

## 1 Einleitung

Mobilität ist ein Grundbedürfnis des Menschen, welches derzeit im Wesentlichen durch den Verbrauch fossiler Energieträger befriedigt wird. Der weltweit wachsende Energiebedarf und die Endlichkeit fossiler Reserven gefährden die Versorgungssicherheit. Zu deren Sicherstellung ist ein verantwortungsvoller Umgang mit den Primärenergieträgern nötig und es müssen zusätzlich Alternativen gefunden werden. Der globale Zuwachs an Mobilität wird in absehbarer Zukunft weiterhin fast ausschließlich auf der Verbrennungskraftmaschine basieren. Gerade der Dieselmotor bietet dabei durch den vergleichsweise hohen Wirkungsgrad bei der Umwandlung von chemisch gebundener in mechanisch nutzbare Energie das Potential zur Erfüllung aller Anforderungen. Neben einer Steigerung der Effizienz gilt es die Abgasemissionen weiter zu senken. Besonders die weitere Minderung der Ruß- und Stickoxidemissionen ist im dieselmotorischen Kontext eine Herausforderung.

Die legislativen Grenzwerte für die Partikelmassenemissionen wurden ab dem 01.01.2013 für neu zugelassene Pkw  $\leq 3500$  kg mit der Abgaseinstufung EURO V/b um  $0,5$  mg/km auf  $4,5$  mg/km abgesenkt. Zudem werden erstmals die Partikelanzahlemissionen reglementiert. Eine drastische Verschärfung der Stickoxidemissionsgrenzwerte bringt die EURO VI Einführung für Typzulassungen ab September 2014 von bisher  $180$  mg/km auf  $80$  mg/km mit sich.

Der Rußproblematik wird derzeit mit angepassten Einspritzstrategien und der nachgeschalteten Filterung des Dieselabgases begegnet. Im Fall der Stickoxidemission streben die Forschungsbemühungen danach, die Grenzwerte auf einem rein innermotorischen Weg einzuhalten, und zwar um einen flächendeckenden Einsatz aufwändiger Abgasnachbehandlungsstrategien wie  $\text{NO}_x$ -Speicher- und SCR-Systeme möglichst wirtschaftlich auszuführen oder ganz zu vermeiden. Hauptmaßnahmen zur innermotorischen Stickoxidminderung sind die Abgasrückführung, welche in aktuellen Motoren durch die Mehrkreisausführung bereits eine hohe Komplexität aufweist und die Absenkung des Verdichtungsverhältnisses.

Die Ausweitung dieser Strategien schränkt die Bestrebungen zur Kraftstoffverbrauchsminde- rung und damit zur Senkung des  $\text{CO}_2$ -Ausstoßes ein. Gerade diesen gilt es zukünftig zu minimieren, da der durchschnittliche Flottenausstoß von neuzugelassenen Pkw an  $\text{CO}_2$  bereits im Jahr 2015 auf  $130$  g/km begrenzt wird, bzw. auf einen Wert von  $95$  g/km im Jahr 2020 [1]. Eine ökonomisch tragbare Minderung aller Emissionen stellt eine große Herausforderung an die zukünftige Motorgeneration dar [2].

Dabei erschließt der Einsatz alternativer Energieträger neue Potentiale, diesen Anforderungen gerecht zu werden. Zu diesem Zweck soll in dieser Arbeit der Einfluss alternativer Kraftstoffe auf die Verbrennung in einem modernen Dieselmotor in Hinblick auf die Schadstoffemissionen und den motorischen Wirkungsgrad untersucht werden.

Es sind verschiedene Strategiekombinationen denkbar, welche sich in die Bereiche Luftpfad, Kraftstoffpfad und Motorperipherie einteilen lassen. Kraftstoffseitig steht die schrittweise Substitution der erdölbasierten Raffinate im Vordergrund. Es ist davon auszugehen, dass es vorerst keine Entwicklung zum universell anwendbaren Kraftstoff geben wird, sondern in Ergänzung zu den bekannten Energieträgern weitere synthetische bzw. biobasierte Energiequellen erschlossen werden [3].

## 1.1 Inhalt und Aufbau der Arbeit

Die Verringerung der CO<sub>2</sub>-Emission stellt die Motorenentwickler vor neue Herausforderungen. Es gilt den Kundenwunsch nach leistungsstarken Motoren bei gleichzeitiger Reduzierung des Kraftstoffverbrauchs und der weiteren schädlichen Emissionen zu erfüllen. Daher weisen moderne Dieselmotoren bereits einen hohen Grad an Variabilität im Luft- und Kraftstoffpfad auf, um allen Anforderungen gerecht zu werden. Neben der Erweiterung von motorischen Eingriffsmöglichkeiten auf das Brennverfahren ist zukünftig auch mit schwankenden Kraftstoffqualitäten zu rechnen.

Eine Strategie zur Erfüllung dieser kontroversen Herausforderungen an den Dieselmotor ist die simultane Optimierung der Verbrennungskraftmaschine und der Energieträger. Im Rahmen dieser Dissertation sollen Einflüsse alternativer Kraftstoffe auf das dieselmotorische Brennverfahren, bzw. Wirkeffekte motorischer Stellparameter auf die Kraftstoffumsetzung analysiert werden.

Die Umwandlung von chemisch gebundener in mechanisch nutzbare Energie im kompressionsgezündeten Motor wird kraftstoffseitig sowohl durch physikalische als auch chemische Parameter bestimmt. Dies wirkt sich unmittelbar auf den Verbrennungsablauf und somit direkt auf die Schadstoffentstehung aus. Auf den Stand des Wissens bezüglich der dieselmotorischen Verbrennung und der Schadstoffentstehung wird kurz in Absatz 2 eingegangen.

Ein weiterer Einflussfaktor in diesem Zusammenhang ist die Kraftstoffformulierung selbst. Diese wurde bisher normativ in engen Qualitätsgrenzen festgelegt, um u. a. einen optimalen, bzw. unproblematischen Verbrennungsprozess zu garantieren. Zudem wurden die Motoren bzw. die Brennverfahren auf Basis dieser Energieträger optimiert. Da diese Normung für rohölbasierte Kraftstoffe aus dem Raffinerieprozess zugeschnitten wurde, ist die Kraftstoffdiversifikation potentiell mit einem Abweichen von diesen engen Grenzen verbunden. Diese Veränderungen müssen ebenfalls bei der Motorenauslegung berücksichtigt werden, bzw. es ergeben sich erweiterte Freiheitsgrade, welche es zu untersuchen gilt.

In Hinblick auf die alternativen Energieträger sind bereits seit mehreren Jahrzehnten verschiedene Substitutionsprodukte im Fokus der Forschung. Je nach Prozess sind aus nachwachsenden Rohstoffen diverse chemische Produkte herstellbar. Neben reinen Kohlenwasserstoffen wie z. B. Paraffine (BtL, HVO) werden Produkte mit molekular gebundenem Sauerstoffanteil wie Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ester und Ether erzeugt. Auf diese Einzelkomponenten wird in Absatz 3 näher eingegangen und es werden Anforderungen für eine potentielle Kraftstoffanwendung festgelegt. Hauptanforderungen an diese als Biokraftstoffe nutzbaren Stoffe sind im Allgemeinen neben der Bereitstellung einer möglichst hohen chemisch gebundenen Energiemenge, die uneingeschränkte Verwendbarkeit in der bestehenden Fahrzeugflotte und dass keine Gefährdung von Mensch und Umwelt besteht. Neben diesen Forderungen müssen derartige potentielle Ersatzkraftstoffe in ausreichenden Mengen und dazu wirtschaftlich produziert werden können.

Im Speziellen fokussiert sich diese Arbeit auf den Energiewandlungsprozess in der Verbrennungskraftmaschine. Zur Vorabbewertung eines geeigneten Kandidaten aus dem Spektrum der alternativen Energieträger müssen Aspekte der Kraftstoffformulierung auf das Emissionsbildungspotential als auch der Einfluss auf das Brennverfahren gemeinsam betrachtet werden. Zu diesem Zweck werden in Absatz 3.2 geeignete Kennzahlen zunächst

ausgewählt und diskutiert. Es werden Kraftstoffe mit den molekularen Bestandteilen Kohlenstoff C, Wasserstoff H und Sauerstoff O mit in die Betrachtungen einbezogen.

Unter Voraussetzung einer idealisierten Energiewandlung findet unter Bildung von Wasser und Kohlenstoffdioxid eine Erzeugung derjenigen Verbrennungsprodukte statt, die bereits in der Atmosphäre vorliegen. Je nach Anzahl und Bindungsart ist eine große Bandbreite an Energieträgern möglich. Nicht zu jedem Molekül sind die benötigten Bewertungskriterien verfügbar, so dass geeignete Abschätzmethoden für ausgewählte Kennzahlen auszuwählen und anzuwenden sind. Anhand dieser und ausgehend von früheren Untersuchungen wie in [4] und in [5] erfolgt eine Kraftstoffauswahl für die dieselmotorische Anwendung. Bereits diese als auch weitere Untersuchungen bestätigen die rußmindernde Wirkung von Kraftstoffen mit molekular gebundenem Sauerstoff [6] [7].

In Rahmen dieser Arbeit werden daher verschiedene, teilweise sauerstoffhaltige Energieträger zum fossilen Dieselkraftstoff, bzw. zu synthetischen Kohlenwasserstoffen beigemischt und in einem modernen Pkw-Dieselmotor verbrannt. Die Basis des Versuchsträgers bildet ein 2,0 Liter 4-Zylinder TDI-Motor der Volkswagen AG. Dieser ist mit einem Common-Rail-Einspritzsystem ausgestattet und weist ferner in der vorliegenden Ausführung zusätzliche Variabilitäten wie einen variablen Ventiltrieb auf. Eine detaillierte Beschreibung erfolgt in Absatz 4. Dadurch wird eine differenzierte Untersuchung der Anwendung alternativer Kraftstoffe in einem modernen Motorkonzept ermöglicht. Für die experimentellen Untersuchungen steht neben verschiedenen Ausbaustufen des Vollmotorprüflings auch ein Einzylinderaggregat zur Verfügung.

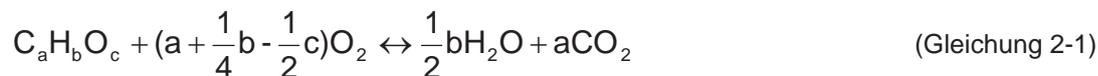
Nach einer Kraftstoffauswahl erfolgt die experimentelle VKM-Anwendung in Absatz 5. Neben der Beimischung von Butanol zu Referenzdieselmotor (CEC) werden auch Dreiphasenmischungen aus CEC, FAME (RME) und Ethanol, sowie verschiedene Ether- bzw. Glycoletherblends untersucht.

Es finden sowohl stationäre als auch dynamische Versuche zum grundsätzlichen Einfluss der Kraftstoffe auf das Brennverfahren und auf die Emissionen statt. Zusätzlich zur Auswirkung der Kraftstoffqualität wird auch die Partikelemissionscharakteristik mit in die Betrachtungen einbezogen. Innermotorische Strategien zur Rohemissionsminderung müssen zukünftig den unterschiedlichen Kraftstoffeinfluss zum Erreichen eines optimalen Betriebsverhaltens berücksichtigen, was wiederum eine Anpassung des Brennverfahrens erfordert. Im Verlauf der experimentellen Untersuchungen werden geeignete motorische Strategien aufgezeigt, die es ermöglichen Kraftstoffeffekte zu kompensieren, bzw. gezielt zu nutzen. So könnten Kraftstoffe mit einer geringen Rußbildungsneigung völlig neuen Brennverfahrensansätzen den Weg ebnen, um erweiterte Emissionsminderungspotentiale zu heben.

Diese Arbeit geht der Fragestellung nach, wie ein flüssiger alternativer Energieträger aus Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff, welcher grundsätzlich für die Verwendung im modernen Dieselmotor geeignet ist, durch geeignete motorische Stellparameter optimal anzuwenden ist.

## 2 Theoretische Grundlagen und Stand des Wissens

Der Energiebedarf von Kraftfahrzeugen mit einem Verbrennungsmotor wird derzeit vor allem mit fossilen Brennstoffen gedeckt. Es handelt sich dabei überwiegend um Mineralölkraftstoffe, die hauptsächlich aus Mischungen unterschiedlicher Kohlenwasserstoffe bestehen. Otto- und Dieselmotorkraftstoffe bestehen dabei aus über 200 verschiedenen Kohlenwasserstoffverbindungen, die je nach chemischem Aufbau und Anteil wesentlichen Einfluss auf die Kraftstoffumsetzung haben. Ein solches Gemisch kann also ersatzweise durch einen  $C_aH_bO_c$ -Brennstoff angenähert werden. Bei einer vollständigen Verbrennung eines solchen nur aus C-, H- und O-Atomen bestehenden Kraftstoffs, würde folgende chemische Reaktion ablaufen:



Das so entstandene Abgas enthält somit die Komponenten Sauerstoff ( $O_2$ ), Stickstoff ( $N_2$ ), Kohlendioxid ( $CO_2$ ) und Wasserdampf ( $H_2O$ ).

Die reale stoffliche Umsetzung verläuft jedoch nicht ideal. Außerdem enthält der Kraftstoff weitere Komponenten und Verunreinigungen, die an den chemischen Reaktionen teilnehmen. Es treten so Produkte unvollständiger Verbrennung auf, so dass sich im Motorabgas folgende typische Schadstoffkomponenten befinden.

- Kohlenmonoxid (CO)
- unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC)
- Stickstoffoxide ( $NO_x$ )
- Partikel inklusive Ruß und Aschen
- weitere Schadstoffe wie Schwefeldioxid ( $SO_2$ ) und Aldehyde (H-C-O-Verbindungen)

Mit einem weltweit ansteigenden Fahrzeugbestand ergeben sich entsprechende Steigerungen des Schadstoffausstoßes. Aufgrund der hohen Schadstoffbelastung der Luft schreibt der Gesetzgeber eine Reduktion der im Abgas enthaltenen Schadstoffe vor. Die limitierten Hauptschadstoffkomponenten sind CO, HC,  $NO_x$  und Partikel. Die Summe aller Schadstoffkomponenten des Gesamtabgases liegt bei unter einem Prozent [2].

Neben den Abgasschadstoffen wird versucht, den Kohlendioxidausstoß zu verringern. Kohlendioxid hat zwar nur bei höheren Konzentrationen eine direkte gesundheitsschädigende Wirkung auf den Menschen, wird jedoch als mitverantwortlich für den Treibhauseffekt angesehen.  $CO_2$  kann als Produkt einer vollständigen Verbrennung nur über einen geringeren Kraftstoffverbrauch verringert werden. Des Weiteren ergibt sich durch die Verwendung eines veränderten Brennstoffs, der bezogen auf seinen Heizwert einen geringeren Kohlenstoffanteil aufweist, auch eine Kohlendioxidreduktion im Abgas (z. B. Erdgas oder Wasserstoff) [8].

### 2.1 Schadstoffentstehung im Dieselmotor

Eine wichtige Aufgabe für die Entwickler von Pkw-Dieselmotoren ist das Erfüllen von zukünftigen Abgasnormen. Um eine Reduzierungsstrategie zu entwickeln, kommt dem Verständnis der Schadstoffbildung eine große Bedeutung zu. Im Folgenden wird daher genauer auf die Bildungsmechanismen der gesetzlich reglementierten Schadstoffkomponenten basierend auf [9] eingegangen.



### 2.1.1 Kohlenmonoxid

Kohlenmonoxid ist ein farb- und geruchloses Gas. Es hemmt beim Menschen die Sauerstoffaufnahme des Blutes, was zum Tod durch Erstickung führen kann [2]. Kohlenmonoxid ist grundsätzlich ein Zwischenprodukt bei der Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Kraftstoffen. Bei idealer Reaktion mit Sauerstoff nach Gleichung 2-1 erfolgt eine vollständige Umsetzung des Kohlenmonoxids in Kohlendioxid. In Folge von unvollständiger Oxidation durch Sauerstoffmangel entsteht CO in Zonen mit fettem Kraftstoff-Luft-Gemisch. Der Oxidationsmechanismus unterscheidet sich dabei je nach Kraftstoff-Luft-Verhältnis. Bei der konventionellen dieselmotorischen Verbrennung treten im Abgas nur sehr geringe Konzentrationen auf, die lediglich bei Annäherung an die Vollast stärker ansteigen. Es ist jedoch anzumerken, dass aufgrund der stark inhomogenen Gemischbildung beim Dieselmotor örtlich sehr hohe CO-Konzentrationen auftreten können, die durch den globalen Sauerstoffüberschuss infolge von Nachoxidation noch im Brennraum weitestgehend abgebaut werden. Dabei hängt der Grad der Nachoxidation im Wesentlichen vom Gesamtluftverhältnis sowie dem Brennverfahren ab, so dass sich auch hohe Kohlenmonoxidkonzentrationen im Abgas ergeben können.

#### Sauerstoffmangel ( $\lambda < 1$ )

Im unterstöchiometrischen Bereich konkurrieren die Umsatzreaktionen des Hydroxylradikals (OH).



Die zweite Reaktion läuft wesentlich schneller ab, so dass verfügbare OH-Radikale gebunden werden und somit auf der Eduktseite der ersten Reaktion nicht zur Verfügung stehen. Dies resultiert in hohe CO-Konzentrationen.

Steigen die Temperatur und das Luftverhältnis, gleichen sich die Geschwindigkeiten der beiden Konkurrenzreaktionen an. Es ergibt sich eine erhöhte Kohlendioxidbildung und die CO-Konzentration nimmt ab.

#### Stöchiometrischer Bereich ( $\lambda \approx 1$ )

Hier können die Reaktionen aus dem unterstöchiometrischen Bereich als Bruttovorgang durch die Wassergasgleichung ersetzt werden.



Die Kohlenmonoxidkonzentration entspricht dabei dem Gleichgewicht.

#### Sauerstoffüberschuss ( $\lambda > 1$ )

Im überstöchiometrischen Bereich stehen wiederum Reaktionen in Konkurrenz zueinander, weswegen ein globaler Sauerstoffüberschuss nicht gleichzeitig die Vermeidung von Kohlenmonoxid durch die vollständige Oxidation zu CO<sub>2</sub> bedeutet.





(Gleichung 2-6)

Die CO-Oxidation wird hier dadurch verlangsamt, dass diese Reaktion nicht im Gleichgewicht steht und relativ mehr Wasserstoff- als Hydroxylradikale vorhanden sind [9].

Bei weiter erhöhten Lambdawerten ( $\lambda > 1,4$ ) entsteht durch ein geringeres Temperaturniveau und der daraus resultierenden schlechteren Oxidation vermehrt Kohlenmonoxid. Sinkende Temperaturen in Brennraumwandnähe sind auch hier der Grund für die steigende CO-Konzentration.

Ein solches Abmagern des Gemisches und die damit verbundene Temperatursenkung treten bei der dieselmotorischen Verbrennung bei der Teillast, besonders in den mageren Randbereichen des Einspritzstrahles auf, so dass hier die Kohlenmonoxidemissionen ansteigen.

### 2.1.2 Unverbrannte Kohlenwasserstoffe

Kohlenwasserstoffe (HC, Hydrocarbon) bestehen aus einer Vielzahl unterschiedlicher Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff. Sie reizen je nach Verbindung die Schleimhäute und gelten teilweise als krebserregend.

Da nach der Reaktionsgleichung für die ideale Umsetzung (Gleichung 2-1) bei ausreichendem Sauerstoff keine Kohlenwasserstoffe auf der Produktseite vorkommen, muss auch hier der Entstehungsgrund bei einer unvollständigen Umsetzung gesucht werden. Somit ist ein Grund für die dieselmotorischen Kohlenwasserstoffemissionen eine schlechte Gemischbildung, da so fette Brennraumbereiche entstehen, die in Zonen geringer Temperaturen, wie sie im wandnahen Bereich herrschen, nicht ausreichend oxidiert werden (Quenching-Effekt). In dem äußeren Einspritzstrahlbereich können zu magere Gemischbedingungen herrschen, die kein zündfähiges Gemisch beinhalten. Der innere Strahlbereich kann hingegen zu fett für die vollständige Gemischumsetzung sein.

Sinken die Temperatur und die Druckverhältnisse während des Expansionstaktes zu sehr ab, kann die Flammenausbreitung nicht mehr aufrechterhalten werden und die Oxidationsreaktionen brechen ab.

Eine besondere Bedeutung kommt dem Einspritzsystem zu. Ergeben sich durch ein ungewolltes erneutes Öffnen der Einspritzdüse Nacheinspritzungen, weisen diese große mittlere Tropfendurchmesser auf, die teilweise nur unvollständig nachoxidiert werden können.

Weitere Kohlenwasserstoffemissionen können bei der Expansion durch Desorption aus dem Schmierfilm stammen [2].

### 2.1.3 Stickstoffoxide

Bei hohen Konzentrationen in der Atemluft haben Stickstoffoxide eine toxische Wirkung auf den menschlichen Organismus. Sie verstärken außerdem die Ozon-Bildung in Bodennähe und fotochemischen Smog.

Unter dem Sammelbegriff Stickstoffoxide (bzw. Stickoxide) werden die verschiedenen Oxide des Stickstoffes zusammengefasst. Aus Abgasen resultieren dabei hauptsächlich Stickstoffmonoxid NO, Stickstoffdioxid NO<sub>2</sub> und Distickstoffoxid N<sub>2</sub>O. NO<sub>2</sub> entsteht bei der Oxidation von NO (Gleichung 2-7)



(Gleichung 2-7)

Das Gleichgewicht der Reaktion liegt bei Umgebungstemperatur auf der Produktseite [10]. Bei der motorischen Verbrennung selbst entsteht hauptsächlich Stickstoffmonoxid, das erst in der Atmosphäre nahezu vollständig in Stickstoffdioxid umgewandelt wird.

Das NO kann bei der Verbrennung auf vier unterschiedliche Arten entstehen. Die Aufteilung auf die Entstehungsart geschieht entsprechend ihrer Quellen bzw. ihres Bildungsmechanismus.

1. Thermisches NO
2. Prompt-NO
3. Distickstoffoxid-NO
4. Brennstoff-NO

### Thermisches NO

Das thermische NO wird innerhalb der Verbrennungsprodukte, also hinter der Flammenfront gebildet. Bei den hier herrschenden hohen Temperaturen und aus dem in der Luft enthaltenem Stickstoff erfolgt die Entstehung über den erweiterten Zeldovich-Mechanismus. Dieser besteht aus drei Elementarreaktionen:



Während der motorischen Verbrennung liegt die momentane NO-Konzentration unterhalb der Gleichgewichtskonzentration der entsprechenden Temperatur. Aus diesem Grund ist die Hinreaktion entscheidend für den Gesamtumsatz [9].

Die Reaktion nach Gleichung 2-8 bestimmt die Bildungsgeschwindigkeit des Stickstoffmonoxids, da hier neben dem eben genannten Produkt auch atomarer Stickstoff entsteht, der als Edukt für die anderen Elementarreaktionen zur Verfügung stehen muss. Stickstoff liegt in der Luft als zweiatomiges Molekül vor, wobei die Atome über eine stabile Dreifachbindung verknüpft sind. Aus diesem Grund ist für die Dissoziation des N<sub>2</sub>-Moleküls eine hohe Aktivierungsenergie nötig, so dass die erste Reaktion (Gleichung 2-8) erst bei hohen Temperaturen, hinreichendem Sauerstoffangebot und einer entsprechenden Verweilzeit ausreichend schnell abläuft, woher sich auch der Name „thermisches NO“ erklärt. Ab einer Temperaturschwelle von ca. 1800K steigt die thermische NO-Bildung exponentiell an, d. h. eine Temperaturerhöhung von 2000K auf 2500K bedeutet einen 50-fachen Anstieg an thermisch gebildetem NO.

Zusammenfassend sind die Haupteinflussgrößen für die Bildung nach diesem Mechanismus neben der hohen Temperatur auch die Verweilzeit bei diesen Temperaturen sowie das Luftverhältnis. Wegen der starken Temperaturabhängigkeit ist mit einer nennenswerten thermischen NO-Bildung erst ab einer Temperatur über 2000K zu rechnen [11]. Bei der motorischen Verbrennung entstehen ca. 90-95% der Stickstoffoxide über den Zeldovich-Mechanismus. Unter Berücksichtigung der Einflussparameter ergibt sich die NO-Bildungsrate nach [9] aus der geschwindigkeitsbestimmenden Gleichung (Gleichung 2-8). Es handelt sich jedoch nur um eine vereinfachte Abschätzung, in der die Rückreaktion vernachlässigt wurde, wobei  $k_{1,H}$  die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion ist.

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 2k_{1,H}[\text{O}][\text{N}_2] \quad (\text{Gleichung 2-11})$$

Die Sauerstoffatomkonzentration kann nach Bockhorn auch vereinfacht angenähert werden durch [9]:

$$[\text{O}] = 0,13[\text{O}_2]^{1/2} \exp\left\{-\frac{29468}{T}\right\} \quad (\text{Gleichung 2-12})$$

Wird die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion der ersten Gleichung mit  $k_{1,H} = 1,8 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{38370}{T}\right)$  in die Gleichung eingesetzt, ergibt sich die angenäherte Beziehung für die NO-Bildungsrate:

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 4,7 \cdot 10^{13} [\text{N}_2][\text{O}_2]^{1/2} \exp\left\{-\frac{67837}{T}\right\} \quad (\text{Gleichung 2-13})$$

#### Prompt-NO

Der Mechanismus zur Prompt-NO Bildung wurde erstmals von Fenimore beschrieben, woher auch die Bezeichnung Fenimore-NO geläufig ist. Bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen verläuft die  $\text{NO}_x$ -Bildung über einen Kohlenwasserstoff-Radikalangriff auf den molekularen Stickstoff  $\text{N}_2$ . Dies geschieht in der Flammenfront unter brennstoffreichen Bedingungen. Die Bildungsmechanismen sind im Vergleich zu der thermischen NO-Entstehung wesentlich komplizierter, da das eduktseitige CH-Radikal in verschiedenster Art reagieren kann. Daher wird auch nur die Ausgangsreaktion angeführt (Gleichung 2-14).



Das so entstandene Wasserstoffcyanid-Radikal (HCN) reagiert bei hohen Temperaturen und ausreichendem Sauerstoffangebot schnell zu Stickstoffmonoxid weiter. Durch die relativ geringe Aktivierungsenergie der Reaktion läuft dieser Mechanismus bereits bei Temperaturen von ca. 1000K ab. Bei der motorischen Verbrennung entstehen ca. 5-10% des Stickstoffoxids über den Fenimore-Mechanismus.

#### Distickstoffoxid- $\text{N}_2\text{O}$

Hier reagiert das Stickstoffmolekül  $\text{N}_2$  mit einem Sauerstoffradikal ähnlich der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion des Zeldovich-Mechanismus (Gleichung 2-8). Es folgt jedoch unter Mitwirkung eines weiteren Reaktionspartners M eine Stabilisierung, so dass nicht NO sondern  $\text{N}_2\text{O}$  entsteht (Gleichung 2-15).



Die NO-Bildung erfolgt anschließend durch eine Oxidation des Distickstoffoxids (Gleichung 2-16).



(Gleichung 2-16)

Die Aktivierungsenergie der Reaktion nach Gleichung 2-15 ist gering, so dass dieser Mechanismus auch bei geringen Temperaturen stattfinden kann. Des Weiteren ist aus dem eduktseitigen Sauerstoff erkennbar, dass diese Reaktion in mageren Brennraumzonen abläuft.

Ist das Gemisch für eine NO-Entstehung über den Fenimore-Mechanismus zu mager und das Temperaturniveau für das thermische NO zu gering, gewinnt die Bildung über Distickstoffoxid an Bedeutung. Da das  $\text{N}_2\text{O}$  in einer Dreierstoßreaktion gebildet wird, verschiebt sich das Gleichgewicht bei einem Druckanstieg auf die Produktseite, so dass verstärkt Stickstoffoxid entsteht [9].

Durch diese Parameter ist die NO-Entstehung aus Distickstoffoxid eher wichtig für die Verbrennung in Gasturbinen oder in Otto-Magermotoren, nicht aber bei der konventionellen Dieselverbrennung. Bei zukünftigen alternativen Brennverfahren, wie der Homogenen Dieselverbrennung, kann diesem Mechanismus aber eine größere Bedeutung zukommen.

#### Brennstoff-NO

Brennstoff-NO entsteht bei der Verbrennung aus dem im Brennstoff gebundenen Stickstoff. Dieser Mechanismus ist jedoch irrelevant für die dieselmotorische Verbrennung, da nahezu kein Stickstoff in dem Kraftstoff gebunden ist. Alternative Kraftstoffe mit molekularem Stickstoffanteil werden im Rahmen dieser Arbeit nicht betrachtet.

#### **2.1.4 Partikel**

Mit dem Begriff Partikel werden Abgasbestandteile bezeichnet, welche anhand einer speziellen Filtermethodik nach EN ISO 8178 von den übrigen motorischen Verbrennungsprodukten separiert werden können [9]. Hierbei handelt es sich überwiegend um elementaren Kohlenstoff, d. h. Ruß und weitere organische Verbindungen wie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) [2]. Einen geringeren Anteil nehmen anorganische Komponenten wie Sulfate, Aschen und motorischer Abrieb ein [2]. Über die resultierende Partikelzusammensetzung entscheiden u. a. das Brennverfahren, der Betriebspunkt und der verwendete Kraftstoff.

Die Wirkung von Rußpartikeln auf den Menschen ist heute noch nicht vollständig geklärt. Neben einer schädigenden Wirkung der lungengängigen Partikel, analog zu anderen Feinstäuben, wird auch eine kanzerogene Wirkung durch die angelagerten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe diskutiert [12].

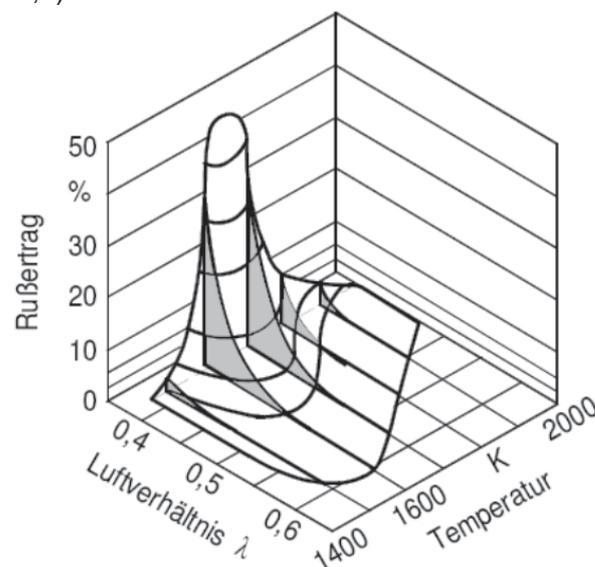
Die Rußkinetik ist ein komplexer chemischer und physikalischer Vorgang, weshalb die Bildung noch nicht gänzlich verstanden ist und so diverse Hypothesen existieren. Werden die Bildungstheorien zusammengefasst, ergibt sich die Partikelentstehung nach einem vereinfachten Schema: Kraftstoffmoleküle werden chemisch zu Ethin ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) und  $\text{C}_3\text{H}_3$ -Ionen reduziert und es bilden sich erste Benzolringe. Die Bildung des ersten Kohlenwasserstoffringes wird dabei mit zwei verschiedenen Hypothesen, der Acetylen- und der Ionen-Hypothese erklärt [2] [9]. Anschließend erfolgt eine Polymerisation der Ringe zu den polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Unter fortschreitender Dehydrierung wird so der Kohlenstoffanteil erhöht. Es folgt eine Kondensation und eine Bildung von ersten Rußkeimen mit einer Größe von etwa ein bis drei Nanometern (Nukleation). Diese Rußkerne bilden unter Oberflächenwachstum und zusammen mit anderen Kernen Rußprimärteilchen

mit Durchmessern größer 10 nm, an denen sich andere Substanzen anlagern. Die Primärpartikel schließen sich wiederum unter sich zusammen und es entstehen lange kettenförmige Strukturen (Agglomeration).

Diesen Bildungsprozessen steht jedoch ein ständiger Abbauprozess gegenüber, bei dem die Rußteilchen durch Oxidation mit Sauerstoff und mit Hydroxylradikalen weiterreagieren und andere Produkte bilden [13].

Der Größenbereich der Rußpartikel erstreckt sich bis über 100 nm mittleren Durchmesser. In der Abbildung zum Rußertrag ist die Abhängigkeit von den Parametern Temperatur und Luftverhältnis erkennbar (Abbildung 2-1).

Ruß tritt bei der Verbrennung unter extremem Sauerstoffmangel auf, was den lokalen Gegebenheiten bei der dieselmotorischen Verbrennung entspricht. Da bei der Diffusionsverbrennung alle Luftverhältnissbereiche auftreten, existieren somit auch die kritischen Lambdabereiche ( $\lambda < 0,6$ ).



**Abbildung 2-1 [2]: Rußertrag als Funktion von Luftverhältnis und Temperatur**

In der Brennzzone des Einspritzstrahles finden sich bereits günstige Bedingungen für die Bildung von Primärpartikeln, d. h. ein fettes Gemisch bei Temperaturen von über 1500K [14]. Aus diesem Grund wird schon frühzeitig während des Verbrennungsvorganges Ruß gebildet, der im weiteren Verbrennungsablauf oxidiert und somit zu großen Teilen wieder abgebaut wird. Hier muss der Einfluss der Temperatur von zwei Seiten betrachtet werden, weil hohe Temperaturen sowohl die Bildung als auch die Nachoxidation beeinflussen. Durch die Nachoxidation wird die Rußkonzentration auf bis zu 2% bezogen auf den insgesamt gebildeten Ruß reduziert [2]. Von großer Bedeutung ist hier die Phasenlage und Einwirkzeit der hohen Temperaturen. Zu Beginn der Verbrennung wird also die Rußbildung und gegen Ende der Verbrennung die Rußoxidation unterstützt. Kritisch für die Partikelentstehung ist dabei ein Temperaturbereich von 1500K bis 1900K. Der Druckeinfluss auf die Rußkinetik ist verhältnismäßig gering. Ein Einflussfaktor auf die Rußoxidation ist hierbei die Wirkung über den Sauerstoffpartialdruck. Die Größe der letztendlich resultierenden Dieselpartikel entspricht einer tri-modalen Verteilung [15] [16], dargestellt in Abbildung 2-2.