

1 Einleitung

Der Verkehrssektor steht im Zentrum der globalen Bemühungen zur Reduktion von Treibhausgasemissionen, insbesondere von Kohlenstoffdioxid (CO_2), das den Klimawandel wesentlich beeinflusst. Infolge internationaler Klimaschutzabkommen und verschärfter EU-Regulierungen sind vor allem die CO_2 -Emissionsgrenzwerte für Personenkraftwagen und Nutzfahrzeuge in den Fokus von Politik und Industrie gerückt. Während im Pkw-Bereich bereits ambitionierte Zielwerte (ab 2030: 49,5 g CO_2 /km) für den Flottenkraftstoffverbrauch eingeführt wurden, wird auch für den Nutzfahrzeugsektor eine sukzessive Verschärfung der Grenzwerte (ab 2030: 45 % Reduktion gegenüber dem Referenzjahr 2019) umgesetzt, die neue technische und wirtschaftliche Herausforderungen mit sich bringen [117]. Die Erreichung dieser Vorgaben erfordert nicht nur Effizienzsteigerungen des konventionellen Antriebsstrangs, sondern auch den verstärkten Einsatz alternativer Kraftstoffe und Antriebskonzepte.

1.1 Motivation

Aufgrund der heterogenen Verbrennungsprozesse in Dieselmotoren lässt sich die Bildung von Partikeln nur schwer vollständig verhindern. Gesetzliche Normen begrenzen sowohl die Masse als auch die Anzahl der entstehenden Partikelemissionen. Um diese Vorschriften zu erfüllen, sind Dieselpartikelfilter (DPF) sowohl in Personenkraftwagen als auch im Nutzfahrzeugbereich als Standard etabliert worden. Durch die Abscheidung von Ruß im Partikelfilter aufgrund der emittierten Partikel erhöht sich jedoch der Abgasgedruck, was in einer Reduktion des motorischen Wirkungsgrads resultiert, wodurch der Kraftstoffverbrauch wiederum steigt [91]. Daher ist unter anderem eine periodische Oxidation des Rußes im DPF erforderlich, infolgedessen der Gegendruck wieder reduziert wird. Um diesen Oxidationsprozess durchzuführen, wird allerdings eine erhöhte Abgastemperatur benötigt, weswegen entweder eine späte Nacheinspritzung oder eine zusätzliche Kraftstoffeinbringung im Abgastrakt nötig ist [70, 82, 96]. In jedem Fall wird diese Wärmemenge in Form von Kraftstoff zur Verfügung gestellt, woraus ein Kraftstoffmeherverbrauch resultiert. Die Reaktivität des Rußes stellt eine zentrale Einflussgröße dar und wird durch dessen physikalisch-chemische Eigenschaften bestimmt. Sie steuert in erheblichem Maße die erforderlichen Prozessparameter, insbesondere Temperatur und Dauer der Regeneration, weswegen Ruß mit höherer Reaktivität dementsprechend eine effizientere und weniger kraftstoffintensive Regenerierung ermöglicht. Neben den Betriebsparametern des Motors wirken sich auch Unterschiede in der Kraftstoffzusammensetzung auf die Reaktivität des Rußes aus [149]. Folglich ist auch für die weitere Absenkung der CO_2 -Emissionen im Verkehr eine optimierte Betriebsstrategie durch die Kenntnis der Rußreaktivität aufgrund von Motorparametern und Kraftstoff notwendig.

1.2 Zielsetzung der Arbeit

Zahlreiche wissenschaftliche Publikationen befassen sich bereits mit der Reaktivität von Dieselpartikeln, insbesondere im Hinblick auf die Oxidationseigenschaften unter verschiedenen motorischen Bedingungen. Allerdings fehlt es häufig an einer genauen Beschreibung der motorischen Betriebsparameter und der genauen Analyse des motorischen Abgases, was wiederum die

Vergleichbarkeit der Ergebnisse stark einschränkt. Darüber hinaus variieren die angewandten Analysemethoden erheblich, sodass eine direkte Gegenüberstellung verschiedener Studien nur bedingt möglich ist. Insbesondere bei Verwendung synthetischer Kraftstoffe besteht eine Forschungslücke. Bisher existiert keine systematische Parameterstudie, die deren Einfluss auf die Rußreaktivität im direkten Vergleich zu fossilen Referenzkraftstoffen untersucht, um so mögliche Potenziale bei der Betriebsstrategie zukünftiger Kraftstoffe aufzuzeigen. Da synthetische Kraftstoffe aufgrund ihrer potenziellen Klimavorteile mittelfristig fossile Kraftstoffe substituieren sollen, knüpft diese Arbeit hier an.

Ziel dieser Arbeit ist es daher, mithilfe thermogravimetrischer Analysen (TGA) den Einfluss unterschiedlicher motorischer Betriebsparameter sowie verschiedener Kraftstoffformulierungen, wie z.B. Sauerstoffgehalt oder das Vermeiden von Aromaten auf die Rußreaktivität systematisch zu untersuchen. Fraglich ist, ob sich bei Verwendung synthetischer Kraftstoffe bei gleichbleibenden motorischen Parametern die Rußreaktivität verändert und ob die Tendenzen identisch sind. Anhand vergangener Arbeiten [9, 33, 90] besteht die Vermutung, dass gerade Sauerstoffkomponenten im Kraftstoff, wie bspw. im Biodiesel enthalten, die Reaktivität steigern müssten. Auch das Vermeiden von aromatischen Verbindungen im Kraftstoff beeinflusst die Rußbildung positiv, wodurch auch hier eine gesteigerte Oxidationsreaktivität erwartet wird. Die Untersuchungen werden hauptsächlich an einem Einzylinderforschungsaggregat durchgeführt, um einzelne Betriebsparameter gezielt zu verändern. Die erlangten Erkenntnisse werden dann an einem Vollmotor validiert. Ergänzend soll ein modellbasierter Ansatz entwickelt werden, der es erlaubt, die Rußreaktivität auf Basis einfacher Abgasemissionsmessungen und ggf. Kraftstoffparametern vorherzusagen. Diese Modellierung kann einerseits die aufwändigen TGA-Analysen weitgehend ersetzen. Andererseits können die Ergebnisse an einem weiteren Versuchsträger die Grundlage für die Entwicklung eines allgemein gültigen, motorunabhängigen Modells bilden.

1.3 Aufbau der Arbeit

Nach der Einleitung werden in Kapitel 2 die relevanten theoretischen Grundlagen zur Rußbildung und Rußstruktur behandelt. Dabei erfolgt sowohl eine Darstellung der zugrunde liegenden Bildungsmechanismen als auch eine Erläuterung der Strategien zur Vermeidung und nachgelagerten Reduktion von Ruß durch Oxidation. Zudem werden die theoretischen Grundlagen zur Modellierung sowie verschiedene Modellierungsansätze erläutert. Kapitel 3 fasst den aktuellen Stand der Forschung zu Partikelemissionen und den daraus resultierenden Rußreaktivitäten zusammen. Dabei wird auch auf bestehende Wissenslücken und fehlende Erklärungsansätze eingegangen. In Kapitel 4 werden der verwendete Versuchsträger, die eingesetzten Messsysteme sowie die angewandten Versuchsmethodiken detailliert beschrieben. Der Ergebnisteil in Kapitel 5 gliedert sich in zwei Abschnitte: Zunächst werden anhand des Referenzkraftstoffs die thermodynamischen und emissionsseitigen Einflüsse variierender Motorbetriebsparameter auf die Rußoxidationsreaktivität analysiert. Im zweiten Abschnitt erfolgt ein Vergleich der untersuchten Kraftstoffe hinsichtlich ihrer thermodynamischen Eigenschaften und emissionsrelevanten Kenngrößen. Auf dieser Basis werden mögliche Ursachen für die beobachteten Unterschiede in der Rußreaktivität abgeleitet. Die gewonnenen Erkenntnisse werden im Anschluss an einem weiteren Versuchsträger überprüft und validiert. Kapitel 6 widmet sich der Modellierung der Rußreaktivität auf Basis verschiedener Eingangsgrößen und Modellansätze. Die Modellgüte wird dabei vergleichend bewertet und hinsichtlich ihrer Übertragbarkeit diskutiert. Den Abschluss bildet Kapitel 7 mit einer zusammenfassenden Darstellung der zentralen Ergebnisse sowie einem Ausblick auf weiterführende Forschungsvorhaben.

2 Grundlagen

In Verbrennungsmotoren findet eine zweifache Energiewandlung statt. Zuerst wird die chemisch gebundene Energie im Kraftstoff durch oxidative Umsetzung in Wärme gewandelt, welche wiederum über den Kolben in mechanische Nutzarbeit transformiert wird. Charakteristisch für Dieselmotoren ist eine Gemischaufbereitung von Kraftstoff und Luft innerhalb des Brennraums, als auch die Entflammung eines heterogenen Gemischs durch Selbstzündung. Typischerweise führt das Freisetzen der Energie zu Reaktionsprodukten, welche bei einer idealen vollständigen Verbrennung eines ausschließlich aus C - und H - Atomen bestehenden, sogenannten C_xH_y -Brennstoffs, lediglich aus Wasserdampf (H_2O), Kohlenstoffdioxid (CO_2), Sauerstoff (O_2) und Stickstoff (N_2) bestehen. Da im realen Betrieb eine unvollständige Verbrennung sowie weitere Nebenreaktionen stattfinden, besteht motorisches Abgas aus weiteren Produkten, die nachstehend beschrieben werden [142].

2.1 Motorische Emissionen

Neben den Produkten der vollständigen Verbrennung entstehen bei der unvollständigen Verbrennung unter anderem Kohlenstoffmonoxid (CO), teiloxidierte oder unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC), Stickoxide (NO_x) und Partikel (PM , PN). Des Weiteren können sich aus den im Brennstoff enthaltenen Komponenten weitere Schadstoffe bilden [16]. Diese gelten zusammenfassend als Schadstoffe und unterliegen einer gesetzlichen Reglementierung. Der Anteil der Verbrennungsschadstoffe beträgt beim Dieselmotor nur in etwa 0,2 %. Die prozentuale Volumenverteilung der dieselmotorischen Emissionen ist in Abbildung 2.1 (a) dargestellt.

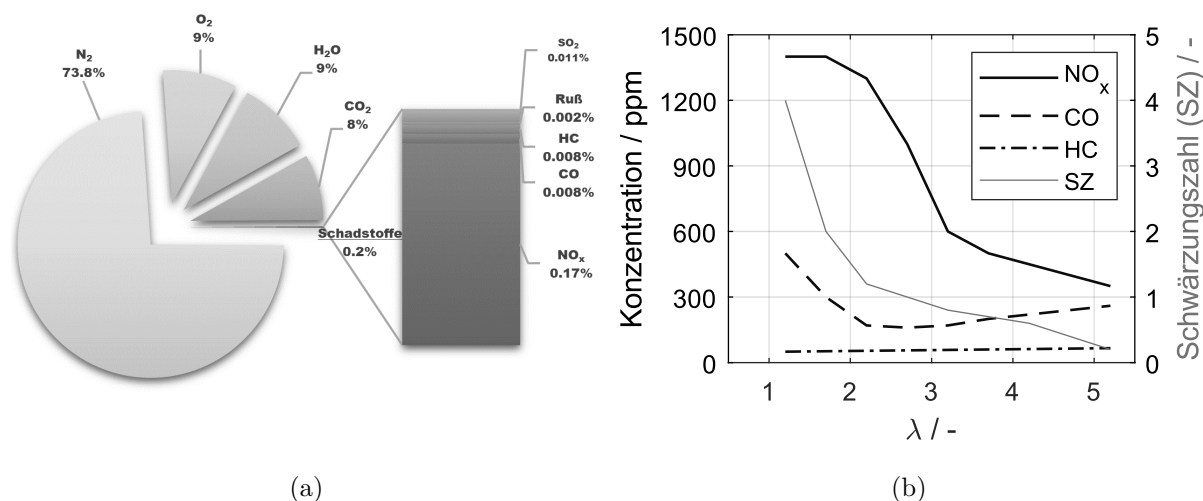


Abbildung 2.1: Prozentuale Volumenverteilung dieselmotorischer Rohemissionen [103] (a), Betriebspunktabhängige dieselmotorische Rohemissionen über Verbrennungsluftverhältnis (b)

Die Konzentration von Kohlenmonoxid im Abgas von Dieselmotoren ist insgesamt sehr gering und nimmt erst bei Annäherung an die Rußgrenze signifikant zu. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Dieselmotoren zwar lokal fette Gemischzonen aufweisen, jedoch insgesamt mit mageren

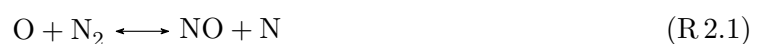
Luft-Kraftstoff-Verhältnissen arbeiten, wodurch ausreichend Sauerstoff für die CO -Oxidation vorhanden ist. Der Abbau der lokal hohen CO -Konzentrationen während der Expansion durch Nachoxidation hängt vom Gesamtluftverhältnis und vom Brennverfahren ab. Mit zunehmendem Verbrennungsluftverhältnis steigt die CO -Konzentration trotz des Sauerstoffüberschusses an, was auf sinkende Temperaturniveaus und größere Zonen magerer Gemische zurückzuführen ist.

Bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffgemischen entstehen, vorausgesetzt, dass ein mageres Gemisch ($\lambda > 1$) vorliegt und nicht der Effekt des Flammenlöschens auftritt, keine relevanten HC -Konzentrationen. Diese HC s stammen daher aus Bereichen, die von der Verbrennung nicht oder nur unvollständig erfasst werden. Die unverbrannten Kohlenwasserstoffe bestehen aus einer Vielzahl unterschiedlicher Komponenten, die entweder vollständig unverbrannt oder teilweise oxidiert sein können. Der Gesetzgeber beschränkt heute nur die Gesamtheit aller HC -Komponenten. Dabei wird keine Aussage über die genaue Zusammensetzung dieser unverbrannten Kohlenwasserstoffe gemacht, wodurch das spezifische Gefährdungspotenzial bestimmter Bestandteile unberücksichtigt bleibt. Unter den unverbrannten Kohlenwasserstoffen befinden sich auch polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), die eine wichtige Rolle bei der Rußbildung in Dieselmotoren spielen, worauf in Kapitel 2.2 noch genauer eingegangen wird. Bei der heterogenen Verbrennung gelangen üblicherweise nur Kleinstmengen des Kraftstoff-Luft-Gemischs in die Ringbereiche sowie Feuerstege des Kolbens, weswegen die Quellen der HC -Emissionen nicht auf die Entstehungsmechanismen zurückzuführen sind. Sowohl der äußere Rand des Sprays, welcher zu mager ist (geringer Kraftstoffpartialdruck), als auch der innere Bereich des Sprays, welcher zu fett ist (hoher Kraftstoffpartialdruck), liegen außerhalb des Zündbereichs, woraus folgend HC -Emissionen entstehen. Weiterhin kann ein Löschen der Diffusionsflamme aufgrund von Druck- und Temperaturabfall während der Expansion eine mögliche HC -Quelle darstellen. Neben Kraftstoff, welcher sich an der Zylinderwand anlagern kann und nur langsam oder teilweise oxidiert, ist gerade der Injektor eine mögliche HC -Quelle. Dabei lassen sich zwei Ursachen unterscheiden: Zum einen das Ausdampfen von Kraftstoff aus dem konstruktionsbedingten Sacklochdüsenvolumen gegen Ende der Verbrennung, und zum anderen ein ungewolltes Nachspritzen infolge eines erneuten Öffnens der Düsenadel nach dem Einspritzen. Letzteres führt zu großen Kraftstofftropfen, die nur langsam verdampfen und verbrennen können [103].

Eine der beiden Hauptbestandteile des dieselmotorischen Abgases sind die sogenannten Stickoxidemissionen, welche nachfolgend nur als NO_x -Emissionen bezeichnet werden. Bei der motorischen Verbrennung sind hauptsächlich die Bestandteile Stickstoffmonoxid NO und Stickstoffdioxid NO_2 relevant. Letzteres wird nach der eigentlichen Verbrennung unter atmosphärischen Bedingungen aus NO gebildet [147]. Bei der Verbrennung selbst wird hauptsächlich Stickstoffmonoxid nach drei verschiedenen Mechanismen gebildet. Dabei unterscheidet man zwischen thermischen NO , Prompt- NO sowie Brennstoff- NO . Hierauf wird nachstehend eingegangen.

Thermisches NO

Über 90 % der entstehenden NO -Emissionen, welche bei hohen Temperaturen mittels Luftstickstoff gebildet werden, können dem thermischen NO nach dem Zeldovich-Mechanismus zugeordnet werden [163]. Dieser läuft hinter der Flammenfront im Verbrannten ab und kann in drei Elementarreaktionen eingeteilt werden.



Die erste Reaktion weist aufgrund der starken Dreifachbindung des N_2 -Moleküls eine sehr hohe Aktivierungsenergie auf. Daher verläuft sie erst bei hohen Temperaturen mit ausreichender Geschwindigkeit und stellt somit den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Die weiteren Reaktionen mittels atomaren Stickstoffs benötigen deutlich weniger Aktivierungsenergie und laufen dementsprechend schneller ab. Bei einer mageren Verbrennung erhält man unter der Vernachlässigung von Rückreaktionen aufgrund der kurzen Verweilzeit bei hohen Temperaturen sowie der Annahme der Quasistationarität der Stickstoffatome N folgende vereinfachte Gleichung für die zeitliche Änderung der NO -Konzentration:

$$d[NO]/dt = 2k[N_2][O] \quad (2.1)$$

Die entscheidenden Einflussfaktoren sind daher die Verweilzeit, der Sauerstoffgehalt und die Temperatur. Dabei beeinflussen die Sauerstoffradikale in der Reaktionszone die Bildungsgeschwindigkeit linear, während die Temperatur einen exponentiellen Einfluss hat. Eine nennenswerte thermische NO -Bildung tritt erst bei Temperaturen über 2200 K auf. Da die Verweilzeit bei sehr hohen Temperaturen nur sehr gering ist, laufen die Reaktionen kinetisch kontrolliert und nicht bis zum chemischen Gleichgewicht ab [72].

Prompt- NO

5 – 10 % der gebildeten NO Emissionen entstehen als Prompt- NO in der Flammenfront. Dieser Prozess wurde erstmals von Fenimore (1979) beschrieben und wird deswegen oft als Fenimore-Mechanismus bezeichnet. Maßgeblich verantwortlich ist die Bildung des CH -Radikals, welches mit molekularem Stickstoff N_2 zu Blausäure (HCN) und anschließend direkt zu NO reagiert. Dieses Radikal kann allerdings auch anderweitig weiterreagieren [102]. Als Vorläufer des CH -Radikals wird Ethin (C_2H_2) unter brennstoffreichen Bedingungen in der Flammenfront gebildet, woher die Bezeichnung „Prompt- NO “ stammt. Im Gegensatz zum thermischen NO entsteht Prompt- NO aufgrund seiner geringen Aktivierungsenergie schon bei Temperaturen ab ca. 1000 K und ist wenig temperaturabhängig [37].

Brennstoff- NO

Die Umwandlung von im Brennstoff gebundenem Stickstoff in Stickoxid kann bei der motorischen Verbrennung in aller Regel vernachlässigt werden, da Kraftstoffe für Verbrennungsmotoren normalerweise keinen gebundenen Stickstoff beinhalten.

Neben den reglementierten gasförmigen Emissionen entstehen während der realen Verbrennung auch feste Bestandteile, welche als Ruß oder Partikel bezeichnet werden. Diese sind sowohl in der Anzahl als auch der Masse reglementiert. Per Definition der EU-Richtlinie 88/77 EWG lassen sich motorisch organische und anorganische Abgasbestandteile, die sich nach Verdünnung mit gefilterter Luft bei einer maximalen Temperatur von 51,7 °C auf einem Filter abscheiden lassen, als Partikel beschreiben [34]. Kohlenstoffhaltige Partikel werden im Allgemeinen als Ruß bezeichnet und bilden den Hauptbestandteil der verbrennungsmotorischen partikulären Emission. Kritische Emissionen sind aufgrund der global mageren und lokal fetten Zonen beim Dieselmotor lediglich die NO_x - sowie Rußemissionen, welche aufgrund des gegenläufigen Verhaltens allerdings für einen Zielkonflikt sorgen. Günstige Verbrennungsbedingungen der einen Komponente wirken sich negativ auf die jeweils andere Komponente aus, weswegen hierauf ein besonderer Fokus gelegt werden muss. Die verschiedenen Bildungsmechanismen sowie die Rußzusammensetzung der motorischen Verbrennung werden nachstehend genauer beschrieben.

2.2 Rußbildungsmechanismen

Ruß stellt den Hauptbestandteil von Partikeln im dieselmotorischen Abgas dar. Neben Druck und örtlicher Flammentemperatur ist das örtliche Luftverhältnis maßgeblich für die Bildungsreaktion des Rußes verantwortlich. Unterschiedliche Bereiche der Gemischaufbereitung treten als Folge von Strahlzerstäubung und Verdampfung auf. Neben den thermodynamischen Randbedingungen sowie der Geometrie des Brennraums stellen unterschiedliche chemische Reaktionspfade die Haupteinflussgrößen dar. Innerhalb der letzten Jahre haben sich zwei Ansätze der Rußbildungshypothese etabliert: die Elementarkohlenstoffhypothese, welche als diffusionskontrollierte Rußbildung bezeichnet wird und somit gerade beim Dieselprozess Verwendung findet [76, 158], sowie die Acetylentheorie (Polyzyklenhypothese), welche ebenfalls mit der Pyrolyse des Kraftstoffs beginnt und im motorischen Bereich am häufigsten verwendet wird [76, 127]. Folglich unterscheiden sich die Theorien teilweise und werden nachstehend beschrieben.

2.2.1 Elementarkohlenstoffhypothese

Neben den molekularen Bildungsschritten des Rußes wird bei der Elementarkohlenstoffhypothese auch der zeitliche Verlauf der Rußbildung berücksichtigt, dabei beruht die Hypothese auf der Betrachtung der Diffusionsgeschwindigkeit von Kohlen- und Wasserstoffmolekülen. Einen schematischen Überblick der unterschiedlichen Vorgänge der Rußbildung zeigt Abbildung 2.2.

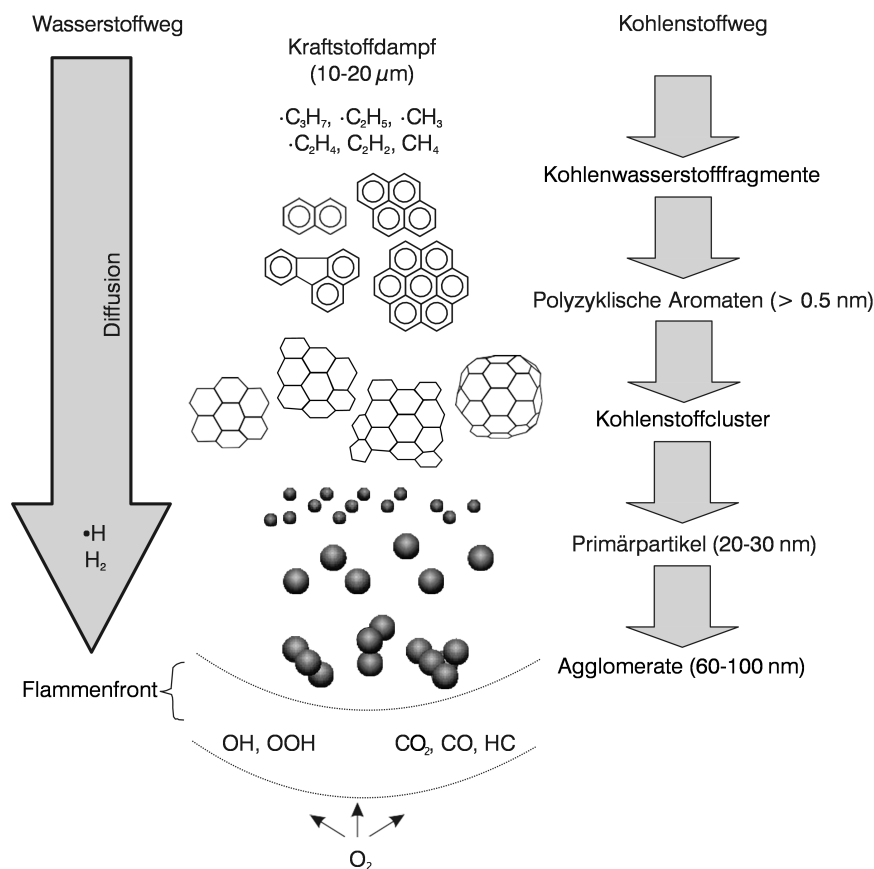


Abbildung 2.2: Elementarkohlenstoffhypothese nach Bockhorn [12, 23, 125]

Aufgrund der geringeren Masse und dem kleineren Durchmesser weisen Wasserstoffradikale / Wasserstoffmoleküle signifikant höhere Diffusionskoeffizienten als Kohlenwasserstoffradikale oder Rußteilchen auf. Infolgedessen kann der Wasserstoff größere Distanzen in gleicher Zeit zurücklegen als für die Rußbildung relevanten Spezies Acetylen, Polyacetylen und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) [6, 12]. Dadurch wird durch die chemischen Reaktionen von Wasserstoff mit Sauerstoff in der Flammenfront die Sauerstoffkonzentration erheblich reduziert, wodurch wiederum Wärme freigesetzt wird. Infolge der Erwärmung des Gemischs wird die Pyrolyse und Dehydrierung der Kohlenwasserstoffspezies beschleunigt. Da im Brennstoffgemisch nun kaum noch Sauerstoff vorhanden ist und somit keine Oxidation mehr stattfinden kann, schließen sich die verbleibenden Kohlenstoffatome über σ - und π -Bindungen zu Kohlenstoffclustern zusammen. Diese bilden sich zu Kohlenstoffgerüsten aus, in denen pentagonale und hexagonale Strukturen vorhanden sind. Primärpartikel entstehen aufgrund der Bildung von fullerenartigen sphärischen Schalen [41]. Parallel zu den hochkohlenstoffartigen Primärpartikeln entstehen polyzyklische Kohlenwasserstoffe, welche sich per Adsorption an die Rußpartikel anlagern [6, 40].

2.2.2 Acetylentheorie

Die Acetylenhypothese gilt als klassische Theorie zur Entstehung von Ruß. Sie postuliert, dass Ruß entsteht, indem aliphatische Kohlenwasserstoffe aufgespalten werden und die resultierenden Fragmente sich durch teilweise Dehydrierung zu chemisch stabileren Einheiten rekombinieren. Im Allgemeinen wird der Gas-Festkörper-Übergang von Kohlenwasserstoffspezies zu festen Kohlenstoffpartikeln als Rußbildung bezeichnet. Kritische Rußbildungstemperaturen liegen zwischen 1600 K und 1800 K vor. Der Rußbildungsprozess kann allgemein in physikalische und chemische, teils parallel ablaufende Hauptschritte gegliedert werden, welche im Folgenden erläutert werden.

- Pyrolyse der Kraftstoffmoleküle
- Bildung und Wachstum von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen
- Nukleation und Rußkeimbildung
- Oberflächenwachstum
- Koagulation
- Agglomeration
- Rußoxidation

Pyrolyse der Kraftstoffmoleküle

Im ersten Schritt werden die Kraftstoffmoleküle durch Oxidationsprozesse sowie Zersetzung chemischer Verbindungen unter Abspaltung von Wasserstoff zu Acetylen (C_2H_2) abgebaut. Dieser Prozess findet unter hoher Wärmeeinwirkung statt, ist stark temperaturabhängig und wird deswegen auch als thermische Pyrolyse bezeichnet. Neben dem stabilen Acetylen entstehen zusätzlich Methylen-, Ethylen- und Propylen-Radikale, deren Oxidation stark abhängig vom Sauerstoffgehalt ihrer Umgebung ist. Die zunehmende kinetische Stabilität des Acetylens bei steigender Temperatur kann erklären, warum bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen eine vollständige Zersetzung zu Acetylen stattfinden kann [78]. Acetylen wird als Ausgangsbasis für die Entstehung von Partikeln gesehen [154].

Bildung und Wachstum von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen

Abbildung 2.3 zeigt schematisch die Bildung des ersten aromatischen Rings. Infolge der Reaktion zwischen Acetylen und CH oder CH_2 entsteht das Propargyl-Radikal (C_3H_3). Durch Rekombination der zwei reaktionsfreudigen Propargyl-Radikale bei Temperaturen von über 1000 K entsteht im Anschluss Benzol (C_6H_6) [105].

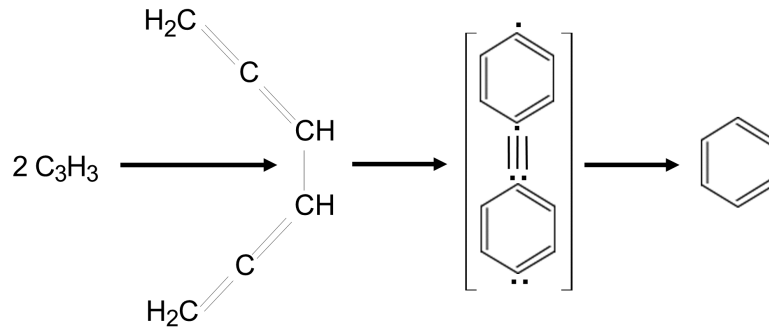


Abbildung 2.3: Bildung des ersten aromatischen Rings [105, 154]

Aufbauend auf dem ersten aromatischen Ring entstehen weitere polyzyklische Kohlenwasserstoffe, welche wesentliche Vorläufer der Partikelbildung sind. Durch fortschreitende Wasserstoffabspaltung und Acetylenanlagerung entstehen zusammenhängende Ringe. Dieser oft verwendete Ansatz im motorischen Bereich wird als HACA-Mechanismus (*engl. Hydrogen-Abstraction- C_2H_2 -Addition*) bezeichnet und bildet die Grundlage der Acetylentheorie [132]. Eine weitere Möglichkeit ist der direkte Zusammenschluss eines Benzolrings. Hochsiedende Aromaten verstärken die Partikelbildung deutlich [24, 94], da diese als Rußvorläufer fungieren. Die beiden Bildungspfade sind schematisch in Abbildung 2.4 gegenübergestellt. Die Kraftstoffzusammensetzung ist dementsprechend mit verantwortlich, welche Bildungspfade auftreten. Dominierend ist in aller Regel der HACA-Mechanismus, da auch beim Zusammenschluss von zwei aromatischen Ringen diese bei hoher Temperatur wieder zu Acetylen abgebaut werden [158].

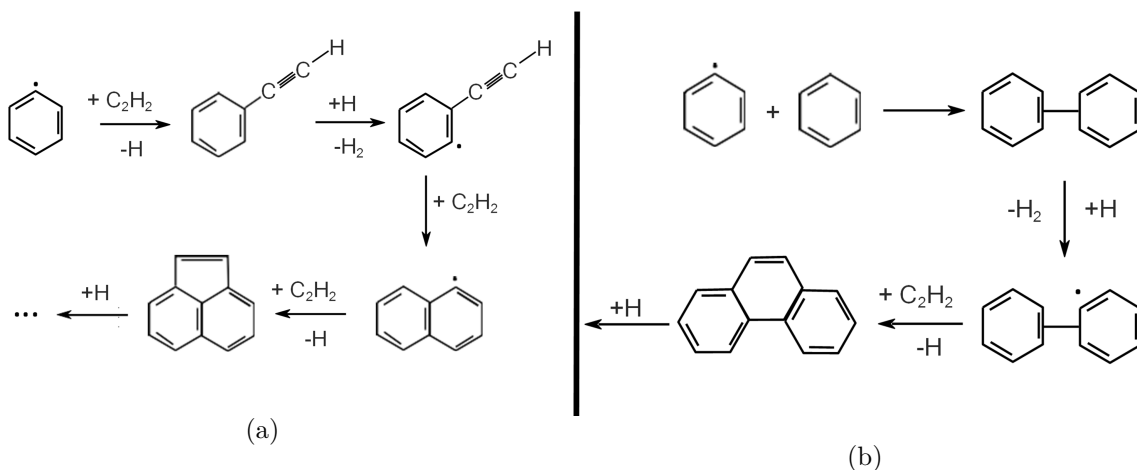


Abbildung 2.4: HACA Mechanismus (a) / PAK Modell - Ringpolymerisation [22] (b)

Nukleation und Rußkeimbildung

Durch planares Wachstum der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe und somit zunehmend größerer Molekülmasse entstehen durch Nukleation die ersten Rußkeime mit einer Größe von wenigen Nanometern. Diese Zusammenballung der Acetylenringe führt zu einer Kohlenstoffanreicherung, womit der Übergang der Moleküle aus der Gasphase in die feste Phase eingeleitet wird. Allgemein liegt in dieser Phase ein H/C -Verhältnis von ca. $1/8$ vor [73]. Hierbei können ebenfalls unterschiedliche Reaktionspfade zur Rußkeimbildung beschrieben werden. Zum einen besteht die Theorie, dass durch physikalische Koaleszenz zwei planare PAKs kollidieren und dadurch ein dreidimensionaler sphärischer Rußkeim entsteht. Hierbei werden die Moleküle durch Van-der-Waals-Kräfte aneinandergebunden [120, 121]. Eine weitere Theorie ist, dass sich durch chemische Koaleszenz quer zueinander angelagerte dreidimensionale PAK-Moleküle bilden [3]. Beide Theorien sind auf die räumliche primäre Reaktionszone begrenzt, da hier ausreichend hohe Reaktionstemperaturen sowie Ionenkonzentrationen vorliegen [5]. Im Allgemeinen kann festgehalten werden, dass die Rußkeime keinen signifikanten Anteil an der Rußmasse beitragen, allerdings sorgen sie für eine größere Oberfläche für nachstehende Wachstumsmechanismen.

Oberflächenwachstum

Infolge von ablaufenden Oberflächenwachstumsreaktionen (Acetylenanlagerung aus der Gasphase an aktiver Oberfläche) folgt nach dem Nukleationsprozess weiteres Wachstum der Primärpartikel durch Massenzunahme. Diese heterogenen Wachstumsreaktionen an der Oberfläche laufen ebenfalls nach dem zuvor beschriebenen HACA-Mechanismus ab. Wasserstoff wird abgespalten und Ethinmoleküle lagern sich an, woraus eine Zunahme der Rußmasse resultiert [79]. Im Verlauf des Prozesses nimmt die Partikelgröße zu, während die Anzahl der Partikel weitgehend unverändert bleibt. Durch den Zerfall der Acetylenstrukturen folgt eine Reduktion des H/C -Verhältnisses. Das Oberflächenwachstum ist aufgrund der immer geringer werdenden Konzentration des Acetylens innerhalb der Flamme ebenfalls zeitlich begrenzt. 95 % der Rußmasse werden über das Oberflächenwachstum gebildet [39].

Koagulation

Neben dem Oberflächenwachstum tritt teilweise simultan stattfindend eine Koagulation auf. Koagulation beschreibt die Kollision zweier Partikel, wodurch die Partikelanzahl abnimmt, die Gesamtpartikelmasse und das Volumen aber nahezu unverändert bleiben. Diese neuen Primärpartikel weisen eine sphärische Form auf. In diesem Stadium weisen die Partikel eine Größe zwischen 10 und 50 nm auf. Maßgeblich für die Größe der Primärpartikel sind das Luft-Kraftstoff-Verhältnis sowie die Drehzahl des Motors und dementsprechend die zur Verfügung stehende Zeit [83].

Agglomeration

Agglomeration beschreibt den Prozess, bei dem sich die primären Partikel zu kettenförmigen, fraktalen Strukturen aufgrund der reduzierten Reaktionsfreudigkeit der Partikel sowie der reduzierten Anzahl an Kohlenwasserstoffen in der Gasphase zusammenfügen. Im Gegensatz zur Koagulation behalten die Partikel beim adhäsiven Anlagern an den jeweiligen Oberflächen ihre Struktur [158]. Daraus resultiert ein weiterer Anstieg des Partikeldurchmessers, der typischerweise mehr als 100 nm beträgt.

Rußoxidation

Parallel zum Rußbildungsprozess findet in allen Stufen die Rußoxidation von bereits gebildetem Ruß als auch von Rußvorläuferspezies statt. Die Rußpartikel oxidieren heterogen auf ihrer Oberfläche, was dazu führt, dass die Masse des Rußes durch die Bildung von Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid aus dem zuvor gebildeten Ruß (Spezies) abnimmt. Die Differenz zwischen Rußbildung und Rußoxidation innerhalb des Brennraums ist die im Abgas gemessene Partikelemission. Als typische Oxidationskomponenten innerhalb der Flamme sind Hydroxid (OH) und Sauerstoff in atomarer und molekularer Form (O und O_2) vorhanden. Daneben können auch Wasser, Kohlenstoffdioxid oder Stickoxide (inklusive Distickstoffoxid = N_2O) den Ruß oxidieren. Der Grad der Oxidation sowie die vorherrschende Reaktion sind abhängig von den Verbrennungsbedingungen. Die verschiedenen Phasen der Rußbildung sowie der Oxidation sind über einen Zyklus schematisch in Abbildung 2.5 dargestellt.

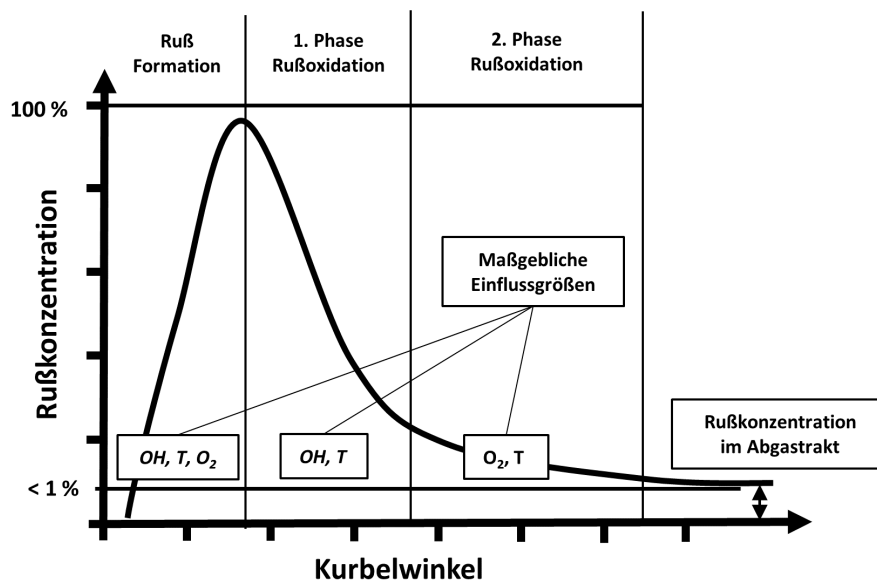


Abbildung 2.5: Kurbelwinkelaufgelöster schematischer Verlauf der innermotorischen Rußformation und -oxidation im Brennraum modifiziert nach [7, 152]

So stellt bei überstöchiometrischen Bedingungen ($\lambda > 1$) und niedrigeren lokalen Temperaturen molekularer Sauerstoff den Hauptreaktanten der Oxidation dar. Dieser Fall tritt am Ende der Diffusionsverbrennung bei Dieselmotoren ein und wird als Niedertemperaturoxidation bezeichnet [56, 61]. Bei unterstöchiometrischen Bedingungen ($\lambda < 1$) sowie hohen Temperaturen stellen OH -Radikale als auch atomarer Sauerstoff die Hauptreaktanten dar. Dies wird als Hochtemperaturoxidation bezeichnet und tritt bei der Diffusionsverbrennung auf [121]. Allgemein läuft die Oxidation immer in zwei Schritten ab. Anfänglich entsteht auf der Oberfläche durch die Adsorption eines Sauerstoffatoms ein Komplex, der daraufhin dissoziiert. Dies führt im Anschluss zur Ablösung eines Kohlenstoffatoms von der Oberfläche, welches als Kohlenmonoxid in die Gasphase entlassen wird [138]. Da ein Großteil des während des Verbrennungszyklus entstehenden Rußes, wie zuvor beschrieben, bereits parallel wieder oxidiert wird, entspricht die im Abgas gemessene Rußkonzentration lediglich einem Bruchteil der ursprünglich gebildeten Menge.

In Abbildung 2.6 sind nochmals die verschiedenen Phasen der Rußentstehung/Oxidation schematisch in Abhängigkeit der Reaktionszeit zusammengefasst und gegenübergestellt. An dieser Stelle soll nochmal verdeutlicht werden, dass vor allem bei Temperaturen zwischen 1600 und