche Abhängigkeit der Rußbildung von der Cetanzahl (Kap. 2.4.2) und vom Aromatgehalt besteht [DDP00], [MSS04], [KMS01].

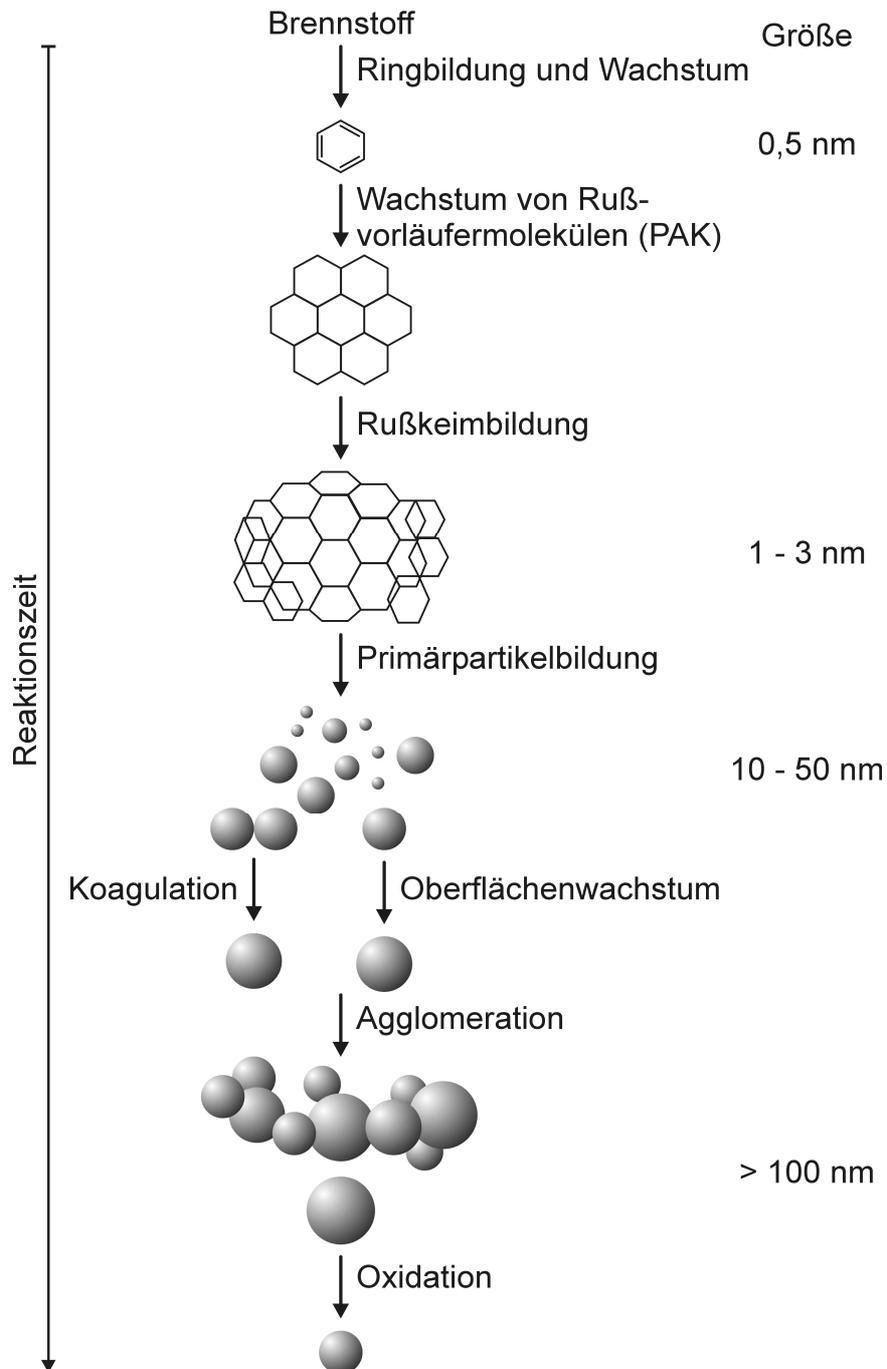


Bild 2.4: Rußbildung und -oxidation nach Bockhorn [Boc94]

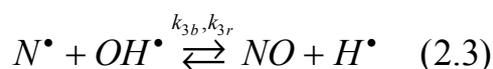
Abgesehen von der Dehydrierung ( $H_2$ -Abstraktion) aromatischer Kraftstoffverbindungen beginnt die Rußbildung mit der Entstehung des Zwischenproduktes Acetylen

(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) in fetten Gemischbereichen (Bild 2.4). In der Folge reagiert dieses zu aromatischen Ringstrukturen weiter [WMD01] (Ionenhypothese), [FWa94] (Acetylenhypothese). Diese Monoaromate (im einfachsten Fall Benzol) wachsen zu polyzyklischen, aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) durch eine H<sub>2</sub>-Abstraktion und eine C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Addition zusammen (HACA-Mechanismus) [MSS04]. Bis sie ca. 12 bis 14 Ringe enthalten, liegen diese in flächiger Form vor, koagulieren aber nachfolgend zu räumlichen Rußkeimen [MSK98]. Anschließend beginnt die Primärpartikelbildung, welche die Polymerisation vieler Rußkeime darstellt [May00]. Das Wachstum dieser Primärpartikel schreitet sowohl durch weiteres Oberflächenwachstum über eine H<sub>2</sub>-Abstraktion und eine C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Addition [Sch03], als auch durch das Verschmelzen mit anderen Partikeln voran. Weiterhin lagern sich unverbrannte Kohlenwasserstoffe sowie Kraftstoff- und Schmierölaerosole an die Rußteilchen an [May01], [Boc94]. Die Agglomeration dieser Einzelpartikel führt zum Entstehen sichtbarer Partikel (d<sub>Partikel</sub>>100nm). Durch die Mischungsprozesse während der Diffusionsverbrennung werden jedoch ca. 90% des entstandenen Rußes wieder von Sauerstoff (O<sub>2</sub>) und Hydroxylradikalen (OH•) oxidiert [MSS04], [Sch03].

### 2.3 Stickoxid Bildung

Es sind unterschiedliche Bildungsmechanismen für Stickoxide unter motorischen Bedingungen bekannt. Im Folgenden werden zwei dieser, auch für die homogene Kompressionszündung interessante Mechanismen näher vorgestellt.

Wenn innerhalb des Brennraums eine Temperatur von ca. T<sub>Zyl</sub>=2000K überschritten wird, läuft die Entstehung von Stickoxid im Wesentlichen über den temperaturabhängigen, erweiterten **Zeldovich-Mechanismus** ab [Zel46], [BCC91]. Da beim heterogenen Brennverfahren die Temperaturen in den stöchiometrischen Bereichen ( $\lambda_{\text{stöch}} \cong 1$ ) auf bis zu T<sub>Zyl,max</sub>=2700°K ansteigen können, ist dieser Mechanismus entscheidend für die Stickoxidentstehung des konventionellen Verfahrens. Beim homogenen Brennverfahren kann es aufgrund von unzureichender Gemischhomogenisierung bzw. nahstöchiometrischer Verbrennung örtlich zu vergleichbaren Temperaturen kommen. Nach Hohlbaum [Hoh92] sind neben der lokalen Temperatur T<sub>Zyl,i</sub> das lokale Luftverhältnis  $\lambda_i$  als Maß für die Konzentrationen der Reaktionspartner und die Verweilzeit t<sub>v</sub> verantwortlich für die gebildete Menge an Stickstoffoxid. Im Weiteren werden die maßgeblichen Reaktionen dargestellt [MSS04].



Es ist zu erkennen, dass die Gesamtreaktion der thermischen Bildung von Stickstoffmonoxid (NO) von Gleichung 2.1 abhängt, da für die Reaktionen der Gleichungen 2.2 und 2.3 atomarer Stickstoff (N•) vorhanden sein muss. Es ergibt sich außerdem

für alle drei Mechanismen eine Konkurrenz von Bildungs- (Index „b“) und Rückreaktion (Index „r“).

Zur Beschreibung der Kinetik und des Gleichgewichtes dieser Reaktionen soll zunächst auf den allgemeinen Fall zurückgegriffen werden. Gleichung 2.4 zeigt die für eine chemische Reaktion mit Edukten und Produkten erforderliche Reaktionsgleichung. Mit Hilfe der dargestellten Edukt- und Produktkonzentrationen lässt sich im chemischen Gleichgewichtsfall die Gleichgewichtskonstante  $K_c$  für eine bestimmte Reaktionstemperatur berechnen (Massenwirkungsgesetz, Gleichung 2.5). Ändert man den Druck- oder die Temperatur eines im Gleichgewicht befindlichen, geschlossenen Systems, so verschiebt sich nach dem „Prinzip von Le Chatelier“ das Gleichgewicht in der Weise, dass der jeweiligen Störung entgegen gewirkt wird.

Für große  $K_c$  liegt das Gleichgewicht auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung (vollständige Reaktion), bei unvollständigen Reaktionen verlagert es sich nach links. Die Erweiterung des Massenwirkungsgesetzes durch den Quotienten der Geschwindigkeitskonstanten  $k_b$  und  $k_r$  lässt eine reaktionskinetische Deutung zu, indem sich für vollständige Reaktionen hohe Bildungsgeschwindigkeiten der Produkte ergeben (großes  $k_b$ , kleines  $k_r$ ) [Rie94].



$$\Rightarrow K_c = \frac{[\text{Produkt C}]^c \cdot [\text{Produkt D}]^d \dots}{[\text{Edukt A}]^a \cdot [\text{Edukt B}]^b \dots} = \frac{k_b}{k_r} \quad (2.5)$$

Die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer sind für den chemischen Gleichgewichtsfall konstant. Das heißt, die Geschwindigkeit der Bildungsreaktion ist gleich der Geschwindigkeit der Rückreaktion. Im Gegensatz dazu verschiebt die Änderung der Systemtemperatur  $T$  die Geschwindigkeitskonstanten für Bildungs- und Rückreaktion aufgrund ungleich großer Aktivierungsenergien  $E_A$  im unterschiedlichen Maße. Das ist der Grund für die Temperaturabhängigkeit von  $K_c$  [Rie94]. Diese Überlegungen lassen sich von dem allgemeinen Arrhenius-Ansatz ableiten (Gleichung 2.6) [Sti03]. Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_b$  und  $k_r$  können mit diesem Ansatz ohne die Kenntnis von  $K_c$  und den Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer ermittelt werden. „R“ steht für die Gaskonstante, „A“ und „n“ sind experimentell zu bestimmende Konstanten.

$$k = A \cdot T^n \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}} \quad (2.6)$$

Die Beschreibung der Geschwindigkeitskonstanten für die Bildungsreaktionen von Gleichung 2.1 bis 2.3 erfolgt in den Gleichungen 2.7 bis 2.9 [MSS04]:

$$k_{1,b} = 1,8 \cdot 10^{11} \cdot e^{\left(\frac{-38370}{T_{Zyt}}\right)} \frac{m^3}{kmol \cdot s} \quad (2.7)$$

$$k_{2,b} = 6,4 \cdot 10^6 \cdot T_{Zyl} \cdot e^{\left(\frac{-3139}{T_{Zyl}}\right)} \frac{m^3}{kmol \cdot s} \quad (2.8)$$

$$k_{3,b} = 2,8 \cdot 10^{10} \frac{m^3}{kmol \cdot s} \quad (2.9)$$

Die Interpretation von Gleichung 2.7 ergibt, dass die Geschwindigkeitskonstante  $k_{1,b}$  bei geringen Temperaturen aufgrund der hohen Aktivierungsenergie nur kleine Werte annehmen kann und daher die Bildungsreaktion nur langsam abläuft. Der Vergleich mit den Gleichungen 2.8 und 2.9 zeigt, dass Gleichung 2.7 den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Gesamtreaktion darstellt und eine starke Temperaturabhängigkeit besteht. Die beispielhafte Erhöhung der Systemtemperatur von  $T=2000K$  auf  $T=2500K$  führt demnach zu einer um Faktor 50 höheren Stickstoffmonoxidkonzentration im chemischen Gleichgewicht. Die höheren Werte der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{2,b}$  und  $k_{3,b}$  sorgen außerdem für eine schnelle Weiterreaktion der in Gleichung 2.1 gebildeten Stickstoffradikale  $[N^\bullet]$  gemäß der Gleichungen 2.2 und 2.3. Daher stellt sich nach kurzer Anlaufphase eine quasi-stationäre Stickstoffradikalkonzentration ein (Gleichung 2.10).

$$\frac{d[N^\bullet]}{dt} = 0 \quad (2.10)$$

Wird die allgemeine Beziehung von Gleichung 2.5 auf die Gleichungen 2.1 bis 2.3 angewendet, ergibt sich die zeitliche Änderung der Stickoxidkonzentration (Gleichung 2.11) und der Stickstoffradikalkonzentration (Gleichung 2.12) [MSS04].

$$\begin{aligned} \frac{d[NO]}{dt} = & k_{1,b}[O^\bullet] \cdot [N_2] + k_{2,b}[N^\bullet] \cdot [O_2] + k_{3,b}[N^\bullet] \cdot [OH] \\ & - k_{1,r}[NO] \cdot [N^\bullet] - k_{2,r}[NO] \cdot [O^\bullet] - k_{3,r}[NO] \cdot [H^\bullet] \quad (2.11) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[N^\bullet]}{dt} = & k_{1,b}[O^\bullet] \cdot [N_2] - k_{2,b}[N^\bullet] \cdot [O_2] - k_{3,b}[N^\bullet] \cdot [OH] \\ & - k_{1,r}[NO] \cdot [N^\bullet] + k_{2,r}[NO] \cdot [O^\bullet] + k_{3,r}[NO] \cdot [H^\bullet] \quad (2.12) \end{aligned}$$

Nach Addition der Gleichung 2.11 und 2.12 erhält man unter Berücksichtigung von Gleichung 2.10 die Gleichung 2.13.

$$\frac{d[NO]}{dt} = 2k_{1,b}[O^\bullet] \cdot [N_2] - 2k_{1,r}[NO] \cdot [N^\bullet] \quad (2.13)$$

Durch erneutes Umformen der Gleichung 2.12 kann die unbekannte Stickstoffradikal-konzentration aus Gleichung 2.13 ermittelt werden (Gleichung 2.14). Zusätzlich ist Gleichung 2.10 einzusetzen.

$$[N^{\bullet}] = \frac{k_{1,b}[O^{\bullet}] \cdot [N_2] + k_{2,r}[NO] \cdot [O] + k_{3,r}[NO] \cdot [H^{\bullet}]}{k_{1,r}[NO] + k_{2,b}[O_2] + k_{3,b}[OH^{\bullet}]} \quad (2.14)$$

Damit sind alle Konzentrationen zur Beschreibung der zeitlich veränderlichen Stickstoffmonoxidkonzentration außer der leicht zu erfassenden Stickstoffmolekülkonzentration  $[N_2]$  und den Konzentrationen des OHC-Systems ( $[O^{\bullet}]$ ,  $[O_2]$ ,  $[OH^{\bullet}]$  und  $[H^{\bullet}]$ ) bekannt. Auf die Bestimmung der OHC-Systemkonzentrationen soll an dieser Stelle verzichtet und stattdessen auf Merker et al. [MSS04] verwiesen werden.

Im Vergleich zum Temperaturverlauf innerhalb des Brennraums verläuft die Reaktionskinetik ( $[NO]_{\text{Kinetik}}$ ) langsam. Die Gleichgewichtskonzentration ( $[NO]_{\text{Gleich}}$ ) der Gesamtreaktion wird erst dann erreicht, wenn das Temperaturniveau bereits wieder stark abgesunken ist (Bild 2.5) [MSS04]. Zum Ende des Expansionstaktes tritt der Fall ein, dass die vorhandene Stickstoffmonoxidkonzentration über der Gleichgewichtsreaktion liegt ( $\Delta[NO]_r$ ) und den Rückreaktionen der Gleichungen 2.1 - 2.3 Bedeutung zukommt. Zu diesem Zeitpunkt ist jedoch der Temperaturabfall vergleichsweise groß, so dass die Rückreaktionen schnell nachlassen und die Stickstoffmonoxidkonzentration nur wenig reduziert wird.

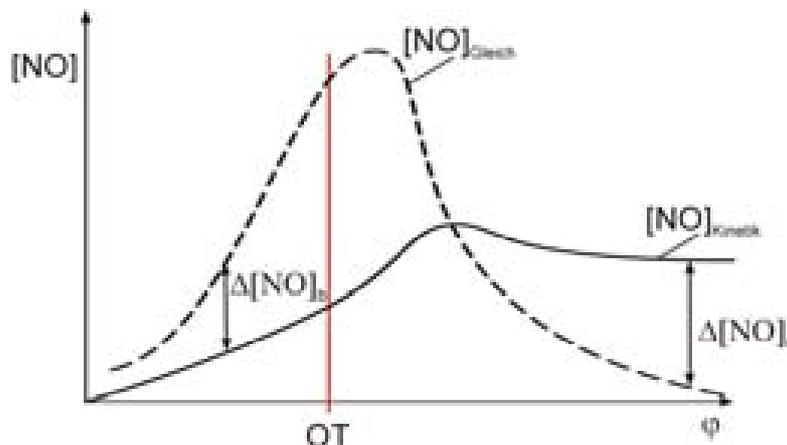


Bild 2.5: Gleichgewicht und Reaktionskinetik der Stickoxidbildung [MSS04]

Ein anderer Reaktionsmechanismus läuft im Gegensatz zum Zeldovich-Mechanismus bei niedrigen Temperaturen ab und erzeugt im ersten Reaktionsschritt **Distickstoffmonoxid** ( $N_2O$ ). Außerdem finden die Reaktionen unter mageren Umgebungsbedingungen statt und benötigen einen höheren Druck. Der Grund ist, dass zur Bildung von  $N_2O$  drei Moleküle aufeinander treffen müssen und die Wahrscheinlichkeit hierfür mit der Gasdichte wächst (Gleichung 2.15). Das Molekül „M“ stabilisiert die Reaktion in Gleichung 2.15, bevor es durch eine weitere Oxidation des Distickstoffmonoxids zur Bildung von Stickstoffmonoxid kommt (Gleichung 2.16) [MSS04].