

Rußreakтивität bei Nutzfahrzeugdieselmotoren

Zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften

der Fakultät für Maschinenbau
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte
Dissertation
von

Dipl.-Ing. Sven Lindner
aus Karlsruhe

Tag der mündlichen Prüfung:
Hauptreferent:
Korreferent:

12.09.2016
Prof. Dr. sc. techn. Thomas Koch
Prof. Dr.-Ing. Henning Bockhorn

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Doktorand in der Entwicklungsabteilung Performance & Emissions Medium Duty Engines der Daimler AG in Stuttgart im Zeitraum von November 2012 bis Oktober 2015.

Allen voran gilt mein Dank Herr o. Univ. Prof. Dr. sc. techn. Thomas Koch vom Institut für Kolbenmaschinen des Karlsruher Instituts für Technologie für die Betreuung meiner Arbeit. Im Speziellen danke ich für die Freiheit während der Erstellung der Arbeit und die bereichernden Diskussionen während unserer regelmäßigen Treffen. Mein besonderer Dank gilt Herr o. Univ. Prof. Dr. Henning Bockhorn vom Engler-Bunte-Institut Bereich Verbrennungstechnik des Karlsruher Instituts für Technologie für die Übernahme des Korreferats und die wissenschaftliche Betreuung. Die konstruktiven Diskussionen und Anregungen waren für die inhaltliche Ausrichtung meiner Arbeit sehr wertvoll.

Mein weiterer ganz besonderer Dank gilt meinem Betreuer Herr Dr. Alexander Massner und meinem Teamleiter Herr Prof. Dr. Uwe Gärtner für die hervorragende Betreuung während der Doktorarbeit. Das große Vertrauen und die vorbehaltlose Unterstützung haben entscheidend zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Dank gilt auch dem Leiter der Abteilung „Performance & Emissions Medium Duty Engines“ Herrn Dr. Marko Weirich, der die Bearbeitung meines Themas zu jederzeit unterstützt und mitgetragen hat.

Heiko Dannenmann, Kevin Heiner, Bernhard Lauss, Jonas Kopp und Manuel Groemann danke ich für ihre engagierte Mitarbeit an meinen Studien im Rahmen ihrer Bachelor- und Masterarbeiten.

Herzlicher Dank gilt auch Herrn Michael Stiller für die Unterstützung am mittelschweren Vollmotorenprüfstand, Herrn Herbert Zöller für die Unterstützung am Einzyylinderprüfstand, Herrn Dr. Johannes Gerhard für die Unterstützung bei der Simulation mit Axitrap und Herrn Dr. Ronny Meissner für die anregenden Gespräche.

Die angenehme Arbeitsatmosphäre im Team „Vorentwicklung Performance & Emissions“ und die gegenseitige Unterstützung sorgten für ein fruchtbare Arbeitsumfeld und die nötige Motivation während der Arbeit. Aus diesem Grund möchte ich allen Kollegen ganz herzlich danken.

Für die Erstellung der TPO-Analysen und konstruktiven Diskussionen danke ich Herrn o. Univ.-Prof. Dr. Reinhard Niessner und Frau Dr. Henrike Bladt (Institut für Was-

Vorwort

serchemie und Chemische Balneologie an der Technischen Universität München). Für die Erstellung der TG-FTIR, TG-MS, BET- und Elementaranalysen und die kompetenten Anregungen danke ich Herrn Michael Ströbele (Engler-Bunte-Institut, Bereich Verbrennungstechnik am Karlsruher Institut für Technologie).

Ganz besonders möchte ich mich auch bei meinen Eltern für ihre Unterstützung, Geduld und ihr großes Verständnis während dieser Zeit bedanken.

Stuttgart, September 2016

Sven Lindner

Abstract

The regeneration behavior of diesel particulate filters (DPF) is significantly influenced by the reactivity of the stored soot. Among others, soot structure and composition determines this soot reactivity. However, there is still a lack of analyses which describe the effects on soot reactivity that various engine operating parameters have.

Content of this work was the investigation of the impact of the diesel engine combustion on soot reactivity. The soot structure and soot composition of different reactive diesel soot samples was analyzed. Additionally, the impact of the soot reactivity on the diesel particulate filter regeneration was examined.

A medium duty single-cylinder engine ($V_H = 1.28 \text{ l}$) with a common rail injection system was used to analyze the correlations between the diesel engine combustion process and soot reactivity. The temperature programmed oxidation (TPO) was used to reveal the soot samples reactivity to oxygen. The results show the effect of single engine operating parameters like the combustion air to fuel ratio, egr rate, begin of injection (BOI) on soot reactivity. It could be demonstrated that the soot reactivity is strongly dependent on the intensity of the in-cylinder soot oxidation. In-cylinder soot oxidation in turn is significantly influenced by the concentration of oxygen, temperature, pressure and mixture preparation. Based on the results of the parameter variations a model for the calculation of soot reactivity depending on the main impact factors was developed.

In addition, soot structure and composition was studied in dependence of soot reactivity. For the soot characterization, BET analysis, HRXPS, HRTEM, SAED, EELS, TGA-FTIR and TGA-MS were applied. The results show that more reactive soot samples are composed of smaller primary particles and more amorphous structures. Additionally, the experiments indicate that besides the soot structure and soot composition also the content and contact with ash can significantly influence the oxidation behavior of soot.

Diesel particulate filter regeneration experiments were additionally carried out on a medium duty full engine ($V_H = 7.7 \text{ l}$) test bench to analyze the influence of soot reactivity on the regeneration efficiency in particulate filters. It can be concluded that the regeneration temperature can be significantly reduced and soot mass limits (SML) are lower for more reactive soot types. For this purpose soot reactivity has to be taken into account for DPF application.

The results give new insights and show how soot reactivity can contribute to an optimization of the overall system comprising engine and exhaust aftertreatment system.

Kurzfassung

Das Regenerationsverhalten von Dieselpartikelfiltern (DPF) wird maßgeblich von der Reaktivität des gespeicherten Rußes bestimmt. Die Kenntnis über die Rußreaktivität ist für einen effizienten und sicheren DPF-Betrieb essentiell, stellt aber immer noch einen weitestgehend unerforschten Einflussparameter dar. In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Hauptaufgaben bearbeitet. Zum einen ist dies die umfassende Identifizierung und Charakterisierung von denjenigen innermotorischen Vorgängen, die die Rußreaktivität bei Dieselmotoren maßgeblich beeinflussen. Zum zweiten wurde anhand dieser Erkenntnisse der Einfluss der Rußreaktivität auf den Betrieb von Dieselpartikelfiltern untersucht.

An einem Medium Duty Einzylinderprüfstand ($V_H = 1.28 \text{ l}$) mit Common Rail Einspritzsystem wurde der Zusammenhang zwischen der dieselmotorischen Verbrennung und der Rußreaktivität analysiert. Zur Bestimmung der Rußreaktivität wurde die Temperaturprogrammierte Oxidation (TPO) angewendet. Die Ergebnisse zeigen, wie sich einzelne Motorbetriebsparameter auf die Rußreaktivität auswirken. Zusammenfassend hat sich gezeigt, dass die Rußreaktivität maßgeblich von der Intensität der innermotorischen Rußnachoxidation abhängt. Diese wird wiederum von verschiedenen Parametern wie der Sauerstoffkonzentration, der Temperatur, dem Druck oder der Gemischaufbereitung beeinflusst. Basierend auf den Beobachtungen der einzelnen Parametervariationen wurde ein empirisches Modell entwickelt, das aus den wesentlichen Einflussfaktoren auf die Rußnachoxidation besteht.

Zur Charakterisierung der Struktur und Zusammensetzung unterschiedlich reaktiver Ruße wurde die BET-Analyse, HRXPS, HRTEM, SAED, EELS, TGA-FTIR und TGA-MS angewendet. Die Ergebnisse zeigen, dass reaktivere Ruße kleinere Primärpartikel und mehr amorphe Strukturen aufweisen. Des Weiteren wurde beobachtet, dass neben der Rußstruktur und -zusammensetzung auch der Anteil und die Durchmischung mit Asche eine signifikante Einflussgröße auf das Abbrandverhalten darstellt.

DPF-Regenerationsversuche wurden an einem Medium Duty Vollmotorenprüfstand ($V_H = 7.7 \text{ l}$) durchgeführt, um den Einfluss auf den Betrieb von DPFs zu bewerten. Es konnte nachgewiesen werden, dass bei reaktiveren Rußen die Regenerationstemperatur signifikant abgesenkt werden kann, wobei die maximalen Rußbeladungen (SML) im Vergleich entsprechend niedriger sind. Bei der Applikation von Dieselpartikelfiltern ist es somit unerlässlich, die Rußreaktivität als Einflussgröße zu berücksichtigen.

Kurzfassung

Die Ergebnisse erweitern den Kenntnisstand und zeigen, wie die Fußreaktivität zu einer Optimierung des Gesamtsystems bestehend aus Motor und Abgasnachbehandlung beitragen kann.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	iii
Abstract	v
Kurzfassung	vii
Inhaltsverzeichnis	xi
1. Einleitung	1
2. Grundlagen	3
2.1. Dieselmotorische Emissionen	3
2.2. Rußbildung	6
2.3. Innermotorische Rußbildungs- und -oxidationsvorgänge	9
2.4. Rußzusammensetzung und -struktur	10
2.5. Rußoxidation unter O ₂ und NO ₂	12
2.6. Partikelminderung	14
2.6.1. Innermotorische Partikelminderung	15
2.6.2. Nachmotorische Partikelminderung	17
3. Stand der Technik Rußreaktivität	19
3.1. Einfluss der dieselmotorischen Verbrennung auf die Rußreaktivität	20
3.2. Einfluss der Rußstruktur und -zusammensetzung auf die Rußreaktivität	24
3.3. Einfluss der Rußreaktivität auf die Auslegung und den Betrieb von Dieselpartikelfiltern	27
4. Methodik der experimentellen Untersuchungen	29
4.1. Untersuchungen am Medium Duty Einzylinderaggregat	29
4.2. Untersuchungen am Medium Duty Vollmotorenprüfstand	32
4.3. Rußprobensammlung	34
4.3.1. Filterproben	34
4.3.2. Pulverproben	35
4.4. Analyse der Rußreaktivität mittels Temperaturprogrammierter Oxidation (TPO)	35
4.5. Analyse der Rußstruktur und -zusammensetzung	37
4.5.1. BET-Analyse	37
4.5.2. Hochauflösende Röntgenphotoelektronenspektroskopie (HRXPS)	37

4.5.3. Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM)	38
4.5.4. Elektronenbeugung (SAED)	38
4.5.5. Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS)	38
4.5.6. Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS)	39
4.5.7. Thermogravimetrische Analyse (TGA)	39
5. Ergebnisse	41
5.1. Temperaturprogrammierte Oxidation zur Bestimmung der Rußreaktivität	41
5.2. Einfluss der dieselmotorischen Verbrennung auf die Rußreaktivität	44
5.2.1. Einfluss des Verbrennungsluftverhältnisses	44
5.2.2. Einfluss der Drehzahl	47
5.2.3. Einfluss der Last	50
5.2.4. Einfluss der Abgasrückführrate	52
5.2.5. Einfluss des Einspritzzeitpunktes	55
5.2.6. Einfluss der Voreinspritzung	58
5.2.7. Einfluss der Nacheinspritzung	61
5.2.8. Einfluss des Raildrucks	66
5.2.9. Einfluss der Düsenlochanzahl	69
5.2.10. Einfluss des Konizitätsfaktors	73
5.2.11. Einfluss von Drall	76
5.2.12. Einfluss von Biodiesel	79
5.2.13. Einfluss der innermotorischen Nachoxidation	82
5.2.14. Empirisches Modell zur Vorhersage der Rußreaktivität	84
5.2.15. Rußreaktivität im transienten Fahrbetrieb	86
5.3. Struktur und Zusammensetzung unterschiedlich reaktiver Ruße	88
5.3.1. Temperaturprogrammierte Oxidation der berußten Quarzfaserfilter	88
5.3.2. Thermogravimetrische Analysen der Pulverproben	93
5.3.3. HRTEM-Aufnahmen	97
5.3.4. HRTEM-EELS	98
5.3.5. BET-Messung zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche	99
5.3.6. ICP-MS zur Bestimmung der Aschezusammensetzung	101
5.3.7. XPS-Analyse	103
5.4. Einfluss der Rußreaktivität auf den Betrieb von Dieselpartikelfiltern	105
5.4.1. Einfluss der Rußreaktivität auf die aktive DPF-Regeneration	105
5.4.2. Einfluss von Wasserdampf auf die O ₂ -basierte Rußoxidation bei unterschiedlich reaktiven Rußen	109
5.4.3. Einfluss der Rußreaktivität auf die NO ₂ -basierte Rußoxidation	110
5.4.4. Einfluss auf die DPF-Regenerationsstrategie	111
6. Zusammenfassung und Ausblick	115
6.1. Zusammenfassung	115
6.2. Ausblick	119

A. Anhang	121
A.1. Prüfstandsaufbau Medium Duty Einzylinderaggregat	121
A.2. Kalibrierung der Rußoxidationskinetik anhand von TPO-Ergebnissen	122
A.2.1. Axitrap	123
A.2.2. Golem	123
A.3. Modellgasprüfstand zur TPO-Analyse	124
A.4. Ergebnisse der Atomabsorptionsspektrometrie der Asche aus TGA-FTIR Pulverproben	126
Abkürzungsverzeichnis	131
Abbildungsverzeichnis	139
Tabellenverzeichnis	141
Literaturverzeichnis	155
Publikationen	157

1. Einleitung

Die Entwicklungstrends der Motorenindustrie werden neben der Senkung des Kraftstoffverbrauchs in zunehmendem Maße durch die gesetzlichen Vorgaben zur Reduzierung der Emission der gesetzlich limitierten Abgaskomponenten wie Kohlenmonoxid (CO), Kohlenwasserstoffe (HC), Stickoxide (NO_x) und Partikel (PM) geprägt. Vor dem Hintergrund neuester Gesetzgebungen (Abb. 1.1) für Dieselnutzfahrzeuge werden Motorenhersteller vor große Herausforderungen gestellt, die trotz erheblicher Fortschritte in der Brennverfahrensentwicklung rein innermotorisch nicht mehr realisiert werden können.

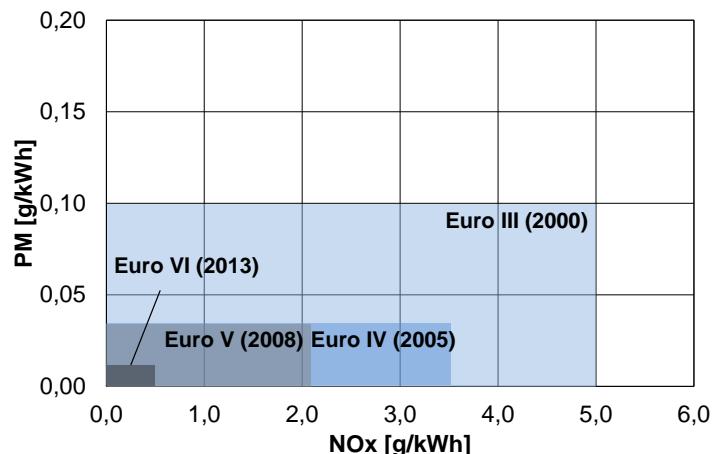


Abbildung 1.1.: Emissionsgrenzwerte für schwere Nutzfahrzeuge in Europa [152]

Insbesondere der Partikelgrenzwert erfordert die Einführung kombinierter Abgasnachbehandlungssysteme mit integrierten Dieselpartikelfiltern, deren Entwicklung und Betrieb einen hohen technischen Aufwand darstellen. Zum einen stellt sich durch den gefilterten Ruß ein erhöhter Gegendruck ein, der sich negativ auf den Kraftstoffverbrauch auswirkt. Zum anderen müssen Dieselpartikelfilter aufgrund des begrenzten Volumens regelmäßig effizient regeneriert werden. Im realen Fahrbetrieb muss ein sicherer Rußabbrand ohne Beschädigung des keramischen Partikelfilters und der nachgeschalteten Katalysatoren gewährleistet werden. Dabei wird die Rußoxidationsrate von verschiedenen, bereits intensiv untersuchten Faktoren wie z.B. dem Abgasmassenstrom, der

1. Einleitung

Sauerstoffkonzentration im Abgas, der Temperatur und der Geometrie- und Materialeigenschaften des Partikelfilters beeinflusst. Eine noch weitestgehend unerforschte Einflussgröße stellt die Reaktivität und Zusammensetzung des aus dem Motorabgas gefilterten Rußes dar, welche in Abhängigkeit der oben genannten Bedingungen bei der Rußbildung stark variieren kann. Unklar ist jedoch, wie verschiedene Betriebsparameter wie z.B. das Verbrennungsluftverhältnis oder der Einspritzzeitpunkt die Rußstruktur und Rußzusammensetzung und somit die Reaktivität der emittierten Rußpartikel beeinflussen.

Aufgrund dessen ist die Untersuchung der Einflussgrößen auf die Rußreakтивität, insbesondere bezüglich dieselmotorischer Betriebsparameter und die Wechselwirkungen zwischen Motorbetrieb, Rußreaktivität und Partikelfiltersystem von großem Interesse. Im Rahmen dieser Arbeit werden an einem Medium Duty Einzylinderaggregat ($V_H = 1.28 \text{ l}$) Variationen typischer motorischer Betriebsparameter gefahren und mit Hilfe von Teilstromverdünnungssystemen Rußproben gesammelt. Diese werden hinsichtlich ihrer Reaktivität mittels temperaturprogrammierter Oxidation (TPO) untersucht. Zusätzlich wird die Struktur und Zusammensetzung verschieden reaktiver Ruße analysiert, um Rückschlüsse auf die innermotorischen Rußbildungs- und -oxidationsvorgänge ziehen zu können. Um das Potential einer Reaktivitätserhöhung für reale DPF-Regenerationen zu evaluieren, werden Untersuchungen an einem Medium Duty Vollmotor ($V_H = 7.7 \text{ l}$) durchgeführt. Dabei wird die Auswirkung der Rußreaktivität auf die Regenerationstemperatur und -dauer und auf die maximale Rußbeladung von Dieselpartikelfiltern untersucht. Des Weiteren wird die NO₂-basierte Rußoxidation und der Einfluss von Wasser auf den Rußabbrand mit unterschiedlich reaktiven Rußen analysiert.

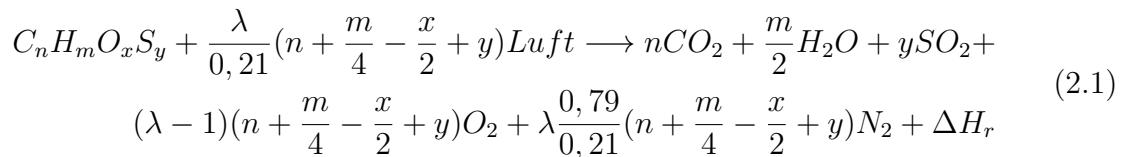
Die vorliegenden Untersuchungen zeigen signifikante Korrelationen der variierten Motorbetriebsparameter mit der Rußreaktivität und erweitern den bislang bekannten Kenntnisstand. Sie bestätigen die Notwendigkeit, den Parameter Rußreaktivität bei der Entwicklung von Brennverfahren, Abgasnachbehandlungssystemen und der Thermodynamikapplikation einzubeziehen. Die Ergebnisse verdeutlichen, wie die Dauerhaftbarkeit von Abgasnachbehandlungssystemen durch Kenntnis der Rußreaktivität erhöht und die Gesamtsystemkosten durch eine Reaktivitätserhöhung des Rußes optimiert werden können.

2. Grundlagen

2.1. Dieselmotorische Emissionen

Charakteristisch für die innermotorischen Abläufe in schnelllaufenden Dieselmotoren sind sowohl die Gemischbildung von Kraftstoff und Luft im Brennraum des Zylinders als auch die unmittelbare Selbstzündung dieses heterogenen Gemisches infolge von Verdichtung und Verbrennung [99], [103].

Bei der dieselmotorischen Verbrennung wird die im Kraftstoff gebundene chemische Energie durch die oxidative Umsetzung des Kraftstoffes freigesetzt und über den Kolben in mechanische Arbeit gewandelt. Das Freisetzen dieser Energie durch eine gezielte Verbrennung führt zur Bildung von Reaktionsprodukten, den Abgaskomponenten. Bei vollständiger Oxidation ergeben sich bei einem Verbrennungsluftverhältnis von $\lambda \geq 1$ für ein Mol eines nur aus den Komponenten Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H), Sauerstoff (O) und Schwefel (S) bestehenden Kraftstoffes nach folgender Bruttoumsatzgleichung, die Reaktionsprodukte Kohlendioxid (CO_2), Wasser (H_2O), Restsauerstoff (O_2), Schwefeldioxid (SO_2) und inerter Stickstoff (N_2) [30].



Bei der in einem Motor ablaufenden realen, unvollständigen Verbrennung finden sich daneben als Produkte Kohlenmonoxid (CO) sowie teilverbrannte oder unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC), Stickoxide (NO_x), Partikel (PM), sowie weitere aus Brennstoffkomponenten wie Schwefel gebildete Schadstoffe [119]. Die Abhängigkeit der Schadstoffkonzentrationen von dem Luftverhältnis für einen Dieselmotor mit direkter Einspritzung ist in Abb. 2.1 dargestellt.

Die Kohlenmonoxid-Anteile im Abgas von Dieselmotoren sind insgesamt sehr niedrig und steigen lediglich bei Annäherung an die Rußgrenze stärker an. Da der Dieselmotor zwar bei der Verbrennung örtlich fette Gemischzonen aufweist, jedoch insgesamt mit mageren Mischungsverhältnissen arbeitet, ist genügend Sauerstoff zur CO-Oxidation vorhanden. Inwieweit die örtlich hohen CO-Konzentrationen während der Expansion durch Nachoxidation abgebaut werden, hängt vom Gesamtluftverhältnis

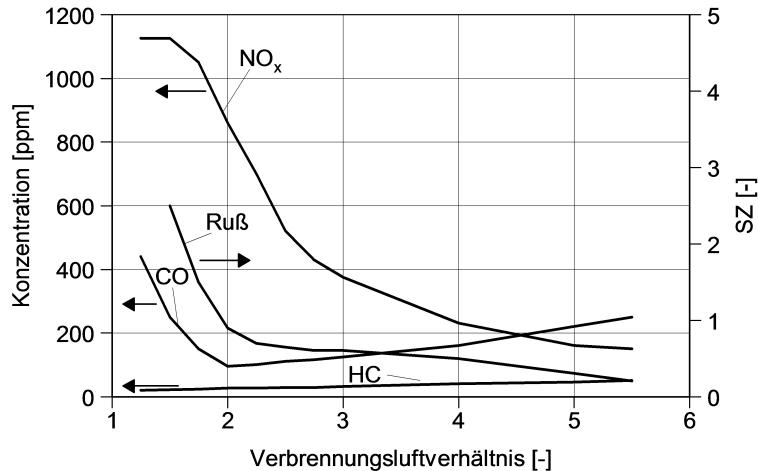


Abbildung 2.1.: Schadstoffemission eines Dieselmotors mit Direkteinspritzung (modifiziert nach [119])

(siehe Abb. 2.1) und vom Brennverfahren ab. Mit steigenden Verbrennungsluftverhältnissen wächst die CO-Konzentration trotz des Sauerstoffüberschusses aufgrund von zunehmend unvollständigerer Kraftstoffumsetzung bei fallendem Temperaturniveau und zunehmend größeren Zonen magerer Gemische an [98].

Die Kohlenwasserstoffkonzentration im dieselmotorischen Abgas ist wie die Kohlenmonoxidkonzentration niedrig. Sie entsteht aus Zonen, die nicht oder nicht vollständig von der Verbrennung erfasst werden. Solche Zonen sind zum Beispiel der äußere Rand des Kraftstoffstrahls, der aufgrund des zu mageren Gemischs nicht zündfähig ist oder die fetten Bereiche im Inneren des Kraftstoffstrahls, in denen Sauerstoffmangel herrscht und die HC-Oxidation nicht vollständig ablaufen kann. Die emittierten Kohlenwasserstoffe setzen sich aus verschiedenen Komponenten zusammen, die entweder vollständig unverbrannt oder teiloxidiert sein können. Gesetzlich reglementiert ist nur die Summe aller HC-Komponenten, die üblicherweise mit einem Flammen-Ionisations-Detektor bestimmt wird. Dabei wird weder die Zusammensetzung dieser Verbindungen noch deren Gefährdungspotential berücksichtigt. Die Kohlenwasserstoffe lassen sich in Alkane, Alkene, Aldehyde und aromatische Kohlenwasserstoffe unterteilen. Zu letzteren gehören unter anderem die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK), die teilweise extrem toxisch oder kanzerogen sind.

Die wichtigsten HC-Quellen bei der dieselmotorischen Verbrennung sind unter anderem gegen Ende der Verbrennung unkontrolliert eingebrachter Kohlenstoff, z.B. aus nachtropfenden Einspritzdüsen oder Kraftstoff, der durch nochmaliges Öffnen der Düseinnadel eingespritzt wird [99]. Des Weiteren können Brennraumzonen mit lokal extrem mageren Gemischverhältnissen oder sinkende Gastemperaturen in Zylinderwandnähe zum Erlöschen der Flamme und somit zu einer unvollständigen Verbrennung führen. Weitere Ursachen stellen das Löschen der Diffusionsflamme durch einen ra-

schen Druck- und Temperaturabfall während der Expansion oder Wandauftrag des eingespritzten Kraftstoffes dar, der nicht vollständig aufbereitet und verbrannt werden kann.

Stickstoff bildet drei Oxide mit der Formel NO_n ($n = 1; 2; 3$) und sechs Oxide der Formel N_2O_n ($n = 1; 2; 3; 4; 5; 6$) [53], [123]. Bei der Luftverunreinigung durch die dieselmotorische Verbrennung sind jedoch hauptsächlich die monomeren Stickstoffoxide Stickstoffmonoxid NO und Stickstoffdioxid NO_2 die relevantesten Verbindungen. Im Allgemeinen werden die beiden Verbindungen gemeinsam in der Kurzform NO_x dargestellt und als Stickoxide bezeichnet [74]. Stickstoffmonoxid kann während des Verbrennungsprozesses auf drei verschiedenen Wegen gebildet werden. Dabei unterscheidet man das sogenannte thermische NO, das bei hohen Temperaturen nach dem Zeldovich-Mechanismus aus Luftstickstoff gebildet wird, das sogenannte prompte NO, das durch den Fenimore-Mechanismus schon bei niedrigen Temperaturen aus dem Luftstickstoff entsteht und schließlich das Brennstoff-NO, das durch Umwandlung von im Brennstoff gebundenem Stickstoff hervorgerufen wird. Aufgrund sehr niedriger Stickstoffanteile im Dieselkraftstoff spielt das Brennstoff-NO dabei nur eine untergeordnete Rolle (ca. 1 %). Bei der motorischen Verbrennung entstehen etwa 5 bis 10 % der Stickoxide über den Fenimore-Mechanismus (promptes NO) [37], [155], [160] und [170] und 90 bis 95 % über den Zeldovich-Mechanismus [144], [166].

Dieser Anteil an der NO-Entstehung wird der temperaturabhängigen thermischen NO-Bildung hinter der Flammfront zugeschrieben. Deshalb wird die NO_x -Bildung stark von der Dauer der Hochtemperaturphase der Verbrennung beeinflusst. Durch den hohen Druck bei der motorischen Verbrennung sind die Reaktionszonen der Flammenfront extrem dünn und die Verweilzeiten in dieser Zone sehr kurz, weshalb das im Postflame-Bereich gebildete NO gegenüber dem in der Flammenfront dominiert [52]. Die Gleichgewichtsreaktionen von NO und die NO-Bildungsgeschwindigkeit nehmen mit den Konzentrationen von Stickstoff und Sauerstoff, sowie der Temperatur zu. Eine nennenswerte NO-Bildung findet bei der motorischen Verbrennung erst oberhalb von 2200 K statt [94]. Die wesentlichen Einflussfaktoren sind somit die Verweilzeit, die Sauerstoffkonzentration und die Temperatur, wobei letztere exponentiell in die Reaktionsgeschwindigkeit eingeht [157]. Weil die Temperatur in der späten Verbrennungsphase aufgrund der Expansion schnell abnimmt und die Rückreaktionen bei diesen Temperaturen extrem langsam ablaufen, kann das entstandene NO nicht mehr abgebaut werden. Deshalb liegt das emittierte Stickstoffmonoxid in einem metastabilen Zustand vor und zerfällt praktisch nicht mehr [53].

Ein weiteres gesetzlich reglementiertes Produkt aus der realen, unvollständigen Verbrennung stellen Partikel (PM) dar. Die amerikanische Umweltschutzbehörde EPA (Environmental Protection Agency) definierte den Begriff Partikel als die Gesamtmasse aller Stoffe außer Wasser, die von einem definierten Filter aus dem mit Luft verdünnten Abgas bei einer maximalen Temperatur von 51,7°C abgeschieden wird [109]. Die typische Zusammensetzung von Dieselpartikeln ist in Abb. 2.2 zu sehen. Danach bestehen Dieselpartikel zu 95 % aus organischen und zu 5 % aus anorganischen

2. Grundlagen

Bestandteilen. Je nach Art des gebildeten Rußes, Zusammensetzung und Verbrauch des verwendeten Motoröls, Abgastemperatur und Brennverlauf kann die Zusammensetzung der Dieselpartikel jedoch stark variieren.

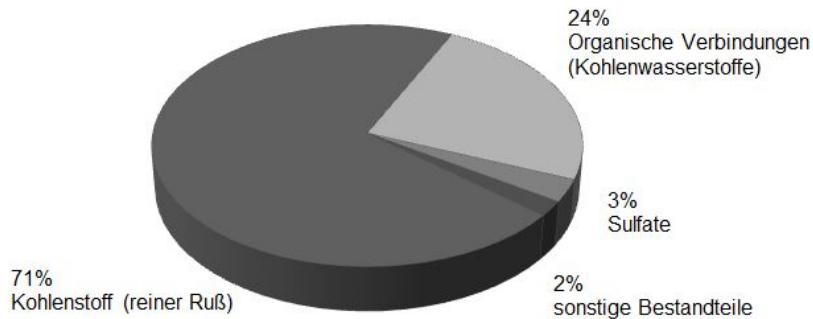


Abbildung 2.2.: Typische Zusammensetzung von Dieselpartikeln, modifiziert nach [30]

Wie aus Abb. 2.2 ersichtlich, besteht der organische Anteil der Partikel vorwiegend aus Ruß (INSOF, engl.: insoluble organic fraction) und den daran angelagerten Kohlenwasserstoffen (SOF, engl.: soluble organic fraction). Der anorganische Anteil setzt sich im Wesentlichen aus Aschen von Öladditiven, Rostpartikeln, Metallspänen, keramischen Fasern, Salzen und Wasser zusammen. Ursache der beim Dieselmotor prinzipbedingten Partikelemission ist die Bildung eines Rußkerns während der Verbrennung. Auf diese soll im folgenden Unterkapitel genauer eingegangen werden.

2.2. Rußbildung

Den Hauptbestandteil von Partikeln im dieselmotorischen Abgas stellt Ruß dar. Desse Bildung setzt bei Temperaturen zwischen 1585 und 1700 K ein und kann in die sechs Schritte (1) Bildung von Vorläufermolekülen, (2) Nukleation bzw. Bildung von Partikeln, (3) Partikelwachstum durch Reaktion mit gasförmigen Stoffen, (4) Koagulation durch reaktive Zusammenstöße von Partikeln, (5) Karbonisierung der Partikel, (6) Oxidation von Vorläufersubstanzen und Partikeln unterteilt werden [40], [142], [161] und [166].

Wie in Abb. 2.3 zu sehen ist, wird die Rußbildung von Vorläufermolekülen wie Acetylen (C_2H_2), Polyinen (C_nH_2), polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) wie Naphthalin ($C_{10}H_8$) oder Benzol (C_6H_6) eingeleitet. Diese entstehen durch eine thermische und oxidative Pyrolyse. Darunter versteht man den Zerfallsprozess von höhermolekularen zu kleineren, ungesättigten Kohlenwasserstoffmolekülen wie z.B. Acetylen, mit zum Teil radikalischer Charakter unter Abspaltung von Wasserstoff (Dehydrierung). Zu diesem Schritt (1), der Bildung von Vorläufermolekülen und Schritt (2), der Nukleation bzw. Bildung von Rußpartikeln, existieren verschiedene Ansätze für

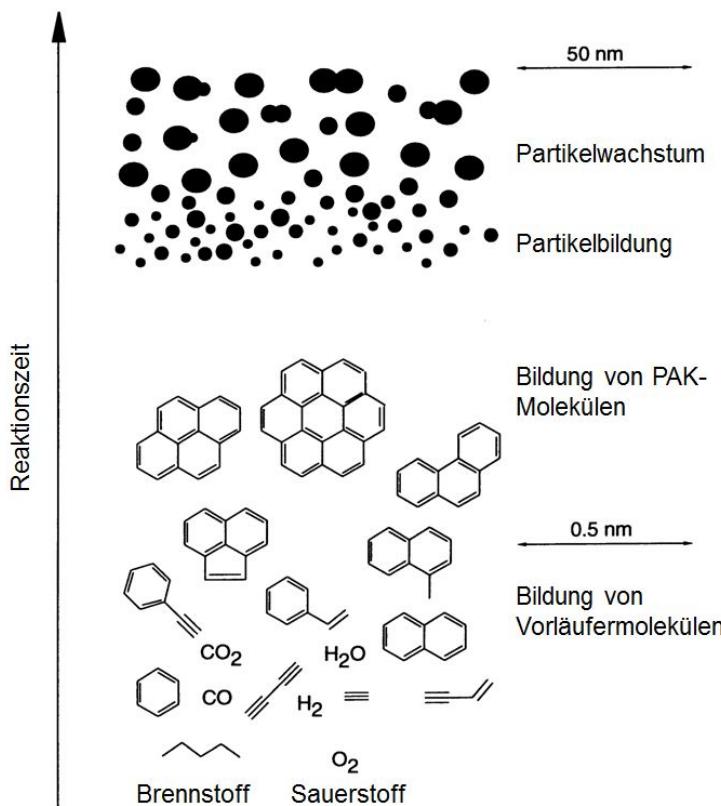


Abbildung 2.3.: Russbildung (schematisch), modifiziert nach [12]

Mechanismen, die auf experimentellen Untersuchungen von chemischen Flammenzusammensetzungen basieren [16], [23], [46], [76] und [161]. Die Bildungsmechanismen werden zum gegenwärtigen Zeitpunkt in zwei etablierten Rußbildungshypothesen, dem PAK-Modell und dem Polyin-Modell, beschrieben (siehe Abbildung 2.4).

Das Polyin-Modell geht für die Rußbildung von einem Mechanismus der Abspaltung aliphatischer Kohlenwasserstoffe und der anschließenden Rekombination der entstandenen Moleküle aus. Dabei gilt Acetylen C₂H₂ als Basisedukt für die Polymerisation zu Polyinen [9]. Dieses Modell wird durch die Tatsache unterstützt, dass sich die thermodynamische Stabilität des Acetylen C₂H₂ und Polyinen C_nH₂ mit zunehmender Temperatur erhöht. Demnach wird die Rußbildung ausgehend von einer Dimerisierung von Acetylen zu Butadiin und einer anschließenden Polymerisation und Ringschluss zu polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) initiiert [76], [77].

Im Vergleich zum Polyin-Modell geht das PAK-Modell nicht von Polyinen sondern stattdessen von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen als Vorläufermoleküle für die Rußbildung aus. Nach dieser Hypothese bilden sich erste PAKs wie z.B. Benzol C₆H₆ durch die radikalische Reaktion von kurzkettigen Kohlenwasserstofffragmenten. Diese wachsen im nächsten Schritt durch Ringpolymerisation oder den HACA-Mechanismus, der für „H-Abstraktion und C₂H₂-Addition“ steht. Dem-

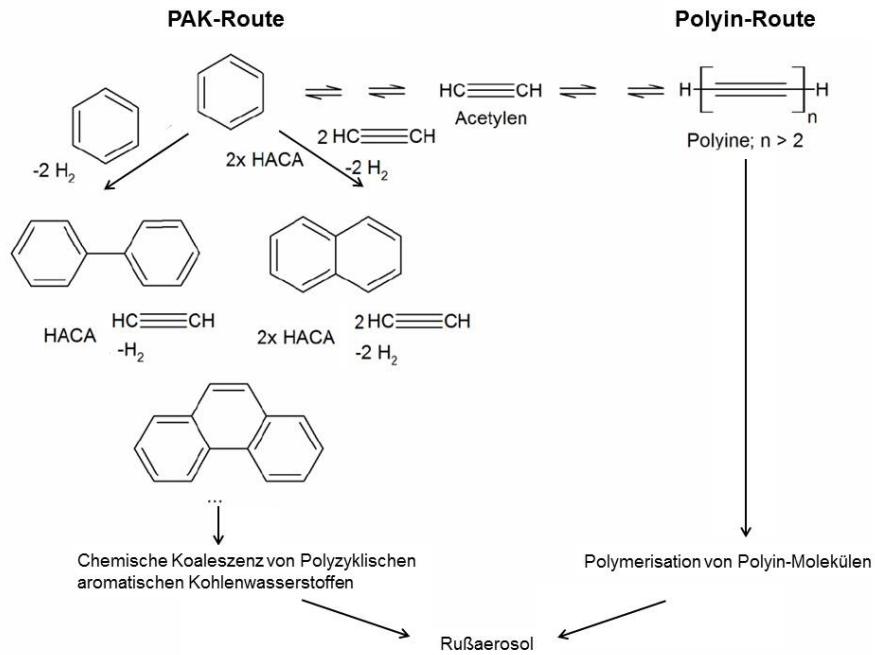


Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung des PAK-Modells (links) und des Polyin-Modells (rechts) zur Beschreibung der Bildung von Rußvorläufermolekülen, modifiziert nach [77]

nach werden wiederholt Wasserstoffatome H abstrahiert und anschließend Reaktionen mit kurzkettigen Kohlenwasserstoffen wie Acetylen eingegangen. Des Weiteren kann es zur Wasserstoffmigration in diesen Radikalen kommen, wodurch neben der Bildung von sechsgliedrigen Ringstrukturen auch die Bildung fünfgliedriger Kohlenstoffringe ermöglicht wird [3], [39] und [40]. Anschließend werden durch Kollision von PAK-Molekülen unter Dehydrierung Kohlenstofffragmente gebildet. Diese dienen als Wachstumszentren für Primärpartikel. Die Bildung von Vorläufermolekülen und die Kollision der PAK-Moleküle sind simultan ablaufende Prozesse [40], [76] und [77].

Im Schritt (3) der Rußbildung, das Partikelwachstum, wachsen die polzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) zu immer größeren Gebilden an. Ab diesem Moment spricht man üblicherweise von Rußpartikeln, da die PAK nicht mehr in einer Ebene angeordnet sind, sondern ein räumliches Gebilde darstellen. Das Partikelwachstum wird über Reaktionen mit Reaktanden in der Gasphase generiert. Zu diesen gehört neben den PAKs hauptsächlich Acetylen, das über den bereits genannten HACA-Mechanismus mit den Rußpartikeln reagieren kann [66].

Im Schritt (4) der Rußbildung, die Koagulation, schließen sich die Rußkerne durch koaleszentes Wachstum zu kugelförmigen Primärpartikeln zusammen. Die Primärpartikel agglomerieren anschließend zu kettenartigen, fraktalen Gebilden, die aus mehreren tausend Partikeln bestehen können.

Während Schritt (5), der Karbonisierung, steigt der Kohlenstoffanteil der Rußpartikel auf Kosten des Wasserstoffgehaltes durch Dehydrogenierung an. Dieser Prozess geht einher mit dem weiteren Wachstum und der Anordnung der polyaromatischen Schichten in den Rußpartikeln [161].

Schritt (6), die Oxidation, verläuft simultan und in Konkurrenz zu den anderen fünf beschriebenen Schritten. Dabei werden die Rußpartikel und Vorläufermoleküle vorwiegend von OH-Radikalen und atomarem bzw. molekularem Sauerstoff oxidiert. Die der Oxidation zugrunde liegenden Mechanismen werden in Kapitel 2.5 beschrieben.

2.3. Innermotorische Rußbildungs- und -oxidationsvorgänge

Die Rußemissionen von Dieselmotoren sind hauptsächlich von der Sprayzerstäubung und -verteilung, der Ladungsbewegung, dem Turbulenzgrad und dem Druck abhängig. Im Vergleich zu Ottomotoren sind die Rußkonzentrationen aufgrund der fetten Gemischzonen relativ hoch [50], [118]. Die Rußbildung setzt vor allem ab Luftverhältnissen von $\lambda = 0,7$ bis $0,5$ ein [49]. Während des Verbrennungsprozesses wird Brennstoff mit hohem Druck eingespritzt, um ein feines Spray zu generieren. Das Gemisch im Spraykegel ist deutlich unterstöchiometrisch und führt zur Rußbildung. Einige Tröpfchen können unter bestimmten Bedingungen auf die Zylinderwände treffen, wobei durch die schlechte Durchmischung in diesen Regionen Pyrolysereaktionen und Rußbildung einsetzen [29].

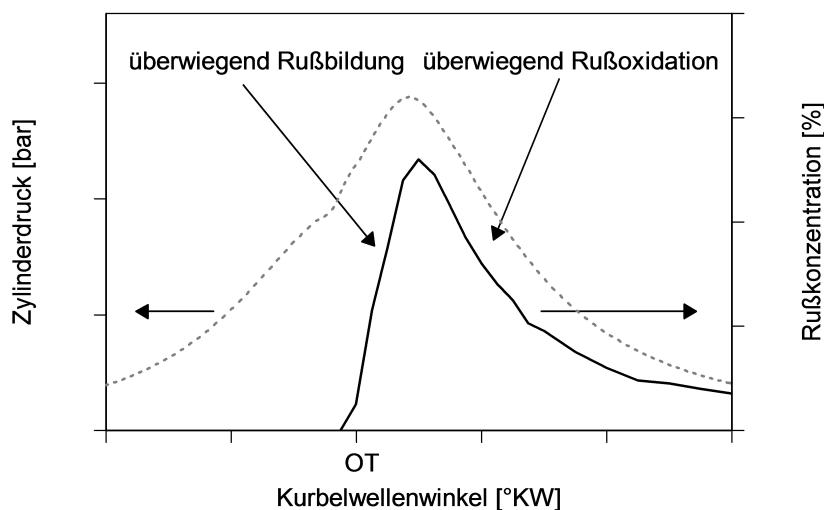


Abbildung 2.5.: Innermotorische Rußbildung und -oxidation über dem Kurbelwinkel (schematisch)

2. Grundlagen

Des Weiteren sind auch die Brennstofftropfen, die gegen Ende der Einspritzung eingespritzt werden, aufgrund des reduzierten Einspritzdruckes für gewöhnlich etwas größer und sind dadurch auch eine Quelle für die Rußbildung. Zeitaufgelöste Messungen der Rußkonzentration [45] haben gezeigt, dass bereits kurz nach dem Zündbeginn, der überwiegend in einem Luftverhältnisbereich um $\lambda = 0,7$ erfolgt [126], im Spraykern Ruß gebildet wird. Das Maximum der Rußkonzentration wird bereits etwa 5 Grad Kurzwinkel nach dem Zündbeginn erreicht [72], [88] und [140], siehe Abb. 2.5.

Wenn der gebildete Ruß im weiteren Verbrennungsprozess in Kontakt mit sauerstoffreichen Regionen kommt, wird dieser wieder oxidiert, sodass die vom Motor emittierte Rußmasse deutlich geringer als die zum Maximum gebildete Menge ist [64], [65], [67] und [68]. Dabei wird der Ruß neben Sauerstoff hauptsächlich von OH, aber auch H₂O und CO₂ oxidiert [5], [86], [113], [121] und [159]. Diese Zusammenhänge führen bei einer Variation der Last oder Drehzahl bei sonst identischen Betriebsparametern zu unterschiedlichen Rußemissionen. Bei niedrigen Drehzahlen steht mehr Zeit für die Rußnachoxidationsphase zur Verfügung als bei hohen Drehzahlen [85]. Simultan zur Rußbildung werden auch größere PAK-Moleküle gebildet, die während der Expansionsphase und im Abgasstrang auf der Rußoberfläche kondensieren [29], [154].

2.4. Rußzusammensetzung und -struktur

Die Zusammensetzung und Morphologie von Dieselruß lassen sich nicht genau definieren, da sie sich je nach Brennverfahren, Kraftstoff, Betriebspunkt usw. deutlich voneinander unterscheiden können. Die Aufnahme (siehe Abb. 2.6 a.) von Ruß unter einem hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop (HRTEM) zeigt, dass Ruß typischerweise in Form von kettenartigen Agglomeraten mit Größen bis zu 100 μm vorliegt. Diese Agglomerate setzen sich wiederum aus kleinen sphärischen oder nahezu sphärischen Primärpartikeln zusammen, siehe Abb. 2.6 b.). Die einzelnen Primärpartikel weisen Durchmesser von 10 bis 50 nm auf [156] und können 10⁵ bis 10⁶ Kohlenstoffatome enthalten.

Auf der Rußoberfläche befinden sich adsorbierte Kohlenwasserstoffe, die lösliche organische Fraktion (SOF; engl.: soluble organic fraction) und anorganisches Material wie zum Beispiel Sulfate. Ein großer Teil der adsorbierten Kohlenwasserstoffe kann durch Ausheizen des Rußes wieder leicht entfernt werden, wobei charakteristische Peaks je nach Art der Kohlenwasserstoffe beobachtet werden [1], [21]. Der SOF-Anteil, sowie Wasser und Sulfate lagern sich während der Expansionsphase und im Abgasstrang am Ruß an. Die Art und Menge der adsorbierten Stoffe ist abhängig vom jeweiligen Betriebspunkt, also der Temperatur und Abgaszusammensetzung [33], [52] und [106].

Auf der HRTEM-Aufnahme Abb. 2.6 b.) ist zu erkennen, dass die Rußoberfläche Stufen und Defekte aufweist, welche durch die konzentrische, zwiebelschalenartige Anordnung zahlreicher Kristallite entsteht [26]. Ein Primärpartikel besteht aus etwa 10³

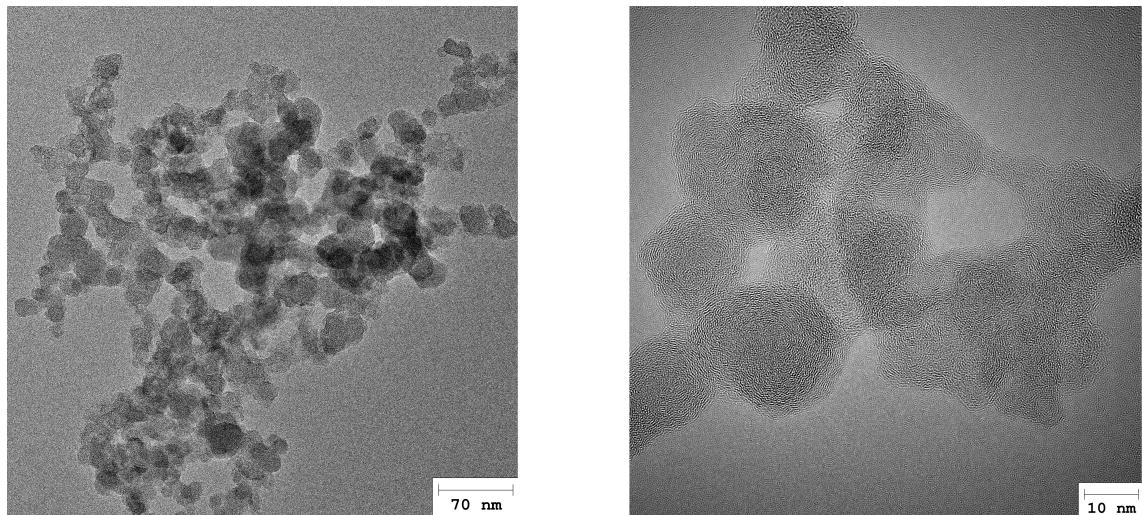


Abbildung 2.6.: HRTEM-Aufnahmen a.) eines Dieselrußagglomerates und b.) von Primärpartikeln aus Dieselruß

solcher Kristallite [161]. Die Rußstruktur und insbesondere der Anteil graphitischer und amorpher Kohlenstoffstrukturen ist allgemein stark abhängig von der Kraftstoffzusammensetzung und den motorischen Parametern [84]. Dabei zählen zu den amorphen Strukturen die PAKs, welche zwiebelschalenartig angeordnet im Partikelinnern oder adsorbiert auf der Oberfläche vorliegen, und andere organische Verbindungen. Die Form der BET Adsorptionsisotherme von Rußproben kann Aufschluss darüber geben, wie viele solcher Defekte sich auf der Rußoberfläche befinden, da diese Defekte Stellen mit hoher Energie aufweisen [22]. Bei Untersuchungen mittels Röntgenbeugung konnte gezeigt werden, dass die Abstände der Gitterebenen in den Kristalliten zwischen 0.35 und 0.36 nm liegen [52], [56]. Die Kristalldurchmesser liegen in einem Bereich zwischen 1.2 nm [52] und 1.4 nm [56] und sie bestehen aus zwei bis fünf Ebenen hexagonal flächenzentrierter Felder aus Kohlenstoffatomen. Versetzungen und Fünf- oder Siebenringe in der Struktur führen dabei zu einer Krümmung der Oberfläche [44].

Die spezifische Oberfläche verschiedener Rüße wurde mittels BET-Analyse unter Verwendung von Stickstoff bei einer Temperatur von 77 K untersucht und liegt in einem Bereich zwischen 20 und 230 m²g⁻¹ [112], [164]. Die tatsächliche spezifische Oberfläche von Ruß liegt aufgrund der Porenstruktur und der Morphologie über der theoretischen spezifischen Oberfläche von sphärischen Primärpartikeln. Ahlström und Odenbrand [1] konnten beobachten, dass sich bei dem von ihnen verwendeten Dieselruß die spezifische Oberfläche von 35 m²g⁻¹ auf 270 m²g⁻¹ durch Erhitzen unter inerten Bedingungen auf 600 °C erhöhen lässt. Dieses Verhalten impliziert, dass die existierenden Mikroporen mit Durchmessern von ungefähr 1 nm [145] in der Rußoberfläche von adsorbierten Verbindungen wie PAK-Molekülen verschlossen werden.

Entsprechend den beschriebenen Mechanismen bei der Rußbildung besteht dieser vorwiegend aus Kohlenstoff, welcher typischerweise etwa 80 bis über 95 % der Masse au-

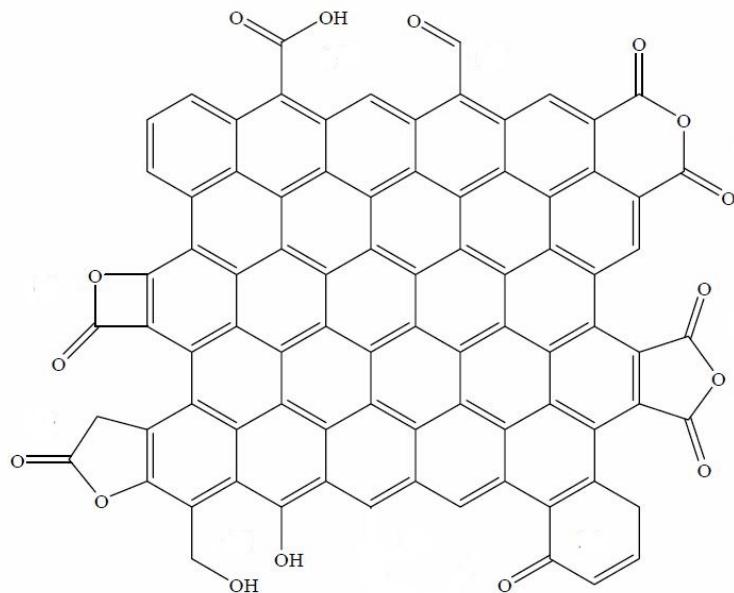


Abbildung 2.7.: Oberflächengruppen auf Ruß, modifiziert nach [158]

tomobilen Dieselrußes einnimmt. Die beiden anderen Komponenten sind Wasserstoff und Sauerstoff, welcher in Form von Carbonyl-, Ether- oder Alkoholgruppen chemisch gebunden ist [14], [27], [25], [32], [35], sowie in aromatischen Verbindungen enthalten ist, siehe Abb. 2.7. Mindestens 1 % des Rußes besteht aus Wasserstoff. In frischem Ruß kann auch deutlich mehr Wasserstoff enthalten sein.

2.5. Rußoxidation unter O₂ und NO₂

Zur Oxidation des im Dieselpartikelfilter abgeschiedenen Rußes stehen die Abgaskomponenten O₂ (im %-Bereich) und NO₂ (im ppm-Bereich) zur Verfügung. Die Rußstruktur, also die Ausdehnung, die Orientierung, die Ordnung und die Zugänglichkeit der Graphenschichten und die Rußzusammensetzung bestimmen die Oxidationsreaktivität des Rußes.

Die im Ruß vorliegenden Kristallite bestehen aus basalen und am Rande liegenden Kohlenstoffatomen. Dabei stellen insbesondere die am Rand befindlichen Kohlenstoffatome reaktive Zentren C^R dar [153], deren Anzahl hauptsächlich von der Ausdehnung der Graphenschichten abhängig ist [124]. Zum einen sind diese Atome leichter zugänglich für Oxidantien, zum anderen können sie, im Gegensatz zu den basalen Kohlenstoffatomen, aufgrund ihrer ungepaarten sp²-Elektronen kovalente Bindungen mit Sauerstoffatomen eingehen [87], [153]. Des Weiteren verursacht die Krümmung der Graphenschichten durch fünf- und siebengliedrige Kohlenstoffringe Spannungen

in den chemischen Bindungen, so dass die geschwächten Kohlenstoffbindungen dem oxidativen Angriff stärker ausgesetzt sind [28], [71], [142] und [153].

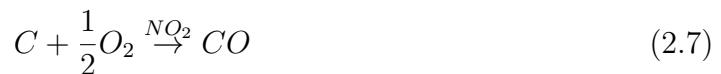
Die Reaktion der Oxidantien mit Ruß besteht mindestens aus zwei Schritten. Zuerst wird ein Sauerstoffatom aus der Gasphase auf der Rußoberfläche unter Bildung eines festen Komplexes chemisorbiert. Diese Komplexe können unter anderem Carbonyle, Semichinone oder Pyrone sein [105]. Im nächsten Schritt zerfällt dieser Komplex unter Abspaltung eines Kohlenstoffatoms aus der Rußmatrix und Bildung von CO oder CO_2 , 2.2 und 2.3.



Stickstoffdioxid ist im Vergleich zu Sauerstoff ein deutlich reaktiveres Oxidans gegenüber Kohlenstoff [137], [142] und [143]. So läuft die O_2 -basierte DPF-Regeneration bei Temperaturen von 780 bis 980 K ab, während für die NO_2 -basierte Regeneration nur Temperaturen zwischen 470 und 770 K nötig sind [36], [75] und [142]. Die Reaktion von NO_2 mit Ruß läuft mechanistisch analog zu der Reaktion von O_2 mit Ruß ab, wobei die Reaktionsprodukte CO, CO_2 und NO entstehen [60], [148], [165] und die Komplexbildung über andere intermediäre Verbindungen abläuft [143]. In Summe ergeben sich für die direkte Reaktion von NO_2 mit Kohlenstoff die Reaktionen 2.4 und 2.5 [60].



In zusätzlicher Anwesenheit von O_2 erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit. Laut [60], [100] verlaufen die Reaktionen von O_2 und NO_2 parallel und additiv, wobei zusätzliche intermediäre Komplexe als Begründung für die Erhöhung der Oxidationsgeschwindigkeit genannt werden. Jedoch vermuten Jacquot u. a. [58] hingegen, dass die Zersetzung der mit NO_2 gebildeten Komplexe durch O_2 begünstigt werden. Allgemein laufen die stattfindenden Vorgänge nach Reaktion 2.6 und 2.7 ab.



Untersuchungen haben gezeigt, dass H_2O neben O_2 die Reaktion von NO_2 mit Ruß beschleunigt [58]. Wenn alle drei Verbindungen O_2 , NO_2 und H_2O vorliegen, wird die höchste Reaktionsgeschwindigkeit erreicht. Dabei wurde ein kumulativer Effekt von

Sauerstoff und Wasser auf die Rußoxidation mit NO_2 beobachtet, dessen Effekt mit zunehmender Temperatur abnimmt [58].

2.6. Partikelminderung

Um die immer strengeren Abgasnormen [31] einhalten zu können, sind sowohl innermotorische als auch nachmotorische Maßnahmen nötig. Dabei wird im Speziellen auf die Maßnahmen zur Partikelminderung in den nachfolgenden Kapiteln 2.6.1 und 2.6.2 genauer eingegangen. Im Fokus der Dieselmotorenentwicklung steht sowohl die Stickoxid- als auch die Partikelreduktion im Vordergrund. Wie in Abb. 2.8 schematisch dargestellt, ist die simultane Optimierung der Stickoxid- und Partikelemission bzw. des Kraftstoffverbrauchs jedoch aufgrund gegensätzlicher Auswirkungen relevanter Verbrennungskenngrößen auf die Partikel- und Stickoxidbildung mit motorischen Maßnahmen nur bedingt möglich. Im Folgenden werden einige der innermotorischen Maßnahmen zur Schadstoffminderung kurz dargestellt. Für weitere Anwendungsformen und Ausführungsbeispiele zur innermotorischen NO_x - und Partikelminderung sei auf [98] verwiesen.

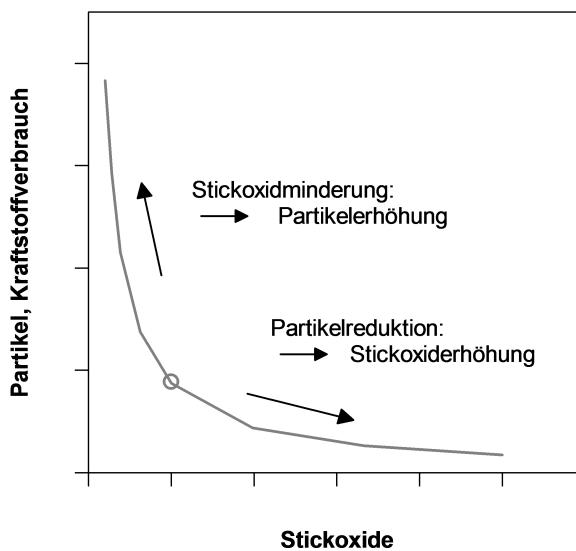


Abbildung 2.8.: Trade-Off zwischen Stickoxid- und Partikelemissionen

Die unterschiedlichen Maßnahmen zur innermotorischen Reduktion der NO_x -Emission müssen im Wesentlichen darauf zielen, die thermische NO-Bildung abzusenken. Hierzu lassen sich aus den in Kapitel 2.1 beschriebenen Entstehungsursachen Maßnahmen zur NO_x -Minderung gemäß [79] ableiten. Diese stellen die Absenkung der Temperatur in der Verbrennungszone und im Abgas, die Reduzierung der Sauerstoffkonzentration sowie die Verkürzung der Verweilzeit des Abgases bei hohen Temperaturen dar. Das

höchste NO_x-Minderungspotential liegt dabei in der Absenkung von lokalen Spitzen-temperaturen in der frühen Verbrennungsphase [52] und [120]. Im Allgemeinen führen Maßnahmen zur NO_x-Minderung zu einem thermodynamisch ungünstigeren Verhalten und somit zu einem erhöhten Kraftstoffverbrauch.

2.6.1. Innermotorische Partikelminderung

In diesem Abschnitt wird der Effekt unterschiedlicher motorischer Konstruktions- und Prozessparameter auf die Rußemission diskutiert. Die Rußbildung findet in sauerstoffarmen Bereichen der Flamme statt, in welchen sich der Kraftstoff unter extremem Luftmangel mit heißem Verbrennungsgas durchmischt. Wesentliche Ansatzpunkte zur innermotorischen Reduktion der Rußemissionen bilden Maßnahmen zur Beeinflussung der Verbrennungstemperatur, Qualität der Gemischaufbereitung, Gemischbewegung, Kraftstoffzusammensetzung, Diffusionsgeschwindigkeit und der Reaktionszeit [52], [97] und [119].

Ein kritischer Aspekt hinsichtlich der Partikelemissionen stellt der Drall und die Kraftstoffbeaufschlagung der Zylinderwände und Kolbenmulde dar. Die Luftmitführung in den Strahl ist von der Strahlgeschwindigkeit und dem Spritzkegelwinkel aber weniger von Drall beeinflusst. Drall erhöht jedoch die Turbulenz und Durchmischung, was die Verbrennungsrate in der späten Verbrennungsphase beschleunigt. Dies erlaubt eine schnelle Verbrennung des gebildeten Rußes, während die Gastemperaturen in der frühen Expansionsphase noch relativ hoch sind. Die Drallbewegung kann unter bestimmten Bedingungen zu hoch sein, wodurch sich einzelne Flammen überlagern können. Dies führt dazu, dass die Ladungsluft nahe des Kurbels unausgenutzt bleibt und aufgrund fetter Gemischzonen die Verbrennung und Rußnachoxidation verlangsamt werden [7].

Der Einspritzzeitpunkt kann komplexe Auswirkungen auf die Rußbildungs- und Oxidationsmechanismen während des Verbrennungsprozesses haben. Generell führen frühere Einspritzzeitpunkte zu niedrigeren Partikel- und höheren NO_x-Emissionen, wobei eine späte Einspritzung den gegenteiligen Effekt hat. Dieser Zusammenhang führt zu dem in Abb. 2.8 bereits dargestellten NO_x-PM-Trade-Off. Eine Frühverstellung des Einspritzzeitpunktes erhöht zuerst die Menge an gebildetem Ruß, da ein größerer Anteil des Kraftstoffes bei höheren Temperaturen verbrennt [98]. Aufgrund des früheren Verbrennungsendes kann der gebildete Ruß jedoch durch die höheren Temperaturen wieder oxidiert werden [133]. Die Intensität dieser Nachoxidationsphase ist dabei ausschlaggebend für die Höhe der Partikelemission.

Eine erst kürzlich entwickelte und praktische Methode zur Partikelminderung stellt die Nutzung von mehrfachen Einspritzungen innerhalb eines Arbeitsspieles dar. Bereits zahlreiche experimentelle und analytische Untersuchungen haben die Mechanismen der simultanen Absenkung der NO_x- und Partikelemissionen analysiert [17], [48], [91], [96], [104], [114], [117] und [151]. Multiple Einspritzungen wurden durch die Einführung

2. Grundlagen

von Hochdruck-Common-Rail-Einspritzsystemen ermöglicht, die mittels elektronischer Steuerung von Magnetventilen variable Einspritzzeitpunkte und kurze Einspritzmengen realisieren können. Eine typische Einspritzstrategie mit mehreren Einspritzungen besteht aus einer Vor-, einer Haupt- und einer Nacheinspritzung, wobei Einspritzstrategien mit deutlich mehr Einspritzungen bereits untersucht wurden oder bereits in Verwendung sind. Die Voreinspritzung führt zu einer Erhöhung der Temperatur vor der Haupteinspritzung und somit zu einer Verkürzung des Zündverzuges [91], [114]. Der verkürzte Zündverzug reduziert die in der vorgemischten Verbrennung umgesetzte Kraftstoffmenge der Haupteinspritzung und führt somit aufgrund eines niedrigeren Druckgradienten zu einer Absenkung des Verbrennungsgeräusches. Voreinspritzungen führen jedoch in den meisten Fällen zu einer Erhöhung der Partikelemission [114]. Der günstige Effekt von Mehrfacheinspritzungen auf die Partikelreduktion kann mit Hilfe von kleinen Einspritzmengen (in der Größenordnung von etwa 10 % der Haupteinspritzung) nach der Haupteinspritzung realisiert werden [18], [55]. Zum einen wird durch die nochmalige Einspritzung eine zusätzliche Turbulenz erzeugt, die dazu führt, dass sich mehr Frischluft mit dem bereits verbrannten Gemisch vermischt und somit die Nachoxidation des gebildeten Rußes begünstigt [48]. Zum anderen führt die vorgemischt verbrennende Nacheinspritzung zu einer geringen zusätzlichen Rußbildung, aber auch zu einer Temperaturerhöhung im Brennraum, wodurch die Rußnachoxidationsrate erhöht wird [91], [114]. Die Erhöhung des Einspritzdruckes wurde auch durch die Einführung von direkteinspritzenden Brennverfahren mit Hochdruckeinspritzung ermöglicht [78]. Dabei wird die Rußoxidation durch eine Turbulenzerhöhung im Brennraum ohne signifikante Verschlechterung des Kraftstoffverbrauchs verbessert, [10], [42], [43], [57], [102] [114] und [147]. Zukünftig stellt die Optimierung der Einspritzsysteme und -strategie ein großes Potential zur Absenkung der limitierten Abgaskomponenten und des Kraftstoffmehrverbrauches dar [18], [47], [55], [73], [101], [130], [131] und [150].

Typischerweise lassen sich bei Dieselmotoren durch eine Erhöhung der Ladelufttemperatur und des Ladedruckes die Partikelrohemissionen reduzieren. Dabei führt eine Erhöhung der Ladelufttemperatur aufgrund des geringeren Abstands zwischen Einspritzdüse und Diffusionsflamme (engl.: lift-off length) zu Beginn für eine Erhöhung der gebildeten Rußmenge [116]. Jedoch ist wie bei der Frühverstellung des Einspritzzeitpunktes nicht die Rußbildungsphase sondern die Rußnachoxidationsphase der dominierende Einflussfaktor für die Partikelemission. Bei höheren Temperaturen nimmt die Oxidationsrate der Kraftstoff- und Rußumsetzung zu. Eine Ladedruckerhöhung führt zu einem höheren Verbrennungsluftverhältnis und somit auch zu einer verbesserten Durchmischung von Kraftstoff und Luft. Des Weiteren wird aufgrund der vergleichsweise hohen Sauerstoffkonzentration die Rußnachoxidation begünstigt. Beides führt zu einer geringeren Partikelemission.

Neben der Optimierung konventioneller heterogener Dieselbrennverfahren werden zur innermotorischen Schadstoffminderung zunehmend alternative homogene Brennverfahren untersucht, welche unter dem Begriff HCCI (engl.: Homogeneous Charge Compression Ignition) zusammengefasst werden. Dabei können durch Selbstzündung eines

homogenen Luft-Kraftstoff-Gemisches lokal fette Zonen minimiert und die Verbrennungstemperatur durch eine einheitliche Temperaturverteilung im Brennraum deutlich abgesenkt werden [38], [127], [141], [149] und [168]. Nach dem derzeitigen Stand ist die Verwendung dieses Brennverfahrens jedoch auf den niedrigen Teillastbereich beschränkt. Nachteilig bei der Anwendung des HCCI-Brennverfahrens sind ein erhöhter Kraftstoffverbrauch, deutlich erhöhte HC- und CO-Emissionen, ein erhöhtes Verbrennungsgeräusch durch steile Zylinderdruckanstiege sowie die mangelnde Regelbarkeit einer kontrollierten Selbstzündung [41].

2.6.2. Nachmotorische Partikelminderung

Zur nachmotorischen Reduktion der an die Umwelt emittierten Rußpartikel werden insbesondere bei Dieselmotoren Partikelfilter eingesetzt. Dabei ist zwischen offenen und geschlossenen Dieselpartikelfiltern (DPF) zu unterscheiden. Die geschlossenen Filtersysteme, auch als Wandstromfilter bezeichnet, bestehen aus monolithischen Strukturen und können je nach Gesamtsystemauslegung und Prozessbedingungen aus unterschiedlichen keramischen Materialien wie Cordierit oder Siliciumcarbid (SiC) bestehen. Aufgrund der besseren Temperaturbeständigkeit, höheren Wärmeleitfähigkeit und Materialfestigkeit gewinnen jedoch Filter aus SiC zunehmend an Bedeutung.

Bei Wandstromfiltern sind die Längskanäle jeweils alternierend an der Vorder- oder Rückseite verschlossen. Das in einen offenen Kanal eintretende Abgas wird durch eine poröse Keramikwand in die zum Austritt hin offenen Nachbarkanäle geleitet, wobei die partikuläre Emission an den Filterwänden abgeschieden wird [110], siehe Abb. 2.9. Diese geschlossenen Filtersysteme erzielen gravimetrische Filtereffizienzen von über 90 % für Partikelgrößen von 15 bis 500 nm [125].

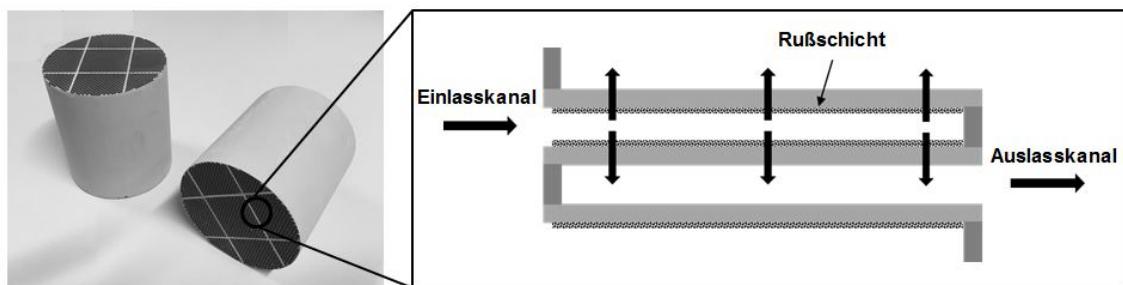


Abbildung 2.9.: Schematischer Aufbau und Funktionsweise eines geschlossenen DPF-Systems

Die im DPF gesammelten Partikel müssen entweder kontinuierlich respektive diskontinuierlich aus dem Filter entfernt werden, da mit der stetigen Rußabscheidung eine Erhöhung des Strömungswiderstandes im Abgasstrang einhergeht [51]. Bei der Regeneration wird der abgeschiedene Ruß zu CO bzw. CO₂ oxidiert. Entscheidend ist hierbei unter anderem die Reaktivität des Rußes. Je reaktiver der Ruß, umso leichter

2. Grundlagen

lässt sich dieser oxidieren. Grundsätzlich unterscheidet man zwischen zwei Arten der Filterregeneration. Bei der *aktiven Regeneration* werden aktiv Maßnahmen eingeleitet, um die Abgastemperatur periodisch bis zur Zündtemperatur des Rußes zu erhöhen. Dabei kann die sogenannte *aktive Regeneration* je nach Maßnahme und Temperaturniveau O₂- oder NO₂-basiert ablaufen.

Systeme mit einer aktiven Regeneration regenerieren gesteuert in Abhängigkeit des Beladungszustandes. Dabei ist die Voraussetzung eine externe Energiezufuhr, welche üblicherweise durch Dieselnacheinspritzung oder Abluftdrosselung erzielt werden kann [61] und [80]. Bei Dieselnutzfahrzeugen hat sich hauptsächlich eine Sekundärkraftstoffeinspritzung vor dem Dieseloxidationskatalysator durchgesetzt. Hier wird eine definierte Menge an Kohlenwasserstoffen eindosiert und über dem DOC oxidiert, wodurch mittels der erzeugten Exothermie die Zieltemperatur des Abgases erreicht wird und der Ruß mit Sauerstoff nach Gleichung 2.2 und 2.3 reagieren kann. In diesem Fall ist es wichtig, dass in Abhängigkeit der Filterbeladung dosiert wird. Eine weitere Einflussgröße könnte hierbei auch die Reaktivität des Rußes sein, deren Einfluss Gegenstand dieser Arbeit ist. Ansonsten können während der Regeneration aufgrund eines unkontrollierten Abbrandes Temperaturspitzen erreicht werden, die zur thermischen Zerstörung des Filters und des in der Regel nachgeschalteten SCR-Katalysators führen können.

Bei der *passiven Regeneration* wird der Ruß kontinuierlich oxidiert, sodass im normalen Fahrbetrieb eine Regeneration eintritt. Hier verläuft die Rußoxidation hauptsächlich unter Beteiligung von Sauerstoff O₂ und Stickstoffdioxid NO₂ ab, weil die Abgastemperaturen für gewöhnlich deutlich unterhalb des Temperaturbereichs liegen, in dem Sauerstoff alleinig mit dem Ruß reagiert [137], [142] und [143]. Dabei liegt der Arbeitsbereich zwischen 250 bis 450 °C [13]. Oberhalb von ungefähr 450 °C läuft die O₂-basierte Oxidation zunehmend schneller ab, weil unter anderem die NO₂-Konzentrationen aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichts limitiert sind. Aufgrund der geringen NO₂-Konzentration im Rohabgas, ist der Einsatz eines vorgeschalteten Dieseloxidationskatalysators für die passive Regenerationsfähigkeit entscheidend. Dieser oxidiert in Abhängigkeit von der Temperatur, der Raumgeschwindigkeit und Gaszusammensetzung einen Teil des Stickstoffmonoxids NO zu NO₂. Das so gebildete NO₂ reagiert anschließend im Dieselpartikelfilter mit dem Ruß und wird dabei wieder zu NO reduziert, siehe 2.6 und 2.7.

3. Stand der Technik Rußreaktivität

Zu Beginn des Kapitels soll zuerst darauf eingegangen werden, was im Folgenden unter dem Begriff der Rußreaktivität verstanden wird. Entscheidend für die Regeneration von Dieselpartikelfiltern ist die Rußoxidationsreaktivität, bei der der abgeschiedene Ruß durch Oxidation zu CO_2 und CO in Anwesenheit der im Abgas enthaltenen Gase wie O_2 , NO_2 und H_2O gasifiziert wird. Die Rußoxidationsreaktivität wird auch vereinfacht als Rußreaktivität bezeichnet.

Wichtige Verfahren zur Bestimmung der Reaktivität stellen unter anderem die Temperaturprogrammierte Oxidation oder die Thermogravimetrische Analyse dar. Dabei ist darauf zu achten, dass die sogenannte Rußreaktivität je nach Analyseverfahren und Studie mit unterschiedlichen Kennzahlen gleichgesetzt wird. Des Weiteren hängt die gemessene Rußreaktivität auch maßgeblich von dem Aufbau der Anlage und den Bedingungen während der Analyse ab. So bestimmen die Temperaturrampe, die Synthesegaszusammensetzung und Zusammensetzung der Rußprobe [11] maßgeblich das Abbrandverhalten und somit die jeweilige Kenngröße, mit der die Rußreaktivität gleichgesetzt wird. Bei der Thermogravimetrischen Analyse wird die Probe typischerweise in einem Tiegel analysiert, wobei Tiegelgeometrie, Tiegelmaterial, Probemenge und die Stelle, an der die Probentemperatur gemessen wird, die Abbrandgeschwindigkeit und die gemessene Rußreaktivität beeinflussen. Aus diesen Gründen sind Rußreaktivitätsergebnisse verschiedener Messeinrichtungen und Studien nicht direkt miteinander vergleichbar.

In der Literatur [11], [20], [92], [93], [128], [129], [146] wird bei der Anwendung von Temperaturrampen meist als Rußreaktivität die Temperatur bezeichnet, bei der die maximale Summe an CO_2 und CO Emissionen auftritt, das heißt die maximale Umsatzrate beobachtet wird. Bei Verwendung der Thermogravimetrischen Analyse mit konstanter Temperatur wird die Reaktivität mit der Aktivierungsenergie für die Rußoxidation bezeichnet [70], [71] und [100]. In manchen Studien wird die Reaktivität auch als Zündtemperatur bezeichnet, bei der der Ruß merklich beginnt, oxidiert zu werden [138] und [139].

Im Rahmen dieser Studie wurde sowohl die Temperaturprogrammierte Oxidation als auch die Thermogravimetrische Analyse zur Bestimmung der Rußreaktivität herangezogen. Die jeweiligen Kennzahlen, die mit der Rußreaktivität gleichgesetzt werden, werden in Kapitel 4 erläutert.

3.1. Einfluss der dieselmotorischen Verbrennung auf die Rußreaktivität

Es ist bekannt, dass die Reaktivität von Dieselruß je nach motorischen Betriebsbedingungen variieren kann. In Abhängigkeit verschiedener motorischer Betriebsparameter wie zum Beispiel des Raildruckes, der Gemischzusammensetzung oder des Einspritzzeitpunktes werden die innermotorischen Rußbildung- und Nachoxidationsvorgänge und somit auch die Reaktivität des emittierten Rußes beeinflusst.

Su u. a. [146] verglichen den Ruß eines zweistufig aufgeladenen Versuchsmotors mit externer gekühlter Abgasrückführung, im Folgenden F-soot genannt, mit dem Ruß eines D2876 CR-Motors, im Folgenden G-soot genannt, bei 30 % Last, bei welchem die Rußemissionen durch Drosselung und Reduzierung des Raildruckes künstlich erhöht wurden. Detaillierte Unterschiede zwischen den beiden Motoren wurden nicht genannt. Die Rußproben wurden direkt aus dem Abgas auf Kupfernetzen gesammelt und hinsichtlich ihres Abbrandverhaltens mit der thermogravimetrischen Analyse untersucht. Es wurde beobachtet, dass der F-soot, dessen Primärpartikel kleinere Durchmesser aufwiesen, deutlich reaktiver als der G-Soot mit den größeren Primärpartikeln war. Als mögliche Ursachen für die höhere Reaktivität des F-soot wurden die bessere Gemischaufbereitung von Luft und Kraftstoff im Zylinder und das höhere Verbrennungsluftverhältnis genannt. Es wurde vermutet, dass durch das gehemmte Primärpartikelwachstum kleinere Partikel von ungefähr 13 nm mit einer höheren spezifischen Oberfläche gebildet wurden. Im Gegensatz dazu wurden unter den fetten Bedingungen und der schlechten Gemischaufbereitung im Zylinder des CR-Motors größere Primärpartikel von ungefähr 35 nm gebildet. Da weder der Einfluss des Verbrennungsluftverhältnisses noch der des Raildruckes unabhängig voneinander untersucht wurden und die beiden Rußproben von zwei unterschiedlichen Motoren mit unterschiedlichem Brennverfahren stammen, konnten detailliertere Zusammenhänge zwischen der dieselmotorischen Verbrennung und der Reaktivität des Rußes nicht hinreichend genau erklärt werden.

Chughtai u. a. [20] konnten analog zu Su u. a. [146] einen Einfluss des Verbrennungsluftverhältnisses bei Flammenrußen feststellen. Aufgrund der höheren spezifischen Oberfläche der Rußproben, welche bei höheren Verbrennungsluftverhältnissen erzeugt wurden, wurde eine erhöhte Abbrandrate beobachtet.

Al-Qurashi und Boehman [2] untersuchten den Einfluss der Abgasrückführrate auf die Rußreaktivität an einem 2,5 l Vierzylinder Dieselmotor mit Common-Rail-Einspritzung in einem Stationärpunkt bei 1600 min^{-1} . Hierbei wurden jeweils Rußproben bei 0 % und 20 % Abgasrückführrate entnommen und in der TGA hinsichtlich ihrer Reaktivität untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass der Ruß, welcher bei 20 % AGR gebildet wurde, eine höhere Abbrandrate aufweist. Er hatte einen höheren Sauerstoffanteil und eine höhere spezifische Oberfläche als der 0 % AGR Ruß, wobei die Gründe für diese Unterschiede nicht genannt wurden. Aufgrund fehlender Informationen zu den restlichen Betriebsparametern wie dem Verbrennungsluftverhältnis oder den Unterschieden

im Brennverlauf bei der Rußbildung, können die Mechanismen, die die Rußreaktivität bei der AGR-Variation beeinflusst haben, nicht erklärt werden. So könnte unter anderem wie bei Su u. a. [146] das unterschiedliche Verbrennungsluftverhältnis die Rußbildung beeinflusst haben. Als weitere mögliche Ursache wurde die aufgrund der erhöhten AGR-Rate niedrigere Flammentemperatur in Betracht gezogen, wodurch der graphitische Anteil im Ruß geringer sein soll.

Im Rahmen der Untersuchungen von Yehliu u. a. [162] wurde unter anderem der Einfluss der Drehzahl auf die Rußreaktivität analysiert. Zur Erzeugung der Ruße kam ein leichter Nutzfahrzeugdieselmotor mit Common-Rail System, Turboaufladung und Direkteinspritzung zum Einsatz. Für den Betrieb des Motors diente ein schwefelarmer Dieselkraftstoff (15 ppm Schwefel). Die Rußreaktivitätsbestimmung erfolgte mittels thermogravimetrischer Analyse. Zur Analyse kamen vier verschiedene Rußproben, die unter verschiedenen Betriebsbedingungen des Motors gesammelt wurden. Die bei höheren Drehzahlen und konstanter Last gebildeten Ruße wiesen eine höhere Reaktivität auf, wobei mögliche Ursachen nicht beschrieben wurden. Es ist zudem zu erwähnen, dass eine Vor- und Haupteinspritzung erfolgte, welche für jeden Betriebspunkt unterschiedlich war. Auch das Verbrennungsluftverhältnis und der Einspritzzeitpunkt wurden in den unterschiedlichen Betriebspunkten nicht konstant gehalten, sodass hier kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Motordrehzahl und der Rußreaktivität gezeigt werden konnte. Neben den Untersuchungen zum Einfluss der Drehzahl wurde der Einfluss des Einspritzzeitpunktes analysiert. Die Variation wurde ohne Vor- und Nacheinspritzung durchgeführt. Die Einspritzzeitpunktvariation wurde bei einer Drehzahl von 2400 min^{-1} und einem Drehmoment von 64 Nm durchgeführt. Der Einspritzzeitpunkt wurde von 6,83 bis 2,83 °Kurbelwinkel vor OT variiert. Die Rußproben wiesen bei Frühverstellung des Einspritzzeitpunktes eine abnehmende Reaktivität auf, was auf die Unterschiede im Brennverlauf zurückgeführt wurde. Aufgrund der höheren Temperaturen bei früheren Einspritzzeitpunkten sollen kristalline Strukturen ausgebildet werden, welche eine niedrigere Reaktivität aufweisen.

Im Rahmen der Untersuchungen von Mehring u. a. [95] wurden Rußproben in drei unterschiedlichen Stationärpunkten (siehe Tabelle 3.1) unter Variation der Last, Drehzahl und des Verbrennungsluftverhältnisses an einem Pkw-Dieselmotor gesammelt. Die Rußproben wurden mittels Teilstromverdünnungssystem auf Quarzfaser- und Metallfiltern gesammelt und mittels Temperaturprogrammierter Oxidation hinsichtlich der Reaktivität analysiert.

Bezüglich des Einflusses des Verbrennungsluftverhältnisses kamen Mehring u. a. [95] zu Ergebnissen, die nicht denen von Su u. a. [146] und Chughtai u. a. [20] entsprechen. Die Proben A1/A2 wiesen im Vergleich die höchste Reaktivität auf. Als Ursache wurde die unvollständige Verbrennung genannt, durch welche sich lockere Rußstrukturen ausbilden sollen. Im Vergleich dazu waren die Proben B1/B2 unreaktiver, was aufgrund von kompakteren Kohlenstoff-Strukturen verursacht werden soll. Die höchsten Oxidationstemperaturen wiesen die Proben C1 und C2 auf, die bei erhöhtem Drehmoment gesammelt wurden. Hier haben sich vermehrt graphitähnliche Strukturen ausge-

3. Stand der Technik Rußreaktivität

Tabelle 3.1.: Details zu den PM-Proben auf Metallfiltern, modifiziert nach [95]

Probe	Beladung [mg]	Drehzahl [min ⁻¹]	Effektiver Mitteldruck [bar]	Abgas- temperatur [°C]	λ [-]
A1	4.496	1500	2	465	< 1
A2	4.559	1500	2	465	< 1
B1	2.303	1500	2	175	> 1
B2	2.323	1500	2	175	> 1
C1	12.280	2000	5	400	> 1
C2	12.121	2000	5	400	> 1

bildet. Aufgrund fehlender Informationen zu den restlichen Motorbetriebsparametern wie der AGR, dem Einspritzzeitpunkt oder dem Raildruck und Informationen zu den Brennverläufen in den unterschiedlichen Betriebspunkten bleiben die Zusammenhänge zwischen der dieselmotorischen Verbrennung und der Rußreaktivität jedoch unklar.

Fiebig u. a. [34] führten gezielte Variationen motorischer Betriebsparameter an einem 2.2 l Pkw-DI-Dieselmotor mit Common-Rail System durch. Als Basis für die Untersuchungen dienten zwei Betriebspunkte (BP1: $n = 1500 \text{ min}^{-1}$, $p_{me} = 2 \text{ bar}$; BP2: $n = 2000 \text{ min}^{-1}$, $p_{me} = 5 \text{ bar}$), für die jeweils ein Mager- und ein Fettbetrieb eingestellt wurde. Die Reaktivität der Rußproben wurde mittels Temperaturprogrammierter Oxidation analysiert. Ein signifikanter Einfluss des Einspritzdruckes und des Verbrennungsluftverhältnisses konnte weder im Mager- noch im Fettbetrieb festgestellt werden. Im Magerbetrieb konnte durch eine Spätverstellung der Haupteinspritzung und eine Frühverstellung der Voreinspritzung reaktiverer Ruß erzeugt werden. Im Fettbetrieb erhöhte eine Spätverstellung der Haupt- und Nacheinspritzung die Rußreaktivität. Übergreifend wurde ein Zusammenhang zwischen der Rußreaktivität und dem steigenden CO/Ruß-Massenverhältnis beobachtet. Dieser Zusammenhang wurde jedoch nicht genauer erläutert.

Neben dem Einfluss verschiedener dieselmotorischer Betriebsparameter wurde unter anderem der Einfluss der Art und Zusammensetzung des Kraftstoffes auf die Reaktivität des gebildeten Rußes untersucht. Song u. a. [138] verglichen eine 20 %ige Beimischung von Biodiesel zu herkömmlichem schwefelarmem Diesel (15 ppm Schwefel) und analysierten die Reaktivität und Struktur des gebildeten Dieselrußes an einem Cummins ISB 5,9 l Dieselmotor in einem Stationärpunkt (2700 min^{-1} und 25 % Last). Um den Einfluss des Biodiesels von dem des Brennverlaufs möglichst zu isolieren, wurden motorische Betriebsparameter konstant gehalten und der emittierte Ruß wurde mit einem Teilstromverdünnungssystem auf Quarzfaserfiltern gesammelt. Die Reaktivität wurde mittels Temperaturprogrammierter Oxidation (TPO) in zwei unterschiedlichen Laborreaktoren analysiert, wobei zur Charakterisierung der Reaktivität die Temperatur bei der maximalen Abbrandrate als Kenngröße herangezogen

3.1 Einfluss der dieselmotorischen Verbrennung auf die Rußreaktivität

wurde. Ruß aus Diesel mit einer 20 %igen Biodieselbeimischung wies eine um 40 bis 50 °C niedrigere Temperatur und somit eine erhöhte Reaktivität auf. Aufgrund der identischen Temperatur- und Brennverläufe während der motorischen Verbrennung mit beiden Kraftstoffen, wurde die unterschiedliche Kraftstoffzusammensetzung für die Reaktivitätsunterschiede verantwortlich gemacht. Als mögliche Ursache wurde der bei Biodiesel niedrigere PAK-Anteil vermutet, welcher bei der Rußbildung dazu führt, dass die Primärpartikel geordnetere Strukturen ausbilden sollen. Des Weiteren wurde eine unterschiedliche Zersetzung der Kraftstoffkomponenten während der frühen Verbrennungsphase genannt. So wurde vermutet, dass größere PAK-Moleküle zu einer eher amorphen Struktur führen, wobei die Rußbildung über Acetylen eher zu geordneten, graphitischen Strukturen führen soll. Diese Ergebnisse decken sich mit denen von Vander Wal und Tomasek [153], welche deutlich erhöhte Abbrandraten bei Benzinruß im Vergleich zu Ruß aus Acetylenflammen beobachteten. In weiterführenden Untersuchungen von Yehliu u. a. [163] konnte, wie bereits in den vorherigen Veröffentlichungen, gezeigt werden, dass ein mit B100 betriebener Motor den reaktivsten Ruß erzeugt. Ruß von herkömmlichem Tankstellendiesel war reaktiver als Ruß, der bei Verwendung von Fischer-Tropsch Kraftstoff gebildet wird. Dieser Zusammenhang konnte jedoch nicht genauer begründet werden.

Bezüglich des Einflusses der dieselmotorischen Verbrennung auf die Reaktivität des gebildeten Rußes ist bisher nur wenig bekannt. Da in den meisten Studien keine gezielten Parametervariationen durchgeführt wurden und in den häufigsten Fällen Informationen über den Brennverlauf oder die Abgasemissionen fehlen, konnte kein übergreifendes Verständnis über die Zusammenhänge zwischen der dieselmotorischen Verbrennung und der Rußreaktivität entwickelt werden.

3.2. Einfluss der Rußstruktur und -zusammensetzung auf die Rußreaktivität

Die innermotorischen Rußbildungs- und oxidationsvorgänge werden von zahlreichen Betriebsparametern beeinflusst. Dabei deuten Untersuchungen an modernen Dieselmotoren darauf hin, dass die Rußstruktur und Rußzusammensetzung durch die geänderten Verbrennungsbedingungen nicht konstant bleiben. Änderungen in der Rußstruktur und Rußzusammensetzung führen wiederum zu Unterschieden im Abbrandverhalten. Dieser Aspekt wurde im Rahmen verschiedener Studien analysiert.

Bei zahlreichen Untersuchungen wurde der Einfluss der Drehzahl und Last auf die Partikelzusammensetzung mittels thermischer Methoden untersucht. Der Gesamtkohlenstoffgehalt (TC, engl.: *total carbon*) der Partikel wird als die Summe aus organischem Kohlenstoff (OC, engl.: *organic carbon*) und elementarem Kohlenstoff (EC, engl.: *elemental carbon*) definiert. Thermische Analysemethoden von auf Filtern gesammelten Dieselpartikeln geben wenig Aufschluss über die chemische Zusammensetzung. Die Methodik findet jedoch häufig zur Bestimmung des OC- bzw. EC-Gehaltes Verwendung, wobei letzterer mit Ruß gleichgesetzt wird [15], [54]. Zuerst wird die Probe unter inerten Bedingungen typischerweise auf über 600 °C aufgeheizt, um die flüchtigen organischen Verbindungen zu desorbieren. Anschließend wird die Probe wieder erhitzt und unter sauerstoffhaltigem Gas oxidiert. Das dabei frei werdende CO₂ wird dem EC-Anteil zugeteilt. Untersuchungen von Japar u. a. [59] bestätigen, dass der thermisch bestimmte OC-Anteil gut mit dem löslichen organischen Anteil (SOF, engl.: *soluble organic fraction*), welcher mittels Extraktion mit Lösungsmitteln bestimmt wird, übereinstimmt.

Shi u. a. [136] beobachteten bei Untersuchungen an einem Dieselmotor, dass der EC-Anteil von 25 % bei 1600 min⁻¹ und 25 % Last auf 52 % bei 2600 min⁻¹ und 100% Last mit zunehmender Drehzahl und Last anstieg. Der OC-Anteil verhielt sich gegenläufig dazu und nahm von 58 % auf 24 % ab. Versuche an einem direkteinspritzenden Dieselmotor von Kweon u. a. [81] zeigten das gleiche Verhalten. So stieg der EC-Anteil von 10 auf 90 % mit steigender Last an, während der OC-Anteil von 80 auf 10 % abnahm. Zielinska u. a. [169] beobachteten diesen Trend an einem bereits im Fahrzeug verbauten Dieselmotor, wobei die maximalen EC-Anteile bei 30 % lagen. Die Zusammenhänge in verschiedenen Stationärpunkten konnten auch im transienten Fahrbetrieb beobachtet werden. Shah u. a. [134] untersuchten das EC/OC-Verhältnis der PM-Emissionen im Transientbetrieb. Die EC-Anteile verdoppelten sich dabei von einem niedriglastigen Betrieb hin zu einem hochlastigen Betrieb, wobei der OC-Anteil um einen Faktor 8 abnahm. Letzteres Verhalten ist konsistent mit von Shah u. a. [135] gemessenen PAK- und n-Alkan-Emissionen. Dabei lagen diese im hochlastigen Betrieb um eine Größenordnung über dem niedriglastigen Fahrbetrieb, wobei die Verhältnisse einzelner Alkane und PAK-Moleküle sich in den beiden Lastbereichen nicht stark voneinander unterschieden. Genaue Zusammenhänge zwischen der dieselmotorischen Verbrennung und

der Zusammensetzung der Partikel wurden nicht genannt. Aufgrund fehlender Informationen zu den eingestellten Betriebsparametern in den jeweiligen Stationärpunkten und Aussagen zur Morphologie und Zusammensetzung der Rußproben, bleibt unklar, wodurch sich bei höherlastigem Motorbetrieb größere EC-Anteile einstellen.

Ferner konnten Yehliu u. a. [162] bei Untersuchungen verschieden reaktiver Rußproben einen zunehmenden VOF-Anteil (engl.: volatile fraction) bei ansteigender Reaktivität beobachten. Es ist jedoch unklar, inwiefern der VOF-Anteil an der Rußoxidation bzw. Rußreaktivität beteiligt ist. Nach den isothermen Abbrandversuchen von Stanmore u. a. [142] und Yehliu u. a. [162] kann jedoch angenommen werden, dass der größte VOF-Anteil zu Beginn der Oxidation desorbiert und nicht am eigentlichen Rußabbrand beteiligt ist. Zusätzlich scheint der VOF-Anteil maßgeblich von der spezifischen Oberfläche und der Struktur des jeweiligen Rußes beeinflusst zu sein, die wiederum Einflussgrößen für die Oxidationsgeschwindigkeit also die Reaktivität darstellen.

Die Untersuchung der Oberflächenzusammensetzung verschiedener Rußproben mittels XPS war Gegenstand mehrerer Studien. Al-Qurashi und Boehman [2] wiesen bei reaktiveren Rußen einen erhöhten Sauerstoffanteil nach. Dabei liegt der Sauerstoff an der Rußoberfläche in unterschiedlichen Formen vor, siehe Kapitel 2.4. Zum einen befinden sich an der Rußoberfläche verschiedene funktionelle sauerstoffhaltige Gruppen (siehe Abbildung 2.7), welche sich bei der Oxidation von Ruß ausbilden. Zum anderen werden je nach Bedingungen verschiedene Spezies an der Oberfläche adsorbiert, die Sauerstoff enthalten.

Ferner wurden anhand von Aufnahmen mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM, engl.: *high resolution transmission electron microscopy*) Rußpartikel hinsichtlich ihrer Größenverteilung und Struktur untersucht. HRTEM-Aufnahmen zeigen, dass die Primärpartikel aus zwiebelschalenartig angeordneten Kohlenstoffkristalliten bestehen [138]. Mit steigendem Anteil der graphenähnlichen Schichten erfolgt ein Übergang von überwiegend amorphen zu zunehmend graphitischen Kohlenstoffstrukturen, wodurch sich die spezifische Oberfläche der Rußpartikel verringert und weniger Angriffsfläche zur Oxidation bieten [138], [146]. Diese Rußproben werden hinsichtlich der Oxidation mit O₂ und NO₂ zunehmend unreaktiver [122], [138] und [139]. Su u. a. [146] beobachteten bei reaktivem Ruß eine Oberfläche mit vielen Defekten und einer hohen spezifischen Oberfläche, die leichter oxidiert werden kann. Des Weiteren wurde mit Hilfe von HRTEM-Aufnahmen die Größenverteilung von Primärpartikeln untersucht. So wurde von Su u. a. [146] beobachtet, dass reaktiver Ruß aus deutlich kleineren Primärpartikeln (13 nm) besteht als unreaktiver Dieselruß (35 nm), was zusätzlich zur im Vergleich amorpheren Oberflächenstruktur die spezifische Oberfläche der Partikel erhöht.

Neer und Kooylu [108] beobachteten einen Zusammenhang zwischen der Abgastemperatur, also der Temperatur im Zylinder, und der Primärpartikelgrößenverteilung des emittierten Rußes. Mit zunehmender Temperatur stehen die vermehrte Rußbildung und das Oberflächenwachstum in unmittelbarer Konkurrenz zur erhöhten Oxidationsrate des bereits gebildeten Rußes. Im Rahmen der Untersuchungen nahmen die

3. Stand der Technik Rußreaktivität

Primärpartikeldurchmesser oberhalb einer Abgastemperatur von 450 °C zu. Über den gesamten Messbereich hinweg nahmen die Primärpartikeldurchmesser mit steigender Abgastemperatur zu. Exakte Ursachen wurden in der Studie nicht genannt, die Autoren führten die Unterschiede auf die verschiedenen Motoren und die Komplexität der Rußbildungs- und Rußoxidationsvorgänge im Zylinder zurück.

Li u. a. [88] und Song u. a. [140] entnahmen unter Variation des Verbrennungsluftverhältnisses während der Verbrennung zu verschiedenen Zeitpunkten Rußproben direkt aus dem Zylinder. Die Proben wurden im TEM untersucht und unter anderem hinsichtlich ihrer Primärpartikelgrößen analysiert. Dabei wurde eine Zunahme der Partikeldurchmesser in der frühen Diffusionsverbrennung beobachtet, wobei die Partikel durch Oberflächenoxidation in der späten Nachoxidationsphase und in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration wieder schrumpften. Bei einem höheren Verbrennungsluftverhältnis bildeten sich zu Beginn kleinere Partikel, die zudem auch stärker wieder oxidiert wurden, sodass im Vergleich zu einem niedrigeren Verbrennungsluftverhältnis kleinere Rußprimärpartikel emittiert wurden [83] und [108]. Im Rahmen der Untersuchungen wurden die Proben nur hinsichtlich deren Struktur analysiert. Die Oxidationsreaktivität wurde nicht betrachtet.

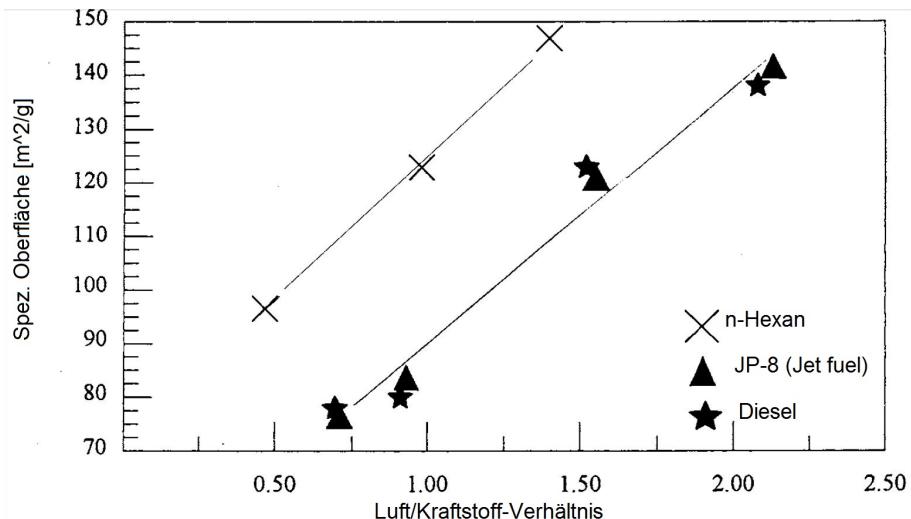


Abbildung 3.1.: Spezifische Oberfläche als Funktion des Luft/Kraftstoff-Verhältnisses, modifiziert nach [20]

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche, welche bereits mehrmals als Einflussgröße auf die Oxidationsfähigkeit von Ruß erwähnt wurde, wurde in mehreren Studien die BET-Messung verwendet [2] und [20]. Sowohl Al-Qurashi und Boehman [2] als auch Chughtai u. a. [20] beobachteten eine Zunahme der Reaktivität mit zunehmender spezifischer Oberfläche bei verschiedenen Dieselrußproben. Diese lagen bei Chughtai u. a. [20] in einem Bereich von ≈ 70 bis $140\text{ m}^2/\text{g}$ (siehe Abb. 3.1).

Eine geeignete Methode zur Untersuchung von geordneten Strukturen stellt die Röntgenbeugung (XRD, engl.: *X-ray diffraction*) dar [2], [139]. Untersuchungen von Song

u. a. [139] konnten zeigen, dass Ruße mit höheren Oxidationsraten weniger geordnete Strukturen aufweisen. Mit der XRD-Analyse lässt sich unter anderem die Kristallit-ausdehung L_A bestimmen. Je größer die Kristallite in den Primärpartikeln sind, desto weniger Kohlenstoffatome befinden sich an Ecken und Kanten und umso unreaktiver ist der Ruß [2].

Eine weitere Methodik zur Strukturuntersuchung stellt die RAMAN-Spektroskopie dar. Es hat sich jedoch gezeigt, dass Untersuchungen mittels RAMAN-Spektroskopie alleine zur Bewertung der Rußreaktivität nicht ausreichend zu sein scheinen, um eine klare Aussage bzw. Vorhersage zum Oxidationsverhalten und zur Rußstruktur treffen zu können [2], [128]. Viel mehr soll eine Kombination aus RAMAN, XRD und EELS nötig sein, um detaillierte Informationen über die Rußstruktur und die Rußzusammensetzung zu erlangen.

3.3. Einfluss der Rußreaktivität auf die Auslegung und den Betrieb von Dieselpartikelfiltern

Im Rahmen der Untersuchungen von Massner u. a. [92] wurde die Auswirkung zwei unterschiedlich reaktiver Ruße auf die aktive Dieselpartikelfilterregeneration untersucht und mit den Laborergebnissen aus der Temperaturprogrammierten Oxidation (TPO) verglichen. Die TPO-Analyse wurde mit Sintermetallfiltern, die am Prüfstand mittels Teilstromprobenahme beruht wurden, durchgeführt. Der reaktivere Ruß wies eine um 60 K niedrigere Zündtemperatur als der unreaktivere auf. Für die Betrachtung im realen DPF-Betrieb wurde ein DPF jeweils mit dem reaktiven und dem unreaktiveren Ruß beladen und anschließend bei definierter Regenerationstemperatur und Regenerationsdauer regeneriert. Mittels Differenzwägung wurde die abgebrannte Rußmasse bestimmt und auf die anfängliche Rußmasse vor der Regeneration bezogen. Bei der Regeneration mit dem reaktiveren Ruß ergab sich eine Regenerationseffizienz von 89 %, während mit dem unreaktiveren Ruß nur eine Regenerationseffizienz von ungefähr 65 % erzielt werden konnte. Es ergab sich also ein deutlicher Einfluss der Rußreaktivität auf die Abbrandgeschwindigkeit des Rußes und die Effizienz der Regenerationsversuche korrelierten mit den gemessenen T_{max} -Werten aus der TPO-Analyse im Labor. Zusätzlich wurden Worst-Case-Regenerationen mit den beiden Rußen durchgeführt, wobei im Fall des reaktiveren Rußes ein deutlich kritisches Abbrandverhalten mit höheren Temperaturgradienten beobachtet werden konnte. Diese können zu Rissen im keramischen Material und somit zu einem Ausfall des Abgasnachbehandlungssystems führen.

Fiebig u. a. [34] konnten diese Beobachtungen nicht bestätigen. Es wurden Regenerationsversuche mit unterschiedlich reaktiven Rußen in verschiedenen Betriebspunkten durchgeführt. Parallel dazu wurden die Abbrandversuche mit TGA-Analysen der jeweiligen Ruße verglichen, wobei keine direkte Korrelation hergestellt werden konnte.

3. Stand der Technik Rußreaktivität

Zusätzlich zu dem Effekt der Rußreaktivität wurde der Einfluss der Rußpackungsdichte und der spezifischen Oberfläche beobachtet. Größere Raumgeschwindigkeiten bei der Beladung können zu höheren Packungsdichten und somit zu einer Absenkung der Porosität in der Rußschicht führen, wodurch die Menge des innerhalb des Rußkuchens zur Oxidation verfügbaren Sauerstoffs reduziert und die Oxidationsreaktion verlangsamt wird.

4. Methodik der experimentellen Untersuchungen

Um die Bedeutung der Rußreaktivität für das Gesamtsystem Motor und Abgasnachbehandlung zu untersuchen, wurden zu Beginn Motorbetriebsparametervariationen an einem Medium Duty Einzylinderaggregat ($V_H = 1.28 \text{ l}$) durchgeführt. Dabei wurden Rußproben in den jeweiligen Stationärpunkten gesammelt und hinsichtlich deren Reaktivität mittels Temperaturprogrammierter Oxidation (TPO) untersucht. Des Weiteren wurde die Zusammensetzung und Struktur der Ruße analysiert, um herauszufinden, wodurch sich unterschiedlich reaktive Proben voneinander unterscheiden. Die gewonnenen Erkenntnisse wurden genutzt, um am Medium Duty Vollmotorenprüfstand DPF-Regenerationsversuche mit Rußen definierter Reaktivität durchzuführen. Die wichtigsten Details zur Versuchsmethodik werden im Folgenden beschrieben.

4.1. Untersuchungen am Medium Duty Einzylinderaggregat

Die Rußproben wurden an einem Medium Duty Einzylinderaggregat ($V_H = 1.28 \text{ l}$) generiert. Tabelle 4.1 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Kenngrößen des Motors.

Tabelle 4.1.: Kenndaten des Medium Duty Einzylinder- ($V_H = 1.28 \text{ l}$) und Vollmotors ($V_H = 7.7 \text{ l}$)

Medium Duty Motor	
Hub [mm]	135
Bohrung [mm]	110
Pleuellänge [mm]	215
Hubvolumen pro Zylinder [dm^3]	1.28
Verdichtungsverhältnis [-]	17.6
Anzahl Ventile	4
Einspritzsystem	Common Rail
Verbrennungsverfahren	4-Takt-Diesel-Direkteinspritzung

Der Zylinderkopf verfügte über zwei Einlasskanäle, wobei einer zur Erzeugung einer geeigneten Ladungsbewegung als Drallkanal ausgeführt war, der andere als Füllungs-kanal. Der Nockenhub der Nockenwelle war auf beiden Kanälen identisch, was zu einem Drallniveau von ca. 1.5 führte. Das im Vergleich zum Vollmotor geringere Hubvolumen und der damit einhergehende niedrigere Luftbedarf vereinfachen eine Fremdaufladung des Motors mittels eines Kompressors. Zusätzlich wird eine variable Abgasdrossel verwendet, wodurch an dem Prüfstand in weiten Grenzen der Ein- und Auslassdruck wie bei Motoren mit einem Turbolader eingestellt werden kann. Der Einzylindermotor war auf die Nutzung gekühlter AGR ausgelegt. Der AGR-Transport wurde durch einen Verdichter unterstützt, sodass die AGR-Rate unabhängig von den gewählten Randbe dingungen eingestellt werden konnte. Die Kühlung des rückgeführten Abgases erfolgte mit Motorkühlwasser. Ein detaillierter Plan des Aufbaus des Einzylinderprüfstands ist im Anhang in Abbildung A.1 zu finden.

Als Basis für die Untersuchung des Einflusses verschiedener Betriebsparameter wurden die mittleren Betriebspunkte A50, B50 und C50 gewählt. Die dabei verwendeten Einstellungen sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

Tabelle 4.2.: Basisbetriebspunkte A50, B50 und C50 für die Parameterstudien am Medium Duty Einzylinderprüfstand

Betriebspunkt	Drehzahl [min ⁻¹]	Drehmoment [Nm]	Einspritz- druck [bar]	Einspritz- zeitpunkt [°KWvOT]	λ [-]	AGR- Rate [%]
A50	1400	176	1400	9.7	1.58	29.8
B50	1800	103	1870	11.6	1.61	30.4
C50	2200	89	2200	16.8	1.65	41.2

Die Untersuchungen wurden sowohl unter Variation des Drallniveaus als auch mit unterschiedlichen Düsen durchgeführt. Letztere sind in Tabelle 4.3 aufgeführt. Neben den beiden Basis-Düsen Basis1 und Basis2 wurden drei Düsen mit 8, 10 und 12 Düsenlö chern und drei Düsen mit k-Faktoren (Konizitätsfaktoren) von 1.5 bis 2.5 verwendet. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde der hydraulische Durchfluss aller Düsen konstant gehalten. Die Düsenlöcher aller Düsen waren in einer Ebene angeordnet.

Mit Hilfe eines am Ladeluftgehäuse angebrachten Drallventils (siehe A.2 im Anhang) wurde das Drallniveau durch stufenloses Verschließen des Drall- oder Füllkanals realisiert. Dabei wurden zwei unterschiedliche Prismen für den Drall- und Füllkanal angefertigt. Die Drallzahlen wurden für alle möglichen Positionen der beiden Prismen im Strömungslabor bestimmt. Durch eine Querschnittsreduzierung des Füllkanals ließ sich das Drallniveau von 1.5 auf bis zu 3.0 anheben. Durch verschließen des Drallkanals ließ sich das Drallniveau von 1.5 auf bis zu 0.65 reduzieren. Die durch den Einbau des Drallventils entstehenden Druckverluste führten zu einer geringeren Zylinderladung, welche durch eine Anhebung des Ladedrucks kompensiert wurde.

Tabelle 4.3.: Daten der Düsenvarianten

Bezeichnung	Basis1	Basis2	L8	L10	L12	k1.5	k2.0	k2.5
Spritzkegelwinkel [grad]	152	152	152	152	152	152	152	152
Lochzahl [-]	10	10	8	10	12	10	10	10
HD [cm ³ /30sec]	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300
k-Faktor [-]	1.2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2.0	2.5
he-Rundung [%]	15	15	15	15	15	20	20	20
Lochlänge [mm]	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.85	0.85	0.85
Sacklochvolumen [mm ³]	0.36	0.55	0.55	0.55	0.55	0.36	0.36	0.36

Die Zylinderdruckaufnahme wurde mittels zweier ungekühlter Zylinderdruckquarze der Firma Kistler durchgeführt. Zur Ermittlung der thermodynamischen Größen wurde ein Kistler 7013C herangezogen, welcher über einen Schlusskanal mit dem Brennraum verbunden war. Durch diese Maßnahme wurde er vor zu großem Wärmeeintrag geschützt und der Thermoschock-Fehler minimiert.

Tabelle 4.4.: Kraftstoffeigenschaften

Bezeichnung	B0	B7	B100
Aromatenanteil [Gew.-%]	25.7	16.6	0
C-Anteil [Gew.-%]	86.4	85.82	n.a.
H-Anteil [Gew.-%]	13.6	13.50	n.a.
O-Anteil [Gew.-%]	< 0.1	0.68	n.a.
H _u [MJ/kg]	42.94	42.85	37.1
Cetan-Zahl [%]	53.1	52.6	> 51

Bei den Versuchen kam Verbrennungsdiesel B7 mit einem Biodieselanteil von 7 % zum Einsatz. Des Weiteren wurden zur Untersuchung des Einflusses von Biodiesel auf die Rußreaktivität Mischungen aus Verbrennungsdiesel B0 mit 0 % Biodieselanteil und reinem Biodiesel B100 durchgeführt. Tabelle 4.4 zeigt die Eigenschaften der verwendeten Kraftstoffe.

Für die Bestimmung der einzelnen Abgaskomponenten wurde eine Abgasmessanlage (Typ PegaSys, AVL, Österreich) eingesetzt. Sie ermöglicht die Messung der in Tabelle 4.5 zusammengestellten Gase nach den jeweils nebenstehenden Messverfahren. Zur Bestimmung der Rußkonzentration wurde die Filterschwärzungszahl mit einem Smoke Meter (AVL, Österreich) gemessen.

Tabelle 4.5.: Messgrößen und Messverfahren einer PegaSys Abgasanalyse

Messgröße	Messverfahren / Detektor
Kohlenmonoxid (CO)	Nichtdispersiver Infrarotanalysator (NDIR)
Kohlendioxid (CO ₂)	Nichtdispersiver Infrarotanalysator (NDIR)
Sauerstoff (O ₂)	Paramagnetischer Sauerstoffsensor
Stickoxide (NO _x)	Chemolumineszenzdetektor (CLD)
Kohlenwasserstoffe (HC)	Flammenionisationsdetektor (FID)

4.2. Untersuchungen am Medium Duty Vollmotorenprüfstand

Zur Untersuchung des Einflusses der Rußreaktivität auf die DPF-Regeneration wurden Versuche an einem Medium Duty Vollmotorenprüfstand ($V_H = 7.7 \text{ l}$) durchgeführt. Dieser verfügte über das gleiche Brennverfahren wie das Einzyylinderaggregat, weshalb die dort gewonnenen Erkenntnisse direkt übertragen werden konnten. Aus diesen Untersuchungen wurden drei Betriebspunkte mit starken Abweichungen hinsichtlich der Rußreaktivität für die DPF-Beladung ausgewählt. Vorab wurde überprüft, ob die Rußreaktivität am Vollmotorenprüfstand mit der am Einzyylinderprüfstand übereinstimmt. Dafür wurden jeweils Rußproben mit dem Teilstromprobeentnahmesystem PSS-20 (MS4 Analysentechnik, Deutschland) gesammelt und hinsichtlich deren Reaktivität untersucht. Der schematische Aufbau nach Abgasturbolader ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

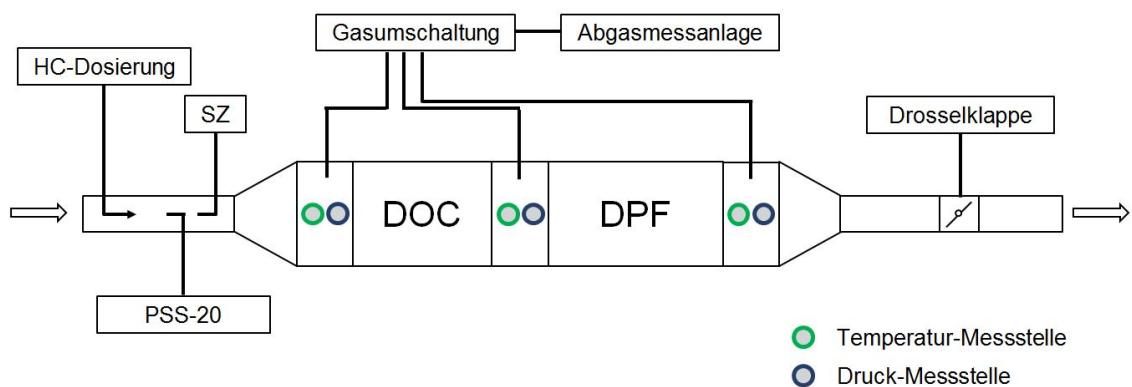


Abbildung 4.1.: Schematischer Aufbau des Medium Duty Vollmotorenprüfstandes ($V_H = 7.7 \text{ l}$) nach Abgasturbolader

Bezüglich der verbauten Komponenten handelte es sich bei dem Dieseloxidationskatalysator um einen beschichteten Cordierit-Monolithen mit einer Zelldichte von 300 cpsl. Der Durchmesser betrug 266.7 mm bei einer Länge von 116.8 mm. Als katalytische

Komponenten dienten Platin und Palladium, wobei die Beladung bei 40 g/ft³ lag und das Verhältnis von Platin zu Palladium drei zu eins betrug. Bei dem verwendeten Partikelfilter handelte es sich um einen unbeschichteten SiC-Filter mit einer Zelldichte von 300 cpsi. Der Durchmesser betrug 266.7 mm bei einer Länge von 150.6 mm.

Vor der Beladung des Dieselpartikelfilters wurde das Ausgangsgewicht durch Wägung nach Vorkonditionierung im Ofen für zwei Stunden bei 150 °C bestimmt. Die DPF-Beladung wurde ohne DOC durchgeführt, um den NO₂-basierten Rußabbrand zu reduzieren, da unter anderem Betriebspunkte mit hohen NO_x-Emissionen und niedrigen Partikelemissionen eingestellt wurden. Des Weiteren wurde während der Beladung die Abgasleitung und der DPF mit Umgebungsluft angeströmt, um die Temperatur während der Beladung möglichst gering zu halten und die simultane Rußoxidation zu minimieren. Die Zielbeladung lag bei 4.5 g/l und wurde über Differenzwägung nach zwei Stunden Filterkonditionierung bei 150 °C bestimmt. Der mit der ansteigenden Rußbeladung zunehmende Gegendruck wurde mittels Drosselklappe konstant geregelt, um mögliche Änderungen der Motorbetriebsbedingungen zu vermeiden. Um den DPF mit unterschiedlich reaktiven Rußen zu beladen, wurde ausgehend von dem Betriebspunkt C50 der Einspritzzeitpunkt variiert, siehe Tabelle 4.6.

Tabelle 4.6.: Betriebspunkteinstellungen bei der DPF-Beladung und Regeneration am Medium Duty Vollmotorenprüfstand

Betriebspunkt	Drehzahl [-]	Drehmoment [min ⁻¹]	Einspritzdruck [Nm]	Einspritzzeitpunkt [bar]	λ [°KWvOT]	AGR-Rate [-]
Beladung 1	2200	509.5	2200	0	1.65	41.2
Beladung 2	2200	579.1	2200	17	1.65	41.2
Beladung 3	2200	518.1	2200	30	1.65	41.2
Regeneration	1800	960	2023	5.8	1.45	27

Anschließend wurde der mit definiertem Ruß beladene DPF regeneriert, wofür der DOC wieder eingebaut wurde. Die Motoreinstellungen während der Regeneration sind Tabelle 4.6 zu entnehmen. Nachdem der DOC seine HC-Light-Off-Temperatur erreicht hat, wurde mit einem vorgesetzten Dosiersystem eine definierte Menge Kraftstoff in das Abgas eingebracht. Der Kraftstoff wurde im DOC oxidiert und brachte durch die dabei entstehende Exothermie den DPF auf die Regenerationstemperatur. Die Wägungsintervalle lagen je nach Ruß und Beladung zwischen 10 und 45 Minuten. Nach jeder Teilregeneration wurde der Filter im Schleppbetrieb herabgekühlt, ausgebaut und im Ofen für zwei Stunden bei 150 °C konditioniert. Durch Wägung wurde die aktuelle Beladung bestimmt. Dieser Prozess wurde so lange durchgeführt, bis der gespeicherte Ruß vollständig oxidiert war.

4.3. Rußprobensammlung

4.3.1. Filterproben

Die an den Motorprüfständen emittierten Partikel wurden für verschiedene Partikelanalysen mit dem Teilstromprobeentnahmesystem PSS-20 (MS4 Analysentechnik, Deutschland) gesammelt. Alle Rußproben wurden vor dem Dieseloxidationskatalysator entnommen. Für das Abscheiden der Partikel wurden Quarzfaserfilter (Durchmesser 47 mm, ohne Bindemittel, QR-100, Advantec, Japan) oder Metallfaserfilter verwendet. Die Letzteren wurden mit einem Durchmesser von 46.1 mm aus Metallfaservliesmatten (Bekipor ST DPF 701, Bekaert, Belgien) gestanzt. Das Material der Vliesmatten bestand aus einer Fe-Cr-Al-Legierung nach DIN EN 1.4767 und wurde aufgrund seiner hohen Porosität und seiner homogenen Struktur gewählt [11]. Des Weiteren zeichnen sich die beiden Filtermaterialien durch ihre hohe thermische Stabilität aus. Die mechanische Stabilität der Quarzfaserfilter ist deutlich geringer, wodurch die Handhabung schwerer ist und sie sich für gravimetrische Messungen als nachteilig erweisen. Die Quarzfaserfilter besitzen jedoch einen deutlich höheren Abscheidegrad und ermöglichen daher eine erheblich schnellere Rußsammlung als mit Metallfaserfiltern. Vor der Berufung erfolgte eine thermische Vorbehandlung der Filter bei welcher diese für 24 Stunden in Umgebungsluft bei einer Temperatur von 500 °C ausgeheizt wurden, um etwaige organische Verunreinigungen zu entfernen. Zur Beladung der Filter wurden Filterhalter verwendet, die so auf den Filter gelegt wurden, dass ein 4 mm breiter Rand unbeladen blieb, siehe 4.2.

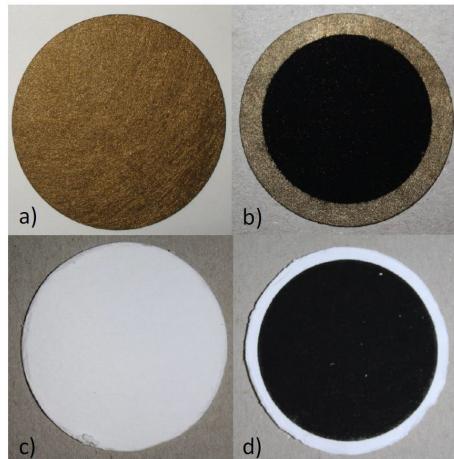


Abbildung 4.2.: Metallfaserfilter a.) unbeladen und b.) beladen; Quarzfaserfilter a.) unbeladen und b.) beladen

4.3.2. Pulverproben

Mittels Rußprobensammlung auf Quarzfaser- bzw. Metallfaserfiltern ließen sich nur geringe Mengen an Ruß sammeln, jedoch wurden zum Beispiel für die BET-Analyse deutlich größere Mengen benötigt. Hierfür wurde am Medium Duty Einzylinderaggregateprüfstand ein Dieselpartikelfilter zwischen dem Beruhigungsbehälter und der Drosselklappe (siehe Abbildung A.1) eingebaut, welcher sich mit Hilfe von Schellen einfach ein- und ausbauen ließ. Während der Beladung des Filters wurde mittels Drosselklappe der Abgasgegendruck geregelt, um die Motorbetriebsbedingungen konstant zu halten. Nach der Beladung wurde der Filter ausgebaut und der gesammelte Ruß mit Druckluft ausgeblasen und in einem Gefäß aufgefangen. Um zurückgebliebene Reste im Dieselpartikelfilter zu entfernen, wurde dieser bei 600 °C für 6 Stunden ausgeheizt.

Alle Pulver- und Filterproben wurden bei Raumtemperatur unter trockener Atmosphäre in einem Exsikkator über Silicagel gelagert.

4.4. Analyse der Rußreakтивität mittels Temperaturprogrammierter Oxidation (TPO)

Zur Analyse der Rußreaktivität hat sich die Temperaturprogrammierte Oxidation (TPO) als besonders geeignet erwiesen [11], [93] und [128]. Detaillierte Ausführungen der Prozeduren sind in [11] gegeben. Das Schema des Modellgasprüfsstands zur TPO-Analyse ist dem Anhang A.3 zu entnehmen.

Zu Beginn wurde der berußte Metall- oder Quarzfaserfilter gewogen. Anschließend wurde die Probe bei 150 °C für 30 Minuten in einem Trockenschrank erhitzt, um Wasser und leicht flüchtige Bestandteile zu verdampfen, welche die Detektion der Oxidationsprodukte CO und CO₂ mittels FTIR-Spektrometer negativ beeinflussen können [11]. Durch eine weitere Wägung wurde der Anteil der desorbierten leicht flüchtigen Bestandteile an der Partikelmasse bestimmt. Anschließend wurde der Filter in die TPO-Anlage eingebaut, in der er von einem definierten Synthesegasstrom wie unter Realbedingungen im Dieselpartikelfilter durchströmt wurde. Die für die TPO-Analyse verwendeten Gaszusammensetzungen sind in Tabelle 4.7 dargestellt.

Tabelle 4.7.: Gaszusammensetzungen in der TPO-Analyse (*Standardgasmix)

Gaszusammensetzung	Gehalt O ₂ [vol.%]	Gehalt NO ₂ [ppmv]	Gehalt H ₂ O [vol.%]
-			
1*	5	0	0
2	5	0	8.3
3	5	500	8.3

Während der Analyse wurde der Filter von 100 bis 700 °C bei einer Rate von 5 K/min aufgeheizt. Dabei wurde die qualitative und quantitative Messung der Gaskomponenten CO, CO₂, NO, NO₂ und H₂O alle fünf Minuten mittels FTIR-Spektrometer durchgeführt. Das Ergebnis der Messung ist das TPO-Profil, welches die Emissionen von CO und CO₂ bzw. die Summe der beiden Oxidationsprodukte in Abhängigkeit von der Gastemperatur darstellt. Zur besseren Vergleichbarkeit verschiedener TPO-Verläufe wurden die CO- und CO₂-Emissionen auf das globale Maximum der Gesamtemission normiert.

In Abbildung 4.3 sind die normierten Emissionen von CO₂, CO und deren Summe über der angewandten Temperatur eines beispielhaften TPO-Verlaufs dargestellt. Des Weiteren ist die Temperatur T_{max} bei dem globalen Maximum der Gesamtemission markiert.

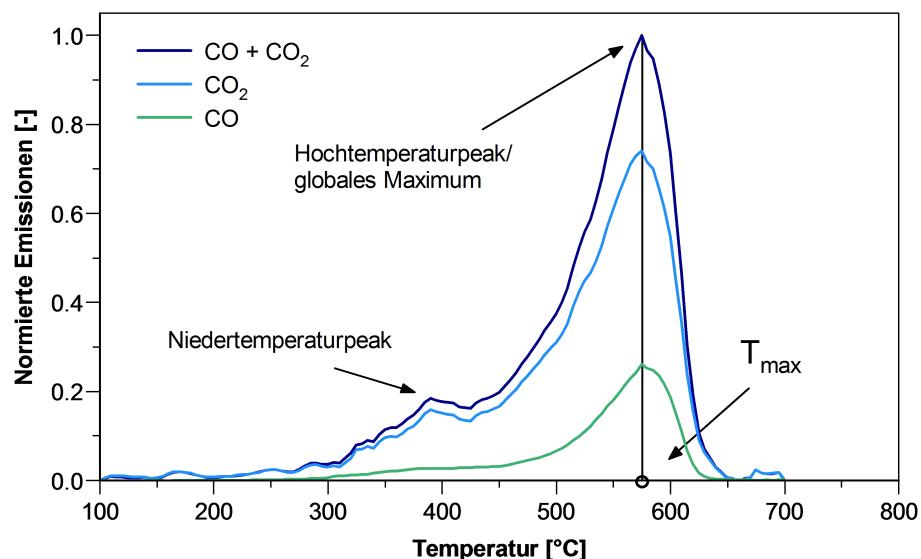


Abbildung 4.3.: Beispielhafter TPO-Verlauf, normierte CO₂- und CO-Emissionen und die Gesamtemission

Typische TPO-Verläufe weisen einen Niedertemperaturpeak und einen Hochtemperaturpeak auf. Der Niedertemperaturpeak ist hauptsächlich auf die Zersetzung sauerstoffhaltiger Oberflächengruppen und die Oxidation adsorbiert er Kohlenwasserstoffe zurückzuführen. Die Höhe dieses Peaks kann je nach Zusammensetzung und Reaktivität des Rußes variieren und sich je nach Reaktivität mit dem Hochtemperaturpeak teilweise überlagern. Eine stärkere Überlagerung kann dazu führen, dass im Niedertemperaturbereich kein lokales Maximum gebildet wird. In diesen Fällen wird im Folgenden von einer Emissionsschulter gesprochen. Der Hochtemperaturpeak, das globale Maximum des TPO-Verlaufs, kommt hauptsächlich durch die Oxidation des Rußes zustande. Dabei stellt die Temperatur bei dem globalen Maximum T_{max} der Gesamtemission die wichtigste Kenngröße zur Beschreibung der Rußreakтивität dar. Massner

u. a. [93] beobachteten, dass die mittels TPO-Analyse bestimmte Reaktivität gut mit der Regenerationseffizienz bei DPF-Regenerationen korreliert.

Nach Ausbau des Filters wurde er nochmals gewogen, um den Anteil an nicht oxidierbaren Rückständen wie Aschebestandteile aus dem Motorenöl zu bestimmen. Ferner untersuchte Bladt [11] den eventuellen Einfluss der unterschiedlichen Filtersubstrate von Quarzfaser- und Metallfaserfiltern. Demnach üben weder die chemischen noch die physikalischen Eigenschaften der beiden Filterarten einen Einfluss auf die TPO-Messung aus.

4.5. Analyse der Rußstruktur und -zusammensetzung

4.5.1. BET-Analyse

Mittels Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption wurde zuerst die adsorbierte Stickstoffmenge an der Oberfläche der Rußpartikel bei steigendem Gasdruck gemessen. Anschließend wurde das Gas desorbiert, wobei Aussagen über die Porosität des Materials getroffen werden können. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgte durch Auswertung der Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption nach der BET-Gleichung von Brunauer, Emmett und Teller [132]. Das Analysegerät war ein BELsorp - mini II (BEL Japan, Inc., Japan).

4.5.2. Hochauflösende Röntgenphotoelektronenspektroskopie (HRXPS)

Die hochauflösende Röntgenphotoelektronenspektroskopie (HRXPS; engl.: high resolution X-ray photoelectron spectroscopy) ist ein oberflächenempfindliches quantitatives Verfahren zur Analyse der elementaren Zusammensetzung und zur Bestimmung der Ladungs- und Bindungszustände der einzelnen Elemente. Dabei wurde das zu analysierende Material mit einem Röntgenstrahl bestrahlt und die kinetische Energie und Anzahl der Elektronen, die aus dem Material herausgelöst wurden, gemessen. Aufgrund der geringen Eindringtiefe von 2 bis 10 nm dient das Verfahren jedoch nur zur Analyse von Oberflächenschichten.

Ziel der Analysen war es, die Oberflächenzusammensetzung und Bindungszustände des Kohlenstoffs festzustellen, um Rückschlüsse auf die Reaktivität der Rußproben ziehen zu können. Dazu wurden sechs unterschiedlich reaktive Rußproben in Pulverform einmal unbehandelt und einmal nach Ausheizen bei 300 °C für 3 Stunden verwendet. Vor der Analyse wurden die Rußproben jeweils auf Aluminiumfolie aufgebracht. Das Analysegerät war ein Quantera SXM (Physical Electronics, USA) mit einer Röntgenröhre mit Al K_α-Target. Es wurden jeweils Übersichtsspektren mit einer Durchlassenergie

der Röntgenquelle von 224 eV sowie Detailspektren bei einer Durchlassenergie von 55 eV auf einer Fläche von $1.4 \times 1.4 \text{ mm}^2$ erstellt.

4.5.3. Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM)

In der Literatur wurde die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM; engl.: high-resolution transmission electron microscopy) bereits als leistungsstarke Methode zur Charakterisierung der Größe und Morphologie von vielzähligen Partikeln dargestellt [2], [62], [70], [88], [138], [146] und [162]. Die Methodik wurde zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung herangezogen. Dabei wurde für die Aufnahmen von unbehandelten Rußproben ein Transmissionselektronenmikroskop (Leo 1530, Zeiss, Deutschland) verwendet. Die Beschleunigungsspannung war bei den Messungen auf einen Wert von 200 kV festgesetzt. Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung der Rußproben wurden jeweils 8 bis 12 HRTEM-Bilder herangezogen, wobei die Primärpartikel direkt auf den Aufnahmen vermessen wurden. Je Probe wurden 400 bis 800 einzelne Primärpartikel manuell mit der freien Software ImageJ vermessen. Die Vermessung wurde unabhängig von zwei Personen durchgeführt und die anschließend ermittelten Durchmesser wurden gemittelt.

4.5.4. Elektronenbeugung (SAED)

Die Elektronenbeugung (SAED; engl.: selected area electron diffraction) wurde im Rahmen der Rußuntersuchungen als quantitative Methode zur Strukturanalyse angewendet. Trotz der weitestgehend amorphen Bestandteile von Rußpartikeln, liefert die Analysemethode Informationen zur Struktur. Durch die quantitative Messung der radialen Verteilung der Beugungsmuster ist es möglich, Informationen über die Kristallitdurchmesser und die Abstände zwischen den Gitterebenen zu erhalten [69]. Die Untersuchungen wurden an einem Transmissionselektronenmikroskop (Leo 1530, Zeiss, Deutschland) durchgeführt.

4.5.5. Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS)

Die Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie wurde an einem hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop (Leo 1530, Zeiss, Deutschland) durchgeführt, um Aufschlüsse über die atomare Zusammensetzung und chemischen Bindungsverhältnisse zu erhalten. Mit Hilfe der EEL-Spektren ließen sich die sp^2/sp^3 -Verhältnisse der Kohlenstoffbindungen im Ruß bestimmen. Dadurch lassen sich Aussagen über den Graphitisierungsgrad der Rußproben treffen [70] und [122].

4.5.6. Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS)

In der Literatur wurde gezeigt, dass verschiedene Metalloxide und Salze je nach Anteil, Art und Durchmischung mit dem analysierten Ruß die Rußoxidation und somit die Rußreaktivität beeinflussen können [11]. Ziel der Analysen war es, die quantitative Zusammensetzung der Aschebestandteile verschiedener Rußproben zu analysieren. Die induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS; engl.: inductively coupled plasma mass spectrometry) dient zur Simultanbestimmung einer Vielzahl von Elementen. Die ICP-MS zeichnet sich durch kurze Analysenzeiten und die Möglichkeit der simultanen Multielementanalyse mit sehr geringen Nachweisgrenzen aus. Für die Untersuchung wurden fünf unterschiedlich reaktive Rußproben in Pulverform verwendet, welche zuvor in Königswasser gelöst wurden. Das Analysegerät war ein ELAN 6000 von Perkin Elmer.

4.5.7. Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Das Messprinzip der thermogravimetrischen Analyse basiert auf der Messung der Massenänderung der zu analysierenden Probe in Abhängigkeit der Zeit und/oder der Temperatur. Dabei wird die zu analysierende Probe in einem Tiegel in einem möglichst homogenen Temperaturfeld mit einem definierten Gasstrom überströmt. Wegen der komplexen Zusammensetzung der Rußpartikel ändert sich die Probenmasse aufgrund verschiedener Vorgänge. Unter inerten Bedingungen desorbieren an der Oberfläche adsorbierte Moleküle wie unverbrannte Kohlenwasserstoffe oder Wasser. Des Weiteren zersetzen sich chemisch gebundene funktionelle Sauerstoffgruppen, wodurch CO und CO₂ frei wird. Unter oxidierenden Bedingungen wird zusätzlich ein Teil der adsorbierten Kohlenwasserstoffe und der Ruß oxidiert. Um sowohl Aufschluss über die Art und Menge der adsorbierten Kohlenwasserstoffe, sowie das Abbrandverhalten der Rußpartikel zu erhalten, wurden zwei gekoppelte Methoden angewendet.

Thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit FTIR-Spektrometer (TG-FTIR)

Zur Analyse der auf der Rußoberfläche adsorbierten Moleküle und chemisch gebundenen funktionellen Sauerstoffgruppen wurden die freigesetzten Gase durch ein an die thermogravimetrische Analyse gekoppeltes FTIR-Spektrometer analysiert. Als TGA-Gerät wurde ein TG 209 Fe Libra (Netzsch, Deutschland) verwendet und bei dem gekoppelten FTIR-Spektrometer handelte es sich um ein TensorTM 27 (Bruker, USA). Für die Untersuchung wurden jeweils 10 mg der unbehandelten Rußprobe in den Probentiegel gegeben. Als Spülgasstrom wurde Helium mit einem Volumenstrom von 100 ml/min verwendet. Die Aufheizrate betrug 10 K/min.

Thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit Massenspektrometer (TG-MS)

Um das Abbrandverhalten mit Sauerstoff und die dabei frei werdenden Gase zu untersuchen, wurde ein thermogravimetrisches Analysegerät vom Typ 951 (DuPont Instruments, USA) mit einem Massenspektrometer des Typs QMG 421 (Oerlikon Balzers, Liechtenstein) gekoppelt. Dabei wurden jeweils 10 mg der unbehandelten Fußprobe in einen Probentiegel gegeben. Als Spülgasstrom wurde synthetische Luft mit einem Volumenstrom von 100 ml/min verwendet und die Aufheizrate betrug 10 K/min.

5. Ergebnisse

5.1. Temperaturprogrammierte Oxidation zur Bestimmung der Rußreaktivität

Zur Validierung der Reproduzierbarkeit der Messmethodik und Rußprobengenerierung wurden in einem Zeitraum von zwei Monaten in regelmäßigen Abständen sechs Rußproben im Basispunkt C50, siehe Tabelle 4.2, auf Quarzfaserfiltern gesammelt und mit der Standardgaszusammensetzung, siehe Tabelle 4.7, analysiert. Die Filter wurden mit unterschiedlichen Partikelbeladungen von 2.5 bis 7 mg beaufschlagt, um eventuelle Auswirkungen der Probenmenge auf das TPO-Ergebnis zu evaluieren. Abbildung 5.1 zeigt den Vergleich der absoluten und normierten Gesamtemissionsprofile von CO_2 und CO.

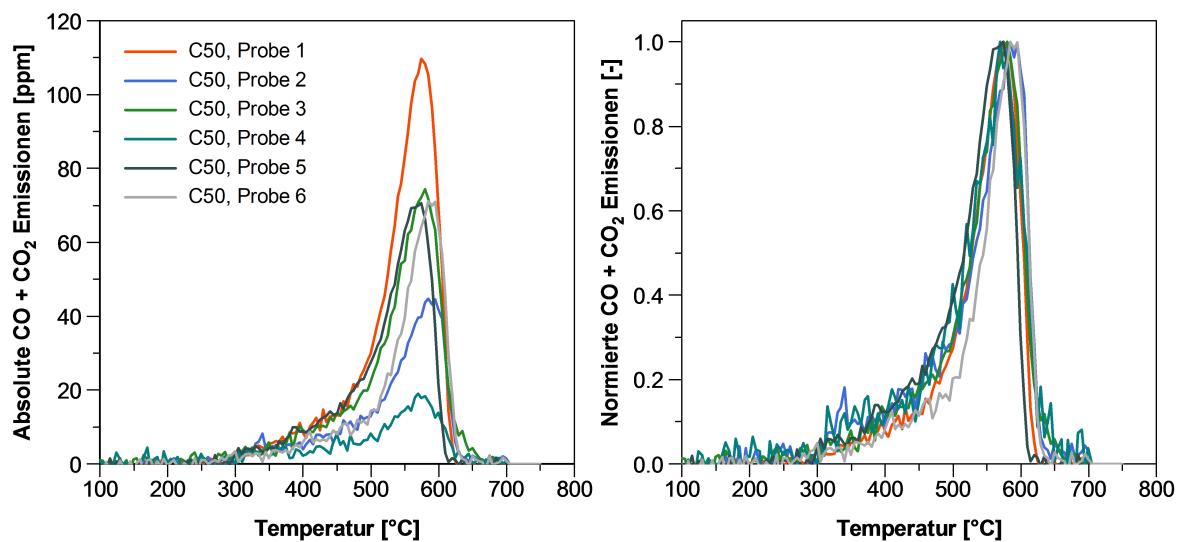


Abbildung 5.1.: Vergleich der a.) absoluten und b.) normierten Gesamtemission an CO_2 und CO der TPO-Analysen von sechs reproduzierten C50-Rußproben

In Abhängigkeit der Filterbeladung unterscheiden sich die absoluten Emissionen von CO_2 und CO deutlich voneinander. Zur besseren Vergleichbarkeit der TPO-Profilen untereinander, wurden die Emissionen auf das Maximum der Gesamtemission normiert. Die Positionen und relativen Intensitäten des Hauptemissionspeaks und der vorgelagerten Emissionsschulter zwischen 300 und 450 °C sind annähernd gleich und

5. Ergebnisse

unabhängig von der Filterbeladung. Deshalb wird diese Art der Darstellung in den folgenden Ergebnisdarstellungen zum Vergleich von TPO-Profilen unterschiedlicher Ruße verwendet. Zusätzlich zeigt Abbildung 5.2, dass die Temperaturen bei der maximalen Gesamtemission T_{max} eine hohe Reproduzierbarkeit aufweisen. Die Temperaturen stimmen bei allen Messungen gut überein und es ergibt sich für T_{max} eine einfache Standardabweichung von 6.1 K.

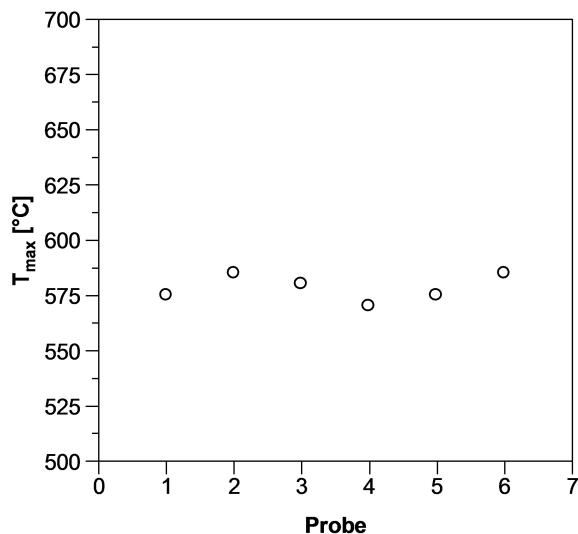


Abbildung 5.2.: Temperaturen der maximalen Emission T_{max} von CO₂ und CO der TPO-Analysen von sechs reproduzierten C50-Rußproben unterschiedlicher Rußbeladung

Zu Beginn des DPF-Regenerationsbetriebs kann eine zu schnelle Aufheizrate dazu führen, dass der Rußabbrand durch die bei der Oxidation der adsorbierten Kohlenwasserstoffe entstehenden Exothermie beschleunigt wird. Unter anderem aufgrund solcher Effekte werden Kinetikuntersuchungen bei konstanten Temperaturen durchgeführt. Bei der Rußprobenentnahme mittels Teilstromverdünnungssystemen kann es je nach Betriebspunkt, Abgastemperatur und -zusammensetzung zu unterschiedlichen Anteilen an adsorbierten Kohlenwasserstoffen auf der Rußoberfläche kommen. Außerdem werden die TPO-Analysen bei einer Aufheizrate von 5 K/min durchgeführt. Aus diesen Gründen wurde im Rahmen von Vorversuchen untersucht, ob solche Effekte einen Einfluss auf die Lage der T_{max} , der Kenngröße für die Rußreaktivität, haben. Zuerst wurden TPO-Versuche mit zwei unterschiedlich reaktiven Rußen durchgeführt, die jeweils separat auf einem Quarzfaserfilter gesammelt wurden. Anschließend wurde ein Quarzfaserfilter mit jeweils 3 mg der beiden Proben beruht und einer TPO-Analyse unterzogen. Der reaktivere Ruß wurde im Stationärpunkt A50 mit der Düse L12 und der unreaktivere Ruß im Stationärpunkt C50 mit einem reduzierten Einspritzdruck von 1200 bar und der Basis2-Düse generiert. Die TPO-Profilen der Gesamtemission sind in Abbildung 5.3 dargestellt.

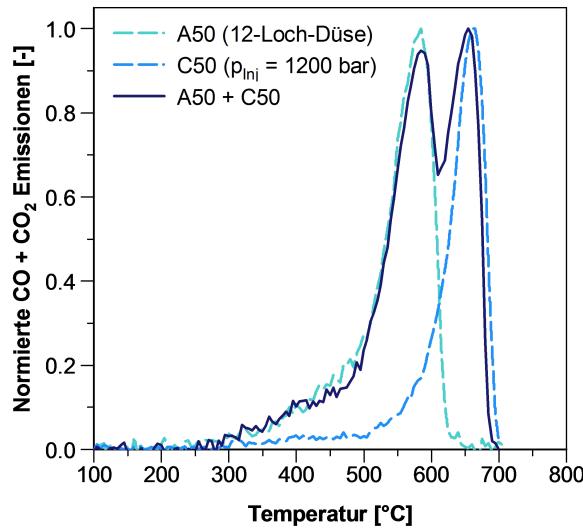


Abbildung 5.3.: TPO-Profil der Gesamtemissionen der Rußproben A50 (Düse L12), C50 ($p_{Inj} = 1200$ bar, Basis-Düse) und beider Rußproben auf einem Filter

Der reaktivere Ruß A50 weist eine T_{max} von 580 °C auf und hat im Vergleich zu dem C50-Ruß eine ausgeprägtere Emissionsschulter im Niedertemperaturbereich. Dies deutet auf eine größere Menge an adsorbierten Kohlenwasserstoffen oder eine höhere Anzahl an funktionellen Sauerstoffgruppen hin, die in diesem Temperaturbereich oxidiert werden bzw. sich zersetzen. Der C50-Ruß weist mit seiner T_{max} von 665 °C ein deutlich unreaktiveres Verhalten auf und beginnt erst ab einer Temperatur von circa 550 °C merklich oxidiert zu werden.

Der TPO-Verlauf des mit beiden Rüsseln beaufschlagten Filters ist fast identisch mit der Summe der TPO-Verläufe der separat analysierten Rüssel A50 und C50. Auch die T_{max} -Temperaturen weichen bei Vergleich der separaten Analyse mit der simultanen kaum voneinander ab und liegen im Rahmen der Standardabweichung. Damit kann angenommen werden, dass der Abbrand des C50-Rüssels während der TPO-Analyse unbeeinflusst von dem Abbrand des A50-Rüssels bleibt. Aufgrund der niedrigen Aufheizrate von 5 K/min und der geringen Partikelmasse von 2.5 bis 7 mg je Probe kann der Rußabbrand als adiabat angenommen werden. Aus diesem Grund kann die auf diese Weise durchgeführte TPO-Analyse auch zur Bestimmung der Oxidationskinetik herangezogen werden.

5.2. Einfluss der dieselmotorischen Verbrennung auf die Rußreaktivität

Die verschiedenen Brennverfahrensparameter wie zum Beispiel die Einspritzung, die Abgasrückführung und das Verbrennungsluftverhältnis haben einen erheblichen Einfluss auf die innermotorischen Rußbildungs- und Oxidationsvorgänge und somit auf die Reaktivität des gebildeten Rußes. An dem vorangehend beschriebenen Medium Duty Einzylinderaggregat ($V_H = 1.28 \text{ l}$) wurden die Einflüsse unterschiedlicher Motorbetriebsparameter auf die Rußreaktivität untersucht. Die Rußproben wurden mittels Teilstromverdünnungssystem gesammelt und einer TPO-Analyse zur Bestimmung der Rußreaktivität untersucht. Um Rückschlüsse zum Zusammenhang zwischen den einzelnen Parametern und der Reaktivität ziehen zu können, wurden zusätzlich Indizierdaten und Emissionsmesswerte herangezogen.

5.2.1. Einfluss des Verbrennungsluftverhältnisses

Eine wichtige Brennverfahrensgröße bei Dieselmotoren, die erhebliche Auswirkungen auf die innermotorischen Rußbildungs- und Rußoxidationsvorgänge hat, stellt das Verbrennungsluftverhältnis dar. Ausgehend von den Stationärpunkten A50 und C50 wurde durch eine Ladedruckreduzierung bei konstanter Einspritzmenge das Verbrennungsluftverhältnis variiert. Die restlichen Parameter wie Einspritzdruck, -zeitpunkt, Drehzahl, AGR-Rate wurden dabei konstant gehalten. In Abhängigkeit des Betriebspunktes ergab sich jeweils eine unterschiedliche Drehmomentabgabe. In Abbildung 5.4 ist der Vergleich der Druckverläufe und der wichtigsten Größen aus der Druckverlaufsanalyse einzelner Stationärpunkte zu sehen. Durch die Reduzierung des Ladedrucks und somit der Ladungsmenge sind die Zylinderdrücke deutlich geringer. Gleichzeitig erhöhen sich die Massenmitteltemperaturen mit abnehmendem Verbrennungsluftverhältnis aufgrund des geringeren Inertgasanteils.

Der Einfluss des Verbrennungsluftverhältnisses auf die Emissionen ist in Abbildung 5.5 zu sehen. Mit abnehmendem Verbrennungsluftverhältnis ist aufgrund der sinkenden Sauerstoffkonzentration sowohl im A50- als auch im C50-Punkt ein starker Anstieg der Rußemission zu erkennen. Im Betriebspunkt A50 wurde das Verbrennungsluftverhältnis bis zu einem Wert von 1.13 und im C50 bis 1.2 abgesenkt. Eine weitere Absenkung wurde wegen des exponentiellen Anstiegs der Rußkonzentration nicht durchgeführt. Aufgrund der zunehmend fetten Gemischbereiche steigen auch die CO-Emissionen deutlich an, wobei die HC-Emissionen nahezu konstant bleiben. Mit zunehmender Sauerstoffkonzentration steigen die NO_x -Emissionen signifikant an.

5.2.1 Einfluss des Verbrennungsluftverhältnisses

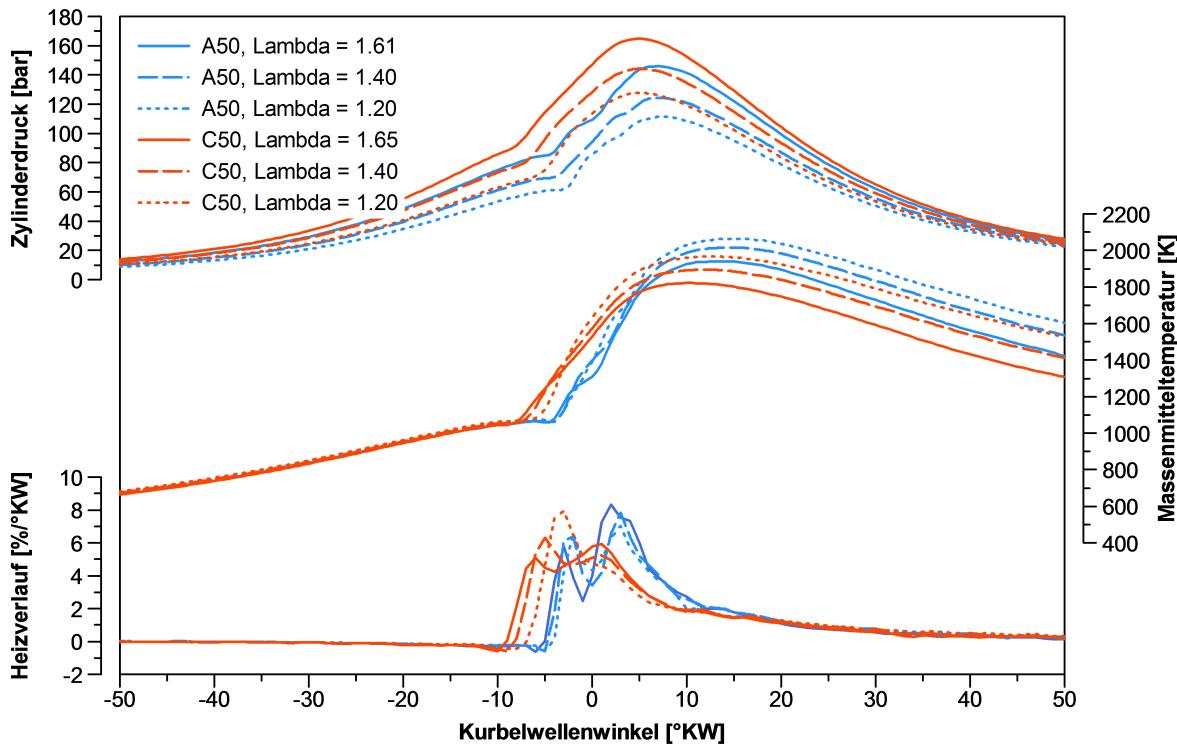


Abbildung 5.4.: Indizierdaten bei Variation des Verbrennungsluftverhältnisses am Medium Duty Einzylinderaggregat, Basis2-Düse, Stationärpunkt A50 und C50

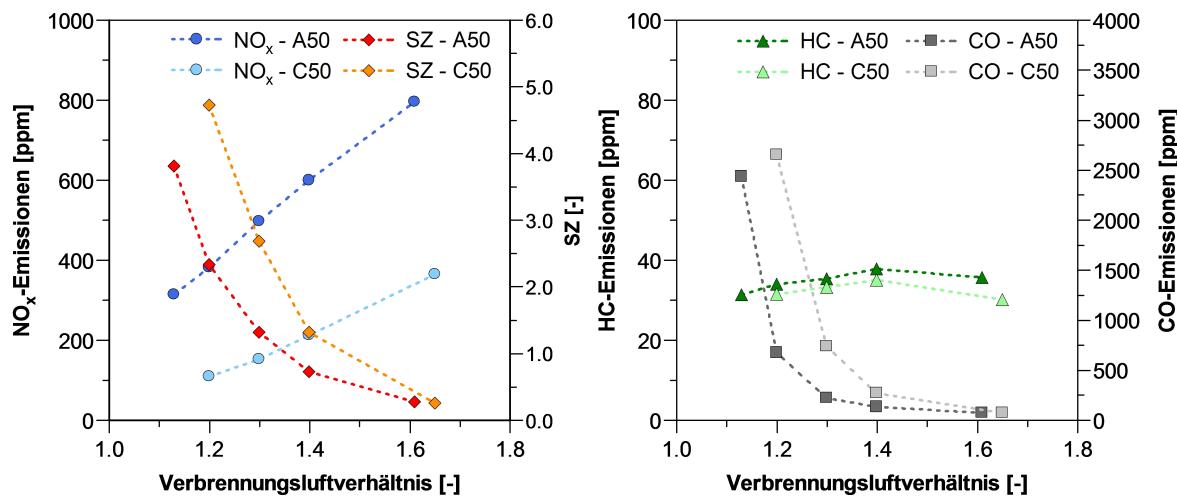


Abbildung 5.5.: a.) NO_x-Emissionen und Schwärzungszahl und b.) CO- und HC-Emissionen bei Variation des Verbrennungsluftverhältnisses am Medium Duty Einzylinderaggregat, Basis2-Düse, Stationärpunkt A50 und C50

5. Ergebnisse

Die chemische Reaktivität der Rußproben wurde mittels TPO mit der Standardgaszusammensetzung analysiert. Die erhaltenen TPO-Profilen und die T_{max} -Temperaturen für die Variation im Stationärpunkt A50 sind in Abbildung 5.6 dargestellt.

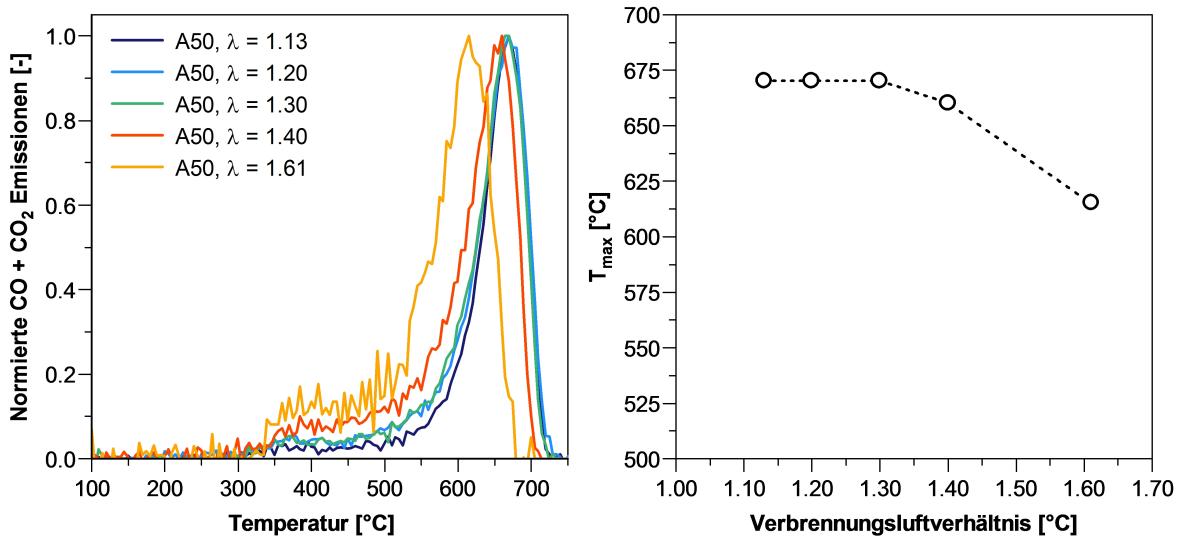


Abbildung 5.6.: a.) Normierte CO- und CO₂-Emissionen und b.) T_{max} der TPO-Profilen bei Variation des Verbrennungsluftverhältnisses im Stationärpunkt A50

Das TPO-Profil des Rußes bei einem Verbrennungsluftverhältnis von 1.61 hat eine T_{max} von 615 °C und zeigt somit das reaktivste Verhalten innerhalb dieser Variation. Des Weiteren weist das TPO-Profil den ausgeprägtesten Niedertemperaturpeak auf, was auf die Oxidation adsorbiertener Kohlenwasserstoffe oder sich zersetzende funktionelle Sauerstoffgruppen hindeutet. Mit abnehmendem Verbrennungsluftverhältnis steigen die T_{max} -Werte bis 670 °C bei einem Verbrennungsluftverhältnis von 1.3 an. Eine zusätzliche Ladedruckreduzierung führt ab diesem Verbrennungsluftverhältnis nicht zu einer weiteren Reaktivitätsabnahme. Es ist zu erkennen, dass mit zunehmender T_{max} auch die Höhe des Niedertemperaturpeaks abnimmt.

Die erhaltenen TPO-Profilen und die Temperaturen der maximalen Emission T_{max} von CO₂ und CO für die Variation im Stationärpunkt C50 sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Die T_{max} des C50 ohne Parametervariation liegt bei einer Temperatur von 635 °C. Des Weiteren weist das TPO-Profil im Vergleich zu den A50-Rußern einen prägnanteren Niedertemperaturpeak auf. Mit abnehmendem Verbrennungsluftverhältnis steigt, wie bei der Variation im Betriebspunkt A50, die T_{max} um bis zu 35 K an und erreicht bei einem Verbrennungsluftverhältnis von 1.2 einen Wert von 670 °C. Außerdem ist zu erkennen, dass die Höhe des Niedertemperaturpeaks mit zunehmender Reaktivität ansteigt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die gemäß [111] mit einer Sauerstoffkonzentrationserhöhung einhergehende Verringerung der fetten Gemischbereiche und

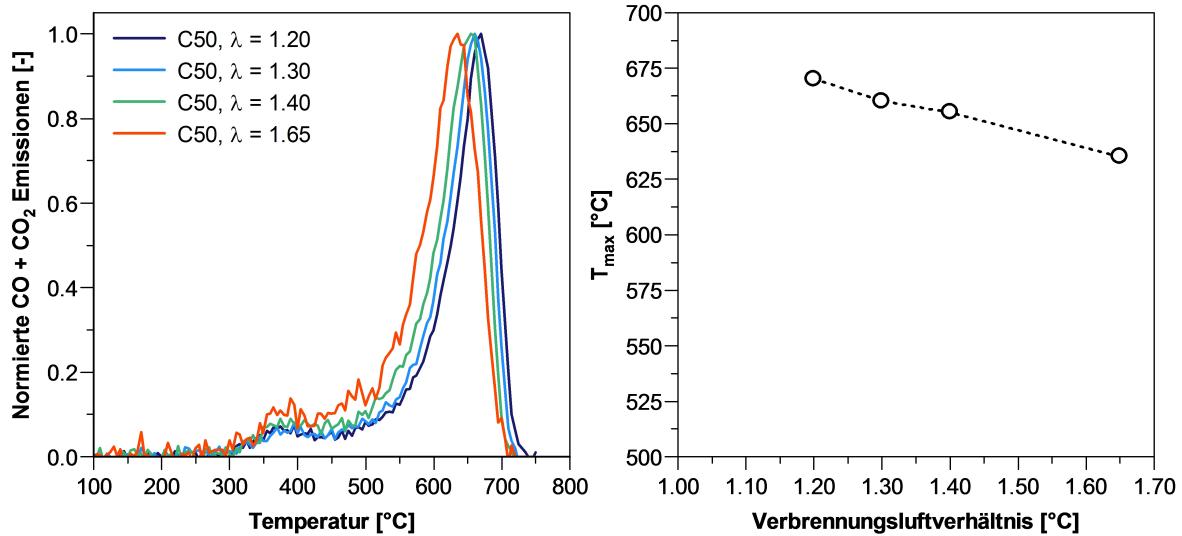


Abbildung 5.7.: a.) Normierte CO- und CO₂-Emissionen und b.) T_{max} der TPO-Profilen bei Variation des Verbrennungsluftverhältnisses im Stationärpunkt C50

verbesserte innermotorische Nachoxidation des gebildeten Rußes zu einer geringeren Rußemission mit einer höheren Reaktivität führt.

5.2.2. Einfluss der Drehzahl

Zur Untersuchung des Einflusses der Motordrehzahl auf die Rußreaktivität wurde diese im mittleren Lastpunkt B50 mit der Drehzahl von 1800 min⁻¹ in 200 min⁻¹-Schritten bis 2200 min⁻¹ angehoben. Dabei wurden alle Betriebsparameter wie das Verbrennungsluftverhältnis, Einspritzmenge, -zeitpunkt, -druck und Abgasrückführrate konstant gehalten. Um das Verbrennungsluftverhältnis konstant zu halten, wurde mit zunehmender Drehzahl der Ladedruck erhöht. In Abbildung 5.8 ist der Vergleich der Druck-, Massenmitteltemperatur- und Heizverläufe über dem Kurbelwinkel und der Zeit nach Zündbeginn aufgetragen.

Es ist zu erkennen, dass der Einspritzvorgang bei niedrigeren Drehzahlen bei früheren Kurbelwinkeln beendet ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Einspritzzeitpunkt und die Einspritzdauer konstant gehalten wurden. Durch den kürzeren Zündverzug beginnt die Verbrennung nach dem Kurbelwinkel aufgelöst früher und läuft schneller ab, wodurch höhere Zylinderdrücke und -temperaturen entstehen. Zeitlich gesehen sind die Heizverläufe für alle drei Drehzahlen fast identisch, für die 1800 min⁻¹ im Vergleich zu höheren Drehzahlen geringfügig verzögert (siehe Abbildung 5.8, b.)). Betrachtet man die über der Zeit aufgetragenen Verläufe, so ist zu erkennen, dass in der frühen Verbrennungsphase die Verläufe der Zylinderdrücke und Massenmitteltemperaturen bis 1 ms nach Brennbeginn nahezu identisch sind. Mit zunehmender Drehzahl sinken die

5. Ergebnisse

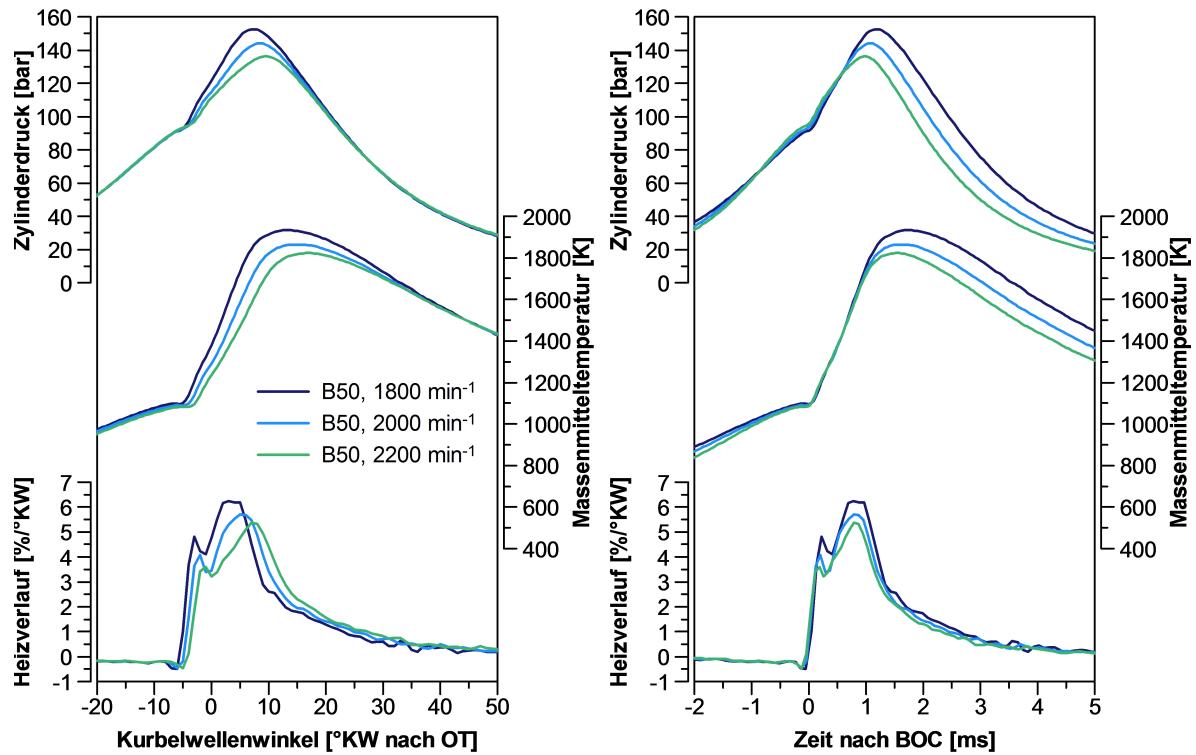


Abbildung 5.8.: Indizierdaten a.) über dem Kurbelwinkel und b.) über der Zeit nach Zündbeginn bei Variation der Drehzahl im Stationärpunkt B50

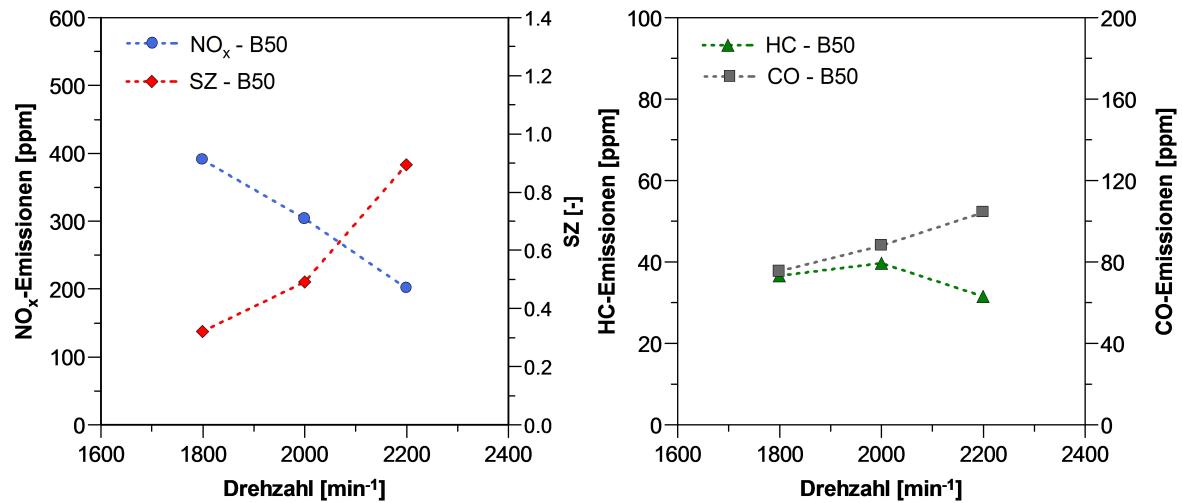


Abbildung 5.9.: a.) NO_x-Emissionen und Schwärzungszahl und b.) CO- und HC-Emissionen bei Variation der Drehzahl am Medium Duty Einzylinderraggregat, Basis2-Düse, Stationärpunkt B50

Spitzendrücke und Temperaturen. Des Weiteren ist anzumerken, dass das Gemisch bei niedrigeren Drehzahlen deutlich länger höheren Temperaturen und Drücken ausgesetzt ist als bei höheren Drehzahlen, was die Schadstoffentstehung in diesen Stationärpunkten beeinflusst. In Abbildung 5.9 sind die Ruß-, NO_x-, CO- und HC-Emissionen in Abhängigkeit der Drehzahl dargestellt.

Mit zunehmender Drehzahl sinken die Stickoxidemissionen aufgrund der niedrigeren Peaktemperaturen und Dauer bei hohen Temperaturen. Im Gegensatz dazu steigen die Rußemissionen trotz höheren Zündverzugs und höherem Drall an. Ausschlaggebend hierfür ist, dass die Brennverläufe zwar zeitlich gesehen vergleichbar sind, bei niedrigeren Drehzahlen jedoch in der späten Verbrennungsphase, in der der gebildete Ruß wieder oxidiert wird, höhere Temperaturen herrschen. Dies begünstigt die Rußnachoxidation und führt somit zu einer insgesamt geringeren Rußemission. Die HC-Emissionen bleiben nahezu konstant, die CO-Emissionen steigen aufgrund der geringeren Brennraumtemperaturen jedoch mit zunehmender Drehzahl leicht an.

Die erhaltenen TPO-Profile und die Temperaturen der maximalen Emission T_{max} von CO₂ und CO der gesammelten Rußproben unter Variation der Drehzahl sind in Abbildung 5.10 dargestellt.

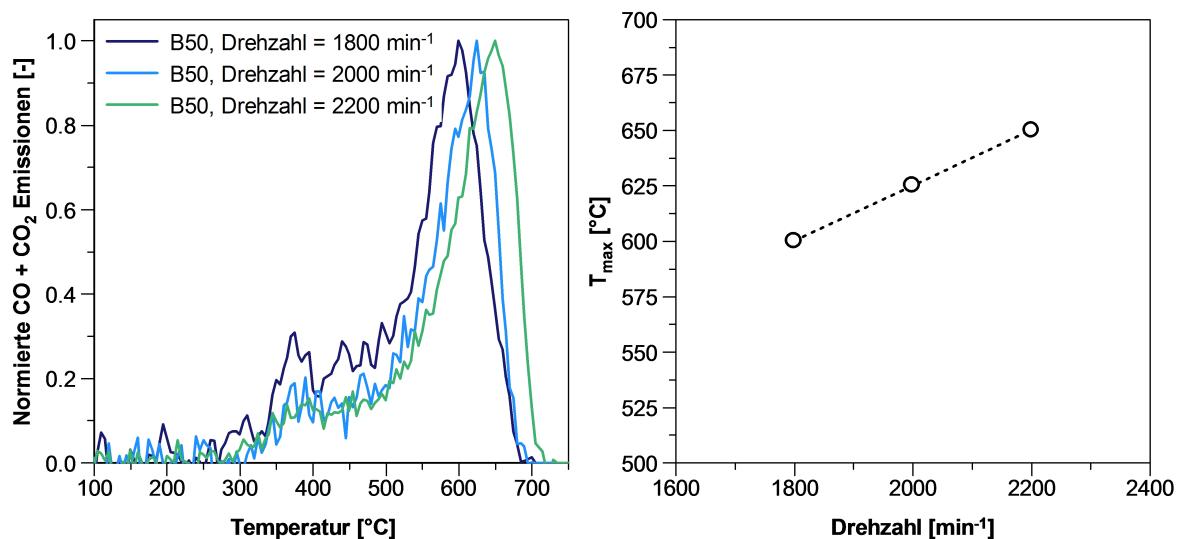


Abbildung 5.10.: a.) Normierte CO- und CO₂-Emissionen und b.) T_{max} der TPO-Profilen bei Variation der Drehzahl im Stationärpunkt B50, Basis2-Düse

Alle drei TPO-Profilen weisen einen Niedertemperaturpeak auf, wobei die Höhe der Emission bei der Drehzahl von 1800 min⁻¹ am höchsten ist. Dieser Ruß ist der reaktivste innerhalb der Versuchsreihe und weist eine T_{max} von 600 °C auf. Mit zunehmender Drehzahl werden die Rußproben unreaktiver, die T_{max} bei 2000 min⁻¹ liegt bei 625 °C, die T_{max} bei 2200 min⁻¹ liegt bei 650 °C. Im Zusammenhang mit den Indizierdaten und den Emissionen lässt sich auch hier, wie bei der Verbrennungsluftverhältnisvariation,

5. Ergebnisse

beobachten, dass die Rußreaktivität mit der Rußnachoxidationszeit und -temperatur zunimmt. Aufgrund der höheren Massenmitteltemperaturen und der zur Verfügung stehenden Zeit für die Nachoxidation werden die gebildeten Rußpartikel stärker oxidiert, wodurch die Rußemission abnimmt und die Russreaktivität steigt.

5.2.3. Einfluss der Last

Um den direkten Einfluss von Verbrennungsdruck und Brennverlauf auf die Rußreaktivität zu untersuchen, wurde die Last durch Anhebung bzw. Absenkung der Ladeluft- und Kraftstoffmenge bei konstantem Verbrennungsluftverhältnis variiert. Wegen der hohen Zylinderdrücke ab 65 % Last wurde der Betriebspunkt mit 75 % Last mit verminderter Abgasrückführrate durchgeführt, weswegen eine direkte Vergleichbarkeit mit den anderen Messpunkten nicht mehr gegeben ist.

In Abbildung 5.11 sind die Druck-, Massenmitteltemperatur- und Heizverläufe der Lastvariation über dem Kurbelwinkel aufgetragen.

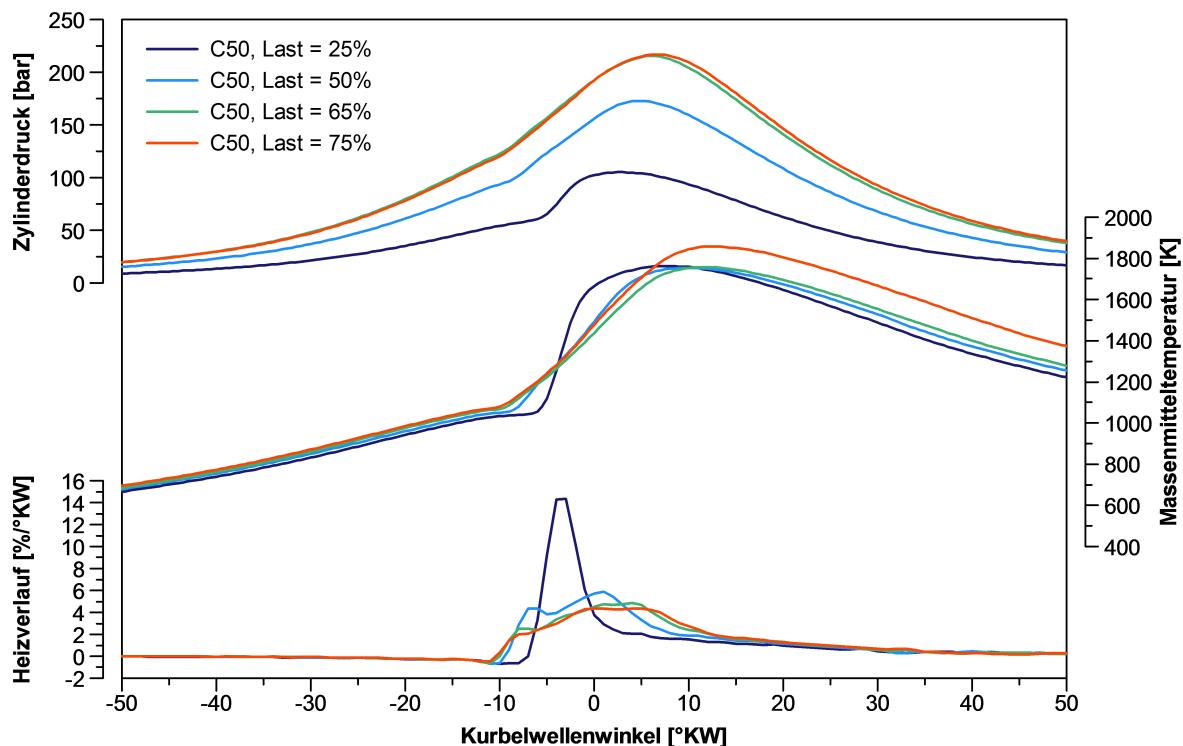


Abbildung 5.11.: Indizierdaten bei Variation der Last am Medium Duty Einzylinderaggregat, Basis1-Düse, Stationärpunkt C50

Die Heizverläufe zeigen deutliche Unterschiede in der Brenngeschwindigkeit, vor allem für den Betriebspunkt mit 25 % Last. Aufgrund der niedrigen Zylinderdrücke ist die Verbrennung durch eine hohe Zündverzugszeit charakterisiert. Dies hat einem hohen

Anteil vorgemischter Verbrennung sowie einer schnellen Gemischumsetzung zur Folge. Mit zunehmender Last bzw. Zylinderladung steigen die Zylinderdrücke deutlich an. Die Verläufe der Massenmitteltemperaturen befinden sich bis 5° KWnOT in allen Punkten bis auf den Betriebspunkt mit 75 % Last in der gleichen Größenordnung. Aufgrund der niedrigen AGR-Rate bei 75 % Last ist die Massenmitteltemperatur im Vergleich jedoch deutlich höher.

Wie in Abbildung 5.12 zu sehen ist, entstehen durch die höheren Temperaturen bei 75 % Last vergleichsweise hohe Stickoxid-Emissionen. Dies geht mit einer erhöhten innermotorischen Rußnachoxidationsrate und einer infolgedessen niedrigeren Rußemission einher. Des Weiteren weist der Betriebspunkt mit 25 % Last im Vergleich zu 50 und 65 % etwas höhere NO_x-Emissionen auf. Unter Reduzierung der Last steigen die CO- und HC-Emissionen deutlich an.

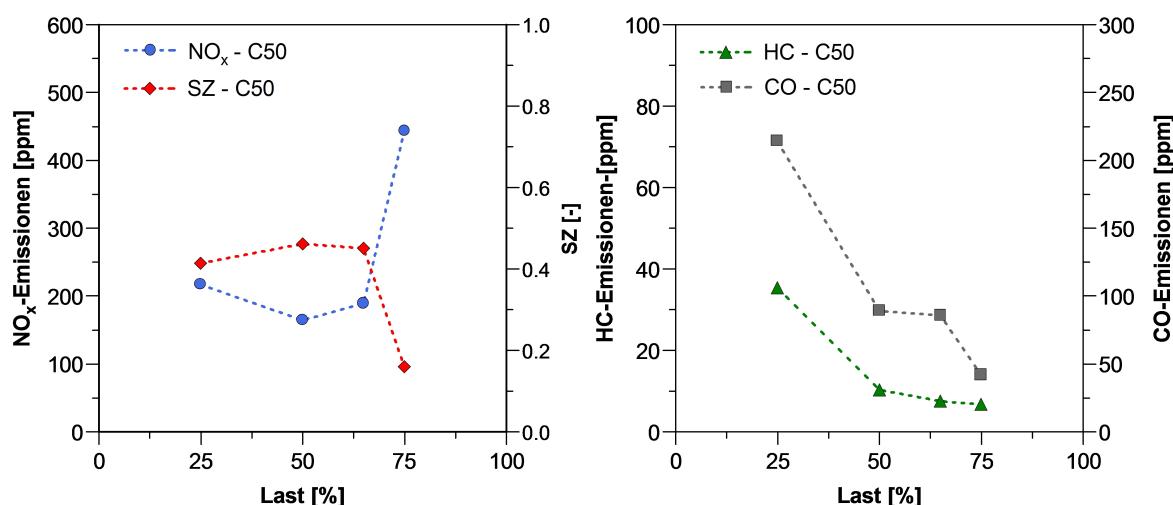


Abbildung 5.12.: a.) NO_x-Emissionen und Schwärzungszahl und b.) CO- und HC-Emissionen bei Variation der Last am Medium Duty Einzylinderaggregat, Basis1-Düse, Stationärpunkt C50

In Abbildung 5.13 sind die normierten TPO-Profilen und Temperaturen bei dem globalen Maximum der CO- und CO₂-Emissionen der vier Rußproben dargestellt.

Anhand der TPO-Profilen in Abbildung 5.13 a.) zeigt sich, dass die Rußproben von 50 bis 75 % Last ein vergleichbares Abbrandverhalten aufweisen. Sowohl der Nieder-temperaturpeak als auch die Lage und Breite des Hochtemperaturpeaks sind nahezu identisch. In Abbildung 5.13 b.) ist zudem zu erkennen, dass bei 75 % Last die Lage des Hochtemperaturpeaks T_{max} zu niedrigeren Temperaturen verschoben wurde. Dies kann durch die reduzierte Massenmitteltemperatur erklärt werden. Im Gegensatz dazu weist der Ruß bei 25 % Last ein deutlich unreaktiveres Oxidationsverhalten auf. Die T_{max} (siehe Abbildung 5.13 b.)) liegt bei einer Temperatur von 610 °C etwa 35 K oberhalb der anderen Rußproben. Untypisch für den unreaktiveren Ruß ist der hohe Anteil

5. Ergebnisse

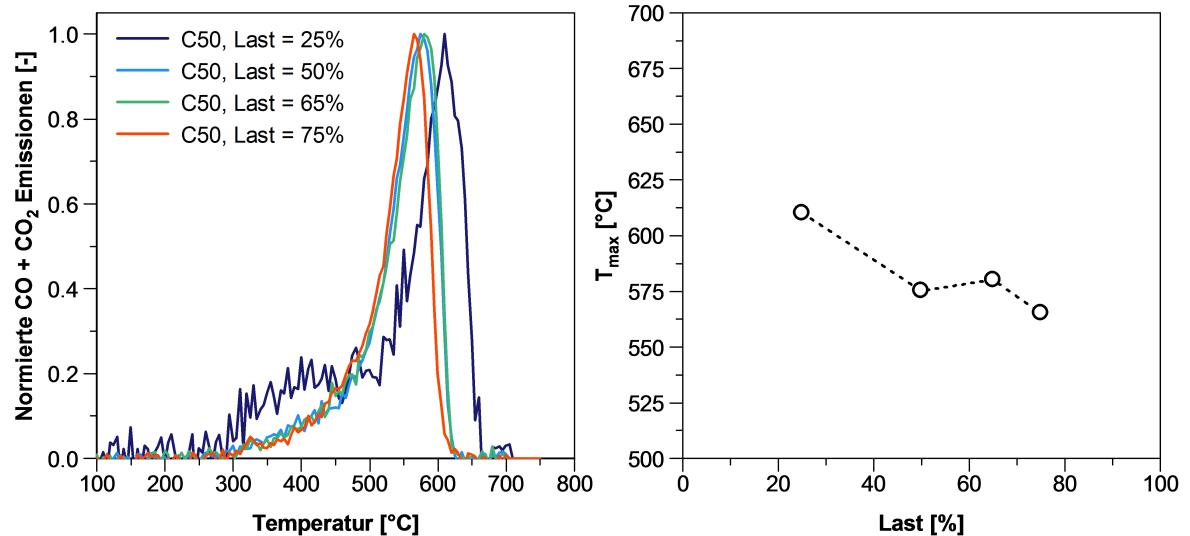


Abbildung 5.13.: a.) Normierte CO- und CO₂-Emissionen und b.) T_{max} der TPO-Profilen bei Variation der Last im Stationärpunkt C50

an CO- und CO₂-Emissionen zwischen 300 und 450 °C. Der Grund für die niedrigere Reaktivität liegt möglicherweise in dem höheren Temperaturniveau, welches in der frühen Verbrennungsphase, also während der Rußbildung, vorliegt. Anschließend führen die niedrigeren Temperaturen zu einer verminderten Rußnachoxidation, die letztendlich in einer geringeren Reaktivität bei 25 % Last resultiert. Zusätzlich führen die niedrigeren Abgastemperaturen dazu, dass ein höherer Anteil an Kohlenwasserstoffen an der Rußoberfläche adsorbiert wird und dadurch zu einer Erhöhung des Niedertemperaturpeaks führt.

5.2.4. Einfluss der Abgasrückführrate

Das primäre Ziel der Abgasrückführung (AGR) ist die Absenkung der Verbrennungstemperaturen, um die Stickoxidbildung zu reduzieren. Dieser Einfluss auf die Temperaturen hat unweigerlich Auswirkungen auf die Rußbildung, die innermotorische Rußoxidation und somit auch auf die Rußreaktivität. Um den Einfluss der AGR-Rate zu untersuchen, wurde im Betriebspunkt A50 die rückgeführte Abgasmenge zwischen 0 und 35 % bei gleich bleibendem Verbrennungsluftverhältnis und sonst konstanten Einstellparametern durchgeführt. Die wichtigsten Indizierdaten sind in Abbildung 5.14 zu sehen.

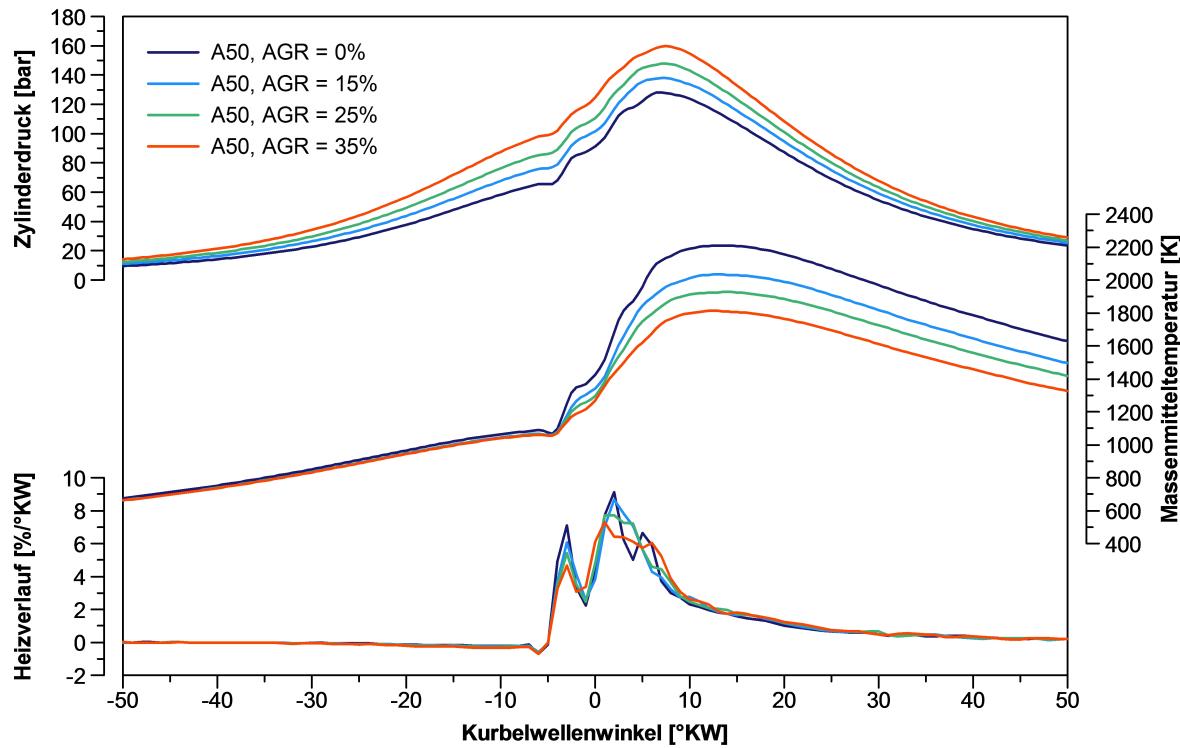


Abbildung 5.14.: Indizierdaten bei Variation der Abgasrückführrate am Medium Duty Einzylinderaggregat, Basis2-Düse, Stationärpunkt A50

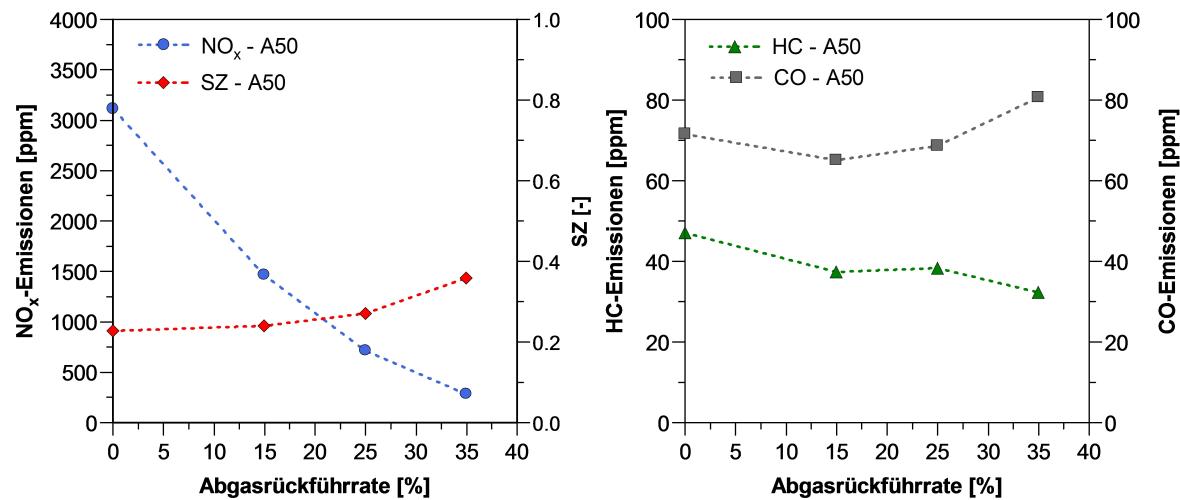


Abbildung 5.15.: a.) NO_x-Emissionen und Schwärzungszahl und b.) CO- und HC-Emissionen bei Variation der Abgasrückführrate am Medium Duty Einzylinderaggregat, Basis2-Düse, Stationärpunkt A50

5. Ergebnisse

Anhand der Heizverläufe ist zu erkennen, dass der Zündverzug in allen Stationärpunkten nahezu identisch ist und die Abbrandgeschwindigkeit ähnlich verläuft. Mit zunehmender Abgasrückführrate nimmt der Anteil der vorgemischten Verbrennung leicht ab. Da die Versuche bei konstantem Verbrennungsluftverhältnis durchgeführt wurden, wurde die Ladungsmenge mit zunehmender Abgasrückführrate erhöht. Dadurch werden mit zunehmender AGR-Rate deutlich höhere Zylinderdrücke erreicht. Durch den höheren Inertgasanteil bei gleich bleibender Einspritzmenge werden die Massenmitteltemperaturen signifikant abgesenkt. Wie in Abbildung 5.15 zu erkennen ist, führt dies zu einer Absenkung der NO_x -Emissionen von über 3000 ppm bei 0 % AGR auf fast 250 ppm bei 35 %. Im Gegensatz dazu ist ein leichter Anstieg der Schwärzungszahl von knapp über 0.2 auf 0.35 zu beobachten. Die HC- und CO-Emissionen bleiben auf einem vergleichbaren Niveau.

Abbildung 5.16 zeigt die TPO-Ergebnisse der AGR-Variation.

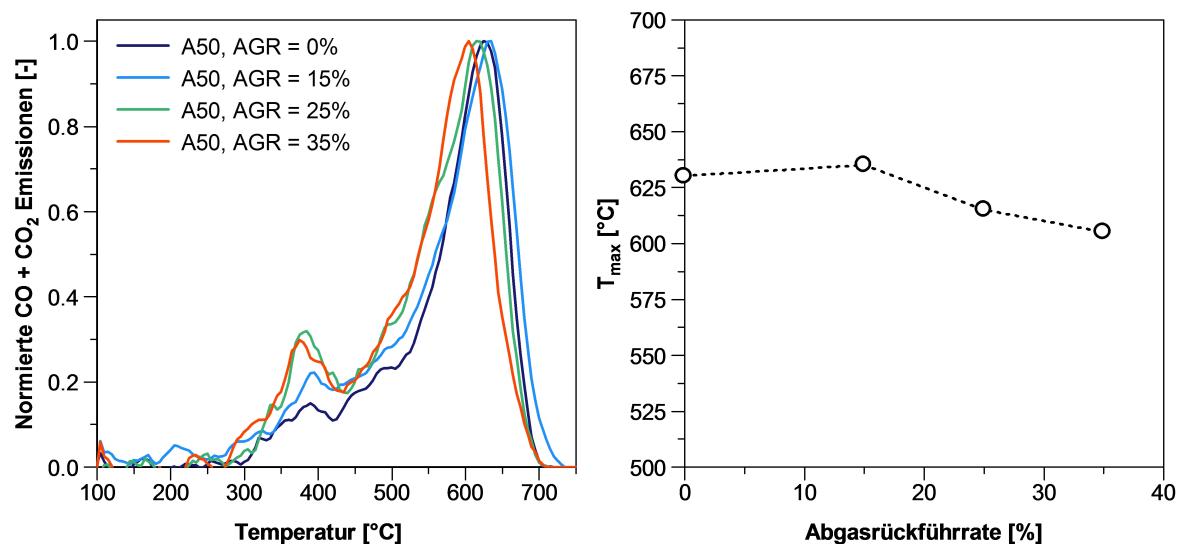


Abbildung 5.16.: a.) Normierte CO- und CO_2 -Emissionen und b.) T_{max} der TPO-Profilen bei Variation der Abgasrückführrate im Stationärpunkt A50

Die TPO-Profilen der unterschiedlichen Rußproben in Abbildung 5.16 a.) weisen auf ein ähnliches Abbrandverhalten hin. Die Lage und Form der Hochtemperaturpeaks ist auf einem vergleichbaren Niveau, verschiebt sich mit zunehmender AGR-Rate jedoch leicht zu niedrigeren Temperaturen. Des Weiteren steigen die Emissionen im Niedertemperaturpeak mit zunehmender Abgasrückführrate an. Dies deutet auf einen höheren Anteil an adsorbierten Kohlenwasserstoffmolekülen oder funktionellen Sauerstoffgruppen auf der Rußoberfläche hin. In Abbildung 5.16 b.) sind die T_{max} bei der maximalen Emission von CO und CO_2 dargestellt. Die T_{max} der Rußproben liegen zwischen 610 °C bei 35 % AGR-Rate und 635 °C bei 15 % AGR-Rate. Eine steigende Reaktivität mit zunehmender AGR-Rate konnte auch im Rahmen der Untersuchungen von Al-Qurashi und Boehman [2] beobachtet werden.

Bei den vorherigen Variationen stand eine steigende Reaktivität immer im Zusammenhang mit einer verbesserten Nachoxidation durch höhere Gemischtemperaturen oder Sauerstoffkonzentrationen. Dies ging mit einer abnehmenden Rußemission einher. Dieser Zusammenhang konnte hier nicht beobachtet werden. Mit zunehmender AGR-Rate bei konstantem Verbrennungsluftverhältnis steigen die Rußemissionen leicht an und die Verbrennungstemperaturen sinken stark ab. Es kommt ein weiterer Einfluss ins Spiel, der dem Thema Nachoxidation überlagert ist und sich hier dominierend auswirkt. Eine mögliche Erklärung für die Reaktivitätssteigerung sind die höheren Zylinderdrücke. Dadurch werden Gemischbildungsvorgänge während der Einspritzung und Verbrennung derart beeinflusst, dass trotz einer zunehmenden Rußemission die Reaktivität insgesamt zunimmt.

5.2.5. Einfluss des Einspritzzeitpunktes

Zur Untersuchung des Einflusses des Einspritzzeitpunktes auf die Rußreaktivität wurde dieser im Lastpunkt C50 zwischen 30 und -7 °KWvOT variiert. Aufgrund einer zunehmend instabil verlaufenden Verbrennung wurde der Einspritzzeitpunkt nur bis -7 °KWvOT verschoben. Dabei wurden alle Betriebsparameter wie das Verbrennungsluftverhältnis, Einspritzmenge, -druck und Abgasrückführrate konstant gehalten. In Abbildung 5.17 ist der Vergleich der Druck-, Massenmitteltemperatur- und Heizverläufe über dem Kurbelwinkel aufgetragen.

Mit zunehmender Frühverstellung des Einspritzzeitpunktes steigen die Zylinderdrücke und Massenmitteltemperaturen während der Verbrennung deutlich an. Anhand der Heizverläufe ist zu erkennen, dass die Zündverzüge und der Anteil der vorgemischten Verbrennung mit einer Frühverstellung zunehmen. Auch bei sehr späten Einspritzzeitpunkten ist dies zu beobachten. Bei einem Einspritzzeitpunkt von -7 °KWvOT erreicht der Zündverzug aufgrund der niedrigen Drücke und Temperaturen den maximalen Wert innerhalb dieser Versuchsreihe, wodurch sich das Gemisch stark homogenisiert und der größte Anteil vorgemischt verbrennt.

5. Ergebnisse

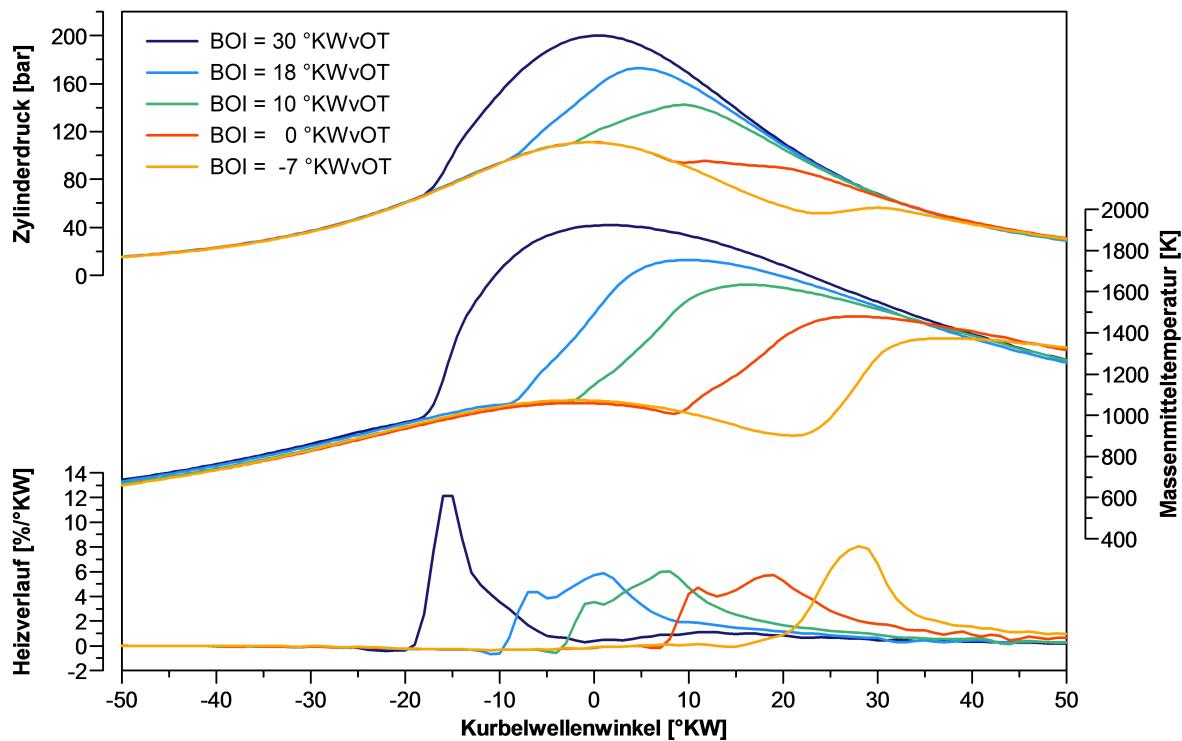


Abbildung 5.17.: Indizierdaten bei Variation des Einspritzzeitpunktes am Medium Duty Einzylinderaggregat, Basis1-Düse, Stationärpunkt C50

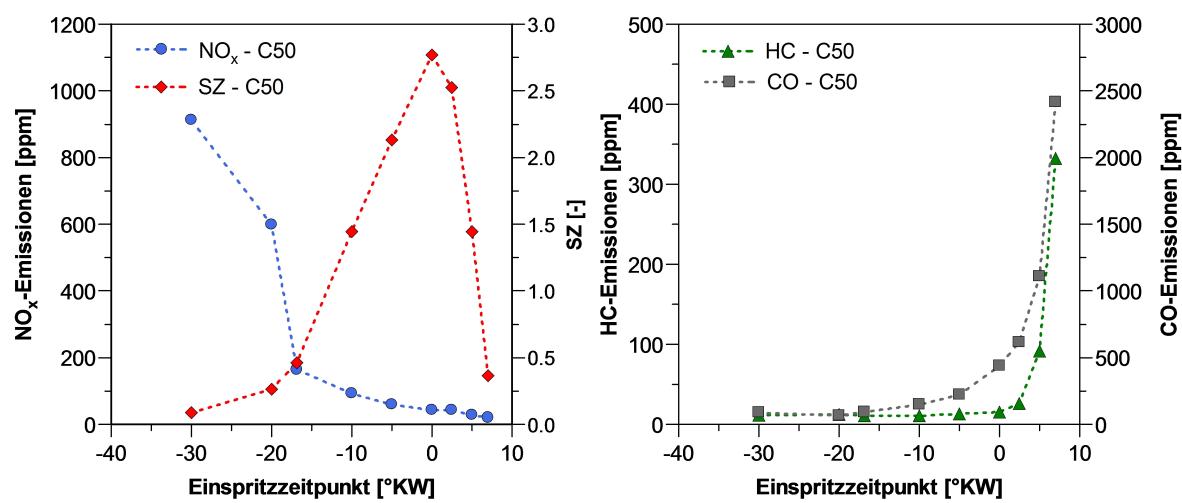


Abbildung 5.18.: a.) NO_x -Emissionen und Schwärzungszahl und b.) CO- und HC-Emissionen bei Variation des Einspritzzeitpunktes am Medium Duty Einzylinderaggregat, Basis1-Düse, Stationärpunkt C50

Der Einfluss des Einspritzzeitpunktes auf die Emission ist in Abbildung 5.18 zu sehen. Ausgehend von dem oberen Totpunkt entstehen bei einer Frühverstellung des Einspritzzeitpunktes aufgrund der höheren Gemischtemperaturen mehr Stickoxide. Im Gegensatz dazu sinkt die gebildete Rußmenge unter anderem durch die zunehmend vorgemischte Verbrennung. Zusätzlich wird der gebildete Ruß aufgrund der höheren Temperaturen und einer längeren Oxidationsphase stärker nachoxidiert. Dabei wird bei einem Einspritzzeitpunkt von 30°KwvOT der kleinste SZ-Wert innerhalb der Messreihe in Höhe von 0.1 erreicht. Das Maximum liegt bei dem oberen Totpunkt mit einem Wert von $\text{SZ} = 2.6$. Bei einer Spätverstellung nach dem OT führen die sinkenden Temperaturen zu einer weiteren Absenkung der Stickoxidemissionen. Unter anderem durch die längere Zündverzugszeit und zunehmende Gemischhomogenisierung nimmt die gebildete Rußmenge ab. Ein weiterer Grund dafür liegt in den niedrigen Gemischtemperaturen, die dazu führen, dass nur ein kurzer Zeitraum für die Rußbildung zur Verfügung steht und somit die Rußemission sinkt. Die HC- und CO-Emissionen liegen bis zu einem Einspritzzeitpunkt von 10°KwvOT auf einem niedrigen Niveau. Durch eine zunehmende Spätverstellung steigen diese jedoch aufgrund einer unvollständigen Verbrennung durch zu niedrige Temperaturen stark an und erreichen bei einem Einspritzzeitpunkt von -7°KwvOT Werte von über 2000 ppm.

Die erhaltenen TPO-Profilen und die Temperaturen der maximalen Emission T_{max} von CO_2 und CO für die Einspritzzeitpunktvariation im Stationärpunkt C50 sind in Abbildung 5.19 dargestellt.

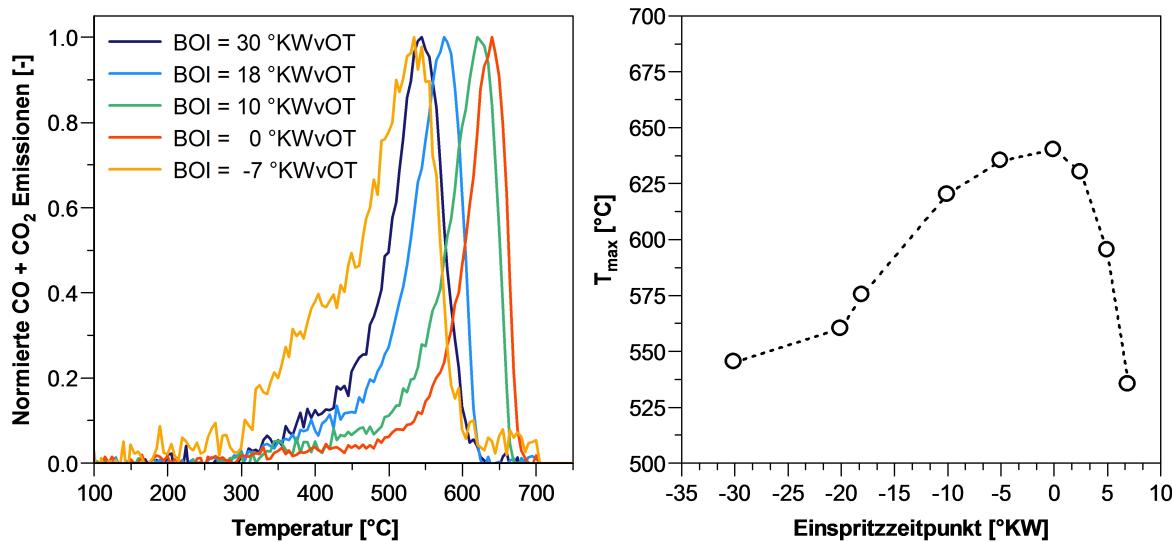


Abbildung 5.19.: a.) Normierte CO- und CO_2 -Emissionen und b.) T_{max} der TPO-Profilen bei Variation des Einspritzzeitpunktes im Stationärpunkt C50

Es ist zu beobachten, dass ausgehend vom oberen Totpunkt eine Früh- bzw. eine Spätverstellung des Einspritzzeitpunktes zu einer Reaktivitätserhöhung führt. So liegt die T_{max} bei einem Einspritzzeitpunkt am oberen Totpunkt bei 640°C . Bei diesem Ruß

5. Ergebnisse

steigt die Oxidationsrate erst ab Temperaturen von 550 °C deutlich an und es ist kein Tieftemperaturpeak zu erkennen. Bei einer Frühverstellung des Einspritzzeitpunktes werden die Rußproben zunehmend reaktiver. Bei dem frühesten Einspritzzeitpunkt weist der Ruß nur noch eine T_{max} von 540 °C auf. Wie in den vorherigen Variationen bereits beobachtet wurde, ist auch hier eine sinkende T_{max} bei sinkenden Rußemissionen zu beobachten. In diesem Fall sinken die Rußemissionen aufgrund höherer vorgemischter Verbrennungsanteile und höheren Temperaturen in der Nachoxidationsphase. Bei einer Spätverstellung ausgehend vom oberen Totpunkt ist ebenfalls eine Reaktivitätszunahme zu beobachten, wobei hier andere Effekte wirken. Durch die sinkenden Gemischttemperaturen verläuft die Verbrennung zunehmend unvollständig ab, und die Rußbildungsgrenze wird nur noch in kurzen Zeitabschnitten überschritten [40]. Möglicherweise werden dadurch verstärkt PAK-Moleküle und weniger Rußstrukturen ausgebildet. Mit einem sehr späten Einspritzzeitpunkt von -7 °KwOT wurde der reaktivste Ruß mit einer T_{max} von 530 °C gebildet. Das TPO-Profil weist einen stark ausgeprägten Tieftemperaturpeak auf. Aufgrund der unvollständigen Verbrennung und hohen HC-Emissionen könnten hohe Anteile an Kohlenwasserstoffmolekülen auf der Oberfläche des Rußes adsorbiert worden sein, die in diesem Temperaturbereich oxidiert werden. Diese adsorbierten Kohlenwasserstoffe konnten durch Ausheizen bei 150 °C nicht entfernt werden.

5.2.6. Einfluss der Voreinspritzung

Zur Untersuchung des Einflusses der Voreinspritzung wurden ausgehend von dem Basispunkt C50 Variationen durchgeführt. Dabei wurden die AGR-Rate, der Raildruck und der Einpritzzeitpunkt der Haupteinspritzung sowie die Gesamteinspritzmenge und das Verbrennungsluftverhältnis konstant gehalten. Es wurden zwei Versuchsreihen mit 6.36 mm³ (7.5 % HE, klein) und 12.72 mm³ (15 % HE, groß) durchgeführt. Dabei wurde jeweils eine Voreinspritzung bei 23, 30 und 40 °KwOT durchgeführt. Der Einspritzzeitpunkt der Haupteinspritzung blieb unverändert bei 16.8 °KwOT.

Die Indizierdaten der Variationen und des Basispunktes C50 sind in Abbildung 5.20 dargestellt.

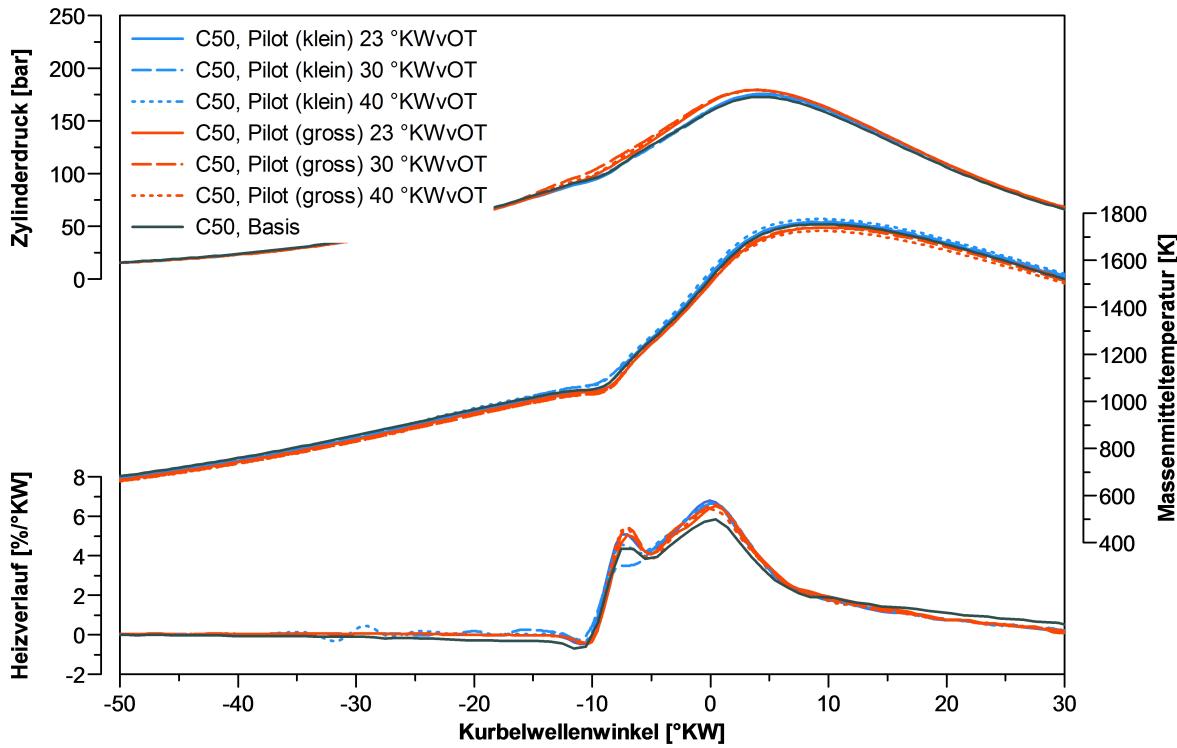


Abbildung 5.20.: Indizierdaten bei Variation des Einspritzzeitpunktes der Voreinspritzung mit 6.36 (klein) und 12.72 mm³ (gross) am Medium Duty Einzylinderaggregat, Basis1-Düse, Stationärpunkt C50

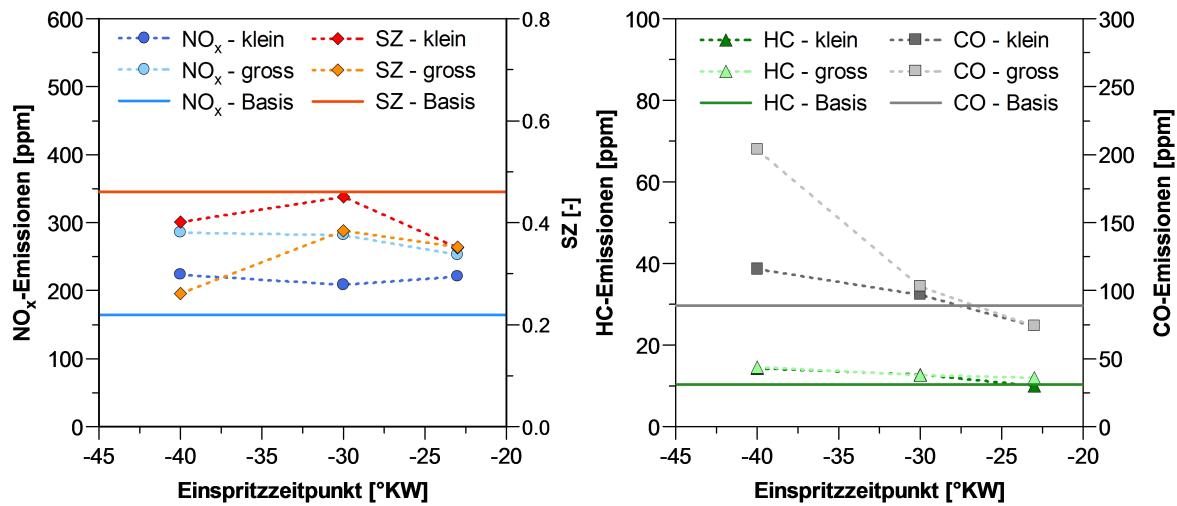


Abbildung 5.21.: a.) NO_x -Emissionen und Schwärzungszahl und b.) CO- und HC-Emissionen bei Variation des Einspritzzeitpunktes der Voreinspritzung mit 6.36 (klein) und 12.72 mm³ (gross) am Medium Duty Einzylinderaggregat, Basis1-Düse, Stationärpunkt C50

5. Ergebnisse

Sie zeigen nur sehr geringe Veränderungen im Vergleich zum Basispunkt C50 ohne Voreinspritzung. Anhand der Heizverläufe ist zu erkennen, dass die Voreinspritzung sehr langsam umgesetzt wird und teilweise Instabilitäten (siehe VE bei 40 °KwOT) zu beobachten sind. Aufgrund der Umsetzung der Voreinspritzung steigen insbesondere bei der großen Voreinspritzmenge die Zylinderdrücke leicht an. Des Weiteren lässt sich beobachten, dass der Kraftstoff der Haupteinspritzung mit vorangehender Voreinspritzung etwas schneller als ohne Voreinspritzung umgesetzt wird.

In Abbildung 5.21 sind die NO_x-, HC- und CO-Emissionen und die Schwärzungszahlen aller Betriebspunkte dargestellt. Die Voreinspritzung hat eine Reduzierung der Rußemissionen im Vergleich zur Basiseinstellung ohne Voreinspritzung zur Folge. Dieser Effekt wird mit zunehmender Einspritzmenge und früherem Zeitpunkt der Voreinspritzung verstärkt. Da die Druck- und Temperaturverläufe in allen Betriebspunkten nahezu gleich sind, ist der Grund in der frühen Umsetzung der Voreinspritzung und der reduzierten Einspritzmenge der Haupteinspritzung zu suchen. Wie erwartet steigen dadurch die NO_x-Emissionen von ca. 160 ppm im Basispunkt C50 auf bis zu 290 ppm bei der großen Voreinspritzung mit Einspritzzeitpunkt bei 40 °KwOT an. Mit zunehmender Frühverstellung der Voreinspritzung steigen die CO-Emissionen an, wobei die HC-Emissionen auf dem gleichen Niveau bleiben.

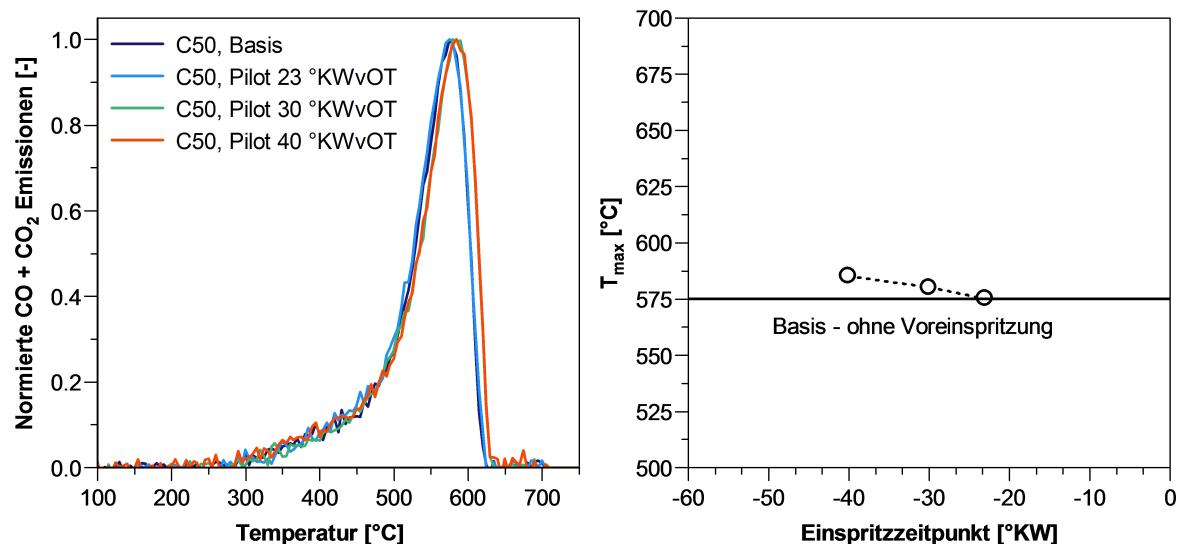


Abbildung 5.22.: a.) Normierte CO- und CO₂-Emissionen und b.) T_{max} der TPO-Profilen bei Variation des Einspritzzeitpunktes der Voreinspritzung mit 6.36 mm³ (klein) im Stationärpunkt C50

Abbildung 5.22 a.) zeigt die TPO-Profilen und die Temperaturen bei globalem Maximum der CO- und CO₂-Emissionen bei Variation des Einspritzzeitpunktes mit kleiner Einspritzmenge.

Gegenüber dem Basispunkt ist nahezu keine Veränderung im Abbrandverhalten erkennbar. Die T_{max}, dargestellt in Abbildung 5.22 b.), offenbart eine leichte Abnahme

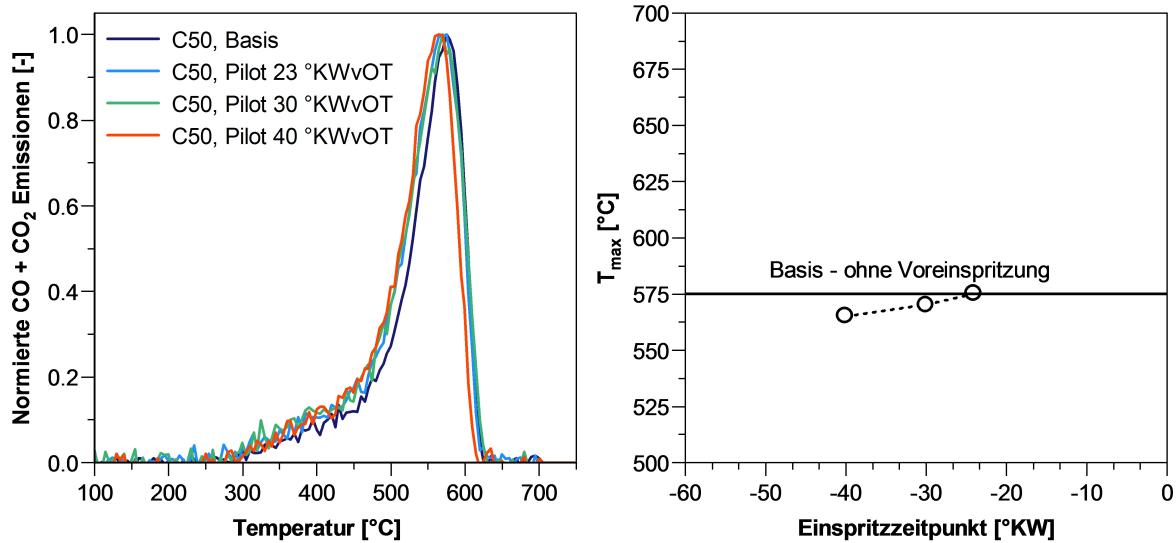


Abbildung 5.23.: a.) Normierte CO- und CO₂-Emissionen und b.) T_{max} der TPO-Profilen bei Variation des Einspritzzeitpunktes der Voreinspritzung mit 12.72 mm³ (gross) im Stationärpunkt C50

der Reaktivität von 575 °C bei der Basis C50 auf 585 °C zu frühen Voreinspritzungen hin.

In Abbildung 5.23 a.) sind die TPO-Ergebnisse bei Variation des Einspritzzeitpunktes der großen Voreinspritzung zu sehen. Auch hier zeigt sich trotz der größeren Einspritzmenge keine grundsätzliche Veränderung im Abbrandverhalten der Rußproben im Vergleich zur Basis ohne Voreinspritzung. Die Rußproben mit Voreinspritzung zeigen lediglich einen minimal zu niedrigeren Temperaturen verschobenen Hauptemissionspeak. Die Niedertemperaturpeaks weisen keine Unterschiede auf. Auch anhand der Temperaturen bei der maximalen Emission T_{max} lässt sich nur eine leichte Änderung von 575 °C bei der Basis auf 565 °C bei der frühesten Voreinspritzung beobachten. Diese geringen Änderungen liegen, wie bereits in Kapitel 5.1 gezeigt, innerhalb der Standardabweichung. Somit lässt sich im Rahmen der untersuchten Bereiche sowohl bei der kleinen als auch bei der großen Voreinspritzung kein eindeutiger Einfluss auf die Rußreakтивität feststellen.

5.2.7. Einfluss der Nacheinspritzung

Wie in Abschnitt 3 dargelegt, führt eine früh an die Haupteinspritzung angelagerte Nacheinspritzung im Allgemeinen zu einer Reduktion der Rußemission [17], [48], [91], [96], [104]. Hierbei wird durch einen zusätzlichen Impulseintrag und eine Erhöhung der Temperatur in der späten Verbrennungsphase die Oxidation der gebildeten Rußpartikel erhöht. In den vorherigen Untersuchungen, wie zum Beispiel bei Variation

5. Ergebnisse

der Drehzahl oder des Verbrennungsluftverhältnisses, konnte bereits gezeigt werden, dass die Nachoxidationsphase ein wichtiger Einflussparameter auf die Reaktivität der emittierten Rußpartikel ist. Durch eine zusätzliche Nacheinspritzung im Basispunkt C50 soll hier in zwei Versuchsreihen gezielt der Einfluss der späten Verbrennungsphase auf die Rußreaktivität untersucht werden. Dazu wurden in der ersten Versuchsreihe 10 % der Einspritzmenge der Haupteinspritzung für die Nacheinspritzung verwendet, wobei die Gesamteinspritzmenge und somit das Verbrennungsluftverhältnis insgesamt konstant gehalten wurden. In der zweiten Versuchsreihe wurden ebenfalls 10 % der Einspritzmenge der Haupteinspritzung für die Nacheinspritzung verwendet, wobei die Einspritzmenge der Haupteinspritzung konstant gehalten wurde und somit das Verbrennungsluftverhältnis reduziert wurde. Die Einspritzzeitpunkte der Nacheinspritzung lagen für beide Versuchsreihen bei 0, 10 und 20 °KwOT. In allen Betriebspunkten wurde die AGR-Rate, der Raildruck, die Drehzahl und der Einspritzzeitpunkt der Haupteinspritzung konstant gehalten.

In Abbildung 5.24 sind die Indizierdaten der jeweiligen Variationen und des Basispunktes C50 dargestellt.

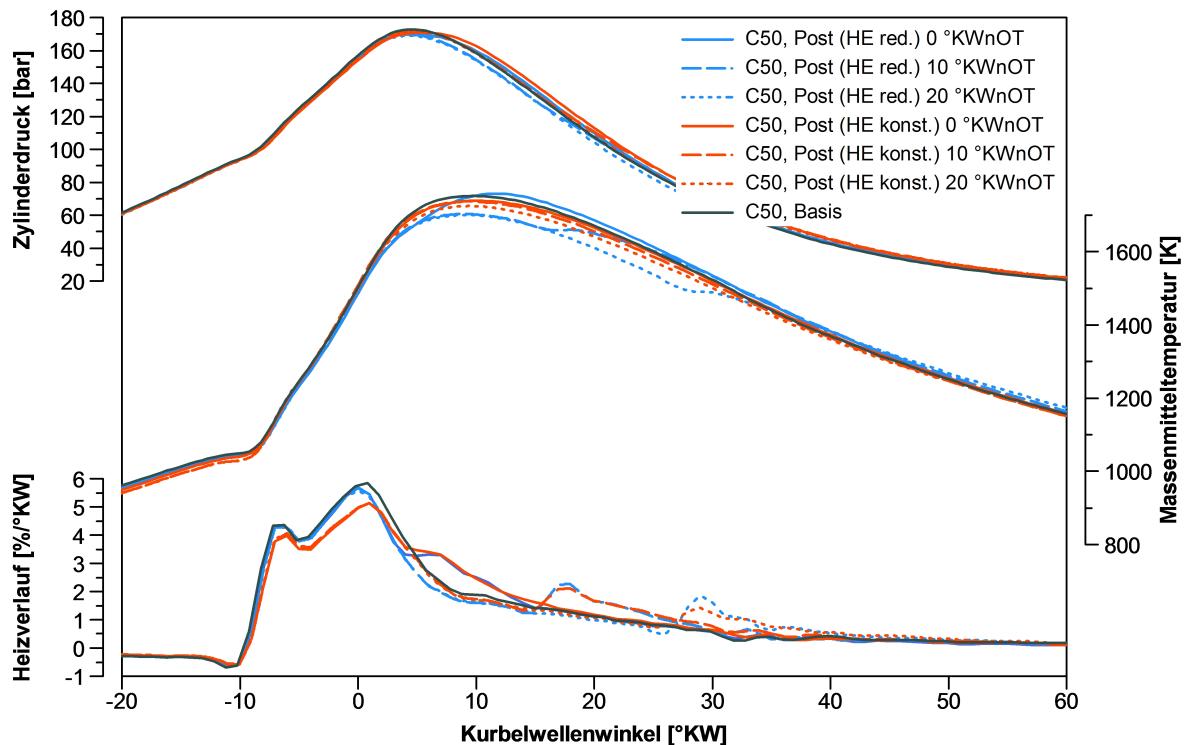


Abbildung 5.24.: Indizierdaten bei Variation des Einspritzzeitpunktes der Nacheinspritzung (8.48 mm^3) mit konstanter HE (84.8 mm^3) und reduzierter HE (76.32 mm^3), Basis1-Düse, Stationärpunkt C50

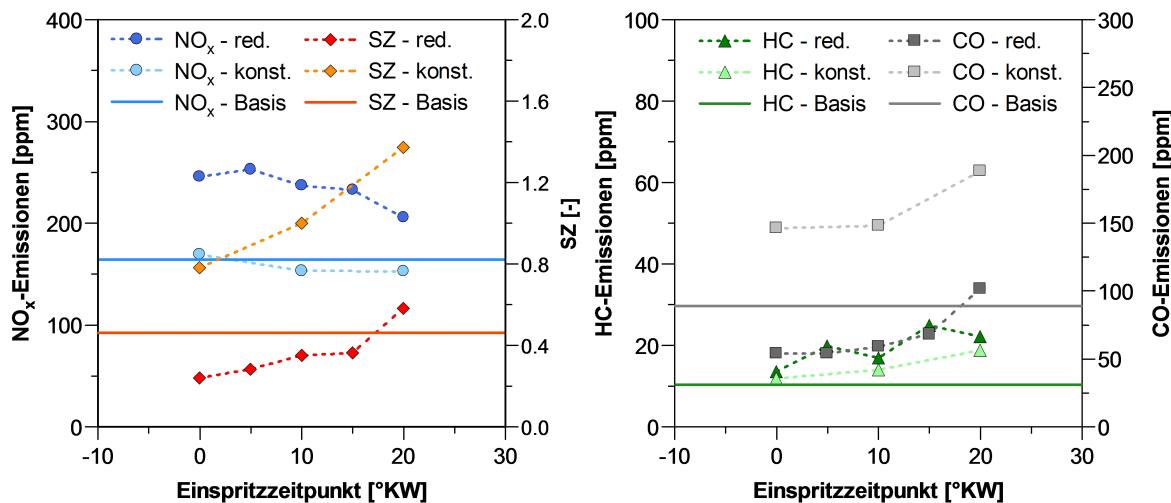


Abbildung 5.25.: a.) NO_x-Emissionen und Schwärzungszahl und b.) CO- und HC-Emissionen bei Variation des Einspritzzeitpunktes der Nacheinspritzung (8.48 mm^3) mit konstanter HE (84.8 mm^3) und reduzierter HE (76.32 mm^3), Basis1-Düse, Stationärpunkt C50

Erwartungsgemäß zeigen die Indizierdaten der Versuchsreihe mit reduzierter Haupteinspritzung einen identischen Heizverlauf, sowie identische Zylinder- und Temperaturverläufe bis 0 °KwOT . Die Nacheinspritzung am oberen Totpunkt überschneidet sich zeitlich mit der Diffusionsverbrennung und verbrennt mit relativ kurzem Zündverzug. Dies führt zu einer Temperaturerhöhung von nahezu 100 K zwischen 5 und 15 °KwnOT gegenüber den Betriebspunkten mit späterer Nacheinspritzung. Je später die Nacheinspritzung durchgeführt wird, umso größer ist der Zündverzug. Bei der Versuchsreihe mit konstanter Haupteinspritzmenge verlaufen die jeweiligen Brennverläufe ähnlich wie mit reduzierter Menge. Es ist jedoch zu erkennen, dass die Temperaturänderung durch die Nacheinspritzung deutlich geringer ausfällt, aber das Temperaturniveau während der Diffusionsverbrennung generell etwas höher ist.

Aus Abbildung 5.25 lassen sich die Abgaskonzentrationen über dem Einspritzzeitpunkt der Nacheinspritzung beider Versuchsreihen entnehmen. Die Nacheinspritzung führt im Vergleich zur Basis vor allem bei frühen Einspritzzeitpunkten zu niedrigeren Rußemissionen. Mit zunehmender Spätverstellung steigen die Rußemissionen jedoch an und liegen bei 20 °KwnOT sogar über der Basis C50. Bei früheren Einspritzzeitpunkten wird die Temperatur noch in der Hauptverbrennungsphase auf einem bereits hohen Niveau gesteigert, was die Rußnachoxidation verbessert. Mit Spätverstellung der Nacheinspritzung steht die Rußoxidation zunehmend in Konkurrenz mit der Rußbildung, wodurch die Rußemission insgesamt wieder ansteigt. Die Versuchsreihe mit konstanter Haupteinspritzungsmenge weist aufgrund des niedrigeren Verbrennungsluftverhältnisses höhere SZ-Werte auf. Es sind jedoch wie bei der vorherigen Versuchsreihe die gleichen Effekte bzgl. der Nacheinspritzung zu beobachten. Wie erwartet steigen die

5. Ergebnisse

NO_x -Emissionen bei einem Anstieg der Massenmitteltemperaturen an und nehmen mit Spätverstellung der angelagerten Nacheinspritzung ab. Durch das niedrigere Verbrennungsluftverhältnis liegen die NO_x -Emissionen bei konstanter Haupteinspritzung etwas unter dem Basispunkt C50. Analog zu den SZ-Werten verhalten sich die Kohlenmonoxidemissionen. Erwartungsgemäß steigen diese mit Spätverstellung der Nacheinspritzung und Erniedrigung des Verbrennungsluftverhältnisses an. Gleichermaßen nehmen die Kohlenwasserstoffemissionen leicht zu.

Die Abbildungen 5.26 und Abbildung 5.27 zeigen die Auswirkungen der Nacheinspritzung auf die Rußreaktivität.

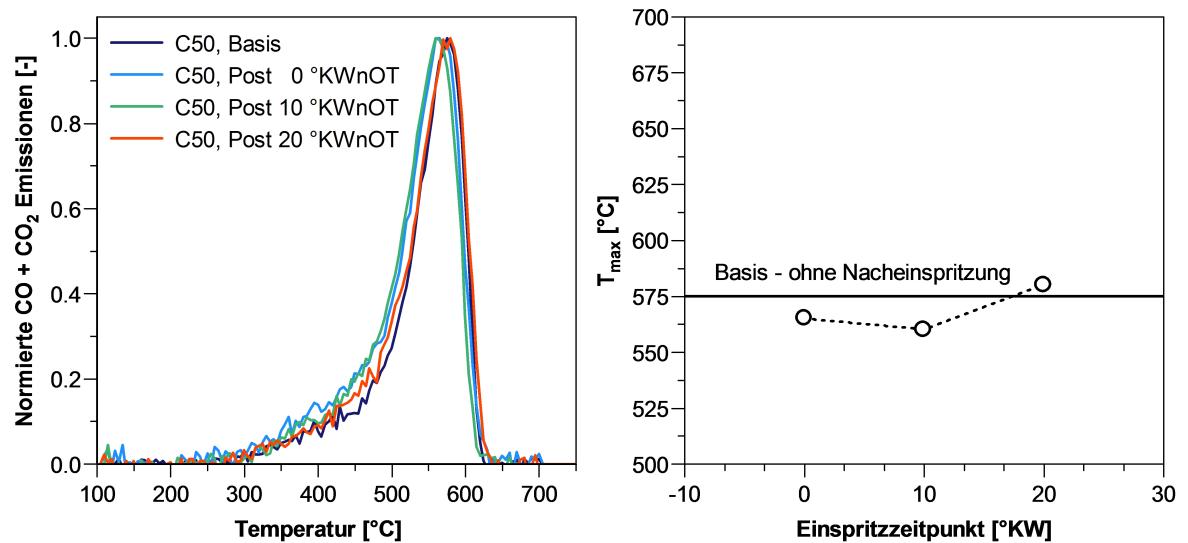


Abbildung 5.26.: a.) Normierte CO - und CO_2 -Emissionen und b.) T_{max} der TPO-Profile bei Variation des Einspritzzeitpunktes der Nacheinspritzung (8.48 mm^3) mit reduzierter HE (76.32 mm^3) im Stationärpunkt C50

In Abbildung 5.26 sind zunächst die Ergebnisse bei reduzierter Haupteinspritzungsmenge und konstantem λ dargestellt. Die TPO-Profile weisen im Vergleich zur Basis ohne Nacheinspritzung ähnliche Abbrandverläufe auf, wobei bei einer früher angelagerten Nacheinspritzung die Oxidation etwas schneller abläuft. Bei einer Nacheinspritzung bei $10 \text{ }^{\circ}\text{KWnOT}$ ist die Reaktivität im Vergleich zur Basis am stärksten erhöht. Die T_{max} ist im Vergleich zu den $575 \text{ }^{\circ}\text{C}$ bei der Basis C50 um 15 K zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Bei einer noch früheren Nacheinspritzung liegt ebenfalls eine erhöhte Rußreaktivität vor. Jedoch liegt T_{max} höher als bei der Nacheinspritzung bei $10 \text{ }^{\circ}\text{KWnOT}$. Dies kann dadurch erklärt werden, dass der Kraftstoff in diesem Fall direkt in die Flamme eingespritzt wird. Bei einer Nacheinspritzung bei $20 \text{ }^{\circ}\text{KWnOT}$ hat sich anhand der ansteigenden SZ-Werte bereits gezeigt, dass diese nicht mehr den gewünschten Effekt erzielt. Der Rußbildung überwiegt den Effekt der verbesserten Nachoxidation. Dies zeigt sich auch am TPO-Profil. Die Temperatur bei der maxi-

malen Emission von CO und CO₂ steigt im Vergleich zur Basis um 5 K auf 580 °C an.

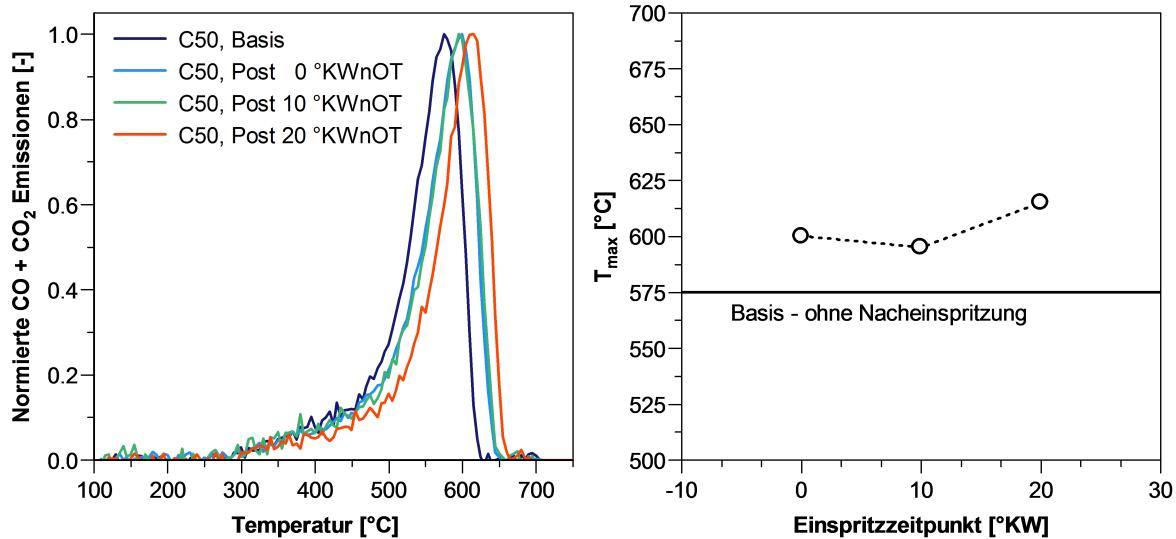


Abbildung 5.27.: a.) Normierte CO- und CO₂-Emissionen und b.) T_{max} der TPO-Profilen bei Variation des Einspritzzeitpunktes der Nacheinspritzung (8.48 mm³) mit konstanter HE (84.8 mm³) im Stationärpunkt C50

Die TPO-Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe mit konstanter Haupeinspritzungsmenge und abgesenktem Verbrennungsluftverhältnis sind in Abbildung 5.27 dargestellt. Wie bereits bei der Verbrennungsluftverhältnisvariation in Kapitel 5.2.1 gezeigt werden konnte, nimmt die Reaktivität auch hier mit sinkendem Luft-Kraftstoff-Verhältnis ab. Im Vergleich zur Basis liegen alle T_{max}-Werte bei mindestens 20 K höheren Werten und zeigen damit eine geringere Reaktivität. Durch die zusätzliche Nacheinspritzung nimmt das Verbrennungsluftverhältnis während der Nachoxidation des bereits gebildeten Rußes ab und die Rußbildung bei der Verbrennung der Nacheinspritzung wird begünstigt. Wie bei der vorherigen Versuchsreihe ist anhand der T_{max}-Werte der gleiche relative Verlauf zu erkennen. Die höchste Reaktivität bei den Betriebspunkten mit Nacheinspritzung wird bei 10 °KWnOT erzielt. Eine Früh- bzw. Spätverstellung wirkt sich aus den bereits genannten Gründen ungünstig auf die Reaktivität der Rußemission aus.

Zusammenfassend konnten anhand der beiden Versuchsreihen die bisherigen Beobachtungen bestätigt werden. Durch eine Temperaturerhöhung bzw. einen zusätzlichen Impulseintrag kann die innermotorische Rußnachoxidation und damit die Reaktivität günstig beeinflusst werden. Die Reaktivitätserhöhung geht mit einer Abnahme der Rußkonzentration im jeweiligen Betriebspunkt einher. Des Weiteren konnten die Ergebnisse der Verbrennungsluftverhältnisvariation verifiziert werden, wonach die Rußbildung und -nachoxidation stark von der Sauerstoffkonzentration abhängig ist.

5.2.8. Einfluss des Raildrucks

Der Raildruck bzw. der Einspritzdruck stellt ein wichtiges Werkzeug zur innermotorischen Rußminderung und Kraftstoffverbrauchsabsenkung dar [102], [114]. Um die Auswirkungen auf die Rußreaktivität zu erschließen, wurde der Raildruck in einem Bereich von 1400 und 2400 bar in den beiden Basisbetriebspunkten A50 und C50 variiert. Die Variation wurde bei konstantem Einspritzzeitpunkt, -menge, AGR-Rate und Verbrennungsluftverhältnis durchgeführt, wodurch sich das Drehmoment mit steigendem Raildruck leicht erhöht.

Abbildung 5.28 zeigt die Indizierdaten der Raildruckvariation in den Basisbetriebspunkten A50 und C50.

In beiden Betriebspunkten lief die Verbrennung mit Steigerung des Einspritzdrucks härter ab. Durch die bessere Gemischaufbereitung bei höheren Einspritzdrücken verkürzt sich der Zündverzug, der Anteil vorgemischter Verbrennung und die Brenngeschwindigkeit steigen an. Mit der schnelleren Kraftstoffumsetzung erhöhen sich auch die Zylinderdrücke und Massenmitteltemperaturen. So liegt die maximale Massenmitteltemperatur bei 1200 bar Einspritzdruck etwa 100 K niedriger als bei 2400 bar (Betriebspunkt C50).

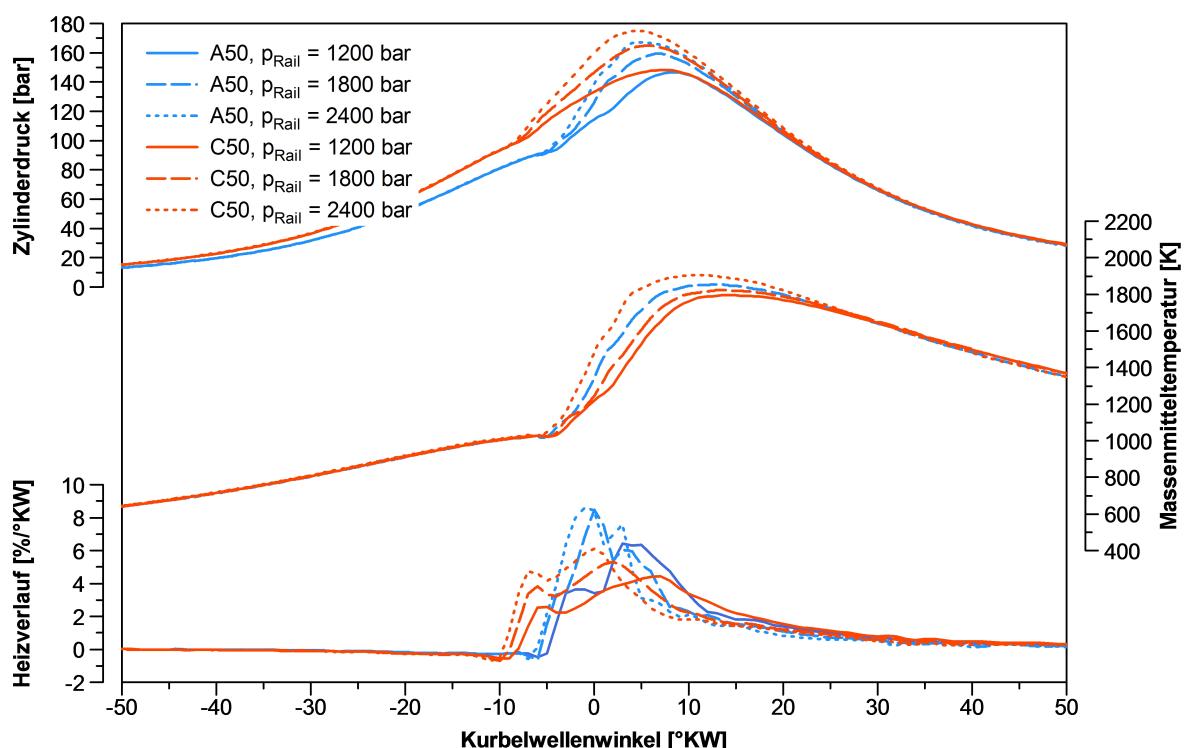


Abbildung 5.28.: Indizierdaten bei Variation des Einspritzdruckes am Medium Duty Einzylinderaggregat, Basis1-Düse, Stationärpunkt A50 und C50

Die Emissionen unter Raildruckvariation zeigt Abbildung 5.29.

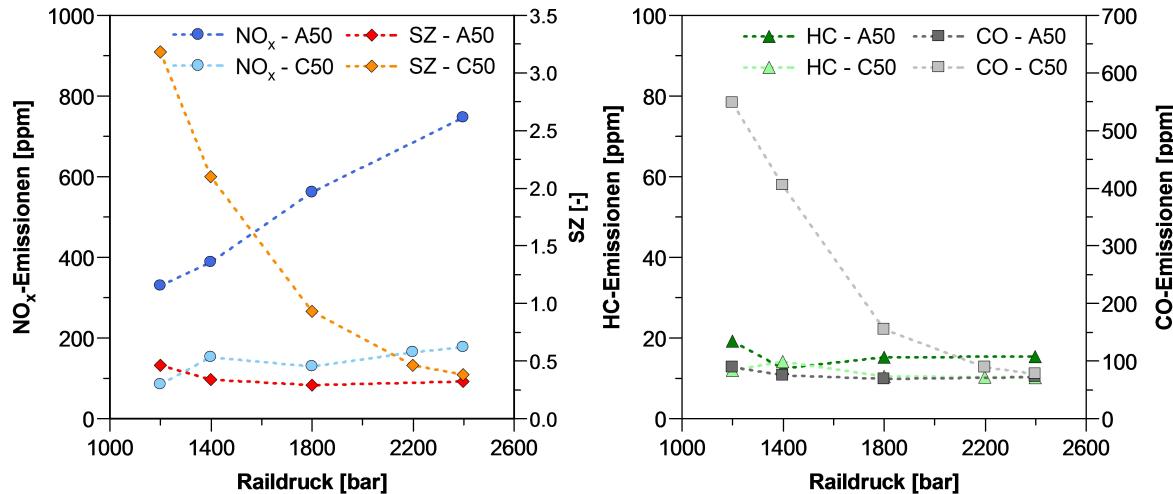


Abbildung 5.29.: a.) NO_x-Emissionen und Schwärzungszahl und b.) CO- und HC-Emissionen bei Variation des Einspritzdruckes am Medium Duty Einzylinderaggregat, Basis1-Düse, Stationärpunkt A50 und C50

Es ist zu erkennen, dass bei Steigerung des Raildrucks von 1200 auf 2400 bar sowohl im Stationärpunkt A50 als auch im C50-Punkt die NO_x-Emissionen erhöht werden. Dabei fällt der Einfluss im Betriebspunkt C50 deutlich stärker aus. Bei 2400 bar erreichen die NO_x-Emissionen in dieser Versuchsreihe einen Maximalwert von 745 ppm, was mit der Massenmitteltemperatur korreliert. Im Gegensatz dazu sinkt der Rußausstoss mit steigendem Raildruck im Basispunkt C50 stetig von einem SZ-Wert von 3.2 bei 1200 bar auf 0.4 bei 2400 bar. Weniger sensitiv auf den Raildruck reagiert der Rußausstoss im Betriebspunkt A50. Hier ist nur eine Absenkung von SZ = 0.46 bei 1200 bar auf SZ = 0.29 bei 1800 bar zu beobachten. Eine weitere Raildrucksteigerung führt zu einer leichten Erhöhung auf 0.32. Als Ursachen für den Emissionsanstieg bei einer Raildrucksteigerung ab 1800 bar kommen das Auftreten von Kavitation im Spritzloch oder eine Strahl-Wand-Interaktion in Frage [115]. Die HC-Emissionen bleiben durch die Raildruckvariation in beiden Versuchsreihen auf einem konstanten und sehr niedrigen Niveau. Bei niedrigen Raildrücken im Betriebspunkt C50 führt die Zunahme fetter Gemischbereiche zu einem deutlichen Anstieg der CO-Emissionen.

Die TPO-Ergebnisse der Raildruckvariation im Betriebspunkt A50 sind in Abbildung 5.30 dargestellt.

Wie die SZ-Werte erwarten lassen, führt eine Raildruckvariation im Betriebspunkt A50 nur zu geringen Änderungen der Rußreakтивität. Die TPO-Profiles aller Rußproben weisen eine vergleichbare Niedertemperaturschulter auf. In der Lage der Hochtemperaturpeaks sind leichte Unterschiede zu beobachten. So weist der Betriebspunkt mit 1200 bar Einspritzdruck mit einer T_{max} von 610 °C den unreaktivsten Ruß auf. Eine

5. Ergebnisse

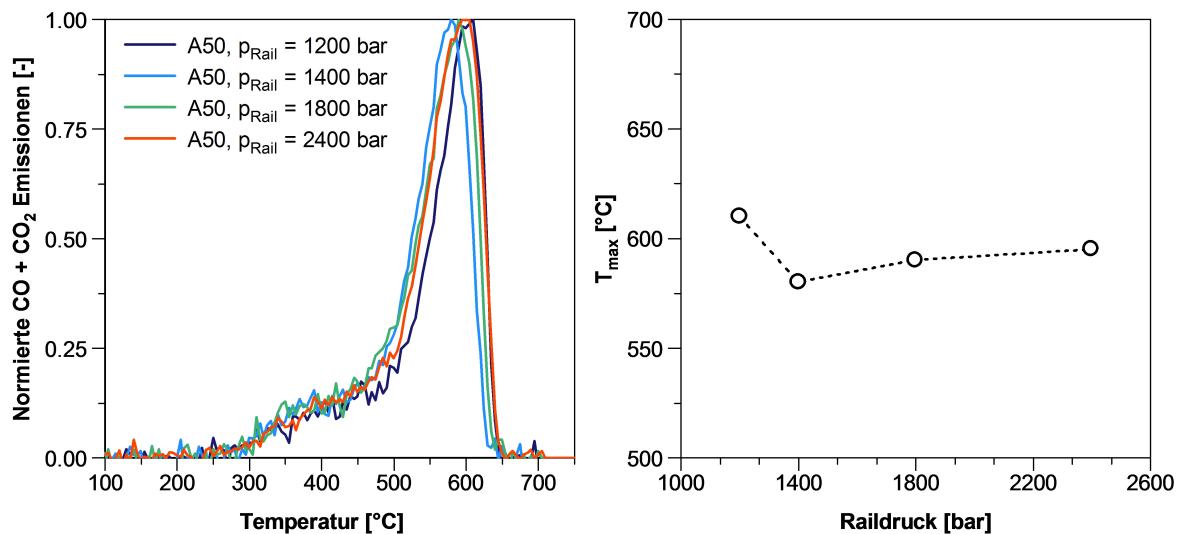


Abbildung 5.30.: a.) Normierte CO- und CO₂-Emissionen und b.) T_{max} der TPO-Profilen bei Variation des Einspritzdruckes im Stationärpunkt A50

Erhöhung um 200 bar führt zu einer Reaktivitätszunahme, wobei hier der reaktivste Ruß mit einer T_{max} von 580 °C gebildet wird. Bei einer weiteren Steigerung des Raildrucks ist wieder eine Reaktivitätsabnahme zu beobachten. Ein möglicher Grund hierfür liegt in einer Strahl-Wand-Interaktion, wodurch das Gemisch in den Randbereichen stärker abkühlt und die innermotorische Rußnachoxidation gehemmt wird.

Abbildung 5.31 stellt die TPO-Ergebnisse der Raildruckvariation im Betriebspunkt C50 dar.

Anhand der TPO-Profilen lassen sich deutliche Unterschiede im Abbrandverhalten der Rußproben ausmachen. Der unreaktivste Ruß wurde bei einem Raildruck von 1200 bar gebildet und weist eine T_{max} von 645 °C auf. Mit zunehmendem Raildruck werden die gebildeten Ruße bis zu einem Raildruck von 2200 bar stetig reaktiver. Bei 2200 bar liegt die T_{max} mit einem Wert von 575 °C um 70 K unterhalb der Werte bei 1200 bar. Auch im Rahmen dieser Versuchsreihe ist zu erkennen, dass die Ausprägung des Niedertemperaturpeaks zwischen 300 und 450 °C mit steigender Reaktivität zunimmt. Durch eine weitere Raildruckerhöhung auf 2400 bar nimmt die Rußreakтивität wieder leicht auf eine T_{max} von 580 °C ab. Mögliche Ursache dafür könnte wie bei der Raildruckvariation im Basispunkt A50 in einer Strahl-Wand-Interaktion liegen.

Zusammenfassend kann sich eine Steigerung des Einspritzdrucks je nach Betriebspunkt durch eine verbesserte Gemischaufbereitung und eine dadurch resultierende härtere Verbrennung sehr günstig auf die Rußreaktivität auswirken. Bei sehr hohen Einspritzdrücken können abhängig vom jeweiligen Betriebspunkt jedoch unerwünschte Strahl-Wand-Interaktionen auftreten, die sich durch eine reduzierte Rußnachoxidation in den Randbereichen des Brennraums ungünstig auf die Rußreaktivität auswirken.

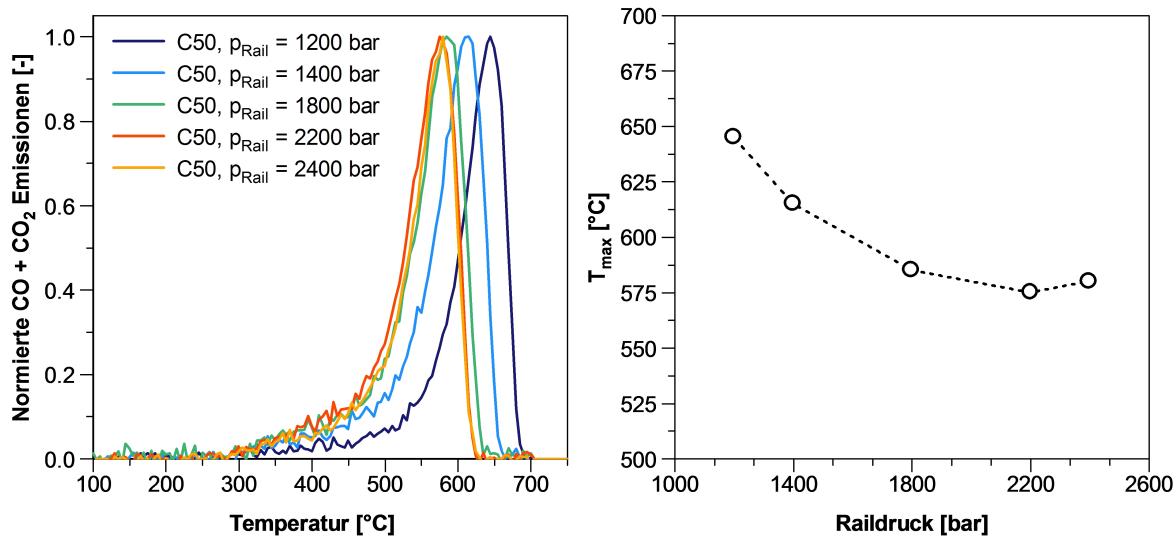


Abbildung 5.31.: a.) Normierte CO- und CO₂-Emissionen und b.) T_{max} der TPO-Profilen bei Variation des Einspritzdruckes im Stationärpunkt C50

5.2.9. Einfluss der Düsenlochanzahl

Die Untersuchungen deuten darauf hin, dass die Reaktivität mittels Gemischaufbereitung signifikant beeinflusst werden kann. Um den Einfluss unterschiedlicher Einspritzdüsenparameter zu untersuchen, wurden Düsen mit unterschiedlicher Düsenlochanzahl und einer k-Faktor-Variation herangezogen.

Zur Untersuchung des Einflusses der Düsenlochanzahl wurden die in Abschnitt 4.1 Tabelle 4.3 aufgeführten Düsen L8, L10 und L12 verwendet. Die Düsen besitzen den gleichen Normdurchfluss und bis auf den Spritzloch-Durchmesser konstante Geometrieparameter. Um den Einfluss auf die Reaktivität zu untersuchen, wurden jeweils Rußproben in den Basispunkten A50 und C50 gesammelt und in entsprechenden TPO-Analysen untersucht. Die Indizierdaten für die unterschiedlichen Düsenvarianten sind in Abbildung 5.32 dargestellt.

5. Ergebnisse

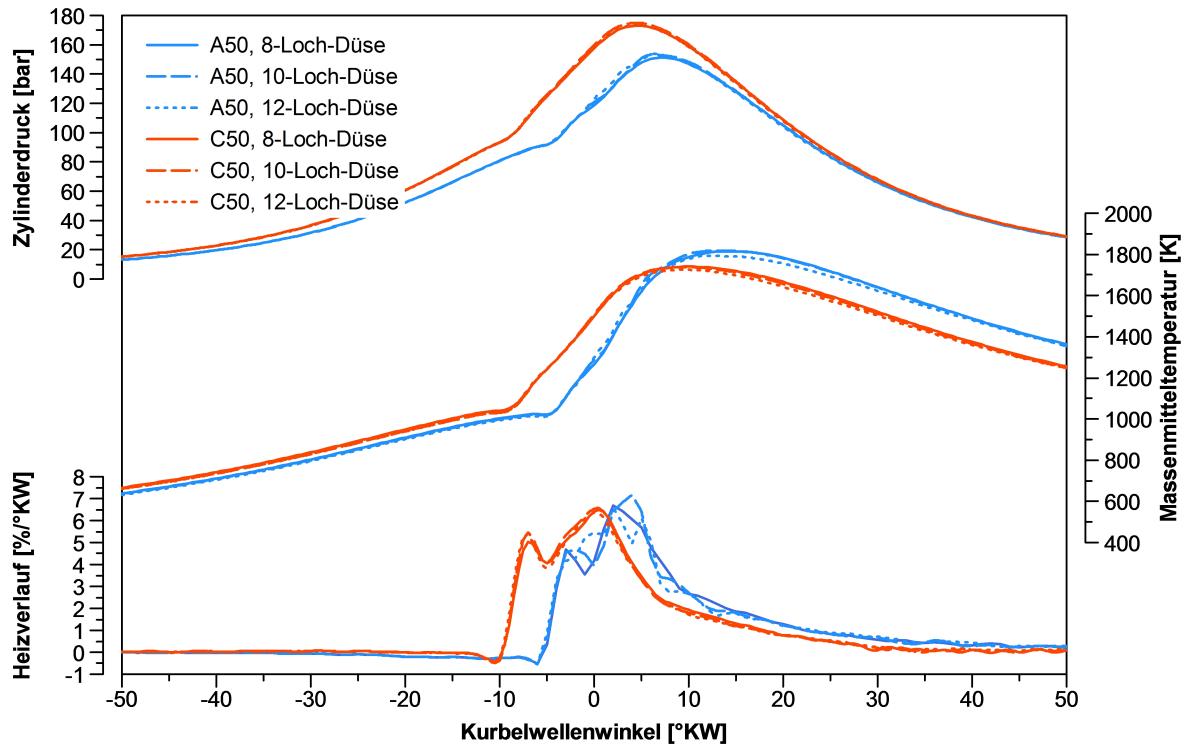


Abbildung 5.32.: Indizierdaten bei Variation der Düsenlochanzahl (Düsen L8, L10 und L12) am Medium Duty Einzylinderaggregat, Stationärpunkt A50 und C50

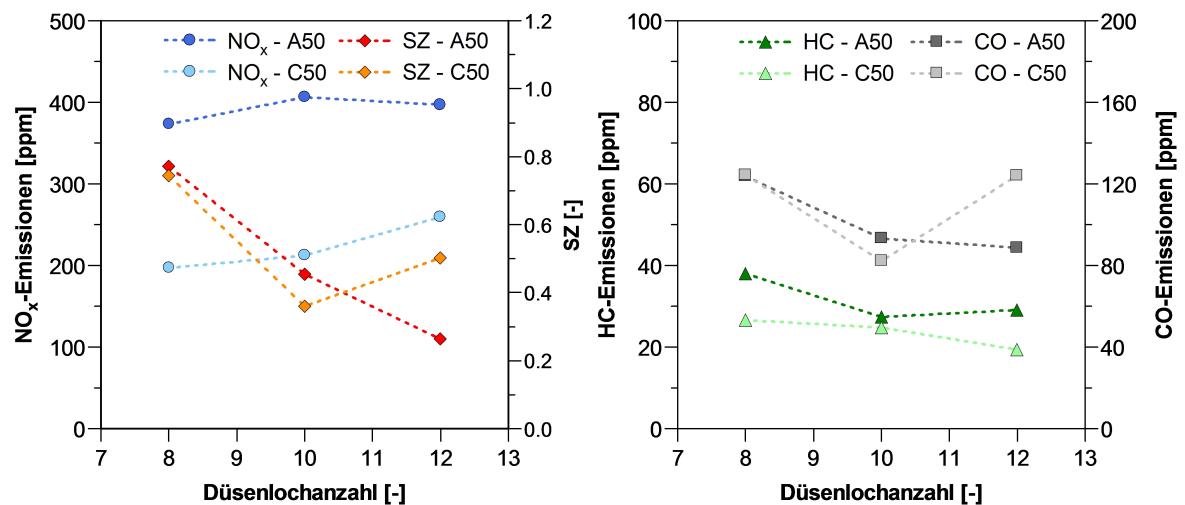


Abbildung 5.33.: a.) NO_x-Emissionen und Schwärzungszahl und b.) CO- und HC-Emissionen bei Variation der Düsenlochanzahl (Düsen L8, L10 und L12) am Medium Duty Einzylinderaggregat, Stationärpunkt A50 und C50

In beiden Versuchsreihen liegen die Druck- und Temperaturverläufe mit allen Düsen nahezu aufeinander. Sie weisen auch alle eine vergleichbare Wärmefreisetzungsr率 auf, wobei die Verbrennung mit der 12-Loch-Düse tendenziell schneller abläuft. Eine Veränderung der Spritzlochanzahl scheint in den untersuchten Betriebspunkten keinen Einfluss auf den Brennverlauf zu haben. Wie sich die Spritzlochanzahl auf das Emissionsverhalten auswirkt, ist in Abbildung 5.33 dargestellt.

Trotz des kaum messbaren Einflusses auf den Heizverlauf, weisen die drei Düsen große Unterschiede im Emissionsverhalten auf. Mit zunehmender Spritzlochanzahl erhöht sich die Gemischgleichverteilung im Brennraum, wodurch lokal weniger fette Bereiche entstehen. Trotz gleicher Heiz-, Druck- und Temperaturverläufe steigen die NO_x -Emissionen, deren Bildung eine Funktion der Temperatur und Sauerstoffkonzentration ist, mit zunehmender Spritzlochanzahl an. Der Grund liegt in diesem Fall hauptsächlich in den lokal höheren Sauerstoffkonzentrationen, die aus der besseren Gemischhomogenisierung resultieren. Dies wirkt sich auch auf die Rußbildung und innermotorische Nachoxidation aus. Im Betriebspunkt A50 ist eine stetige Abnahme der Schwärzungszahl von 0.77 bei der 8-Loch-Düse auf 0.26 bei der 12-Loch-Düse zu beobachten. Der gleiche Effekt tritt im Betriebspunkt C50 bis zur 10-Loch-Düse auf. Bei einer weiteren Erhöhung der Spritzlochanzahl auf 12 Löcher steigen die Rußemissionen jedoch wieder an. Der Grund dafür liegt in der mit der Drehzahl zunehmenden Drallbewegung, die bei vielen Spritzlöchern zu einer ungewünschten Verwehung der einzelnen Flammenkegel führt. Dadurch werden lokal fette Bereiche gebildet, in denen die Rußbildung gefördert und die Rußoxidation gehemmt wird. Die beschriebenen Effekte bei der Spritzlochanzahlerhöhung wirken sich auch günstig auf die CO- und HC-Emissionen aus. Diese sinken mit Ausnahme von der 12-Loch-Düse im Betriebspunkt C50 stetig. Die TPO-Ergebnisse bei Variation der Düsenlochanzahl im Betriebspunkt A50 sind in Abbildung 5.34 zu sehen.

Die TPO-Profiles der drei Rußproben weisen deutliche Unterschiede im Abbrandverhalten auf. Es ist zu erkennen, dass bei der 8-Loch-Düse die niedrigste Reaktivität erreicht wird und mit zunehmender Spritzlochanzahl der Abbrand jeweils bei niedrigeren Temperaturen stattfindet. So weist der Ruß bei Verwendung der 8-Loch-Düse eine T_{max} von 615 °C auf. Bei Verwendung der 12-Loch-Düse liegt die T_{max} 75 K darunter bei einem Wert von 540 °C. Dieser Ruß ist der reaktivste innerhalb dieser Versuchsreihe und besitzt die ausgeprägteste Niedertemperaturschulter zwischen 300 und 450 °C.

Die Ergebnisse der Reaktivitätsanalysen im Betriebspunkt C50 sind in Abbildung 5.35 dargestellt. Auch innerhalb dieser Versuchsreihe weist der Ruß bei Verwendung der 8-Loch-Düse die niedrigste Reaktivität auf. Es wurde eine T_{max} von 605 °C ermittelt. Mit zunehmender Düsenlochanzahl zeigt sich eine Reaktivitätserhöhung und T_{max} wird um 40 K auf 565 °C erniedrigt. Erwartungsgemäß führt die weitere Erhöhung der Spritzlochanzahl in diesem Betriebspunkt nur zu einer minimalen Erhöhung von T_{max} . Die Hochtemperaturpeaks der 10- und 12-Loch-Düse weisen bis auf die vorgelagerte Niedertemperaturschulter nahezu identische TPO-Profiles auf. Wie bereits anhand des

5. Ergebnisse

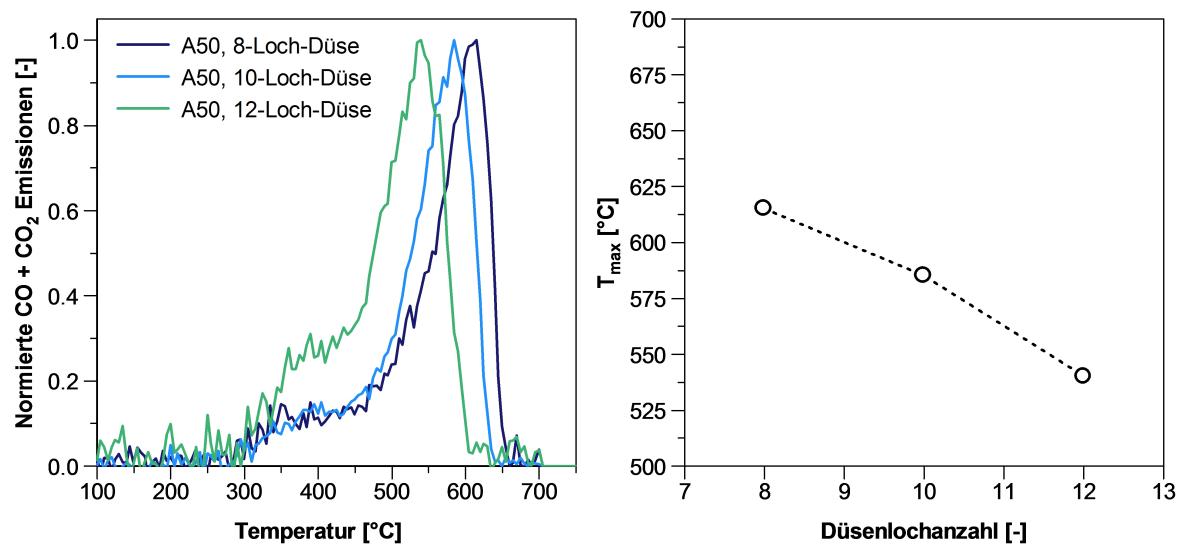


Abbildung 5.34.: a.) Normierte CO- und CO₂-Emissionen und b.) T_{max} der TPO-Profilen bei Variation der Düsenlochanzahl (Düsen L8, L10 und L12) im Stationärpunkt A50

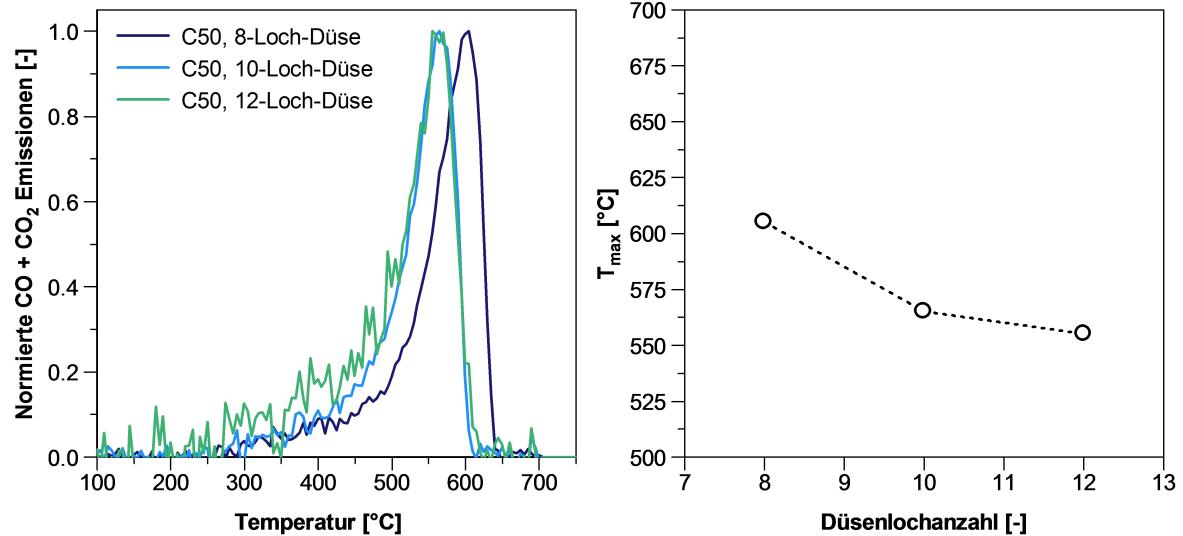


Abbildung 5.35.: a.) Normierte CO- und CO₂-Emissionen und b.) T_{max} der TPO-Profilen bei Variation der Düsenlochanzahl (Düsen L8, L10 und L12) im Stationärpunkt C50

Emissionsverhaltens der unterschiedlichen Düsen beobachtet werden konnte, wirkt sich eine Erhöhung der Düsenlochanzahl günstig auf die Gemischhomogenisierung aus. Die dadurch resultierenden günstigeren Bedingungen für die Rußnachoxidation führen dazu, dass reaktiverer Ruß gebildet wird. Es konnte jedoch auch gezeigt werden, dass eine hohe Düsenlochanzahl in Kombination mit hohem Drall zu ungewünschten Effekten führen kann. Dabei könnte eine Flammenkegelüberlagerung eine wichtige Rolle spielen. Aufgrund dessen kann in diesem Fall keine weitere Reaktivitätssteigerung erzielt werden.

5.2.10. Einfluss des Konizitätsfaktors

Neben der Spritzlochanzahl wurde auch der Einfluss des Konizitätsfaktors auf die Rußreaktivität in den Betriebspunkten A50 und C50 untersucht. Dafür wurden drei unterschiedliche Düsen mit k-Faktoren von 1.5, 2.0 und 2.5 mit sonst konstanten Geometrieparametern und gleichem Normdurchfluss verwendet. Durch eine Erhöhung des k-Faktors wird der Strahl-Kegelwinkel kleiner und der Strahl damit kompakter. Der Einfluss der k-Faktor-Variation auf Heiz-, Temperatur- und Druckverlauf ist in Abbildung 5.36 dargestellt.

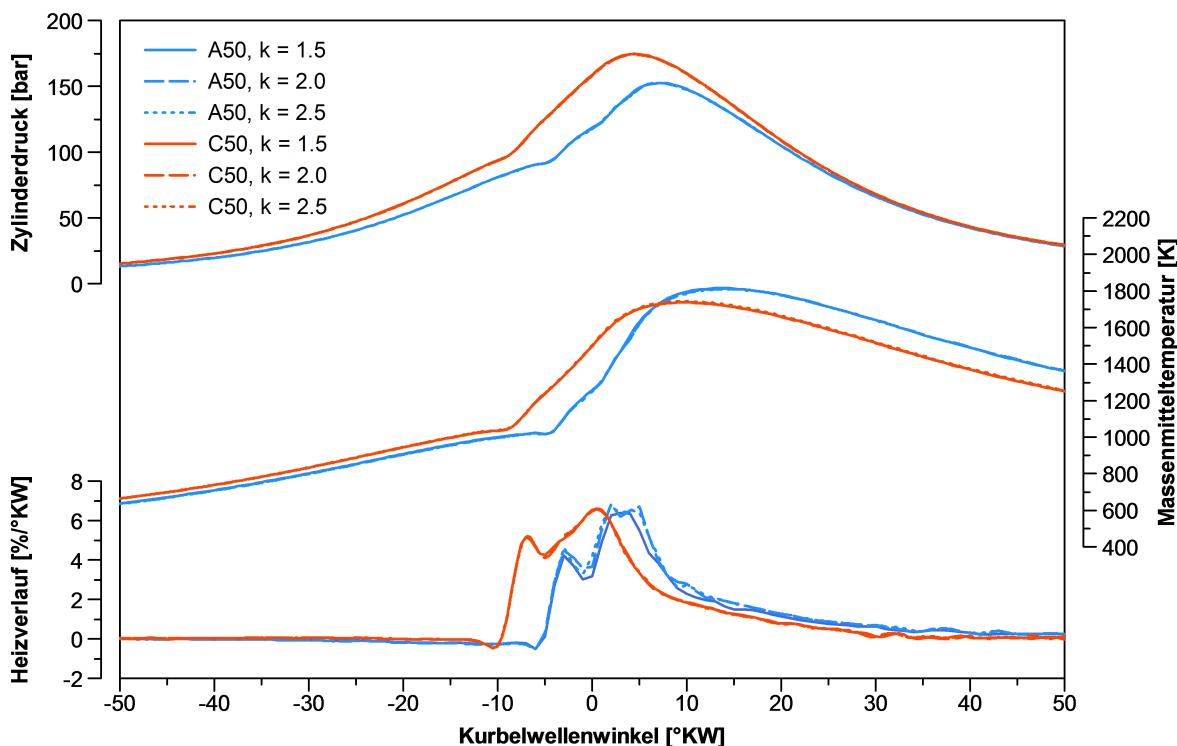


Abbildung 5.36.: Indizierdaten bei Variation des k-Faktors (Düsen k1.5, k2.0 und k2.5) am Medium Duty Einzylinderaggregat, Stationärpunkt A50 und C50

5. Ergebnisse

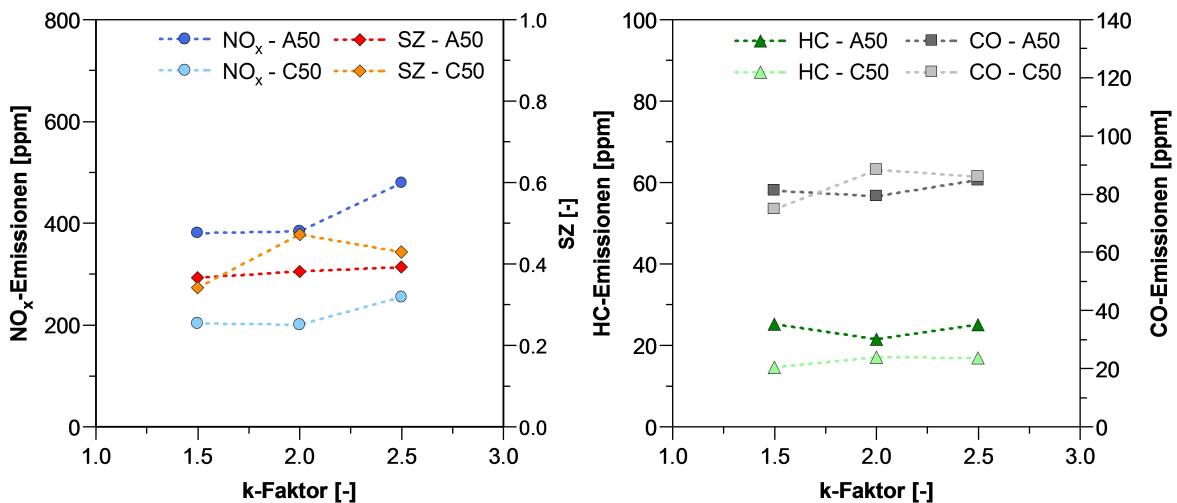


Abbildung 5.37.: a.) NO_x-Emissionen und Schwärzungszahl und b.) CO- und HC-Emissionen bei Variation des k-Faktors (Düsen k1.5, k2.0 und k2.5) am Medium Duty Einzylinderaggregat, Stationärpunkt A50 und C50

Die zu den Düsen k1.5, k2.0 und k2.5 gehörigen Kurvenverläufe sind nahezu identisch und zeigen vergleichbare Heizverläufe. In den beiden vorliegenden Stationärpunkten A50 und C50 wirkte sich die Erhöhung des Konizitätsfaktors bei konstantem Nenn-durchfluss nicht messbar auf den Ablauf der Verbrennung aus. Aufgrund des tendenziell höheren Strahlimpulses und der daraus resultierenden besseren Gemischaufbereitung, führt eine k-Faktorzunahme zu einem leichten NO_x-Anstieg in beiden Stationärpunkten A50 und C50, Abbildung 5.37. Im Betriebspunkt A50 kommt es zu keiner nennenswerten Veränderung der Rußemission. Im Stationärpunkt C50 ist jedoch von 1.5 auf 2.0 ein deutlicher Anstieg des SZ-Wertes von 0.34 auf 0.47 zu beobachten. Mit der k2.5-Düse sinkt SZ wieder auf einen Wert von 0.43. Da die CO-Emissionen einen ähnlichen Verlauf aufweisen, können Fehler bei der SZ-Messung ausgeschlossen werden. Der Grund für den höheren SZ-Wert mit der k2.0-Düse kann anhand der Messdaten nicht genauer geklärt werden. Die Ursache könnte in einer möglichen Produktionsinstabilität bei der Düsenherstellung liegen. Die HC- und CO-Emissionen bleiben im Rahmen der k-Faktorvariation in beiden Stationärpunkten auf einem relativ konstanten Niveau.

Anhand der TPO-Ergebnisse der k-Faktor-Variation im Betriebspunkt A50 in Abbildung 5.38 ist zu erkennen, dass die auftretenden CO und CO₂ Verläufe über der Temperatur für alle drei Rußproben nahezu identisch sind. Die Rußprobe der Düse mit einem k-Faktor von 2.5 weist im Vergleich ein tendenziell reaktiveres Oxidationsverhalten auf, was an den höheren CO- und CO₂-Emissionen im Bereich von 300 bis 500 °C zu beobachten ist. Anhand der T_{max}-Werte, die bei 575 und 580 °C liegen, lässt sich kein Einfluss des k-Faktors auf die Reaktivität in diesem Betriebspunkt beobachten.

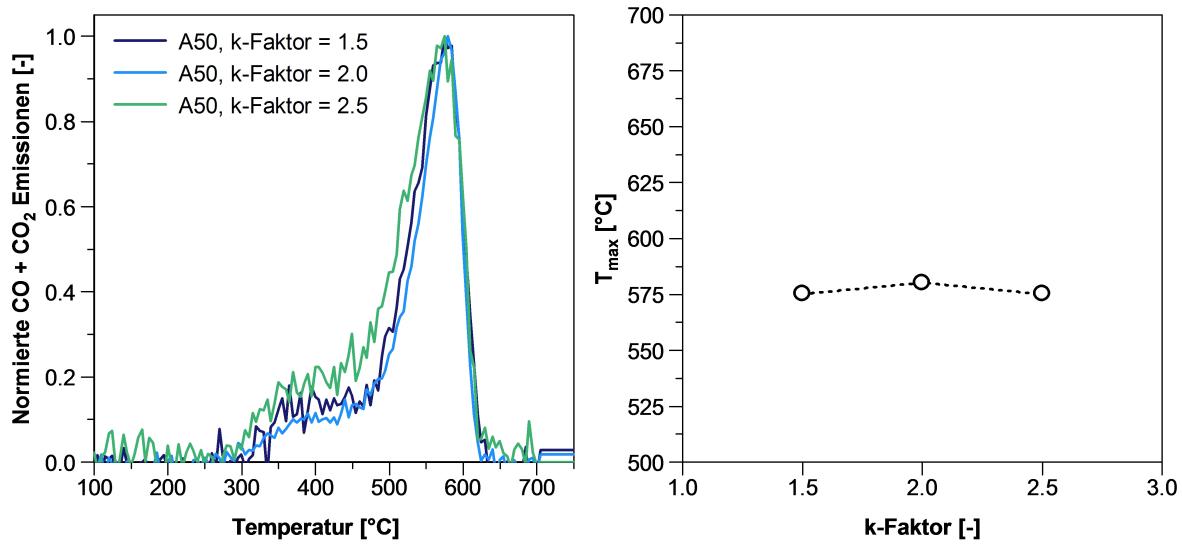


Abbildung 5.38.: a.) Normierte CO- und CO₂-Emissionen und b.) T_{max} der TPO-Profilen bei Variation des k-Faktors (Düsen k1.5, k2.0 und k2.5) im Stationärpunkt A50

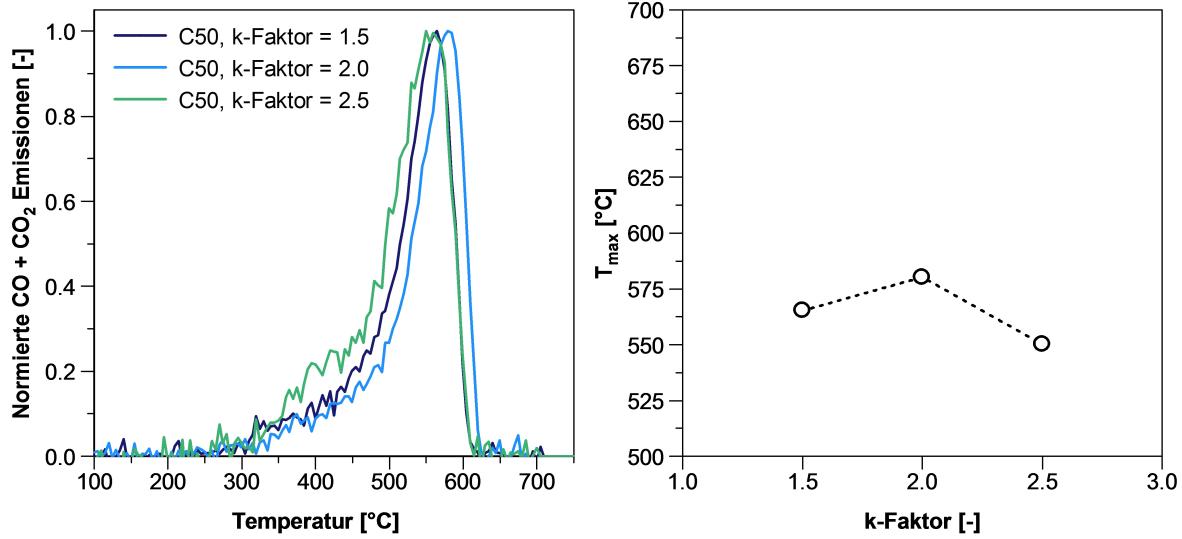


Abbildung 5.39.: a.) Normierte CO- und CO₂-Emissionen und b.) T_{max} der TPO-Profilen bei Variation des k-Faktors (Düsen k1.5, k2.0 und k2.5) im Stationärpunkt C50

5. Ergebnisse

Im Betriebspunkt C50 mit der höheren Drehzahl, Einspritzmenge und stärkeren Drallbewegung können größere Unterschiede zwischen den Rußproben beobachtet werden. In diesem Betriebspunkt weist Ruß mit der k2.5-Düse ebenfalls die höhere Reaktivität auf. Im Vergleich zu den anderen Rußen treten hier erhöhte CO- und CO₂-Emissionen zwischen 300 und 500 °C auf. Die T_{max} liegt gegenüber der Probe mit k1.5-Düse um 15 K niedriger bei einem Wert von 550 °C. Ruß der auffälligen Düse mit einem k-Faktor von 2.0 und den erhöhten SZ-Werten ist innerhalb der Versuchsreihe am unreaktivsten. Der bei den vorhergehenden Variationen bereits beobachtete Zusammenhang zwischen der Höhe der Rußemission und der Reaktivität zeigt sich auch hier. Zusammenfassend konnte kein eindeutiger bzw. nur ein geringer Einfluss des k-Faktors im untersuchten Rahmen beobachtet werden.

5.2.11. Einfluss von Drall

Mit der Ausbildung einer Drallbewegung wird die Gemischaufbereitung und somit die Nachoxidation der gebildeten Rußpartikel maßgeblich gesteuert. Durch Drosselung des Füll- bzw. Drallkanals konnten Drallzahlen von 0.65 bis 3 dargestellt werden. Die Variation wurde in den Betriebspunkten A50 und C50 bei sonst konstanten Einstellungen durchgeführt. Aufgrund der Drosselwirkung wurde der Ladedruck so angepasst, dass sich ein konstantes Verbrennungsluftverhältnis von 1.58 bei A50 und 1.65 bei C50 eingestellt hat. Die Indizierdaten der Variationen sind in Abbildung 5.40 dargestellt und zeigen in beiden Betriebspunkten A50 und C50 nur sehr geringe Veränderungen. Tendenziell ist eine geringe Erhöhung der Brenngeschwindigkeit bei Erhöhung der Drallbewegung zu erkennen.

Mit zunehmender Drallzahl lässt sich aufgrund der schneller ablaufenden Verbrennung und der damit einhergehenden Temperaturerhöhung in den Betriebspunkten A50 und C50 eine moderate Steigerung der Stickoxide beobachten. Gleichzeitig lassen sich durch die verbesserte Gemischaufbereitung bei A50 die Rußemissionen deutlich reduzieren, siehe Abbildung 5.41. Im Betriebspunkt C50 ist bis zu einer Drallzahl von 2.3 ebenfalls eine deutliche Rußsenkung zu beobachten, jedoch steigen diese bei einer weiteren Drallerhöhung wieder an. Für jede Brennraumvariante ergibt sich abhängig von der Drehzahl ein optimaler Drall in Bezug auf die Rußemissionen [7]. Dabei ist oberhalb und unterhalb der günstigen Drallausbildung mit einem erheblichen Anstieg des Rußausstoßes zu rechnen. Offenbar führt in diesem Fall die hohe Drallbewegung zu einer Flammenüberschneidung, welche die Rußoxidationsprozesse negativ beeinflusst, wodurch die SZ-Werte wieder ansteigen. Gleichermaßen lässt sich eine Reduktion der CO- und HC-Emissionen mit zunehmendem Drall in beiden Betriebspunkten beobachten. Im Betriebspunkt C50 ist jedoch analog zu SZ ab einer Drallzahl von 2.3 wieder ein Anstieg der CO-Emissionen zu erkennen.

Abbildung 5.42 zeigt die TPO-Ergebnisse der Rußproben, die unter Variation des Drallniveaus im Betriebspunkt A50 gesammelt wurden. Diese weisen deutliche Reaktivitätsunterschiede innerhalb der Variation auf. Die Verläufe der CO- und CO₂-

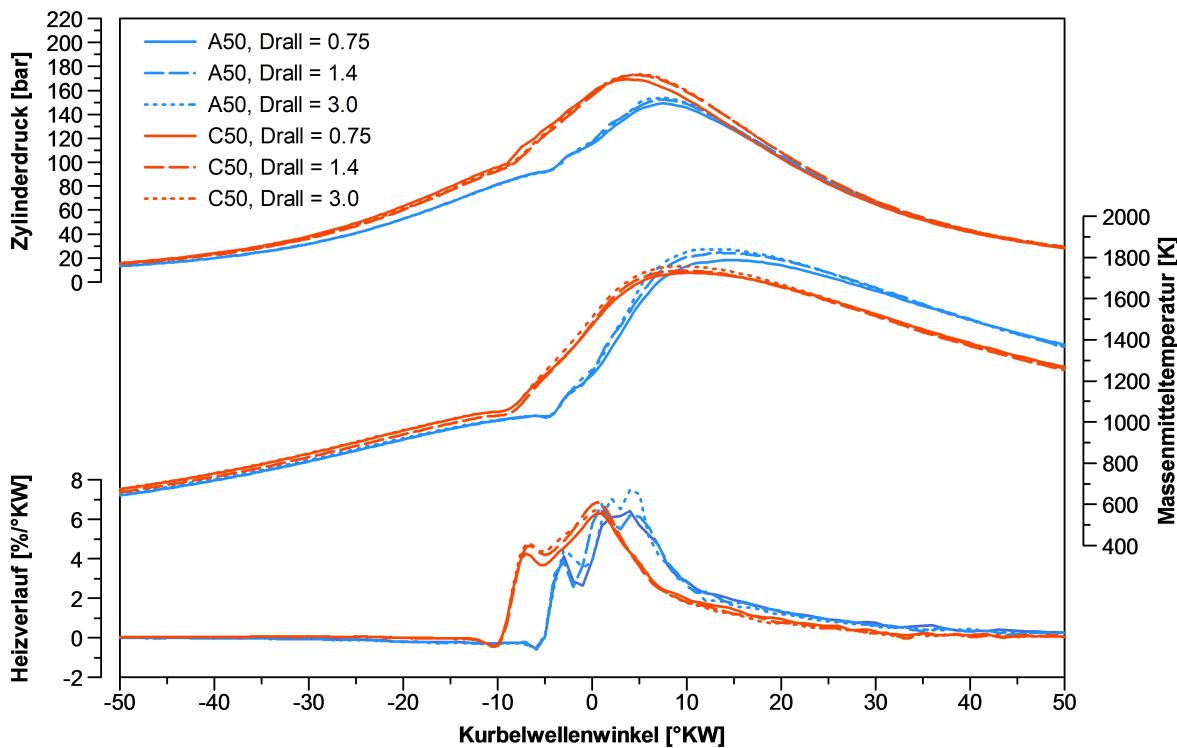


Abbildung 5.40.: Indizierdaten bei Variation der Drallzahl am Medium Duty Einzylinderaggregat, Basis1-Düse, Stationärpunkt A50 und C50

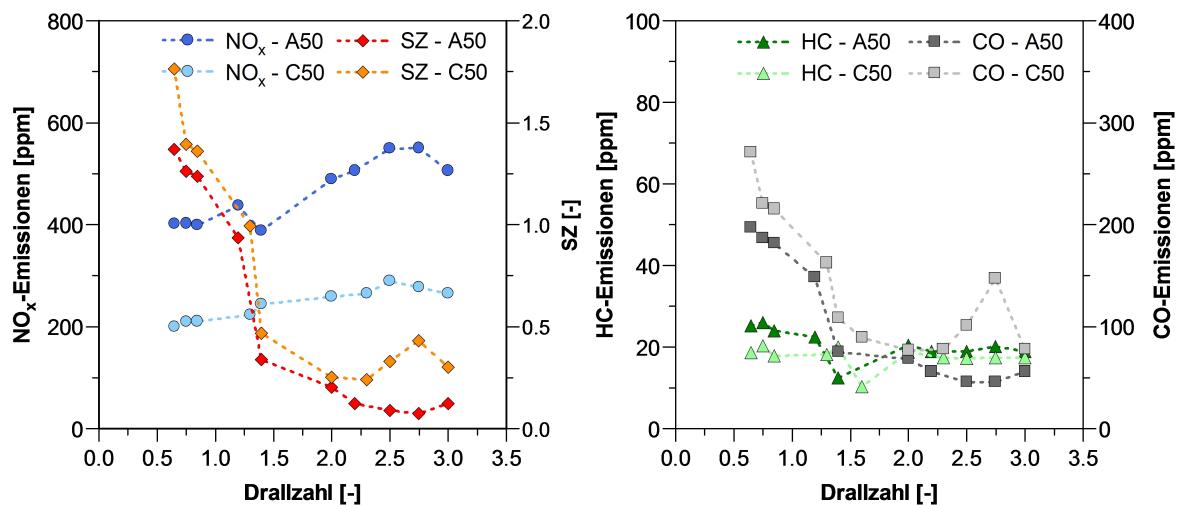


Abbildung 5.41.: a.) NO_x-Emissionen und Schwärzungszahl und b.) CO- und HC-Emissionen bei Variation der Drallzahl am Medium Duty Einzylinderaggregat, Basis1-Düse, Stationärpunkt A50 und C50

5. Ergebnisse

Emissionen bei einem Drall von 0.65 treten im Vergleich bei deutlich höheren Temperaturen auf. Mit zunehmendem Drall steigt die Reaktivität der Rußproben an. Dies ist auch anhand der zunehmenden CO- und CO₂-Emissionen im Temperaturbereich zwischen 300 und 450 °C zu erkennen. Die TPO-Verläufe der beiden Rußproben, welche bei einem Drallniveau von 2.5 und 3.0 gesammelt wurden, sind trotz einer Beladung zwischen 3 und 6 mg stark verrauscht. Ein möglicher Grund dafür könnte in einem vergleichsweise niedrigen EC-Anteil liegen. Reaktive Ruße weisen tendenziell amorphe Strukturen und höhere spezifische Oberflächen auf [2], [138] und [146], wodurch ein höherer Anteil an unverbrannten Kohlenwasserstoffen adsorbiert werden kann. Diese desorbieren unter Temperaturerhöhung während der TPO-Analyse wieder zum größten Teil [142] und [162], wodurch rein von der Rußoxidation nur sehr niedrige CO- und CO₂-Emissionen entstehen, die zu einem verrauschten Ergebnis führen.

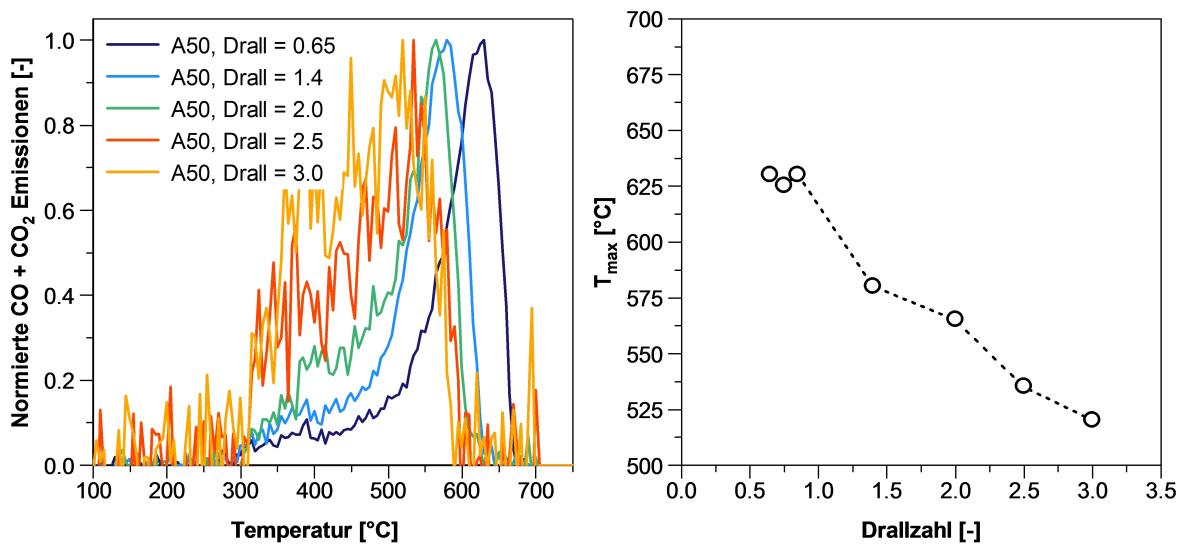


Abbildung 5.42.: a.) Normierte CO- und CO₂-Emissionen und b.) T_{max} der TPO-Profilen bei Variation der Drallzahl im Stationärpunkt A50

Bei Variation des Dralls im Betriebspunkt C50 ist, wie in Abbildung 5.42, zu erkennen, zu Beginn ebenfalls eine Reaktivitätszunahme zu beobachten. Die Rußproben bei einem Drallniveau von 0.65 und 0.85 sind mit einer T_{max} von 620 bis 635 °C im Vergleich deutlich unreaktiver und weisen im Temperaturbereich zwischen 300 und 450 °C auch niedrigere CO- und CO₂-Emissionen auf. Am reaktivsten ist der Ruß bei einer Drallzahl von 2.0 mit einer T_{max} von 540 °C. Bei einer weiteren Drallanhebung wurde ein Anstieg der Rußemission beobachtet, was auch anhand der TPO-Ergebnisse zu erkennen ist. Die Ruße werden durch zunehmende Strahlverwehung und die damit einhergehende lokale Sauerstoffkonzentrationsminderung bis zu einer Drallzahl von 3.0 mit einer T_{max} von 580 °C wieder deutlich unreaktiver.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die Drallbewegung und somit die Gemischaufbereitung einen signifikanten Einfluss auf die Rußreakтивität hat. So wie es

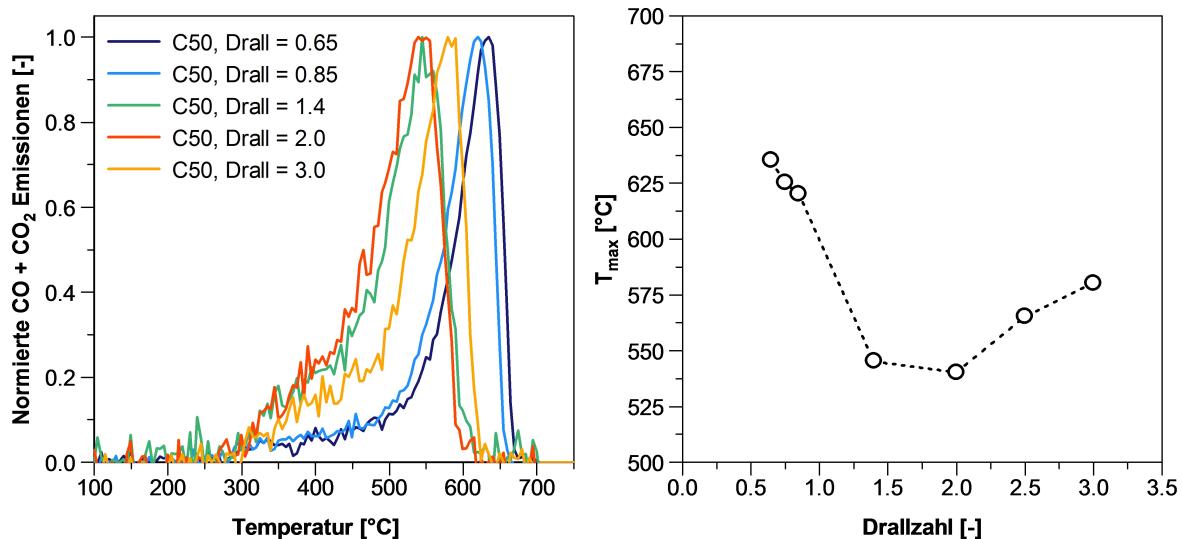


Abbildung 5.43.: a.) Normierte CO- und CO₂-Emissionen und b.) T_{max} der TPO-Profilen bei Variation der Drallzahl im Stationärpunkt C50

für jedes Brennverfahren abhängig von der Drehzahl hinsichtlich der Rußemission ein optimales Drallniveau gibt, gibt es dies auch für die Reaktivität des emittierten Rußes. Tendenziell steigt die Rußreaktivität mit zunehmender Drallbewegung aufgrund einer verbesserten Rußnachoxidation an, jedoch können bei sehr hohen Drallzahlen unerwünschte Phänomene wie Strahlverwehungen auftreten, die dazu führen, dass die Rußemission wieder ansteigt und die Reaktivität sinkt.

5.2.12. Einfluss von Biodiesel

Zahlreiche Studien konnten bereits einen Kraftstoffeinfluss auf die Morphologie des gebildeten Rußes beobachten [138], [153] und [163]. Da Biodiesel in einigen Ländern zu einem gewissen Anteil herkömmlichem Diesel beigemischt wird und als Kraftstoff zunehmend an Bedeutung gewinnt, wurde dessen Einfluss auf die Reaktivität der Rußemission untersucht. Dafür wurden im Betriebspunkt A50 mit verschiedenen Kraftstoffgemischen mit Biodieselanteilen von 6.4 bis 100 % Rußproben entnommen und hinsichtlich ihrer Reaktivität untersucht. Im Rahmen der Variation wurde bei konstanter Einspritzmenge das Verbrennungsluftverhältnis durch Anpassung des Ladedruckes konstant gehalten. So wurde aufgrund des höheren Sauerstoffanteils im Biodiesel mit zunehmender Beimischung der Ladedruck abgesenkt. Die Indizierdaten der jeweiligen Messungen sind in Abbildung 5.44 zu sehen.

Aufgrund der geringeren benötigten Luftmasse bei zunehmendem Biodieselanteil nehmen die Zylinderdrücke etwas ab. Der daraus korrespondierende niedrigere Inertgasan-

5. Ergebnisse

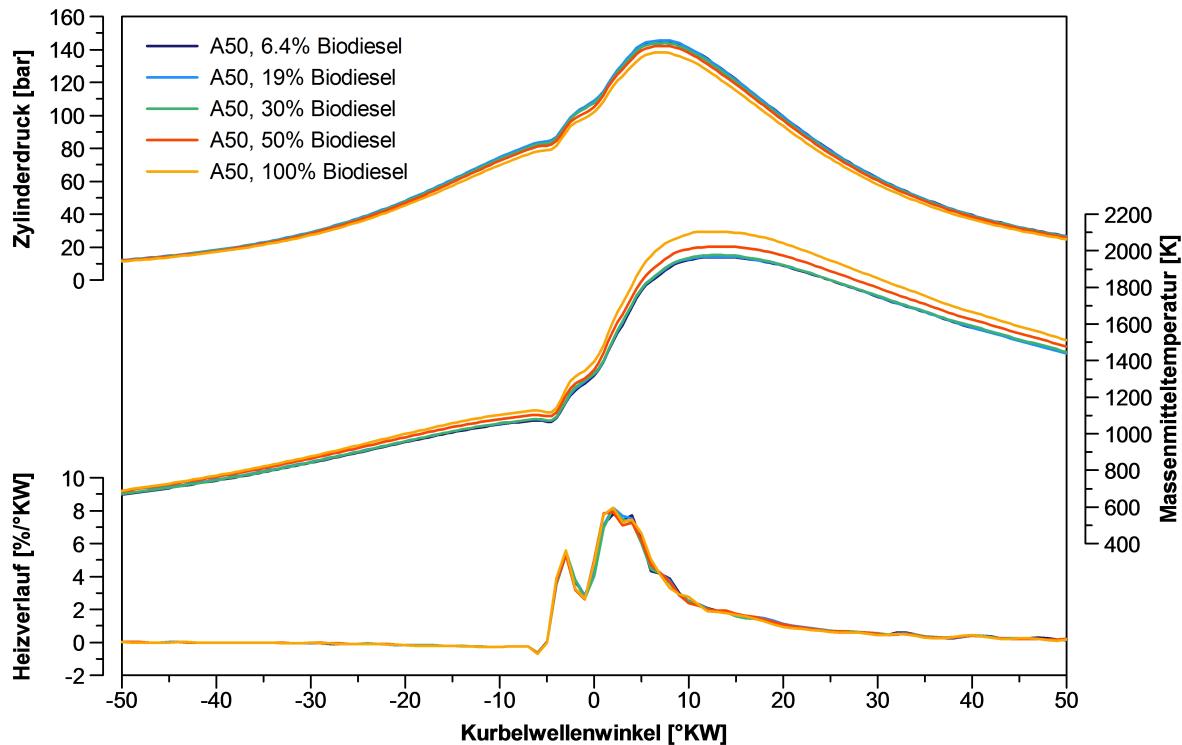


Abbildung 5.44.: Indizierdaten bei Variation des Biodieselanteils am Medium Duty Einzylinderaggregat, Basis2-Düse, Stationärpunkt A50

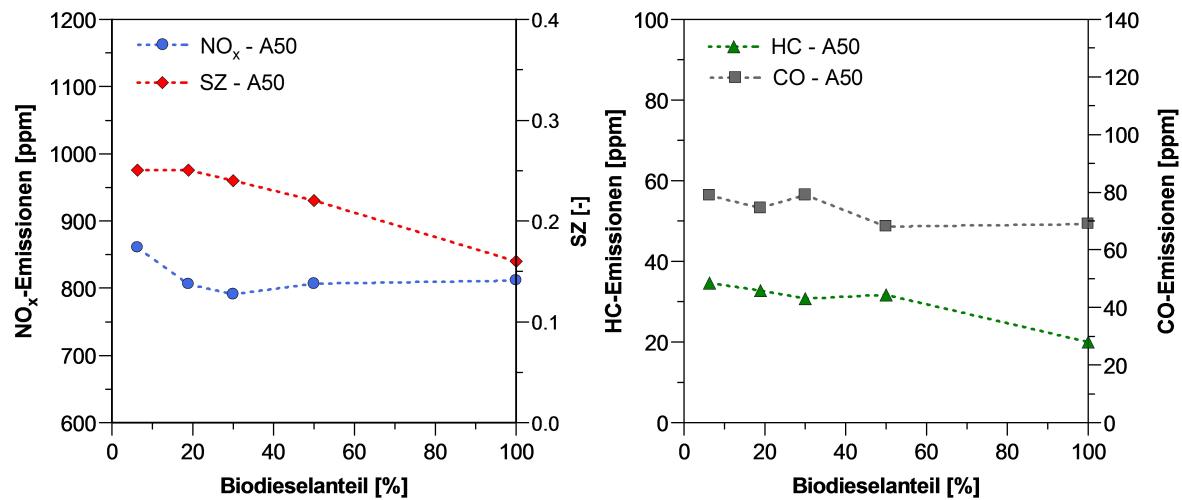


Abbildung 5.45.: a.) NO_x -Emissionen und Schwärzungszahl und b.) CO- und HC-Emissionen bei Variation des Biodieselanteils am Medium Duty Einzylinderaggregat, Basis2-Düse, Stationärpunkt A50

teil führt zu einem Anstieg der Massenmitteltemperatur. Anhand der Heizverläufe sind keine messbaren Unterschiede im Abbrandverlauf zu beobachten.

Es ist zu erkennen, dass mit zunehmendem Biodieselanteil die Rußemissionen stetig abnehmen, siehe Abbildung 5.45. Ein Grund dafür liegt an dem teilweise direkt an den Kohlenstoffatomen gebundenen Sauerstoff. Diese Kohlenstoffatome nehmen an der Rußbildung nicht teil, bzw. an diesen Atomen kann die Rußbildung nicht fortgeführt werden. Unerwarteterweise sinken die NO_x -Emissionen bis zu einem Biodieselanteil von 30 % trotz steigender Massenmitteltemperaturen.

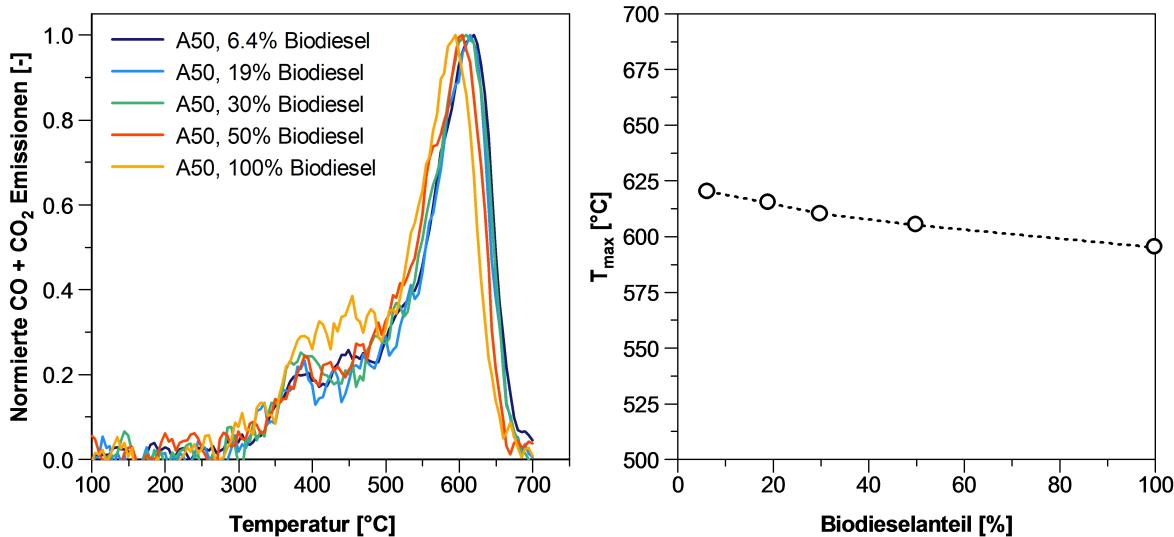


Abbildung 5.46.: a.) Normierte CO- und CO₂-Emissionen und b.) T_{max} der TPO-Profile bei Variation des Biodieselanteils im Stationärpunkt A50

Eine Erklärung hierfür könnte die Tatsache darstellen, dass aufgrund der niedrigeren Luftmasse und des bereits gebundenen Sauerstoffs im Biodiesel, weniger Sauerstoff für die NO_x -Bildung zur Verfügung steht. Bei einer weiteren Erhöhung des Biodieselanteils scheint sich die Temperaturanhebung während der Verbrennung stärker auszuwirken, sodass die NO_x -Emissionen wieder leicht ansteigen. Die HC-Emissionen nehmen mit steigendem Biodieselanteil stetig ab, wobei die CO Konzentrationen auf einem konstanten Niveau von 70 bis 80 ppm liegen.

Die Ergebnisse der Temperaturprogrammierten Oxidation sind in Abbildung 5.46 zu sehen. Die fünf Rußproben weisen nur geringe Unterschiede im Abbrandverhalten auf. Es ist jedoch zu erkennen, dass die Probe bei dem höchsten Biodieselanteil etwas reaktiver ist und auch im Temperaturbereich zwischen 300 und 450 °C im Vergleich höhere CO- und CO₂-Emissionen aufweist. Anhand der Temperaturen bei dem Maximum der CO- und CO₂-Emissionen T_{max} zeigt sich, dass die Reaktivität mit zunehmendem Biodieselanteil stetig zunimmt, wobei die Unterschiede in diesem Betriebspunkt relativ gering ausfallen.

5. Ergebnisse

Im Rahmen der Biodieselvariation zeigt sich der gleiche Zusammenhang wie bei den vorherigen Untersuchungen. Die Reaktivität steigt mit sinkender Rußemission an. Einen gewissen Beitrag könnten die steigenden Massenmitteltemperaturen leisten, die den nach der Rußbildung anschließenden innermotorischen Rußabbrand beschleunigen. Deutlich stärker scheint sich jedoch die Kraftstoffzusammensetzung und -struktur auszuwirken. Aufgrund der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen ist ein gewisser Anteil der Kohlenstoffatome bereits in einer Bindung mit Sauerstoffatomen, wodurch an diesen Stellen die Rußbildung gestoppt wird. Dieser Effekt scheint sich auf die Rußreaktivität ähnlich wie eine Erhöhung des Verbrennungsluftverhältnisses auszuwirken.

5.2.13. Einfluss der innermotorischen Nachoxidation

Anhand der einzelnen Parametervariationen in den vorhergehenden Unterkapiteln konnte die Auswirkung wichtiger Teilaspekte der dieselmotorischen Verbrennung auf die Rußreaktivität untersucht werden. So wurde im Rahmen der einzelnen Variationen beobachtet, dass die emittierten Rußpartikel bei einem Anstieg der Rußemission unreaktiver werden. Im Folgenden sollen die beobachteten Phänomene nun übergreifend betrachtet werden.

In Abbildung 5.47 sind die Temperaturen der maximalen CO und CO₂-Emission T_{max} aller Medium Duty Einzylinder-Rußproben - ausgenommen die der Biodieselvariation - über der Schwärzungszahl aufgetragen.

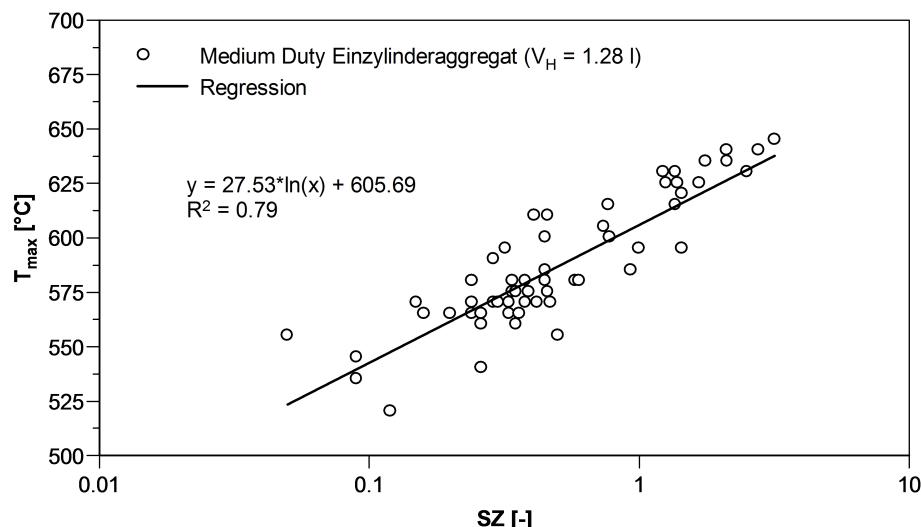


Abbildung 5.47.: T_{max} der TPO-Profilen aller Medium Duty Einzylinder-Rußproben (ohne Biodieselvariation) über der Schwärzungszahl

Die während der einzelnen Variationen gemachten Beobachtungen bestätigen sich. Es zeigt sich ein übergreifender Zusammenhang zwischen der Höhe der Rußemission

und der Rußreaktivität mit einem Bestimmtheitsmaß R^2 von 0.79. Wie in Kapitel 2.3 bereits gezeigt wurde, findet in der frühen Verbrennungsphase aufgrund der fetten Gemischbereiche ein starker Anstieg der Rußkonzentration statt. Wenn der gebildete Ruß wieder mit sauerstoffreichen Regionen in Kontakt kommt, wird aufgrund der simultanen Rußoxidation bereits Nahe des Verbrennungsschwerpunkts das Maximum der Rußkonzentration erreicht. In der anschließenden späten Verbrennungsphase wird in Abhängigkeit der jeweiligen Bedingungen der größte Teil des gebildeten Rußes wieder oxidiert, sodass nur noch ein sehr geringer Bruchteil des ursprünglich gebildeten Rußes im Abgas zu finden ist [64], [65], [67] und [68]. Die innermotorische Rußoxidation wird von verschiedenen Faktoren maßgeblich beeinflusst, deren Einwirkung auf die Rußreaktivität im Rahmen der einzelnen Parametervariationen beobachtet werden konnte.

Einflussgrößen auf die innermotorische Rußnachoxidation:

- Konzentration der Oxidantien (O_2 , OH, H_2O , usw.)
- Temperatur
- Zeit
- Gemischverteilung, -aufbereitung

Es konnte gezeigt werden, dass eine zunehmende Sauerstoffkonzentration durch eine Erhöhung des Verbrennungsluftverhältnisses die Rußnachoxidation beschleunigt und zu einer ansteigenden Rußreaktivität führt. Der Effekt einer Temperaturanhebung konnte unter anderem im Rahmen der Einspritzzeitpunktvariation untersucht werden. Aufgrund des exponentiellen Zusammenhangs zwischen der Temperatur und der Reaktionsgeschwindigkeit, konnten hier signifikante Änderungen in der Rußnachoxidation und letztendlich der Rußreaktivität erzielt werden. Durch eine Variation der Drehzahl bei sonst konstanten Einstellungen wurde beobachtet, dass durch eine längere für die Nachoxidation zur Verfügung stehende Zeitdauer der gebildete Ruß stärker nachoxidiert wird. Dadurch sinkt die Rußemission und die Reaktivität der emittierten Partikel erhöht sich. Des Weiteren wurde der signifikante Einfluss der Gemischverteilung, -aufbereitung unter Variation der Düsenlochanzahl, des Dralls und des Einspritzdruckes untersucht. Eine bessere Homogenisierung des Gemischs führt zu lokal höheren Sauerstoffkonzentrationen, die die Rußoxidation beschleunigen.

Im Rahmen der Untersuchungen wurden parallel an weiteren Motoren unter verschiedenen Einstellungen Rußproben entnommen. Dabei konnten dieselben Phänomene wie an dem Medium Duty Einzylinderprüfstand ($V_H = 1.28 \text{ l}$), im Folgenden Motor 1 genannt, beobachtet werden. Ein Vergleich der T_{max} verschiedener Rußproben zweier Motoren mit unterschiedlichem Brennverfahren sind in Abbildung 5.48 dargestellt. In Motor 1 sind 10-Loch-Düsen und in Motor 2 sind 8-Loch-Düsen verbaut. Motor 1 arbeitet mit einer Drallzahl von ungefähr 1.5, während bei der Verbrennung bei Motor 2 nahezu keine Drallbewegung vorhanden ist.

5. Ergebnisse

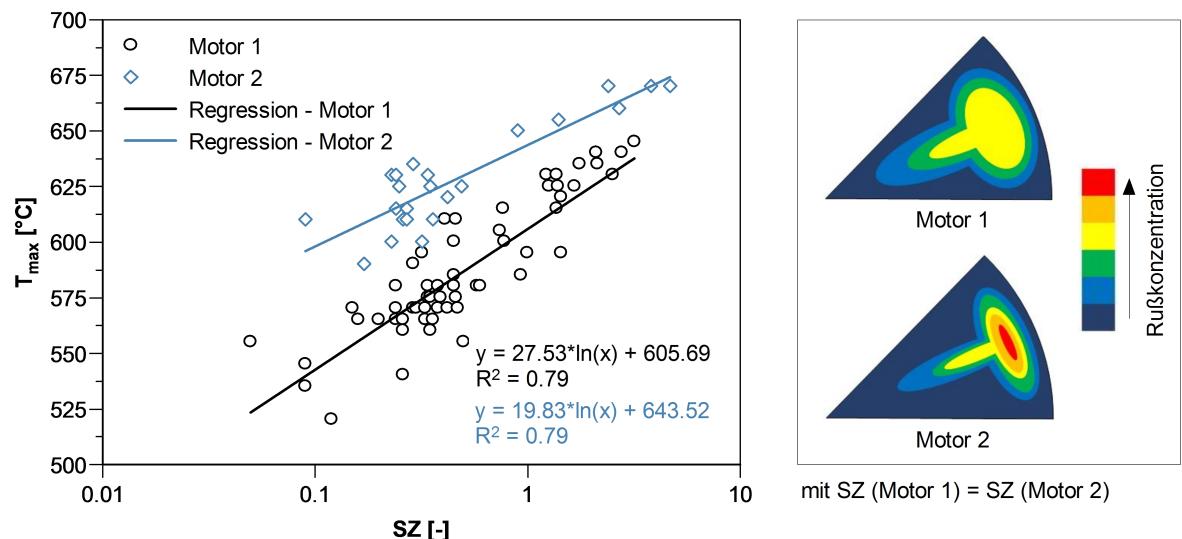


Abbildung 5.48.: a.) T_{max} über der Schwärzungszahl für zwei Motoren mit unterschiedlichem Brennverfahren und b.) schematische Darstellung der Rußkonzentrationen in der frühen Verbrennungsphase bei gleicher Schwärzungszahl

Bei beiden Motoren ist eine parallele Reaktivitätsabnahme mit steigender Rußemission zu erkennen. Bei Motor 1 sind die untersuchten Rußproben tendenziell reaktiver als bei Motor 2, sodass die relativen Verläufe ungefähr gleich sind, die T_{max} -Temperaturen jedoch auf unterschiedlichen Niveaus liegen. Ein Grund für die unterschiedlichen Niveaus könnte darin liegen, dass die beiden Motoren ein unterschiedliches Brennverfahren haben. Im Fall des Motor 1 scheint das Luft-Kraftstoff-Gemisch homogener aufbereitet zu sein als bei Motor 2. Dadurch ergeben sich während der Verbrennung lokal unterschiedliche Verbrennungsluftverhältnisse, die die Rußbildungs- und -oxidationsprozesse beeinflussen. Wie rechts in Abbildung 5.48 schematisch dargestellt ist, herrschen bei gleicher globaler Schwärzungszahl für Motor 1 und 2 lokal andere Rußkonzentrationen. Aufgrund der homogeneren Gemischverteilung bei Motor 1 nimmt das Kraftstoff-Luft-Gemisch ein größeres Volumen ein als bei Motor 2. Lokal werden jedoch geringere Rußkonzentrationen erreicht und der gebildete Ruß wird tendenziell stärker nachoxidiert als bei Motor 2. Hier findet die Rußbildung zwar in einem kleineren Bereich statt, aber wegen der schlechteren Gemischaufbereitung wird die Nachoxidation gehemmt. Diese Unterschiede könnten unter anderem der Grund dafür sein, dass bei gleichen Schwärzungszahlen bei unterschiedlichen Motoren auch unterschiedlich reaktive Ruße emittiert werden.

5.2.14. Empirisches Modell zur Vorhersage der Rußreaktivität

Zur Nachbildung der Zusammenhänge zwischen der dieselmotorischen Verbrennung und der Rußreaktivität und zur Vorhersage letzterer wurde ein empirisches Modell ent-

wickelt. Das Modell basiert auf den in Abschnitt 5.2 experimentell dargestellten Motorbetriebsparametervariationen am Medium Duty Einzylinderprüfstand ($V_H = 1.28 \text{ l}$). Der Grundgedanke des Modells ist, die wichtigsten Einflussparameter auf die innermotorische Rußnachoxidation einzubeziehen, welche im vorhergehenden Kapitel 5.2.13 bereits identifiziert wurden. Dabei wurde die mittels der Indizierdaten berechnete Massenmitteltemperatur zwischen dem Verbrennungsschwerpunkt und $10 \text{ }^{\circ}\text{KW}$ nach 95 % Kraftstoffumsatz gemittelt. Die gemittelte Massenmitteltemperatur T_{mit} wurde für dieses Verbrennungsregime berechnet, weil zahlreiche Untersuchungen mittels LII (Laserinduzierte Inkandeszenz) ergeben haben, dass hauptsächlich in diesem Bereich die Intensität der Nachoxidation des gebildeten Rußes am stärksten ist [8], [72], [88], [140] und [167]. Des Weiteren wurde die Konzentration der Oxidantien in Form des Verbrennungsluftverhältnisses λ berücksichtigt. Als zusätzliche Größen gingen die Zeitdauer t_{mit} des Regimes, in dem T_{mit} berechnet wurde, der Einspritzdruck p_{Rail} und die integrierte Drallzahl Θ ein.

Eine Multiregressionsanalyse hat ergeben, dass ein Produkt aus allen ausgewählten Parametern die beste Vorhersage erzielt. Jeder Parameter wurde mit einem Exponenten versetzt, der mit Hilfe einer Regressionsanalyse bestimmt wurde. Der ermittelte Ansatz ist in Gleichung 5.1 zu finden.

$$T_{max} \propto T_{mit}^{1.31} \cdot \lambda^{0.66} \cdot t_{mit}^{0.1} \cdot p_{Rail}^{0.21} \cdot \Theta^{0.15} \quad (5.1)$$

Bei Betrachtung der Exponenten bestätigen sich die Beobachtungen aus den vorhergehenden Parametervariationen. Sowohl die Temperatur als auch das Verbrennungsluftverhältnis haben den stärksten Einfluss auf die Nachoxidation und somit die Reaktivität. Diese Parameter sind nach Ermittlung mit der Regressionsanalyse auch mit den höchsten Exponenten versehen.

In Abbildung 5.49 sind die T_{max} -Werte aus der TPO-Analyse in Abhängigkeit der mit dem empirischen Modell berechneten Werte dargestellt. Dabei wurden alle Variationen bis auf die Düsenlochanzahl- und k-Faktor-Variation berücksichtigt. Die Reaktivität und somit die T_{max} , die sich in den verschiedenen Betriebspunkten durch Variation verschiedenster Parameter ergibt, kann mit dem empirischen Modell sehr gut abgebildet werden (Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0.77$). Des Weiteren bestätigt die gute Korrelation die Beobachtungen, dass die Rußreaktivität maßgeblich von den Bedingungen während der Nachoxidationsphase bestimmt werden.

Im vorhergehenden Kapitel wurde in Abbildung 5.48 bereits gezeigt, dass die qualitative Abhängigkeit von T_{max} und der Schwärzungszahl für verschiedene Dieselmotoren gilt, die Verläufe jedoch zueinander versetzt sind. So gilt dieses empirische Modell auch nur für den Medium Duty Motor mit diesem speziellen Brennverfahren.

5. Ergebnisse

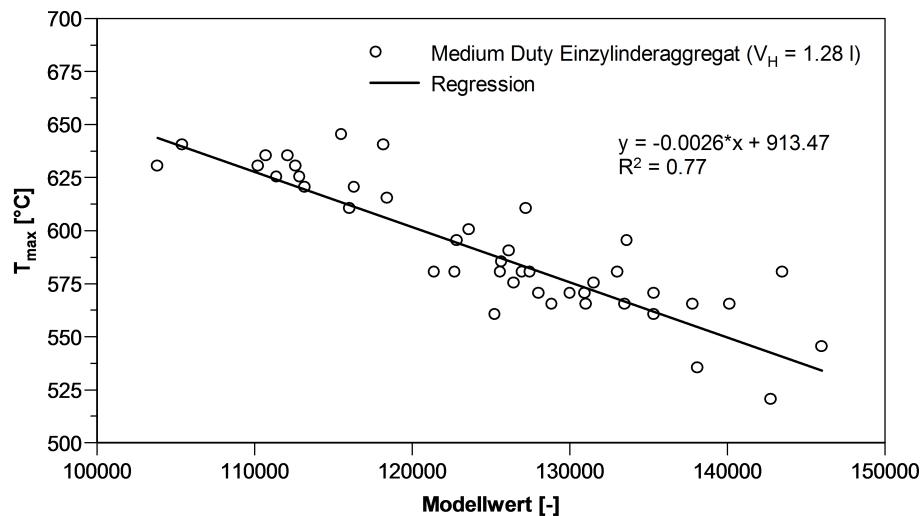


Abbildung 5.49.: T_{max} der Rußproben (ohne Variation der Düsenlochanzahl und des k-Faktors) in Abhängigkeit der mit dem empirischen Modell berechneten Werte, Medium Duty Einzylinderaggregat ($V_H = 1.28$ l)

5.2.15. Rußreaktivität im transienten Fahrbetrieb

Bisher wurden zur Untersuchung des Einflusses der dieselmotorischen Verbrennung auf die Rußreaktivität nur Stationärversuche an einem Medium Duty Einzylinderprüfstand ($V_H = 1.28$ l) durchgeführt. Dabei wurde aufgrund des Einflusses der innermotorischen Rußnachoxidation ein signifikanter Zusammenhang zwischen der Höhe der Rußemission und deren Reaktivität beobachtet. Um zu untersuchen, ob diese Phänomene auch im transienten Motorbetrieb auftreten und wie stark sich der Motorbetrieb in unterschiedlichen Kennfeldbereichen auf die Rußreaktivität auswirkt, wurden Untersuchungen an einem Heavy Duty Nutzfahrzeugmotor ($V_H = 12.8$ l) durchgeführt. Dafür wurden Rußproben in unterschiedlichen transienten Fahrzyklen und einem typischen Autobahnlastpunkt 1800_200 bei 1800 min^{-1} und 200 Nm entnommen. Dabei stellt der SCC (engl.: Stuttgart City Cycle) einen Stadtzyklus, LHTC (engl.: Long Haul Truck Cycle) einen Fernverkehrszyklus und WHTC (engl.: World Harmonized Transient Cycle) den aktuellen EU Abgastestzyklus für Nutzfahrzeuge dar. Des Weiteren wurde im SCC-Zyklus die Rauchbegrenzung abgeschaltet, was im Folgenden als „SCC modifiziert“ bezeichnet wird.

Anhand der TPO-Ergebnisse in Abbildung 5.50 ist zu erkennen, dass sich die Rußproben SCC, WHTC, LHTC und 1800_200 hinsichtlich des Abbrandverhaltens nur geringfügig voneinander unterscheiden. Der vorgelagerte Tieftemperaturpeak bei $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ und die Lage des Hochtemperaturpeaks sind bei allen Proben nahezu identisch. Im Vergleich dazu weist der Ruß des modifizierten SCC mit abgeschalteter Rauchbegrenzung keine Emissionen bis $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf und wird erst ab etwa $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ merklich oxidiert. Aufgrund der Abschaltung der Rauchbegrenzung im modifizierten SCC werden im

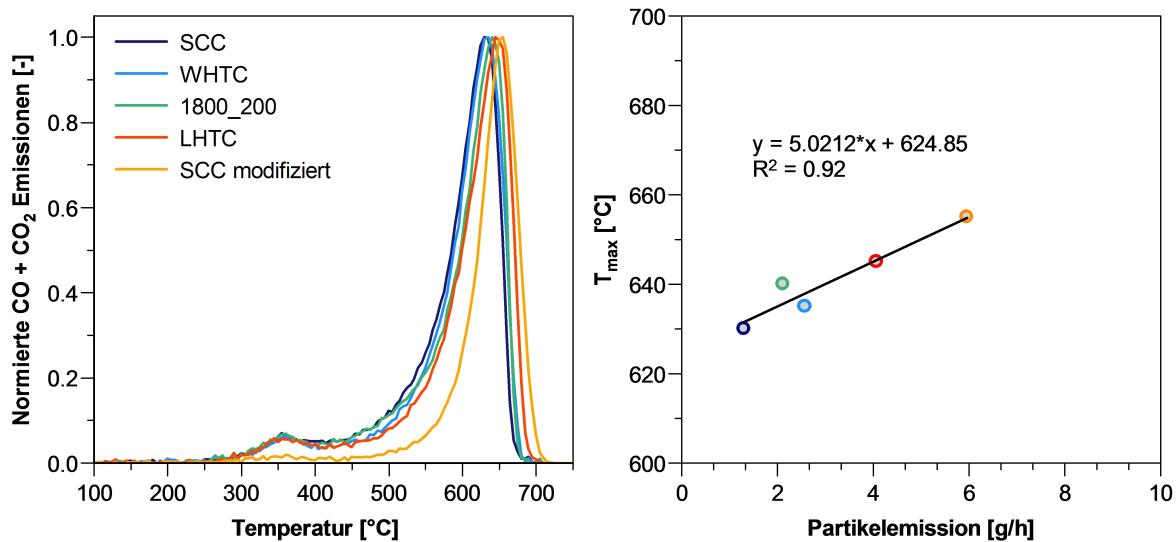


Abbildung 5.50.: a.) Normierte CO- und CO₂-Emissionen und b.) T_{max} der TPO-Profilen verschiedener Fahrzyklen und eines Lastpunktes, Heavy Duty Vollmotor ($V_H = 12.8$ l)

transienten Fahrbetrieb deutlich geringere Verbrennungsluftverhältnisse erreicht. Dies führt, wie bereits am Medium Duty Einzylinderprüfstand ($V_H = 1.28$ l) in Kapitel 5.2.1 beobachtet wurde, aufgrund der schwächeren innermotorischen Rußnachoxidation zu einer Erniedrigung der Rußreaktivität. So hat das TPO-Profil des modifizierten SCC-Rußes im Vergleich zu dem SCC-Ruß eine um 25 K höhere T_{max} von 655 °C.

Anhand der Untersuchungen konnte beobachtet werden, dass sich im transienten Motorbetrieb in Abhängigkeit des jeweiligen Fahrzyklus die Rußreaktivität verändern kann. Diese Unterschiede können je nach Motorapplikation und gefahrenem Kennfeldbereich unterschiedlich stark ausfallen. Wird die Dieselpartikelfilterregeneration zum Beispiel nur in einem Zyklus mit vergleichbar unreaktivem Ruß appliziert, kann dies bei einer Regeneration mit einem reaktiveren Ruß zu unkontrollierten Abbränden und vermeidbaren Temperaturspitzen mit den in Abschnitt 2.6.2 dargelegten Folgen führen. Um den Einfluss der Rußreaktivität auf die Abgasnachbehandlung und im Speziellen auf den Betrieb von Dieselpartikelfiltern zu untersuchen, wurden Regenerationsversuche an einem Medium Duty Vollmotorenprüfstand ($V_H = 7.7$ l), siehe Kapitel 4.2, mit unterschiedlich reaktiven Rußen durchgeführt.

5.3. Struktur und Zusammensetzung unterschiedlich reaktiver Ruße

Zahlreiche Untersuchungen haben mittels optischer Verfahren die Rußbildung und innermotorische Rußnachoxidation untersucht [8], [72], [88], [140] und [167]. Dabei wurde beobachtet, dass die in der frühen Verbrennungsphase gebildeten Rußpartikel durch Oberflächenoxidationsprozesse während der späten Verbrennungsphase wieder schrumpfen. Im Rahmen dieser Studien wurde das Abbrandverhalten von Rußpartikeln, die unterschiedlich stark oxidiert wurden, jedoch nicht analysiert. Um weitere Rückschlüsse auf den Zusammenhang zwischen der innermotorischen Rußnachoxidation und der Rußreaktivität ziehen zu können, sind weitere Informationen zu der Rußstruktur und Rußzusammensetzung unterschiedlich reaktiver Ruße notwendig.

Die Zusammenhänge zwischen der Rußstruktur, -zusammensetzung und der Rußreaktivität wurden an sechs verschiedenen Rußproben untersucht, die an dem Medium Duty Einzyylinderaggregat ($V_H = 1.28 \text{ l}$) gesammelt wurden. Dabei wurden für die verschiedenen Analyseverfahren Quarzfaserfilter mittels Teilstromprobenahme berußt, siehe Kapitel 4.3.1, im Folgenden Filterproben genannt. Des Weiteren wurden Rußproben durch Ausblasen eines berußten Dieselpartikelfilters gewonnen, siehe Kapitel 4.3.2, im Folgenden Pulverproben genannt.

5.3.1. Temperaturprogrammierte Oxidation der berußten Quarzfaserfilter

Zur Beurteilung der Oxidationsreaktivität wurde die Temperaturprogrammierte Oxidation (TPO) herangezogen. Wie eingangs beschrieben ist diese Methode in der Analyse der thermochemischen Eigenschaften von Ruß etabliert [128]. Insgesamt wurden sechs verschiedene Stationärpunkte ausgewählt, um ein möglichst breites Spektrum an unterschiedlich reaktiven Rußproben zu untersuchen. Die Berußung der Quarzfaserfilter wurde mittels Teilstromprobenentnahme direkt aus dem Rohabgas an dem Medium Duty Einzyylinderprüfstand ($V_H = 1.28 \text{ l}$) realisiert. Die TPO-Experimente an den berußten Quarzfaserfiltern wurden bei einer Gaszusammensetzung von 5 % O₂ in N₂ durchgeführt.

Abbildungen 5.51 a.) und b.) stellen die TPO-Profiles in Abhängigkeit der angewendeten Temperatur und der Schwärzungszahl im jeweiligen Motorbetriebspunkt dar.

Die TPO-Profiles der Ruße bestehen aus einem Hochtemperaturpeak und einer Niedertemperaturschulter, wobei sich die Emissionsschulter und der Hochtemperaturpeak bei den reaktiveren Rußproben mit den T_{max} von 560, 570 und 580 °C überlagern. In den vorhergehenden Untersuchungen konnte ein Anstieg der Niedertemperaturschultern bei zunehmender Reaktivität bereits beobachtet werden. Dieser Zusammenhang lässt

5.3.1 Temperaturprogrammierte Oxidation der berußten Quarzfaserfilter

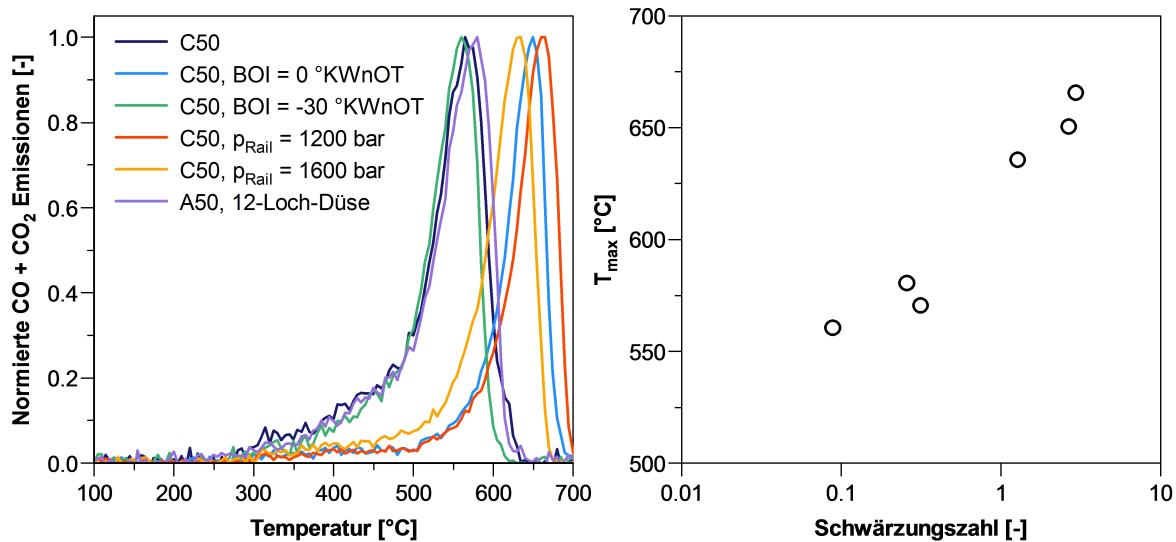


Abbildung 5.51.: a.) Normierte CO- und CO₂-Emissionen und b.) T_{max} der TPO-Profilen der für die Rußanalysen herangezogenen Rußproben in Abhängigkeit von der Schwärzungszahl

entweder auf einen erhöhten Anteil an adsorbierten Kohlenwasserstoffen oder eine zunehmende Anzahl an funktionellen sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen schließen. Deren Anteil ist wiederum von der Struktur und Zusammensetzung der jeweiligen Rußpartikel abhängig, welche in den folgenden Kapiteln detailliert erläutert werden.

Vor der Durchführung der temperaturprogrammierten Oxidation wurden die Proben bei 150 °C für 30 Minuten ausgeheizt. In Abbildung 5.52 sind die desorbierten Massenanteile in Abhängigkeit der jeweiligen Temperatur T_{max} dargestellt. Bei allen Rußproben desorbiert bereits bei 150 °C ein Anteil zwischen 2.5 und 16 % der Gesamtmasse. Des Weiteren nimmt dieser Anteil mit steigender Reaktivität zu. Inwiefern dieser Effekt mit der Struktur und Zusammensetzung der Rußpartikel zusammenhängt, wird in den nachfolgenden Untersuchungen erläutert.

Bei den vorhergehenden Untersuchungen wurde ein Anstieg der an den Hochtemperaturpeak angelagerten Emissionsschulter mit zunehmender Reaktivität beobachtet. Zur Klärung der Herkunft werden nun die TPO-Ergebnisse zweier Rußproben, die im gleichen Motorbetriebspunkt direkt im Vollstrom berußt wurden, und somit die gleiche Lage des Hauptemissionspeaks aufweisen, miteinander verglichen. Bei dem Ruß mit grünem Verlauf wurde die Berußung im Vollstrom bei größerer Entfernung zum Motor durchgeführt, sodass die Filtertemperatur bei etwa 250 °C lag. Im Gegensatz dazu wurde der andere Ruß näher am Motor gesammelt und die Abgastemperatur wurde mit Hilfe einer Heizspirale auf ungefähr 400 °C angehoben. Aufgrund der Variation der Berußungstemperatur wurden unterschiedliche Anteile an Kohlenwasserstoffen aus dem Abgas adsorbiert bzw. unterschiedliche flüchtige Bestandteile auf der Rußoberfläche desorbiert. Demnach wurden durch die Vorbehandlung bei 150 °C bei dem Ruß, der

5. Ergebnisse

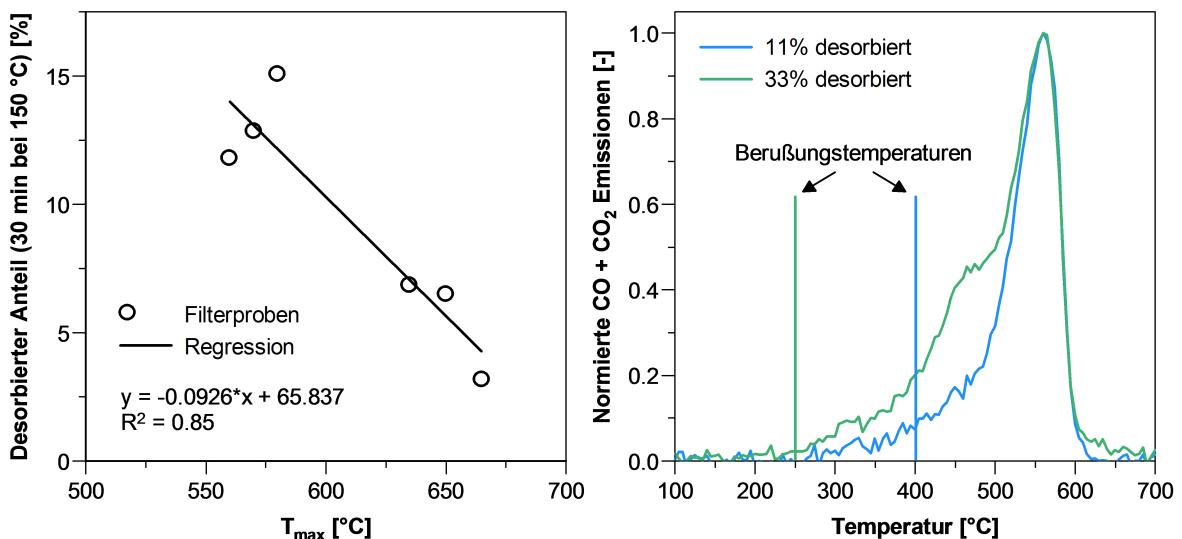


Abbildung 5.52.: a.) Desorbierter Massenanteil nach 30 min Ausheizen bei 150 °C über den T_{max} -Werten der TPO-Profilen (Filterußproben) und b.) Normierte CO- und CO₂-Emissionen von zwei Rußproben mit gleicher T_{max} und unterschiedlichen Anteilen adsorbiert Kohlenwasserstoffe

bei niedrigeren Temperaturen gesammelt wurde, 33 % der Gesamtmasse desorbiert. Bei einer Berußungstemperatur von 400 °C hat sich ein deutlich geringerer Anteil flüchtiger Bestandteile von 11 % eingestellt.

In Abbildung 5.52 b.) sind die der TPO-Profilen der beiden Rußproben dargestellt. Die Lage des Hochtemperaturpeaks wurde aufgrund der unterschiedlichen Berußungstemperaturen nicht beeinflusst. Unter Erhöhung der Berußungstemperatur ist eine Abnahme der Emissionsschulter erkennbar. Dies kann mit einem verminderten Anteil an adsorbierten Kohlenwasserstoffen erklärt werden, die in einem Temperaturbereich zwischen 250 und 500 °C oxidiert werden. Die TPO-Verläufe stimmen trotz der Berußungstemperaturen von bis zu 400 °C erst ab ungefähr 500 °C überein. Möglicherweise war die Berußungsdauer zu kurz, um alle Spezies, die über 400 °C desorbieren, zu entfernen. Des Weiteren könnte die Desorptionstemperatur aufgrund von Bindungskräften zwischen den Kohlenwasserstoffen und der Rußoberfläche über der Adsorptionstemperatur liegen.

Des Weiteren wurde eine TPO-Analyse an dem Ruß eines Heavy Duty Vollmotors ($V_H = 12.8$ l) durchgeführt, wobei hier durch die Kopplung mit einem Massenspektrometer die Möglichkeit bestand, neben CO und CO₂ parallel H₂O zu messen. Die Emissionsverläufe und das H/C-Stoffmengenverhältnis der Emissionen in Abhängigkeit der Temperatur sind in Abbildung 5.53 dargestellt.

Die Emissionsverläufe weisen auch hier einen dem Hochtemperaturpeak vorgelagerten Niedertemperaturpeak zwischen 250 und 450 °C. Betrachtet man das Verhältnis von H zu C der Emissionen, zeigt sich, dass während des Rußabbrandes ab ungefähr 450 °C

5.3.1 Temperaturprogrammierte Oxidation der beruften Quarzfaserfilter

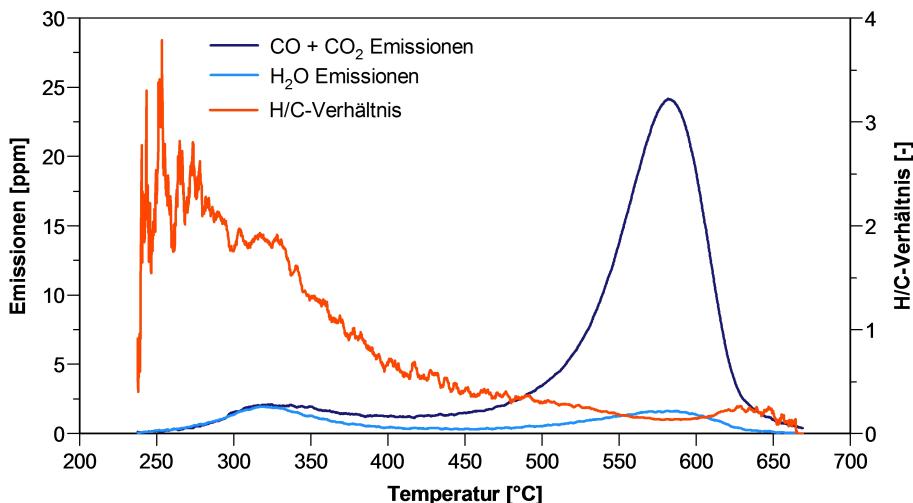


Abbildung 5.53.: CO- und CO₂-Emissionen, H₂O-Emissionen und H/C-Stoffmengenverhältnis des TPO-Profils in Abhängigkeit von der Temperatur, Heavy Duty Vollmotor ($V_H = 12.8 \text{ l}$)

hauptsächlich Kohlenstoff und ein geringer Anteil Wasserstoff oxidiert wird. Während der Oxidation des Niedertemperaturpeaks liegt dieses Verhältnis jedoch bei einem Wert von ungefähr zwei, was ungefähr dem H/C-Verhältnis von Alkanen entspricht. Die Verläufe zeigen, dass die während der TPO-Analyse vor dem Hochtemperaturpeak auftretenden Emissionen hauptsächlich von der Oxidation von Kohlenwasserstoffen kommen.

Des Weiteren weisen die Ergebnisse darauf hin, dass die Art und Menge der adsorbierten Kohlenwasserstoffe und somit die an den Hochtemperaturpeak angelagerte Emissionsschulter maßgeblich von der Art und den Bedingungen während der Probenahme und der Rußstruktur und Rußzusammensetzung abhängig sind. Weiterhin weist dies auf die Schwierigkeit hin, unterschiedliche Ruße miteinander zu vergleichen, die bei variierenden Bedingungen gesammelt wurden. Sollen unterschiedlich reaktive Ruße miteinander verglichen werden, müssen konstante Probenahmebedingungen gewährleistet werden, oder die Proben müssen vorher unter gleichen Bedingungen vorbehandelt werden.

Gemäß der Reaktionen 2.2 und 2.3 bei der Rußoxidation mit Sauerstoff kann CO und CO₂ gebildet werden. Im Rahmen der TPO-Analysen wurden die CO- und CO₂-Emissionen separat quantifiziert. Im Folgenden werden die T_{max} in Abhängigkeit der jeweiligen CO₂-Ausbeute des gesamten Rußumsatzes dargestellt.

Die CO₂-Ausbeute steigt mit zunehmender Reaktivität deutlich und bewegt sich je nach T_{max} zwischen 60 und 85 %. In der Literatur wurde dieser Zusammenhang bereits erwähnt. Zum einen wurde beobachtet, dass die CO₂-Ausbeute mit steigender Temperatur sinkt [107], zum anderen können eventuelle Aschebestandteile die Oxidation von

5. Ergebnisse

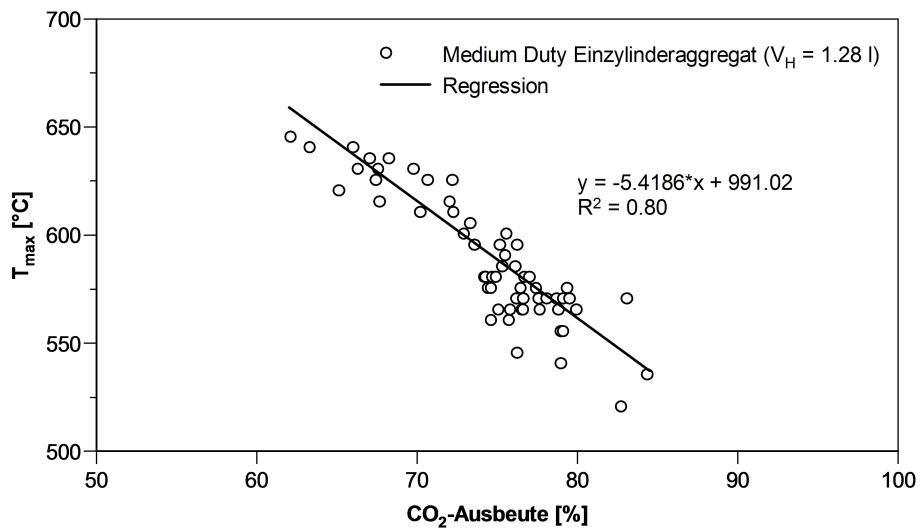


Abbildung 5.54.: T_{max} der TPO-Profilen aller Rußproben über der CO_2 -Ausbeute, Medium Duty Einzylinderaggregat ($V_H = 1.28 \text{ l}$)

CO zu CO_2 katalysieren [11]. Da die Aschebestandteile der Medium Duty Einzylinderrußproben weitestgehend unter 5 % waren und die jeweiligen Anteile vergleichbar waren, kann letztere ausgeschlossen werden. Ferner könnte die CO_2 -Ausbeute durch die Rußstruktur und -zusammensetzung beeinflusst werden. Zur genaueren Betrachtung werden in Abbildung 5.55 die CO_2 -Ausbeute über der angewandten Temperatur von drei unterschiedlich reaktiven Rußen aus einer Raildruckvariation im Betriebspunkt C50 dargestellt. Die TPO-Verläufe der betrachteten Rußproben sind in Kapitel 5.2.8 zu finden.

Der reaktivste Ruß bei einem Raildruck von 2200 bar wird bei den niedrigsten Temperaturen umgesetzt und die CO_2 -Ausbeute ist im Vergleich am höchsten. Mit zunehmender Reaktivität verschiebt sich die CO_2 -Ausbeute zu niedrigeren Werten und erreicht gemittelt über den kompletten Abbrand bei dem unreaktivsten Ruß mit einer T_{max} von 650 °C einen Wert unterhalb von 65 %. Auffällig dabei ist, dass die CO_2 -Ausbeute zu Beginn der Oxidation abnimmt und gegen Ende wieder ansteigt. Die TPO-Verläufe aller drei Rußproben weisen qualitativ diesen Verlauf auf. So unterscheiden sich Rußoxidationsverläufe hauptsächlich im Niveau und ähneln sich aber im charakteristischen Verlauf. Da die reaktivsten Rußproben tendenziell einen geringeren Anteil an sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff aufweisen [138], [139], könnten sich dadurch die Unterschiede im Reaktionsmechanismus ergeben. Diese Kohlenstoffatome könnten möglicherweise eher zu CO oxidiert werden als sp^3 -hybridisierte. Des Weiteren könnten die unterschiedlichen Primärpartikelgrößen zu Stofftransportlimitierungen führen, wodurch aufgrund von Sauerstoffmangel ein größerer Teil der C-Atome unvollständig zu CO reagiert. Die verschiedenen Niveaus in der CO_2 -Ausbeute scheinen jedoch nicht temperaturbedingt, sondern strukturbedingt zu sein, da sich zum Beispiel bei 600 °C bei allen drei Rußproben signifikant unterschiedliche Ausbeuten einstellen.

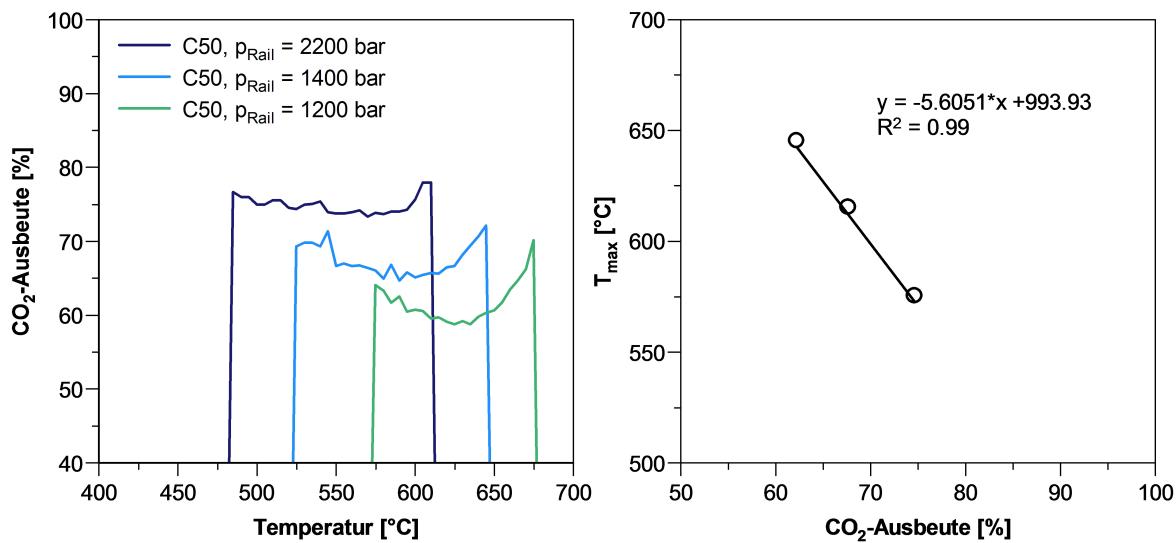


Abbildung 5.55.: a.) CO₂-Ausbeute in Abhängigkeit von der Temperatur der Rußproben bei Raildruckvariation im Betriebspunkt C50 b.) T_{max} der TPO-Profilen der Raildruckvariation im Betriebspunkt C50 über der CO₂-Ausbeute

5.3.2. Thermogravimetrische Analysen der Pulverproben

TGA-FTIR der Pulverproben

Zur Analyse der Rußoxidation der Rußproben, die durch Ausblasen eines DPF gesammelt wurden, siehe Kapitel 4.3.2, wurde die Thermogravimetrie gekoppelt mit einem FTIR-Spektrometer angewandt. Dabei wurden die Proben in einem Tiegel unter synthetischer Luft oxidiert. Die Massenabnahme in Abhängigkeit von der angewandten Temperatur ist in Abbildung 5.56 a.) dargestellt. In Abbildung 5.56 b.) sind Temperaturen bei 50 % Umsatz in der TG-FTIR über den T_{max}-Werten aus der TPO-Analyse aufgetragen.

Die als Filterprobe in der TPO-Analyse bereits als unreaktivster Ruß identifizierte Probe C50 bei einem Raildruck von 1200 bar weist auch bei dem TGA-Experiment das unreaktivste Abbrandverhalten auf. Die Verläufe zeigen signifikante Unterschiede zu üblichen Masseabnahmeverläufen. Dies macht sich vor allem bei der C50-Probe bemerkbar, die zu Beginn sehr schnell oxidiert wird und dann untypischerweise keinen exponentiellen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zeigt. Stattdessen wird die Oxidation zu verschiedenen Zeitpunkten beschleunigt und stellenweise wieder verlangsamt. Die unregelmäßigen TGA-Signale erschweren es, eine Kenngröße für die Reaktivität, wie die T_{max} bei der Temperaturprogrammierten Oxidation, zu definieren. Vergleicht man zum Beispiel die Temperaturen bei 50 % Umsatz während der TGA-Analyse mit den jeweiligen T_{max}-Werten aus der TPO-Analyse, so lassen sich die Unterschiede deutlich beobachten. Ein Trend zwischen den Ergebnissen

5. Ergebnisse

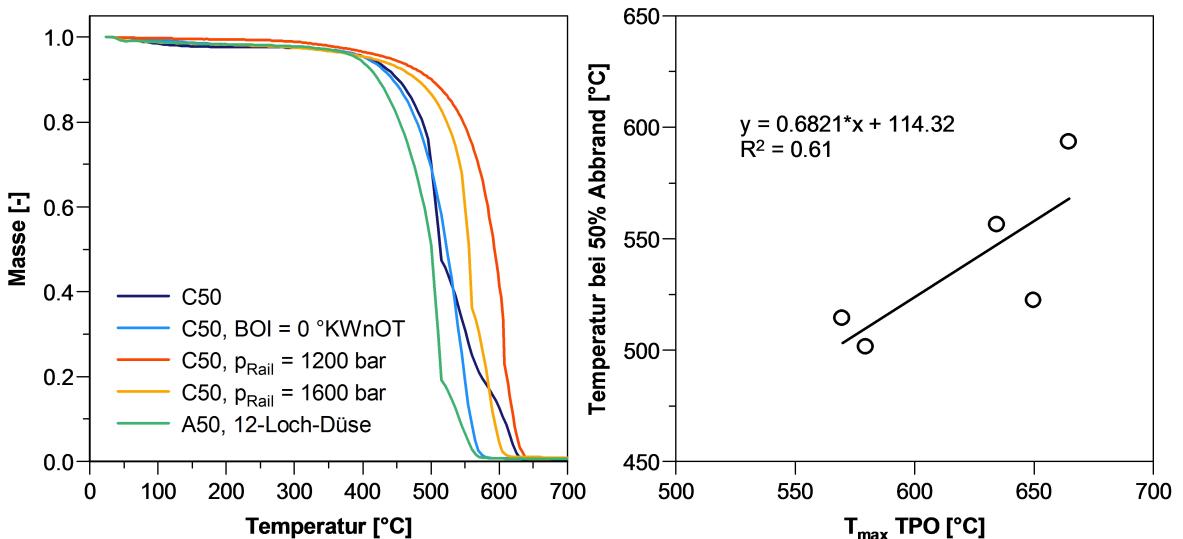


Abbildung 5.56.: a.) Massenabnahme über der Temperatur bei der TG-FTIR-Analyse (der Ascheanteil wurde zur besseren Übersicht herausgerechnet) b.) Vergleich der Temperaturen bei 50 % Umsatz in der TG-FTIR mit den T_{max} -Werten aus der TPO-Analyse

beider Analyseverfahren ist zu erkennen. Die Korrelation ist jedoch mit $R^2 = 0.61$ vergleichsweise gering, sodass anzunehmen ist, dass ein weiterer Einflussfaktor überlagert ist, der den Rußabbrand beeinflusst.

Aus der Literatur ist bekannt, dass das Vorhandensein geringer Mengen von Metalloxiden oder nichttoxischen Mineralien die Rußoxidation katalysieren können [11], [19]. XPS-Untersuchungen von Ascherückständen der untersuchten Pulverproben zeigen unter anderem signifikante Anteile von Na, Ca, Zn, Si, die hauptsächlich von Schmieröl-Additiven stammen. Weiterhin ist die Asche, welche im Dieselpartikelfilter teilweise als Schichttasche auf der Kanalwand und teilweise als Stopfenasche am Ende des Einlasskanals akkumuliert vorliegt [24], durch das Ausblasen der Partikel sehr gut mit dem Ruß vermischt. Dadurch erhöht sich im Gegensatz zum realen Dieselpartikelfilter die Kontaktfläche und Konzentration der katalytisch wirkenden Verbindungen in der Rußphase und kann somit unter Umständen zu deutlich höheren Abbrandraten bzw. unkontrollierten Teilabbränden, wie in Abbildung 5.56 beobachtet, führen. Aufgrund der inhomogenen Durchmischung von Ruß mit unterschiedlichen Aschekonzentrationen und unterschiedlicher Kontaktfläche führt dies im Vergleich zu einem Rußabbrand in Abwesenheit von Asche zu unregelmäßigen Oxidationsraten.

Abbildung 5.57 zeigt die Temperatur bei 50 % Umsatz in Abhängigkeit des jeweiligen Ascheanteils. Die Ascheanteile an der Gesamtmasse liegen in einem Bereich zwischen 2 und 13 %. Des Weiteren zeigt sich ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem Ascheanteil und der Abbrandgeschwindigkeit. Mit zunehmendem Ascheanteil erhöht sich die Rußoxidationsrate.

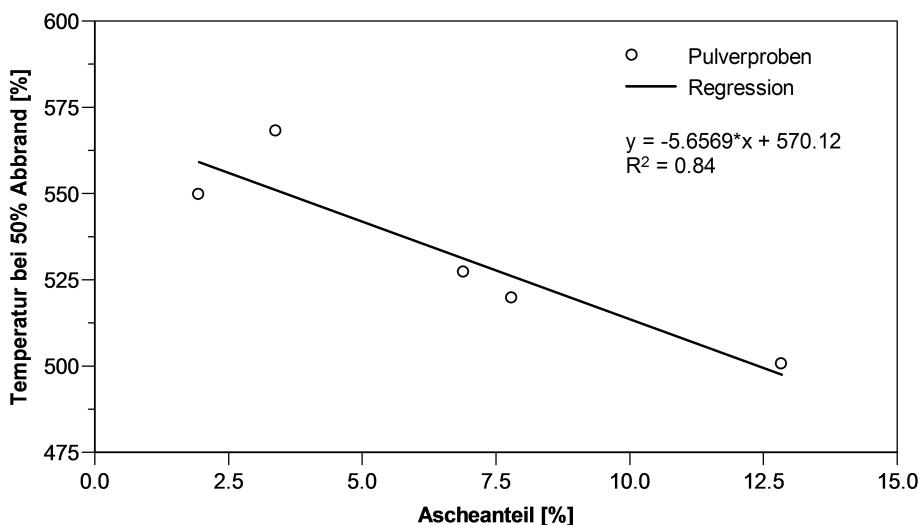


Abbildung 5.57.: Temperaturen bei 50 % Umsatz in der TG-FTIR in Abhängigkeit des jeweiligen Ascheanteils (Pulverproben)

Der Effekt des durch Asche katalysierten Rußabbrandes kann in realen Dieselpartikelfiltersystemen nur selten beobachtet werden, weil die Rußemission im Vergleich zur Asche deutlich höher ist. Des Weiteren liegt die Asche teils in Form eines Stopfens am Ende des Kanals und teils als Schicht auf den Kanalwänden vor, wobei sich die Rußschicht darüber befindet. Aufgrund der geringen Konzentration und schlechten Durchmischung von Asche mit der Rußschicht konnte bisher kein Einfluss der Asche auf die Rußabbrandrate beobachtet werden. Die Rußabbrandrate war durch die Rußreakтивität bestimmt.

Die Ergebnisse verdeutlichen die Notwendigkeit, die erhöhte Aschekonzentration und deren katalytischer Effekt bei den folgenden Betrachtungen der Pulverproben mit in Betracht zu ziehen.

TGA-MS der Pulverproben

Zur Bestimmung der Menge an adsorbierten Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen funktionellen Oberflächengruppen wurde die mit einem Massenspektrometer gekoppelte Thermogravimetrische Analyse angewandt. Dabei wurden die jeweiligen Pulverproben in einem Tiegel unter Heliumatmosphäre bei steigender Temperatur bis 900 °C ausgesetzt.

Die Massenabnahme der jeweiligen Rußproben unter inerten Bedingungen und in Abhängigkeit der angewandten Temperatur ist in Abbildung 5.58 a.) dargestellt. Abbildung 5.58 b.) zeigt den Massenverlust bei 700 °C unter inerten Bedingungen in der TG-MS über den Temperaturen bei 90 % Abbrand in der TG-MS unter synthetischer Luft.

5. Ergebnisse

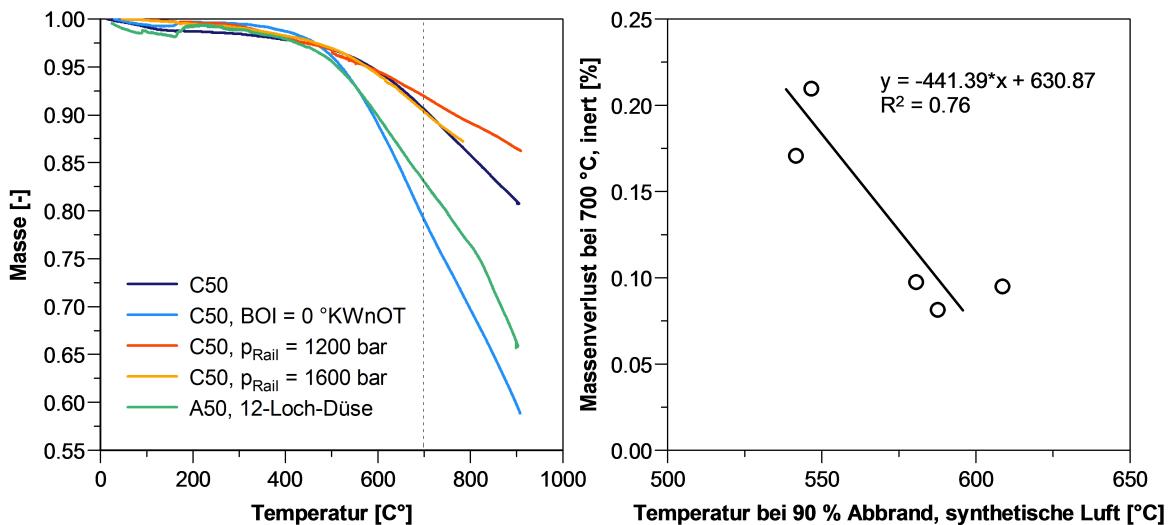


Abbildung 5.58.: a.) Massenabnahme über der Temperatur bei der TG-MS unter inerten Bedingungen (der Ascheanteil wurde zur besseren Übersicht herausgerechnet) und b.) Massenverlust bei 700 °C in der TG-MS unter inerten Bedingungen über den Temperaturen bei 90 % Abbrand in der TG-MS unter synthetischer Luft

Bis ungefähr 500 °C desorbieren deutlich weniger als 5 % der Gesamtmasse und die Verläufe der fünf Pulverrußproben zeigen alle einen ähnlichen Verlauf. Ab etwa 500 °C können unterschiedliche Verläufe beobachtet werden und für alle Proben erhöht sich die Massenabnahme bis 900 °C deutlich. Die Rate verlangsamt sich bis zum Versuchsende nicht wesentlich, was vermuten lässt, dass eine weitere Temperaturerhöhung zu einem zusätzlichen Massenverlust führen würde. So erniedrigt sich die Masse bei Probe „C50, BOI = 0 °KWvOT“ mit einem Einspritzzeitpunkt am oberen Totpunkt bis 700 °C um etwa 22 %, während bei Probe „C50, p_{Rail} = 1200 bar“ der geringste Anteil von nur 8 % frei wird.

Im Vergleich zu den beruften Quarzfaserfiltern sind die desorbierten Massenanteile bei den Pulverrußproben unterhalb von 500 °C deutlich niedriger. Der Grund für diese Unterschiede liegt in der Probenahme für die Pulverrußproben. Diese waren im Partikelfilter direkt dem Rohabgas ausgesetzt. Die Abgastemperatur betrug bis zu 400 °C, sodass bereits während der Berufung eventuelle flüchtige Bestandteile desorbiert oder oxidiert wurden.

Weiterhin bestätigt das Experiment die Beobachtungen bei der Untersuchung der Filterproben unter Anwendung der TPO-Analyse, dass Ruße mit zunehmender Reaktivität einen größeren Anteil an adsorbierten Kohlenwasserstoffen aufweisen. Eine weitere Ursache für diesen Massenverlust stellt auch im Ruß chemisch gebundener Sauerstoff dar. Im Rahmen der folgenden Betrachtungen soll nun geklärt werden, inwiefern diese Unterschiede durch die Rußstruktur bedingt sind.

5.3.3. HRTEM-Aufnahmen

Für die Analyse der jeweiligen Primärpartikelgrößenverteilungen wurden die Primärpartikel direkt auf den TEM-Aufnahmen parallel von zwei Personen vermessen. Dabei wurden sowohl die Filterproben als auch die Pulverproben, welche unter Variation des Raildruckes erzeugt wurden, untersucht. Abbildung 5.59 stellt die Primärpartikelgrößenverteilung und die mittlere Primärpartikelgröße unter Raildruckvariation von Filterproben dar.

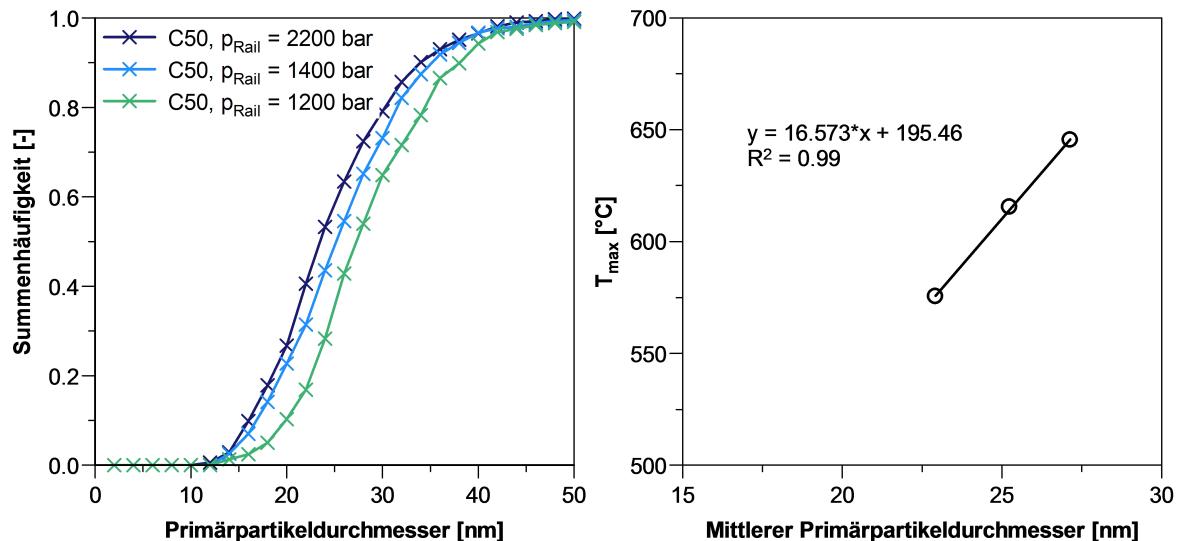


Abbildung 5.59.: a.) Summenhäufigkeit der Primärpartikelgrößen (Quarzfaserfilter) und b.) T_{\max} der TPO-Profilen über dem mittleren Primärpartikeldurchmesser der Raildruckvariation im Stationärpunkt C50 (Quarzfaserfilter)

Die Primärpartikeldurchmesser liegen für alle drei Proben in einem Bereich zwischen 12 und 45 nm, wobei aufgrund der Raildruckvariation deutlich messbare Unterschiede zwischen den Proben erkennbar sind. Mit zunehmendem Einspritzdruck nimmt die Primärpartikelgröße der emittierten Rußpartikel ab. So liegt der mittlere Primärpartikeldurchmesser bei einem Raildruck von 2200 bar bei 23 nm, während er bei 1200 bar deutlich darüber bei 27 nm liegt. Dieser Zusammenhang stimmt mit den Beobachtungen von Pflaum [115] überein, bei dem eine Raildruck-Variation an einem Einzylinder-Forschungsmotor durchgeführt wurde. Des Weiteren korrelieren die gemittelten Primärpartikeldurchmesser sehr gut mit der jeweiligen in der Temperaturprogrammierten Oxidation gemessenen Reaktivität.

Abbildung 5.60 zeigt die Primärpartikelgrößenverteilung und die mittleren Primärpartikeldurchmesser in Abhängigkeit der jeweiligen T_{\max} der TPO-Profilen.

Auch hier liegen die gemessenen Primärpartikelgrößen aller Proben in einem Bereich zwischen 12 und 45 nm. Ein Vergleich mit den aus der TPO-Analyse bestimmten

5. Ergebnisse

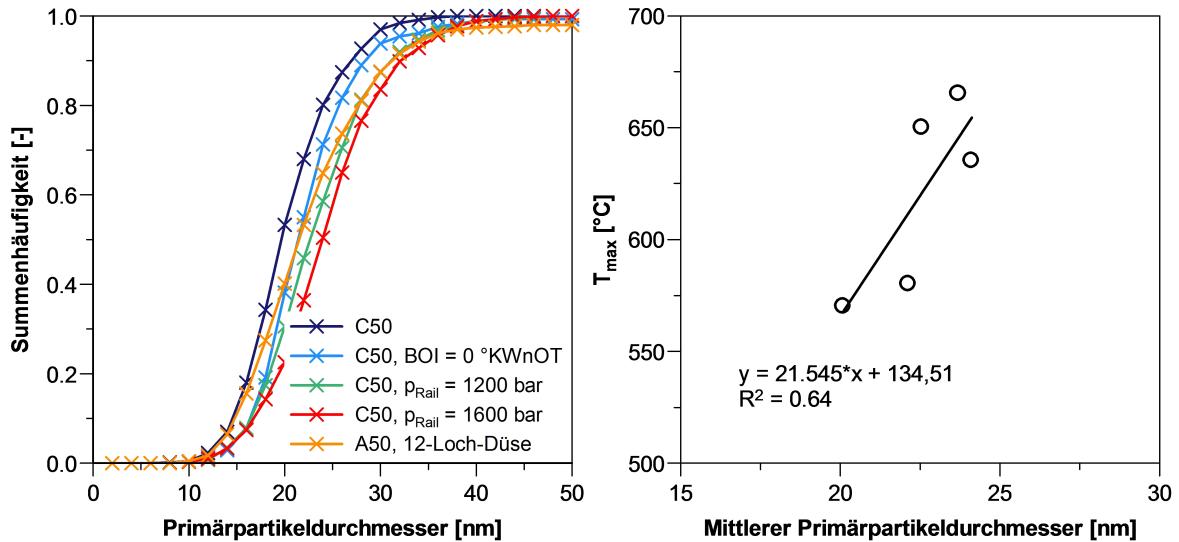


Abbildung 5.60.: a.) Summenhäufigkeit der Primärpartikelgrößen (Pulver) und **b.)** T_{max} der TPO-Profilen über der mittleren Primärpartikelgröße (Quarzfaserfilter)

T_{max} -Werten zeigt, wie auch bei den Filterproben, dass reaktivere Rußproben tendenziell kleinere Primärpartikeldurchmesser aufweisen. Dies deckt sich mit den Beobachtungen von [8], [72], [88], [115], [140], [167], dass die Primärpartikel je nach Intensität der innermotorischen Nachoxidationsphase schrumpfen. Anhand der zahlreichen Betriebsparameter-Variationen am Medium Duty Einzylinderprüfstand ($V_H = 1.28 \text{ l}$) konnte ein starker Einfluss der Nachoxidationsphase auf die Reaktivität ausgemacht werden. Scheinbar hängt die Reaktivität der Partikel maßgeblich von der Primärpartikelgröße ab. Kleinere Primärpartikel weisen eine höhere spezifische Oberfläche auf, wodurch die für die Oxidation verfügbare Fläche erhöht wird und somit die Abbrandgeschwindigkeit ansteigen könnte.

5.3.4. HRTEM-EELS

In EEL-Spektren von Dieselruß erscheinen die unterschiedlichen Bindungszustände des Kohlenstoffs bei unterschiedlichen Energieverlusten. So liegt sp²-gebundener Kohlenstoff (Graphit, aromatischer Kohlenstoff in Schichtaufbau) bei etwa 285 eV und sp³-gebundener Kohlenstoff (Diamant, nicht aromatischer Kohlenstoff, in ungeordneter Struktur) bei 293 eV Energieverlust. Die EEL-Spektren wurden von den Pulverrußproben erzeugt. Abbildung 5.61 zeigt den Anteil an sp²-gebundenem Kohlenstoff in Abhängigkeit von der Temperatur bei 50 % Umsatz bei der TGA-FTIR-Analyse.

Den geringsten Anteil an sp²-gebundenem Kohlenstoff in Höhe von 66 % weist die reaktivste Probe mit einer Temperatur von 500 °C bei 50 % Umsatz auf. Mit ab-

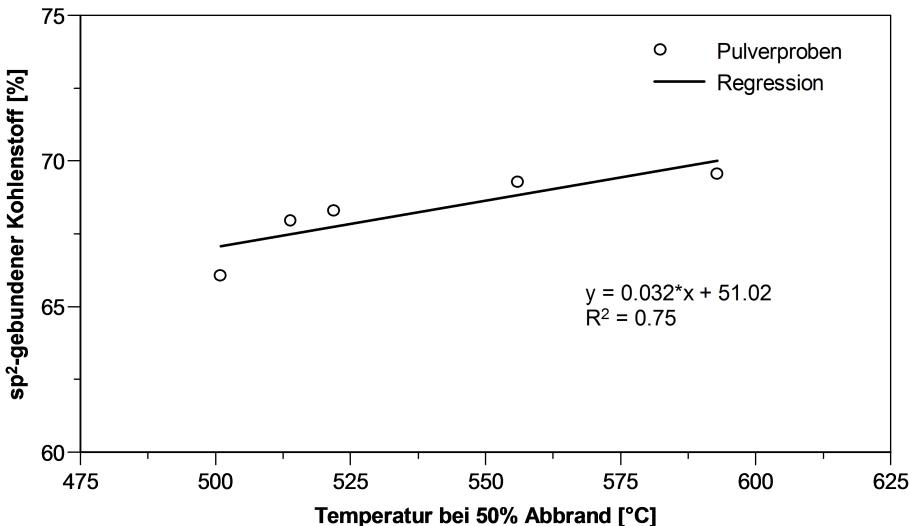


Abbildung 5.61.: Anteil an sp²-gebundenem Kohlenstoff in Abhängigkeit der Temperatur bei 50% Umsatz bei der TGA-FTIR-Analyse der Pulverproben

nehmender Reaktivität steigt dieser Anteil geringfügig an und bewegt sich insgesamt zwischen 66 und 69.5 %. Dieser Zusammenhang deckt sich mit den Beobachtungen von Al-Qurashi und Boehman [2] und Song u. a. [138]. Unklar bleibt jedoch, ob der sp²-gebundene Kohlenstoff graphitisch vorliegt, oder als in Schichten angelagerten aromatischen Verbindungen.

5.3.5. BET-Messung zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Die Korrelation der mittleren Primärpartikeldurchmesser der Pulver- und Filterproben mit der jeweiligen Reaktivität deutet auf einen Zusammenhang der spezifischen Oberfläche mit der Rußabbrandrate hin. Kleinere Primärpartikel weisen eine höhere spezifische Oberfläche als größere Primärpartikel auf. Zur Untersuchung der spezifischen Oberfläche wurden BET-Messungen durchgeführt. Für die Analyse sind mindestens 100 mg an Probemenge notwendig. Diese Menge konnte mit Hilfe der Teilstromprobeentnahmesysteme nicht gesammelt werden, weshalb nur die Pulverproben, die dem direkten Abgas und den Abgastemperaturen ausgesetzt waren und mit einem relativ hohen Ascheanteil versetzt sind, untersucht wurden. Abbildung 5.62 a.) zeigt die spezifische Oberfläche in Abhängigkeit der Temperatur bei 50 % Umsatz in der TG/FTIR-Analyse.

Die Pulverproben weisen hinsichtlich der spezifischen Oberfläche signifikante Unterschiede auf. Die gemessenen spezifischen Oberflächen liegen in einem Bereich von 225 und 475 m²/g, wobei die spezifische Oberfläche unerwarteterweise mit zunehmender Reaktivität deutlich abnimmt. Ausgehend von den Primärpartikeldurchmessern hätte

5. Ergebnisse

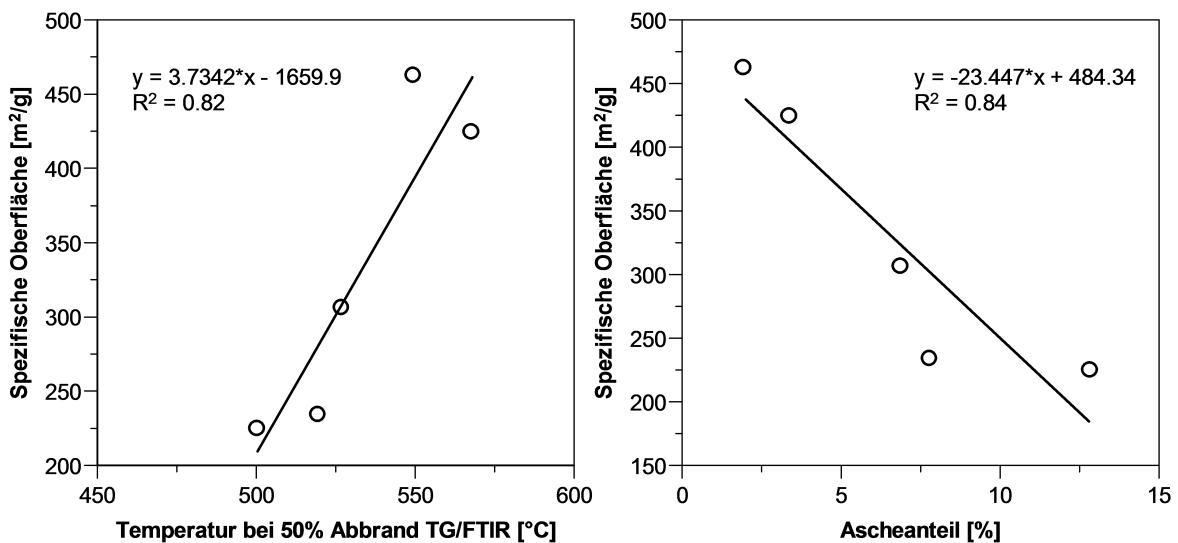


Abbildung 5.62.: a.) Spezifische Oberfläche über der Temperatur bei 50 % Abbrand in der TG/FTIR-Analyse (Pulverproben) und b.) Spezifische Oberfläche über dem Ascheanteil (Pulverproben)

die spezifische Oberfläche bei steigender Reaktivität zunehmen müssen, jedoch kommen bei den Pulverproben scheinbar weitere Effekte zum Tragen. Diese wurden im Partikelfilter abgeschieden und waren somit direkt dem motorischen Abgas ausgesetzt. Des Weiteren sind diese Proben durch das Ausblasen des DPF sehr gut mit der zusätzlich abgeschiedenen Asche vermischt. Wie in Abbildung 5.62 zu sehen ist, korreliert die spezifische Oberfläche stark mit dem jeweiligen Ascheanteil. Möglicherweise werden die Zwischenräume in den Rußagglomeraten von Aschepartikeln belegt, wodurch sich die Oberfläche der Rußproben in Abhängigkeit der Aschemenge verringert.

Um eine genauere Aussage zu dem Zusammenhang zwischen der Reaktivität und der spezifischen Oberfläche machen zu können und um die beobachteten Effekte zu vermeiden, müssten größere Rußmengen direkt mit einem Teilstromprobennahmesystem entnommen werden. Dadurch könnten die Proben isoliert von den unterschiedlichen Abgastemperaturen und unter Vermeidung eines passiven Rußabbrandes in den jeweiligen Betriebspunkten gesammelt werden und wären somit besser vergleichbar. Zudem wäre der starke Einfluss der im DPF akkumulierten Asche ausgeschlossen.

5.3.6. ICP-MS zur Bestimmung der Aschezusammensetzung

Im vorhergehenden Kapitel 5.3.2 wurde bei der TG/FTIR-Analyse ein starker Einfluss des Gesamtascheanteils auf den Rußabbrand und somit auf die Rußreaktivität beobachtet. Die Pulverproben wiesen mit zunehmendem Ascheanteil eine höhere Reaktivität auf. Um die verschiedenen Elemente und deren Anteil zu bestimmen und somit möglicherweise Rückschlüsse auf die Herkunft dieser schließen zu können, wurde die qualitative Zusammensetzung der Aschen mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) analysiert.

Die vier Hauptbestandteile der Aschen stellen bei allen Pulverproben Sauerstoff, Phosphor, Calcium und Schwefel dar. Die Anteile dieser vier Elemente an der Asche liegen in einem Bereich zwischen 13 und 26 % (mol/mol). Diese Elemente sind typische Bestandteile von Motorenöl und liegen in Form von Metalloxiden und Salzen vor [24]. Weitere in geringeren Mengen vorhandene Elemente sind Aluminium, Chrom, Kupfer, Magnesium, Eisen, Kalium, Mangan, Natrium, Nickel, Silizium, Strontium, Titan, Vanadium und Zink. Die Anteile dieser Elemente in Abhängigkeit von der Temperatur bei maximaler Umsatzrate während der TG/FTIR-Analyse sind dem Anhang A.4 zu entnehmen. Die Aschen der fünf Pulverproben unterscheiden sich nicht wesentlich in ihrer Aschezusammensetzung, die Pulverproben unterscheiden sich hauptsächlich in deren Gesamtascheanteil voneinander.

Die Abbildungen 5.63 und 5.64 zeigen die Temperatur bei maximalem Umsatz während der TG/FTIR-Analyse in Abhängigkeit der Konzentrationen von Calcium, Sauerstoff, Schwefel und Phosphor.

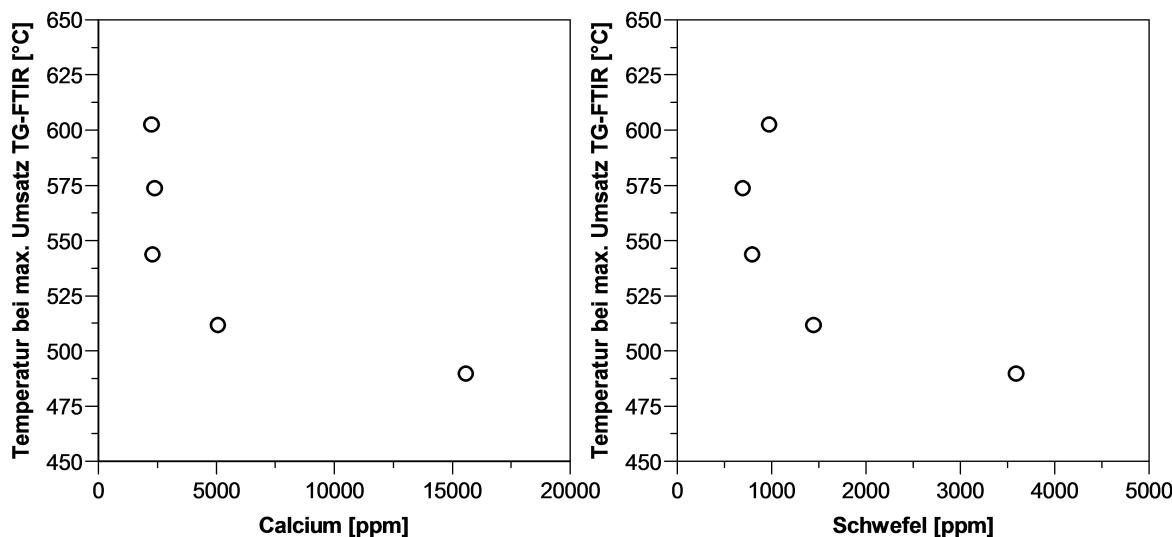


Abbildung 5.63.: Temperatur bei maximalem Umsatz in der TG/FTIR-Analyse in Abhängigkeit des Anteils (mol/mol) an der Asche von a.) Calcium und b.) Schwefel der jeweiligen Pulverprobe

5. Ergebnisse

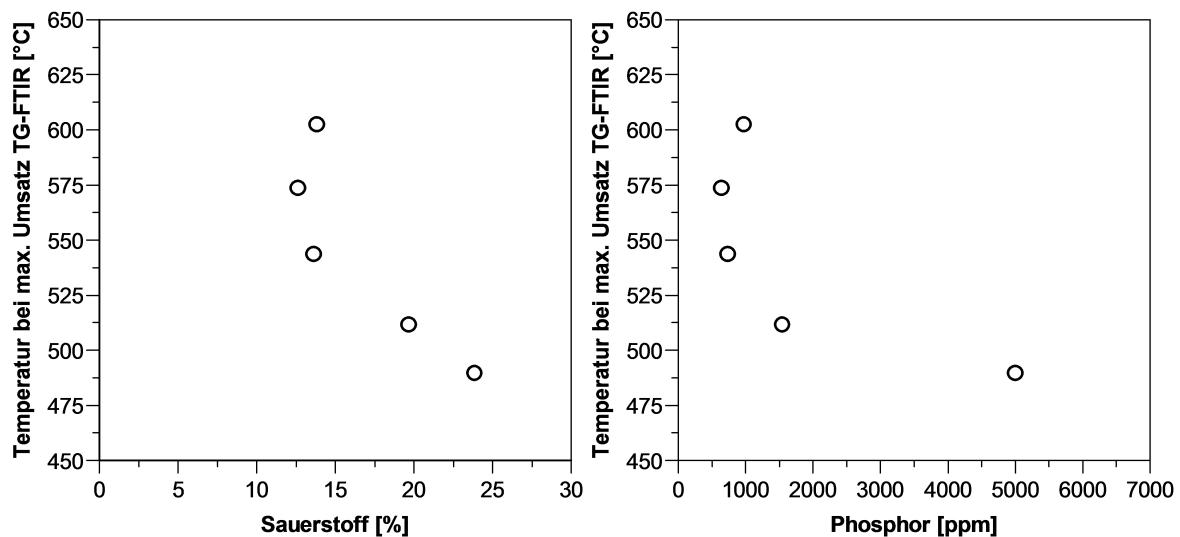


Abbildung 5.64.: Temperatur bei maximalem Umsatz in der TG/FTIR-Analyse in Abhängigkeit des Anteils (mol/mol) an der Asche von a.) Sauerstoff und b.) Phosphor der jeweiligen Pulverprobe

Bei allen Elementen zeigt sich ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem jeweiligen Anteil und der Reaktivität. Mit zunehmendem Anteil erhöht sich die Rußoxidationsrate. Weil die Aschezusammensetzung bei allen Proben ungefähr gleich ist und sich nur die jeweiligen Gesamtascheanteile voneinander unterscheiden, ist unklar, inwiefern sich die einzelnen Verbindungen auf die Rußoxidation auswirken. Untersuchungen von Bladt [11] haben gezeigt, dass auch nicht katalytisch wirkende Verbindungen wie Natriumchlorid je nach Kontakt mit dem Ruß dessen Abbrand beschleunigen können und hauptsächlich die Menge ausschlaggebend für die Oxidation ist. Vor allem bei der Thermogravimetrischen Analyse, bei der die Pulverproben zur Oxidation in einen Tiegel gegeben werden, könnten so eventuell durch die Asche bzw. durch deren Anteil an der Gesamtprobenmenge Stoffübertragungs- und Wärmeübertragungsvorgänge während des Versuchs beeinflusst werden.

Abbildung 5.65 zeigt die Temperatur bei maximalem Umsatz während der TG/FTIR-Analyse in Abhängigkeit des Gesamtascheanteils.

Auch hier zeigt sich ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem Gesamtascheanteil und der Reaktivität. Unklar ist, welche Effekte hier den wesentlichen Einfluss haben. Zum einen sind bekannte katalytisch wirkende Elemente wie Eisen und Vanadium vorhanden, zum anderen korreliert die Temperatur bei maximalem Umsatz während der TG/FTIR-Analyse deutlich mit dem Gesamtascheanteil. Dieser könnte sich aufgrund des Aufbaus der TG/FTIR-Anlage mit Probentiegel auf Stoffübertragungs- und Wärmeübertragungseffekte auswirken und dadurch die Reaktion beeinflussen. Um diese Effekte ausschließen zu können, sollten in weiterführenden Untersuchungen die Pulverproben auf Quarzfaserfilter aufgebracht werden und in der Temperaturprogrammier-

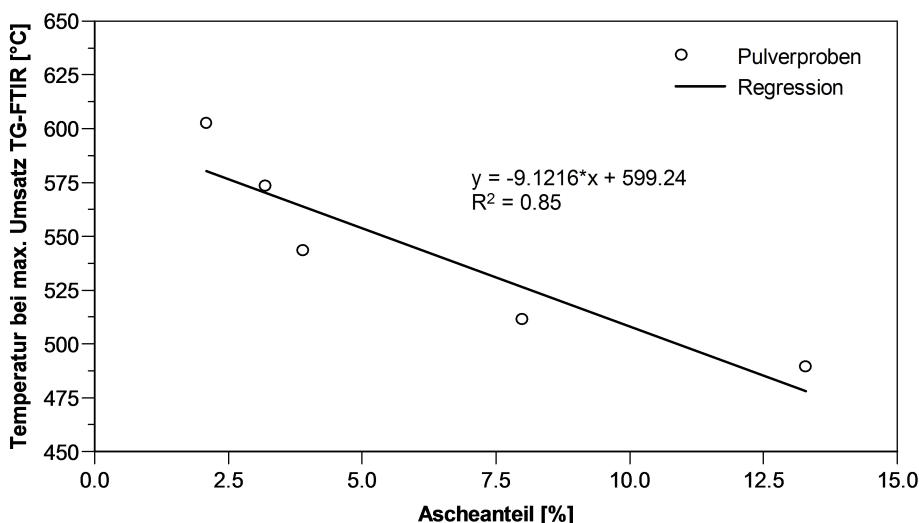


Abbildung 5.65.: Temperatur bei maximalem Umsatz in der TG/FTIR-Analyse in Abhängigkeit des Gesamtascheanteils (m/m) der Pulverprobe

ten Oxidation analysiert werden. Dadurch ließen sich die in der TG/FTIR-Analyse möglicherweise auftretenden Effekte deutlich minimieren und die Wechselwirkungen zwischen Asche und Ruß während der Rußoxidation genauer analysieren.

5.3.7. XPS-Analyse

Mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS; engl.: X-ray photoelectron spectroscopy) können mit Ausnahme von Wasserstoff und Helium alle Elemente der Probe quantitativ analysiert werden. Aufgrund der geringen Eindringtiefe der anregenden Röntgenstrahlung können bei Festkörpern jedoch nur Oberflächenschichten mit einer Dicke von 2 bis 10 nm analysiert werden [6]. Zur Betrachtung der Kohlenstoff- und Sauerstoffanteile am Ruß wurden die Ascheverbindungen herausgerechnet. Die Methode wurde für die berütteten Quarzfaserfilterproben und die Pulverrußproben angewandt. Abbildung 5.66 zeigt die erhaltenen Kohlenstoff- und Sauerstoffanteile der Filterproben in Abhängigkeit der T_{max} der TPO-Profilen.

Der Ruß auf den Quarzfaserfiltern weist Kohlenstoffanteile von 92 bis 96 % auf, und der Kohlenstoffanteil nimmt mit steigender Reaktivität ab. Umgekehrt dazu verhält sich der Sauerstoffanteil, der mit zunehmender Reaktivität steigt. Zudem können die Beobachtungen aus der EELS-Analyse bestätigt werden. Anders als bei EELS sind mit der XPS-Analyse durch Betrachtung der ersten Oberflächenschicht jedoch signifikante Unterschiede zwischen den Proben messbar. Bei den Filter- und Pulverrußproben steigt der Anteil an sp^2 -gebundenem Kohlenstoff mit abnehmender Reaktivität an. Im Vergleich zu den Filterproben liegen die sp^2 -Anteile der Pulverrußproben jedoch deutlich niedriger. Diese Unterschiede kommen möglicherweise durch eine partielle

5. Ergebnisse

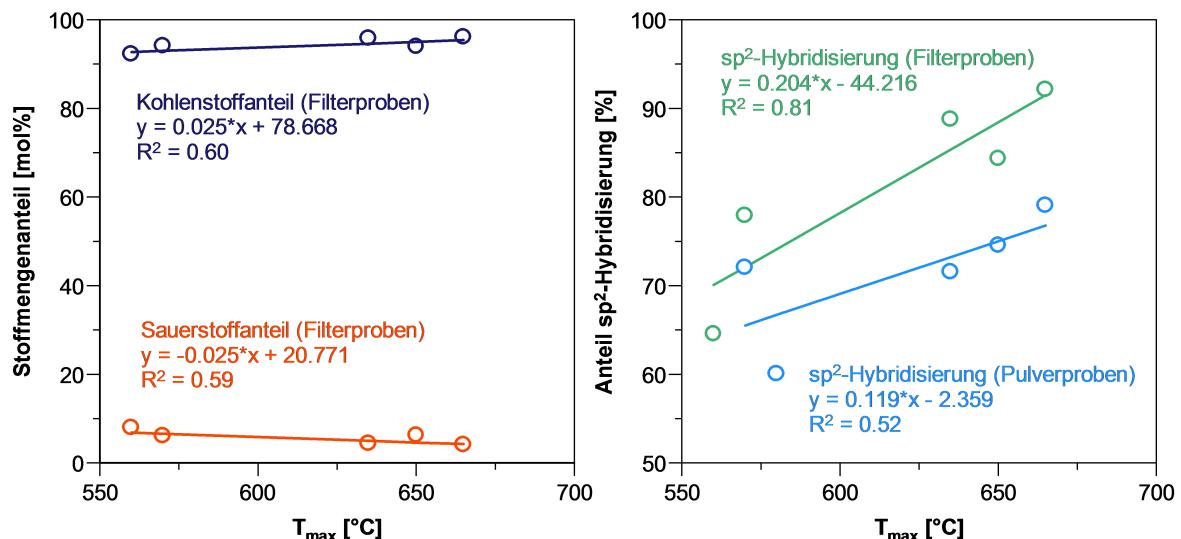


Abbildung 5.66.: a.) Kohlenstoff- und Sauerstoffanteil über der T_{max} der TPO-Profilen (Filterproben) ohne Berücksichtigung der Asche und b.) Anteil an sp²-hybridisiertem Kohlenstoff über der T_{max} der TPO-Profilen (Filterproben und Pulverproben)

Oxidation an der Rußoberfläche aufgrund der relativ hohen Abgastemperaturen von ungefähr 400 °C zustande. Dadurch bilden sich aus den sp²-hybridisierten entsprechend sp³-hybridisierte Kohlenstoffatome, die mit Sauerstoff funktionelle Oberflächengruppen eingehen, was zu der beobachteten Zunahme des Sauerstoffanteils und zu einem Rückgang der sp²-hybridisierten Kohlenstoffatome führt.

5.4. Einfluss der Rußreaktivität auf den Betrieb von Dieselpartikelfiltern

Das Regenerationsverhalten von Dieselpartikelfiltern ist maßgeblich von den Eigenschaften des gespeicherten Rußes bestimmt. Mittels Reaktivitätserhöhung besteht die Möglichkeit, die Regenerationstemperatur bzw. -dauer abzusenken, um somit die thermische Alterung und den Kraftstoffverbrauch während der Regeneration zu reduzieren. Um das Potential einer Reaktivitätserhöhung für reale DPF-Regenerationen zu evaluieren und zu überprüfen, ob die in der TPO gemessenen Reaktivitätsunterschiede mit der Regenerationseffizienz korrelieren, wurden Untersuchungen an einem Medium Duty Vollmotor ($V_H = 7.7 \text{ l}$) durchgeführt.

5.4.1. Einfluss der Rußreaktivität auf die aktive DPF-Regeneration

Die aktiven Dieselpartikelfilterregenerationen wurden, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, mit drei unterschiedlich reaktiven Rußen, die mittels BOI-Variation erzeugt wurden, durchgeführt. Die Ergebnisse der Temperaturprogrammierten Oxidation der Rußproben und der Vergleich mit der Einspritzzeitpunktvariation am Einzylinderaggregat sind in Abbildung 5.67 dargestellt.

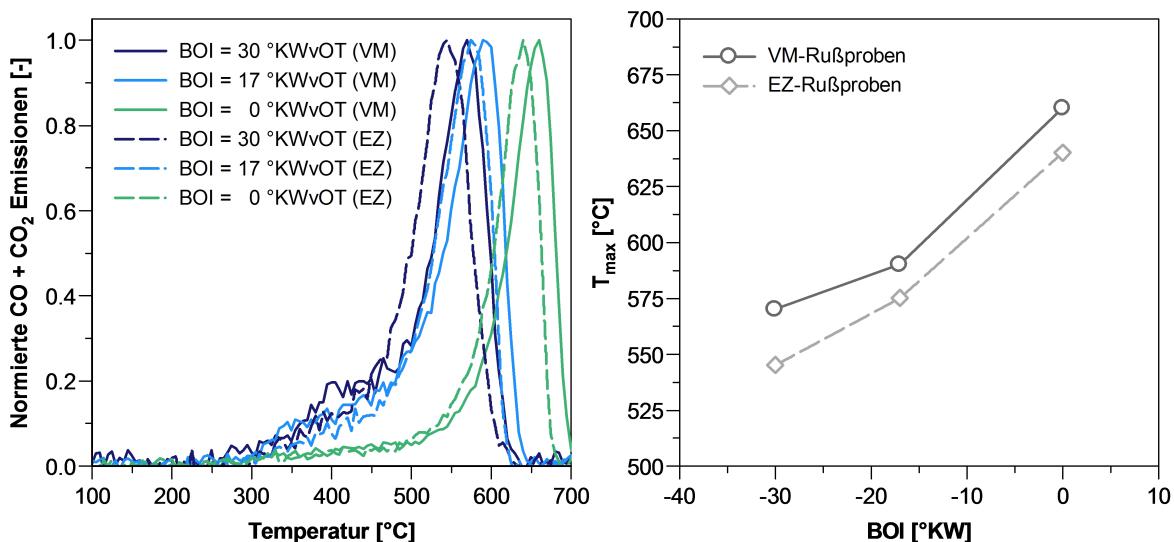


Abbildung 5.67.: a.) Normierte CO- und CO₂-Emissionen und b.) T_{max} der TPO-Profilen bei Variation des Einspritzzeitpunktes im Stationärpunkt C50 am Medium Duty Einzylinderprüfstand (EZ) ($V_H = 1.28 \text{ l}$) und Vollmotor (VM) ($V_H = 7.7 \text{ l}$)

5. Ergebnisse

Anhand der TPO-Verläufe lässt sich feststellen, dass mittels BOI-Variation am Vollmotor deutliche Unterschiede in der Rußreaktivität dargestellt werden konnten. Im Vergleich zu den Rußproben, die am Einzylinderraggregat gesammelt wurden, sind die Ruße tendenziell unreaktiver. Sie weisen jedoch hinsichtlich der T_{max} -Temperaturen den gleichen qualitativen Verlauf auf. Möglicherweise treten diese Unterschiede aufgrund der leicht modifizierten Düsen am Vollmotorenprüfstand auf. Diese haben einen k-Faktor von 1.2 statt 1.5. Parallel zur Rußprobenentnahme für die TPO-Analyse wurden Dieselpartikelfilter berüttet. Aufgrund der deutlich unterschiedlichen Abgaskonzentrationen wurde die Zielbeladung in verschiedenen Zeitdauern erreicht bzw. nur teilweise erreicht, siehe Abbildung 5.68.

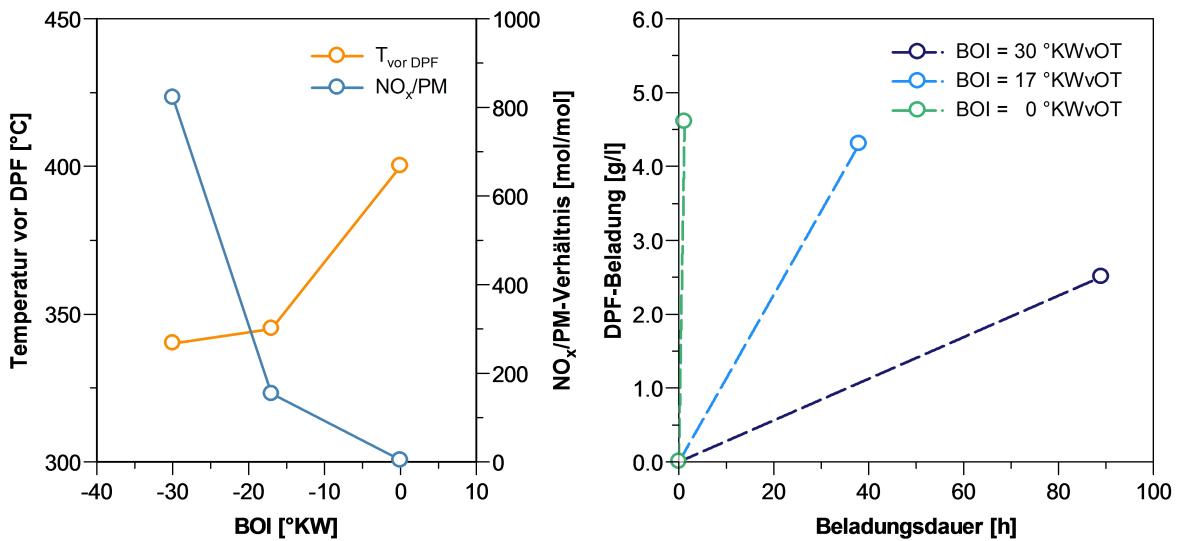


Abbildung 5.68.: a.) Temperatur vor DPF und NO_x/PM-Verhältnis und b.) Rußbeladung über der Beladungszeit bei Variation des Einspritzzeitpunktes im Stationärpunkt C50

Wie erwartet steigt die Abgastemperatur bzw. die Temperatur vor DPF durch eine Spätverstellung des Verbrennungsschwerpunktes von 340 °C bei einem Einspritzzeitpunkt von 30 °KWvOT auf 400 °C bei einer Einspritzung am oberen Totpunkt. Gegenläufig verhält sich das NO_x/PM-Verhältnis. Aufgrund der höheren Massenmitteltemperaturen bei früherem Einspritzbeginn steigen die NO_x-Emissionen signifikant an und die Rußemission sinkt. Die Zielbeladung wurde aufgrund der hohen Rußemission bei Einspritzbeginn am OT bereits nach 1.25 Stunden erreicht, bei einem Einspritzbeginn von 17 °KWvOT erst nach 38 Stunden. Obwohl die Berubung ohne vorgesetzten DOC durchgeführt wurde, konnte im Stationärpunkt mit einem Einspritzbeginn bei 30 °KWvOT die Zielbeladung nicht erreicht werden, weil sich eine Gleichgewichtsbeladung von 2.5 g/l eingestellt hat. Dies liegt unter anderem an den extrem hohen NO_x-Emissionen von über 1640 ppm, wobei 42 ppm NO₂ aus dem Rohabgas des Motors stammen. In Kombination mit den sehr niedrigen Rußemissionen führt dies zu einem NO₂/C Stoffmengenverhältnis von 15.2, was aufgrund der relativ hohen Tem-

5.4.1 Einfluss der Rußreaktivität auf die aktive DPF-Regeneration

peraturen von deutlich über 300 °C dazu führt, dass sich eine Gleichgewichtsbeladung einstellt.

Die DPF-Regeneration wurde mit vorgeschaltetem DOC und einer Sekundärkraftstofffeinspritzung, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, bei einer Temperatur vor DPF von 520 °C durchgeführt.

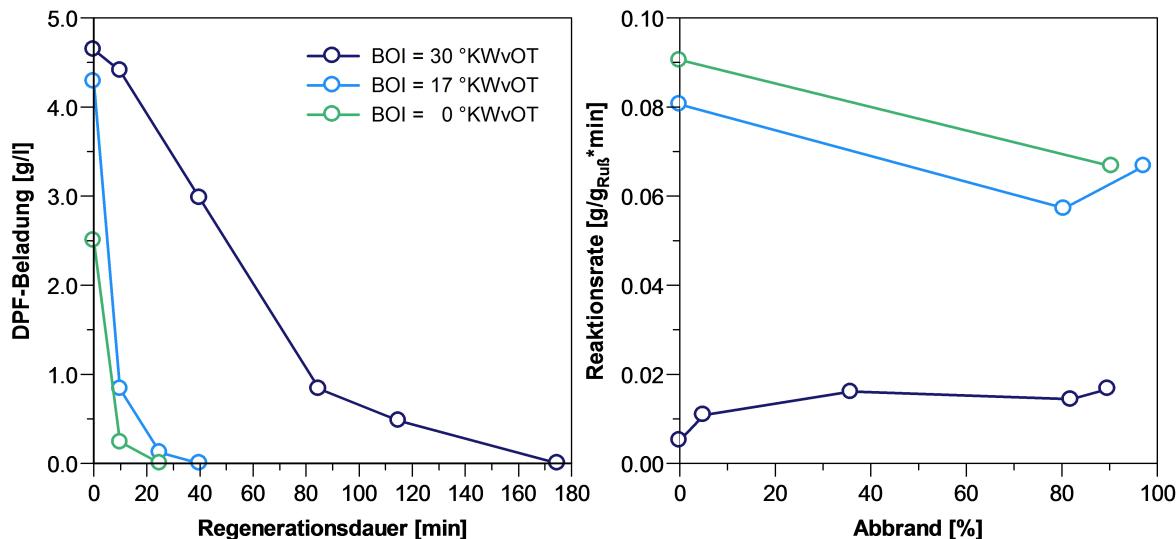


Abbildung 5.69.: a.) Rußbeladung über der Regenerationsdauer b.) Rußoxidationsrate in Abhängigkeit des Abbrands bei Variation der Rußreaktivität

Anhand der dargestellten Beladungsverläufe über der Regenerationsdauer in Abbildung 5.69 ist zu erkennen, dass der Filter mit Ruß aus dem Stationärpunkt mit Spritzbeginn bei 30 °KwOT im Vergleich zu den reaktiveren Rußen deutlich mehr Zeit benötigt, um vollständig regeneriert zu werden. Erst nach etwa 60 Minuten hat sich die Rußbeladung halbiert, nach deutlich über 120 Minuten ist der Filter vollständig freigebrannt. Im Vergleich dazu konnte der Filter mit Ruß von dem Einspritzbeginn bei 17 °KwOT schon bereits nach etwa 30 Minuten komplett regeneriert werden. Aufgrund der in der TPO-Analyse bereits gemessenen höheren Reaktivität wurde die Regenerationstemperatur für den reaktivsten Ruß bei einem Einspritzbeginn von 30 °KwOT auf 505 °C abgesenkt. Trotzdem konnte der Partikelfilter bereits nach 10 Minuten fast vollständig regeneriert werden. Die auf die momentane Rußmenge bezogene Abbrandrate offenbart, dass bei den beiden reaktiveren Rußen die Beladung zu Beginn des Abbrandes stärker abnimmt. Da die Filter ohne vorgeschalteten Dieseloxydationskatalysator beruhten, ist ein Großteil der adsorbierten Kohlenwasserstoffe noch vorhanden, was zu dieser erhöhten initialen Abbrandrate führen könnte. Im Vergleich dazu bleibt die Abbrandrate des unreaktivsten Rußes mit der niedrigsten spezifischen Oberfläche und somit auch mit dem geringsten Anteil an adsorbierten Kohlenwasserstoffen auf einem relativ konstanten Niveau, bzw. steigt zu Beginn des Abbrandes leicht an.

5. Ergebnisse

Zusammenfassend konnte im Rahmen der Untersuchungen ein starker Einfluss der Rußreaktivität auf das Abbrandverhalten bei der aktiven Partikelfilterregeneration beobachtet werden. Im Falle einer DPF-Regeneration mit dem im Rahmen der Untersuchungen unreaktivsten Ruß, müsste die Regenerationstemperatur deutlich angehoben werden, um annehmbare Regenerationsdauern zu realisieren. Dies hätte in diesem Temperaturbereich eine signifikant stärkere thermische Alterung des Gesamtsystems und im Speziellen des Dieseloxidationskatalysators zur Folge. Bei den beiden reaktiveren Rußen erfolgte der Abbrand so schnell, dass eine weitere Temperaturabsenkung möglich wäre, um somit die thermische Belastung der Abgasnachbehandlungskomponenten zu reduzieren [82]. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die in der TPO-Analyse beobachteten Abbrandverläufe und gemessenen T_{max} -Temperaturen mit den Beladungsverläufen während der DPF-Regeneration korrelieren. Die TPO-Analyse stellt somit eine einfache und schnelle Methodik zur Ermittlung der Rußreaktivität und somit der erforderlichen Regenerationstemperaturen dar.

5.4.2. Einfluss von Wasserdampf auf die O₂-basierte Rußoxidation bei unterschiedlich reaktiven Rußen

Der im Dieselpartikelfilter gespeicherte Ruß ist je nach Motorbetrieb unterschiedlichen Temperaturen und Gaszusammensetzungen ausgesetzt. Untersuchungen [4], [63], [142] haben gezeigt, dass unter anderem Wasserdampf einen beschleunigenden Effekt auf die Rußoxidation mit O₂ hat. Wie sich dieser Effekt auf unterschiedlich reaktive Ruße auswirkt, wurde bisher noch nicht analysiert. Jacquot u. a. [58] konnten bereits bei Wasserdampfanteilen von 5 % keine weitere Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit mehr beobachten. Da die Wasserdampfkonzentrationen im Abgas von 0 bis über 10 % variieren können, wurde untersucht, wie sich unterschiedlich reaktive Rußproben in Anwesenheit von 8.3 % H₂O verhalten. Dafür wurden unterschiedlich reaktive Rußproben mittels Raildruck- und Einspritzzeitpunktvariation im Stationärpunkt C50 generiert und deren Oxidationsverhalten in der Temperaturprogrammierten Oxidation mit Gasmix 1 und 2, siehe Kapitel 4.4, analysiert.

In Abbildung 5.70 a.) sind die normierten CO- und CO₂-Emissionen der drei Rußproben bei Raildruckvariation unter Verwendung der beiden Gaszusammensetzungen 1 und 2 dargestellt.

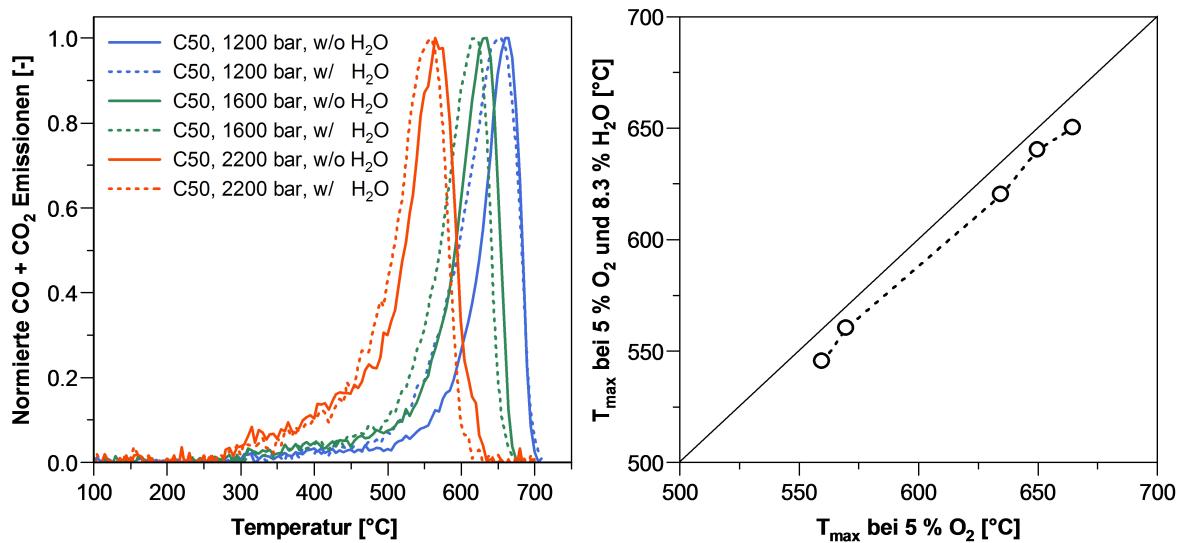


Abbildung 5.70.: a.) Normierte CO- und CO₂-Emissionen bei Variation des Einspritzdrucks im Stationärpunkt C50 unter Verwendung von Gasmix 1 und 2 und b.) T_{max} der TPO-Profilen bei Variation des Einspritzdrucks und des Einspritzzeitpunkts im Stationärpunkt C50 unter Verwendung von Gasmix 1 und 2

Die TPO-Ergebnisse offenbaren, dass die Rußoxidation in Anwesenheit von Wasserdampf beschleunigt wird. Betrachtet man die Temperaturen T_{max} der Rußproben bei Variation des Einspritzdrucks und -zeitpunkts von Gasmix 2 mit Gasmix 1, lässt sich

5. Ergebnisse

eine geringe Verschiebung von 10 bis 15 K beobachten. Dieser Unterschied dürfte bereits einen deutlich messbaren Einfluss auf den Abbrand im Dieselpartikelfilter haben. Des Weiteren zeigt sich, dass die Oxidation der adsorbierten Kohlenwasserstoffe bzw. die Oxidation und Zersetzung funktioneller Oberflächengruppen durch die Zugabe von Wasserdampf nicht beeinflusst wird. Deswegen driften die gemessenen Emissionen erst bei etwa 450 °C, wenn die eigentliche Rußoxidation einsetzt, auseinander.

Während der aktiven O₂-basierten Regenerationsphase herrschen im Abgas Wasserdampfkonzentrationen von deutlich über 5 %, wo hingegen bei einer Worst Case Regeneration die Konzentration deutlich niedriger liegt. So sollte für genaue Abschätzungen der Abbrandraten in beiden Fällen der Einfluss von Wasserdampf auf die O₂-basierte Rußoxidation mit einbezogen werden.

5.4.3. Einfluss der Rußreaktivität auf die NO₂-basierte Rußoxidation

Zur Untersuchung des Einflusses der Rußreaktivität auf die NO₂-basierte Rußoxidation wurden die gleichen Rußproben aus dem vorhergehenden Kapitel 5.4.3 in der TPO-Analyse mit Gasmix 3, bestehend aus 5 % O₂, 8.3 % H₂O und 500 ppm NO₂, untersucht. Die Ergebnisse der Temperaturprogrammierten Oxidation sind in Abbildung 5.71 dargestellt.

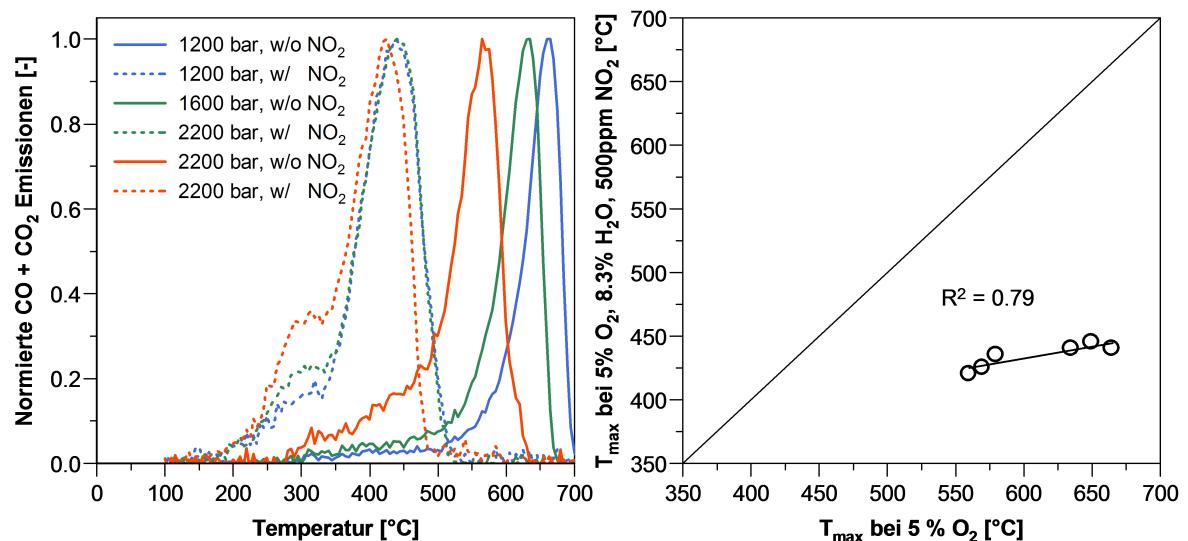


Abbildung 5.71.: a.) Normierte CO- und CO₂-Emissionen bei Variation des Einspritzdrucks im Stationärpunkt C50 unter Verwendung von Gasmix 1 und 3 und b.) T_{max} der TPO-Profilen bei Variation des Einspritzdrucks und des Einspritzzeitpunkts im Stationärpunkt C50 unter Verwendung von Gasmix 1 und 3

Wie bereits beobachtet werden konnte, hat die Reaktivität einen großen Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit der Rußoxidation mit Sauerstoff. So lagen die T_{max} -Temperaturen der in dieser Arbeit untersuchten Rußproben in einem breiten Bereich zwischen 520 und 670 °C. Aufgrund der deutlich geringeren Aktivierungsenergie für die Oxidation von Ruß mit Stickstoffdioxid setzt die Rußoxidation mit Gasmix 3 bereits 100 K früher bei 200 °C ein. Ähnlich wie bei der Oxidation mit Sauerstoff ist eine dem Hochtemperaturpeak vorgelagerte Emissionsschulter zu beobachten, deren Intensität auch bei der Oxidation mit NO₂ mit steigender Reaktivität zunimmt. Die Gründe hierfür wurden im vorhergehenden Kapitel 5.3 bereits genauer erläutert. Aufgrund der tendenziell geringeren Primärpartikelgröße und Graphitisierung reaktiverer Ruße können diese einen höheren Anteil an Kohlenwasserstoffen adsorbieren und sauerstoffhaltige funktionelle Oberfächengruppen ausbilden. Anhand der Hochtemperaturpeaks mit Gasmix 3 lässt sich erkennen, dass die Rußproben ihrer Reaktivität bezüglich Sauerstoff (Gasmix 1) nach geordnet sind, die Abstände der Peaks jedoch deutlich geringer ausfallen als mit Gasmix 1. Während die T_{max} -Werte bei der Oxidation mit Sauerstoff 105 K auseinander liegen, befinden sich die T_{max} -Werte bei Anwesenheit von Stickstoffdioxid zwischen 420 und 445 °C.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Reaktivität hinsichtlich der O₂-basierten Oxidation unterschiedlicher Ruße mit der NO₂-basierten Oxidation korreliert, die Temperaturunterschiede zwischen den Rußen jedoch deutlich geringer ausfallen. Neben den bereits bekannten Einflüssen einer Erhöhung des NO_x/PM-Verhältnisses auf das passive Regenerationsverhalten von DPFs sollte, wie die Ergebnisse verdeutlichen, auch die jeweilige Reaktivität mit in Betracht gezogen werden, um genaue Aussagen über die Vorgänge treffen zu können. Im Gegensatz zur O₂-basierten Rußoxidation ist die Rußreaktivität allerdings von geringerer Bedeutung.

5.4.4. Einfluss auf die DPF-Regenerationsstrategie

Zur Untersuchung des Einflusses der Rußreaktivität auf die Applikation von Dieselpartikelfiltern wurden zwei Motoren mit unterschiedlichem Brennverfahren und unterschiedlicher Thermodynamikapplikation miteinander verglichen. Dabei wurde im Speziellen die Auswirkung auf die aktive Regeneration und die maximale Rußbeladung in Abhängigkeit der Temperatur analysiert. Die Unterschiede im Brennverfahren zeigen sich in der Reaktivität des emittierten Rußes. In Abbildung 5.72 sind die T_{max} -Werte von Rußen unterschiedlicher Fahrzyklen beider Motoren aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass der Ruß von Motor 1 durchweg reaktiver ist, so liegen die T_{max} -Temperaturen zwischen 555 und 605 °C. Die Ruße von Motor 2 liegen zwischen 645 und 675 °C.

Es liegt nicht nur ein Versatz zwischen den Rußproben der beiden Motoren vor, die Rußproben weisen auch innerhalb eines Motors, je nach Fahrzyklus, große Unterschiede auf. Diese Effekte konnten bereits in Kapitel 5.2.15 beobachtet werden und müssen bei

5. Ergebnisse

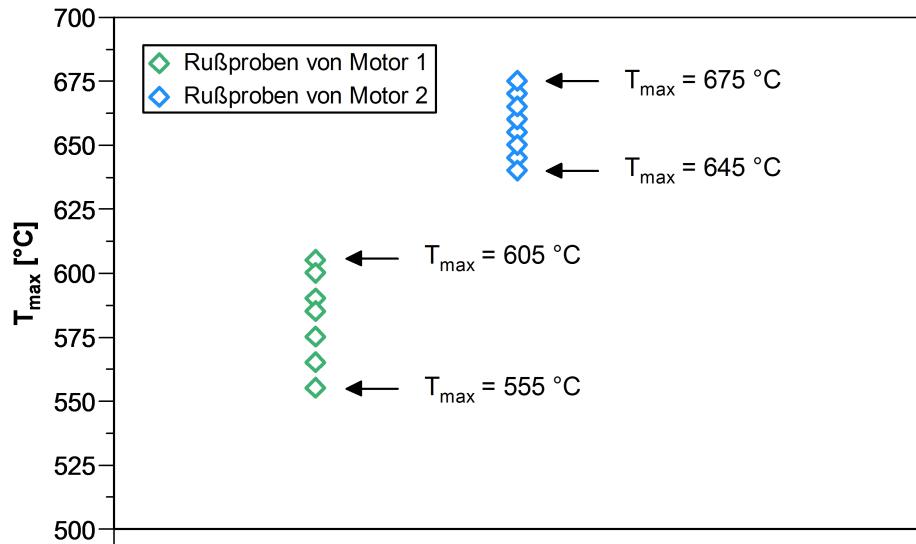


Abbildung 5.72.: T_{max} -Werte der TPO-Profilen von Rußproben unterschiedlicher Fahrzyklen von Motor 1 und Motor 2

der Applikation der Regenerationsrampe und der Bestimmung der temperaturabhängigen maximalen Rußbeladung (SML, engl.: soot mass limit) mit einbezogen werden. Für die Bestimmung der jeweiligen SML werden üblicherweise Worst-Case-Regenerationen (DTI, engl.: drop to idle) durchgeführt [89], die die Rußbeladung bestimmen sollen, ab der bei einer bestimmten Temperatur kritische Temperaturgradienten bzw. Maximaltemperaturen im Partikelfilter durch den Rußabbrand entstehen. Die kritischen Temperaturgradienten, bei denen ein Schaden am Filter entstehen kann, sind von der jeweiligen Geometrie und dem Material des DPF abhängig. Wie bereits gezeigt werden konnte, stellt die Rußreaktivität einen weiteren Einflussparameter auf das untersuchte Verhalten dar. Zur Abschätzung kritischer Rußbeladungen sollte deshalb jeweils der reaktivste Ruß verwendet werden, da dieser am stärksten dazu neigt, unkontrolliert abzubrennen.

Um die SML-Bestimmung für verschiedene Rußreaktivitäten durchzuführen, wurden mit Hilfe der kommerziellen DPF Simulationssoftware Axitrap von Exothermia die Kinetikparameter für die O₂-basierte Rußoxidation kalibriert. Dafür wurde ein Modell des TPO-Aufbaus erstellt und mittels der Methode der kleinsten Quadrate durch Anpassung der Kinetikparameter und unter Verwendung der TPO-Ergebnisse die jeweilige Oxidationskinetik bestimmt. Das genaue Vorgehen bei der Kinetikkalibrierung ist im Anhang A.2 beschrieben. In vorhergehenden Untersuchungen [89] konnte bereits nachgewiesen werden, dass die ermittelten Kinetikparameter gut mit Prüfstandsmessergebnissen übereinstimmen und sich zur Simulation von DTI-Experimenten eignen.

Die SML wurden mit dem Modell eines SiC-DPF mit einem Durchmesser von 10.5“ und einer Länge von 7.5“, einer Zelldichte von 300 Zellen pro Quadratinch und einer Wandstärke von 7 Milliinch durchgeführt. Als Kriterium für die maximale Rußbeladung wurde ein maximaler Temperaturgradient von 5 K/mm herangezogen.

Für die Bestimmung der SML von Motor 1 und Motor 2 wurden die Kinetikparameter des jeweils reaktivsten und unreaktivsten Rußes kalibriert und mit jeder Kinetik die SML für Temperaturen zwischen 450 und 650 °C bestimmt. In Abbildung 5.73 sind die simulativ bestimmten SML beider Motoren dargestellt.

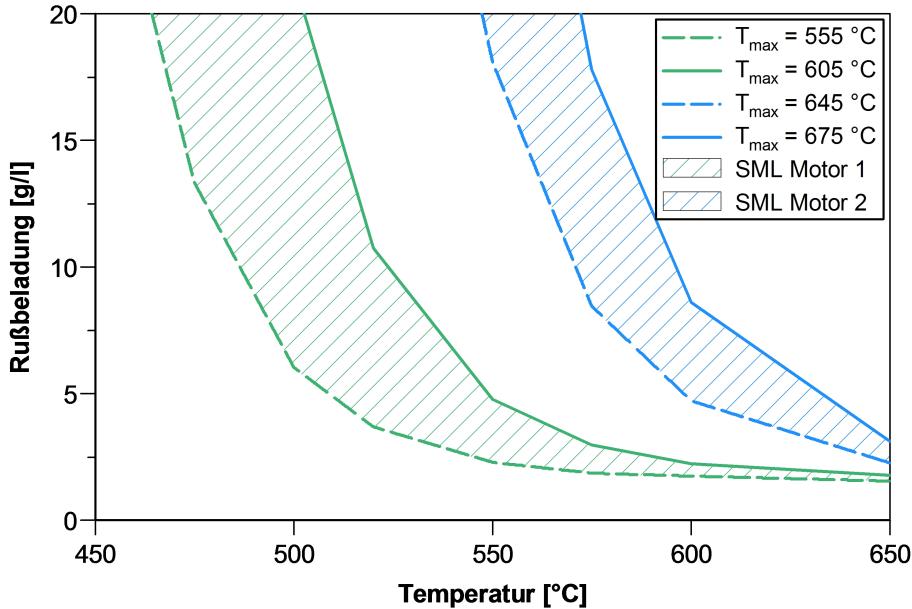


Abbildung 5.73.: Simulierte maximale DPF-Beladung (SML) über der Temperatur für den jeweils reaktivsten und unreaktivsten Ruß von Motor 1 und Motor 2

Die simulierten maximalen Beladungen der Ruße beider Motoren unterscheiden sich, wie die TPO-Ergebnisse bereits erwarten lassen, deutlich voneinander. In allen vier Fällen ergibt sich in Richtung niedrigerer Temperaturen ein exponentieller Anstieg der maximalen Rußbeladung. Bei hohen Temperaturen nähern sich die SML-Werte einer Beladung von 2 g/l. Aufgrund der im Vergleich höheren Rußreaktivität bei Motor 1 sind die maximalen Rußbeladungen jedoch deutlich niedriger als bei Motor 2. Des Weiteren zeigen sich je nach betrachtetem Ruß innerhalb der beiden Motoren sehr große Unterschiede. Um einen möglichst sicheren DPF-Betrieb im Fahrzeug zu garantieren, sollte zur Abschätzung der maximalen Rußbeladung jeweils der reaktivste Ruß eines Motors herangezogen werden.

In Abbildung 5.74 werden die simulierten maximalen Rußbeladungen nun mit den applizierten Temperaturrampen für die aktive Regeneration verglichen. Dabei wurde bei der Applikation darauf geachtet, dass die Regenerationsdauer für beide Motoren

5. Ergebnisse

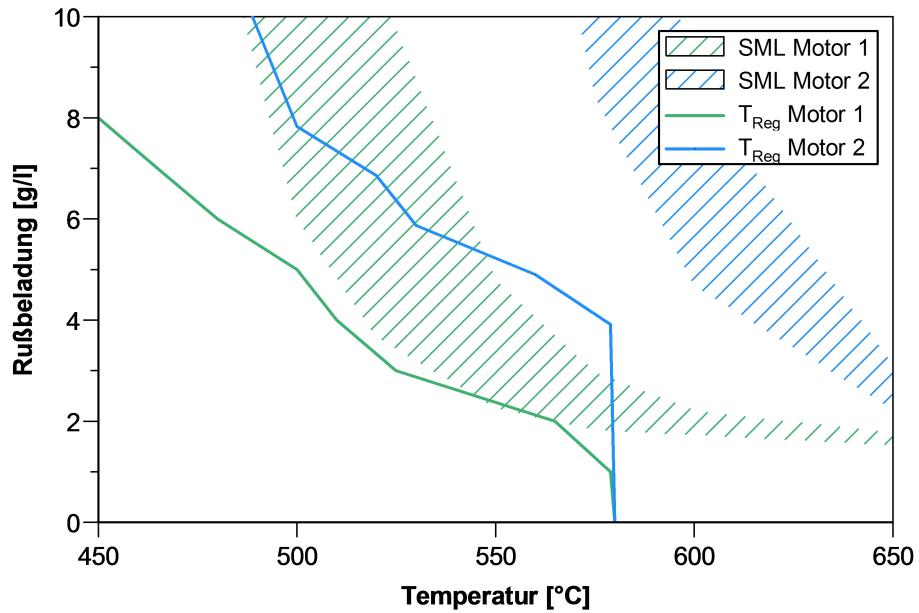


Abbildung 5.74.: Applizierte Regenerationstemperaturen und die maximale DPF-Beladung über der Temperatur für Motor 1 und Motor 2

ungefähr gleich lang ist. Eine Einschränkung bei der Applikation ist eine Maximaltemperatur von 580 °C, weil es oberhalb davon aufgrund von Instabilitäten bei der sekundären Kraftstoffeinspritzung zu Temperaturspitzen im Dieseloxydationskatalysator kommen kann, die zu einer starken Alterung der katalytischen Beschichtungen führen können. Des Weiteren wurde als Start für die Regeneration eine Beladung von 8 g/l gewählt. Vergleicht man nun die Regenerationstemperaturen mit den maximalen Rußbeladungen, dann ist zu erkennen, dass diese für jede Beladung unterhalb der maximalen Rußbeladung liegen und somit eine sichere Regeneration gewährleistet ist. Aufgrund der höheren Reaktivität bei Motor 1 ergibt sich die Möglichkeit, dass die Regenerationstemperaturen durchweg mindestens 50 K unter denen von Motor 2 appliziert werden können. Aufgrund der Grenztemperatur von 580 °C und der niedrigeren Abbrandrate des Motor 2-Rußes muss hier bereits bei 4 g/l die Maximaltemperatur eingestellt werden, um die Regenerationsdauer einzuhalten.

Die höheren Temperaturen haben einen negativen Einfluss auf die thermische Alterung der Komponenten des Abgasnachbehandlungssystems [82]. Besonders der Dieseloxydationskatalysator muss für die stärkere Alterung gegebenenfalls mit einer entsprechend höheren Edelmetallbeladung ausgelegt werden. Im Falle einer Reaktivitätserhöhung ergibt sich die Möglichkeit die Edelmetallbeladung des DOC abzusenken, um somit die Kosten des Abgasnachbehandlungssystems zu reduzieren [90].

6. Zusammenfassung und Ausblick

6.1. Zusammenfassung

Das Abbrandverhalten in Dieselpartikelfiltern (DPF) wird maßgeblich von der Reaktivität des abgeschiedenen Rußes bestimmt. Die Kenntnis über die Rußreaktivität ist für einen effizienten und sicheren DPF-Betrieb essentiell, stellt aber immer noch einen weitestgehend unerforschten Einflussparameter dar. In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Hauptaufgaben bearbeitet. Zum einen ist dies die umfassende Identifizierung und Charakterisierung von denjenigen innermotorischen Vorgängen, die die Rußreaktivität bei Dieselmotoren maßgeblich beeinflussen. Zum zweiten wurde anhand der gewonnenen Kenntnisse der Einfluss der Rußreaktivität auf den Betrieb von Dieselpartikelfiltern untersucht. Die Erkenntnisse zeigen, wie die Rußreaktivität zu einer Optimierung des Gesamtsystems bestehend aus Motor und Abgasnachbehandlung beitragen kann.

Anhand von umfangreichen experimentellen Untersuchungen konnte der Zusammenhang zwischen der dieselmotorischen Verbrennung und der Rußreaktivität gezeigt werden. Dabei wurden Variationen typischer Betriebsparameter an einem Medium Duty Einzylinderprüfstand ($V_H = 1.28 \text{ l}$) durchgeführt und in den jeweiligen Betriebspunkten Rußproben mittels Teilstromprobennahme entnommen. Die Rußproben wurden hinsichtlich ihrer Oxidationsreaktivität mittels Temperaturprogrammierter Oxidation (TPO) analysiert. Dabei wurde die Intensität der innermotorischen Nachoxidation als wesentlicher Einflussfaktor auf die Rußreaktivität identifiziert. Aufgrund des Zusammenhangs zwischen der Nachoxidationsphase und der Rußreaktivität konnte eine starke Korrelation der Reaktivität mit der Schwärzungszahl in allen Betriebspunkten beobachtet werden. Die innermotorische Nachoxidation ist maßgeblich von der Konzentration der Oxidantien (O_2 , OH, H_2O , usw.), der Temperatur, der Zeitdauer und der Gemischaufbereitung bzw. -verteilung abhängig. Eine Konzentrationserhöhung bei der Oxidation durch Änderung des Verbrennungsluftverhältnisses in den Betriebspunkten A50 und C50 führte durch eine verbesserte Nachoxidation zu einer Steigerung der Reaktivität. Des Weiteren wurde bei Variation der Drehzahl die Abhängigkeit der Rußreaktivität von der Temperatur und Zeitdauer beobachtet: Je höher die Temperaturen und verfügbare Zeitdauer für die Nachoxidationsphase, desto reaktiver der emittierte Ruß. Bei Variation der Last unter konstantem Verbrennungsluftverhältnis im Betriebspunkt C50 konnte zwischen 50 % und 75 % Last keine Änderung der Reaktivität beobachtet werden. Bei weiterer Absenkung auf 25 % Last, geringen Einspritzmengen und

6. Zusammenfassung und Ausblick

einem daraus resultierenden hohen vorgemischten Verbrennungsanteil war die Rußreaktivität aufgrund der niedrigeren Temperaturen in der späten Verbrennungsphase im Vergleich niedriger. Während der Variation des Einspritzbeginns im Betriebspunkt C50 konnten verschiedene Effekte beobachtet werden. Ausgehend von einem BOI am oberen Totpunkt führte eine Frühverstellung der Einspritzung zu höheren Drücken und Massenmitteltemperaturen und dadurch zu einer Erhöhung der Reaktivität. Bei späteren Einspritzzeitpunkten führten die zunehmende Gemischhomogenisierung und die geringeren Temperaturen nahe der Rußbildungsgrenze zu einer verminderten Rußbildung und somit zu einem Anstieg der Rußreaktivität. Auch hier korreliert die Schwärzungszahl mit der gemessenen Rußreaktivität. Eine Einspritzzeitpunktvariation der Voreinspritzung mit jeweils 7.5 % und 15 % der Haupteinspritzmenge beeinflusste die späte Verbrennungsphase nur geringfügig, wodurch auch die Reaktivität unverändert blieb. Eine zusätzliche Nacheinspritzung führte durch Anhebung der Gemischtemperatur in der Nachoxidationsphase zu einer Reaktivitätszunahme. Der Effekt einer verbesserten Gemischaufbereitung bzw. -verteilung konnte mittels einer Raildruckvariation, Düsenlochanzahlvariation und Drallvariation ermittelt werden. In allen Fällen führten eine homogener Gemischverteilung und eine verbesserte Gemischaufbereitung zu einer reduzierten Rußbildung, einer stärkeren Rußnachoxidation und dadurch zu einer Erhöhung der Rußreaktivität. Dabei konnte vor allem durch die Anhebung des Drallniveaus im Betriebspunkt A50 eine signifikante Reaktivitätszunahme erzielt werden. Dieser Effekt konnte auch im Betriebspunkt C50 beobachtet werden, jedoch kam es durch ein generell höheres Drallniveau zu Flammenüberschneidungen, die sich wiederum negativ auf die Rußreaktivität auswirkten.

Am Einzylindermotor wurde zusätzlich der Einfluss einer Beimischung von Biodiesel zu herkömmlichem Diesel untersucht. Dabei kamen Mischungen mit 6.4 % bis 100 % Biodieselanteil zum Einsatz. Eine Steigerung des Biodieselanteils führte aufgrund der höheren Konzentration an bereits chemisch gebundenem Sauerstoff nicht nur zu einer Abnahme der Rußemission, sondern auch zu einer Reaktivitätszunahme.

Der empirische Zusammenhang zwischen der Rußreaktivität und der Schwärzungszahl konnte neben dem Medium Duty Einzylindermotor ($V_H = 1.28 \text{ l}$) auch bei einem Heavy Duty Vollmotor ($V_H = 12.8 \text{ l}$) gezeigt werden. In Abhängigkeit des Brennverfahrens sind die Verläufe relativ zueinander verschoben, weisen qualitativ aber den gleichen Kurvenverlauf auf.

Zur Beschreibung der Zusammenhänge zwischen der dieselmotorischen Verbrennung und der Rußreaktivität sowie zu deren Vorhersage wurde ein empirisches Modell entwickelt, das auf den Erkenntnissen der Parametervariationen basiert. Dafür wurde ein Ansatz gewählt, der die wichtigsten Kenngrößen für die Nachoxidationsphase beinhaltet und die Messwerte bis auf die Düsenlochanzahl- und k-Faktor-Variation sehr gut abbilden kann. Das empirische Modell bzw. die Exponenten der jeweiligen Größen gelten nur für den Medium Duty Motor ($V_H = 7.7 \text{ l}$). Durch Anpassung der Exponenten kann dieses Modell auch für weitere Dieselmotoren mit unterschiedlichem Brennverfahren verwendet werden.

Um zu untersuchen, ob die Erkenntnisse aus den Variationen im Stationärbetrieb auf den transienten Motorbetrieb übertragbar sind, wurden an einem Heavy Duty Nutzfahrzeugmotor ($V_H = 12.8 \text{ l}$) Rußproben in verschiedenen Fahrzyklen entnommen und hinsichtlich ihrer Reaktivität untersucht. Dabei ergab sich mit abnehmender Partikelemission eine Reaktivitätserhöhung. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass sich die Rußreaktivität abhängig vom Lastkollektiv auch im Transientbetrieb signifikant von einander unterscheiden kann. Somit sollte die Rußreaktivität auch bei der Applikation des Regenerationsbetriebs mit in Betracht gezogen werden, um die DPF-Regeneration zu optimieren.

Die systematische Untersuchung des Einflusses der Rußstruktur und Rußzusammensetzung wurde an sechs verschiedenen Rußproben durchgeführt. Diese wurden am Medium Duty Einzylinderprüfstand ($V_H = 1.28 \text{ l}$) sowohl durch Berufung von Quarzfaserfiltern mittels Teilstromprobennahme als auch durch Ausblasen eines beladenen Dieselpartikelfilters gesammelt. Die Ruße wurden bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung, ihrer Struktur und Oxidationsreaktivität mit Temperaturprogrammierter Oxidation (TPO), Thermogravimetrischer Analyse gekoppelt mit FTIR-Spektrometer (TG-FTIR) und gekoppelt mit Massenspektrometer (TG-MS), induktiv gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS), hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM), Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS), BET-Messung und hochauflösender Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) charakterisiert.

Bei Vergleich der aus der TPO bestimmten T_{max} mit den Abbränden der jeweiligen Pulverrußproben in der TG-FTIR konnte nur ein schwacher Zusammenhang festgestellt werden. Dabei hat sich herausgestellt, dass der Umsatz der verschiedenen Pulverrußproben in der TG-FTIR signifikant von dem Ascheanteil beeinflusst wird. Der Ascheeinfluss konnte nur bei den Pulverrußproben beobachtet werden, weil diese aufgrund des Ausblasens des DPFs sehr gut mit der gefilterten Asche vermischt waren. Des Weiteren hat sich in einigen Betriebspunkten aufgrund von passivem Rußabbrand eine hohe Aschemenge akkumuliert. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass der Rußabbrand nicht nur durch Unterschiede in der Struktur und Zusammensetzung der Rußpartikel beeinflusst wird, sondern im realen DPF-Betrieb je nach Kontakt mit der Asche auch deren Anteil und Zusammensetzung beachtet werden muss. Anhand der ICP-MS-Analyse hat sich gezeigt, dass die Aschen der Pulverproben die gleiche Zusammensetzung aufweisen. Die Pulverproben unterschieden sich hauptsächlich im Gesamtascheanteil voneinander. Unklar ist jedoch, inwiefern sich die Aschen auf den Rußabbrand und somit die Reaktivität während der Untersuchungen auswirken. So können eventuelle Stoff- oder Wärmeübertragungseffekte im Probentiegel durch die hohen Ascheanteile neben einer katalytischen Wirkung nicht ausgeschlossen werden.

Durch Ausheizen der berußten Quarzfaserfilter vor der TPO-Analyse bei 150 °C für 30 Minuten und durch TG-MS der Pulverrußproben unter inerten Bedingungen konnte mit steigender Reaktivität ein zunehmender Anteil von am Ruß adsorbierten Kohlenwasserstoffen beobachtet werden.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Auswertung der HRTEM-Aufnahmen ergab für die berußten Quarzfaserfilter einen signifikanten Zusammenhang zwischen der Primärpartikelgröße und der Reaktivität, wobei die reaktiveren Ruße kleinere Primärpartikeldurchmesser aufwiesen. Bei Be trachtung der HRTEM-Aufnahmen der Pulverrußproben ergab sich tendenziell der selbe Zusammenhang, wobei die Primärpartikeldurchmesser, möglicherweise durch Oxidation im heißen Abgas, etwas kleiner als bei den Filterproben waren. Die Beobachtungen decken sich mit verschiedenen LII-Untersuchungen (Laserinduzierte Inkandescenz) [8], [72], [88], [140], [167], die zeigen konnten, dass die Primärpartikel in der Nachoxidationsphase durch Oberflächenoxidation kleiner werden. Sie stützen die These, dass die Reaktivität maßgeblich von der Intensität dieser Nachoxidation beeinflusst wird. Aufgrund der geringeren Primärpartikeldurchmesser von reaktiveren Rußen wurde eine erhöhte spezifische Oberfläche bei diesen Proben erwartet. Dieser Zusammenhang konnte mittels BET-Analyse jedoch nicht bestätigt werden. Die spezifische Oberfläche der Proben schien durch den Ascheanteil und nicht durch die Struktur und Größe der Primärpartikel bestimmt zu werden. Dadurch bestand nicht die Möglichkeit, die spezifische Oberfläche des Rufes getrennt vom Einfluss der Asche zu analysieren. Des Weiteren wurde sowohl mittels EELS als auch mit der XPS-Analyse ein geringerer Anteil an sp₂-hybridisiertem Kohlenstoff mit steigender Reaktivität ermittelt. Dies deckt sich mit den Untersuchungen von [2], [19], [138], dass ein zunehmender amorpher C-Anteil die Oxidationsrate begünstigt. Der höhere amorphe Anteil dieser Proben geht mit einer höheren Sauerstoffkonzentration an der Rußoberfläche einher. Die Strukturunterschiede der verschiedenen Proben wirken sich auch auf die CO₂-Ausbeute während der O₂-basierten Oxidation in der TPO-Analyse aus. Reaktivere Rußproben weisen bei der O₂-basierten Oxidation eine höhere CO₂-Ausbeute auf.

Im Rahmen der Untersuchungen am Medium Duty Vollmotorenprüfstand ($V_H = 7.7 \text{ l}$) wurden die Auswirkungen der Rußreakтивität auf die DPF-Regeneration untersucht. Bei der O₂-basierten Regeneration mit drei unterschiedlich reaktiven Rußen, die mittels BOI-Variation im Betriebspunkt C50 erzeugt wurden, konnten die gemessenen Reaktivitätsunterschiede bei der TPO auch im Realabbrand beobachtet werden. Der mit dem reaktivsten Ruß beladene DPF war trotz Absenkung der Regenerationstemperatur bereits nach etwa 20 Minuten vollständig regeneriert, wobei für die Regeneration des DPF mit dem unreaktivsten Ruß eine mehr als achtfache Zeitdauer notwendig war.

Mittels TPO-Analyse von sechs unterschiedlich reaktiven Rußproben mit verschiedenen Synthesegaszusammensetzungen, konnte bestätigt werden, dass die O₂-basierte Oxidation in Anwesenheit von Wasserdampf beschleunigt wird. Des Weiteren wurde beobachtet, dass die Reaktivität hinsichtlich der O₂-basierten Oxidation mit der Reaktivität der NO₂-basierten Oxidation korreliert. Dieser Zusammenhang ist unter anderem zur Bewertung des passiven Rußabbrandes und der DPF-Gleichgewichtsbeladung im transienten Fahrbetrieb wichtig.

Zur Klärung des Einflusses der Rußreakтивität auf die Regenerationsstrategie, wurden zwei Motoren mit unterschiedlicher Rußreakтивität verglichen. Der Ruß von Motor 1

ist aufgrund des für die Reaktivität günstiger ausgelegten Brennverfahrens mit höherem Drall reaktiver als der von Motor 2. Beide Motoren emittierten je nach Fahrzyklus Ruße mit großen Reaktivitätsunterschieden. Dabei wurde zur Bestimmung des SML (engl.: soot mass limit) jeweils der reaktivste Ruß herangezogen, um die Sicherheit gegen unkontrollierte Abbrände zu erhöhen. Zur Bestimmung der Regenerationstemperaturen wurde jeweils der unreaktivste Ruß betrachtet, um einen vollständigen Rußabbrand für alle Fahrzustände bzw. -zyklen zu gewährleisten. Emittiert ein Motor reaktivere Ruße, ergibt sich die Möglichkeit, dass bei gleicher Regenerationsdauer die Regenerationstemperaturen aufgrund der vergleichsweise hohen Abbrandrate abgesenkt werden können. Gleichzeitig hat sich gezeigt, dass die Regenerationstemperaturen bei reaktiveren Rußen zum Bauteilschutz gar abgesenkt werden müssen. Die reaktiveren Ruße neigen stärker zu einem unkontrollierten Abbrand, weshalb die maximalen temperaturabhängigen DPF-Beladungen (SML) deutlich geringer gewählt werden müssen.

Der signifikante Vorteil von reaktiveren Rußemissionen besteht hauptsächlich in der Absenkung der Regenerationstemperatur. Die geringeren Anforderungen an die maximale Exothermie über dem Dieseloxidationskatalysator und die daraus resultierende reduzierte thermische Alterung wirken sich günstig auf die Dauerhaltbarkeit und Höhe der Edelmetallbeladung von DOC und DPF aus [82], [90]. Somit kann die gezielte Rußreaktivitätserhöhung einen wichtigen Beitrag zur Kostenoptimierung und Altersstabilität des Abgasnachbehandlungssystems leisten.

6.2. Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte ein tiefes Verständnis für die Wechselwirkungen zwischen der dieselmotorischen Verbrennung und der Rußreaktivität entwickelt werden. Die Beobachtungen am Medium Duty Einzylinderprüfstand ($V_H = 1.28 \text{ l}$) zeigen auf, wie sich einzelne Motorbetriebsparameter auf die Rußreaktivität auswirken. Zukünftig geht es darum, diese Mechanismen für eine Gesamtsystemoptimierung aus Motor und Abgasnachbehandlung nutzbar zu machen. Durch eine Kombination verschiedener Parameter ist eine möglichst verbrauchs- und NO_x -neutrale Reaktivitätserhöhung zu erzielen, um somit eine entsprechend geringere Alterung der Katalysatoren, geringe Bauteilkosten und eine höhere Zuverlässigkeit des Abgasnachbehandlungssystems zu erreichen. Großes Potential verspricht eine Raildruckerhöhung bei gleichzeitiger Spätverstellung des Einspritzzeitpunktes genauso wie eine Weiterentwicklung von Brennverfahren mit hohem Drall und einer möglichst homogenen Gemischaufbereitung. Erste Ergebnisse im Transientbetrieb verdeutlichen auch die Notwendigkeit, nicht nur im Stationärbetrieb Verbesserungen vorzunehmen. Ein möglicher Ansatzpunkt, die Rußreaktivität zu steigern, stellt die Optimierung des dynamischen Emissionsverhaltens im Rauchbetrieb dar.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Einen weiteren Erkenntnisgewinn erhält man durch eine detailliertere Untersuchung der innermotorischen Rußbildung- und Oxidationsvorgänge in Abhängigkeit der Abgasrückführrate. Dazu sind optische Methoden wie beispielsweise LII (Laserinduzierte Inkandeszenz) anzuwenden [72], [88] und [140].

Die Reaktivitätsuntersuchungen bei Variation des Biodieselanteils zeigen, dass die Zusammensetzung und Struktur der Kraftstoffmoleküle die Rußbildung- und Oxidationsvorgänge erheblich beeinflussen. Auch hier ist es sinnvoll, die detaillierten Zusammenhänge weiter zu untersuchen.

Bei O₂-basierten DPF-Regenerationen mit unterschiedlich reaktiven Rußen konnte der signifikante Einfluss der Rußreaktivität auf das Abbrandverhalten analysiert werden. Aktuelle Studien an Ottopartikelfiltern, bei denen vergleichsweise sehr niedrige Rußemissionen zu beobachten sind, weisen auf den katalytischen Effekt von Asche auf den Rußabbrand während der O₂-basierten Regeneration hin [19]. Diese Effekte könnten zukünftig auch bei Dieselmotoren in Anbetracht immer weiter sinkender Rohemissionen eine Rolle spielen. So könnte unter anderem ein verstärkter passiver Rußabbrand dazu führen, dass sich die Aschekonzentration im Rußkuchen stetig erhöht und bei der anschließenden Durchführung einer aktiven Regeneration zu einem unkontrollierten Abbrand führt. Die katalytischen Effekte von Aschebestandteilen könnten auch im Rahmen dieser Arbeit bei Durchführung der TGA-Untersuchungen der Pulverproben beobachtet werden. Durch Berücksichtigung dieser Erkenntnisse könnte die aktive DPF-Regeneration zukünftig noch sicherer und effizienter gestaltet werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten O₂-basierten DPF-Regenerationsversuche wurden alle direkt nach Erreichen der DPF-Zielbeladung durchgeführt. Neben der Rußreaktivität und dem durch Asche katalysierten Abbrand ist noch zu klären, wie sich das Abbrandverhalten von Ruß nach längerer direkter Aussetzung im Abgas verhält. Bei einer umfassenden Begutachtung müssen daher alle drei Faktoren, die Rußreaktivität, die Asche und die Aussetzung im Abgas eingehend betrachtet werden.

Die Strukturuntersuchungen der Pulverrußproben wurden signifikant von der Durchmischung mit bis zu 13 % Asche beeinflusst. So ergaben die HRTEM-Analysen für reaktivere Ruße deutlich geringere Primärpartikeldurchmesser, was auf einen Einfluss der spezifischen Oberfläche auf die Oxidationsreaktivität hindeutet. Unter anderem Chughtai u. a. [20] konnten diesen Zusammenhang bereits beobachten. Durch BET-Untersuchungen konnte dies aufgrund der hohen Ascheanteile nicht bestätigt werden. Es ist daher eine alternative Methodik zur Rußprobenentnahme zu entwickeln, die es ermöglicht, den Ascheeintrag zu minimieren. Anhand dessen könnten die Zusammenhänge zwischen der Reaktivität und der Rußstruktur und Rußzusammensetzung zuverlässiger analysiert werden.

A. Anhang

A.1. Prüfstandsaufbau Medium Duty Einzyylinderaggregat

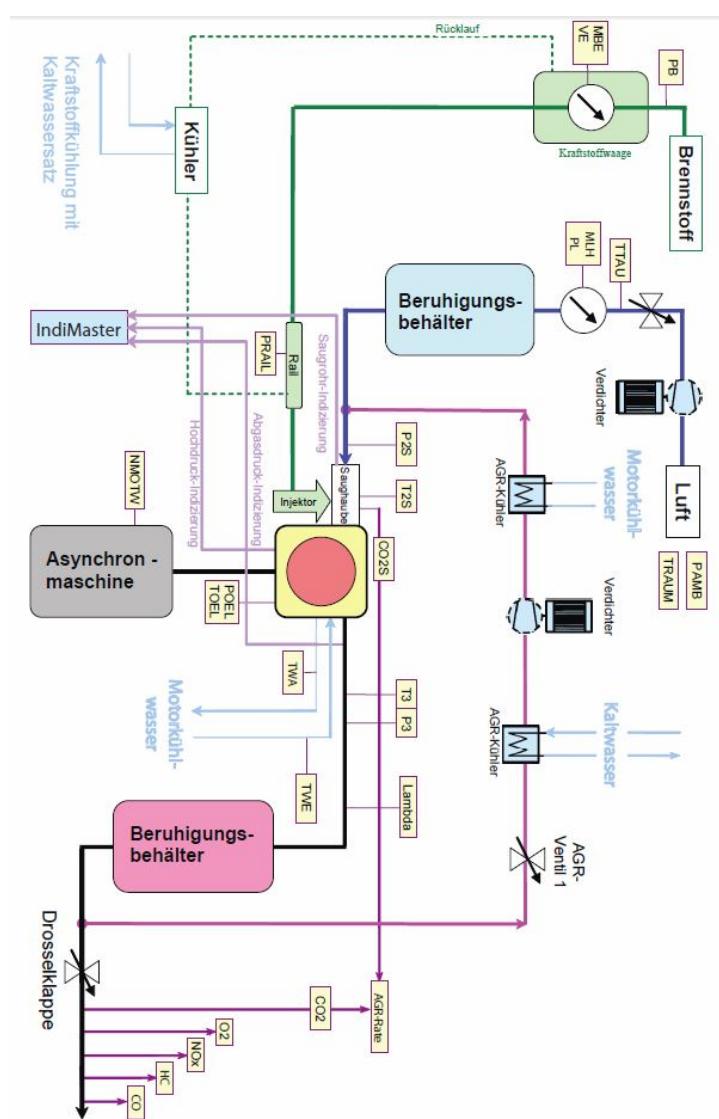


Abbildung A.1.: Messstellenplan des Medium Duty Einzyylinderprüfstands ($V_H = 1.28 \text{ l}$)

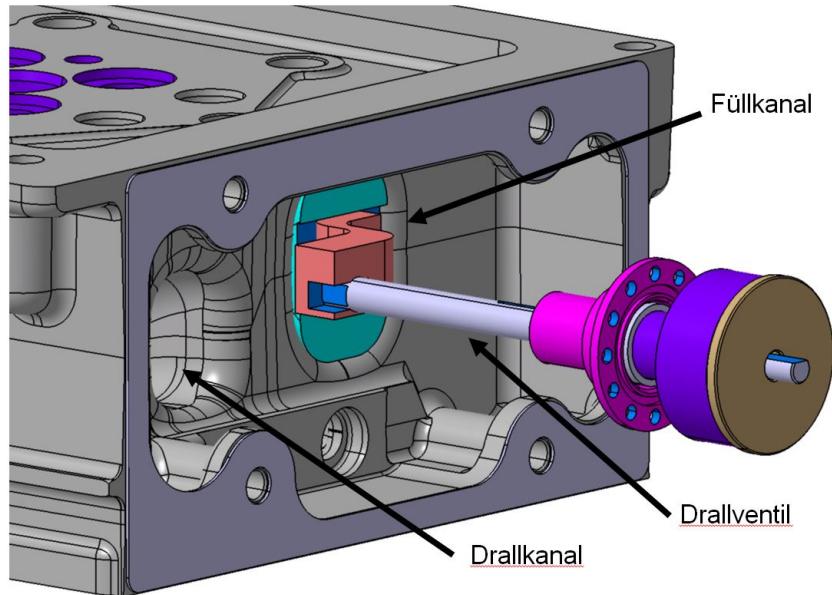


Abbildung A.2.: Zeichnung des am Füllkanal angebrachten Drallvents

A.2. Kalibrierung der Rußoxidationskinetik anhand von TPO-Ergebnissen

Im folgenden Kapitel wird näher auf die Kalibrierung der Oxidationskinetik von Ruß mit Hilfe der Simulationswerkzeuge Axitrap und Golem eingegangen. Im Rahmen von vorhergehenden Untersuchungen [89] konnte bereits gezeigt werden, dass mit dieser Methodik die Rußoxidationskinetik zuverlässig bestimmt werden kann und die Simulation gut mit Prüfstandsergebnissen übereinstimmt.

Um das thermische Verhalten, die Strömungs- und Randbedingungen des Versuchsaufbaus für die Temperaturprogrammierte Oxidation möglichst genau nachzubilden, wurde das DPF-Modell in Axitrap angepasst. Für die Reaktionskinetik der partiellen und der vollständigen Oxidation von Ruß wurde jeweils ein Arrheniusansatz für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten gewählt.

Da sich die berußten Sintermetallvliese und das Modell des Dieselpartikelfilters in Axitrap von der Geometrie grundlegend unterscheiden, wurden für eine möglichst realitätsnahe Wiedergabe des Versuchsaufbaus die Geometrie des Dieselpartikelfilters, die Temperaturkurve, der Gasmassenstrom und die Gaskonzentrationen angepasst.

Die kreisförmigen Sintermetallvliese, welche für die TPO-Analyse berußt wurden, bestehen aus flachen, etwa 0.2 mm dicken Geflechten, wo hingegen die Dieselpartikelfilter aus einem wabenförmigen keramischen Substrat bestehen. Hier tritt das Abgas im Gegensatz zu den Sintermetallvliesen in Kanäle ein, strömt durch die Kanalwände und tritt an den Ausgangskanälen wieder aus.

Um das thermische Verhalten des Dieselpartikelfilters an das des Metallfaservlieses anzupassen, wurde dieser flach und mit einem großen Durchmesser gewählt. Außerdem wurde die Dichte des Substrates erniedrigt. Damit lässt sich sicherstellen, dass beim Durchströmen des Filters möglichst wenig Wärme an den Filter und die Umgebung abgegeben wird und sich das Gas zu stark abkühlt. Über ein geeignetes Verhältnis von Filterlänge zu dessen Durchmesser und der Zelldichte, wurde die Filteroberfläche an die Oberfläche des Metallfaservlieses angepasst.

Eine detaillierte Beschreibung zu dem Vorgehen bei der Kinetikkalibrierung ist in Quelle [89] zu finden.

A.2.1. Axitrap

Axitrap ist ein Modul der Axisuite Software zur Simulation von Wandstromdieselpartikelfiltern. Die Software kann 1D, 2D oder 3D Simulationen durchführen und unterstützt folgende Filtertypen:

- Unbeschichtete Dieselpartikelfilter
- Unbeschichtete Dieselpartikelfilter bei Betrieb mit Kraftstoffadditiven
- Dieselpartikelfilter mit Beschichtung zur Oxidation von Diesel
- Beschichtete Dieselpartikelfilter für NOx-Speicherung
- Dieselpartikelfilter mit SCR-Beschichtung
- Dieselpartikelfilter mit einer selbst zusammengestellten Beschichtung, durch Auswahl von katalytischen Reaktionen, die bereits hinterlegt sind, oder Definition von neuen Reaktionen

A.2.2. Golem

Golem ist eine Umgebung in Matlab zur generischen Optimierung, mit dem die Kalibrierung der Oxidationskinetik durchgeführt wurde. Es ermöglicht die Kalibrierung von Parametern mit Hilfe verschiedener Optimierungsalgorithmen (im Rahmen dieser Arbeit wurde der Simplex-Algorithmus von Matlab verwendet). So lassen sich Parameter durch Minimierung der Differenzen zwischen experimentellen Messungen und Simulationsergebnissen mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmen. Das Programm speichert die Simulationsergebnisse ab, und ermöglicht somit eine schnelle Bestimmung von Variablen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Kinetikparameter (Parameter der Arrhenius-Ansätze für die partielle und die vollständige Oxidation) unter Abgleich der CO- und CO₂-Emissionen der Temperaturprogrammierten Oxidation bestimmt. Nach ungefähr 100 Iterationsschritten werden die Kinetikparameter hinreichend genau durch den Berechnungsalgorithmus bestimmt.

A.3. Modellgasprüfstand zur TPO-Analyse

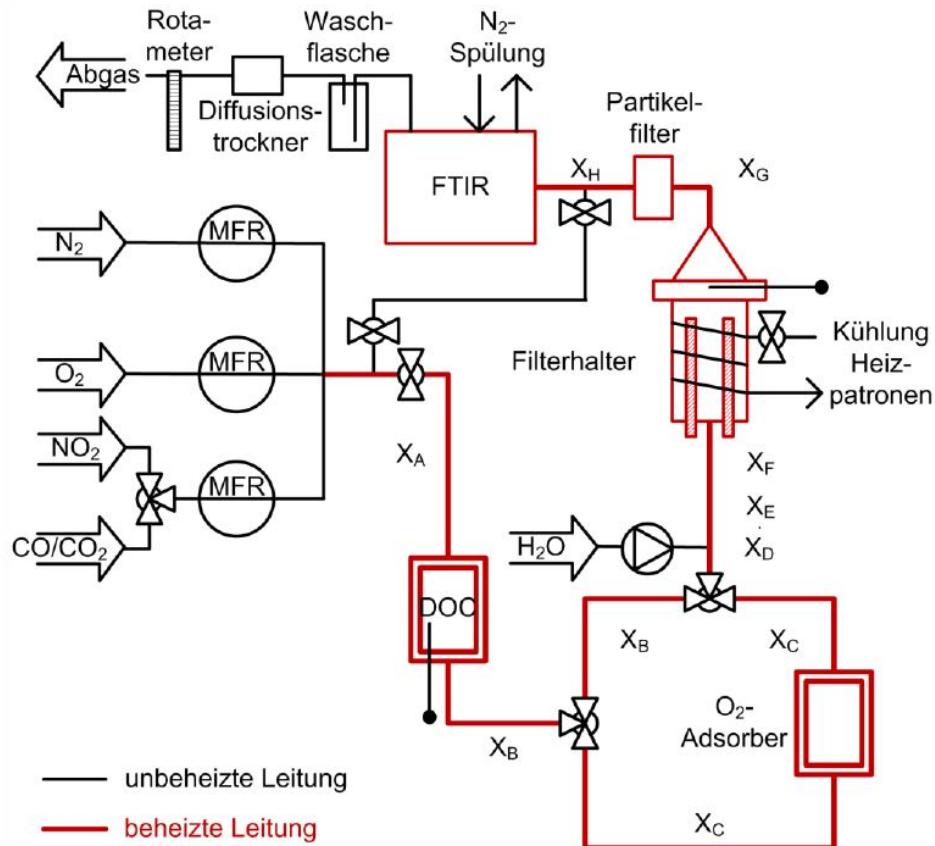


Abbildung A.3.: Schema des Modellprüfstands zur TPO-Analyse in Anwesenheit von O_2 , NO_2 und/oder H_2O . Massendurchflussregler (MFR), Dieseloxidationskatalysator (DOC), Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (FTIR), beheizte Leitungen (rot mit X) [11]



Abbildung A.4.: Foto des TPO-Prüfstands. FTIR-Spektrometer, Waschflasche und Diffusionstrockner befinden sich hinter der Wand. Die H₂O-Dosierung und weitere Gasleitungen befinden sich unterhalb der Arbeitsfläche. [11]

A.4. Ergebnisse der Atomabsorptionsspektrometrie der Asche aus TGA-FTIR Pulverproben

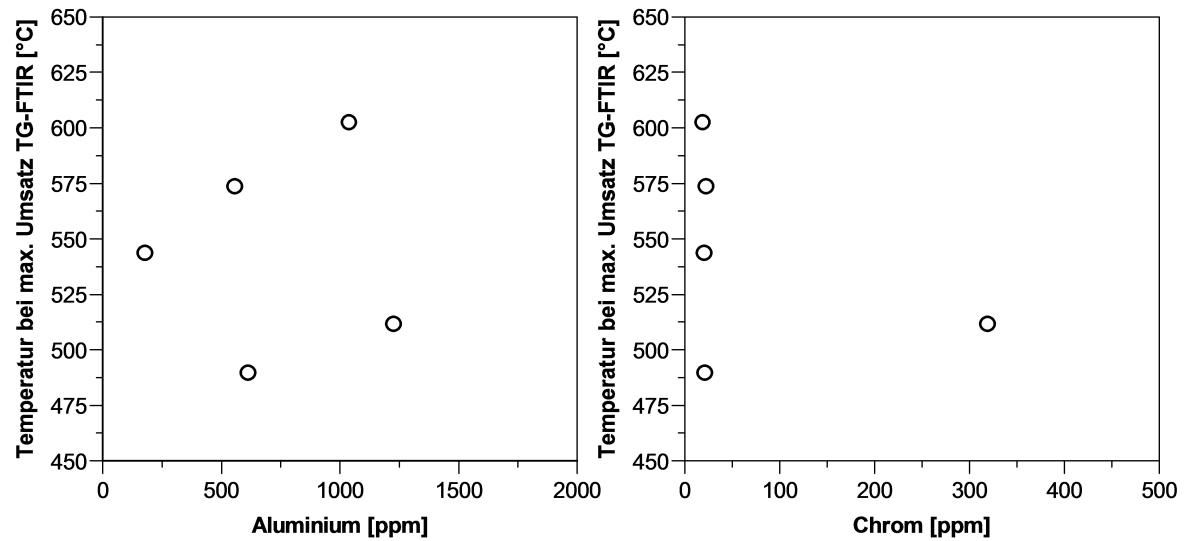


Abbildung A.5.: Temperatur bei maximalem Umsatz in der TGA-FTIR-Analyse in Abhängigkeit des Anteils von a.) Aluminium und b.) Chrom der jeweiligen Pulverprobe

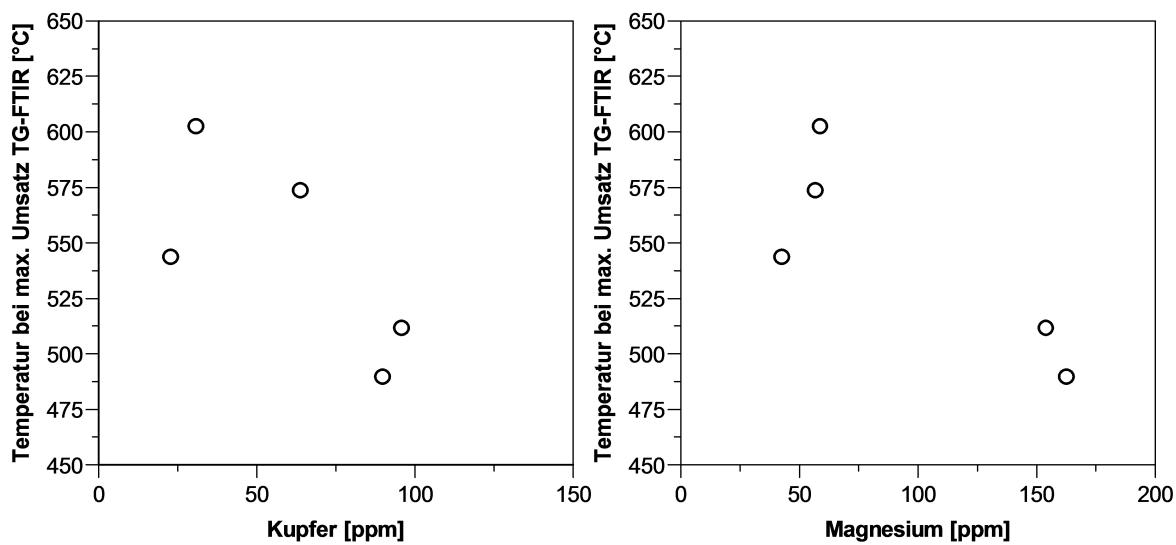


Abbildung A.6.: Temperatur bei maximalem Umsatz in der TGA-FTIR-Analyse in Abhängigkeit des Anteils von a.) Kupfer und b.) Magnesium der jeweiligen Pulverprobe

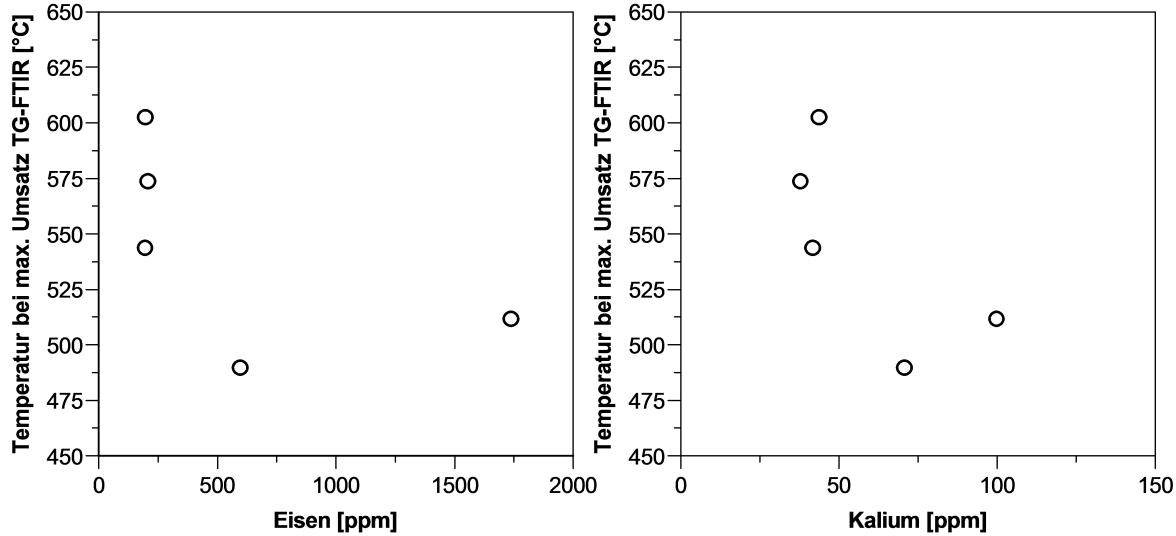


Abbildung A.7.: Temperatur bei maximalem Umsatz in der TGA-FTIR-Analyse in Abhängigkeit des Anteils von a.) Eisen und b.) Kalium der jeweiligen Pulverprobe

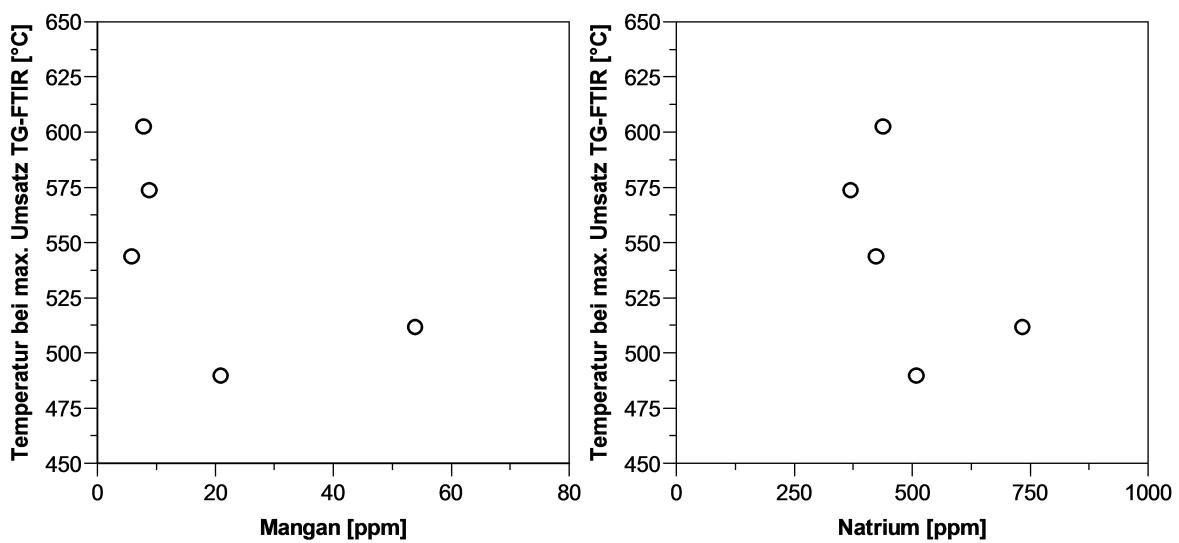


Abbildung A.8.: Temperatur bei maximalem Umsatz in der TGA-FTIR-Analyse in Abhängigkeit des Anteils von a.) Mangan und b.) Natrium der jeweiligen Pulverprobe

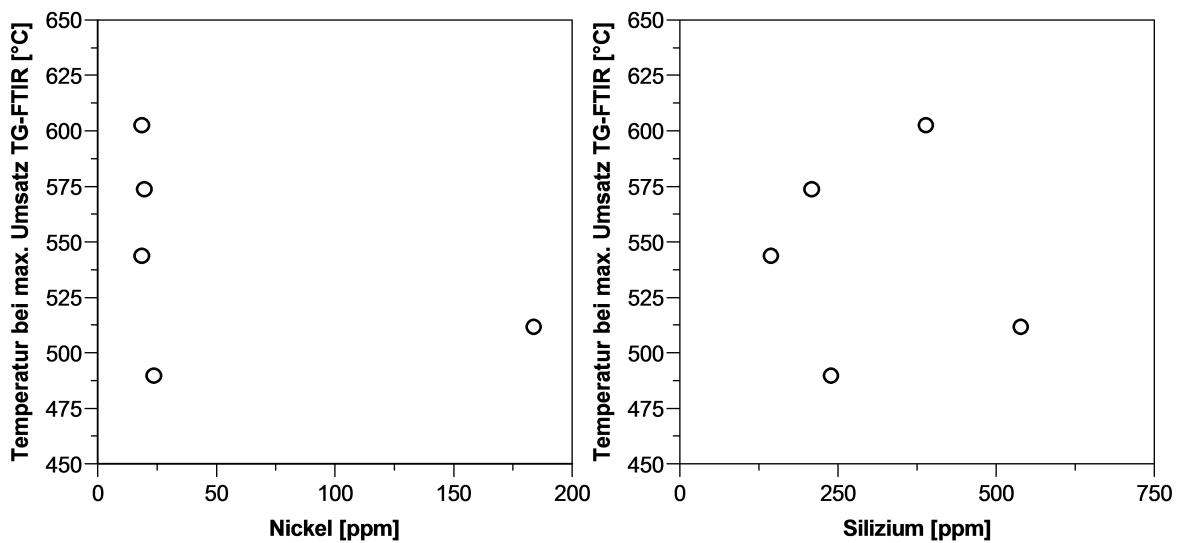


Abbildung A.9.: Temperatur bei maximalem Umsatz in der TGA-FTIR-Analyse in Abhängigkeit des Anteils von a.) Nickel und b.) Silizium der jeweiligen Pulverprobe

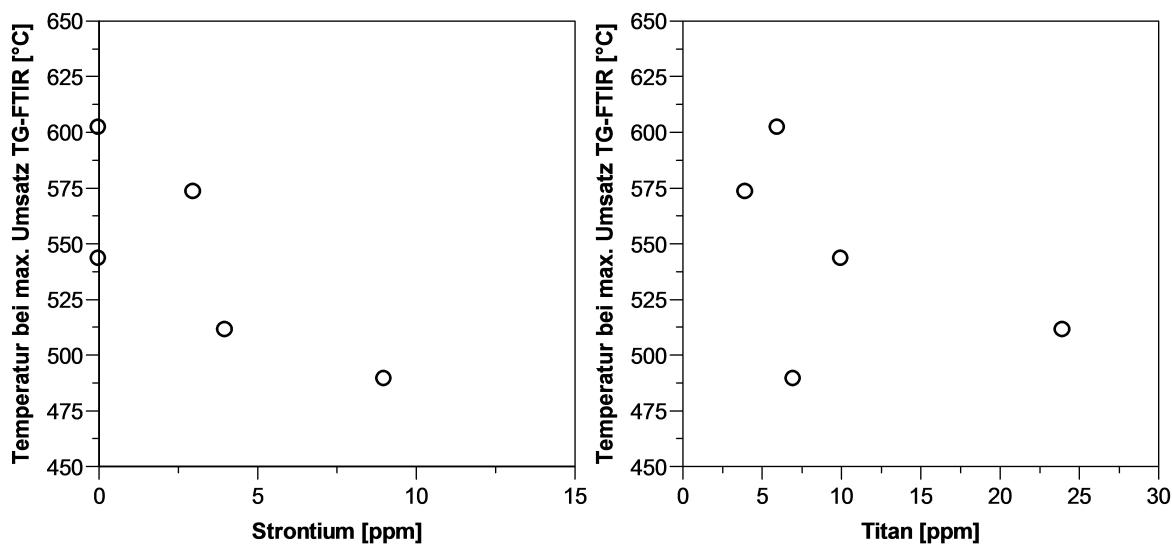


Abbildung A.10.: Temperatur bei maximalem Umsatz in der TGA-FTIR-Analyse in Abhängigkeit des Anteils von a.) Strontium und b.) Titan der jeweiligen Pulverprobe

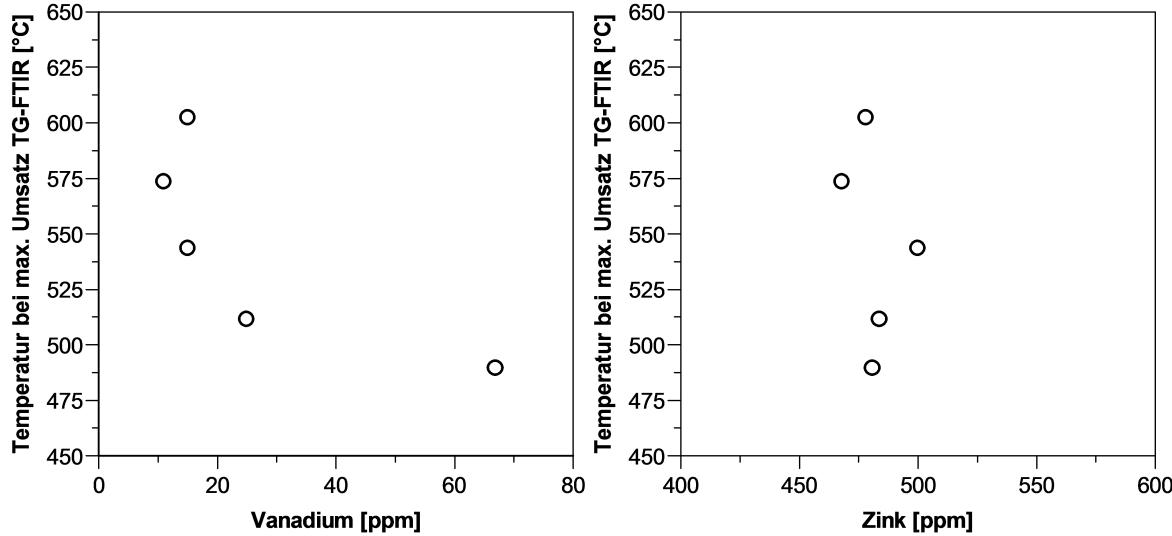


Abbildung A.11.: Temperatur bei maximalem Umsatz in der TGA-FTIR-Analyse in Abhängigkeit des Anteils von a.) Vanadium und b.) Zink der jeweiligen Pulverprobe

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bezeichnung
AGR	Abgasrückführung
BOC	Brennbeginn (engl.: <i>begin of combustion</i>)
BOI	Einspritzbeginn (engl.: <i>begin of injection</i>)
BP	Betriebspunkt
C ^R	reaktive Kohlenstoffzentren
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CR	Common Rail
C ₂ H ₂	Ethin
DI	Direkteinspritzung (engl.: <i>direct injection</i>)
DOC	Dieseloxidationskatalysator
DPF	Dieselpartikelfilter
DTI	engl.: <i>drop to idle</i>
ΔH _r	Reaktionsenthalpie [kJ/mol]
EC	elementarer Kohlenstoff (engl.: <i>elemental carbon</i>)
EELS	Elektronenergieverlustspektroskopie (engl.: <i>electron energy loss spectroscopy</i>)
ELR	European Load Response
EPA	Environmental Protection Agency
ESC	European Stationary Cycle
ETC	European Transient Cycle
EZ	Einzyylinderaggregat
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot(-Spektrometer)
H _u	unterer Heizwert [kJ/kg]
HACA	H-Abstraktion-C ₂ H ₂ -Addition (engl.: <i>H-abstraction-C₂H₂-addition</i>)
HC	Kohlenwasserstoffe (engl.: <i>hydrocarbon</i>)
HCCI	engl.: homogeneous charge compression ignition
HD	hydraulischer Durchfluss [cm ³ /sec]
HE	Haupteinspritzung
HRTEM	hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (engl.: <i>high-resolution transmission electron microscopy</i>)
HRXPS	hochauflösende Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: <i>high resolution X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
H ₂ O	Wasser
INSOF	unlöslicher organischer Anteil (engl.: <i>insoluble organic fraction</i>)
KW	Kurbelwinkel

Abkürzung	Bezeichnung
L_A	Kristallausdehnung
LHTC	Long Haul Truck Cycle
LII	Laserinduzierte Inkandeszenz
λ	Verbrennungsluftverhältnis [-]
MS	Massenspektrometer
Nfz	Nutzfahrzeug
NO	Stickstoffmonoxid
NO_x	Stickoxid-Emissionen
NO_2	Stickstoffdioxid
N_2	Stickstoff
N_2O	Distickstoffoxid, Lachgas
OC	organischer Kohlenstoff (engl.: <i>organic carbon</i>)
OM	Ölmotor
OT	oberer Totpunkt
O_2	Sauerstoff
p_{inj}	Einspritzdruck [bar]
p_{Rail}	Raildruck [bar]
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
Pkw	Personenkraftwagen
PM	Partikelmasse (engl.: <i>particulate matter</i>)
PN	Partikelanzahl (engl.: <i>particulate number</i>)
R^2	Bestimmtheitsmaß
SAED	Elektronenbeugung (engl.: <i>selected area electron diffraction</i>)
SCC	Stuttgart City Cycle
SML	maximale Rußbeladung (engl.: <i>soot mass limit</i>)
SOF	löslicher organischer Anteil (engl.: <i>soluble organic fraction</i>)
SZ	Schwärzungszahl
T_{max}	Temperatur der maximalen Emission von CO und CO_2
T_{mit}	gemittelte Temperatur zwischen Verbrennungsschwerpunkt und 10°
TC	Kurbelwinkel nach 95% Kraftstoffumsatz [K]
TGA	Gesamtkohlenstoff (engl.: <i>total carbon</i>)
TPO	Thermogravimetrische Analyse
t_{mit}	Temperaturprogrammierte Oxidation
Θ	Zeitdauer zwischen Verbrennungsschwerpunkt und 10°
VOF	Kurbelwinkel nach 95% Kraftstoffumsatz [ms]
VM	integrierte Drallzahl [-]
WHSC	engl.: <i>volatile fraction</i>
WHTC	Vollmotor
XRD	World Harmonised Stationary Cycle
	World Harmonised Transient Cycle
	Röntgenbeugung (engl.: <i>X-ray diffraction</i>)

Abbildungsverzeichnis

1.1. Emissionsgrenzwerte für schwere Nutzfahrzeuge in Europa [152]	1
2.1. Schadstoffemission eines Dieselmotors mit Direkteinspritzung (modifiziert nach [119])	4
2.2. Typische Zusammensetzung von Dieselpartikeln, modifiziert nach [30] .	6
2.3. Russbildung (schematisch), modifiziert nach [12]	7
2.4. Schematische Darstellung des PAK-Modells (links) und des Polyin-Modells (rechts) zur Beschreibung der Bildung von Rußvorläuermolekülen, modifiziert nach [77]	8
2.5. Innermotorische Russbildung und -oxidation über dem Kurbelwinkel (schematisch)	9
2.6. HRTEM-Aufnahmen a.) eines Dieselrußagglymerates und b.) von Primärpartikeln aus Dieselruß	11
2.7. Oberflächengruppen auf Russ, modifiziert nach [158]	12
2.8. Trade-Off zwischen Stickoxid- und Partikelemissionen	14
2.9. Schematischer Aufbau und Funktionsweise eines geschlossenen DPF-Systems	17
3.1. Spezifische Oberfläche als Funktion des Luft/Kraftstoff-Verhältnisses, modifiziert nach [20]	26
4.1. Schematischer Aufbau des Medium Duty Vollmotorenprüfstandes ($V_H = 7.7 \text{ l}$) nach Abgasturbolader	32
4.2. Metallfaserfilter a.) unbeladen und b.) beladen; Quarzfaserfilter a.) unbeladen und b.) beladen	34
4.3. Beispielhafter TPO-Verlauf, normierte CO_2 - und CO-Emissionen und die Gesamtemission	36
5.1. Vergleich der a.) absoluten und b.) normierten Gesamtemission an CO_2 und CO der TPO-Analysen von sechs reproduzierten C50-Russproben .	41
5.2. Temperaturen der maximalen Emission T_{max} von CO_2 und CO der TPO-Analysen von sechs reproduzierten C50-Russproben unterschiedlicher Russbeladung	42
5.3. TPO-Profile der Gesamtemissionen der Russproben A50 (Düse L12), C50 ($p_{Inj} = 1200 \text{ bar}$, Basis-Düse) und beider Russproben auf einem Filter	43

5.4. Indizierdaten bei Variation des Verbrennungsluftverhältnisses am Medium Duty Einzylinderaggregat, Basis2-Düse, Stationärpunkt A50 und C50	45
5.5. a.) NO _x -Emissionen und Schwärzungszahl und b.) CO- und HC-Emissionen bei Variation des Verbrennungsluftverhältnisses am Medium Duty Einzylinderaggregat, Basis2-Düse, Stationärpunkt A50 und C50	45
5.6. a.) Normierte CO- und CO ₂ -Emissionen und b.) T _{max} der TPO-Profile bei Variation des Verbrennungsluftverhältnisses im Stationärpunkt A50	46
5.7. a.) Normierte CO- und CO ₂ -Emissionen und b.) T _{max} der TPO-Profile bei Variation des Verbrennungsluftverhältnisses im Stationärpunkt C50	47
5.8. Indizierdaten a.) über dem Kurbelwinkel und b.) über der Zeit nach Zündbeginn bei Variation der Drehzahl im Stationärpunkt B50	48
5.9. a.) NO _x -Emissionen und Schwärzungszahl und b.) CO- und HC-Emissionen bei Variation der Drehzahl am Medium Duty Einzylinderaggregat, Basis2-Düse, Stationärpunkt B50	48
5.10. a.) Normierte CO- und CO ₂ -Emissionen und b.) T _{max} der TPO-Profile bei Variation der Drehzahl im Stationärpunkt B50, Basis2-Düse	49
5.11. Indizierdaten bei Variation der Last am Medium Duty Einzylinderaggregat, Basis1-Düse, Stationärpunkt C50	50
5.12. a.) NO _x -Emissionen und Schwärzungszahl und b.) CO- und HC-Emissionen bei Variation der Last am Medium Duty Einzylinderaggregat, Basis1-Düse, Stationärpunkt C50	51
5.13. a.) Normierte CO- und CO ₂ -Emissionen und b.) T _{max} der TPO-Profile bei Variation der Last im Stationärpunkt C50	52
5.14. Indizierdaten bei Variation der Abgasrückführrate am Medium Duty Einzylinderaggregat, Basis2-Düse, Stationärpunkt A50	53
5.15. a.) NO _x -Emissionen und Schwärzungszahl und b.) CO- und HC-Emissionen bei Variation der Abgasrückführrate am Medium Duty Einzylinderaggregat, Basis2-Düse, Stationärpunkt A50	53
5.16. a.) Normierte CO- und CO ₂ -Emissionen und b.) T _{max} der TPO-Profile bei Variation der Abgasrückführrate im Stationärpunkt A50	54
5.17. Indizierdaten bei Variation des Einspritzzeitpunktes am Medium Duty Einzylinderaggregat, Basis1-Düse, Stationärpunkt C50	56
5.18. a.) NO _x -Emissionen und Schwärzungszahl und b.) CO- und HC-Emissionen bei Variation des Einspritzzeitpunktes am Medium Duty Einzylinderaggregat, Basis1-Düse, Stationärpunkt C50	56
5.19. a.) Normierte CO- und CO ₂ -Emissionen und b.) T _{max} der TPO-Profile bei Variation des Einspritzzeitpunktes im Stationärpunkt C50	57
5.20. Indizierdaten bei Variation des Einspritzzeitpunktes der Voreinspritzung mit 6.36 (klein) und 12.72 mm ³ (gross) am Medium Duty Einzylinderaggregat, Basis1-Düse, Stationärpunkt C50	59

5.21. a.) NO _x -Emissionen und Schwärzungszahl und b.) CO- und HC-Emissionen bei Variation des Einspritzzeitpunktes der Voreinspritzung mit 6.36 (klein) und 12.72 mm ³ (gross) am Medium Duty Einzylinderaggregat, Basis1-Düse, Stationärpunkt C50	59
5.22. a.) Normierte CO- und CO ₂ -Emissionen und b.) T _{max} der TPO-Profile bei Variation des Einspritzzeitpunktes der Voreinspritzung mit 6.36 mm ³ (klein) im Stationärpunkt C50	60
5.23. a.) Normierte CO- und CO ₂ -Emissionen und b.) T _{max} der TPO-Profile bei Variation des Einspritzzeitpunktes der Voreinspritzung mit 12.72 mm ³ (gross) im Stationärpunkt C50	61
5.24. Indizierdaten bei Variation des Einspritzzeitpunktes der Nacheinspritzung (8.48 mm ³) mit konstanter HE (84.8 mm ³) und reduzierter HE (76.32 mm ³), Basis1-Düse, Stationärpunkt C50	62
5.25. a.) NO _x -Emissionen und Schwärzungszahl und b.) CO- und HC-Emissionen bei Variation des Einspritzzeitpunktes der Nacheinspritzung (8.48 mm ³) mit konstanter HE (84.8 mm ³) und reduzierter HE (76.32 mm ³), Basis1-Düse, Stationärpunkt C50	63
5.26. a.) Normierte CO- und CO ₂ -Emissionen und b.) T _{max} der TPO-Profile bei Variation des Einspritzzeitpunktes der Nacheinspritzung (8.48 mm ³) mit reduzierter HE (76.32 mm ³) im Stationärpunkt C50	64
5.27. a.) Normierte CO- und CO ₂ -Emissionen und b.) T _{max} der TPO-Profile bei Variation des Einspritzzeitpunktes der Nacheinspritzung (8.48 mm ³) mit konstanter HE (84.8 mm ³) im Stationärpunkt C50	65
5.28. Indizierdaten bei Variation des Einspritzdruckes am Medium Duty Einzylinderaggregat, Basis1-Düse, Stationärpunkt A50 und C50	66
5.29. a.) NO _x -Emissionen und Schwärzungszahl und b.) CO- und HC-Emissionen bei Variation des Einspritzdruckes am Medium Duty Einzylinderaggregat, Basis1-Düse, Stationärpunkt A50 und C50	67
5.30. a.) Normierte CO- und CO ₂ -Emissionen und b.) T _{max} der TPO-Profile bei Variation des Einspritzdruckes im Stationärpunkt A50	68
5.31. a.) Normierte CO- und CO ₂ -Emissionen und b.) T _{max} der TPO-Profile bei Variation des Einspritzdruckes im Stationärpunkt C50	69
5.32. Indizierdaten bei Variation der Düsenlochanzahl (Düsen L8, L10 und L12) am Medium Duty Einzylinderaggregat, Stationärpunkt A50 und C50	70
5.33. a.) NO _x -Emissionen und Schwärzungszahl und b.) CO- und HC-Emissionen bei Variation der Düsenlochanzahl (Düsen L8, L10 und L12) am Medium Duty Einzylinderaggregat, Stationärpunkt A50 und C50	70
5.34. a.) Normierte CO- und CO ₂ -Emissionen und b.) T _{max} der TPO-Profile bei Variation der Düsenlochanzahl (Düsen L8, L10 und L12) im Stationärpunkt A50	72
5.35. a.) Normierte CO- und CO ₂ -Emissionen und b.) T _{max} der TPO-Profile bei Variation der Düsenlochanzahl (Düsen L8, L10 und L12) im Stationärpunkt C50	72

Abbildungsverzeichnis

5.36. Indizierdaten bei Variation des k-Faktors (Düsen k1.5, k2.0 und k2.5) am Medium Duty Einzylinderaggregat, Stationärpunkt A50 und C50	73
5.37. a.) NO _x -Emissionen und Schwärzungszahl und b.) CO- und HC-Emissionen bei Variation des k-Faktors (Düsen k1.5, k2.0 und k2.5) am Medium Duty Einzylinderaggregat, Stationärpunkt A50 und C50	74
5.38. a.) Normierte CO- und CO ₂ -Emissionen und b.) T _{max} der TPO-Profile bei Variation des k-Faktors (Düsen k1.5, k2.0 und k2.5) im Stationärpunkt A50	75
5.39. a.) Normierte CO- und CO ₂ -Emissionen und b.) T _{max} der TPO-Profile bei Variation des k-Faktors (Düsen k1.5, k2.0 und k2.5) im Stationärpunkt C50	75
5.40. Indizierdaten bei Variation der Drallzahl am Medium Duty Einzylinderaggregat, Basis1-Düse, Stationärpunkt A50 und C50	77
5.41. a.) NO _x -Emissionen und Schwärzungszahl und b.) CO- und HC-Emissionen bei Variation der Drallzahl am Medium Duty Einzylinderaggregat, Basis1-Düse, Stationärpunkt A50 und C50	77
5.42. a.) Normierte CO- und CO ₂ -Emissionen und b.) T _{max} der TPO-Profile bei Variation der Drallzahl im Stationärpunkt A50	78
5.43. a.) Normierte CO- und CO ₂ -Emissionen und b.) T _{max} der TPO-Profile bei Variation der Drallzahl im Stationärpunkt C50	79
5.44. Indizierdaten bei Variation des Biodieselanteils am Medium Duty Einzylinderaggregat, Basis2-Düse, Stationärpunkt A50	80
5.45. a.) NO _x -Emissionen und Schwärzungszahl und b.) CO- und HC-Emissionen bei Variation des Biodieselanteils am Medium Duty Einzylinderaggregat, Basis2-Düse, Stationärpunkt A50	80
5.46. a.) Normierte CO- und CO ₂ -Emissionen und b.) T _{max} der TPO-Profile bei Variation des Biodieselanteils im Stationärpunkt A50	81
5.47. T _{max} der TPO-Profile aller Medium Duty Einzylinder-Rußproben (ohne Biodieselvariation) über der Schwärzungszahl	82
5.48. a.) T _{max} über der Schwärzungszahl für zwei Motoren mit unterschiedlichem Brennverfahren und b.) schematische Darstellung der Rußkonzentrationen in der frühen Verbrennungsphase bei gleicher Schwärzungszahl	84
5.49. T _{max} der Rußproben (ohne Variation der Düsenlochanzahl und des k-Faktors) in Abhängigkeit der mit dem empirischen Modell berechneten Werte, Medium Duty Einzylinderaggregat ($V_H = 1.28 \text{ l}$)	86
5.50. a.) Normierte CO- und CO ₂ -Emissionen und b.) T _{max} der TPO-Profile verschiedener Fahrzyklen und eines Lastpunktes, Heavy Duty Vollmotor ($V_H = 12.8 \text{ l}$)	87
5.51. a.) Normierte CO- und CO ₂ -Emissionen und b.) T _{max} der TPO-Profile der für die Rußanalysen herangezogenen Rußproben in Abhängigkeit von der Schwärzungszahl	89

5.52. a.) Desorbiertter Massenanteil nach 30 min Ausheizen bei 150 °C über den T _{max} -Werten der TPO-Profile (Filterußproben) und b.) Normierte CO- und CO ₂ -Emissionen von zwei Rußproben mit gleicher T _{max} und unterschiedlichen Anteilen adsorbierter Kohlenwasserstoffe	90
5.53. CO- und CO ₂ -Emissionen, H ₂ O-Emissionen und H/C-Stoffmengenverhältnis des TPO-Profils in Abhängigkeit von der Temperatur, Heavy Duty Vollmotor ($V_H = 12.8 \text{ l}$)	91
5.54. T _{max} der TPO-Profile aller Rußproben über der CO ₂ -Ausbeute, Medium Duty Einzylinderaggregat ($V_H = 1.28 \text{ l}$)	92
5.55. a.) CO ₂ -Ausbeute in Abhängigkeit von der Temperatur der Rußproben bei Raildruckvariation im Betriebspunkt C50 b.) T _{max} der TPO-Profile der Raildruckvariation im Betriebspunkt C50 über der CO ₂ -Ausbeute .	93
5.56. a.) Massenabnahme über der Temperatur bei der TG-FTIR-Analyse (der Ascheanteil wurde zur besseren Übersicht herausgerechnet) b.) Vergleich der Temperaturen bei 50 % Umsatz in der TG-FTIR mit den T _{max} -Werten aus der TPO-Analyse	94
5.57. Temperaturen bei 50 % Umsatz in der TG-FTIR in Abhängigkeit des jeweiligen Ascheanteils (Pulverproben)	95
5.58. a.) Massenabnahme über der Temperatur bei der TG-MS unter inerten Bedingungen (der Ascheanteil wurde zur besseren Übersicht herausgerechnet) und b.) Massenverlust bei 700 °C in der TG-MS unter inerten Bedingungen über den Temperaturen bei 90 % Abbrand in der TG-MS unter synthetischer Luft	96
5.59. a.) Summenhäufigkeit der Primärpartikelgrößen (Quarzfaserfilter) und b.) T _{max} der TPO-Profile über dem mittleren Primärpartikeldurchmesser der Raildruckvariation im Stationärpunkt C50 (Quarzfaserfilter) .	97
5.60. a.) Summenhäufigkeit der Primärpartikelgrößen (Pulver) und b.) T _{max} der TPO-Profile über der mittleren Primärpartikelgröße (Quarzfaserfilter)	98
5.61. Anteil an sp ² -gebundenem Kohlenstoff in Abhängigkeit der Temperatur bei 50% Umsatz bei der TGA-FTIR-Analyse der Pulverproben	99
5.62. a.) Spezifische Oberfläche über der Temperatur bei 50 % Abbrand in der TG/FTIR-Analyse (Pulverproben) und b.) Spezifische Oberfläche über dem Ascheanteil (Pulverproben)	100
5.63. Temperatur bei maximalem Umsatz in der TG/FTIR-Analyse in Abhängigkeit des Anteils (mol/mol) an der Asche von a.) Calcium und b.) Schwefel der jeweiligen Pulverprobe	101
5.64. Temperatur bei maximalem Umsatz in der TG/FTIR-Analyse in Abhängigkeit des Anteils (mol/mol) an der Asche von a.) Sauerstoff und b.) Phosphor der jeweiligen Pulverprobe	102
5.65. Temperatur bei maximalem Umsatz in der TG/FTIR-Analyse in Abhängigkeit des Gesamtascheanteils (m/m) der Pulverprobe	103

Abbildungsverzeichnis

5.66. a.) Kohlenstoff- und Sauerstoffanteil über der T_{max} der TPO-Profile (Filterproben) ohne Berücksichtigung der Asche und b.) Anteil an sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff über der T_{max} der TPO-Profile (Filterproben und Pulverproben)	104
5.67. a.) Normierte CO- und CO_2 -Emissionen und b.) T_{max} der TPO-Profile bei Variation des Einspritzzeitpunktes im Stationärpunkt C50 am Medium Duty Einzylinderprüfstand (EZ) ($V_H = 1.28$ l) und Vollmotor (VM) ($V_H = 7.7$ l)	105
5.68. a.) Temperatur vor DPF und NO_x/PM -Verhältnis und b.) Rußbeladung über der Beladungszeit bei Variation des Einspritzzeitpunktes im Stationärpunkt C50	106
5.69. a.) Rußbeladung über der Regenerationsdauer b.) Rußoxidationsrate in Abhängigkeit des Abbrands bei Variation der Rußreaktivität	107
5.70. a.) Normierte CO- und CO_2 -Emissionen bei Variation des Einspritzdrucks im Stationärpunkt C50 unter Verwendung von Gasmix 1 und 2 und b.) T_{max} der TPO-Profile bei Variation des Einspritzdrucks und des Einspritzzeitpunkts im Stationärpunkt C50 unter Verwendung von Gasmix 1 und 2	109
5.71. a.) Normierte CO- und CO_2 -Emissionen bei Variation des Einspritzdrucks im Stationärpunkt C50 unter Verwendung von Gasmix 1 und 3 und b.) T_{max} der TPO-Profile bei Variation des Einspritzdrucks und des Einspritzzeitpunkts im Stationärpunkt C50 unter Verwendung von Gasmix 1 und 3	110
5.72. T_{max} -Werte der TPO-Profile von Rußproben unterschiedlicher Fahrzyklen von Motor 1 und Motor 2	112
5.73. Simulierte maximale DPF-Beladung (SML) über der Temperatur für den jeweils reaktivsten und unreaktivsten Ruß von Motor 1 und Motor 2	2113
5.74. Applizierte Regenerationstemperaturen und die maximale DPF-Beladung über der Temperatur für Motor 1 und Motor 2	114
A.1. Messstellenplan des Medium Duty Einzylinderprüfstands ($V_H = 1.28$ l)	121
A.2. Zeichnung des am Füllkanal angebrachten Drallventils	122
A.3. Schema des Modellprüfstands zur TPO-Analyse in Anwesenheit von O_2 , NO_2 und/oder H_2O . Massendurchflussregler (MFR), Dieseloxidationskatalysator (DOC), Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (FTIR), beheizte Leitungen (rot mit X) [11]	124
A.4. Foto des TPO-Prüfstands. FTIR-Spektrometer, Waschflasche und Diffusionstrockner befinden sich hinter der Wand. Die H_2O -Dosierung und weitere Gasleitungen befinden sich unterhalb der Arbeitsfläche. [11] . .	125
A.5. Temperatur bei maximalem Umsatz in der TGA-FTIR-Analyse in Abhängigkeit des Anteils von a.) Aluminium und b.) Chrom der jeweiligen Pulverprobe	126

A.6. Temperatur bei maximalem Umsatz in der TGA-FTIR-Analyse in Abhangigkeit des Anteils von a.) Kupfer und b.) Magnesium der jeweiligen Pulverprobe	127
A.7. Temperatur bei maximalem Umsatz in der TGA-FTIR-Analyse in Abhangigkeit des Anteils von a.) Eisen und b.) Kalium der jeweiligen Pulverprobe	127
A.8. Temperatur bei maximalem Umsatz in der TGA-FTIR-Analyse in Abhangigkeit des Anteils von a.) Mangan und b.) Natrium der jeweiligen Pulverprobe	128
A.9. Temperatur bei maximalem Umsatz in der TGA-FTIR-Analyse in Abhangigkeit des Anteils von a.) Nickel und b.) Silizium der jeweiligen Pulverprobe	128
A.10. Temperatur bei maximalem Umsatz in der TGA-FTIR-Analyse in Abhangigkeit des Anteils von a.) Strontium und b.) Titan der jeweiligen Pulverprobe	129
A.11. Temperatur bei maximalem Umsatz in der TGA-FTIR-Analyse in Abhangigkeit des Anteils von a.) Vanadium und b.) Zink der jeweiligen Pulverprobe	129

Tabellenverzeichnis

3.1. Details zu den PM-Proben auf Metallfiltern, modifiziert nach [95]	22
4.1. Kenndaten des Medium Duty Einzylinder- ($V_H = 1.28 \text{ l}$) und Vollmotors ($V_H = 7.7 \text{ l}$)	29
4.2. Basisbetriebspunkte A50, B50 und C50 für die Parameterstudien am Medium Duty Einzylinderprüfstand	30
4.3. Daten der Düsenvarianten	31
4.4. Kraftstoffeigenschaften	31
4.5. Messgrößen und Messverfahren einer PegaSys Abgasanalyse	32
4.6. Betriebspunkteinstellungen bei der DPF-Beladung und Regeneration am Medium Duty Vollmotorenprüfstand	33
4.7. Gaszusammensetzungen in der TPO-Analyse (*Standardgasmix)	35

Literaturverzeichnis

- [1] AHLSTRÖM, A.F. ; ODENBRAND, C.U.I.: Combustion characteristics of soot deposits from diesel engines. In: *Carbon* 27 (1989), S. 475–483
- [2] AL-QURASHI, K. ; BOEHMAN, A.: Impact of EGR on soot nanostructure and reactivity. In: *Diesel Engine Emissions Reduction Conference, Detroit*, 2007
- [3] APPEL, J. ; BOCKHORN, H. ; FRENKLACH, M.: Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: Laminar premixed flames of C₂ hydrocarbons. In: *Combustion and Flame* 121 (2000), S. 122–136
- [4] ARNAL, C. ; ALZUETA, M.U. ; MILLERA, A. ; BILBAO, R.: Influence of water vapor addition on soot oxidation. In: *Proceedings of the European Combustion Meeting* (2011)
- [5] ATES, H. F. ; PAGE, F. M.: The combustion of soot particles in fuel-rich gases. In: *Deuxieme Symposium sur la Combustion* (1975), S. 380–384
- [6] BAER, D.R. ; GASPAR, D.J. ; NACHIMUTHU, P. ; TECHANE, S.D. ; CASTNER, D.G.: Application of surface chemical analysis tools for characterization of nanoparticles. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 396 (2010), S. 983–1002
- [7] BASSHUYSEN, R. van ; STOCK, D. ; BAUDER, R.: Audi Turbodieselmotor mit Direkteinspritzung, Teil 3. In: *MTZ Motortechnische Zeitschrift* 50 (1989)
- [8] BENAJES, J. ; NOVELLA, R. ; GARCIA, A. ; ARTHOZOUL, S.: The role of in-cylinder gas density and oxygen concentration on late spray mixing and soot oxidation processes. In: *Energy* (2011)
- [9] BERTHELOT, M.: Ueber die Wirkung der Hitze auf einige Kohlenwasserstoffe. In: *Justig Liebigs Annalen der Chemie* 139 (1866), S. 272–282
- [10] BINDER, K.: *Einfluss des Einspritzdruckes auf Strahlausbreitung, Gemischbildung und Kennwerte eines direkteinspritzenden Dieselmotors*, Technische Universität München, Dissertation, 1990
- [11] BLADT, H.: *Oxidationsreaktivität von Ruß: Einfluss intern gemischter Minerallien sowie Kraftstoff- und Abgaszusammensetzung*, Technische Universität München, Dissertation, 2013
- [12] BOCKHORN, H.: *Soot formation in combustion - Mechanisms and models*. Springer-Verlag, Berlin, 1994

- [13] BODENSTAB, H. ; BRONNENBERG, P. ; HÜTHWOHL, G. ; VOGEL, T.: Der umweltfreundliche Dieselmotor. In: *Der Nahverkehr* 5/96 (1996)
- [14] BOEHM, H.P.: Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. In: *Carbon* 40 (2002), S. 145–149
- [15] CADLE, S.H. ; GROBLICKI, P.J. ; STROUP, D.P.: An automated carbon analyzer for particulate samples. In: *Analytical Chemistry* 52 (1980), S. 2201–2206
- [16] CALCOTE, H.F. ; OLSON, D.B. ; KEIL, D.G.: Are ions important in soot formation? In: *Energy and Fuels* 2 (1988), S. 494–504
- [17] CHEN, S.K.: Simultaneous reduction of NOx and particulate emissions by using multiple injection in a small diesel engine. In: *SAE-Paper* (2000), Nr. 2000-01-3084
- [18] CHMELA, F. ; HAGER, P. ; HERZOG, P.L. ; WIRBELEIT, F.: Einspritzverlaufsformung zur Emissionsverbesserung an DI-Dieselmotoren. In: *20. Internationales Wiener Motorensymposium* (1999)
- [19] CHOI, S. ; SEONG, H.: Oxidation characteristics of gasoline direct-injection GDI engine soot: Catalytic effects of ash and modified kinetic correlation. In: *Combustion and Flame* 162 (2015), S. 2371–2389
- [20] CHUGHTAI, A.R. ; KIM, J.M. ; SMITH, D.M.: The effect of air/fuel ratio on properties and reactivity of combustion soots. In: *Journal of Atmospheric Chemistry* 43 (2002), S. 21–43
- [21] COURCOT, D. ; ABI-AAD, E. ; CAPELLE, S. ; ABOUKAIS, A.: Preparation and characterization of copper-cerium oxide catalysts and their application to the combustion of diesel soot. In: *CaPOC 4, Brüssel* (1997), S. 303–312
- [22] DARMSTADT, H. ; ROY, C. ; DONNELLY, P. J.: Comparative investigation of defects on carbon black surfaces by nitrogen adsorption and SIMS. In: *Third International Conference on Carbon Black (Mulhouse)* (2000)
- [23] DEARDEN, P. ; LONG, R.: Soot formation in ethylene and propane diffusion flames. In: *Journal of Applied Chemistry* 18 (1968), S. 243–251
- [24] DITTLER, A.: *Abgasnachbehandlung mit Partikelfiltersystemen in Nutzfahrzeugen*. Shaker Verlag, 2014
- [25] DONNET, J.B.: Structure and reactivity of carbon: from carbon black to carbon composites. In: *Carbon* 20 (1982), S. 266–282
- [26] DONNET, J.B.: Fifty years of research and progress on carbon black. In: *Second International Conference on Carbon Black (Mulhouse)* (1993), S. 1–10
- [27] DONNET, J.B. ; CUSTODERO, E.: Ordered structure observed by scanning tunneling microscopy at atomic scale on carbon black surfaces. In: *Carbon* 30 (1992), S. 813–817

- [28] DRESSELHAUS, M.S. ; DRESSELHAUS, G. ; EKLUND, P.C.: *Science of the Fullerenes and Carbon Nanotubes: Their Properties and Applications.* Academic Press Inc., San Diego, 1996
- [29] DUGGAL, V. K. ; T., Priede ; KHAN, I. M.: A study of pollutant formation within the combustion space of a diesel engine. In: *SAE* (1978), Nr. 780227
- [30] EBELSHEISER, O.: *Untersuchung des CRT-Systems in Kombination mit einem NOx-Speicherkatalysator am Nfz-Dieselmotor,* Universität Kaiserslautern, Dissertation, 2002
- [31] EUROPÄISCHE KOMMISSION: *Verordnung (EU) Nr. 459/2012 der Kommission vom 29. Mai 2012.* Amtsblatt der Europäischen Union Nr. L142/16. Juni 2012
- [32] FANNING, P.E. ; VANNICE, M.A.: A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation. In: *Carbon* 31 (1993), S. 721–730
- [33] FARRAUTO, R.J. ; VOSS, K.E.: Monolithic diesel oxidation catalysts. In: *Applied Catalysis, B: Environmental* 10 (1996), S. 29–51
- [34] FIEBIG, M. ; SCHÖNEN, M. ; GRÜTERING, U. ; PISCHINGER, S.: Einflüsse motorischer Betriebsparameter auf die Reaktivität von Dieselruss. In: *MTZ* 71 (2010), Nr. 7-8, S. 524–531
- [35] FIGUEIREDO, J.L. ; PEREIRA, M.F.R. ; FREITAS, M.M.A. ; ORFAU, J.J.M.: Modification of the surface chemistry of activated carbons. In: *Carbon* 37 (1999), S. 1379–1389
- [36] FINO, D. ; FINO, P. ; SARACCO, G. ; SPECCHIA, V.: Innovative means for the catalytic regeneration of particulate traps for diesel exhaust cleaning. In: *Chemical Engineering Science* 180 (2003), S. 64–73
- [37] FLAGAN, R. ; SEINFELD, J.: *Fundamentals of air pollution engineering.* Prentice Hall, 1988
- [38] FOSTER, D.E. ; NAJT, P.M.: Compression-ignited homogeneous charge combustion. In: *SAE-Paper* (1983), Nr. 830264
- [39] FRENKLACH, M.: A surface growth mechanism of soot particles. In: *Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute* (1996)
- [40] FRENKLACH, M.: Reaction mechanism of soot formation in flames. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 4 (2002), S. 2028–2037
- [41] GAERTNER, U. ; BINDER, K.: HCCI im Aufwind - haben heterogene Brennverfahren eine Zukunft? In: *5. Dresdner Motorenkolloquium* (2003)
- [42] GAERTNER, U. ; OBERACKER, H. ; KOENIG, G.: Der Einsatz moderner Verbrennungsfilmtechnik bei der Verbrennungsabstimmung schwerer Nfz-Dieselmotoren. In: *IV. Tagung "Motorische Verbrennung", Essen* (1999)

- [43] GAERTNER, U. ; OELSCHLEGEL, H.: Innermotorische Potentiale zur Partikel-Reduktion bei Heavy Duty Dieselmotoren. In: *AVL Forum Partikelemissionen 2002, Nürnberg* (2002)
- [44] GOERITZ, D. ; WEIGERT, A. ; RAAB, H.: Investigation of the localisation of active sites on the surface of carbon black by scanning tunneling microscopy. In: *Third International Conference on Carbon Black, Mulhouse* (2000), S. 43–50
- [45] GREEVES, G. ; MEEHAN, J. O.: Measurements of instantaneous soot concentration in a diesel combustion chamber. In: *Institution of Mechanical Engineers, Conference on Combustion in Engines, Cranfield*, 1975
- [46] HALL-ROBERTS, V.J. ; HAYHURST, A.N. ; KNIGHT, D.E. ; TAYLOR, S.G.: The origin of soot in flames: Is the nucleus an ion? In: *Combustion and Flame* 120 (2000), S. 578–584
- [47] HAMMER, J.: Evolution of the common rail technology. In: *ATA Paper* (2004), Nr. 04A5003
- [48] HAN, Z. ; ULUDOGAN, A. ; HAMPSON, G.J. ; REITZ, R.D.: Mechanism of soot and NO_x emission reduction using multiple-injection in a diesel engine. In: *SAE-Paper* (1996), Nr. 960633
- [49] HAYNES, B.S. ; WAGNER, H.: Soot formation. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 7 (1981), Nr. 4, S. 229–273
- [50] HENEIN, N.A.: Analysis of pollutant formation and control and fuel economy in diesel engines. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 1 (1976), S. 165–207
- [51] HENN, J. ; LÜDERS, H.: Dieselpartikelfilter - Potential und Chancen moderner Filtermaterialien für künftige Abgasnachbehandlungskonzepte. In: *7. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik* (1998)
- [52] HEYWOOD, J.B.: *Internal Combustion Engine Fundamentals*. McGraw-Hill Book Co., New York, 1988
- [53] HOLLEMAN, A.F. ; WIBERG, E.: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. W. de Gruyter, 1995
- [54] HUNTZICKER, J.J. ; JOHNSON, R.L. ; SHAH, J.J. ; CARY, R.A.: Analysis of organic and elemental carbon in ambient aerosol by a thermal-optical method. In: *Particulate carbon: Atmospheric life cycle*, 1982
- [55] IMARISIO, R. ; RICCO, M. ; SEBASTIANO, R.: Mehrfacheinspritzung, eine kostengünstige Lösung für Emissionsminderung von Common Rail DI Dieselmotoren. In: *9. Aachener Kolloquium "Fahrzeug- und Motorentechnik"* (2000)

- [56] ISHIGURO, T. ; SUZUKI, N. ; FUJITANI, Y. ; MORIMOTO, H.: Microstructural changes of diesel soot during oxidation. In: *Combustion and Flame* 85 (1991), S. 1–6
- [57] JACOB, E.: Neue Verfahren der Abgasnachbehandlung für verbrauchs- und partikelfoptimierte Dieselmotoren: Oxidation vor Reduktion. In: *Haus der Technik Essen* (1999)
- [58] JACQUOT, F. ; LOGIE, V. ; BRILHAC, J.F. ; GILOT, P.: Kinetics of the Oxidation of Carbon Black by NO₂ - Influence of the Presence of Water and Oxygen. In: *Carbon* 40 (2002), S. 335–343
- [59] JAPAR, S.M. ; SZKARLAT, A.C. ; GORSE, R.A. ; HEYERDAHL, E.K. ; JOHNSON, R.L. ; RAU, J.A.: Comparison of solvent extraction and thermal-optical carbon analysis methods: Application to diesel vehicle exhaust aerosol. In: *Environmental Science and Technology* 18 (1984), S. 231–234
- [60] JEGUIRIM, M. ; TSCHAMBER, V. ; BRILHAC, J.F. ; EHRBURGER, P.: Oxidation Mechanism of Carbon Black by NO₂: Effect of Water Vapour. In: *Fuel* 84 (2005), S. 1949–1956
- [61] JOHNSON, T.V.: Review of diesel emissions and control. In: *International Journal of Engine Research* 10 (2009), S. 275–285
- [62] JUNG, H. ; KITTELSON, D.B. ; ZACHARIAH, M. R.: Kinetics and visualization of soot oxidation using transmission electron microscopy. In: *Combustion and Flame* 136 (2004), S. 445–456
- [63] JUNG, J. ; LEE, J.H. ; SONG, S. ; CHUN, K.M.: Measurement of soot oxidation with NO₂-O₂-H₂O in a flow reactor simulating diesel engine DPF. In: *International Journal of Automotive Technology* 9 (2008), Nr. 4, S. 423–428
- [64] KADOTA, T. ; HENEIN, N.A. ; LEE, D.U.: Effect of fuel properties on the time resolved soot particulates in a simulated diesel spray. In: *Fifth International Automotive Propulsion Systems Symposium* (1980)
- [65] KADOTA, T. ; HENEIN, N.A. ; LEE, D.U.: A new approach to study the formation of soot particulates in diesel sprays. In: *Spring Meeting, Central States Section of the Combustion Institute* (1980)
- [66] KAZAKOV, A. ; FRENKLACH, M.: On the relative contribution of acetylene and aromatics to soot particle surface growth. In: *Combustion and Flame* 112 (1998), S. 270–274
- [67] KHAN, I. M. ; WANG, C. H. T. ; LANGRIDGE, B. E.: Coagulation and combustion of soot particles in diesel engines. In: *Combustion and Flame* 17 (1971), S. 409–419
- [68] KHAN, I.M.: Formation and combustion of carbon in a diesel engine. In: *Inst. Mech. Eng. Proc.* 184 (1969), Nr. 35, S. 36–43

- [69] KIS, V.K. ; POSFAI, M. ; LABAR, J.: Nanostructure of atmospheric soot particles. In: *Atmospheric Environment* 40 (2006), S. 5533–5542
- [70] KNAUER, M.: *Struktur-Reaktivitäts-Korrelation von Dieselruß und Charakterisierung von PAHs und Carbonylen im Abgas von Biokraftstoffen*, Technische Universität München, Dissertation, 2009
- [71] KNAUER, M. ; SCHUSTER, M.E. ; SU, D. ; SCHLÖGL, R. ; NIESSNER, R. ; IVLEVA, N.P.: Soot Structure and Reactivity Analysis by Raman Microspectroscopy, Temperature-Programmed Oxidation, and High-Resolution Transmission Electron Microscopy. In: *Journal of Physical Chemistry* 113 (2009), S. 13871–13880
- [72] KOCK, B.F. ; TRIBALET, B. ; SCHULZ, C. ; ROTH, P.: Two-color time-resolved LII applied to soot particle sizing in the cylinder of a diesel engine. In: *Combustion and Flame* 147 (2006), S. 79–92
- [73] KOENIGS, M.: *Voreinspritzung bei schnelllaufenden Pkw-Dieselmotoren mit weitgehend luftverteilender Gemischbildung*, RWTH Aachen, Dissertation, 1999
- [74] KOLAR, J.: *Stickstoffoxide und Luftreinhaltung*. Springer-Verlag, 1990
- [75] KOLTSAKIS, G.C. ; STAMATELOS, A.M.: Modeling Thermal Regeneration of Wall-Flow Diesel Particulate Traps. In: *Reactors, Kinetics, and Catalysis* 42 (1996), S. 1662–1672
- [76] KRESTININ, A.V.: Polyyne model of soot formation process. In: *Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute*, 1998, S. 1557–1563
- [77] KRESTININ, A.V.: Detailed modeling of soot formation in hydrocarbon pyrolysis. In: *Combustion and Flame* 121 (2000), S. 513–524
- [78] KRÄMER, M. ; WIRBELEIT, F. ; ENDERLE, C. ; ENDERLE, W. ; LEHNER, W. ; BINDER, K.: Potentiale der geschichteten Diesel/Wasser-Einspritzung (DI-WA) zur Absenkung der NOx- und PM-Emissionen am modernen Nutzfahrzeug-Dieselmotor. In: *VDI-Fortschrtsberichte, Reihe 12* (1996), Nr. 267, S. 36–42
- [79] KRÄMER, M. ; WIRBELEIT, F. ; WENNINGER, G. ; KRUTZSCH, B. ; FRIESS, W.: Inner- und nachmotorische Verfahren zur Stickoxidminderung bei Dieselmotoren. In: *Tagungsband des 1. Stuttgarter Symposium Kraftfahrwesen und Verbrennungsmotoren* (1995)
- [80] KUENSTLER, J. ; MORAAL, P.E. ; CHRISTEN, U. ; YACOUB, Y.M.S.: *Method for regenerating a diesel particulate filter*. 2003
- [81] KWEON, C.B. ; FOSTER, D.E. ; SCHAUER, J.J. ; OKADA, S.: Detailed chemical composition and particle size assessment of diesel engine exhaust. In: *SAE-Paper* (2002), Nr. 2002-01-2670

- [82] LANZERATH, P.: *Alterungsmechanismen von Abgaskatalysatoren für Nutzfahrzeug-Dieselmotoren*, Technische Universität Darmstadt, Dissertation, 2011
- [83] LAPUERTA, M. ; MARTOS, F.J. ; HERREROS, J.M.: Effect of engine operating conditions on the size of primary particles composing diesel soot agglomerates. In: *Aerosol Science* 38 (2007), S. 455–466
- [84] LAPUERTA, M. ; OLIVA, F. ; AGUDELO, J.R. ; BOEHMAN, A.L.: Effect of fuel on the soot nanostructure and consequences on loading and regeneration of diesel particulate filters. In: *Combustion and Flame* 159 (2012), S. 844–853
- [85] LARESGOITI, A. ; LOOS, A. C. ; SPRINGER, G. S.: Particulate and smoke emission from a light duty diesel engine. In: *Environmental Science and Technology* 11 (1977), S. 973–978
- [86] LAURENDEAU, N. M.: Heterogeneous kinetic of coal char gasification and combustion. In: *Progress in Energy and Combustion Science* (1978)
- [87] LEVY, M. ; WONG, P.: The Oxidation of Pyrolytic Graphite at Temperatures of 1400°-1800° F and at Air Velocities of 25-100 cm/sec. In: *Journal of the Electrochemical Society* 111 (1964), S. 1088–1091
- [88] LI, Z. ; SONG, C. ; SONG, J. ; Lv, G. ; DONG, S. ; ZHAO, Z.: Evolution of the nanostructure, fractal dimension and size of in-cylinder soot during diesel combustion process. In: *Combustion and Flame* 158 (2011), S. 1624–1630
- [89] LINDNER, S.: *Temperaturprogrammierte Oxidation (TPO) zur Bestimmung der Rußreaktivität und Rußkinetik bei Nutzfahrzeugdieselmotoren*, Karlsruher Institut für Technologie, Diplomarbeit, 2012
- [90] LINDNER, S. ; MASSNER, A. ; GAERTNER, U. ; BOCKHORN, H. ; KOCH, T.: Soot is not equal to soot - The importance of diesel soot reactivity for the development of combustion processes and exhaust aftertreatment systems. In: *15th Conference "The Working Process of the Internal Combustion Engine"* (2015), September
- [91] MALLAMO, F. ; BADAMI, M. ; MILLO, F.: Analysis of multiple injection strategies for the reduction of emissions, noise and BSFC of a DI CR small displacement non-road diesel engine. In: *SAE-Paper* (2002), Nr. 2002-01-2672
- [92] MASSNER, A. ; GÄRTNER, U. ; KOCH, T.: Die Reaktivität von Dieselruß und die Auswirkungen auf den Betrieb von Abgasnachbehandlungssystemen. In: *9. FAD-Konferenz*, 2011
- [93] MASSNER, A. ; GÄRTNER, U. ; KOCH, T.: Die Reaktivität von Dieselruß und die Auswirkungen auf den Betrieb von Abgasnachbehandlungssystemen. In: *7. Internationales Forum Abgas- und Partikel-Emissionen*, 2012

- [94] MATTES, P. ; REMMELS, W. ; SUDMANNS, H.: Untersuchungen zur Abgasrückführung am HochleistungsDieselmotor. In: *MTZ* 60 (1999)
- [95] MEHRING, M. ; ELSENER, M. ; KRÖCHER, O.: Mikroanalytik und Reaktivität von Dieselpartikeln. In: *MTZ Motortechnische Zeitschrift* 09 (2011), S. 690–696
- [96] MELLOR, A.M. ; CHEN, S.K.: Multiple injections with EGR effects on NOx emissions for DI diesel engines analyzed using an engineering model. In: *SAE-Paper* (2002), Nr. 2002-01-2774
- [97] MERKER, G.P. ; SCHWARZ, C. ; STIESCH, G. ; OTTO, F.: *Verbrennungsmotoren, Simulation der Verbrennung und Schadstoffbildung*. Teubner-Verlag, Wiesbaden, 2004
- [98] MERKER, G.P. ; STIESCH, G.: *Technische Verbrennung, Motorische Verbrennung*. Teubner-Verlag, Stuttgart, 1999
- [99] MERKER, G.P. ; STIESCH, G. ; OTTO, F.: *Grundlagen Verbrennungsmotoren*. Vieweg+Teubner, GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, 2009
- [100] MESSERER, A. ; NIESSNER, R. ; PÖSCHL, U.: Comprehensive Kinetic Characterization of the Oxidation and Gasification of Model and Real Diesel Soot by Nitrogen Oxides and Oxygen under Engine Exhaust Conditions: Measurement, Langmuir-Hinshelwood, and Arrhenius Parameters. In: *Carbon* 44 (2006), S. 307–324
- [101] MIYAKI, M. ; UCHIYAMA, K.: Future CR technologies for stricter emission regulations. In: *ATA Paper* (2004), Nr. 04A5006
- [102] MOHR, M. ; LAURENTIUS, W. ; BOULOUCHOS, K.: Einfluss von Motorparametern auf die Partikelemission. In: *MTZ Motortechnische Zeitschrift* 62 (2001), S. 686–692
- [103] MOLLENHAUER, K.: *Handbuch Dieselmotoren*. Springer-Verlag, Berlin, 2002
- [104] MONTGOMERY, D.T. ; REITZ, R.D.: Six-mode cycle evaluation of the effect of EGR and multiple injections on particulate and NOx emissions from a D.I. diesel engine. In: *SAE-Paper* (1996), Nr. 960316
- [105] MOULIJN, J.A. ; KAPTEIJN, F.: Towards a Unified Theory of Reaction of Carbon with Oxygen-Containing Molecules. In: *Carbon* 33 (1995), S. 1155–1165
- [106] NEEFT, J.P.A. ; MAKKEE, M. ; MOULIJN, J.A.: Diesel particulate emission control. In: *Fuel Processing Technology* (1996)
- [107] NEEFT, J.P.A. ; NIJHUIS, T.X. ; SMAKMAN, E. ; MAKKEE, M. ; MOULIJN, J.A.: Kinetics of the oxidation of diesel soot. In: *Fuel* 76 (1997), S. 1129–1136
- [108] NEER, A. ; KOYLU, U.O.: Effect of operating conditions on the size, morphology, and concentration of submicrometer particulates emitted from a diesel engine. In: *Combustion and Flame* 146 (2006), S. 142–154

- [109] N.N.: *Code of federal regulations*. Environmental Protection Agency, US Federal Register, US Government Printing Office
- [110] N.N.: *Bosch - Kraftfahrtechnisches Taschenbuch*. Vieweg, 1999
- [111] OGER, B.: *Soot characterisation in diesel engines using laser-induced incandescence*, University of Brighton, Dissertation, 2012
- [112] OTTO, K. ; SIEG, M.H. ; ZIMBO, M. ; BARTOSIEWICZ, L.: The oxidation of soot deposits from diesel engines. In: *SAE-Paper 47* (1981), S. 1–69
- [113] PAGE, F. M. ; F., Ates H.: Oxidation of soot in fuel-rich flames. In: *A.C.S. Advances in Chemistry Series* (1978), Nr. 166, S. 190–197
- [114] PARK, C. ; KOOK, S. ; BAE, C.: Effects of multiple injections in a HSDI diesel engine equipped with common-rail injection system. In: *SAE-Paper* (2004), Nr. 2004-01-0127
- [115] PFLAUM, S.B.: *Entwicklung und Untersuchung eines Brennverfahrens für Niedrigstemissionen bei Dieselmotoren*, Technische Universität München, Dissertation, 2011
- [116] PICKETT, L.M. ; SIEBERS, D.L.: Soot in diesel fuel jets: effects of ambient temperature, ambient density, and injection pressure. In: *Combustion and Flame* 138 (2004), S. 114–135
- [117] PIERPONT, D.A. ; MONTGOMERY, D.T. ; REITZ, R.D.: Reducing particulate and NOx using multiple injections and EGR in a DI diesel. In: *SAE-Paper* (1995), Nr. 950217
- [118] PISCHINGER, F. ; SCHULTE, H. ; JANSEN, J.: Grundlagen und Entwicklungslinien der dieselmotorischen Brennverfahren. In: *VDI* (1988), Nr. 714, S. 61–93
- [119] PISCHINGER, S.: *Verbrennungsmotoren - Band II. Vorlesungsumdruck*. RWTH Aachen, Lehrstuhl für Verbrennungskraftmaschinen, 2004
- [120] PLEE, S.L. ; AHMAD, T. ; MYERS, J.P.: Flame temperature correlation for the effects of exhaust gas recirculation on diesel particulate and NOx emissions. In: *SAE-Paper* (1981), Nr. 811195
- [121] RADCLIFFE, S. W. ; APPLETON, J. P.: Soot oxidation rates in gas turbine engines. In: *Combustion Science and Technology* 4 (1971), S. 171–175
- [122] RAJ, A. ; YANG, S.Y. ; CHA, D. ; TOYOUO, R. ; CHUNG, S.H.: Structural effects on the oxidation of soot particles by O₂: Experimental and theoretical study. In: *Combustion an Flame* 160 (2013), Nr. 9, S. 1812–1826
- [123] RIEDEL, E.: *Anorganische Chemie*. W. de Gruyter, 1994

- [124] ROSNER, D.E. ; ALLENDORF, H.D.: Comparative Studies of the Attack of Pyrolytic and Isotropic Graphite by Atomic and Molecular Oxygen at High Temperature. In: *AIAA Journal* 6 (1968), S. 650–654
- [125] SCHAEFER-SINDLINGER, A. ; LAPPAS, I. ; VOGT, C.D. ; ITO, T. ; KURACHI, H. ; MAKINO, M. ; TAKAHASHI, A.: Efficient material design for diesel particulate filters. In: *Topics in Catalysis* 42-43 (2007), S. 307–317
- [126] SCHEID, E. ; REUTER, U. ; XU, H.: Orte der Selbstzündung bei der dieselmotorischen Verbrennung. In: *Forschungsbericht SFB 224, RWTH Aachen* (1988)
- [127] SCHLOZ, E.: *Untersuchungen zur homogenen Dieselverbrennung bei innerer Gemischbildung*, Universität Karlsruhe, Dissertation, 2003
- [128] SCHMID, J.: *Charakterisierung der Partikulären Emission von Motoren: Reaktivität, Struktur und Leitfähigkeit von Dieselruß*, Technische Universität München, Lehrstuhl für Analytische Chemie, Dissertation, 2012
- [129] SCHMID, J. ; GROB, B. ; NIESSNER, R. ; IVLEVA, N.P.: Multiwavelength Raman Microspectroscopy for Rapid Prediction of Soot Oxidation Reactivity. In: *Analytical Chemistry* 83 (2011), S. 1173–1179
- [130] SCHÖPPE, D. ; GUERRASSI, N.: Innovative common rail system for future low emission diesel vehicles. In: *ATA Paper* (2004), Nr. 04A5005
- [131] SCHÖPPE, D. ; SPADAFORA, P. ; GUERRASSI, N. ; GREEVES, G. ; GUERTS, D.: Einspritzsysteme für Motoren mit hoher Leistungsdichte. In: *6. Dresden Motorenkolloquium* (2003)
- [132] SCHWABE, K.: *9. Lehrbrief Physikalische Chemie*. VEB Verlag Technik, Berlin, 1969
- [133] SEIFERT, U.: Entwicklungsmöglichkeiten des Dieselmotors. In: *Maschinenwelt Elektrotechnik* 6/7 (1989), Nr. 44
- [134] SHAH, S.D. ; COCKER, D.R. ; MILLER, J.W. ; NORBECK, J.M.: Emission rates of particulate matter and elemental and organic carbon from in-use diesel engines. In: *Environmental Science and Technology* 38 (2004), S. 2544–2550
- [135] SHAH, S.D. ; OGUNYOKU, T.A. ; MILLER, J.W. ; COCKER, D.R.: On-road emission rates of PAH and n-alkane compounds from heavy-duty diesel vehicles. In: *Environmental Science and Technology* (2005)
- [136] SHI, J.P. ; MARK, D. ; HARRISON, R.M.: Characterization of particles from a current technology heavy-duty diesel engine. In: *Environmental Science and Technology* 34 (2000), S. 748–755
- [137] SHRIVASTAVA, M. ; NGUYEN, A. ; ZHENG, Z. ; WU, H.-W. ; JUNG, H.S.: Kinetics of Soot Oxidation by NO₂. In: *Environmental Science and Technology* 44 (2010), S. 4796–4801

- [138] SONG, J. ; ALAM, M. ; BOEHMAN, A.L.: Characterization of diesel and biodiesel soot. In: *Preprints of Papers - American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry* 49 (2004), S. 767–769
- [139] SONG, J. ; ALAM, M. ; WANG, J. ; BOEHMAN, A.: Fuel impacts on soot nanostructure and reactivity. In: *Diesel Engine Emissions Reduction Conference, Detroit*, 2004
- [140] SONG, J. ; SONG, C. ; TAO, Y. ; Lv, G. ; DONG, S.: Diesel soot oxidation during the late combustion phase. In: *Combustion and Flame* 158 (2011), S. 446–451
- [141] STANGLMAIER, R.H. ; ROBERTS, C.E.: Homogeneous charge compression ignition (HCCI): Benefits, compromises, and future engine applications. In: *SAE-Paper* (1999)
- [142] STANMORE, B.R. ; BRILHAC, J.F. ; GILOT, P.: The oxidation of soot: A review of experiments, mechanisms and models. In: *Carbon* 39 (2001), S. 2247–2268
- [143] STANMORE, B.R. ; TSCHAMBER, V. ; BRILHAC, J.-F.: Oxidation of Carbon by NO_x, with Particular Reference to NO₂ and N₂O. In: *Fuel* 87 (2008), S. 131–146
- [144] STIESCH, G. ; EIGLMEIER, C. ; MERKER, G.P. ; WIRBELEIT, F.: Möglichkeiten und Anwendung der phänomenologischen Modellbildung im Dieselmotor. In: *MTZ* 60 (1999)
- [145] STOECKLI, F. ; GUILLOT, A. ; SLASLI, A. ; HUGI-CLEARY, D.: Microporosity in carbon blacks. In: *Third International Conference on Carbon Black* (2000), S. 67–75
- [146] SU, D.S. ; MÜLLER, J.-O. ; JENTOFT, R.E. ; ROTHE, D. ; JACOB, E. ; SCHLÖGL, R.: Fullerene-like soot from EuroIV diesel engine: consequences for catalytic automotive pollution control. In: *Topics in Catalysis* 30/31 (2004), Nr. 1-4, S. 241–244
- [147] SU, T.F. ; CHANG, C.T. ; REITZ, R.D. ; FARREL, P.V. ; PIERPONT, A.D. ; TOW, T.C.: Effects of injection pressure and nozzle geometry on spray SMD and D.I. emissions. In: *SAE-Paper* (1995), Nr. 952360
- [148] TABOR, K. ; GUTZWILLER, L. ; ROSSI, M.J.: Heterogeneous Chemical Kinetics of NO₂ on Amorphous Carbon at Ambient Temperature. In: *Journal of Physical Chemistry* 98 (1994), S. 6172–6186
- [149] TAKEDA, Y. ; NAKAGOME, K. ; NIIMURA, K.: Emission characteristics of premixed lean diesel combustion with extremely early staged fuel injection. In: *SAE-Paper* (1996), Nr. 961163
- [150] THIEMANN, W.: Messungen und Rechnungen zur Bestimmung der Abhängigkeit des Verbrennungsablaufs vom Einspritzvorgang im schnelllaufenden Dieselmotor mit direkter Kraftstoffeinspritzung. In: *VDI-Fortschrittsberichte, Reihe 12* (1989), Nr. 119

- [151] TOW, T.C. ; PIERPONT, D.A. ; REITZ, R.D.: Reducing particulate and NOx emissions by using multiple injections in a heavy duty D.I. diesel engine. In: *SAE-Paper* (1994), Nr. 940897
- [152] UMWELTBUNDESAMT: Grenzwerte Schadstoffemissionen LKW Busse. In: <http://www.umweltbundesamt.de/themen/verkehr-laerm/emissionsstandards/schwere-nutzfahrzeuge>, aufgerufen am 01.08.2014 (2014)
- [153] VANDER WAL, R.L. ; TOMASEK, A.J.: Soot Oxidation: Dependence upon Initial Nanostructure. In: *Combustion and Flame* (2003)
- [154] VUK, C. T. ; JONES, M. A. ; JOHNSON, J. H.: The measurement and analysis of the physical character of diesel particulate emissions. In: *SAE* (1976), Nr. 760131
- [155] WACHTER, W.: *Die Umweltrelevanz des Dieselmotors*. Vorlesungsumdruck, TU Graz, 2002
- [156] WALKER, P.L. ; AUSTIN, L.G. ; NANDI, S.P. ; WALKER, P.L. (Hrsg.): *Chemistry and physics of carbon, vols. 1 and 2*. Marcel McGraw, New York, 1966
- [157] WARNATZ, J. ; MAAS, U. ; DIBBLE, R.: *Technische Verbrennung*. Springer-Verlag, Berlin, 1997
- [158] WIEDERHOLD, H.: *Modifizierung von Carbon Black mit Ozon: Struktur und Kinetik der Oberflächenintermediate*, Technische Universität Darmstadt, Dissertation, 2007
- [159] WÖLFLE, M.: *Untersuchung der Schadstoffbildung im Zylinder eines direkteinspritzenden PKW-Dieselmotors*, RWTH Aachen, Dissertation, 1994
- [160] WU, K. ; PETERSON, R.: Correlation of nitric oxide emission from a diesel engine with measured temperature and burning rate. In: *SAE* (1986), Nr. 861566
- [161] XI, J. ; ZHONG, B.-J.: Review: Soot in diesel combustion. In: *Chemical Engineering & Technology* (2006), Nr. 29, S. 665–673
- [162] YEH LIU, K. ; ARMAS, O. ; VANDER WAL, R.L. ; BOEHMAN, A.L.: Impact of engine operating modes and combustion phasing on the reactivity of diesel soot. In: *Combustion and Flame* 160 (2013), S. 682–691
- [163] YEH LIU, K. ; VANDER WAL, R.L. ; ARMAS, O. ; BOEHMAN, A.L.: Impact of fuel formulation on the nanostructure and reactivity of diesel soot. In: *Combustion and Flame* 159 (2012), S. 3597–3606
- [164] YUAN, S. ; MERIAUDEAU, P. ; PERRICHON, V.: Catalytic combustion of diesel soot particles on copper catalysts supported on TiO₂. Effect of potassium promoter on the activity. In: *Applied Catalysis, B: Environmental* 3 (1994), S. 319–333

- [165] ZAWADZKI, J. ; WISNIEWSKI, M. ; SKOWRONSKA, K.: Heterogeneous Reactions of NO and NO-O₂ on the Surface of Carbons. In: *Carbon* 41 (2003), S. 235–246
- [166] ZELDOVICH, J.: The oxidation of nitrogen in combustion and explosions. In: *Acta Pysicochimica U.R.S.S.* 21 (1946), Nr. 4
- [167] ZHANG, R. ; KOOK, S.: Structural evolution of soot particles during diesel combustion in a single-cylinder light-duty engine. In: *Combustion and Flame* (2015)
- [168] ZHAO, F. ; ASMUS, T.W. ; ASSANIS, D.N. ; DEC, J.E. ; ENG, J.A. ; NAJT, P.M.: Homogeneous charge compression ignition (HCCI) engines: Key research and development issues. In: *SAE, Warrendale* (2003)
- [169] ZIELINSKA, B. ; SAGEBIEL, J. ; ARNOTT, W.P. ; ROGERS, C.F. ; KELLY, K.E. ; WAGNER, D.A.: Phase and size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel and gasoline vehicle emissions. In: *Environmental Science and Technology* (2004)
- [170] ZILLMER, M.: *Stickoxid- und Rußbildung bei dieselmotorischer Verbrennung*, TU Braunschweig, Dissertation, 1998

Publikationen

Vorträge

Lindner, S.; Massner, A.; Gärtner, U.; Koch, T.

„*Impact of engine combustion on the reactivity of diesel soot from commercial vehicle engines*“, 14th Stuttgart International Symposium, Stuttgart, Germany, March 18 - 19, 2014

Lindner, S.; Massner, A.; Gärtner, U.; Koch, T.

„*Impact of engine combustion on the reactivity of diesel soot from commercial vehicle engines*“, THIESEL 2014 Conference on Thermo- and Fluid Dynamic Processes in Direct Injection Engines, Valencia, Spain, September 9 - 12, 2014

Lindner, S.; Massner, A.; Gärtner, U.; Bockhorn, H.; Koch, T.

„*Soot is not equal to soot - The importance of diesel soot reactivity for the development of combustion processes and exhaust aftertreatment systems*“, 15th Conference „The Working Process of the Internal Combustion Engine“, Graz, Austria, September 24 - 25, 2015

Poster

Lindner, S.; Massner, A.; Gärtner, U.; Koch, T.

8. Internationales Forum „Abgas- und Partikel-Emissionen“, Ludwigsburg, Germany, April 1 - 2, 2014

Paper

Lindner, S.; Massner, A.; Gärtner, U.; Koch, T.

„*Russreaktivität bei Nutzfahrzeug-Dieselmotoren*“, Motortechnische Zeitschrift MTZ, 04/2014, 74 - 79

Lindner, S.; Massner, A.; Gärtner, U.; Koch, T.

„*Impact of engine combustion on the reactivity of diesel soot from commercial vehicle engines*“, International Journal of Engine Research, 2015, Vol. 16, 104 - 111

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Sven Lindner
Geburtsdatum: 23.01.1988
Geburtsort: Karlsruhe

Schulbildung

07/1994 - 06/1998 Grundschule, Hagenbach
07/1998 - 03/2007 Europa-Gymnasium, Wörth am Rhein

Studium

10/2007 - 10/2012 Verfahrenstechnik (Diplom), Karlsruher Institut für Technologie
Schwerpunkt Thermische und Chemische Verfahrenstechnik
08/2011 - 12/2011 Auslandssemester an der Königlichen Technischen Hochschule,
Stockholm, Schweden
04/2012 - 10/2012 Diplomand bei der Daimler AG, Stuttgart-Untertürkheim

Berufliche Laufbahn

11/2012 - 10/2015 Doktorand bei der Daimler AG, Stuttgart-Untertürkheim
Advanced Engineering „Performance & Emissions MDEG“
Seit 11/2015 Entwicklungsingenieur bei der Daimler AG, Stuttgart-Untertürkheim
„Performance & Emissions MDEG“