

1 Einführung

„Das Automobil bewegt und hat wie kein anderes Produkt der Gegenwart gleichermaßen soziale, emotionale als auch ökonomische Bedeutung“ [1, p. 1]. Der Ottomotor, als aktuell dominierende Antriebsmaschine, wird auch in naher und mittlerer Zukunft ein unverzichtbarer Bestandteil innovativer Fahrzeugantriebskonzepte bilden. Er unterliegt heute, weit mehr als 100 Jahre nach seiner Erfindung, mehr denn je einer rasanten Entwicklung. Im Spannungsfeld zwischen Fahrleistungen, Verbrauch, Emissionen und Kosten muss den gesetzlichen Rahmenbedingungen und Kundenwünschen Rechnung getragen werden. Mit Einführung der Abgasgesetzgebung Euro 6 (siehe Abschnitt 1.1) wird ein zusätzlicher Grenzwert für die Partikelanzahl direkteinspritzender Ottomotoren implementiert. Dieser stellt die Anforderungen an die Gemischbildung und Verbrennung auf eine neue Ebene und bedarf intensiver Forschungs- und Entwicklungsarbeit. Die vorliegende Ausführung soll hierzu einen Beitrag leisten.

1.1 Abgasgesetzgebungen

Europa

Die Abgasgesetzgebung Euro 6, mit ihren Grenzwerten für die Partikelmasse und vor allem für die Partikelanzahl direkteinspritzender Ottomotoren, stellt aktuell die weltweit schärfste Limitierung ihrer Art dar. Tabelle 8 im Anhang fasst die Emissionsgrenzwerte der einzelnen Schadstoffe zusammen. Diese werden „ab September 2014 für alle neuen PKW-Typen und ein Jahr später, ab September 2015, für alle neuen PKW verbindlich sein“ [2]. Die Grenzwerte für Partikelmasse und –anzahl gelten explizit nur für Ottomotoren mit Direkteinspritzung, Saugrohreinspritzer sind von dieser Regelung ausgenommen. Statt eines Partikelanzahlgrenzwerts von $6,0 \times 10^{11}$ #/km gilt nach Wahl des Herstellers innerhalb der ersten drei Jahre ein Emissionsgrenzwert für die Partikelanzahl von $6,0 \times 10^{12}$ #/km, vgl. [3].

USA (Kalifornien)

Grenzwerte für die Partikelmasse werden in den LEV III (Low Emission Vehicle III) Verordnungen für Kalifornien, USA berücksichtigt. Diese werden mit dem Modelljahr 2017 erstmals wirksam (PM = 3 mg/mi für 10 % der Flotte) und stufenweise bis zum Jahr 2028 verschärft (PM = 1 mg/mi für 100 % der Flotte), vgl. [4]. Tabelle 9 im Anhang fasst dieses Phase-In des LEV III PM-Standard zusammen.

1.2 Gesundheitsgefährdung durch Partikelemissionen

„Partikelemissionen aus anthropogenen Quellen sind seit geraumer Zeit vermehrt Gegenstand öffentlicher Diskussion und wissenschaftlicher Untersuchungen. Grund dafür sind die Ergebnisse zahlreicher Studien, die Auswirkungen von Partikelemissionen auf die menschliche Gesundheit aufzeigen. So stehen Partikel aus Verbrennungsmotorabgasen auf Grund ihrer hohen mutagenen Potenz, bedingt vor allem durch den Gehalt an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, im Verdacht, kanzerogene Wirkung auf den Menschen zu besitzen, vgl. [5], [6], [7], [8] zit. n. [9, p. 126]. Dieser Befund wurde von vielen anderen Arbeitsgruppen und Institutionen bestätigt (US National Institute for Occupational Safety and Health, 1988; International Agency for Research on Cancer, 1989; World Health Organization, 1996; US National Toxicology Program, 1998; US Environmental Protection Agency, 1998), vgl. [9, p. 126]. Des Weiteren wurde ‚in großen Kohortenstudien [...] eine signifikante Assoziation der Mortalität mit der Luftverschmutzung durch Partikel [...] beobachtet [10], [11], [12], [13]. Aus arbeitsmedizinischen Untersuchungen geht hervor, dass unter der Betrachtung der Lunge als Filter ein Abscheideminimum zwischen etwa 100 und 300 nm aerodynamische[n] Durchmesser[s] besteht [14], [15]. Daraus folgt, dass Partikulat dieses Durchmessers besonders tief in den Atemtrakt [des menschlichen Organismus] eindringen, [sich dort ablagern] und zu gesundheitsrelevanten Wechselwirkungen führen kann‘ [9, pp. 123-124; mit 2 weiteren Zitaten]. Neben akuter und chronischer toxischer Wirkung von Partikeln auf die Atemwege und das Herz-Kreislaufsystem werden Partikelemissionen ‚mit der Auslösung und Verstärkung von allergischen Symptomen in Zusammenhang gebracht‘ [9, p. 122]“ [16, p. 2; mit 6 weiteren Zitaten].

2 Partikelemissionen und ihre Messung: Grundlagen

2.1 Partikelemissionen

„Bei Emissionen von Verbrennungsmotoren werden als Partikel definitionsgemäß Bestandteile eines Aerosols bezeichnet, die nach einer Verdünnung mit reiner Luft bei einer Temperatur von höchstens 324,85 K (51,7 °C) auf einem definierten Filter abgeschieden werden“ [17, p. 1065]. Hauptbestandteil der Partikelemissionen sind Rußpartikel, die durch unvollständige Verbrennung unter lokalem Sauerstoffmangel im Brennraum entstehen. Weitere Komponenten sind Aschen, Metalloxide und Sulfate, sowie schwerflüchtige Kohlenwasserstoffe und Kondensate, vgl. [18, p. 4]. Abbildung 1 zeigt eine typische Aufnahme von ottomotorischen Partikelemissionen.

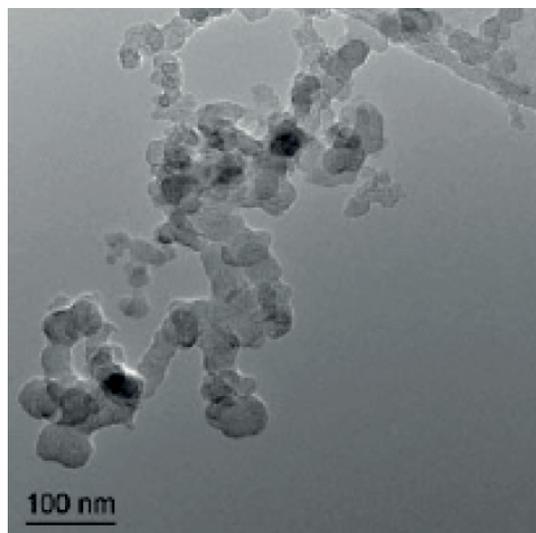


Abbildung 1: TEM-Aufnahme von ottomotorischen Partikelemissionen [19]

2.1.1 Partikel- und Rußemissionen: Physikalische und chemische Grundlagen der Formation und Oxidation

Auf Grund der herausragenden Bedeutung des Rußes für die Partikelemission wird dessen Bildung und Oxidation im Folgenden näher beschrieben. Eine eindeutige Definition von Ruß ist nur schwer zu finden, da selbst die Struktur des Rußes nur schwerlich charakterisiert werden kann. „Es gibt keinen klaren Übergang von Gas zu Flüssigkeit oder Flüssigkeit zu fester Phase. Frisch gebildeter Ruß besteht aus Polyzyklen mit Seitenketten, die ein molares H/C-Verhältnis von etwa 1 besitzen. Alterung, bedingt durch Erhitzen, führt zu einem Konglomerat von Verbindungen mit höherem Kohlenstoff-Gehalt, die Graphit ähneln. Physikalisch erscheint Ruß in Form von traubenähnlichen Clustern von kleinen Kugeln“ [20, pp. 289-290].

2.1.1.1 Oxidation großer aliphatischer Kohlenwasserstoffe

Benzinkraftstoff, als Brennstoff für Ottomotoren, besteht aus über 200 verschiedenen Kohlenwasserstoffverbindungen, vgl. [21, p. 5]. Diese werden mit dem Sauerstoff der angesaugten Luft im Brennraum des Verbrennungsmotors oxidiert. Im Folgenden soll nun exemplarisch die Oxidation eines großen aliphatischen Kohlenwasserstoffs R-H (wie z. B. Iso-Oktan C₈H₁₈) betrachtet werden. Die Oxidation wird bei Flammentemperaturen von T > 1100 K durch den Angriff von H, O, oder OH auf eine C-H-Bindung unter Bildung eines Radikals R• eingeleitet (H-Atom-Abstraktion).



Durch Pyrolyse zerfällt das Radikal R• thermisch in ein Alken und ein kleineres Radikal R' (β-Zerfall).



Dieser Prozess setzt sich fort, „bis die relativ stabilen Radikale Methyl (CH₃) und Ethyl (C₂H₅) gebildet werden, die [im Anschluss] dann oxidiert werden. Auf diese Weise kann das Problem der Alkan-Oxidation zurückgeführt werden auf die [...] Oxidation von Methyl- und Ethyl-Radikalen“ [20, p. 130], wobei die CH₃-Radikale auch zu C₂H₆ rekombinieren können, vgl. [20, p. 131]. Abbildung 2 zeigt eine integrale Reaktionsflussanalyse in einer vorgemischten CH₄-Luft-Flamme (oben: stöchiometrisch; unten: brennstoffreich), welche nebenbei noch den schematischen Mechanismus der Oxidation von C₁- und C₂-Kohlenwasserstoffen verdeutlicht. Wie in der Abbildung ersichtlich, wird unter brennstoffreichen Bedingungen Ethin (Acetylen C₂H₂) in recht hohen Konzentrationen gebildet. Dieses Acetylen ist der wichtigste Vorläufer für die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe, deren bedeutendste Klasse die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) sind, vgl. [20, p. 284].

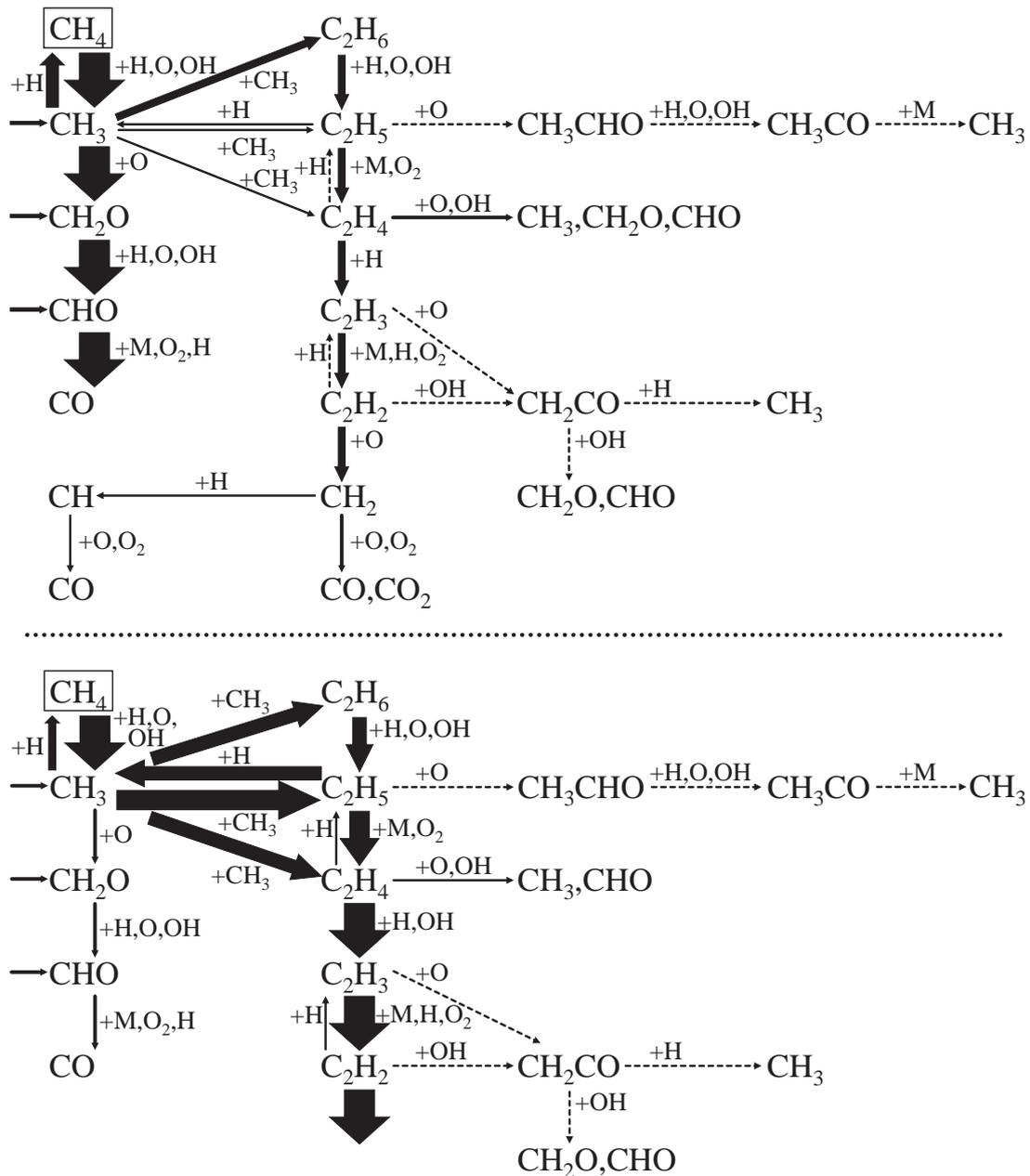


Abbildung 2: Integrale Reaktionsflussanalyse in einer vorgemischten CH_4 -Luft-Flamme (oben: stöchiometrisch; unten: brennstoffreich) bei $p = 1 \text{ bar}$, $T_u = 298 \text{ K}$, vgl. [22] zit. n. [20, p. 105]

2.1.1.2 Phänomenologie der Rußbildung und Rußoxidation

Die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, als dominierende Vorläufer der Rußbildung, erhalten ihren ersten Ring durch Reaktion von CH oder CH_2 mit C_2H_2 unter Bildung von C_3H_3 mit anschließender Rekombination nach [23] und Umlagerung nach [24], vgl. [20, pp. 284-285] (siehe Abbildung 3).

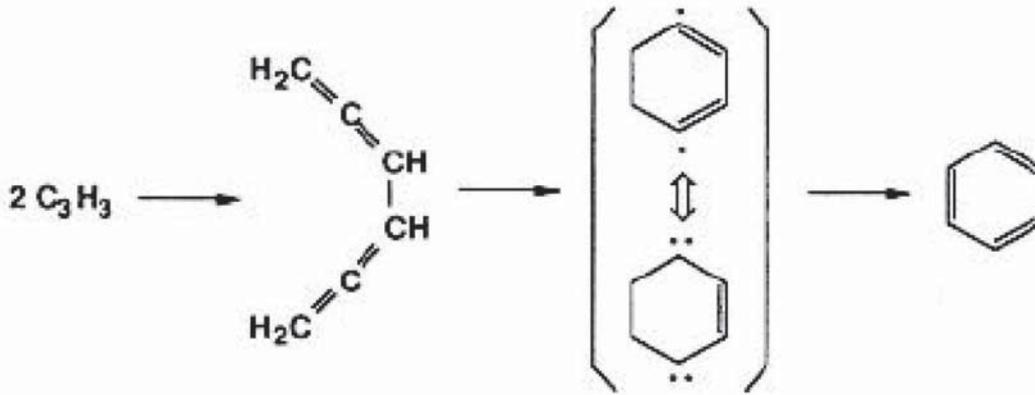


Abbildung 3: Entstehung aromatischer Ringstrukturen [20, p. 285]

„Durch weitere Anlagerung von C_2H_2 können [im Folgenden zusätzliche] Ringe entstehen“ [20, p. 285]. Elementarreaktionsmechanismen für das Wachstum von PAK mit Acetylen als Wachstumsspezies werden in [25], [26], [27] und [28] beschrieben, vgl. [20, p. 285]. Der erste Schritt auf dem Weg zum Ruß ist die Nukleation (Keimbildung). Dabei werden durch Zusammenlagerung von Molekülen teilchenartige Strukturen gebildet, vgl. [29, pp. 4-5]. Ergänzend dazu wird mit der Radikalhypothese nach Siegmann [30] vorgeschlagen, dass erste Primärpartikel über chemische Kondensationsprozesse entstehen (siehe Abbildung 4).

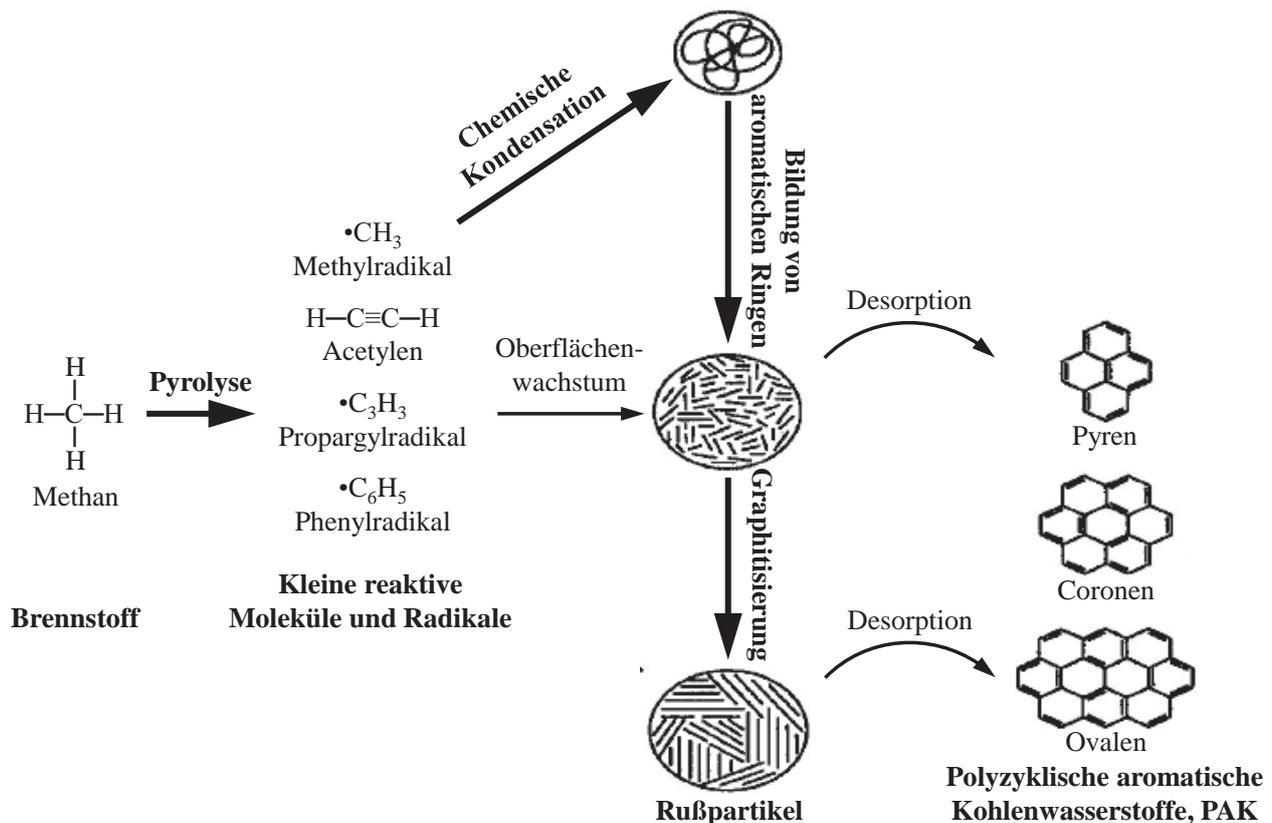


Abbildung 4: Rußbildungsmodell nach der Radikalhypothese von Siegmann [30]

Nach der Keimbildung wachsen diese Teilchen durch Oberflächenwachstum und durch Koagulation, vgl. [20, p. 286]. Beim Oberflächenwachstum lagert sich vorwiegend Acetylen, vgl. [20, p. 286], derart an, dass die Rußmasse steigt, während die Partikelanzahl konstant bleibt. Koagulation, oder auch Koaleszenz genannt, tritt dann ein, wenn zwei Teilchen aufeinander treffen und sich vereinigen. Dies muss so geschehen, dass aus zwei annähernd sphärischen Teilchen ein einzelnes annähernd sphärisches Teilchen unter Verkleinerung der Oberfläche entsteht. Die Partikelanzahl nimmt ab, während die Gesamtpartikelmasse konstant bleibt, vgl. [31]. Mehrere solcher Teilchen können im Folgenden nun agglomerieren. Dabei behalten die primären Partikel ihre ursprüngliche Form bei und bilden locker strukturierte Aggregate, vgl. [20, p. 295], [31] (siehe Abbildung 1). „Die Ruß-Agglomeration findet in der späten Phase der Rußbildung statt, wenn wegen des Fehlens von Oberflächenwachstum die Koagulation nicht länger möglich ist“ [20, p. 295]. Abbildung 5 fasst nochmals schematisch die einzelnen Phasen der Rußbildung nach der Polyzyklenhypothese zusammen.

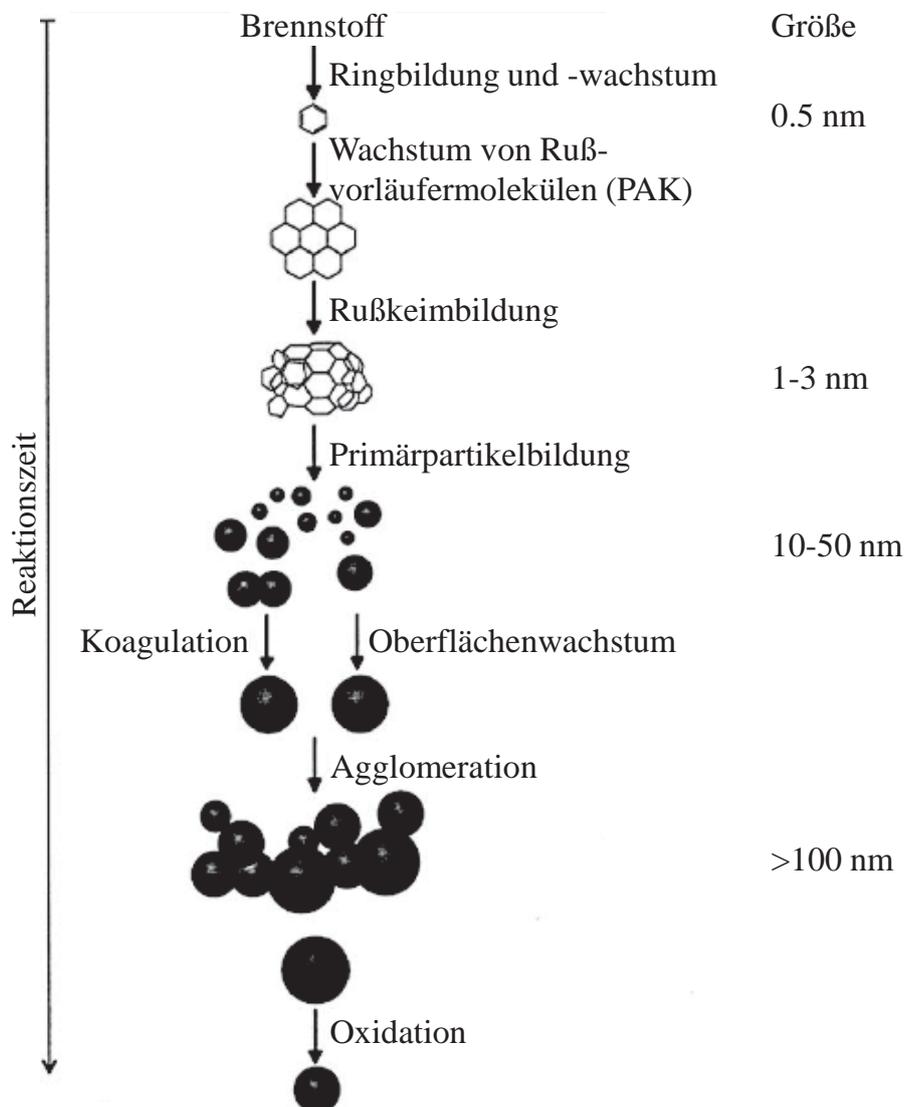


Abbildung 5: Rußbildungsmodell nach der Polyzyklenhypothese [29], [32], [33]. Grafik aus [34]

In Konkurrenz zur Rußbildung steht die Rußoxidation, welche als Umwandlung von Kohlenstoff und/oder Kohlenwasserstoff in Verbrennungsprodukte verstanden wird, vgl. [31]. Die Rußoxidation ist ein kinetisch kontrollierter Prozess, vgl. [35, p. 642], und kann zu jedem Zeitpunkt während des Bildungsprozesses, von der Pyrolyse bis zur Agglomeration, stattfinden, vgl. [31]. Ist der Kohlenstoff einmal teilweise zu CO oxidiert, wird er sich nie wieder zu einem Rußpartikel entwickeln, selbst wenn er in eine unterstöchiometrische (fette) Zone gelangt, vgl. [31]. Die Oxidation kleiner Rußpartikel ist ein zweistufiger Prozess, bei welchem zuerst Sauerstoff an der Oberfläche adsorbiert und anschließend zusammen mit der angelagerten Kraftstoffkomponente als Produkt desorbiert wird, vgl. [36] zit. n. [31]. Mögliche Oxidationsmittel in Flammennähe gibt es viele: O₂, O, OH, CO₂ und H₂O, vgl. [35, p. 642], wobei unter fetten und (nahezu) stöchiometrischen Bedingungen „das OH-Radikal der führende Oxidator des Rußes [ist], während der Sauerstoff in seiner molekularen Form weniger zur Rußoxidation beiträgt“ [37], vgl. auch [35, p. 642] sowie [38] zit. n. [31]. Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt nimmt die Bedeutung der O₂-Oxidation zu, vgl. [38] zit. n. [31], und zeigt die in Abbildung 6 beschriebene Abhängigkeit von Sauerstoffpartialdruck und Temperatur.

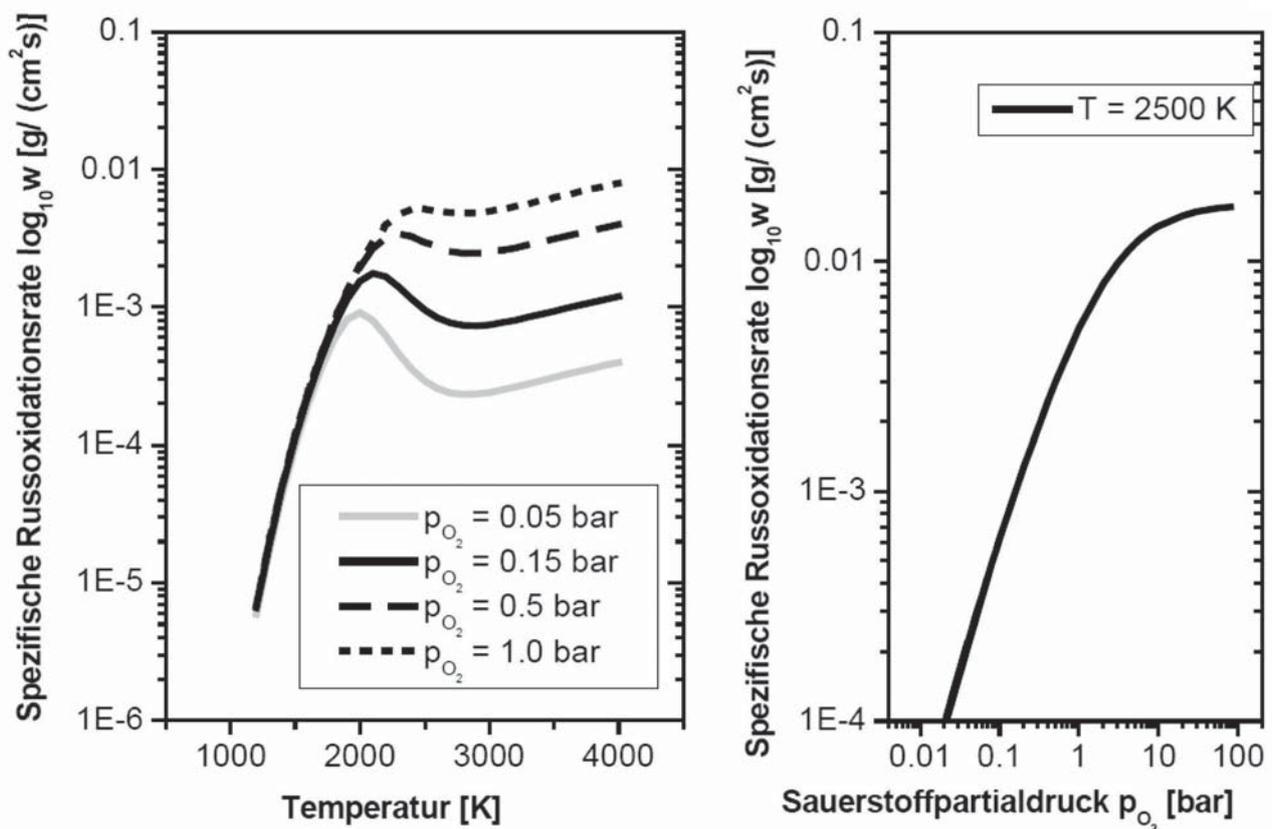


Abbildung 6: Spezifische Rußoxidationsrate nach Nagle und Strickland-Constable [39] zit. n. [40, p. 23]

2.1.1.3 Einflussparameter auf die Rußbildung und Rußoxidation

Temperatureinfluss

Die Temperatur hat über die Geschwindigkeit sämtlicher Bildungs- und Oxidationsreaktionen entscheidenden Einfluss auf die Rußemissionen, vgl. [31]. Unterhalb des kritischen Luftverhältnisses kann die Abhängigkeit des Rußvolumenbruchs f_V von der Temperatur mittels einer Glockenkurve beschrieben werden, welche ihr Maximum bei $T = 1600\text{-}1700\text{ K}$ hat, vgl. [41] zit. n. [20, p. 289], sowie [42] zit. n. [40, p. 24] (siehe Abbildung 7). Diese Charakteristik ergibt sich aus dem Duell der Pyrolyserate, welche die Bildung der radikalischen Rußvorläufer bestimmt, mit der Oxidationsrate der Vorläufermoleküle, vgl. [43], [44] zit. n. [40, p. 24]. Bei niedrigen Temperaturen kommt die Bildung der Rußvorläufer zum Erliegen, wohingegen bei hohen Temperaturen die Oxidationsrate dieser Radikale schneller wächst als deren Bildungsrate, vgl. [20, p. 288], [40, p. 24].

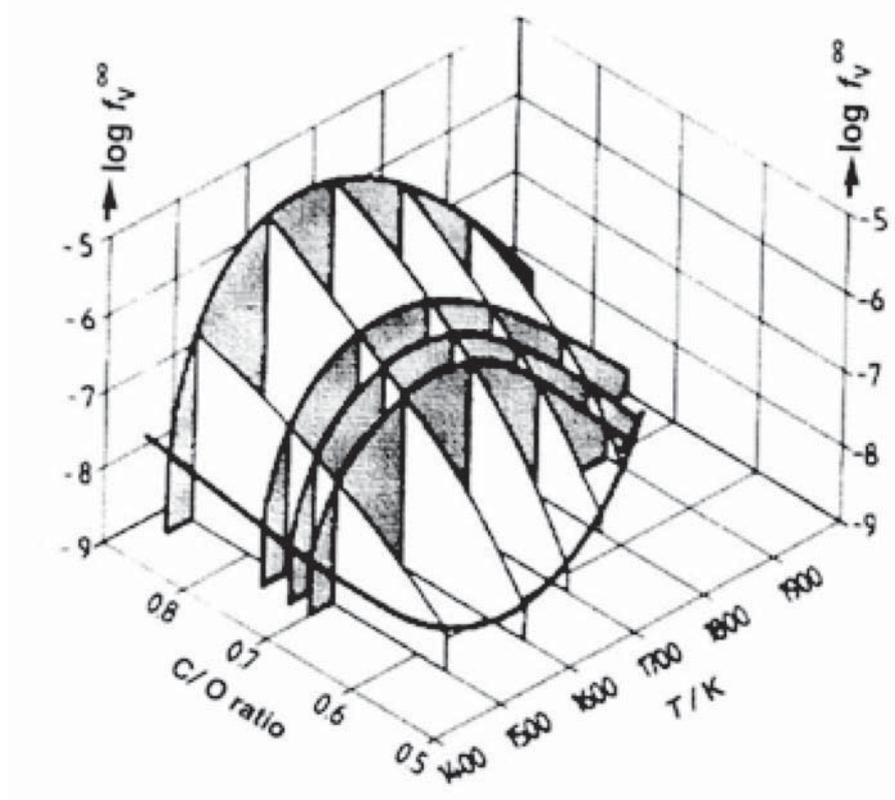


Abbildung 7: Experimentelle Temperatur- und C/O-Abhängigkeit des Rußvolumenbruchs f_V [41] zit. n. [20, p. 289]

Druckeinfluss

Steigender Druck erhöht den Rußvolumenbruch f_V , vgl. [20, p. 288]. Die Abhängigkeit liegt irgendwo zwischen $f_V \sim p^2$ für vorgemischte C_2H_4 und C_6H_6 Flammen, vgl. [41] zit. n. [31], und $f_V \sim p^{1,2}$ für laminare Diffusionsflammen, vgl. [45] zit. n. [31]. Erklärt werden kann dies über höhere Reaktionsraten und somit höhere Rußvorläuferkonzentrationen bei steigendem Druck, vgl. [31].

Einfluss des Luft- / Kraftstoffverhältnisses

Die Auswirkung des Luft- / Kraftstoffverhältnisses und damit die Auswirkung des Sauerstoffs auf die Rußemissionen lässt sich nur schwer isolieren, da Änderungen im Sauerstoffgehalt fast unvermeidbar mit Temperaturänderungen verbunden sind, welche wiederum exponentiellen Einfluss auf die Rußbildung und Rußoxidation haben, vgl. [31] (siehe Abbildung 6). Wäre die Rußbildung ein thermodynamisch kontrollierter Prozess, so würde diese gemäß:



für $m > 2y$ bzw. einem C/O-Verhältnis größer als 1 beginnen, vgl. [20, pp. 286-287], [35, p. 638]. Da die Rußbildung jedoch kinetisch kontrolliert ist, „ist der [...] gebundene Sauerstoff innerhalb der Zeitskalen des Verbrennungsprozesses nicht verfügbar und das kritische C/O-Verhältnis [liegt] tiefer. [Es] ist nur schwach vom Druck abhängig und nimmt je nach Brennstoff, Art der Verbrennung und Temperatur Werte zwischen 0,45 und 0,95 an“ [40, p. 24], vgl. auch [46] zit. n. [20, p. 287]. Das zugehörige Luft-/Kraftstoffverhältnis berechnet sich gemäß [35, p. 638] zu:

$$\lambda = \left[2 \cdot \left(\frac{C}{O} \right) \cdot \left(1 + \frac{n}{4m} \right) \right]^{-1}$$

In [41] zit. n. [31] wird für die Abhängigkeit des Rußvolumenbruchs f_v vom C/O-Verhältnis für vorgemischte C_2H_4 – Luft – Flammen der Zusammenhang: $f_v \sim (C/O - (C/O)_{\text{crit}})^n$ mit n zwischen 3,5 und 4 vorgeschlagen (siehe Abbildung 7).

2.1.1.4 Partikelgrößenverteilung

„Die in der Literatur zahlreichen Artikel zum Thema Partikelemission[en] von Verbrennungskraftmaschinen befassen sich größtenteils mit [dieselmotorischen Partikelemissionen]“ [18, p. 4]. Da die chemische Zusammensetzung und Morphologie ottomotorischer Partikelemissionen denen des Dieselmotors sehr ähneln, vgl. [19], können die dort gewonnenen Erkenntnisse zu grundlegenden Bildungsmechanismen und Größenverteilungsspektren auch auf den Ottomotor angewandt werden, vgl. [18, p. 4]. In Abbildung 8 ist eine typische Größenverteilung von partikulären Abgasbestandteilen, aufgeschlüsselt nach Anzahl, Masse und Oberfläche, dargestellt. Die anzahlbezogene Verteilung wurde mit einem SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) bestimmt, wohingegen die oberflächen- und massenbezogene Verteilung unter der Annahme kugelförmiger Partikel mit einer Dichte von 1 g/cm^3 berechnet wurden und daher nur als grobe Näherung zu sehen sind, vgl. [47]. In der Realität wird eine Verschiebung des Partikeloberflächenspektrums in Abhängigkeit des aerodynamischen Durchmessers beobachtet, vgl. [18, p. 5], da es sich im Akkumulationsmode nicht um kugelförmige Partikel handelt, sondern um hochverzweigte Agglomerate mit einer fraktalen Dimension der Größenordnung 1,8 bis 2,2, vgl. [48] zit. n. [18, p. 5]. Wie Abbildung 8 verdeutlicht, treten insgesamt drei unterschiedliche Größenbereiche (Moden) auf, vgl. [49] zit. n. [18, p. 4] sowie [50]. „Die kleinste Mode wird als Nukleationsmode bezeichnet. Sie beinhaltet Partikelkeime mit einem Größenbereich von wenigen Nanometern“ [18, p. 4], die entweder