1 Einleitung

Im Hinblick auf die globale Erwärmung aufgrund der Verbrennung fossiler Brennstoffe durch den Menschen und den daraus folgenden CO_2-Emissionen müssen Lösungen gefunden werden, die eine Reduktion der Produktion von Treibhausgasen ermöglichen. Neben der Elektromobilität, also dem Antrieb von Fahrzeugen über Batterien (BEV) oder Brennstoffzellen (FCV), gibt es die Möglichkeit, CO_2-neutrale Kraftstoffe in herkömmlichen Verbrennungsmotoren zu verwenden, um die Vorteile von flüssigen Energiespeichern und deren hohen Energiespeicherdichte weiterhin nutzen zu können. Durch die Kombination von elektrischem und verbrennungsmotorischem Antrieb in Hybrid- (HEV) bzw. Plug-in-Hybrid-Fahrzeugen (PHEV) ist eine Senkung des gesamten Bedarfs an Kraftstoff möglich. Zur Herstellung CO_2-neutraler Kraftstoffe ist es notwendig, dass die Stoffe aus Biomasse, wie beim Ethanol im E10-Kraftstoff üblich, oder elektrochemisch aus Synthesegas hergestellt werden, wobei die notwendige Energie aus regenerativen Quellen stammt. Das Synthesegas wird in diesem Fall aus dem CO_2 der Luft und Wasser hergestellt, sodass hier kein zusätzlicher fossiler Kohlenstoff verwendet wird.

Bei der Herstellung der Kraftstoffe aus Synthesegas besteht die Möglichkeit, Kraftstoffe so zusammenzusetzen, dass durch sie weniger Schadstoffemissionen wie Partikel / Feinstaub oder Stickoxide emittiert werden, was beides Gegenstand aktueller öffentlicher Diskussionen ist. Synthetisch hergestellte Kraftstoffe können sofort und ohne zusätzliche Infrastruktur an Tankstellen verteilt und in jedem Fahrzeug genutzt werden. Dabei kann bereits ein Zumischen von erneuerbar hergestelltem Kraftstoff zu herkömmlichem fossilem Kraftstoff zu einer Senkung der CO_2-Emissionen im Verkehr führen.

In dieser Arbeit werden Untersuchungen vorgestellt, die zum einen den Einfluss der Kraftstoffzusammensetzungen, zum anderen die Einflüsse von spezifischen Stoffeigenschaften auf die Verbrennung und Emissionen eines Ottomotors zeigen. Dafür wurden vier Kraftstoffgemische sowie vier regenerativ herstellbare, mögliche Kraftstoffkomponenten in unterschiedlichen Messreihen untersucht.

2 Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

2.1 Ottomotoren

2.1.1 Stand der Technik

In den letzten 15 bis 20 Jahren hat sich mit wenigen Ausnahmen die Direkteinspritzung in Kombination mit Aufladung und Verkleinerung des Hubraums bei Ottomotoren durchgesetzt. Zudem werden nahezu flächendeckend variable Ventiltriebe in unterschiedlichen Ausprägungen eingesetzt.

Da der Kraftstoff direkt in den Brennraum eingebracht wird und dort verdampft, wird dem Brennraum Energie in Form der benötigten Verdampfungsenthalpie entzogen, was zu einer Verringerung der Temperatur führt. Geschieht dies während des Ansaugvorgangs, kann die Kühlung zu einer verbesserten Luftfüllung im Brennraum führen. Weiterhin wird der thermische Wirkungsgrad verbessert, wenn die Temperatur zum Verbrennungsstart geringer ist, was zu einer Senkung des Kraftstoffverbrauchs führt. Die Direkteinspritzung führt neben den genannten Vorteilen auch zu Nachteilen bezüglich Emissionen. Vor allem Partikelanzahl und Kohlenwasserstoffemissionen sind im Vergleich zu konventionellen Saugrohreinspritzern erhöht. Die Direkteinspritzung ermöglicht auch Konzepte wie Schichtladung, die in Kombination mit magerer Verbrennung zu dieselmotorähnlichen Wirkungsgraden führen kann. Dabei wird der Kraftstoff sehr spät in den Kompressionstakt des Motors eingespritzt, sodass bei der Zündung ein zündfähiges Gemisch im Bereich der Zündkerze vorliegt. Das globale Luftverhältnis kann wesentlich größer als eins sein ($\lambda \gg 1$). Hierdurch werden jedoch auch die diesel-

motortypischen Nachteile übernommen, wie hohe Stickoxid- und Partikelemissionen, weshalb dieser Ansatz, aufgrund der hohen Kosten für die Abgasnachbehandlung, nicht von allen Herstellern verfolgt wird.

Durch die Kombination der Direkteinspritzung mit einer Aufladung des Motors kann der Wirkungsgrad weiter gesteigert werden. Wird der Hubraum zudem verkleinert, so wird im Allgemeinen von Downsizing gesprochen. Die Hubraumverkleinerung ist möglich, da durch die Aufladung höhere Mitteldrücke erreicht werden können (in der Regel etwa Faktor 2 bis 2,5 höher), wodurch die gleiche Leistung mit geringerem Hubraum erreicht werden kann. Diese Tatsache ermöglicht auch das sogenannte Downspeeding, was bedeutet, dass der Motor bei niedrigeren Drehzahlen betrieben werden kann und dabei die gleiche Leistung aufweist. Dies hat den Vorteil verringerter Reibung, wodurch wiederum der Kraftstoffverbrauch sinkt [1, S. 197ff].

Zudem ist die Variabilität der Nockenwellen eine Technologie zur weiteren Verringerung des Kraftstoffverbrauchs und der Schadstoffemissionen wie NO_x und Partikel. Diese werden bei Automobilherstellern in unterschiedlichen Ausprägungen eingesetzt, wobei hier von reiner Phasenverstellung bis Variabilität von Öffnungsdauern und Ventilhub alles Einzug in serienmäßige Ottomotoren gefunden hat [2, 3, 4]. Durch die variablen Nockenwellen lassen sich die Füllung (bspw. Miller-Zyklus) im Brennraum sowie der Restgasgehalt bestimmen. Es können die Steuerzeiten der Ansaugseite nach früh gestellt werden (frühes Schließen des Einlassventils), sodass zum einen weniger Luft im Zylinder gefangen wird und zum anderen beim Ausschieben in das Saugrohr geschobenes Abgas wieder angesaugt wird [5]. Wird das Einlassventil früh im Ansaugtakt geschlossen, wie beim Miller-Brennverfahren, findet eine Entspannung und damit Kühlung des Gemisches stattfindet. Weiterhin kann durch Scavenging im niedrigen Drehzahlbereich die Drehzahl des Turboladers erhöht werden, indem Luft während des Ladungswechsels durch den Motor gespült wird [1, S. 344]. Dies führt zu einem höheren Abgasmassenstrom, jedoch aufgrund des für den Drei-Wege-Katalysator notwendigen Lambda-Eins-Konzepts, zu erhöhten Emissionen (Partikel, CO und HC), da im Brennraum ein unterstöchiometrisches Lambda eingestellt werden muss, um die durchgespülte Frischluft auszugleichen.

Eine externe Abgasrückführung (AGR) ist bei Ottomotoren, anders als bei Dieselmotoren, nicht üblich. Im Hybridsystem von Toyota sind aktuelle Ottomotoren mit einer externen, gekühlten AGR ausgestattet, um den Wirkungsgrad zu erhöhen [6]. In der Vergangenheit gab es Konzepte für Ottomotoren mit gekühlter Hochlast-AGR, die im Bereich der Bauteilschutzgrenzen von Downsizing-Ottomotoren Vorteile hinsichtlich des Verbrauchs ermöglicht und das Klopfverhalten optimierte [7]. Dabei wirkt sich die Wärmekapazität des Abgases positiv auf die Temperaturen im Brennraum und damit im Abgasstrang aus.

Die aktuellsten Neuentwicklungen im Bereich der Ottomotoren sind ein homogen selbstzündender Ottomotor von Mazda sowie eine variable geometrische Verdichtung von Infiniti [8, 9].

2.1.2 Schadstoffemissionen

Durch den Verbrennungsprozess in Ottomotoren werden Schadstoffe emittiert. Im Folgenden werden die durch den Gesetzgeber reglementierten Schadstoffe und deren Ursprung erörtert.

2.1.2.1 Stickoxide

Mit dem Begriff Stickoxide werden die Moleküle NO, NO_2, NO_3, N_2O, N_2O_3, N_2O_4 und N_2O_5 bezeichnet [10]. Die bedeutendsten Vertreter aus der Verbrennung sind NO und NO_2 (NO_x), wobei das NO_2 zu NO-Verhältnis nach Heywood [11] für die ottomotorische Verbrennung vernachlässigbar klein ist. Der hauptsächliche Teil der Stickoxide im Abgas stammt durch die Stickoxidbildung bei hohen Temperaturen, den sogenannten thermischen NO_x. Das Bildungsmaximum liegt für diese NO bei Temperaturen von rund 2200 K bis 2400 K und einem leicht mageren Kraftstoff-Luft-Verhältnis von $\lambda \approx$ 1,05 - 1,1 [10].

Das, aus dem im Kraftstoff enthaltenen Stickstoff entstehende, Brennstoff NO oder das über den Fenimore-Mechanismus innerhalb der Flammenfront gebildete Prompt-NO sind meist nicht von ausschlaggebender Bedeutung [1].

Die Bildung thermischen Stickstoffmonoxids kann durch das Modell von Zeldovich, dem Zeldovich-Mechanismus, berechnet werden. Der Mechanismus ist unter anderem in [11] beschrieben und wird in der Simulationssoftware GT-Power zur NO-Berechnung verwendet.

Die NO-Bildungsmechanismen aus atmosphärischem Stickoxid lauten

$$\begin{aligned} O + N_2 &\rightarrow NO + N \\ N + O_2 &\rightarrow NO + O \\ N + OH &\rightarrow NO + H \end{aligned} \tag{2.1}$$

Für diese Reaktionen definierte Zeldovich Konstanten oder von der Temperatur abhängige Funktionen, die die Reaktionsrate für die Hin- und Rückreaktionen in den gültigen Temperaturbereichen bestimmen [11]. Diese sind in Tabelle 2.1 dargestellt, wobei die erste Reaktion die langsamste und damit die geschwindigkeitsbestimmende ist. Durch die Temperatur im Exponenten der Reaktionsrate ergibt sich für eine Verdoppelung der Temperatur von 2500 K auf 5000 K ein Faktor 2000 in der Reaktionsrate der ersten Reaktionsgleichung.

Tabelle 2.1: Reaktionsraten zur NO-Bildung [11]

Reaktionsgleichung	**Reaktionsrate** / $\frac{cm^3}{mol*s}$	**Temperaturbereich**
$O + N_2 \rightarrow NO + N$	Hin: $7,6 * 10^{13} * e^{-38.000/T}$	2000-5000
	Rück: $1,6 * 10^{13}$	300-5000
$N + O_2 \rightarrow NO + O$	Hin: $6,4 * 10^{9} * T * e^{-3150/T}$	300-3000
	Rück: $1,5 * 10^{9} * T * e^{-19.500/T}$	1000-3000
$N + OH \rightarrow NO + H$	Hin: $4,1 * 10^{13}$	300-2500
	Rück: $2,0 * 10^{14} * e^{-23.650/T}$	2200-4500

2.1.2.2 Kohlenstoffmonoxid

Kohlenstoffmonoxid (CO) ist ein Produkt der unvollständigen Verbrennung durch Sauerstoffmangel. Bei der Abwesenheit von Sauerstoff ist es nicht möglich das CO weiter

zu Kohlenstoffdioxid (CO_2) zu oxidieren. Dabei läuft die Oxidation von CO in Konkurrenz zur Oxidation des Wasserstoffs zu Wasser ab [1].

2.1.2.3 Kohlenwasserstoffe

Kohlenwasserstoffe (HC) sind unverbrannter Kraftstoff, der aufgrund von unzureichender Verdampfung, Kondensation an Brennraumwänden oder Anlagerungen im bspw. Feuersteg oder Quetschspalt aus dem Brennraum ausgeschoben wird. Eine weitere Quelle ist das Flammenlöschen nahe kalter Brennraumwände, Wall-Quenching, wodurch die Flammenfront einen Teil des im Brennraum befindlichen Kraftstoffs nicht erreicht [1].

2.1.2.4 Partikel

Als Partikel werden diejenigen Bestandteile im Abgas bezeichnet, die bei Temperaturen unter 52 °C von einem bestimmten Filter aufgefangen werden, nachdem das Abgas nach definiertem Verfahren verdünnt wurde [1, 12]. Die Herkunft von Partikelemissionen aus Ottomotoren ist komplexer als die Herkunft der gasförmigen Emissionen. Partikel aus Ottomotoren setzen sich aus Ruß, also elementarem Kohlenstoff, organischen und anorganischen Bestandteilen zusammen, wobei die organischen Bestandteile aus auskondensierten oder kristallisierten Kohlenwasserstoffen bestehen. Anorganische Partikel haben ihren Ursprung durch die Verbrennung von Öl, wodurch Asche entsteht, sowie aus Abrieb aus dem Motor wie Metallspäne oder Rost [1].

Abbildung 2.1 zeigt den Temperatur- und Luftverhältnisbereich, der für die Rußbildung in einem Gemisch verantwortlich ist. Dabei zeigt sich, dass bei lokalen Luftverhältnissen von unter 0,6 die Rußentstehung bei 1600 K beginnt. Bei sinkenden sowie steigenden Temperaturen sinkt das lokale Luftverhältnis für eine Rußproduktion. Diese Bereiche treten in Ottomotoren, vor allem bei solchen mit Direkteinspritzung, lokal auf, wodurch Teile des Kraftstoffs diffusiv verbrennen. Neben der unzureichenden Durchmischung des Krafstoff-Luft-Gemisches ist das Benetzen von Bauteilen, wie Kolben, Liner und Ventilen, bei direkteinspritzenden Motoren eine Quelle von Partikel- / Rußemissionen. Hier helfen neben applikativen Maßnahmen wie das korrekte Auslegen des

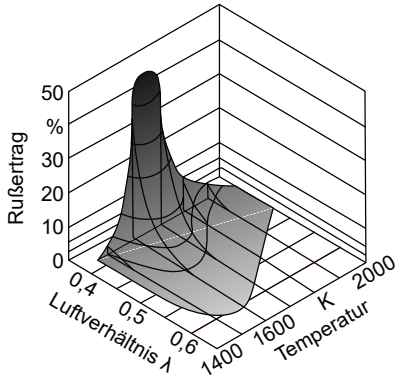

Abbildung 2.1: Rußentstehung in Abhängigkeit der Temperatur und des Lambdas, eigene Darstellung nach [1, S. 491]

Einspritzbeginns, aus dem Englischen als SOI bezeichnet, und der Steuerzeiten der Nockenwellen vor allem konstruktive Maßnahmen wie ausreichende Luftbewegung sowie eine optimierte Einspritzventilauslegung, um die Benetzung von Bauteilen zu minimieren [13].

Nach Bockhorn et al. [14] werden aus dem Kraftstoff stammende Partikel durch unvollständige Verbrennung der Kohlenwasserstoffe verursacht. Danach spielen große aromatische Kohlenwasserstoffe (Aromaten) eine entscheidende Rolle, die bei unvollständiger Verbrennung zu Primärpartikel heranwachsen können. Durch Zusammenschluss dieser Primärpartikel (Koagulation) können die Partikel wachsen. Die Doppelbindungen der Aromaten erhöhen die Bindungsenergie innerhalb des Moleküls, was die Nachoxidation erschwert [15]. Auch Modelle zur Vorhersage von Partikelemissionen stützen sich auf den Aromatengehalt bzw. die Doppelbindungen in einem Kraftstoff. Hierauf wird später in Abschnitt 2.2.2.3 eingegangen.

Eine von Bockhorn et al. beschriebene Hypothese unterstellt, dass durch die Verbrennung und Aufspaltung der Kohlenwasserstoffe aus dem Kraftstoff kleine Radikale entstehen, die bei Kraftstoffüberschuss im Brennraum Acetylen mit der Summenformel C_2H_2 (auch Ethin, $H{-}C{\equiv}C{-}H$) bilden. Das Acetylen unterstützt die Bildung von größeren Aromaten, aus denen während der Verbrennung polyzyklische aromatische

Kohlenwasserstoffe (PAK) entstehen können [14, S. 165ff]. Der Zusammenhang von Partikelemissionen und im Abgas enthaltenem Ethin wurde unter anderem von Rohde-Brandenburger [16] untersucht und bestätigt. Weiter schließen sich die gewachsenen Aromaten zusammen, die wiederum die Primärpartikel bilden. Diese Primärpartikel können wiederum koagulieren und Moleküle aus der Gasphase aufnehmen, wodurch die Oberfläche wächst. Die graphische Darstellung des Partikelwachstums in Abhängigkeit der Reaktionszeit ist in Abbildung 2.2 zu sehen.

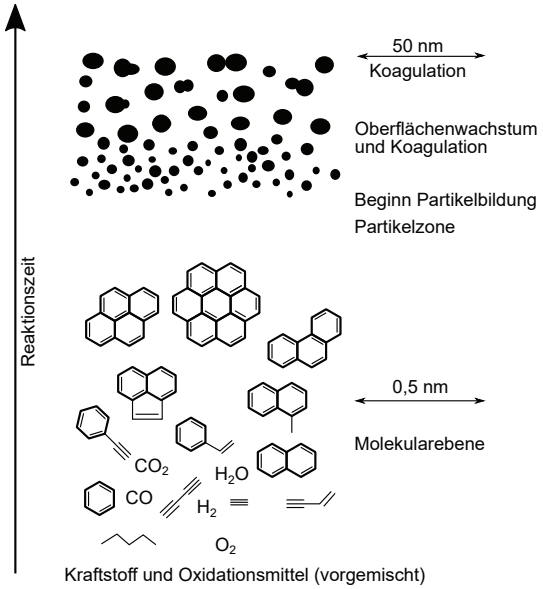

Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Rußentstehung in homogenen Gemischen in Abhängigkeit der Reaktionszeit, eigene Darstellung nach [14]

Auch Glassman beschreibt einen Einfluss des Ethins auf das Wachstum von Partikeln bzw. die Bildung von PAK [17]. McEnally et al. beschreiben einen proportionalen Zusammenhang zwischen dem Vorkommen von Benzol und Partikelemissionen in einer Verbrennung. Danach können das Benzol oder andere aromatische Kohlenwasserstoffe aus nicht-aromatischen Kohlenwasserstoffen während der Verbrennung entstehen, zum Beispiel aus zyklischen Alkenen wie Cyclopenten [18].

Kittelson [19] beschreibt passend zu den von Bockhorn et al. beschriebenen Vorgängen die Verteilung von Vorkommen bzw. Partikelanzahl und Masse und damit vorkommende Partikelmoden, Abbildung 2.3. Die drei Moden Nucleation/Nuclei Mode (Nukleationsmodus), Accumulation Mode (Akkumulationsmodus) und Coarse Mode (Grobmodus) liefern unterschiedliche Anteile an Masse, Anzahl und Oberfläche. Dem Nukleationsmodus sind in der Regel im Rohabgas die meisten Partikel zuzuordnen, wobei diese häufig aus flüchtigen Bestandteilen wie auskondensierten Kohlenwasserstoffen bestehen. Aufgrund der geringen Größe der Partikel ist trotz der hohen Anzahl der Anteil der Masse vernachlässigbar gering. Der Größenbereich des Nukleationsmodus liegt im Bereich unterhalb von 20-25 nm. Durch die meist nicht festen Bestandteile soll diese Mode nach Richtlinien der Europäischen Union bei Messungen von Partikeln ausgeschlossen werden, wobei eine Größe von 23 nm als Cut-Off-Größe definiert wurde [20]. Hierbei ist jedoch keine feste Grenze vorgesehen, sondern eine Kennlinie des Partikelzählers, die eine Zähleffizienz von 50 % bei 23 nm aufweisen soll. Dadurch werden jedoch auch sehr kleine feste Partikel im Nukleationsmodus nicht gemessen, falls diese vorhanden sind. Dieser Problematik nimmt sich u. a. ein im Rahmen von Horizon 2020 von der europäischen Union gefördertes Projekt an, in welchem die Partikelemissionen im Bereich unter 23 nm untersucht werden [21].

Sgro et al. untersuchten die Herkunft von festen Partikeln im Nukleationsmodus von direkteinspritzende Ottomotoren. Es wurde die Theorie aufgestellt, dass bereits Partikel aufgrund hoher Temperaturen geladen aus dem Brennraum kommen. Zudem hat das Verdünnungsverhältnis einen großen Anteil an der Kondensation von flüchtigen Stoffen, die sich an Partikeln, die als Kondensationskeime fungieren, anlagern können [22].

Szybist et al. haben für E85 verhältnismäßig mehr kleine Partikel gemessen, wobei das Gesamtniveau deutlich geringer war als für einen E20-Kraftstoff. Das bedeutet, dass im Akkumulationsmodus weniger Partikel mit E85 emittiert wurden als mit E20, im Nukleation Mode jedoch in etwa die gleiche Anzahl, wobei hier eine Betriebspunktabhängigkeit auszumachen ist [23].

Filippo und Maricq untersuchten den Nukleationsmodus in Dieselabgasen von drei Motoren, wobei hier motorabhängig flüchtige oder feste Partikel festgestellt wurden.