

1 Einleitung und Motivation

Seit der industriellen Revolution steigt die Weltbevölkerung exponentiell und 2023 wurde global die acht Milliardenengrenze überschritten. Für 2040 wird eine weitere Milliarde Menschen erwartet und 2060 sollen es nach heutiger Prognose mehr als zehn Milliarden Menschen sein (Statista 2023).

Heute und auch in der Zukunft benötigt die Weltbevölkerung Nahrung, Energie, Wohnraum, Infrastruktur und Mobilität. Im heutigen Sprachgebrauch ist es üblich, bei derart großer Dimension und Bedeutung von Begrifflichkeiten das Adjektiv „nachhaltig“ voranzustellen. Bei Energie und Mobilität gelingt dieses sprachlich leicht. Um den Ansatz auf alle Bereiche der menschlichen Bedürfnisse auszudehnen und parallel eine globale nachhaltige Entwicklung anzustreben, die die sogenannten planetaren Grenzen nicht sprengt, haben sich die UN-Mitgliedsstaaten auf 17 Sustainable Development Goals verständigt (United Nations 2015). Diese Ziele wirken in ihrer Gesamtheit nicht apriori synergistisch, sondern können auch antagonistisch sein, indem positive Effekte auf der einen Seite zu negativen Auswirkungen an anderer Stelle führen können. Zum Beispiel kann die Gewährleistung der Ernährungssicherheit für eine wachsende Bevölkerung eine Erweiterung des Ackerlandes erfordern, wodurch natürliche Kohlenstoffsinken oder die für die Bioenergieproduktion verfügbare Fläche reduziert werden (Frieler et al. 2015).

Crippa et al. (2021) kommen zu dem Schluss, dass schon heute allein die globale Nahrungsmittelherstellung – systemisch definiert aus Landwirtschaft, Lebensmittelproduktion und Landnutzungsänderung – für 34 Prozent aller anthropogenen Treibhausgasemissionen verantwortlich ist. Mehr als 70 Prozent davon macht die Landnutzungsänderung aus. Bei einer weiterhin wachsenden Weltbevölkerung geht die Lancet-Eat-Kommission davon aus, dass die UN- und die Pariser Klimaschutzziele, letzteres bekannt als das 1,5-Grad-Ziel, nur durch eine drastische Umstellung auf eine gesunde Ernährung in einem nachhaltigen Lebensmittelsystem zu erreichen sind (Willett et al. 2019).

Vor diesem Hintergrund stellt sich natürlich die Frage, ob der Gegenstand der vorliegenden Arbeit, Partikelbildung von Ottomotoren mit Direkteinspritzung in Abhängigkeit von Kraftstoffeigenschaften, überhaupt ein tragfähiges Zukunftsmodell ist. In diesen Fragenkomplex gehört auch, ob die heutigen und zukünftigen defossilisierten Kraftstoffe wie beispielsweise Bio- und e-Fuels aus Kohlendioxid und grünem Strom für den

Straßenverkehr zur Verfügung stehen werden und Biokraftstoffe angesichts der übergeordneten Ernährungsfrage ethisch vertretbar sind. Die Meinungen werden in Politik, Gesellschaft und Wissenschaft sehr kontrovers und teilweise mit vorgefasstem Weltbild vorgetragen. Ein Optimum, das alle Aspekte berücksichtigt, ist international nicht in Sicht. Aufgabe der Wissenschaft ist es, alle Optionen zu untersuchen und dabei keinem Weltbild zu folgen, wenngleich dies angesichts des hermeneutischen Imperativs nicht trivial ist (Gadamer 1965).

Festzustellen ist, dass sich die Europäische Union schon vor vielen Jahren auf eine Beimischungspflicht für Biokraftstoffe zu fossilen Kraftstoffen ausgesprochen und Treibhausgasminderungsquoten festgelegt hat. Die Bundesrepublik Deutschland hat diese in nationales Recht umgesetzt und das Gesetz zur Einführung einer Biokraftstoffquote durch Änderung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes und zur Änderung energie- und stromsteuerrechtlicher Vorschriften (Biokraftstoffquotengesetz – BioKraftQuG) beschlossen und seit 2006 mehrfach geändert (Biokraftstoffquotengesetz 2006). Damit wurde de facto der Grundstein gelegt, Kraftstoffe zu defossilisieren.

Darüber hinaus wurde bei der Einführung von E10 (Beimischung von bis zu zehn Prozent Ethanol zu Ottokraftstoff) deutlich, dass nachhaltige Kraftstoffe nur dann gesellschaftliche Akzeptanz finden, wenn Kraftstoffforschung und Kommunikation der Ergebnisse aufeinander abgestimmt sind (E4tech 2013).

Nach einer Information der Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung wurden 2022 in Deutschland durch Biokraftstoffe 11,6 Mio. Tonnen CO₂-Äquivalente eingespart, von denen 22 Prozent auf Bioethanol entfielen (BLE 2023). Bioethanol darf daher als mittelfristige Zumischkomponente für aktuelle fossile und auch für zukünftige nachhaltige Ottokraftstoffe angesehen werden. Aufgrund einer differenzierten Datenanalyse für die Bundesrepublik Deutschland fordern Atzler et al. (2023), dass nachhaltige Kraftstoffe zumindest in den nächsten 20 bis 30 Jahren in der EU Anerkennung für ihren realen Beitrag zum Klimaschutz finden müssen. Mittel- und langfristig werden nach Auffassung der Autoren Direktstrom sowie die grünen Derivate Methanol, eGasoline und eDiesel die Transformation des Energie- und Mobilitätssystems erleichtern.

Die Europäische Union hat im Rahmen des Green Deal Paketes einen ab dem Jahr 2035 geltenden Emissionsgrenzwert bezüglich des Treibhausgases Kohlenstoffdioxid von null Gramm pro Kilometer festgelegt (Verordnung EU 2023/851). Ob sich das Ziel halten lassen

wird, zeigt die Zukunft. Für eine erste Ausnahme sind e-Fuels exemplarisch zu nennen, weil nicht die Motorentechnik an sich, sondern hauptsächlich der Kraftstoff klimawirksam ist.

Der Weg zu einer Defossilisierung von Kraftstoffen ist angesichts der Mengengerüste lang. Es ist anzunehmen, dass sich der Kraftstoffbedarf auch mittelfristig nicht durch e-Fuels decken lassen und sich der Fahrzeugbestand mit Blick auf die Antriebstechnik diversifizieren werden.

Von großer Bedeutung für den Transformationsweg ist es, treibhausgasneutrale Kraftstoffe zu formulieren, die einerseits für die Bestandsflotte abwärtskompatibel und andererseits emissionsarm sind, um heute die Klima-, Luft- und Lebensqualität zu verbessern.

Schon eine teilweise defossilisierte neue Kraftstoffformulierung bringt somit eine Vielzahl von Implikationen mit sich: Diese sind rechtlicher und ethischer Art, berühren chemische und technische Fragestellungen, das verfügbare Mengengerüst sowie die Einordnung in die Sustainable Development Goals der Vereinten Nationen und auch in die nationalen und europäischen Klimaschutzziele.

Für defossilisierte Ottokraftstoffe steht chemisch-technisch mit der Einführung der Direkteinspritzung die Partikelemission im Vordergrund des Interesses, da Stickoxide vergleichsweise leicht zu elementarem Stickstoff zu reduzieren sind. Daher fokussiert die vorliegende Arbeit auf die Partikelbildung von Ottomotoren mit Direkteinspritzung in Abhängigkeit von Kraftstoffeigenschaften, um somit eine Grundlage für zukünftiges partikelarmes Kraftstoffdesign in diesem Bereich zu legen.

Zum Hintergrund:

Während beim Dieselmotor seit Bestehen der Richtlinie 70/220/EWG und der damit einhergehenden Einführung der Abgasnorm Euro 1 die Partikelmasseemission reglementiert und kontinuierlich verringert wurde, ist diese bei Ottomotoren mit Direkteinspritzung erstmalig mit der Einführung der Euro 5 Emissionsgesetzgebung im Jahr 2009 auf 0,0045 g/km begrenzt worden. In der Vergangenheit stellte sich die Frage der Partikelbildungsneigung bei Ottomotoren nicht, da konventionelle Vergaserkonzepte ebenso wie die etablierte Saugrohreinspritzung homogene Luft-Kraftstoff-Gemische vor dem Einlassventil aufweisen. Erst der Einsatz von Ottomotoren mit Direkteinspritzung führte durch die inhomogene Gemischaufbereitung im Brennraum zur Partikelbildung. Ein Grenzwert für die Partikelanzahlemission wurde erstmalig 2014 mit der Abgasstufe Euro 6b

auf $6 \cdot 10^{12}$ #/km beschränkt und in der zweiten Stufe 2017 auf $6 \cdot 10^{11}$ #/km gesenkt. Seit 2019 sind mit dem Inkrafttreten der Emissionsnorm Euro 6d TEMP die Schadstoffgrenzwerte im praktischen Straßenbetrieb einzuhalten (Real Driving Emissions, RDE) (Umweltbundesamt 2019).

Um die Abgasgrenzwerte einzuhalten, ist es notwendig, Kraftstoff, Motor und Abgasnachbehandlung als ein Gesamtsystem zu verstehen und wechselseitig aufeinander zu optimieren. Hier setzt das Kraftstoffdesign im Sinn der Abstimmung des Kraftstoffs auf den Verbrennungsprozess an: Ottokraftstoffe werden in der Raffinerie dem katalytischen Reforming unterzogen, um die Oktanzahl zu erhöhen. Dabei entstehen neben Wasserstoff zumeist einkernige Aromaten und verzweigte Alkane (Baerns et al. 2013).

So wie im Allgemeinen davon auszugehen ist, dass das katalytische Reforming zur Oktanzahlsteigerung führt, werden der Gruppe der Aromaten als Gesamtheit richtigerweise partikelbildende Eigenschaften zugeschrieben. Die etablierten Partikelbildungshypothesen (Kapitel 3.3) gehen dabei im Allgemeinen von bei der Verbrennung entstehenden Kohlenwasserstofffragmenten aus.

2 Zielsetzung und Lösungsweg

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, einen Beitrag dafür zu leisten, den Einfluss spezifischer Stoffgruppen und Einzelkomponenten in Ottokraftstoffen auf die Partikelbildung aufzuklären und insbesondere den Einfluss von C7 und C8 Aromaten zu identifizieren.

In der Literatur wurde bereits eine Vielzahl von Partikelbildungshypothesen aufgestellt. Die vorliegende Arbeit beabsichtigt, einen weiteren Aspekt zur Erklärung der Partikelbildung bei Ottokraftstoffen in Ottomotoren mit Direkteinspritzung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Kraftstoffe hinzuzufügen.

Hierzu ist die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Kraftstoffformulierungen unerlässlich, die mit geeigneten analytischen Methoden bestimmt werden müssen. Im Einzelnen handelt es sich dabei um Analyseverfahren, die für Ottokraftstoffe gemäß der Norm DIN EN 228 zum Einsatz kommen. Darüber hinaus werden die Einzelkomponenten der Testkraftstoffe mithilfe der Kapillargaschromatographie-Massenspektrometrie Kopplung bestimmt.

Die Kraftstoffe werden in stationären und dynamischen Tests an Motoren- und Rollenprüfständen erprobt. Die dabei gebildete Partikelanzahlemission wird mittels eines Kondensationspartikelzählers erfasst.

Die motorischen Tests sind sehr zeit- und kostenintensiv. Vor dem Hintergrund der sich in jüngerer Zeit stark diversifizierenden Kraftstoffformulierungen, die allesamt den Anspruch auf motorische Effizienz und Klimaschutz erheben, erweist sich ein geeignetes Screeningverfahren als ein wertvolles Instrument für das Kraftstoffdesign. Bereits ein oberflächlicher Blick auf die Komplexität der Zusammenhänge verdeutlicht jedoch, dass kein Labor-Screeningverfahren allein in der Lage sein kann, alle Aspekte der Partikelbildung zu adressieren. Um dennoch einen ersten, orientierenden Eindruck für die Partikelbildungsneigung von Ottokraftstoffen zu erhalten, wurden zwei Verfahren zur Vorhersage der Partikelbildung vergleichend untersucht und weiterentwickelt. Einerseits wurde die Rußpunktlampe, die bereits ein Standardnormparameter bei der Charakterisierung von Kerosin ist, weiterentwickelt und patentiert. Sie wurde zuvor noch nicht für Ottokraftstoffe verwendet. Andererseits erfolgte eine Abschätzung der Partikelbildungsneigung anhand des Yield Sooting Index (YSI), der ebenfalls angepasst wurde.

Die Gesamtschau zum Inhalt der Arbeit ist in Abbildung 1 dargestellt. Der Schwerpunkt der durchgeführten Untersuchungen liegt im linken Teil.

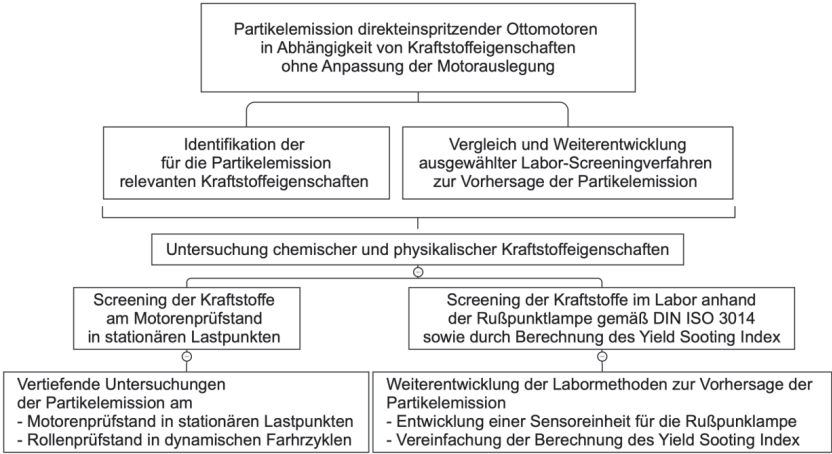


Abbildung 1: Übersicht der Schwerpunkte der Arbeit.

3 Stand der Forschung

3.1 Zusammensetzung und Eigenschaften herkömmlicher Ottokraftstoffe

Die klassische Erzeugung von Ottokraftstoffen erfolgt durch fraktionierende Destillation und nachgeschaltete Prozesse wie (Hydro-)Cracken, Zyklisieren, Isomerisieren und Entschwefeln von Erdöl. Der dadurch gewonnene Kraftstoff besteht aus 200 bis 300 Kohlenwasserstoffen unterschiedlicher Gruppen, deren Zusammensetzung von der Sorte des Rohöls und der Prozesssteuerung der jeweiligen Raffinerie abhängt. Daneben erlangt die Erzeugung von erneuerbaren, defossilisierten, im Sinn von CO₂-geminderten Kraftstoffen zunehmend an Bedeutung. Beispiele dafür sind die Umwandlung von teillfossilem und biogenem Synthesegas in Vorprodukte und die nachgelagerte Umwandlung derer in Ottokraftstoffe sowie die Umwandlung von Biomasse durch pyrolytische Prozesse in Vorprodukte und anschließend deren Umwandlung in Ottokraftstoffe. In beiden Verfahren kann eine Hydrierung sowohl zur Deoxygenierung als auch zur Hydrierung von Doppelbindungen zum Einsatz kommen (Merker und Teichmann 2019). Wasserstoff stellt für die oben genannten Verfahren einen unverzichtbaren Reaktionspartner dar. Bei Vollsynthesen wie der Mobil- oder Fischer-Tropsch-Synthese wird dieser mit Kohlenstoffmonoxid oder Kohlenstoffdioxid zur Reaktion gebracht. In ersterem Fall wird Methanol als Vorprodukt erhalten, aus dem analog zur Fischer-Tropsch-Synthese ein Kohlenwasserstoffgemisch gebildet wird. Bei pyrolytischen Prozessen wird Wasserstoff zur Deoxygenierung sowie zur Steigerung des Energieinhaltes durch Hydrierung von Doppelbindungen genutzt (Galadima und Muraza 2015).

Bei den oben genannten Prozessen treten im Gegensatz zur klassischen erdölbasierten Herstellung jedoch andere Stoffe oder Substanzgruppen als Produkte auf. Ein prominentes Beispiel hierfür ist das Entstehen von Durol (1,2,4,5-Tetramethylbenzol) bei der Umwandlung von Methanol in Benzin (MtG-Synthese) (Winnacker et al. 1981). Weitere Beispiele hierfür können phenolbasierte Substanzen wie Anisol oder Kresol von Biomasse sein (Wright et al. 2010, Mortensen et al. 2011).

Besonders im Hinblick auf die Partikelbildung bei der ottomotorischen Verbrennung ist die Entstehung von Aromaten als kritisch zu bewerten. Möglichkeiten zu deren Reduktion stellt die Anpassung des Katalysators und der Prozessführung während der Herstellung dar. Alternativ kann eine nachgeschaltete destillative Trennung durchgeführt werden. Beide Möglichkeiten führen zu einer Senkung der Oktanzahl, was jedoch durch den Zusatz von Ethanol als Blendkomponente ausgeglichen werden kann (Seifert et al. 2022).

Obgleich diese Kraftstoffe bereits in kleinem Maßstab produziert werden können, ist der heute handelsübliche Ottokraftstoff erdölbasiert und enthält bis zu zehn Prozent Ethanol oder andere Oxygenate wie z.B. Ether. Die durchschnittliche Zusammensetzung eines europäischen Ottokraftstoffs im Jahr 2020 zeigt Abbildung 2. Einen Überblick über ausgewählte Normparameter der DIN EN 228 nebst der jeweils zugehörigen Prüfmethode bietet Tabelle 1. Außerhalb der Europäischen Union weichen besonders häufig Siedeeigenschaften und Oktanzahlen vom Normbereich der EU-Norm ab. Außerdem sind in Ländern, in denen weniger strenge Abgasnormen angewendet werden, höhere Schwefelkonzentrationen erlaubt, wohingegen der Zusatz von Bleiadditiven seit dem Jahr 2021 weltweit verboten ist (Stratas Advisors 2022).

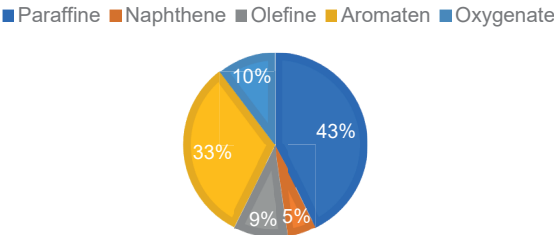


Abbildung 2: Typische Zusammensetzung europäischer Ottokraftstoffe (SGS 2021).

Tabelle 1: Auszug aus DIN EN 228 (DIN EN 228:2017-08).

Eigenschaft	Einheit	Grenzwert		Prüfverfahren
		min.	max.	
Aromatengehalt	Vol.-%	-	35	DIN EN ISO 22854
Olefingehalt	Vol.-%	-	18	DIN EN ISO 22854
Sauerstoffgehalt	Gew.-%		3,7	DIN EN ISO 22854
Ethanol	Vol.-%	-	10	DIN EN ISO 22854
Ether C ₅ +	Vol.-%	-	22	DIN EN ISO 22854
Dichte bei 15 °C	kg/m³	720	775	DIN EN ISO 12185
Dampfdruck	kPa	45	70	DIN EN 13016-1
Siedeendpunkt, FBP	°C		210	DIN EN ISO 3405
E150	Vol.-%	75	75	DIN EN ISO 3405
Abdampfrückstand gew.	mg/100 mL	-	5	DIN EN ISO 6246
Research-Oktanzahl, ROZ	-	95	-	DIN EN ISO 5164
Motor-Oktanzahl, MOZ	-	85	-	DIN EN ISO 5163

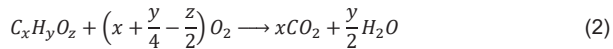
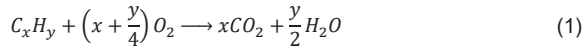
Hauptbestandteil mit 43 Vol.-% bilden die Paraffine, wobei der Anteil der verzweigten Paraffine ungefähr das Vier- bis Fünffache der unverzweigten Kohlenwasserstoffe beträgt. Die zweitgrößte Stoffklasse mit 33 Vol.-% nehmen die Aromaten ein, wobei solche mit sieben bis neun Kohlenstoffatomen dominieren. Darauf folgen die Oxygenate mit einem zulässigen Anteil von bis zu zehn Volumenprozent Ethanol oder 3,7 Gewichtsprozent anderer sauerstoffhaltiger Verbindungen wie Ether (DIN EN 228:2017-08). Daneben treten Olefine in Konzentrationen von zehn Volumenprozent auf. Die zyklischen Olefine mit einem Vorkommen von unter einem Volumenprozent sind hier mit inbegriffen. Naphthene liegen bei maximal fünf Volumenprozent (SGS 2021, SGS 2012).

In den späteren 1990er Jahren wurden Kraftstoffe immer besser chemisch analysiert und klassifiziert. Ein Grund dafür ist, dass neben den Einflüssen des Motors, der Motorsteuerung und der Einspritzung auf die Abgas- und Partikelbildung auch der Einfluss des Kraftstoffs auf die Schadstoffbildung erkannt wurde. Der Kraftstoff hat sich damit vom reinen Brennstoff zu einem wichtigen motorischen Konstruktionselement entwickelt und chemische Kenntnisse sind damit bei der modernen Motorenentwicklung nicht mehr wegzudenken.

Über die genannten Kraftstoffbestandteile hinaus werden handelsübliche Kraftstoffe mit Additiven versetzt. Diese liegen in Konzentrationen von weniger als einem Prozent vor und beeinflussen die Kraftstoffeigenschaften. Wichtige Klassen der Additive bilden solche, die die Fließfähigkeit verbessern, die Korrosion inhibieren, den Kraftstoff vor Alterungsprozessen sowie vor Ablagerungen schützen (Mezger 2019, Müller und Crusius 2019). Letztere werden als Deposit Control Additive (DCA) bezeichnet und mit einer deutlichen Reduktion der NO_x - und Partikelemissionen bei hohen Drehmomenten und hohen Drehzahlen in Verbindung gebracht (Zhang et al. 2017).

3.2 Zusammensetzung und Eigenschaften von Partikeln aus ottomotorischer Verbrennung

In einem Verbrennungsmotor erfolgt die Umsetzung chemisch gespeicherter Energie unter Druck und hoher Temperatur in Wärme und mechanische Arbeit. Im Fall eines Ottomotors fungieren flüssige Kohlenwasserstoffe als Brennstoff, welcher auch chemisch gebundenen Sauerstoff enthalten kann. Unter idealen Bedingungen erfolgt die exotherme, radikalisch verlaufende Oxidation des Kraftstoffs bei einem stöchiometrischen Luftmengenverhältnis λ gemäß den Gleichungen (1) und (2).



λ ist der Quotient aus der zugeführten Luftmenge zum theoretischen Luftbedarf für die vollständige Verbrennung der eingespritzten Kraftstoffmasse. Mit steigendem Anteil des im Kraftstoff gebundenen Sauerstoffs sinkt der Bedarf der erforderlichen Luftmasse.

Unter realen und damit variierenden Randbedingungen erfolgt die Verbrennung nicht vollständig. Der Reaktionsverlauf ist zusätzlich abhängig vom Druck und der Temperatur im Brennraum sowie der zur Verfügung stehenden Reaktionszeit, welche durch den Einspritzzeitpunkt und somit durch den Betriebspunkt des Motors gegeben ist. Außerdem ist die von der Kraftstoffzusammensetzung abhängende Konzentration einzelner Reaktionskomponenten ausschlaggebend für den Reaktionsverlauf (van Basshuysen 2013, Merker und Teichmann 2019).

So bilden sich neben Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Wasser (H_2O) Schadstoffe mit einem Emissionsanteil von insgesamt etwa einem Prozent (Abbildung 3). Diese Erkenntnisse beziehen sich auf Emissionsmessungen vor der Abgasreinigungseinheit (Merker und Teichmann 2019).

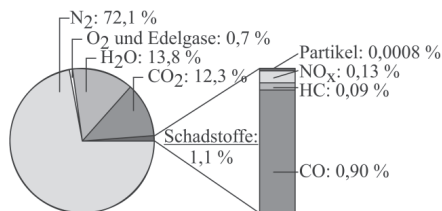


Abbildung 3: Zusammensetzung ottomotorischer Emissionen, gemessen vor der Abgasreinigungseinheit, bei stöchiometrischem Luftverhältnis (Merker und Teichmann 2019).

Zu den Schadstoffen zählen die Produkte der unvollständigen Verbrennung wie Kohlenstoffmonoxid (CO), welches überwiegend bei örtlicher inhomogener Luft-Kraftstoff-Mischung entsteht sowie Stickoxide (NO_x) als Produkte der vollständigen Verbrennung, die sich dominierend als thermisches NO bei hohen Temperaturen und Luftüberschuss bilden. Unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC) sind vornehmlich auf Wandbenetzung bei kaltem Motor oder frühem Erlöschen der Flammenfront zurückzuführen. Gleiches gilt für die Bildung von Partikeln. Als Folge der diffusiven