

Senkung der Emissionen eines PKW mit  
direkteinspritzendem Dieselmotor  
durch Verwendung von Kraftstoffen  
mit abgestimmtem Siede – und Zündverhalten

von dem

Fachbereich Chemie

der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl. Chem. Thomas Garbe

geboren am 14.6.1973, in Lehrte

2002

Referent: Prof. Dr. Diethard Hesse  
Correferent: Prof. Dr. Bernd Hitzmann  
Tag der Promotion : 10.12.2001



## **Inhalt der Arbeit**

In dieser Arbeit wird der Einfluß des verwendeten Kraftstoffes auf die Emissionen eines typischen Diesel - PKW (mit Pumpe - Düse Motor) im europäischen Zertifizierungszyklus untersucht. Es werden hierbei nicht willkürlich ausgesuchte Standardparameter variiert, sondern es wird die Siedekurve und die Verteilung der Cetanzahl über diese stoffliche Zusammensetzung als Basis der Untersuchungen gewählt.

Die Versuchsergebnisse bestätigen, daß sogar bei gleichbleibender Cetanzahl durch Veränderung der Kraftstoffbeschaffenheit unter anderem der Ausstoß von NO, NO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub>, an Partikelmasse, an Partikelanzahl, sowie an Kohlenstoffmonoxid und an verschiedenen Kohlenwasserstoffen verändert werden kann. Sogar der Kraftstoffverbrauch wird unter bestimmten Umständen verbessert.

Das Ansprechen des Motors auf Kraftstoffmodifikationen ist abhängig von der anliegenden Last, von der Drehzahl, vom Erwärmungsgrad des Zylinders und von der Dynamik des laufenden Betriebs. Die Einstellung bestimmter Parameter des Motormanagements kann diese Sensitivität beeinflussen.

## **Abstract**

This work shows the influence of diesel fuel on the emissions of a typical car with unit injector diesel engine in the New European Driving Cycle. Instead of varying standard parameters, it was decided to use the boiling curve and the distribution of the Cetane Number over this boiling curve as basis of investigation.

The results show, that even with constant Cetane Number the emission of NO, NO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub>, of particulate mass and number could be changed as well as carbon monoxid and different hydrocarbons. Even fuel consumption could be improved under certain conditions.

The sensitivity of the engine on fuel modification depends on engine load and speed, on cylinder temperature and on the driving dynamics. This sensitivity can be influenced by the used engine management.

Schlagworte: Pumpe Düse Motor, Dieselkraftstoff, Emissionen

key words: unit injector engine, diesel fuel, emissions

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1998 bis Oktober 2001 am Institut für Technische Chemie der Universität Hannover unter Anleitung von Prof. Dr. D. Hesse angefertigt. An dieser Stelle möchte ich ihm für das interessante Thema und die Betreuung der Arbeit danken.

Herrn Priv. Doz. Dr. B. Hitzmann danke ich für die Übernahme des Koreferates.

Herrn Prof. Dr. C. Steinle danke ich für die Möglichkeit, während meiner Promotion Kenntnisse im Bereich Fach Unternehmensführung und Organisation zu erwerben.

Der Volkswagen AG, namentlich Herrn R. Dorenkamp, danke ich für die Bereitstellung des Fahrzeugs, der Prüfstände, der Arbeitsmittel sowie für die Möglichkeit, im Rahmen eines Doktorandenvertrages die notwendigen Arbeiten durchzuführen.

Herrn W. Engeler danke ich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe bei der Volkswagen AG und die Unterstützung während meiner Promotion.

Ferner danke ich Herrn Dr. O. Bechmann, Frau Hasse, Frau Dr. M. Kösters und Frau Dr. M. Auphan de Tessian für die ständige Unterstützung, Hilfsbereitschaft sowie für die wertvollen Anregungen und Diskussionen. Ebenso gilt mein Dank Herrn K. Grosser und Herrn A. Haeger für beständige Hilfestellung.

Weiterhin danke ich den Mitarbeitern der Hallen 79, ET 8 und 72 für stets zuverlässige Messungen, Auf- und Umbauten. Desgleichen danke ich den Mitarbeitern der Instrumentellen Analytik und des Zentrallabors für stetige Hilfestellung.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Problemstellung</b>	
	1	
<b>2</b>	<b>Theoretischer Teil</b>	
2.1	Grundprozesse der technischen Verbrennung	4
2.2	Produkte der technischen Verbrennung	8
2.3	Antrieb von PKW durch dieselmotorische Verbrennung	15
2.4	Beschreibung von Dieselkraftstoff zur Voraussage seines Einflusses auf motorisches Verhalten	26
<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	
3.1	Versuchsfahrzeug und Versuchsmotor	55
3.2	Untersuchte Kraftstoffe	57
3.3	Prüfstände und Probennahme	68
3.4	Verwendete Abgasanalytik	69
3.5	Fehlererwartung	71
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	
4.1	Emissionskollektiv bei Verwendung von Standardkraftstoffen	73
4.2	Emissionen bei Gebrauch von Kraftstoffen mit verändertem Siedebeginn	76
4.3	Emissionen bei Gebrauch der Kraftstoffe mit verändertem Siedeende	98
4.4	Wechselwirkung zwischen Kraftstoffeinfluß und Motormanagement	116
4.5	Emissionen bei Verwendung esterhaltiger Kraftstoffe	119
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	
	127	
<b>6</b>	<b>Anhang</b>	
6.1	Abkürzungen und Formelzeichen	130
6.2	Literaturverzeichnis	132



# 1 Einleitung und Problemstellung

Individuelle Fortbewegung ist ein elementares menschliches Bedürfnis. Das Automobil ist nur eines der zahlreichen zur Verfügung stehenden Verkehrsmittel, welches die höchst unterschiedlichen Ansprüche der verschiedenen Nutzer befriedigen kann. Während die Fahrer von Personenkraftwagen hauptsächlich ein sportliches Fahrverhalten, Sicherheit, Komfort und Kosteneffizienz verlangen, müssen aber auch die Interessen der Allgemeinheit berücksichtigt werden. Der Gesetzgeber muß in ihrem Sinne Maßnahmen zum reibungslosen Ablauf des gesamten Verkehrs, zur Gewährleistung der Sicherheit aller Verkehrsteilnehmer, zur Schonung von Ressourcen bei Herstellung und Betrieb der Verkehrsmittel sowie zum Schutz der Umwelt ergreifen. Dabei ist insbesondere die Begrenzung gesundheitsschädlicher Emissionen wie von Stickoxiden, Kohlenstoffmonoxid, unverbrannten Kohlenwasserstoffen (HydroCarbons) und von Ruß von erheblicher Bedeutung. Letzterer steht im Verdacht, krebserregend zu sein<sup>1</sup>. Auch der Ausstoß klimarelevanter Gase wie Kohlenstoffdioxid und die Emission von Lärm müssen nach Möglichkeit gering gehalten werden.

Die Schadstoffemission und die Emission von CO<sub>2</sub> liegen durch gesetzliche Vorgaben u.a. in der Hand der Automobilhersteller. Innerhalb einer Fahrzeugkategorie, z.B. bei Nutzfahrzeugen, Otto- oder Diesel - PKW sind Obergrenzen für bestimmte Schadstoffe verbindlich vorgeschrieben, die für jedes einzelne Fahrzeug eingehalten werden müssen. Dieselmotorische Brennverfahren, zu denen auch das in dieser Arbeit behandelte Pumpe - Düse - Verfahren zählt, zeigen generell den geringsten Kraftstoffverbrauch. Die Schadstoffemissionen sind hier technisch jedoch schwerer zu begrenzen als beim Ottomotor, weshalb hier Zugeständnisse an den Hersteller gemacht werden. Da nicht jederzeit die Emissionen eines jeden Kfz gemessen werden können, sind Zertifizierungsbedingungen definiert, die als typische Fahrzustände angesehen werden. Europäische Grenzwerte und Zertifizierungsbedingungen, wie sie für direkteinspritzende Diesel - PKW in Tabelle 1.1 angegeben sind, werden regelmäßig dem technischen Fortschritt angepaßt.

Stufe	EU I	EU II	EU III	EU IV
Testbedingungen	Drittmix	NEFZ	NEFZ	NEFZ 2000
verpflichtend für Erstzulassungen	ab 1992	ab 1997	ab 2001	ab 2005
CO	3,16 g/km	1,0 g/km	0,64 g/km	0,5 g/km
HC + NO <sub>x</sub>	1,13 g/km	0,9 g/km	0,56 g/km	0,3 g/km
NO <sub>x</sub>				0,025 g/km
Partikel	0,18 g/km	0,10 g/km	0,05 g/km	0,025 g/km

Tabelle 1.1: Schadstoffgrenzwerte für direkteinspritzende Diesel - PKW

Zudem haben sich die europäischen Hersteller verpflichtet, innerhalb der europäischen Flotte eine Absenkung der CO<sub>2</sub> - Emissionen zu gewährleisten und zwar bis zum Jahr 2008 auf durchschnittlich 140 g/km.

Üblicherweise werden die Grenzwerte durch Optimierung des Motors und durch verschiedene Maßnahmen der Abgasnachbehandlung erfüllt. Zusätzlich kann unter anderem die in einem Fahrzustand benötigte Motorleistung durch die Reduktion der Fahrzeugmasse, des Luft- und des Rollwiderstandes verringert werden. Auch kann die Verwendung geeigneter Kraftstoffe zu einer Verringerung bestimmter Abgase führen. Einige wenige Einzelmaßnahmen, insbesondere im motorischen Bereich, führen bei Anhebung bestimmter Emissionen zur Minderung anderer. Ebenso kann eine Wechselwirkung zwischen Emissions- und Verbrauchsveränderung bestehen.

Theoretische Überlegungen legen nahe, daß es keinen allgemein optimalen Dieselkraftstoff gibt, sondern daß für jedes einzelne Dieselmotorenverfahren und letztlich für jede Motorgeometrie bestimmte Eigenschaften des Brennstoffes angepaßt werden müssen. Ebenso gilt, daß bei unterschiedlichen Fahrzuständen eines (definierten) Fahrzeuges eine Änderung der Kraftstoffbeschaffenheit qualitativ und quantitativ verschiedene Auswirkungen haben kann.

In dieser Arbeit soll geklärt werden, in wie weit die Verbrennung in einem Pumpe - Düse - Motor durch die Veränderung des Kraftstoffes so beeinflußt werden kann, daß die Emission insbesondere von Stickoxiden und von Partikeln abnimmt. Von besonderem Interesse ist dabei das Verhalten bei dynamischem Betrieb des Motors. Ein für Nutzer repräsentatives Fahrverhalten wird dabei durch den europäischen Zertifizierungslauf NEFZ simuliert. Im Verlauf der Arbeit hat sich überraschend gezeigt, daß auch die Energieausbeute und damit die CO<sub>2</sub> - Emission im dynamischen Fahrzyklus durch den Kraftstoff beeinflußt werden kann. Die Minderung der Kohlenwasserstoff- und Kohlenmonoxidemission wird als untergeordnet betrachtet, da hier zusätzlich noch eine Minderung durch die passive Abgasnachbehandlung erfolgen kann. Die Größenverteilung und Anzahl der im Abgas enthaltenen festen Partikel sowie der Ausstoß von Aldehyden sind derzeit in der öffentlichen Diskussion und werden deshalb ebenfalls am Rande dargestellt.

Die betrachteten Kraftstoffe weisen vor allem ein verändertes Verdampfungsverhalten, Zünd- und Brennverhalten auf. Die hierfür relevanten Stoffeigenschaften können bei rein kohlenwasserstoffhaltigen Kraftstoffen weitgehend auf die Siedekurve und auf die Cetanzahl in bestimmten Bereichen dieser Siedekurve zurückgeführt werden. Bei sauerstoffhaltigen Kraftstoffen spielen auch die Konzentration und der Bindungszustand des Sauerstoffes eine Rolle. In dieser Arbeit werden Carbonsäureester als Kraftstoffkomponenten verwendet, welche im Siedebereich normgerechten Dieselkraftstoffes in die Gasphase übergehen und deren Zündverhalten ungefähr dem von Dieselkraftstoff entspricht.

Der Einfluß von Vorläufersubstanzen wie polyzyklischer Aromaten und schwefelhaltiger Kohlenwasserstoffe etwa auf die Partikelbildung wird in der Arbeit nicht untersucht. Es sei hier jedoch auf einige Vorstudien am selben motorischen System verwiesen<sup>22, 41, 43, 47</sup>. Auch eventuelle Einflüsse auf die Alterung des Motors und der Abgasanlage werden nicht berücksichtigt. In der Arbeit wird weder auf den Einfluß verbrennungsfördernder Additive, zugesetzten Wassers noch sonstiger Substanzen abweichend von der Formel  $C_uH_vO_w$  eingegangen. Die Gestaltung der Kraftstoffe vernachlässigt Aspekte der Herstellungskosten, der Betriebssicherheit, des Betriebsverhaltens bei sehr niedrigen Temperaturen, der technischen Umsetzbarkeit, der Verfügbarkeit von Komponenten im technischen Maßstab sowie des Aufwandes und der Emission bei der Kraftstoffherstellung. Viele der untersuchten Kraftstoffe entsprechen nicht der DIN EN 590<sup>23</sup>, die die Beschaffenheit von Dieselmotorkraftstoff verbindlich regelt.

Als Versuchsträger dient in der Arbeit ein Passat mit Pumpe - Düse - Motor, der 85 kW Leistung erbringt. Das Fahrzeug kann als repräsentativ für den deutschen Markt gelten, da es einen hohen Anteil an der Fahrzeugflotte und insbesondere an der gefahrenen Kilometerleistung hat. Das Fahrzeug ist zudem auf dem derzeit höchsten (Serien-) Entwicklungsstand, so daß die gewonnenen Erkenntnisse eine gewisse Zeit Bestand haben werden.

Auf einem Motorprüfstand wird der Kraftstoff mit dem besten Gesamtverhalten im stationären und dynamischen Betrieb an einem identischen Aggregat untersucht und eine Wechselwirkung zum Motormanagement aufgezeigt.

Die Arbeit soll zeigen, daß innerhalb motormechanisch gesetzter Grenzen die Emission jedes Schadstoffes gesenkt und der Wirkungsgrad des Motors durch die Wahl eines geeigneten Kraftstoffes erhöht werden kann. Viele Kraftstoffmaßnahmen bewirken eine Verringerung sämtlicher ausgestoßener Schadstoffe. Es ist aber nicht möglich, einen Kraftstoff zu definieren, durch dessen Verwendung im NEFZ sämtliche Emissionen - bezogen auf mögliche Kraftstoffeinflüsse - minimiert werden.

## 2 Theoretischer Teil

### 2.1 Grundprozesse der technischen Verbrennung

Technische Verbrennungen dienen mit wenigen Ausnahmen - wie z.B. der gezielten Rußerzeugung - zur Produktion von Wärme und gegebenenfalls deren Umsetzung in andere Energieformen<sup>2</sup>. Als Brennstoff werden zumeist Kohlenstoff oder Kohlenwasserstoffe, die mitunter auch in größeren Mengen chemisch gebundenen Sauerstoff enthalten, verwendet. Als Verunreinigung sind häufig größere Anteile schwefel-, stickstoff- und phosphorhaltiger Verbindungen vorhanden. Hier soll im weiteren nur auf die Verbrennung von reinen Stoffen oder Stoffgemischen eingegangen werden, die bei Raumtemperatur flüssig sind und deren Bestandteile der Formel  $C_uH_v$  oder  $C_uH_vO_w$  entsprechen. Dabei brennen tatsächlich stets die verdampften Kohlenwasserstoffe; auch eine „brennende Flüssigkeit“ ist zumeist so zu verstehen, daß auf der Flüssigkeitsoberfläche eine Gasschicht entsteht, welche im eigentlichen brennt.

Grundsätzlich besteht eine Verbrennung aus den folgenden Prozessschritten:

- Herstellung eines zündfähigen Gasgemisches durch Stofftransport und Energiezufuhr
- Zündung und Umsetzung von Brennstoff und Sauerstoff zu  $CO_2$  und Wasser



- Stoff- und Energieabfuhr aus der Reaktionszone

Damit eine Zündung erfolgen kann, müssen die Edukte zunächst hinreichend vermischt werden, so daß die Konzentrationen des Sauerstoffs und der Kohlenwasserstoffe über den stoffspezifischen Zündgrenzen liegen. Weiterhin muß von außen oder aus einer bestehenden Reaktion Energie zugeführt werden, damit die Bedingungen für eine Radikalkettenreaktion erfüllt werden. In der Praxis wird diese Energie entweder durch die gleichmäßige Erwärmung des gesamten Reaktionsgases etwa durch Kompression oder aber durch einen sehr heißen Zündfunken bewirkt. Die Reaktivität der Brennstoffmoleküle ist hierbei von besonderer Bedeutung; die Zündfähigkeit von Kohlenwasserstoffen ist außerordentlich stoffspezifisch. Der erste Reaktionsschritt bei der Zündung besteht in der thermischen Erzeugung reaktiver Radikale, z.B.



Die Konzentrationen der verschiedenen reaktiven und inerten Spezies in der Gasphase, die Temperaturen, die Diffusionskoeffizienten der gebildeten

Radikale, welche zudem vom Druck abhängt, entscheiden, ob Kettenfortpflanzung unter Oxidation, wie beispielsweise



stattfinden kann. Sowohl Rekombinationen von Radikalen an festen Oberflächen als auch Gasphasenreaktionen führen zum Kettenabbruch:



Typische Kettenverzweigungsmechanismen, welche im folgenden eine explosionsartige Verbrennung initiieren, sind

bei  $800 \text{ K} < T < 1200 \text{ K}$

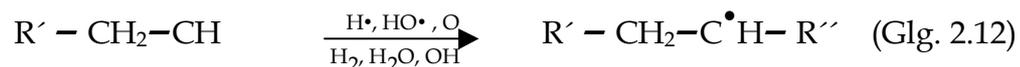


und bei  $T > 1200 \text{ K}$



Bei der Zündung und der Verbrennung sind außerordentlich viele konkurrierende Einzelreaktionen möglich. Deshalb können schon in einem einfachen Monokomponenten - Luft - Gemisch im Druckgradienten mehrere getrennte Bereiche der Zündfähigkeit auftreten. Auch können bei bestimmten Bedingungen auch Reaktionswege bevorzugt sein, deren Kettenverzweigung eine temperaturabhängige, exotherme Gleichgewichtsreaktion ist. In einem solchen Fall tritt eine sogenannte „kalte Verbrennung“ auf, bei der die Umsatzrate deutlich unter derjenigen einer kontrollierten Explosion liegt.

In einer bestehenden Flamme wird die Oxidation längerkettiger alipatischer Kohlenwasserstoffe durch die Abstraktion eines Wasserstoffatoms eingeleitet<sup>26</sup>:



Durch thermischen Zerfall werden ein kleineres Radikal und ein Olefin gebildet:



Folgereaktionen gleichen Typs zerteilen größere Moleküle schließlich vollständig in Bruchstücke mit ein oder zwei Kohlenstoffatomen wie das Methyl- oder Ethylradikal, Ethylen oder Acetylen. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe, aromatische Verbindungen und Sauerstoffverbindungen mit einem Kohlenwasserstoffrest folgen zumeist einem ähnlichen Reaktionsweg. Abbildung 2.1 zeigt, wie in verknüpften Reaktionen zunächst Wasserstoff abstrahiert und dann Sauerstoff an das Kohlenstoffatom gebunden wird. Bestimmte Spezies, namentlich Methan, Ethan, Ethylen, Acetylen und Kohlenstoffmonoxid sind während der Reaktion so stabil, daß sie im Produktgemisch meistens in Spuren vertreten sind. Das Acetylen, wie auch die dargestellten Radikale können als Edukt verschiedenster Nebenreaktionen wirken, so daß in jeder Flamme u.a. größere Moleküle anoxidiertes Kohlenwasserstoffe, Alkohole, organische Säuren, Aldehyde und Ketone gebildet – und größtenteils auch wieder verbrannt – werden.

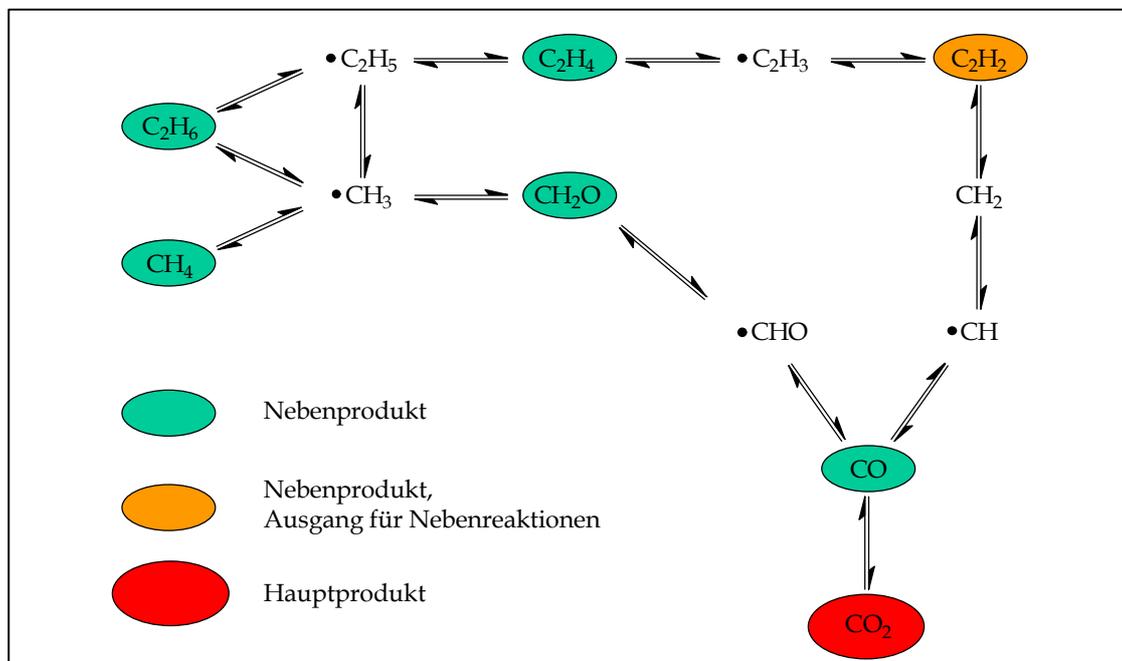


Abbildung 2.1: Oxidation des Methyl- und des Ethylradikals

Bei der quantitativen Umsetzung von Brennstoff und Sauerstoff zu den bekannten Produkten kommt es zur Entwicklung großer Wärmemengen. Dies führt zu einer Erwärmung, welche ihrerseits eine Druckerhöhung und gegebenenfalls eine Ausdehnung des Produktgemisches bewirkt. Das gebildete Gasgemisch wird kontinuierlich, z.B. in Brennern, oder diskontinuierlich, beispielsweise in Kolbenmotoren, aus der Reaktionszone entfernt. Die unmittelbare Ausdehnung des Gases und die Bewegung des Produktstromes können genutzt werden, um die entstandene thermische in mechanische Energie umzusetzen. Ein erheblicher Teil der Energie bleibt als Wärmeenergie erhalten. Sie kann als Strahlung direkt oder über Wände abgegeben werden aber auch zu geringen Teilen im Reaktionsraum verbleiben. Ein Teil der entstandenen Energie wird als innere Energie des Abgases aus der Reaktionszone entlassen.

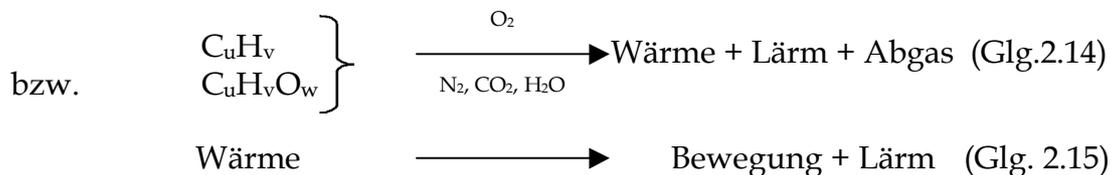
Im weiteren werden hier solche Verbrennungen behandelt, bei denen ein Teil der freigesetzten Wärme in Bewegungsenergie umgesetzt wird, nämlich Verbrennungen in Kraftmaschinen. Tabelle 2.1 stellt jene physikalischen Abläufe dar, die bei einem derartigen Verbrennungsprozeß stattfinden und die physikalischen Stoffgrößen, die hierbei jeweils von Bedeutung sind. Sie finden bevorzugt in der genannten Reihenfolge statt, wobei einzelne Schritte mitunter vertauscht sind und häufig deren zeitliche Überlappung festzustellen ist.

Prozeßschritt	Energiefluß	relevante Stoffgrößen
Einbringen von flüssigem Brennstoff und oxidativem Gasgemisch in den Verbrennungsraum, Zerstäubung	Einbringen mechanischer Energie	Dichte $\rho = \rho(T)$ Viskosität $\nu = \nu(T)$ Oberflächenspannung $\sigma = \sigma(T)$
Erwärmen des flüssigen Brennstoffes bis zum Siedepunkt	Einbringen von Wärmeenergie	Siedepunkt bzw. Siedebereich Wärmekapazität $c$
Verdampfen des Brennstoffes	Einbringen von Wärmeenergie	Verdampfungsenthalpie $\Delta H_{l/g}$
Mischen des Brennstoffes mit oxidativem Gasgemisch zur Herstellung eines zündfähigen Gemisches	Einbringen mechanischer Energie	Gasviskosität $\nu_{\text{Gas}} = \nu_{\text{Gas}}(T)$
Erwärmen aller beteiligten Gase bis zur Zündung	Einbringen von Wärmeenergie	Wärmekapazität $c_{\text{Gas}}$
Umsatz des Brennstoffes nach erfolgter Zündung	Freisetzen von Wärme	Verbrennungsenergie des Brennstoffes $\Delta U_{\text{Verbr}}$
thermische Ausdehnung des Gasgemisches, wobei mechanische Arbeit verrichtet wird	Umwandlung der Wärme in mechanische Energie, thermische Verluste über Wandungen	—
Abkühlen des Produktgemisches am Rand oder jenseits der Reaktionszone	Abführen von Wärme, die nicht mehr genutzt werden kann	—
Entfernen des Abgases aus dem Verbrennungsraum	Abführen ungenutzter Wärme, Einbringen mechanischer Arbeit	—

Tabelle 2.1: Physikalische Abläufe bei der technischen Verbrennung

## 2.2 Produkte der technischen Verbrennung

Alle hier behandelten Prozesse dienen dazu, um durch die Oxidation von Kohlenwasserstoffen in einem Gemisch aus Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und gegebenenfalls Wasser Energie zu gewinnen. Die nach der Zündung freigesetzte Wärme kann dabei nur zu einem bestimmten Anteil in Bewegungsenergie umgesetzt werden. Die Ausbeute an mechanischer Arbeit beträgt beim schnelldrehenden Dieselmotor üblicherweise ca. 40%, in langsam drehenden Kolbenmaschinen können bis zu 80% Wirkungsgrad erzielt werden<sup>62</sup>. Die verbleibende Energie geht dem Prozeß einerseits über die Reaktorwände und andererseits als innere Energie des Abgases, d.h. des verbrauchten Reaktionsgemisches, verloren. Bei der zweischrittigen Umsetzung von chemischer in kinetische Energie in einer Kraftmaschine oder -anlage führen die Explosionen sowie die Vibrationen und Reibungen der mechanischen Bauteile zu einer Geräuschemission.



Jede Verbrennungsführung sollte u.a. aus wirtschaftlichen und ökologischen Gründen so erfolgen, daß zum einen der Verbrauch an chemischer Energie über den Gesamtprozeß möglichst gering ist, zum anderen die Emission störender Geräusche sowie toxischer oder klimarelevanter Stoffe auf ein Minimum reduziert wird. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden nun fast ausschließlich die bei der Umsetzung gebildeten Schadstoffe behandelt.

Das Abgas, welches den Verbrennungsraum verläßt, besteht bei Verbrennungen, die mit Luft als Oxidationsmittel geführt werden, überwiegend aus weitgehend inertem Stickstoff, Kohlenstoffdioxid, Wasser und mitunter relativ großen Anteilen nicht umgesetzten Sauerstoffs. Selbst bei modernster Reaktionsführung ist die Umsetzung nicht ganz vollständig und es sind in Spuren unterschiedlichste Moleküle und Cluster enthalten<sup>2</sup>. Diese Abgasbestandteile lassen sich grob in drei Gruppen einteilen:

- Oxide des Brennstoffes oder von Inertgasen, welche unter Reaktionsbedingungen eine höhere Gleichgewichtskonzentration gegenüber  $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$  aufweisen als bei der Emissionstemperatur (z.B.  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ )
- Crackprodukte im weiteren Sinne (z.B. Ruß, polyzyklische Aromaten)
- unverbrannte bzw. nur anoxidierte Kohlenwasserstoffe, welche vor ihrer Umsetzung den Brennraum verlassen (z.B. Alkane, Aldehyde)

Im folgenden werden die grundsätzlichen Entstehungsmechanismen dieser Nebenprodukte erläutert:

## Bildung von CO und NO bei hohen Temperaturen

Die Umsetzung von Kohlenwasserstoffen zum Kohlenstoffdioxid erfolgt – wie in Kapitel 2.1 gezeigt – über verschiedene Reihen gekoppelter Gleichgewichtsreaktionen. Dabei ist die stark exotherme Oxidation des Kohlenstoffmonoxids zum Kohlenstoffdioxid stets der letzte Reaktionsschritt. In heißen Kohlenwasserstoffflammen herrschen nun üblicherweise Temperaturen, bei denen die Gleichgewichtskonzentration des CO gegenüber CO<sub>2</sub> und dem Brennstoff im ppm - Bereich liegt. Eine im technischen Sinne vollständige Umsetzung kann deshalb erst erfolgen, wenn die Temperatur im Verbrennungsgas deutlich sinkt. Kühlt das Reaktionsgas am Ende der Verbrennung schnell ab, so ist es möglich, daß nicht ausreichend Zeit für eine rückstandsfreie Umsetzung zur Verfügung steht.

Bei hohen Temperaturen, wie sie in Flammen auftreten können, werden auch Stickoxide gebildet<sup>2,5</sup>. Ihre Konzentration liegt jedoch höchstens im Bereich einiger Promille. Ihre Entstehung verläuft bezogen auf die Verbrennung sehr langsam, weil dabei die stabile Dreifachbindung des Stickstoffmoleküls aufgebrochen werden muß. Die Verweilzeit im heißen Bereich reicht daher selten zur Erreichung hoher Umsätze aus. Bei der Abkühlung nach der Verbrennung werden jedoch weder NO noch NO<sub>2</sub> in die thermodynamisch stabilen Moleküle N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> überführt.

Bei den hier besprochenen Prozessen werden Stickoxide hauptsächlich nach dem Zeldowich - Mechanismus gebildet.



Die Spaltung eines Stickstoffmoleküls durch ein Sauerstoffatom erfordert dabei eine so hohe Aktivierungsenergie, daß erst bei Temperaturen über 2000 K ein nennenswerter Umsatz erfolgen kann. Solche Temperaturen treten selten im gesamten Brennraum auf, sondern vorzugsweise an „Hot Spots“ beispielsweise in einer Flammenfront. Die Absenkung der lokalen Verbrennungstemperatur kann wirksam die Bildung des sogenannten „thermischen NOs“ verhindern.

Von untergeordneter Bedeutung ist die Bildung von Stickstoffmonoxid nach Fenimore unter brennstoffreichen Bedingungen („promptes NO“). Hierbei wird aus dem CH - Radikal, welches seinerseits nur in geringen Konzentrationen vorliegt, und Luftstickstoff Cyanwasserstoff gebildet, der schnell zu Stickstoffmonoxid weiterreagiert:



Das entstandene Monostickstoffoxid wird in geringem Umfang zum Dioxid weiteroxidiert:



Entstehung von Nebenprodukten durch Crackprodukte im weiteren Sinne

Neben Gasen, die aus kleinen Molekülen bestehen, werden bei nahezu jeder Verbrennung auch größere, wasserstoffarme Agglomerate gebildet. Dabei handelt es sich in der Grundstruktur zum einen um polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, zum anderen um amorphes, teils anoxidierten Kohlenstoff, sogenannten Ruß. Unter brennstoffreichen Bedingungen kommt es bei Temperaturen größer als 1800 K in der Flamme zur Bildung komplexer, unregelmäßig strukturierter und verbundener Kohlenstoffcluster<sup>10</sup>. In einem Spray aus flüssigem Kraftstoff kann es direkt neben einem Kohlenwasserstofftropfen auch bei niedrigen Temperaturen zur Rußentstehung kommen<sup>15</sup>.

Die Rußbildung in der Flamme ist eine Nebenreaktion der Verbrennung, bei der sich kleine Intermediate unter Wasserstoffabscheidung zu größeren Agglomeraten zusammenschließen. Zwei grundsätzlich verschiedene Reaktionsmechanismen werden hierbei diskutiert.

Ein Ansatz geht davon aus, daß bestimmte, zumeist stark dehydrierte Spezies relativ kontrolliert polymerisieren<sup>10, 41, 22</sup>. In einer Reihe von Ringschlüssen und weiteren Polymerisationsschritten entstehen als Zwischenstufe komplexe polyaromatische Kohlenwasserstoffe. Diese werden aus der Gasphase abgeschieden, wenn sie so weit angewachsen sind, daß ihr Kondensationspunkt unterschritten wird. Durch stetige Anbindung neuer aromatischer Ringe graphitisiert der Rußkeim im Inneren, während an der Oberfläche hochsiedende Kohlenwasserstoffe adsorbiert werden. Anerkannte detaillierte Theorien, welche diesem Reaktionsschema folgen, sind z.B. die 1952 von K. Knox formulierte Acetylentheorie und die Ionentheorie nach H. Calcote (1972).

Ein anderer Ansatz ist die 1999 von K. Siegmann vorgestellte Radikal - Hypothese<sup>11</sup>. Hier wird davon ausgegangen, daß kleine Radikale unabhängig von ihrer Beschaffenheit zu großen, verzweigten Kohlenwasserstoffketten kombinieren, welche umgehend kondensieren. Intramolekular kommt es nun zu Ringschlußreaktionen, bei denen Wasserstoff abgeschieden wird. Als Nebenprodukt werden durch Bindungsspaltung aromatische Kohlenwasserstoffe abgeschieden, welche teilweise verdampfen, teilweise an den Rußkeim gebunden bleiben.

Abbildung 2.2 stellt die Acetylentheorie als Vertreter des als erstes erwähnten Reaktionsschemas der Radikal - Hypothese gegenüber.

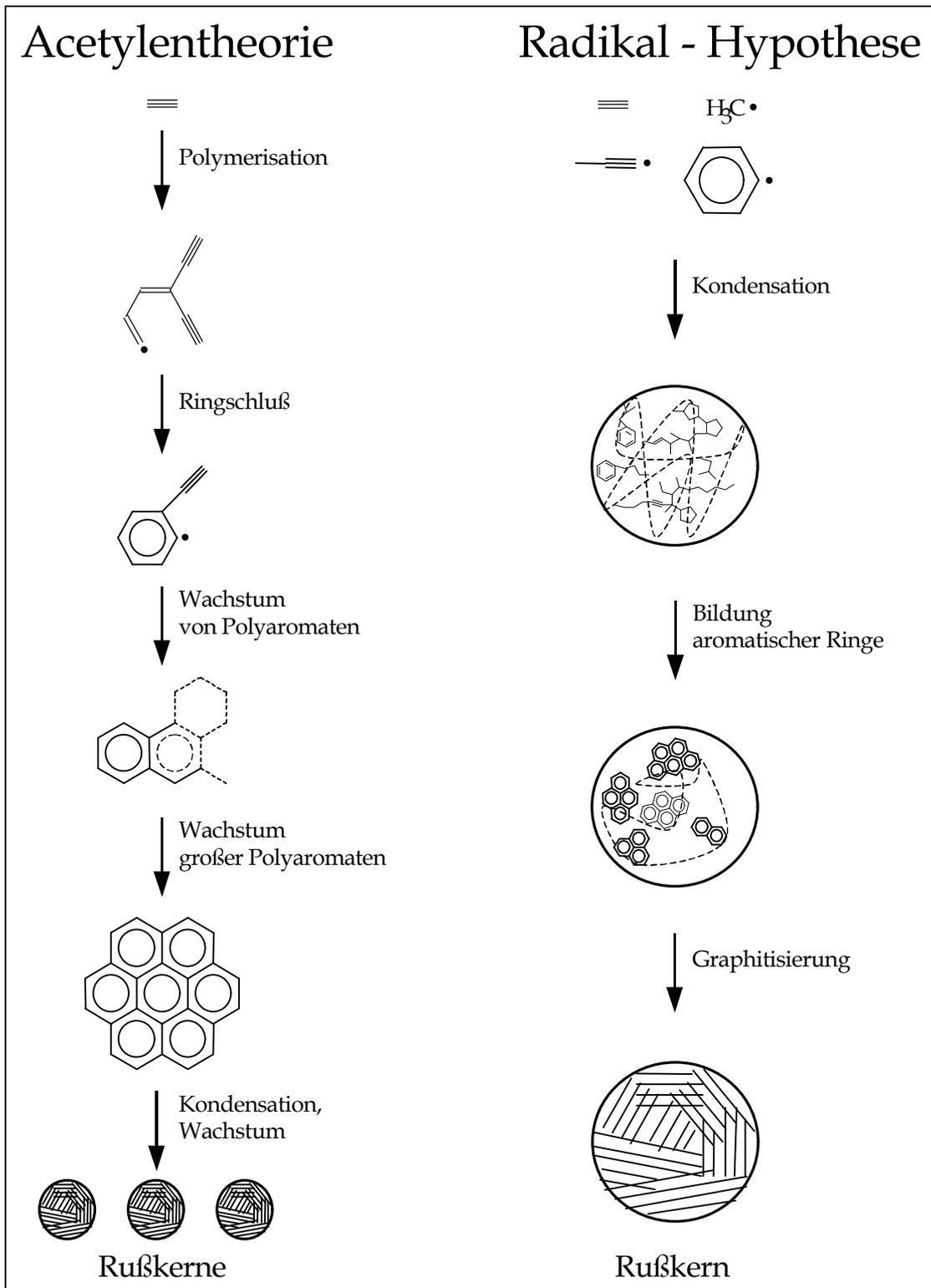


Abbildung 2.2: Abscheidung von Ruß bei hohen Temperaturen aus der Gasphase

Bei niedrigeren Reaktionstemperaturen findet Rußbildung nur dann statt, wenn sich direkt neben einer Flamme flüssiger Brennstoff befindet<sup>22</sup>. Dieser wird durch die freiwerdende Reaktionswärme mit hoher Verdampfungsrate in die Gasphase überführt. Auf diese Weise entsteht aber beispielsweise in der Umgebung eines Kohlenwasserstofftropfens eine brennstoffreiche Zone,

die für eine Verbrennung zu wenig Sauerstoff enthält. Die Temperatur ist dabei so hoch, daß durch Pyrolyse große Mengen atomaren Wasserstoffs freigesetzt werden. Sämtliche Radikale und Moleküle diffundieren auf die Flamme zu, wobei der Wasserstoff aufgrund seines geringen Atomdurchmessers eine ungefähr vier mal so hohe Diffusionsgeschwindigkeit hat wie die anderen Radikale. Auf diese Weise wird die Flamme eine Zeitlang hauptsächlich vom permanent neu freigesetzten Wasserstoff unterhalten, während die Brennstoffmoleküle immer stärker dehydrieren und sich über größere Moleküle bis hin zu festem Ruß zusammenschließen. An der Flammenfront wird dieser teilweise durch Sauerstoff - und Hydroxylradikale nachoxidiert. Abb. 2.3 zeigt schematisch die Flammstruktur um einen Tropfen, bei dem diffusionskontrolliert Ruß entsteht. Dieser Mechanismus zeigt eine deutlich stärkere Brennstoffabhängigkeit als die Rußbildung bei hohen Temperaturen in der Flamme, da hier das Kohlenstoffgerüst der Kohlenwasserstoffe nicht in einem ersten Schritt in kleine Bausteine zerlegt wird.

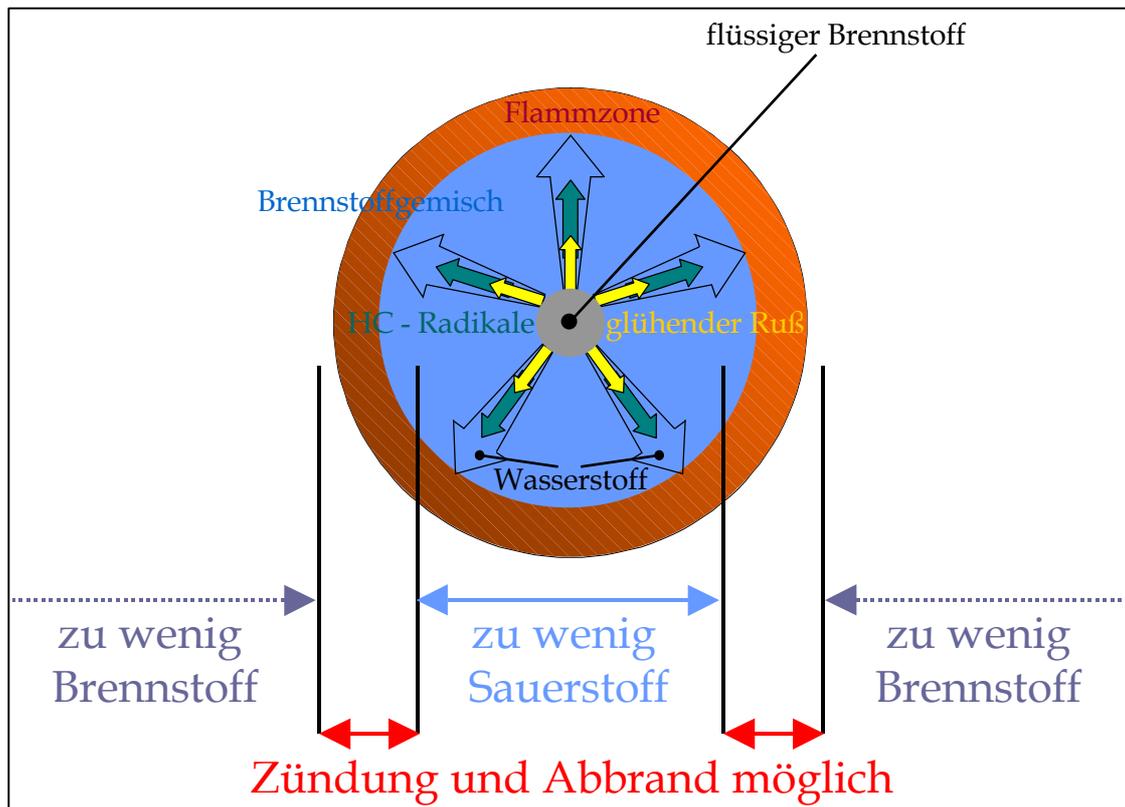


Abbildung 2.3: Diffusionskontrollierte Rußbildung

Bei allen bisher beschriebenen Prozessen werden sehr kleine Rußkeime durch den Zusammenschluß von Molekülen und Abscheidung der entstandenen größeren Moleküle aus der Gasphase gebildet. In einem zweiten Schritt wachsen diese „Primärpartikel“ zu komplexeren Gebilden zusammen. Die hexagonale graphitartige Struktur wird zu Lamellen aufgefaltet, die sich kugelförmig um ein Nukleationszentrum ballen. Als gesichert gilt, daß die Bildung neuer Keime zum Erliegen kommt, sobald genug reaktive Oberfläche vorhanden ist, an die weitere Anlagerungen erfolgen können<sup>13</sup>.

Bei Absinken der Temperatur fügen sich diese kompakten Partikel zu unterschiedlichsten Agglomeraten wie Kugeln, Trauben und Flocken zusammen. Kohlenwasserstofftropfen, welche ohne zu verdampfen z.B. an der Reaktorwand hinreichend lange vergleichsweise hohen Temperaturen ausgesetzt sind, können auch direkt aus der flüssigen Phase heraus dehydrieren. Bei dieser „Verkokung“ werden anders als beim schrittweisen Aufbau größerer Verbände sehr große Primärpartikel gebildet.

#### Emission brennfähiger Stoffe durch Löschen der Flamme

Bei Temperaturen, wie sie üblicherweise in einer Flamme herrschen, werden Kohlenwasserstoffe bei stöchiometrischen und überstöchiometrischen Sauerstoffgehalten vollständig in  $\text{CO}_2$  und Wasser umgesetzt, sofern eine ausreichende Reaktionszeit zur Verfügung steht. Es sollten weder Edukte noch Intermediate wie Aldehyde oder Olefine in nachweisbaren Konzentrationen von der Verbrennung zurückbleiben. Bei einer hinreichend langsamen Abkühlung wird mit verbliebenem Sauerstoff auch Kohlenstoffmonoxid nahezu vollständig zum Dioxid umgesetzt. Kommt es hingegen zum schnellen Erlöschen der Flamme, so bleiben Reste der genannten Stoffe in der Gasphase erhalten<sup>2, 9</sup>. Auch die Emission von Ruß geht letztlich auf einen unvollständigen Verbrennungsprozeß zurück; in aller Regel wird der größte Teil des bei Verbrennungen gebildeten Rußes später zu Kohlendioxid umgesetzt.

Die Verbrennung kommt immer dann schlagartig zum Erliegen, wenn lokal nicht mehr ausreichend Brennstoff oder Oxidationsmittel zur Unterhaltung der Flamme vorhanden ist oder wenn die Temperatur unter einen kritischen Wert sinkt. Letzteres ist insbesondere neben bzw. an kalten Oberflächen wie z.B. Wänden der Fall. Auch wenn die an der Verbrennung beteiligten Gase entlang der Flammfläche sehr stark beschleunigt werden, kann die Flamme ausgeblasen werden<sup>2</sup>. Die Abkühlung bei dieser sogenannten „Streckung“ kommt dadurch zustande, daß die je Volumen freigesetzte Wärmemenge aufgrund der geringen Verweilzeit abnimmt, während gleichzeitig eine Zunahme der Wärmeabfuhr auftritt. Eine solche Löschung der Flamme tritt unter anderem bei hohen Strahlgeschwindigkeiten im Windschatten von Brennstofftropfen auf.

Die zum Zeitpunkt des Erlöschens in der Gasphase enthaltenen Substanzen bleiben aber nur dann bis zum Ende des Verbrennungsprozesses erhalten, wenn sie nicht wieder entflammen können. Hierbei spielt ihre chemische Beschaffenheit eine erhebliche Rolle. So entzünden sich Ruß und polyzyklische Aromaten nur dann wieder, wenn das umgebende Gasgemisch bereits brennt. Besonders entzündungsfähig sind hingegen Gasgemische, welche hauptsächlich apolare Verbindungen enthalten. Abbildung 2.4 zeigt schematisch, daß die ursprüngliche Zusammensetzung des Brennstoffes einen Einfluß auf die gebildeten Intermediate hat. Zwar werden teilweise dieselben Substanzen gebildet, bei unterschiedlich weit fortgeschrittener

Verbrennung, wie Tabelle 2.2 darstellt. Bestimmte schlecht entzündliche Zwischenprodukte wie organische Säuren entstehen vorzugsweise beim Abbrand sauerstoffhaltiger Substanzen<sup>abgeleitet aus 2,9</sup>. Insbesondere sollte auch berücksichtigt werden, daß bei diesen Brennstoffen bestimmte Rußvorläufer in geringerem Maße als anoxidierte Kohlenwasserstoffe gebildet werden, die nicht zu radikalischer Polymerisation neigen.

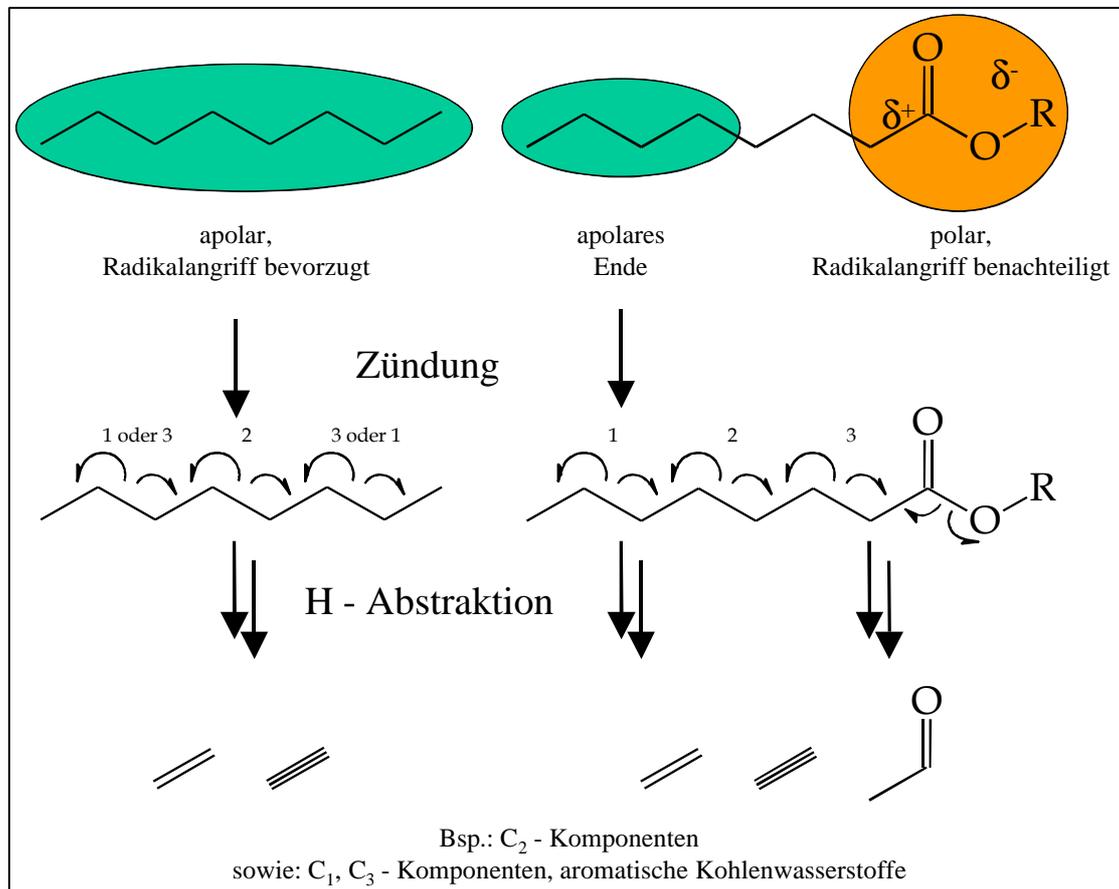


Abbildung 2.4: Einfluß des Brennstoffes auf die Reaktivität der während der Verbrennung gebildeten Intermediate

	Aufbauprodukte	Abbauprodukte von H <sub>u</sub> C <sub>v</sub>	Abbauprodukte von H <sub>u</sub> C <sub>v</sub> O <sub>w</sub>
„Fortschritt der Reaktion“ ↓		H <sub>u</sub> C <sub>v</sub> , z.B. Alkane, Aromaten	H <sub>u</sub> C <sub>v</sub> O <sub>w</sub>
		H <sub>u-x</sub> C <sub>v-y</sub> , z.B. Alkane, Aromaten	H <sub>u-x</sub> C <sub>v-y</sub> O <sub>w</sub>
	Aromaten		CO
	Polyaromaten	CO	CO <sub>2</sub>
	Ruß	CO <sub>2</sub>	

Tabelle 2.2: Bildung unterschiedlich zündfähiger Intermediate im Verlauf der Verbrennung

### 2.3 Antrieb von PKW durch dieselmotorische Verbrennung

Die apparative Auslegung eines Verbrennungsreaktors wird neben der Maximierung seines Wirkungsgrades und der Minimierung seines Schadstoffausstoßes hauptsächlich durch den konstruktiven Aufwand und durch den zur Verfügung stehenden Bauraum bestimmt. So läßt sich beispielsweise ein ortsfester Heizbrenner, welcher auf einen festen Betriebspunkt eingestellt werden kann, am leichtesten kontinuierlich, vorgemischt und mit laminarer Strömungsführung betreiben. Maschinen zur Umwandlung von chemischer in mechanische Energie können nur dann kontinuierlich, d.h. als Turbine betrieben werden, wenn vor und hinter dem Brenner große Mengen Gas ungehindert strömen können. Turbinen werden hauptsächlich in Flugzeugen und auf großen Schiffen eingesetzt. Kleine mobile Aggregate hingegen müssen diskontinuierlich als Kolbenmotoren betrieben werden. Den höchsten mechanischen Wirkungsgrad erreicht der direkteinspritzende Dieselmotor, bei dem der Kraftstoff nicht vollständig mit Luft vorgemischt wird und die Zündung bei hoher Verdichtung des Gases selbstständig erfolgt. Der Motor wird extrem mager, d.h. mit großem Luftüberschuß gegenüber dem stöchiometrischen Bedarf betrieben. Niedrigere Geräuschemissionen und ein geringerer konstruktiver Aufwand kennzeichnen den durch elektrische Funken gezündeten, fetter betriebenen Ottomotor. Die Gasströmung ist in beiden Motortypen turbulent, beide werden dynamisch z.B. im Straßenverkehr betrieben. Der dynamische Betrieb erfordert eine Auslegung des Motors für hohe Drehzahlen, woraus ein insgesamt verminderter Wirkungsgrad resultiert. Tabelle 2.3 faßt die verschiedenen Möglichkeiten, Verbrennungssysteme zu betreiben<sup>2</sup>, zusammen.

Reaktorbeschickung	kontinuierlich oder diskontinuierlich
Gemischaufbereitung	vorgemischt oder nicht vorgemischt
Strömungsführung	laminar oder turbulent
(globale) Stöchiometrie	fett oder mager
Zündung	fremdgezündet oder selbstzündend
Reaktorbetrieb	stationär oder dynamisch

Tabelle 2.3: Grundtypen der Prozeßführung bei der Verbrennung



somit eine begrenzte Zeit zur Verfügung. Der daraus resultierende zeitliche Verlauf der Wärmeenergieproduktion im Arbeitsschritt ist qualitativ in Abbildung 2.6 dargestellt<sup>2, 55</sup>.

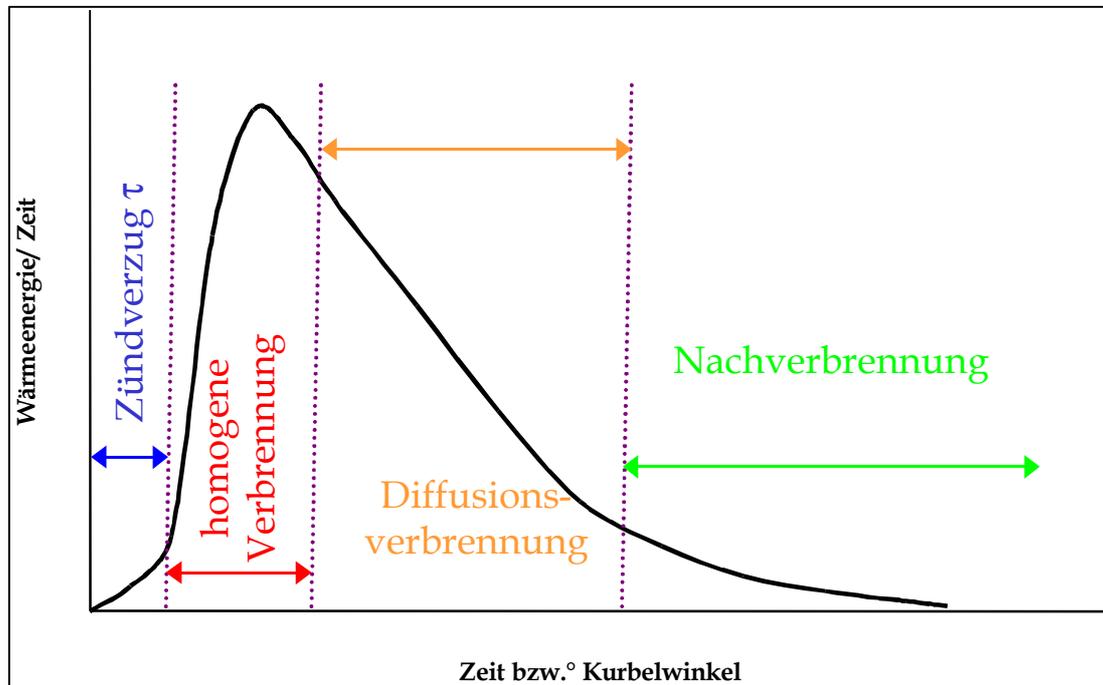


Abbildung 2.6: Wärmeenergieproduktion im DI - Dieselmotor

Die Zeitspanne, in welcher die eigentliche Verbrennung erfolgt, verkürzt sich gegenüber dem Arbeitstakt nochmals, da der in den Reaktor eingespritzte flüssige Kraftstoff nicht sofort zu brennen beginnt, sondern erst nach einer sogenannten Zündverzugszeit  $\tau$ . Diese setzt sich aus dem sogenannten physikalischen Zündverzug - der Zeit, die benötigt wird, um ein zündfähiges Gasgemisch zu erhalten - und dem chemischen Zündverzug - die Zeit, die bis zu einer explosionsartigen Kettenfortpflanzung vergeht - zusammen<sup>2</sup>:

$$\tau = \tau_{\text{physikalisch}} + \tau_{\text{chemisch}} \quad (\text{Glg. 2.21})$$

Die Zeit  $\tau_{\text{physikalisch}}$ , welche zur Verdampfung einer für die Zündung ausreichenden Brennstoffmenge und Vermischung dieser mit Sauerstoff benötigt wird, hängt von konstruktiven Parametern, insbesondere von der Düsengeometrie, vom Einspritzdruck und der Strömungsführung von Kraftstoff und Luft im Motor ab<sup>20</sup>. Sie wird weiterhin beeinflusst vom jeweils herrschenden Zylinderinnendruck sowie von den momentanen Temperaturen im Einspritzsystem und im Zylinder<sup>17</sup>. Auch thermische Eigenschaften des Kraftstoffes sowie seine Scher- und Spraybildungsfähigkeit beeinflussen den physikalischen Zündverzug. Ein zündfähiges Gasgemisch liegt üblicherweise vor, wenn ca. fünf Prozent des eingespritzten Kraftstoffes in die Gasphase übergegangen und mit Luft vermischt sind.

Bis zur eigentlichen Zündung, bei der eine Flamme sichtbar wird und der Druck im Zylinder massiv ansteigt, finden verschiedene Kettenstart- und Verzweigungsreaktionen statt. Die hierfür benötigte Zündverzugszeit  $\tau_{\text{chemisch}}$

wird neben der Temperatur durch die Zündwilligkeit der verdampften Kohlenwasserstoffe bestimmt. In erster Näherung kann der chemische Zündverzögerung durch

$$\tau_{\text{chemisch}} = A(\text{Stoff}) * e^{-B(\text{Stoff})/T} \quad (\text{Glg. 2.22})$$

beschrieben werden. In dieser Beziehung wird die Temperaturabhängigkeit der zugrunde liegenden chemischen Elementarreaktionen widerspiegelt (Arrhenius - Ansatz).

Während des Zündverzögerung werden durch kalte Verbrennung nur geringe Wärmemengen freigesetzt. Die Zündung verursacht zunächst eine heftige, weitgehend homogene Verbrennung. Diese „Homogenverbrennung“ wird häufig auch als Explosionsverbrennung bezeichnet. An sogenannten „hot spots“ werden sehr hohe Temperaturen erreicht, bei denen erhebliche  $\text{NO}_x$  - Bildungskennzahlen auftreten und je nach Kraftstoffkonzentration auch große Mengen Ruß gebildet werden. Ist der gasförmige Brennstoff verbraucht, wird die Flamme nur noch durch den jeweils verdampfenden Brennstoff unterhalten, der vom Kraftstofftropfen zur Flamme diffundiert. Die Verbrennungsgeschwindigkeit bei dieser Diffusionsverbrennung liegt deutlich unter derjenigen bei der Homogenverbrennung. Der während der Explosionsverbrennung umgesetzte Energieanteil hängt auch von der Dauer des Zündverzögerung ab, denn je länger dieser dauert, desto mehr Kraftstoff kann in der Zwischenzeit verdampfen. Gegen Ende des Arbeitstaktes kommt die Verbrennung nahezu zum Erliegen; in der relativ langen Nachverbrennungsphase werden noch geringe Mengen verbliebenener Kohlenwasserstoffe verbrannt. Lokal kann die Flamme hierbei leicht erlöschen, bei günstigen Randbedingungen kann auch eine erneute Zündung erfolgen.

Die Anordnung und Gestaltung der Ventile und der Einspritzdüsen bewirken eine motorspezifische Einspritzstrahlstruktur<sup>20</sup>. Auf diese Weise ergibt sich eine inhomogene Verteilung des Kraftstoffes im Zylinder, bei der kalte Bereiche in Wandnähe und sehr heiße Bereiche im Zentrum des Reaktors auftreten. Abbildung 2.7 zeigt, daß genau dort bevorzugt Schadstoffe entstehen: Fast ausschließlich in kleinen Bereichen, in denen Temperaturen über 2200 K herrschen, werden Stickoxide gebildet. In Zonen hoher Temperatur, in denen fette Bedingungen herrschen, wird vorzugsweise Ruß gebildet. An kalten Wänden erlischt die Flamme und unverbrannte Kohlenwasserstoffe sowie Kohlenstoffmonoxid bleiben von der Verbrennung zurück. Eine möglichst gleichmäßige Verteilung von Kraftstoff und eine gute Zündfähigkeit der in Wandnähe gelangenden Verbrennungsrückstände gewährleisten niedrige Stickoxid- und Rußbildungskennzahlen sowie eine geringe Emission unverbrannter Kohlenwasserstoffe.

Während einmal gebildete Stickoxide nur zu einem bestimmten Anteil durch Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe reduziert werden, wird der

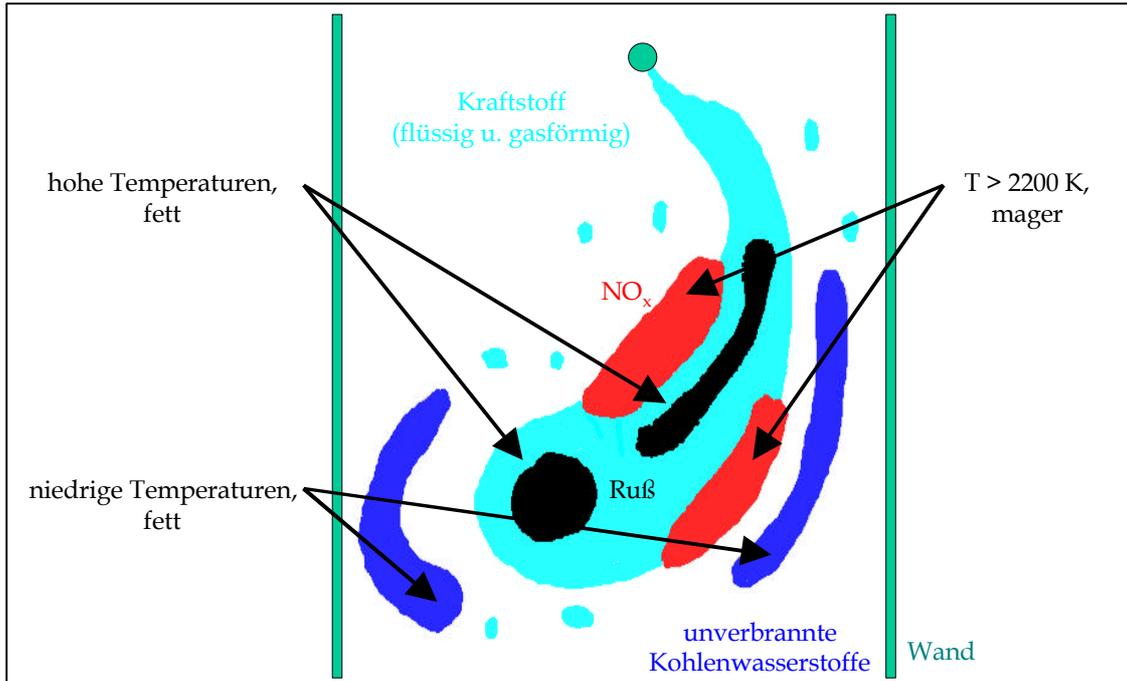


Abbildung 2.7: Räumliche Verteilung der Schadstoffentstehung im Zylinder

Großteil des entstandenen Rußes wieder verbrannt. Abbildung 2.8 zeigt den zeitlichen Verlauf der Rußentstehung und -verbrennung während eines Arbeitstaktes.

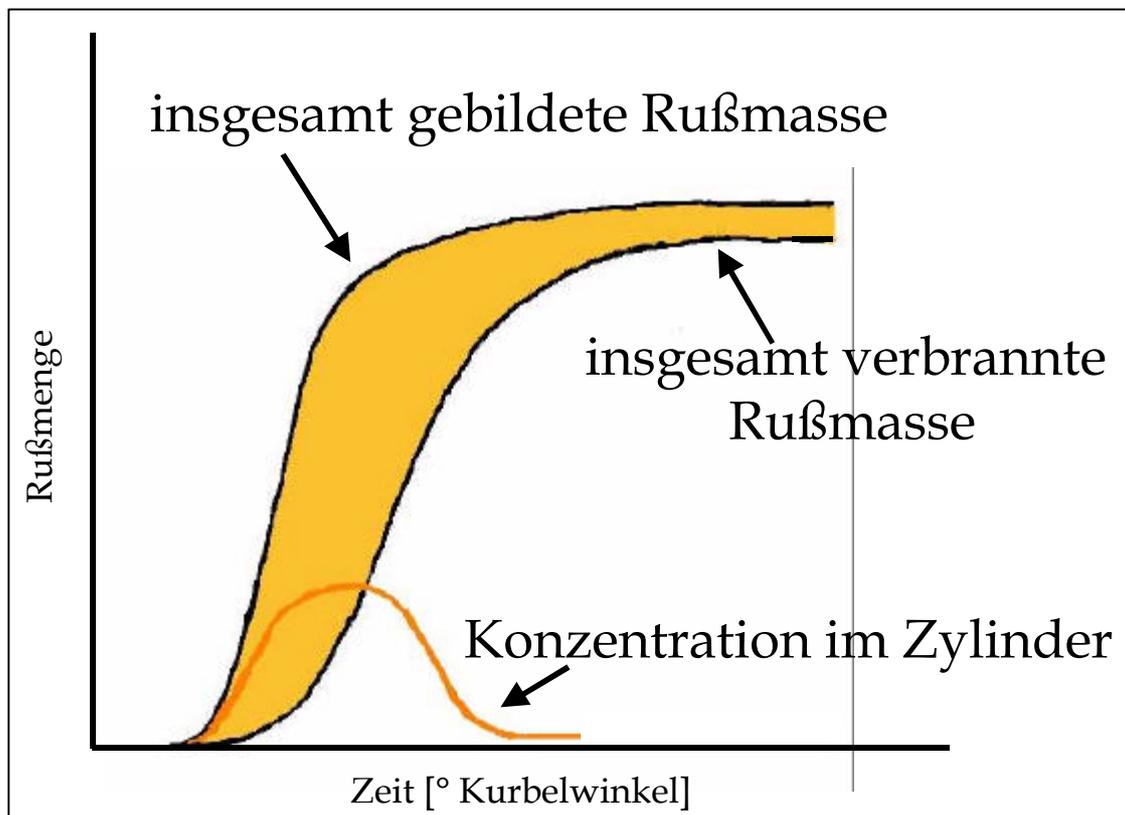


Abbildung 2.8: Rußbildung und -abbrand während des Arbeitstaktes

## Optimierung des Brennverfahrens in modernen Dieselmotoren

Das dieselmotorische Brennverfahren wird ständig bezüglich der Motorleistung, der Brennstoffökonomie, der Schadstoffemission und des Motorgeräusches optimiert. Eine Vielzahl verschiedener motorischer Maßnahmen muß hierzu aufeinander abgestimmt werden<sup>20, 22, 62</sup>:

### Brennraumgestaltung:

Der Hubraum sowie das Verhältnis von Zylinderhub und -durchmesser haben erheblichen Einfluß auf den zeitlichen Verlauf der Verbrennung. Zusätzlich muß das Verdichtungsverhältnis so eingestellt sein, daß bei minimalem Aufwand an mechanischer Arbeit trotzdem stets eine Zündung mit geringem Zündverzug erfolgen kann. Wichtig ist auch die muldenförmige Ausformung im Kolbenboden, in der durch die Kolbenbewegung ein starker Drall verursacht wird. Die sogenannte  $\Omega$  - Mulde garantiert eine intensive Durchmischung von Luft mit dem Kraftstoff, welcher in den entstandenen Gaswirbel eingedüst wird. Neben diesen Gestaltungsmöglichkeiten beeinflussen Form, Größe und Ausrichtung der Einspritzdüsen den Stoffübergang und dadurch Emissionsverhalten, Motorleistung und Kraftstoffverbrauch.

### Aufladung des Motors:

Durch Kompression der Ansaugluft kann in einen begrenzten Brennraum eine erhöhte Menge Sauerstoff eingebracht werden. Da somit auch mehr Kraftstoff verbrannt werden kann, wird dadurch die maximale Leistung je Hubraum angehoben. Die mittlere Brennraumtemperatur steigt, so daß durchaus mehr Stickoxide gebildet werden als ohne Aufladung. Vor allem aber nimmt der Wirkungsgrad des Motors zu, da für dieselbe Leistung weniger Motormasse bewegt werden muß. Eine Aufladung kann durch drehzahlunabhängige Kompressoren erfolgen oder durch Abgasturbolader, bei denen die Ladeturbine mit einer zweiten gekoppelt wird, welche vom Abgasstrom angetrieben wird. Der Betrieb dieser zweiten Turbine ist abhängig von der Menge des emittierten Abgases, so daß diese erst oberhalb einer gewissen Drehzahl betrieben werden kann. Sie ist aber insofern vorteilhaft, da sie einen Teil der inneren Energie des Abgases ausnutzt.

### Hochdruckeinspritzung:

Der Kraftstoff wird um so feiner zerstäubt, je kleiner der Durchmesser der Einspritzdüsen und um so höher der Einspritzdruck ist. Der höchste Einspritzdruck (ca. 2500 bar) kann mit so bezeichneten Pumpe - Düse - Elementen (PDE) erreicht werden, bei denen Einspritzpumpe und -düse eine Einheit bilden, so daß Hochdruckleitungen vollständig entfallen. Ein alternatives Hochdruckeinspritzsystem ist das Common - Rail - System (CR), bei dem permanent in einem Reservoir Kraftstoff auf hohem Druck (ca. 1800 bar) vorhanden ist, aus dem durch Öffnen der Einspritzdüsen Kraftstoff entnommen wird. Der Vorteil des Common - Rail - Systems ist, daß permanent Kraftstoff für eine Einspritzung zur Verfügung steht, nachteilig

wirkt sich aus, daß nach Öffnen der Düse der Einspritzdruck abfällt. Der durch den Takt bedingte Druck- und damit Fördermengenanstieg nach Einspritzbeginn bei Verwendung von Pumpe - Düse - Elementen entspricht dem Kraftstoffbedarf bei einer Diffusionsverbrennung besser. Abbildung 2.9 zeigt den Fördermengenverlauf bei Verwendung der beiden derzeit verwendeten Hochdruckeinspritzsysteme.

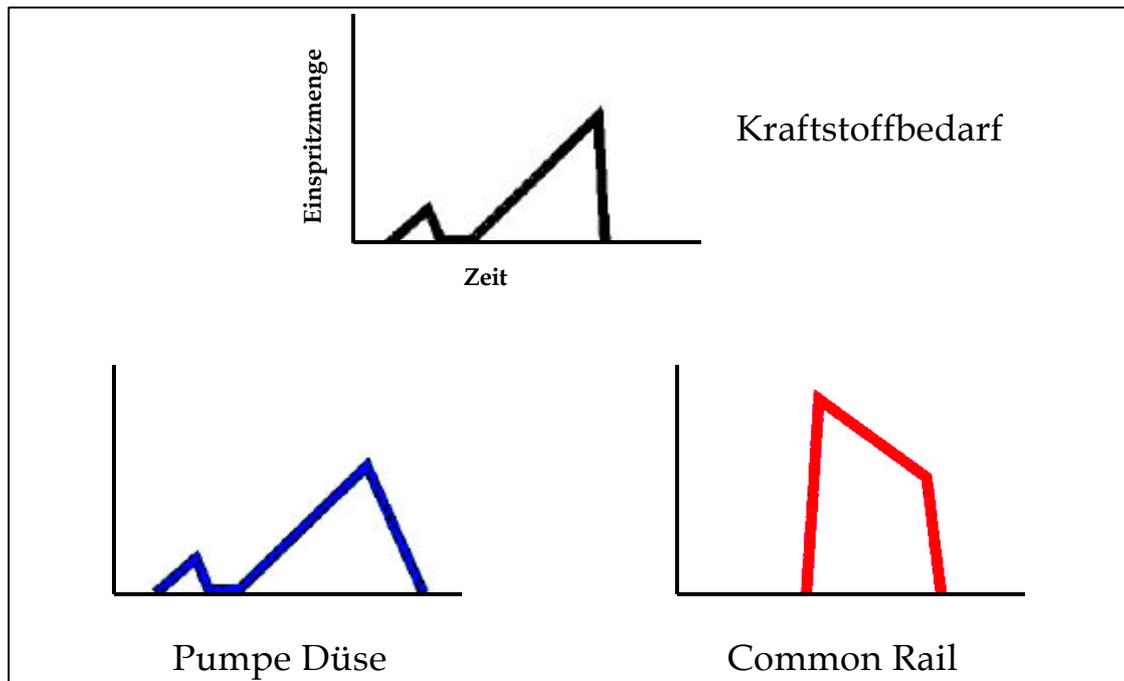


Abbildung 2.9: Verlauf der Einspritzung bei PD- und CR - Motoren

Gesteuerter Einspritzverlauf:

Durch die zeitliche Abstimmung von Ventilöffnungszeiten, Einspritzzeitpunkt und -dauer läßt sich der Brennverlauf entscheidend beeinflussen. Eine geeignete Lage des maximalen Energieumsatzes zum oberen Totpunkt trägt erheblich zur Erhöhung des Wirkungsgrades und zur Senkung der Stickoxidemission bei. Die insgesamt eingebrachte Flüssigkeitsmenge kann auch über mehrere Phasen verteilt eingespritzt werden. In Abbildung 2.9 ist die ursprüngliche Gestaltung der Einspritzmengen gezeigt. Der PD - Motor ist von vornherein mit einer Voreinspritzung betrieben worden. Die Verbrennung dieser kleinen voreingespritzten Substanzmenge reduziert den Sauerstoffgehalt im Verbrennungsgas bei gleichzeitiger Vorwärmung des Brennraumes. Dies führt zu einer langsameren Verbrennung während der Haupteinspritzung, bei der große lokale Temperatur- und Druckspitzen vermieden werden. Es ist möglich, die Reduktion von Stickoxiden durch eine gezielte Nacheinspritzung zu fördern, allerdings führt dies im allgemeinen zu einer Erhöhung des Verbrauchs.

Gesteuerte Gemischbildung:

Je nach Betriebszustand des Motors muß das Mischungsverhältnis von Luft und Kraftstoff optimal eingestellt werden. Eine Verminderung des Sauerstoffüberschusses führt an manchen Betriebspunkten zur Verminderung

der Stickoxidbildung, der nachträgliche Rußabbrand wird hingegen durch einen hohen Sauerstoffüberschuß gefördert.

Schubabschaltung:

Wird kurzfristig - im Schubetrieb - keine Motorleistung benötigt, kann die Kraftstoffzufuhr abgeschaltet bzw. stark reduziert werden. Der Motor komprimiert dann lediglich die Ansaugluft und bremst die Kurbelwelle. Emissionen und Verbrauch werden stark vermindert.

Abgasrückführung (AGR):

Die Rückführung eines Teiles vom Abgas in den Verbrennungsraum vermindert den Sauerstoffgehalt der Ladung, wobei gleichzeitig ihre Wärmekapazität aufgrund des enthaltenen Wassers und Kohlenstoffdioxids erhöht wird. Durch das Einbringen von Wärmeenergie wird der Zündverzug teilweise deutlich vermindert. Diese Effekte führen zur Verminderung der Stickoxidbildung und gleichzeitig zur Erhöhung der Rußentstehung, so daß die Rückführrate möglichst präzise eingestellt werden muß, um die Emissionen im Rahmen der gesetzlichen Vorschriften zu halten. Die AGR führt zumeist zu einem Anstieg des Kraftstoffverbrauchs. Es wird deshalb nicht pauschal ein bestimmter Anteil des Gases zurückgeführt, sondern für jeden Betriebszustand eine individuelle Rückführrate eingestellt.

Kolbensmierung:

Die Reibung zwischen Kolben und Zylinderwand führt zu Verschleiß. Um diese Schädigung zu minimieren und gleichzeitig den Reaktor dicht abzuschließen, wird Motoröl in den beweglichen Zwischenraum eingebracht. Rückstände des Öles gelangen dabei in den Zylinder und werden teilweise oxidiert. Die im Öl enthaltenen Schwefelverbindungen reagieren im Motor oder durch Abgasnachbehandlungsmaßnahmen zu Schwefelsäure, welche im Abgas kondensiert. Abb. 2.10 zeigt die ungefähre Elementarzusammensetzung der bei Raumtemperatur festen und flüssigen Abgasbestandteile eines Dieselmotors, welcher mit schwefelfreiem Kraftstoff betrieben wird.

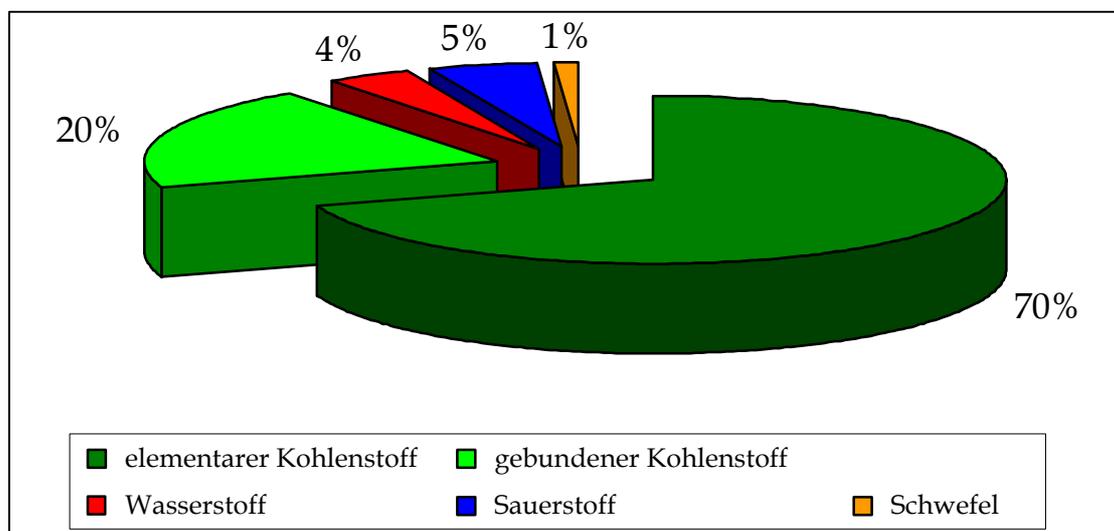


Abbildung 2.10: Kondensatzusammensetzung im Abgas eines Dieselmotors

## Abläufe hinter dem Motor

Das heiße Reaktionsgas wird über eine bei PKW etwa 5 m lange Abgasanlage in die Umwelt ausgestoßen. In diese Anlage können Schalldämpfer sowie Filter und Katalysatoren zur Abgasreinigung eingebaut sein. Die meisten derzeit gebauten Diesel - Kfz sind mit einem unregulierten Oxidationskatalysator ausgerüstet. Dieser besteht zumeist aus einem metallischen oder keramischen Wabenkörper, auf welchem mit Hilfe einer Trägermasse katalytisch wirkendes Edelmetall, bei Dieslabgas üblicherweise Platin, fixiert ist.

Im Katalysator werden Kohlenmonoxid und Stickstoffmonoxid zum jeweiligen Dioxid und Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid oxidiert. Kohlenwasserstoffe werden zu Kohlendioxid und Wasser verbrannt. Der Umsatz der verschiedenen Schadstoffe am Katalysator ist stark temperaturabhängig. Kohlenmonoxid wird beispielsweise schon bei ca. 140° C, Kohlenwasserstoffe hingegen erst ab 230° C zu 50% umgesetzt.

Außerhalb des Katalysators verändern sich Stickoxide, Kohlenstoffmonoxid und leichte Kohlenwasserstoffe in der Abgasanlage nicht mehr. Die im Motor gebildeten Rußpartikel wachsen jedoch durch Kondensation schwerer Kohlenwasserstoffe und durch Agglomeration an, wobei sich ihre Anzahl verringert. Beim Verlassen des Auspuffs kühlt sich das Abgas schlagartig stark ab und weitere Kondensationskeime entstehen<sup>11, 12</sup>. Abbildung 2.11 verdeutlicht das Entstehen von Rußpartikeln und anderen Kondensaten über den gesamten Arbeitsprozeß hinweg. Einige Partikel haften an den Wandungen und lösen sich erst später in veränderter Form wieder ab<sup>22</sup>.

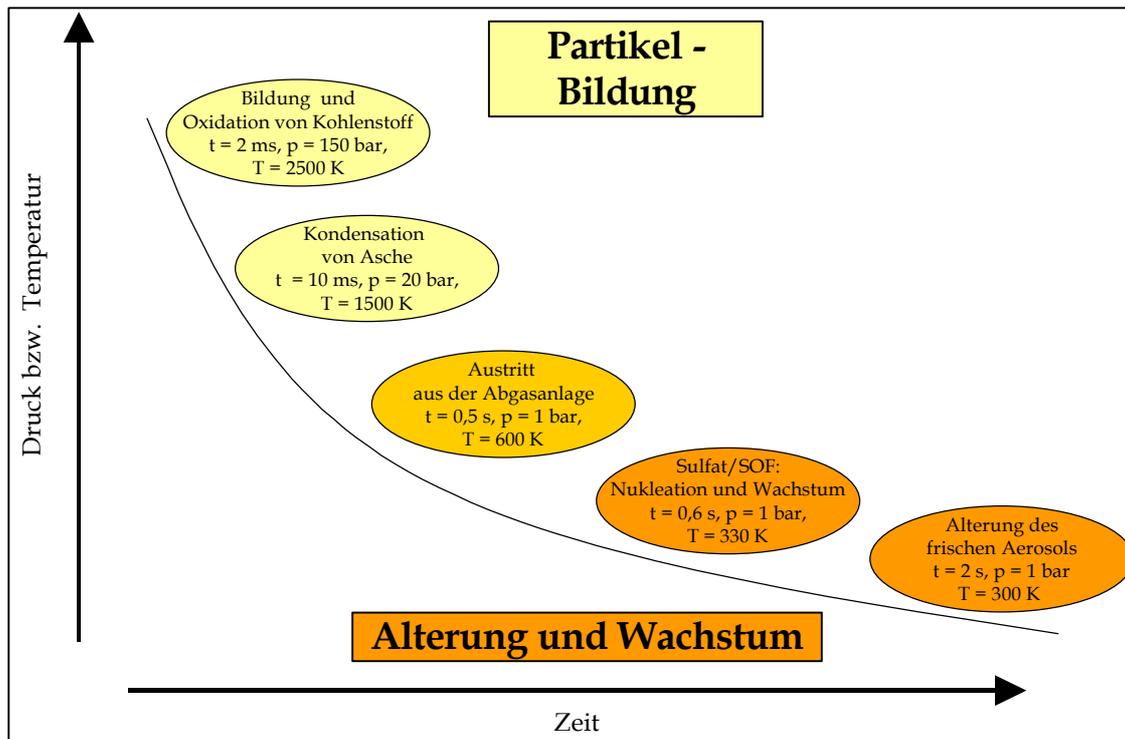


Abbildung 2.11: Bildung kondensierter Abgasbestandteile im dieselmotorischen Arbeitsprozeß

## Fahrzustände

Im Straßenverkehr benötigt ein Automobil bei verschiedenen Fahrzuständen unterschiedlich viel Leistung, welche vom Motor erbracht werden muß. Der Leistungsbedarf des Fahrzeugs ist hierbei vor allem von seiner Masse, der Geschwindigkeit, vom Luftwiderstand und von der jeweiligen Steigung der Fahrbahn abhängig. Mittels einer Getriebeübersetzung kann die Rotation der Kurbelwelle in eine Drehung der Antriebsräder umgesetzt werden. Die meisten Getriebe lassen für definierte Geschwindigkeiten mehrere diskrete Übersetzungen zu.

Die Motorsteuerung kann für jeden durch Drehzahl und Drehmoment definierten, konstanten Betriebspunkt individuell eingestellt werden. Hierfür sind in einem Steuergerät Kennfelder bezüglich aller direkt regelbaren Parameter abgelegt. Die Betriebstemperaturen des Motors, des Schmieröles und des Kühlmittels passen sich von selbst den Bedingungen an. Im realen, dynamischen Betrieb beeinflussen das Beschleunigungs- bzw. Abbremsverhalten des Fahrzeugs sowie die Temperaturen im System die Emissionen und den Verbrauch. Insbesondere beim Fahrzeugstart muß Energie zum Erwärmen des Motors aufgebracht werden und die Reibungsverluste sind bei kaltem, höherviskosen Motoröl größer als beim betriebswarmem Motor<sup>21</sup>. Die Einstellparameter der Motorsteuerung müssen gegenüber den Werten für die stationären Betriebspunkte modifiziert werden.

Das Motorsteuergerät erhält die Informationen über den jeweiligen Betriebszustand durch die Sensierung der Temperatur an einigen Meßstellen im Fahrzeug und vor allem durch die gemessene Motordrehzahl. Die anliegende Last wird nicht durch ein Meßgerät ermittelt. Statt dessen wird die gemessene Neigung des Gaspedals in eine Leistung umgerechnet. Diese Umrechnung erfolgt unter der Annahme, daß der verwendete Kraftstoff einen bestimmten Energieinhalt aufweist. Die Verwendung von Kraftstoffen mit anderen Energieinhalten führt deshalb zu einer ungenauen Zuordnung des Betriebspunktes.

Um das Emissionsverhalten verschiedener PKW im dynamischen Betrieb realistisch vergleichen zu können, sind Fahrzyklen mit festgelegten Schaltpunkten entwickelt worden, die unter definierten Randbedingungen durchfahren werden. Diese Zyklen enthalten für den Durchschnittsbenutzer typische Anteile an Kaltstart, sowie Beschleunigungs-, Konstantfahrt- und Schubphasen in unterschiedlichen Geschwindigkeitsbereichen. Solche repräsentative Fahrkurven können auf Prüfständen sehr gut reproduziert werden, bei denen die Antriebsräder der Fahrzeuge auf Rollen gelagert sind. Diese Rollen werden in definierter Weise gebremst, so daß auch hier vom Motor die Leistung abgenommen wird, welche beim entsprechenden Fahrzustand auf der Straße benötigt wird. Abgasmessungen bei normierten Testzyklen stellen die Grundlage für Zertifizierungsmessungen dar.

Der in Abbildung 2.12 dargestellte NEFZ 2000 (Neuer Europäischer Fahrzyklus 2000) mit einer Starttemperatur von 20° C (Umgebungstemperatur) repräsentiert das typische Fahrverhalten

mitteleuropäischer Fahrer. Er besteht aus zwei Teilzyklen, nämlich dem Stadtzyklus (ECE: 0 - 780 s, 4 km) und dem Überlandzyklus (EUDC, 780 - 1180 s, 7 km).

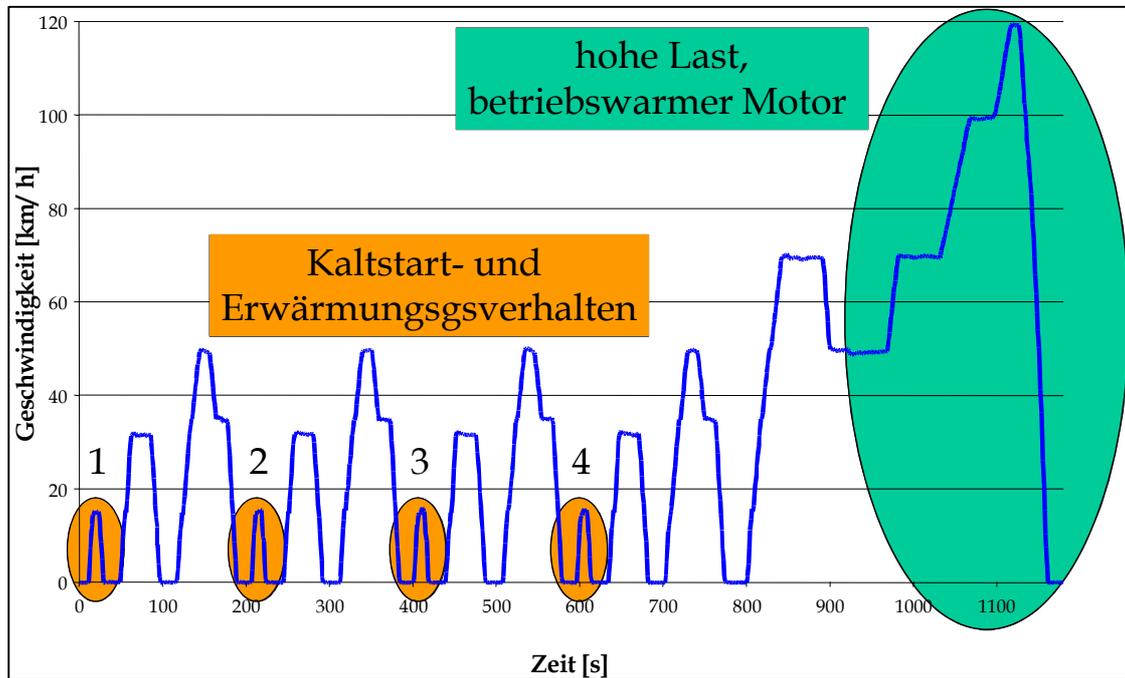


Abbildung 2.12: Fahrkurve des NEFZ 2000

Im ECE - Zyklus wird dieselbe Fahrkurve viermal nacheinander durchlaufen. Obwohl die gefahrenen Geschwindigkeiten stets dieselben sind, zeigt das Fahrzeug in den aufeinanderfolgenden Durchläufen sehr unterschiedliches Verhalten bezüglich seiner Emissionen. Dies tritt besonders dann hervor, wenn vom Motor wenig Last abgenommen wird wie in den farblich hervorgehobenen Bereichen.

Im experimentellen Teil der Dissertation wird der NEFZ - Zyklus als Bezugspunkt für alle Betrachtungen verwendet.

## 2.4 Beschreibung von Dieselkraftstoff zur Voraussage seines Einflusses auf motorisches Verhalten

Ein Dieselmotor lässt sich im Prinzip mit jeder brennbaren Flüssigkeit betreiben, bei welcher im Kompressionstakt des Leerlaufes so viel Substanz verdampfen kann, daß im Arbeitstakt eine Zündung erfolgt. Als Dieselkraftstoff werden im folgenden all jene Substanzen bezeichnet, mit denen ein Selbstzündermotor tatsächlich befeuert wird. Dabei kann es sich um reformierte Siedeschnitte aus Mineralöl, um biologische Fette bzw. Öle und deren Derivate sowie um synthetisch hergestellte Substanzen handeln. Diese Stoffe und Stoffgemische können ihrerseits miteinander vermischt sein und gegebenenfalls beliebige andere Stoffe wie Wasser oder Asche in geringen Anteilen enthalten. In geringen Konzentrationen können Additive – Substanzen, die schon in geringen Mengen eine Markierung oder eine Verbesserung bestimmter Stoffeigenschaften bewirken können – zugesetzt sein. Siedeschnitte aus Mineralöl, welche bei Normalbedingungen flüssig sind, enthalten als Hauptkomponenten offenkettige Alkane und aromatische Verbindungen; als Nebenbestandteile kommen Olefine sowie Naphtene vor. Sämtliche Kohlenwasserstoffe können an beliebiger Stelle mit Schwefel substituiert sein. Moderne mineralische Dieselkraftstoffe werden durch Hydrierung weitgehend entschwefelt, wobei als Nebenprodukt ein geringfügig erhöhter Anteil an Naphtenen entsteht. Abb. 2.13 zeigt Vertreter der Stoffgruppen, welche überwiegend in mineralischem Dieselkraftstoff enthalten sind<sup>30</sup>.

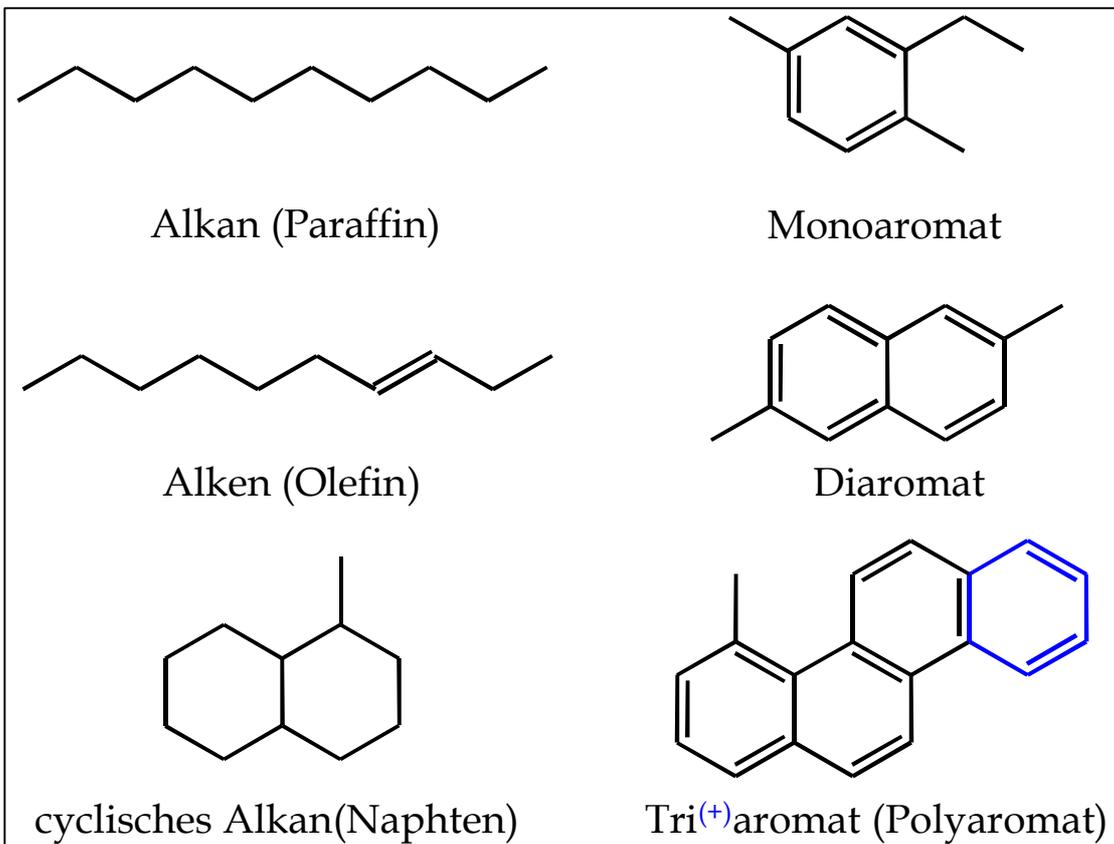


Abbildung 2.13: Typische Kohlenwasserstoffe in mineralischem Dieselkraftstoff

Übliche Kraftstoffe sind neben mineralischen Diesekraftstoffen vor allem die Methylester langkettiger organischer Säuren (FattyAcidMethylEster), die durch Umesterung aus biologischen Fetten gewonnen werden<sup>31</sup>.

#### Beschreibung von Kraftstoffen durch konventionelle Parameter

Auf dem deutschen Markt sind derzeit zwei verschiedene Diesekraftstoffarten erhältlich, nämlich mineralischer Diesel sowie Rapsmethylester (RME), sogenannter „Biodiesel“. Um gleichbleibende Kraftstoffqualitäten zu gewährleisten, sind DIN - Normen definiert worden, denen der Kraftstoff an der Zapfsäule genügen muß. Mineralischer Diesekraftstoff wird durch die europäische Norm DIN EN 590<sup>23</sup> beschrieben, für RME gilt derzeit die Vornorm DIN E 51560<sup>24</sup>.

Da Diesekraftstoff aus bis zu 200 Einzelkomponenten bestehen kann und sehr unterschiedliche Anforderungen bezüglich seiner Stoffeigenschaften erfüllen muß, sind verschiedene Parameter zu seiner Beschreibung definiert worden<sup>23, 65</sup>. Je nach Zweckmäßigkeit werden hierzu physikalische Größen (z.B. Viskosität, Dichte), chemische Größen (z. B. Aromatenanteil, Schwefelgehalt) oder auch Kennzahlen (Cetanzahl) verwendet. Eine detaillierte Angabe der Zusammensetzung ist weder praktikabel noch zielführend. Die Kraftstoffnormen schreiben daher Grenzwerte vor, die bei vertretbarem Herstellungsaufwand einen unproblematischen Umgang, reibungslosen Betrieb im Kraftfahrzeug sowie möglichst niedrige Emissionen sicherstellen sollen. Regelmäßig werden die Normen den veränderten Erkenntnissen, Möglichkeiten und Anforderungen angepaßt. Eine Vielzahl von Einzelaspekten muß dabei berücksichtigt werden<sup>30</sup>:

#### Stabilität bei Lagerung und Transport:

Moderner Diesekraftstoff darf bei der Lagerung und beim Transport nur wenig altern. Er darf weder Leitungen und Behälter angreifen, noch darf er Stoffe lösen, welche sich später im Verbrennungsmotor ablagern können. Durch den Umgang mit ihm darf keine (unverhältnismäßige) Gefahr entstehen. Die Begrenzung von Parametern hinsichtlich der Oxidationsstabilität (z.B. Iodzahl, Korrosionswirkung auf Kupfer), der Fließfähigkeit (z. B. Viskosität) und der Entzündungsfähigkeit in der Umgebungsluft (Flammpunkt) stellen dies sicher. Leichtverdampfbare krebserzeugende Stoffe wie z.B. Benzol sind in Diesekraftstoff nicht enthalten, so daß hier keine Begrenzungen notwendig sind.

#### Betriebsfähigkeit unter allen realen Randbedingungen:

Wird das Fahrzeug bei kalten Temperaturen gestartet, muß der Kraftstoff im gesamten System fließfähig sein. Ein hinreichend niedriger Grenzwert der Filtrierbarkeit (CFPP) stellt dies sicher, d.h. erst bei einer sehr niedrigen Temperatur können z.B. ausgefallene Paraffinkristalle den Filter als kritischen

Punkt im Kraftstoffniederdrucksystem blockieren. Bei vielen Dieselfahrzeugen fließt ein Teil des erwärmten Kraftstoffes in den Tank zurück. Der Anteil leichtverdampfbarer Kohlenwasserstoffe im Kraftstoff darf nicht zu hoch sein, da sonst Gasblasen entstehen können, welche den Druck beispielsweise in den Kraftstoffleitungen unzulässig erhöhen. Diese Anforderung muß nicht durch einen separaten Grenzwert sichergestellt werden, da bereits durch die Definition eines minimal zulässigen Flammpunktes sehr leichte Kohlenwasserstoffe im Dieseldieselkraftstoff praktisch nicht enthalten sind. Die Einspritzung muß unter allen Betriebsbedingungen, d.h. auch beim Start, gut kontrollierbar sein. Dazu muß gewährleistet sein, daß sich die Viskosität bei einer gegebenen und im Fahrzeug gemessenen Temperatur innerhalb eines bestimmten Toleranzbandes bewegt.

Energieinhalt des Kraftstoffes:

Bei der Einspritzung einer bestimmten Kraftstoffmasse muß innerhalb eines Toleranzbereiches eine definierte Energie zur Verfügung stehen, um den Verbrennungsablauf optimal steuern zu können. Der massebezogene Heizwert  $H_U$  eines Gemisches aus Kohlenwasserstoffen bzw. teiloxidierten Kohlenwasserstoffen läßt sich bei realen Verbrennungsbedingungen in guter Näherung durch die Korrektur des Brennwertes  $H_0$  um die Verdampfungsenthalpie des entstandenen Wassers bestimmen.  $w(H_2O)$  bezeichnet dabei den Quotienten aus der gebildeten Wassermasse und der Masse des verbrannten Kraftstoffes:

$$H_U = H_0 - \Delta H_{l/g}(H_2O) * w(H_2O) \quad (\text{Glg. 2.23})$$

Da beim Einbringen des Kraftstoffes in den Motor technisch das Volumen sehr gut, die Masse des Dieseldieselkraftstoffes aber nicht direkt gesteuert werden kann, wird in der Anwendung die Dichte  $\rho(T)$  des Kraftstoffes herangezogen, sofern seine chemische Zusammensetzung annähernd bekannt ist. Man unterscheidet hierbei unter anderem zwischen aromatenarmem mineralischen Dieseldieselkraftstoff ( $\leq 5\%$  Aromatengehalt, z.B. Fischer Tropsch - Kraftstoff, Diesel der Kategorie „Schweden Class 1“<sup>7</sup>) mit hohem massebezogenen Brennwert, handelsüblichem europäischem „Tankstellendiesel“ mit 15 - 30% Aromatengehalt und „Biodiesel“, welcher ausschließlich aus sauerstoffhaltigen Komponenten besteht. Der Dichtebereich ist dann dem Brennwert der Komponenten entsprechend herunter- bzw. heraufgesetzt. Eine relativ scharfe Eingrenzung der Kraftstoffdichte ist unbedingt notwendig, damit beim Kauf des Kraftstoffes an der Tankstelle der Preis der erworbenen Energie für den Kunden einsichtig ist. Ebenso wird bei Kraftstoffanalysen der Gesamtaromatengehalt einbezogen, der jedoch nicht gesetzlich reglementiert ist.

Verdampfung und Zündung:

Für den kontrollierten Abbrand des Kraftstoffes im Dieselmotor sind ein bestimmtes Siedeverhalten und ein gutes Zündvermögen notwendig. Da die spezifische Wärmekapazität  $c_p$  und die massebezogene

Verdampfungsenthalpie  $\Delta H_{l/g}$  des Dieselkraftstoffes als weitgehend konstant angesehen werden können, wird das Stoffübergangsverhalten üblicherweise durch die Siedekurve charakterisiert. Diese Kurve wird bestimmt<sup>28</sup>, indem man eine definierte Kraftstoffmenge in einer Destillationsapparatur ohne Rückflussvorrichtung unter Zuführung einer konstanten Energiemenge überdestilliert. Sie kennzeichnet das Verdampfungsverhalten eines in der Zusammensetzung veränderlichen Stoffgemisches bei einem schwachen Temperaturgradienten. Im Gegensatz dazu setzt sich die „simulierte Siedekurve“ aus den Anteilen der enthaltenen Reinkomponenten und ihrer jeweiligen Siedepunkte zusammen, welche im Allgemeinen durch gaschromatographische Verfahren bestimmt wird. Sie beschreibt das Destillationsverhalten in einem starken Temperaturgradienten durchaus präziser als die gemessene Kurve. Insbesondere werden der Siedeanfang und das Siedeende besser berücksichtigt. Abbildung 2.14 zeigt die gemessene und die simulierte Siedekurve eines üblichen Dieselkraftstoffes.

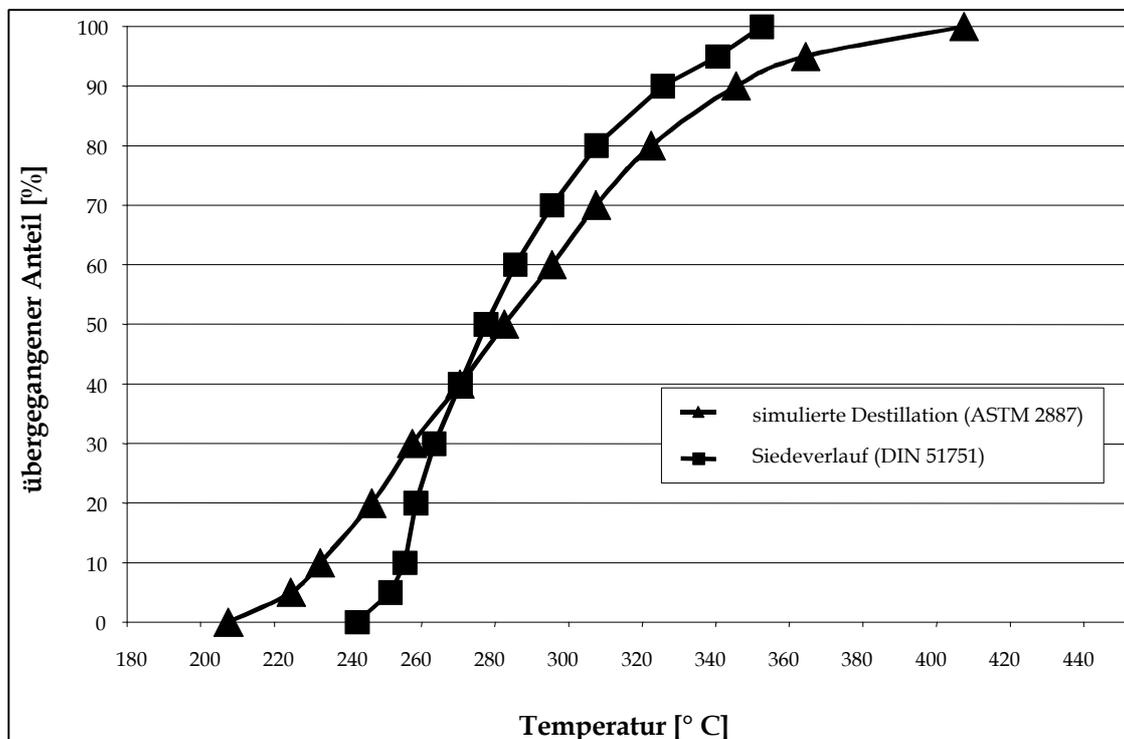


Abbildung 2.14: Gemessene und simulierte Siedekurve eines Dieselkraftstoffes

Das Zündverhalten des vergastem und mit Luft vermishtem Kraftstoffes wird durch die Cetanzahl CZ beschrieben<sup>29</sup>. Es handelt sich hierbei um eine Kennzahl, die durch Vergleich des Kraftstoffes mit einem Referenzkraftstoff in einem standardisierten Prüflauf an einem Vorkammermotor ermittelt wird. Die Cetanzahl entspricht dabei dem Anteil an  $n$  - Hexadecan („Cetan“) in einem  $n$  - Hexadecan /  $\alpha$  - Methylnaphtalin - Gemisch, das an einem bestimmten Betriebspunkt denselben Zündverzug  $\tau$  in einem Vorkammermotor hat. Die Cetanzahl kann durch Additive zur Verbesserung der Zündung erheblich erhöht werden<sup>12</sup>.

#### Vorläufersubstanzen für Schadstoffe:

Dieselmotorkraftstoffe sind weitgehend frei von stickstoffhaltigen Verbindungen, deren Oxide zwangsläufig bei der Verbrennung frei werden müßten. In Dieselmotorkraftstoff kann durchaus bis zu einem Massenprozent Schwefel enthalten sein, welcher zu Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid oxidiert wird. Schwefelige Gase sowie schwefelsaures Kondensat gelten als gesundheitsschädlich. Der Schwefelgehalt von Dieselmotorkraftstoff wird deshalb streng reglementiert. Phosphor ist in mineralischem Diesel nicht, in RME bis zu 20 ppm enthalten.

Polyzyklische aromatische Verbindungen wirken bei den meisten dieselmotorischen Verfahren als Rußvorläufersubstanzen. Erkenntnisse über den Einfluß dieser Substanzen sind jedoch so neu, daß sie von der Gesetzgebung noch nicht berücksichtigt worden sind. Bekannt ist hingegen schon lange, daß sehr schwer flüchtige Kohlenwasserstoffe – zu denen auch viele polyzyklische Aromaten gehören – in der Regel hohe Rußemissionen verursachen; ihr Anteil ist über Vorschriften bezüglich der Siedekurve beschränkt.

#### Dauerbetrieb von Fahrzeugen:

Wichtig ist, daß ein Fahrzeug auch bei langfristigem Betrieb durch den verwendeten Dieselmotorkraftstoff nicht nachhaltig geschädigt wird. Vor allem die Anreicherung des Abgases mit Schwefeloxiden, Schwefelsäure und Sulfaten bewirkt neben einer Schädigung des Motoröles auch die Vergiftung aktiver und passiver Abgasnachbehandlungssysteme<sup>22</sup>. Neben der direkten Emission von Schadstoffen erzwingt auch dieses Verhalten die strenge Reglementierung des Schwefelgehaltes im Kraftstoff.

Kraftstoff, welcher sich an der Kolbenwand niederschlägt, verdünnt das dort vorhandene Schmieröl. Um eine Schädigung des Motors zu vermeiden, muß auch der Kraftstoff eine gewisse Schmierfähigkeit besitzen. Zur Beurteilung der sogenannten „Lubricity“ ist ein Verfahren entwickelt worden, bei dem der Abrieb von Metallkörpern gemessen wird, welche sich eine definierte Zeit nur durch Kraftstoff geschmiert auf einer Oberfläche bewegen. Vor allem aber sichert eine hinreichende Lubricity einen verschleißfreien Betrieb der Kraftstoffförderpumpen.

Die Korrosion von Ventilen, Einspritzdüsen und metallischen Leitungen bzw. die Ablagerung von Rückständen wird durch im Kraftstoff enthaltene Wasser- und Ascherückstände begünstigt, weswegen diese auf ein Minimum reduziert werden müssen.

#### Schadstoffentstehung:

Neben den Schadstoffvorläufern Schwefel und Polyaromaten wirkt sich insbesondere die Cetanzahl auf die Schadstoffemissionen aus. Die Dichte wird allgemein als Einflußgröße auf die Partikelemission angesehen. Diese Größen werden von der Gesetzgebung – mit Ausnahme der Polyaromaten – berücksichtigt.

Tabelle 2.4 stellt die gesetzlichen Vorschriften bezüglich Dieselkraftstoff gegenüber, die in der DIN EN 590 und in der DIN E 51560 festgehalten sind, um die Spannweite der verschiedenen Parameter zu verdeutlichen. Bei einigen Kraftstoffeigenschaften gelten klimaabhängige Grenzwerte. In diesem Fall sind die Anforderungen für gemäßigte Klimate dargestellt. Zusätzlich sind die Forderungen der Automobilindustrie dargestellt, wie sie in der World Wide Fuel Charter für Märkte verlangt werden, in denen strenge Abgasvorschriften gelten. Diejenigen Parameter, welche als emissionsrelevant gelten, sind farblich hervorgehoben. Physikalische Größen werden nur bezüglich einer Temperatur angegeben, da davon ausgegangen wird, daß die Änderungen der Stoffeigenschaften bei einer Änderung der Temperatur bei allen Dieselkraftstoffen ähnlich verläuft.

Parameter	Einfluß auf (Beispiele)	DIN EN 590	Fuel Charter (Kategorie 4)	DIN E 51 560
Flammpunkt	Betriebs-sicherheit	55° C	55° C	55° C
Koks-rückstand bei Verdampfen	Sauberkeit von Düsen, Tanks etc.	< 0,3 Mas%	< 0,3 Mas%	< 0,3 Mas%
Aschegehalt	Sauberkeit von Düsen, Tanks etc.	< 0,01%	< 0,01%	< 0,01%
Wassergehalt	Korrosions-beständigkeit	< 200 ppm	< 200 ppm	< 500 ppm
Gesamtverschmutzung	Sauberkeit von Düsen, Tanks etc.	< 24 ppm	< 24 ppm	< 24 ppm
Lubricity	Abrieb der Kolben	< 360 µm	< 360 µm	< 360 µm
Korrosions-wirkung auf Kupfer	Korrosion der Versorgungs-apparaturen	Korrosions-grad 1	Korrosions-grad 1	Korrosions-grad 1
CFPP (Grenzwert der Filtrier-barkeit)	Fahrzeug-betrieb bei niedrigen Temperaturen	< -20° C	< - 20° C	< - 20° C
Schwefel-gehalt	Partikel-emission, Alterung der Abgasnach-behandlung	< 350 ppm	< 10 ppm	< 10 ppm
Dichte bei 15° C	Energiemenge je Einspritz-volumen, Partikel-emission	820 - 845 g/l	820 - 845 g/l	860 - 895 g/l

Viskosität bei 40° C	mechanische Belastung des Motors, Partikel-emission	2,0 - 4,5 mm <sup>2</sup> /s	2,0 - 4,5 mm <sup>2</sup> /s	4,0 - 6,0 mm <sup>2</sup> /s
Cetanzahl	Laufruhe, HC- und CO - Emissionen	51	55	51
Cetanindex	Laufruhe, HC- und CO - Emissionen	49		
Destillation: Volumenanteil aufgefangen bei 250° C 350° C 370° C		< 65 Vol% > 85 Vol% > 95 Vol%		

Tabelle 2.4: Gesetzliche Anforderungen an Kraftstoffe

Zu speziellen Zwecken werden oftmals weitere Parameter zur Beschreibung von Dieselkraftstoff angegeben:

Daten der Elementaranalyse:

Für Brennwertberechnungen ist es notwendig, den Gehalt der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff im Kraftstoff zu kennen, da hierdurch die Stöchiometrie der Verbrennung bereits vollständig bekannt ist<sup>31</sup>. Auch für Untersuchungen bezüglich der Schadstoffemission ist es oftmals nützlich, den Sauerstoffgehalt eines Kraftstoffes explizit anzugeben.

Gehalt an besonderen Verbindungen:

Oftmals wird der Masseanteil bestimmter einzelner Verbindungen im Kraftstoff angegeben. Typisch ist auch die Angabe der Konzentration bestimmter Stoffgruppen, z.B. von Olefinen, Alkoholen oder von aromatischen Verbindungen. Neben dem Gesamtgehalt an Aromaten ist es wünschenswert, den Gehalt an Verbindungen mit einem, zwei, drei oder mehr aromatischen Zyklen zu bestimmen. Man spricht hierbei von Mono-, Di- bzw. Tri- usw. Aromaten. Es hat sich eingebürgert ein „+“ hinter die Bezeichnung zu stellen, wenn mit der Bezeichnung die jeweils größeren Ringsysteme einbezogen werden sollen. Oftmals wird die Konzentration bestimmter Additive angeführt.

Aromatizität:

Zuweilen, z.B. zu analytischen Zwecken, wird die Aromatizität  $f$  angegeben, die beschreibt, welchen Masseanteil die Ringsysteme durchschnittlich an den aromatischen Gesamtsystemen haben.

Natürliche Cetanzahl:

Insbesondere beim Brennverhalten direkteinspritzender Dieselmotoren unterscheidet man oft zwischen der realen Cetanzahl und der natürlichen, womit die Cetanzahl des nicht additivierten Grundkraftstoffes gemeint ist<sup>41,42,65</sup>.

### Beschreibung eines Kraftstoffes als Mischung von Einzelkomponenten

Mineralischer Dieselkraftstoff wird üblicherweise durch Rektifikation von Erdöl gewonnen, er kann aber auch durch die Verflüssigung von Erdgas z.B. nach dem Fischer Tropsch - Verfahren hergestellt werden. Er besteht prozeßbedingt aus ungefähr 200 einzelnen Kohlenwasserstoffen<sup>30, 31, 42</sup>, welche wie in Abbildung 2.13 dargestellt, unterschiedlichen Stoffgruppen angehören und die sich in ihrer Molekülgröße erheblich unterscheiden. Die Eigenschaften des hergestellten Brennstoffes hängen somit vom verwendeten Rohöl, vom sogenannten Siedeschnitt (Temperaturbereich zwischen Siedebeginn und Siedende) und von der Aufarbeitung, z. B. dem Grad der Reformierung oder der Hydrierung der Zwischenprodukte ab. „Biodiesel“, welcher beispielsweise durch die Veresterung von Rapsöl gewonnen wird, setzt sich nur aus ungefähr fünf sehr ähnlichen Komponenten zusammen, so daß er weitgehend als reiner Stoff angesehen werden kann. Abbildung 2.15 zeigt die ungefähre Zusammensetzung eines in Europa markttypischen mineralischen Kraftstoffes sowie das Fettsäuremuster eines üblichen Rapsmethylesters. Die Zusammensetzung kann in breitem Maße variiert werden, wodurch sich allerdings auch die Eigenschaften der Mischung erheblich verändern.

Die physikalisch - chemischen Eigenschaften sowohl rein mineralischer bzw. rein biologischer Kraftstoffe als auch von Mischkomponenten ergeben sich aus den Eigenschaften der in ihnen enthaltenen Reinstoffe. Die Siedekurve eines Kraftstoffes kann ungefähr aus den Anteilen und den Siedepunkten der einzelnen Komponenten abgeschätzt werden, wie schon oben dargelegt worden ist. Der tatsächliche Siedebereich ist dabei zumeist schmaler als der simulierte.

Viele Eigenschaften wie z.B. die Dichte und die Cetanzahl, die Schmierfähigkeit, eingeschränkt auch die Viskosität können in guter Näherung als gewichteter Mittelwert der in der Mischung enthaltenen Stoffe errechnet werden:

Eigenschaft (Grundkraftstoff)

$$= \sum_i \text{Eigenschaft (Komponente } i) * \text{Anteil (Komponente } i) \quad (\text{Glg. 2.24})$$

Verschiedene Additive können eine Steigerung bestimmter Eigenschaften wie der Cetanzahl oder der Schmierfähigkeit in erheblichem Maße bewirken, es gilt z. B. für die Cetanzahl:

CZ (Kraftstoff)

$$= CZ (\text{Grundkraftstoff}) + k * (\text{Anteil(Additiv)}) \quad (\text{Glg. 2.25})$$

Der Faktor  $k$  liegt je nach Additiv und beeinflusster Größe im Bereich zwischen 100 und 10 000. Beispielsweise kann durch die Zugabe von weniger als einem Promille des gebräuchlichen Zündverbesseres Ethylhexylnitrat die Cetanzahl um einige Punkte angehoben werden.

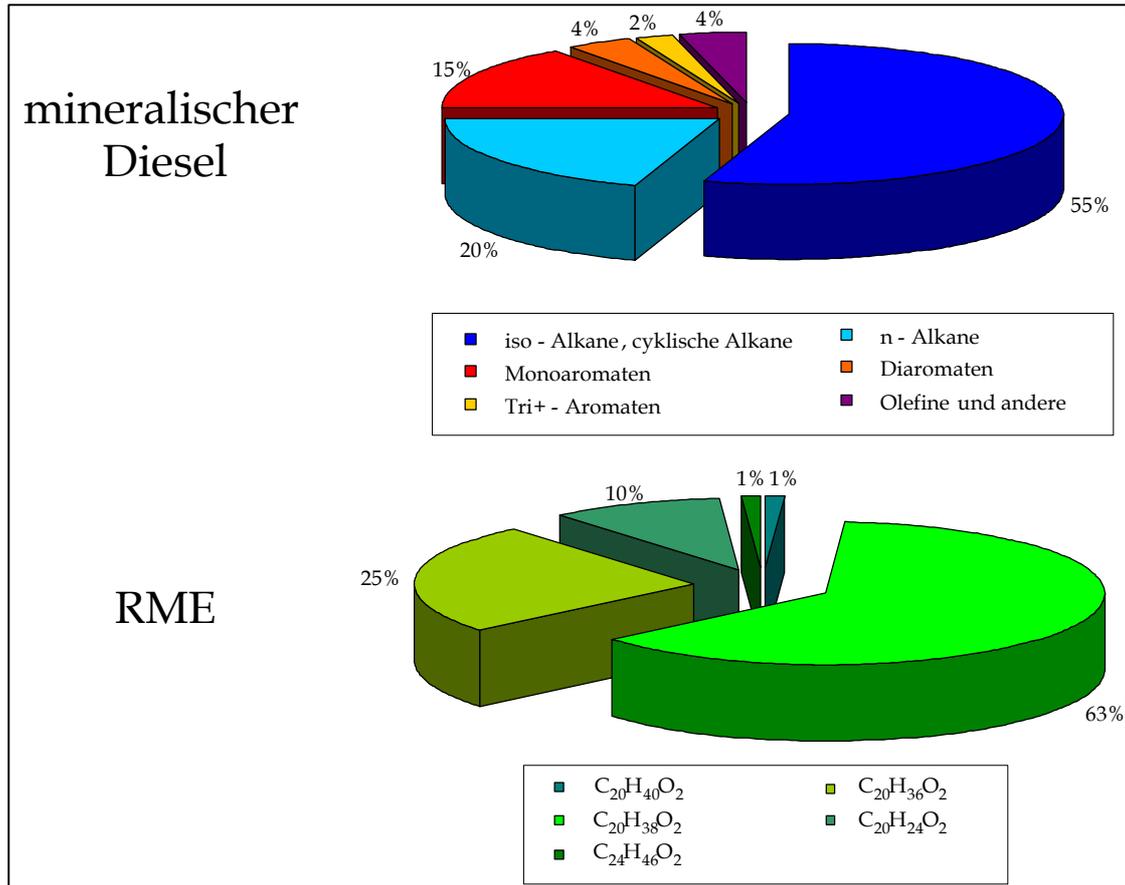


Abbildung 2.15: Zusammensetzung mineralischer und nativer Dieselkraftstoffe

Viele Studien zum Einfluß des Dieselkraftstoffes auf das motorische Emissionsverhalten sind mit Kraftstoffen gefahren worden, bei denen die betrachteten Stoffeigenschaften „entkoppelt“ worden sind<sup>44, 45, 46</sup>. Dies ist nur dadurch möglich, daß die stoffliche Zusammensetzung des Gemisches nachhaltig verändert wird. Da zudem oftmals viele für Einzelschritte des Verbrennungsprozesses bedeutende Stoffeigenschaften kaum erwähnt werden, erscheint es sinnvoll, hier sowohl für Einzelkomponenten als auch Mischungen möglichst viele Stoffeigenschaften zu betrachten.

Im folgenden werden als Bezugsgrößen für die einzelnen Kraftstoffparameter die Stoffgruppenzugehörigkeit sowie der Siedepunkt der dargestellten Kohlenwasserstoffe gewählt. Letzterer ist deshalb relevant, weil er der entscheidende Produktionsparameter bei der Erstellung des Kraftstoffes ist<sup>30</sup>.

Abbildung 2.16 zeigt Siedeverläufe, wie sie typischerweise bei Dieseldieselkraftstoff auftreten können. Europäischer Referenzdieseldieselkraftstoff mit einem Aromatenanteil von ca. 20%, aber auch nach dem Fischer Tropsch - Verfahren gewonnene rein paraffinische Kraftstoffe umfassen einen Siedebereich von ca. 200 bis 350 °C. Dieseldieselkraftstoff, welcher der schwedischen Normklasse 1 angehört, wird üblicherweise aus einer leichter siedenden Fraktion gewonnen, so daß er bei ca. 180 °C zu sieden beginnt und etwa bei 280 °C vollständig verdampft ist. Er enthält nur ca. 5% aromatische Verbindungen. Rapsmethylester, welcher nahezu eine Monokomponente ist, geht nahezu vollständig bei etwa 340 °C in die Gasphase über.

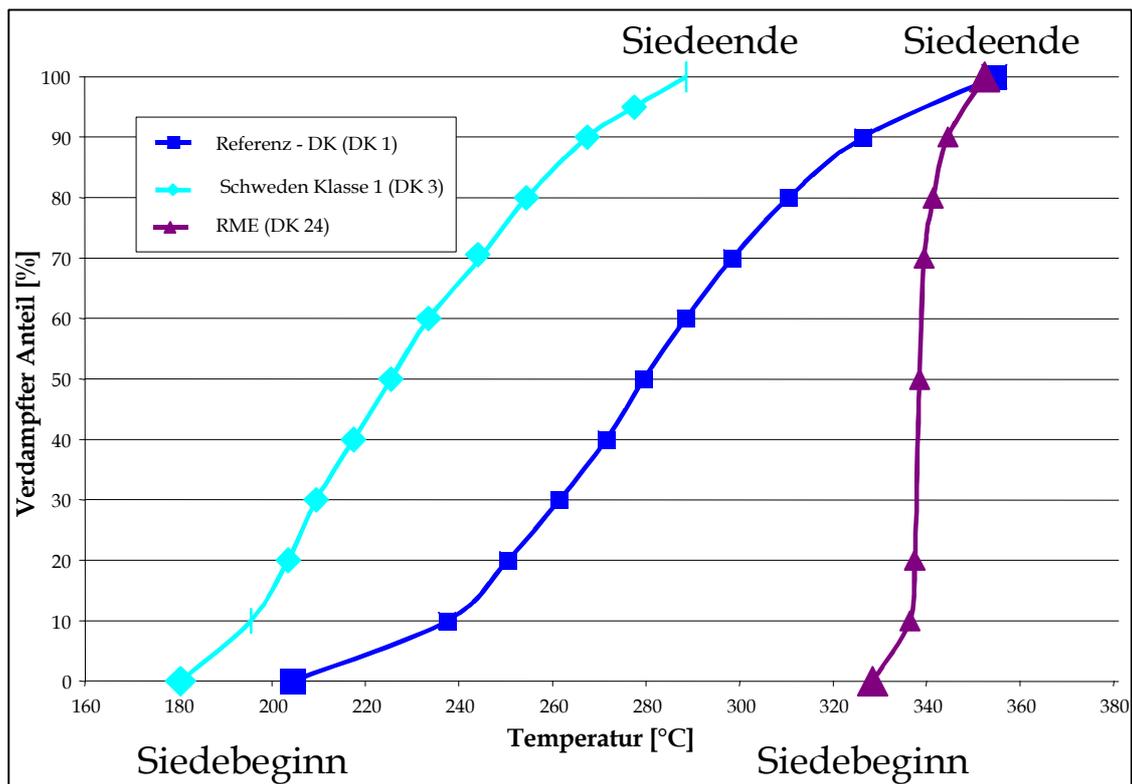


Abbildung 2.16: Siedeverläufe verschiedener Dieseldieselkraftstoffe

Für die Verdampfung sind, wie in Kapitel 2.1 dargelegt, neben dem Siedepunkt vor allem die Dichte  $\delta$ , die Viskosität  $\nu$ , die Oberflächenspannung  $\sigma$ , die Wärmekapazität  $c$  sowie die Verdampfungsenthalpie  $\Delta H_{l/g}$  relevant.

Abbildung 2.17 zeigt die Dichte<sup>30, 32</sup> bei 15° C exemplarisch für  $n$  - Alkane,  $n$  - Alkene und Monoaromaten mit einer unverzweigten Seitenkette als Vertreter der im Dieseldieselkraftstoff enthaltenen Stoffgruppen in Abhängigkeit von ihrem Siedepunkt. Siedepunkte werden im folgenden in Kelvin angegeben, um eine sichtbare Unterscheidung zu Siedekurve bzw. Siedelagen zu bewirken.

Die zu großen Anteilen in Dieseldieselkraftstoff enthaltenen *cyclo*- und *iso* - Alkane haben zumeist eine etwas höhere Dichte als die entsprechenden  $n$  - Alkane. Eine einheitliche Aussage kann jedoch nicht getroffen werden, wie Tabelle 2.5 anhand einiger extremer Beispiele<sup>13</sup> verdeutlicht. Die meisten Isomeren sind deutlich geringer verzweigt als die hier angeführten<sup>27</sup>. Es ist nicht zielführend, als Extrembeispiel eine Klasse *cyklischer* oder *iso* - Paraffine anzuführen. In

dieser und in den folgenden Darstellungen sind nicht die Eigenschaften mehrkerniger aromatischer Verbindungen angeführt, da diese nur in geringen Mengen im Dieselkraftstoff enthalten sind und also die makroskopischen Eigenschaften nur wenig beeinflussen.

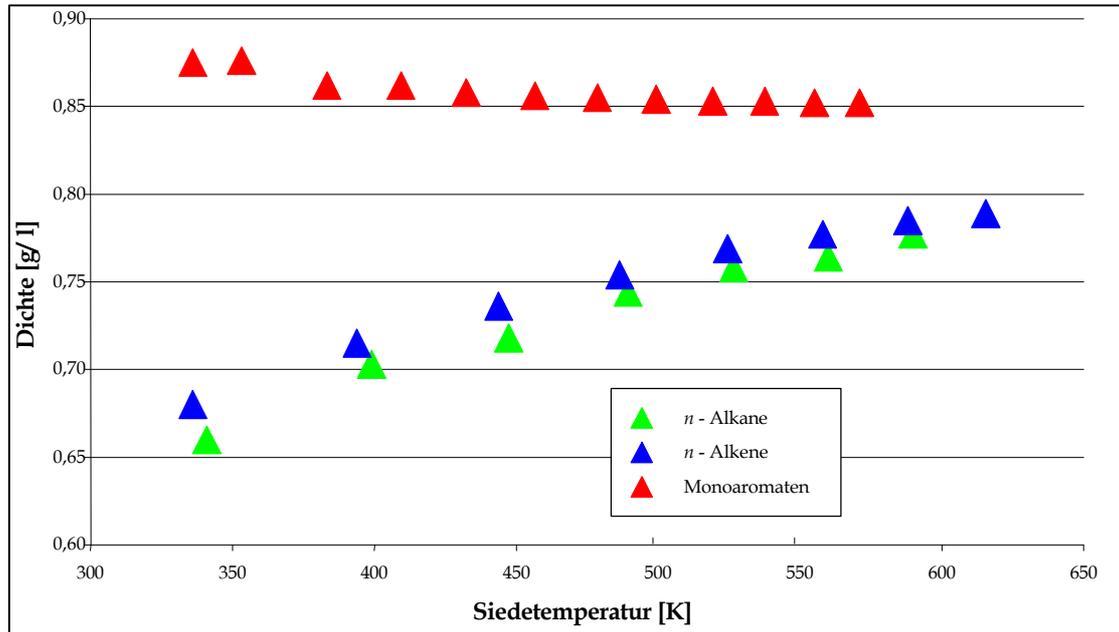


Abbildung 2.17: Dichte der Komponenten in Abhängigkeit von ihrer Siedetemperatur

Komponente	Anzahl der C - Atome	Siedepunkt [K]	$\delta_{15^\circ\text{C}}$ [g/l]
<i>n</i> - Hexan	6	341	654
<i>neo</i> - Hexan	6	323	644
<i>cyclo</i> - Hexan	6	353	779
<i>n</i> - Decan	10	447	730
<i>3,4</i> Diethylhexan	10	439	750
<i>iso</i> - butyl - <i>cyclo</i> - hexan	10	444	795

Tabelle 2.5: Dichte und Siedepunkt einiger *n* - und *iso* - Alkane

Die Dichte der flüssigen Kohlenwasserstoffe und damit der aus ihnen zusammengesetzten Kraftstoffe kann im gesamten Arbeitsbereich als weitgehend konstant angesehen werden. Abbildung 2.18 zeigt, daß die Dichte von Raumtemperatur bis zur Einspritztemperatur gerade 10% abnimmt. Es wird auch deutlich, daß  $\delta$  weitgehend durch die stoffliche Zusammensetzung der Kraftstoffe bestimmt wird. Weitaus am schwersten ist RME. Referenzdieselmotorkraftstoff mit ca. 20% Gesamtaromatengehalt weist entsprechend der DIN EN 590 eine geringere Dichte auf. Durch Hydrierung entaromatisierte Kraftstoffe enthalten viele cyclische Paraffine, so daß sie nur geringfügig leichter als aromatenhaltiger, mineralischer Kraftstoff sind. Kraftstoffe, deren Grundsubstanz aus einer leichteren Siedefraktion gewonnen wird, wie z.B. Schwedendiesel, haben schon eine signifikant erniedrigte Dichte. Überwiegend *n* - paraffinische Kraftstoffe wie der bereits erwähnte

Fischer - Tropsch - Kraftstoff haben eine Dichte, welche ca. 50 g/l unter der des gewöhnlichen Dieselkraftstoffes liegt.

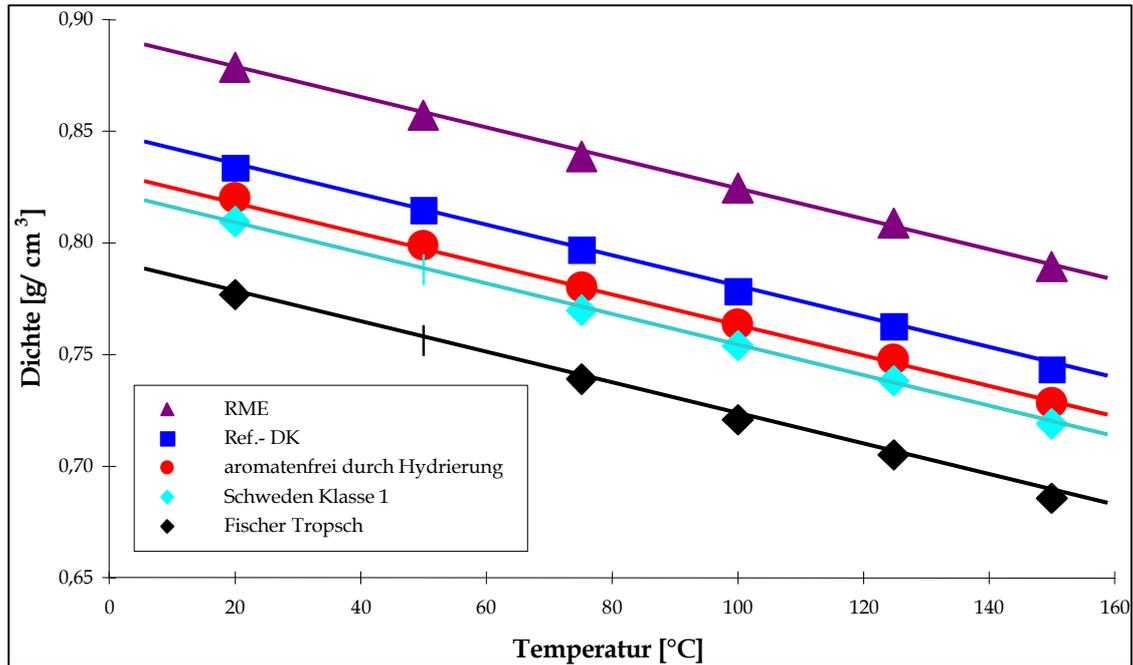


Abbildung 2.18: Kraftstoffdichte als Funktion der Temperatur

Anders als die Dichte hängt die Viskosität der flüssigen Kohlenwasserstoffe kaum von der Stoffgruppe, sondern nahezu ausschließlich von der Molekülgröße ab. Je länger und komplexer die Moleküle sind, desto zäher ist die Flüssigkeit. Anders verhält es sich, wie Abbildung 2. 19 zeigt, mit der Viskosität der verdampften Kohlenwasserstoffe; sie sinkt mit steigender

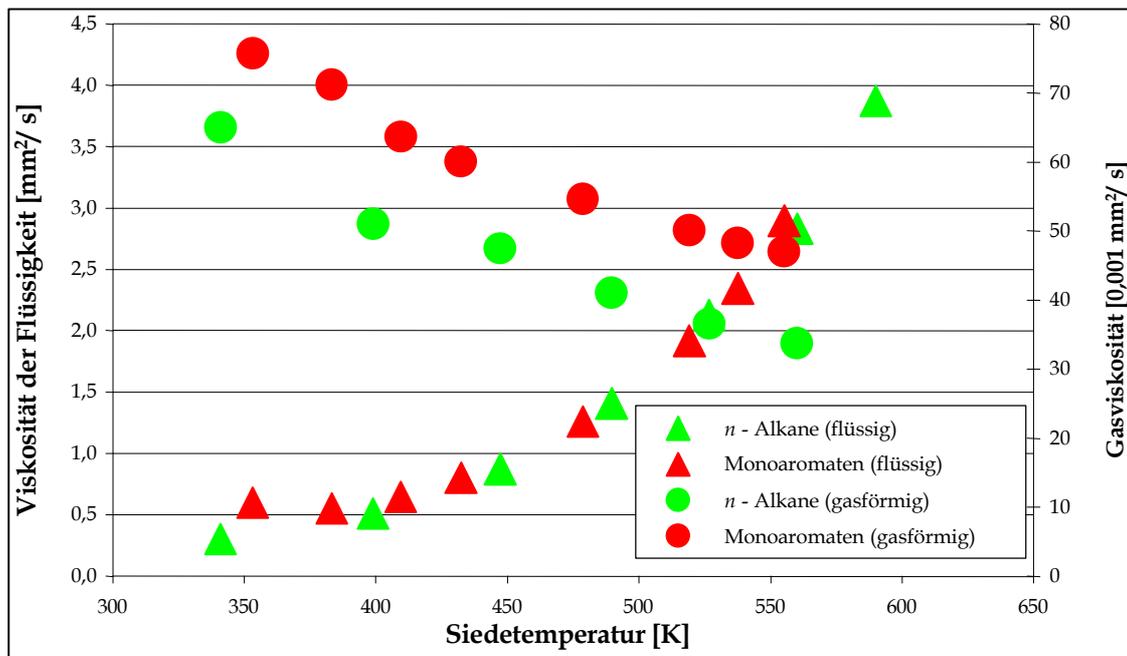


Abbildung 2. 19: Viskosität verschiedener Kohlenwasserstoffe in Abhängigkeit von ihrer Siedetemperatur

Molekülgröße<sup>63</sup>. Beide Werte beziehen sich auf eine Temperatur von 25° C. Die Aussage gilt jedoch qualitativ für den gesamten Temperaturbereich. Insbesondere beim Pressen des Kraftstoffes durch die Einspritzdüse ist die Viskosität von erheblicher Bedeutung. Üblicherweise herrschen hier Temperaturen von 100 bis 150° C. Abbildung 2.20 zeigt, daß die Viskosität realer Kraftstoffe tatsächlich nur von ihrem Siedebereich und kaum von der Herstellungsart abhängt. Auf die Darstellung des durch Hydrierung entschwefelten Kraftstoffes wird hier aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

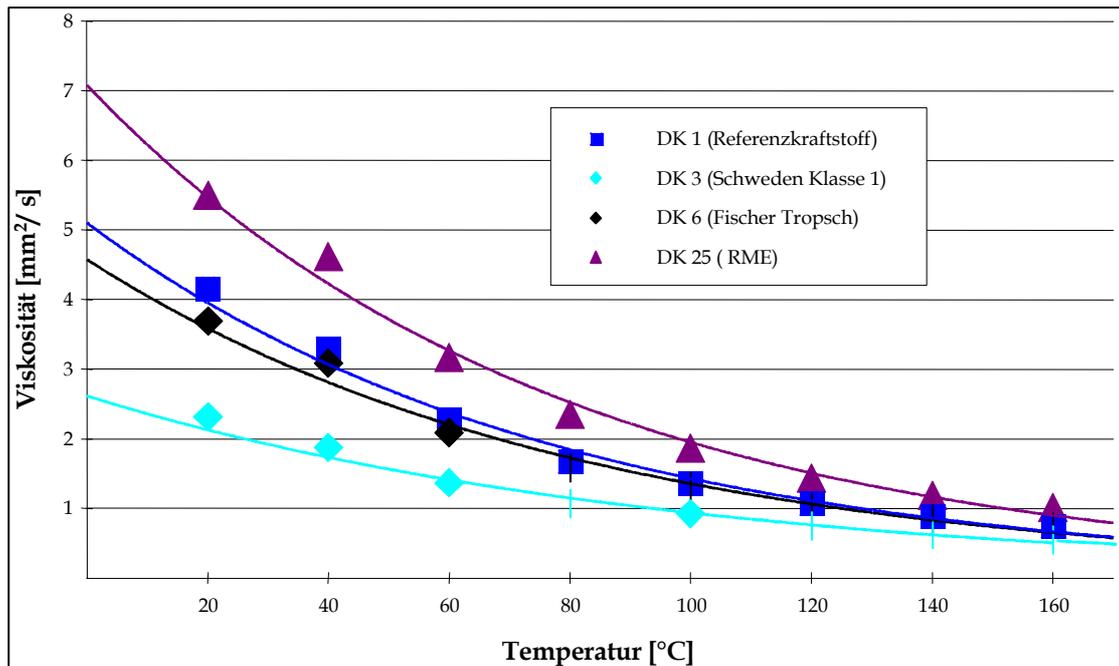


Abbildung 2.20: Viskosität verschiedener Dieseldieselkraftstoffe in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität läßt sich gut durch die Näherung

$$\ln v = \ln v_0 + B/T \quad (\text{Glg. 2.26})$$

beschreiben<sup>64</sup>.

Es hat sich gezeigt, daß die Viskosität realer Kraftstoffe näherungsweise linear von derjenigen Temperatur abhängt, bei welcher 50% des Kraftstoffes verdampft sind, der sogenannten T50. Abbildung 2.21 zeigt, daß zwar bei niedrigen Temperaturen noch Abweichungen von der Ausgleichsgeraden auftreten können, ab 100° C jedoch keinerlei abweichende Einflüsse mehr festgestellt werden.

Die Oberflächenspannung von Kraftstoffen wird zumeist nicht in dem Maße betrachtet wie viele andere Kraftstoffeigenschaften. Das Problem bei der Untersuchung der Oberflächenspannung ist, daß sie fast ausschließlich einen

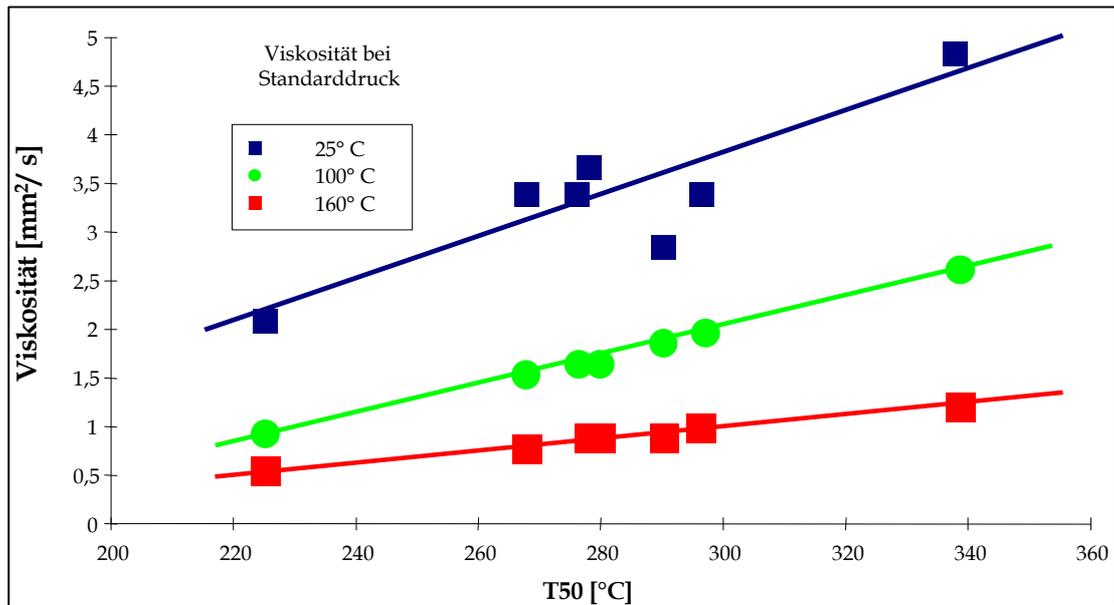


Abbildung 2.21: Zusammenhang zwischen Viskosität und Siedekurve

Einfluß auf die Bildung des Kraftstoffsprays im Brennraum hat, wobei Temperaturen herrschen, bei denen einige Kraftstoffbestandteile bereits verdampfen. Aus Abbildung 2.22 geht hervor, daß bei Temperaturen um 150° C eine Steigerung mit der Siedetemperatur der Komponenten zu beobachten ist, wobei aromatische Verbindungen eine höhere Oberflächenspannung als paraffinische Kohlenwasserstoffe aufweisen.

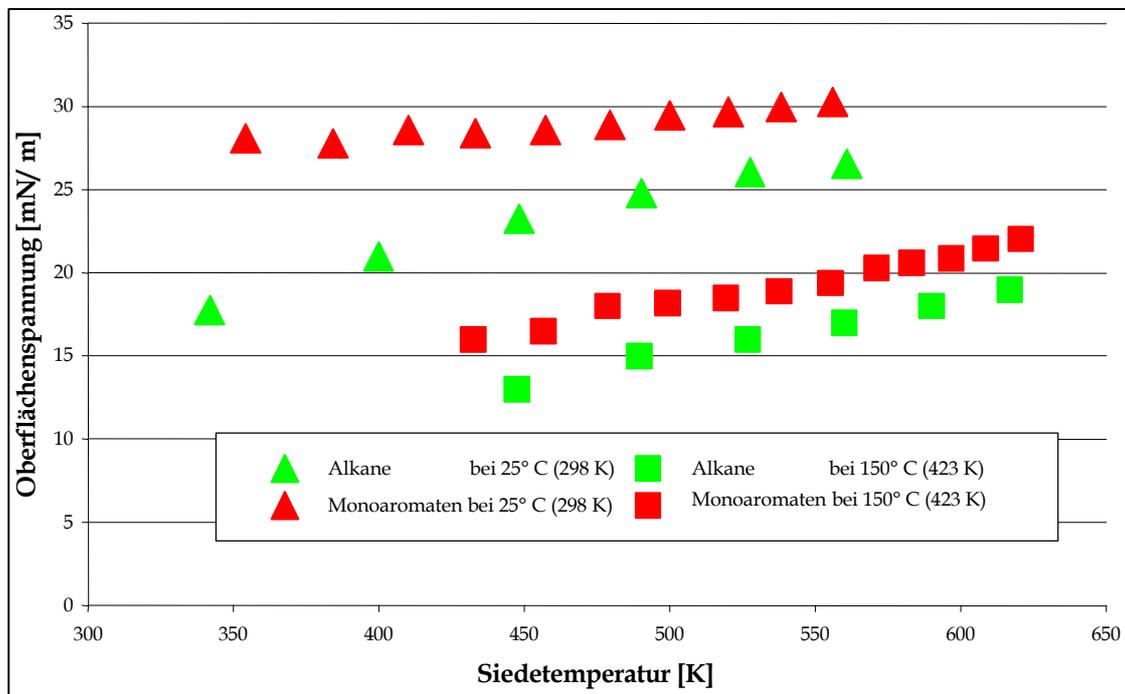


Abbildung 2.22: Oberflächenspannung verschiedener Kohlenwasserstoffe als Funktion ihrer Siedetemperatur

Die Oberflächenspannung korreliert, wie Abbildung 2.23 zeigt, für reale Kraftstoffe linear mit dem T 50 - Wert, sofern der Aromatengehalt der untersuchten Kraftstoffe übereinstimmt. Kraftstoffe mit geringeren

Aromatengehalten weisen niedrigere Oberflächenspannungen auf als die Restmatrix. RME liegt (zufällig) auf der Korrelationsgeraden für Dieselkraftstoffe mit 20% Gesamtaromatengehalt.

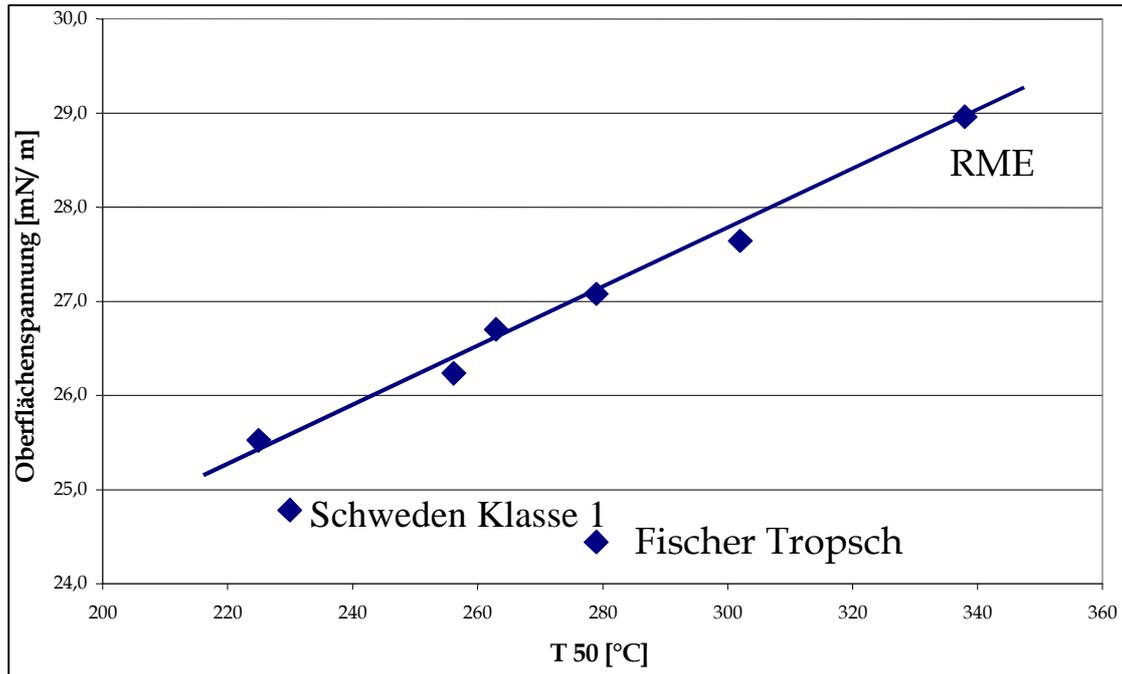


Abbildung 2.23: Oberflächenspannung von Dieselkraftstoff in Abhängigkeit von der Siedelage

Aromatische Verbindungen weisen, wie Abbildung 2.24 exemplarisch für 25 °C aufzeigt, eine geringere Wärmekapazität  $c_p$  als Paraffine auf; sie haben jedoch, wie Abbildung 2.25 verdeutlicht, eine höhere Verdampfungsenthalpie.

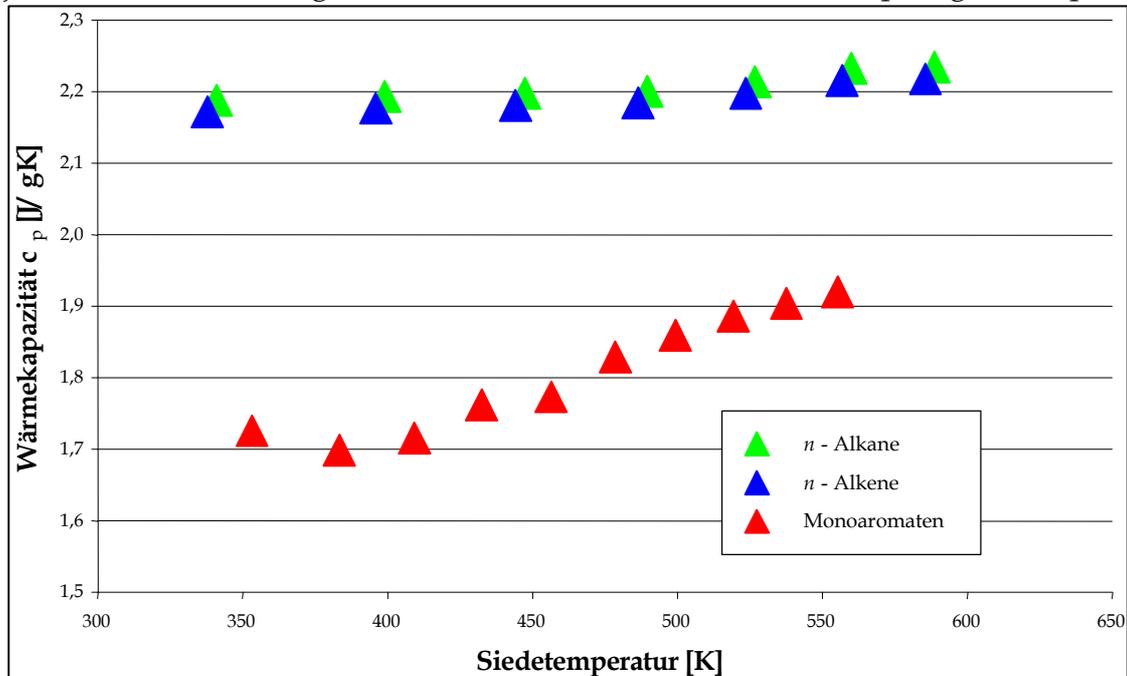


Abbildung 2.24: Spezifische Wärmekapazität von Kraftstoffkomponenten in Abhängigkeit von ihrer Siedetemperatur

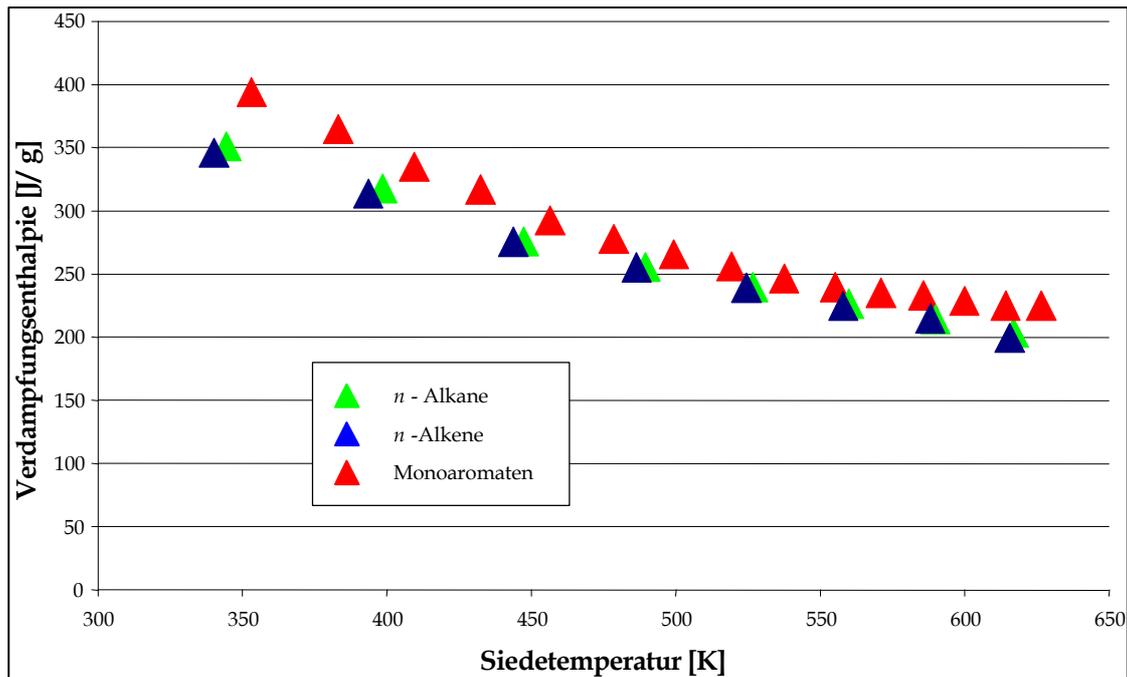


Abbildung 2.25: Verdampfungsenthalpie von Kohlenwasserstoffen in Abhängigkeit von ihrer Siedetemperatur

Bei der Verdampfung eines Tropfen realen Kraftstoffes im Zylinder wird das Kohlenwasserstoffgemisch bis zum Siedebeginn als Ganzes erwärmt. Dann setzt eine Abreicherung des Kraftstoffes von leichtsiedenden Komponenten ein. Die Energie, welche insgesamt aufgebracht werden muß, um in den Verbrennungsraum eingespritzten Kraftstoff aus  $i$  Komponenten in die Gasphase zu überführen, läßt sich nur sehr schwer messen, jedoch kann sie gut mit folgender Beziehung

$$U_{\text{Vergasung}} = \sum_{j=1}^i \text{Anteil}(j)$$

$$* \left( \int_{T = \text{Einspritztemperatur}}^{\text{Siedetemperatur}} \text{Wärmekapazität}(j) dT + \text{Verdampfungsenergie}(j) \right) \quad (\text{Glg. 2. 27})$$

abgeschätzt werden.

Für den Zündprozeß des vergasteten Kraftstoffes sind die Zündfähigkeit und die Zündgeschwindigkeit der im Kraftstoff enthaltenen Komponenten bedeutend.

Abbildung 2.26 zeigt, daß die untere Zündgrenze, d.h. die Konzentration, welche in einem Luft - Gas - Gemisch vorliegen muß, damit eine Zündung erfolgen kann, bei Kohlenwasserstoffen fast ausschließlich von der Molekülgröße abhängt<sup>32</sup>. Setzt man die Zündgrenzen in Relation zur Molekülmasse, so wird deutlich, daß eine ausreichende Zündkonzentration bei ungefähr dem gleichen Massenanteil in der Gasphase vorliegt.

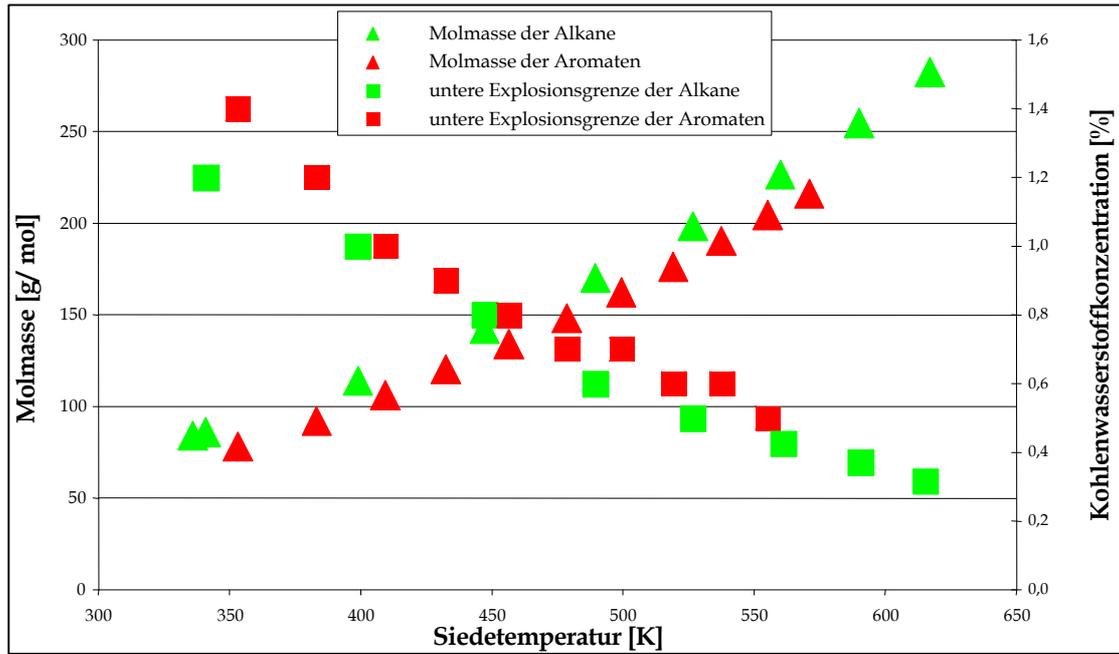


Abbildung 2.26: Molmasse und Zündgrenzen von Kohlenwasserstoffen in Abhängigkeit von ihrer Siedetemperatur

Enthält die Gasphase für die Entzündung ausreichend Brennstoff, bestimmt vor allem die Cetanzahl dieser Kohlenwasserstoffe den Verlauf der Selbstzündung. Abbildung 2.27 stellt schematisch dar, daß die Cetanzahl eines Alkans um so höher liegt, je weniger Seitenketten es aufweist<sup>abgeleitet aus 33</sup>.

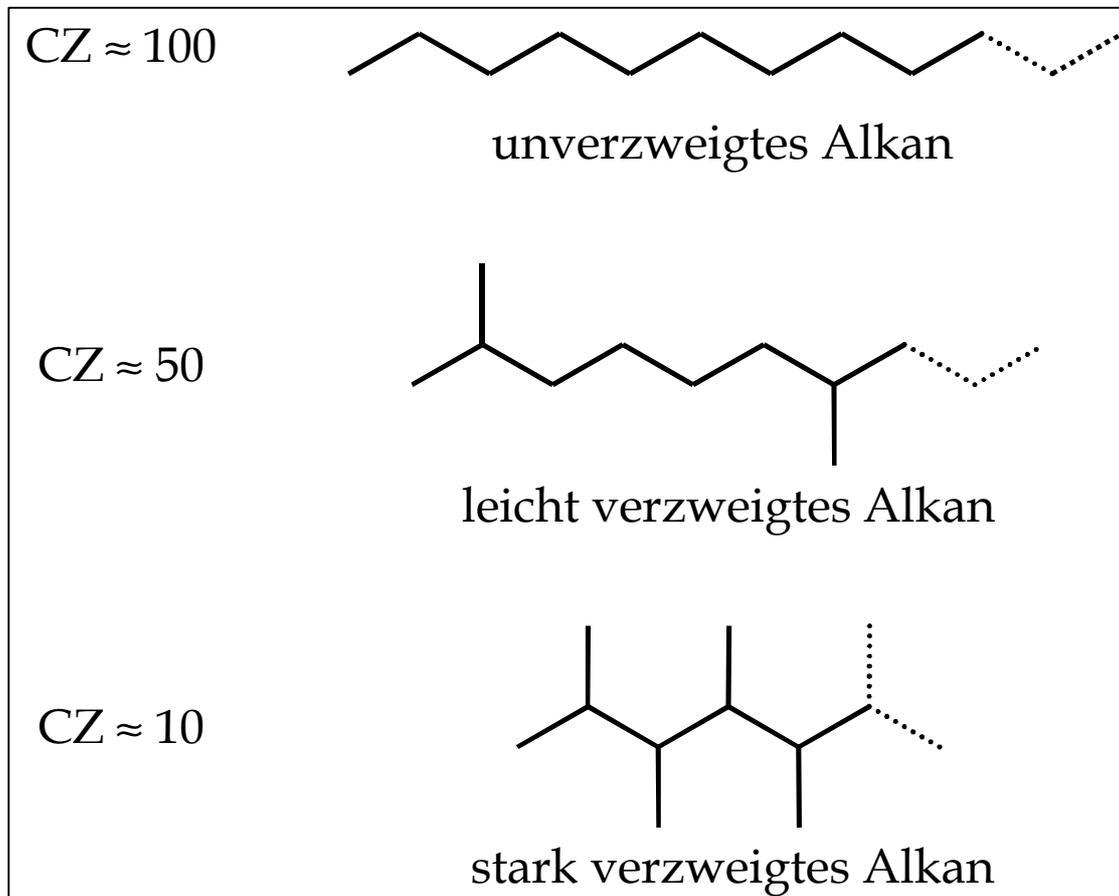


Abbildung 2.27: Cetanzahl unterschiedlich verzweigter Paraffine

Das hier skizzierte Verhalten liegt in der schnelleren Radikalbildung und in der geringeren Neigung instabiler primärer Radikale zu Kettenabbruchreaktionen begründet.

Benzol, Toluol, Xylol haben eine so geringe Cetanzahl, daß diese kaum bestimmt werden kann. Haben die Verbindungen jedoch eine lange paraffinische Seitenkette, so steigt ihre Cetanzahl mit wachsender Kettenlänge. Der Einfluß der Kettenlänge - wiederum über den Siedepunkt der Einzelkomponenten ausgedrückt - wird in Abbildung 2.28 gezeigt<sup>33</sup>.

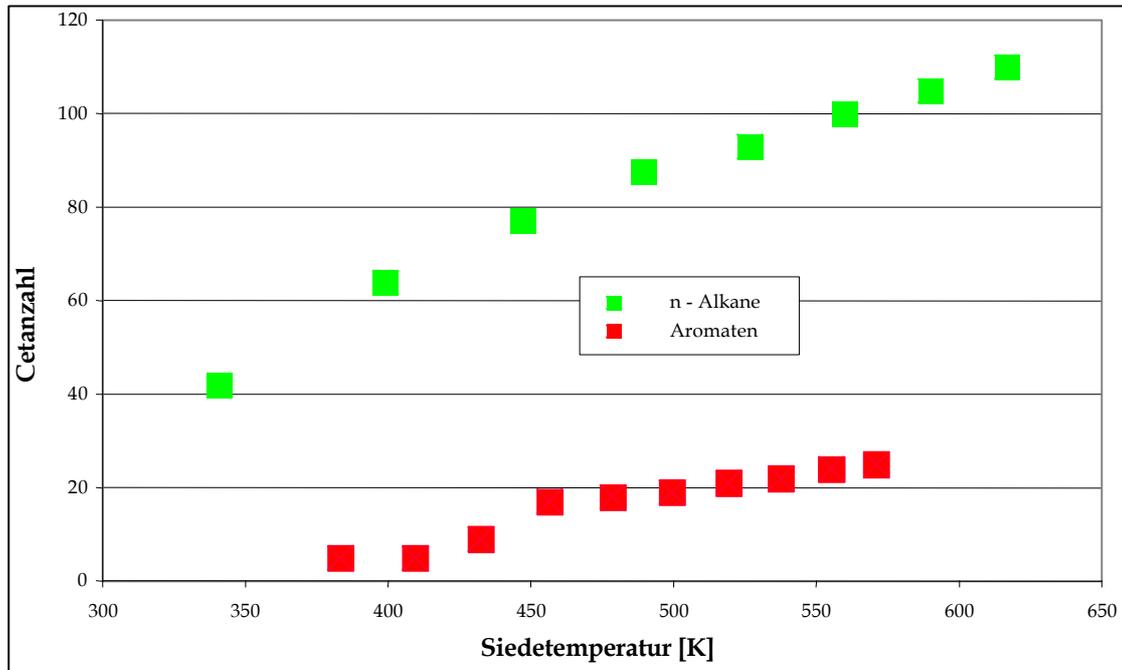


Abbildung 2.28: Cetanzahl von n - Alkanen und Monoaromaten mit unterschiedlicher Kettenlänge

Werden Kraftstoffe technisch hergestellt, so entspricht die Zusammensetzung aus *n* - und *iso* - Paraffinen sowie Aromaten im gesamten Siedebereich etwa der Zusammensetzung des Gesamtkraftstoffes. Es ergibt sich eine Verteilung über den Siedeverlauf, bei welcher im Siedeanfang eine vergleichsweise niedrige Cetanzahl herrscht; im Siedeende ist die Cetanzahl deutlich höher. Abbildung 2.29 zeigt die Cetanzahl enger Destillatfraktionen in Abhängigkeit von ihrer T50<sup>21</sup>.

Sauerstoffhaltige Komponenten weisen üblicherweise nur dann eine mit Dieselkraftstoff vergleichbare Cetanzahl auf, wenn sie eine lange olefinische oder paraffinische Seitenkette haben. Abbildung 2.30 stellt dar, daß z.B. die Komponenten des Rapsmethylesters eine Cetanzahl von etwa 55 haben. Vergleichbare Paraffine wie das Hexadecan weisen eine ca. doppelt so hohe Cetanzahl auf. Ester, deren Siedepunkt zwischen 100 und 150° C liegt, haben dementsprechend sehr geringe Cetanzahlen. Die kürzesten in Dieselkraftstoff löslichen Alkohole, beispielsweise Hexanole und Heptanole, erreichen nur dann eine Cetanzahl von maximal 10, wenn die OH - Gruppe endständig ist. Eine Ausnahme vom beschriebenen Verhalten sind die Ester der Oxalsäure. Aufgrund ihrer vollständig apolaren Kohlenstoffbindung haben sie auch dann

Cetanzahlen von ungefähr 40, wenn sie keinerlei geradkettige Reste aufweisen.

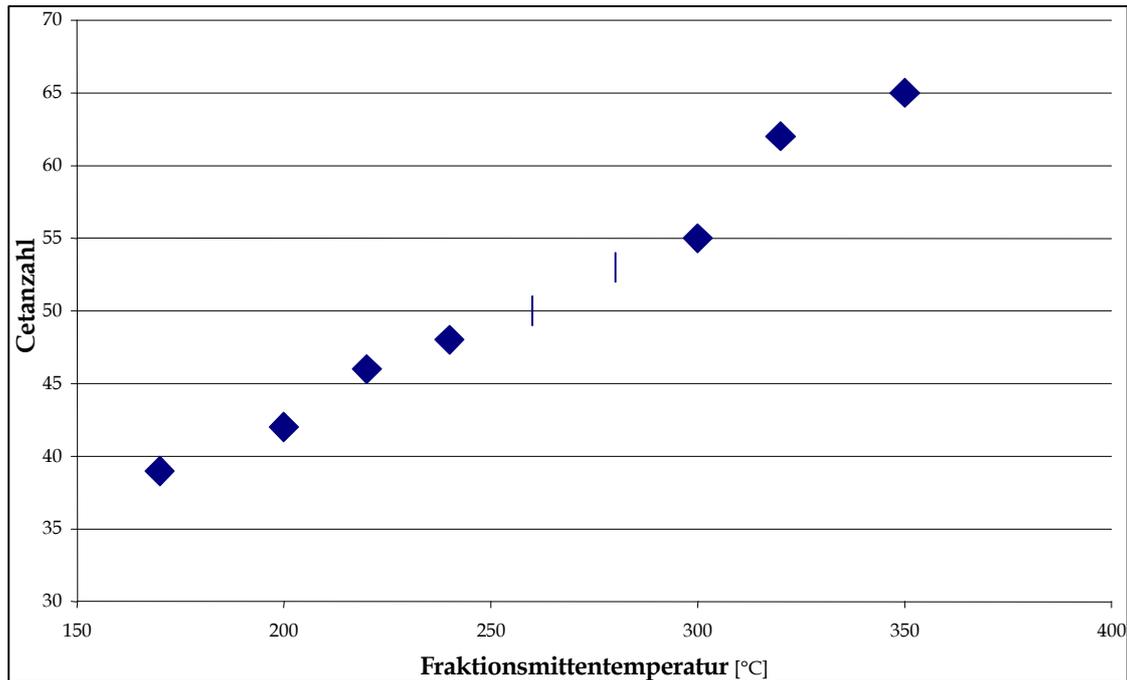


Abbildung 2.29: Cetanzahl in Abhängigkeit von der Destillatmittentemperatur

		Siedebereich
CZ ≈ 10		150 - 180° C
	Hexanol/Heptanol - Gemisch	
CZ ≈ 45		240 - 250° C
	Oxalsäure - di - tert - Butylester	
CZ ≈ 55		330 - 350° C
	Bestandteile des RME	

Abbildung 2.30: Cetanzahl sauerstoffhaltiger Komponenten

Nach erfolgter Zündung wird die Verbrennung durch das Maß der zu dem Zeitpunkt erfolgten Durchmischung und durch die weitere Stoffzufuhr

maßgeblich beeinflusst; die hierzu relevanten Stoffeigenschaften sind bereits ausreichend behandelt worden. Ferner ist das Brennverhalten der Moleküle in der Gasphase von Bedeutung. Auf die Stoffeigenschaften von Schadstoffvorläufersubstanzen wie von schwefelhaltigen Kohlenwasserstoffen und polyzyklischen Aromaten, welche nur in geringen Mengen im Dieseldieselkraftstoff enthalten sind (vgl. Abb. 2.15), soll hier nicht weiter eingegangen werden.

Entscheidend für die bei der Verbrennung ablaufenden Reaktionen ist zum einen die freiwerdende Verbrennungswärme sowie das Durchbrennverhalten, welches beispielsweise durch die adiabate Flammtemperatur charakterisiert wird. Hierbei handelt es sich um diejenige Temperatur, welche erreicht wird, wenn ohne die Abfuhr von Energie ein stöchiometrisches Kohlenwasserstoff – Luft – Gemisch verbrannt wird<sup>42</sup>. Bei mineralischen Kraftstoffen schwankt der massebezogene Heizwert nur geringfügig, wie Abbildung 2.31 verdeutlicht. Kohlenwasserstoffe, die wie Ester bereits teilweise oxidiert sind, haben einen entsprechend abgesenkten Heizwert.

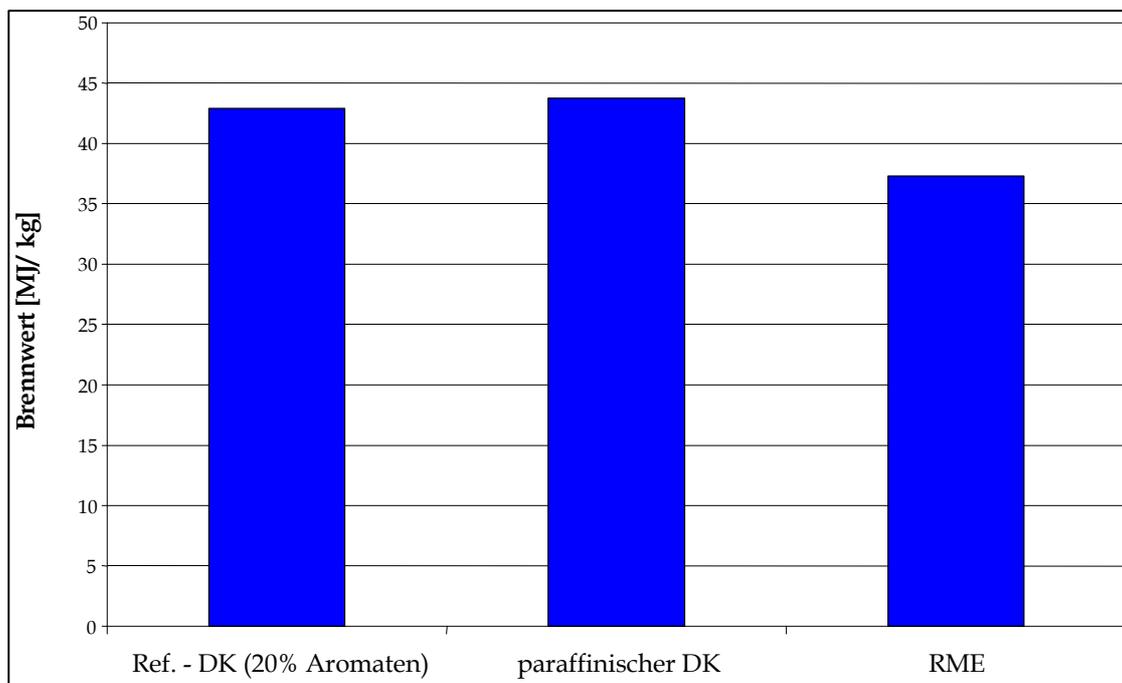


Abbildung 2.31: Heizwert mineralischer und biologischer Kraftstoffe

Abbildung 2.32 zeigt für mineralische Kohlenwasserstoffe<sup>34</sup> die maximale adiabate Flammtemperatur. Es wird deutlich, daß Verbindungen um so heißer abbrennen, je weniger Wasser bei der Verbrennung entsteht. Die Zündwilligkeit spielt hingegen keine Rolle. Während ein oder zwei ungesättigte Kohlenwasserstoffbindungen bei kurzen Molekülen noch über 100 K Temperaturdifferenz bei der Verbrennung bewirken können, ist bei längeren Molekülketten der Einfluß deutlich geringer. Leider liegen für Bestandteile realer Dieseldieselkraftstoffe derzeit keine verlässlichen Daten vor.

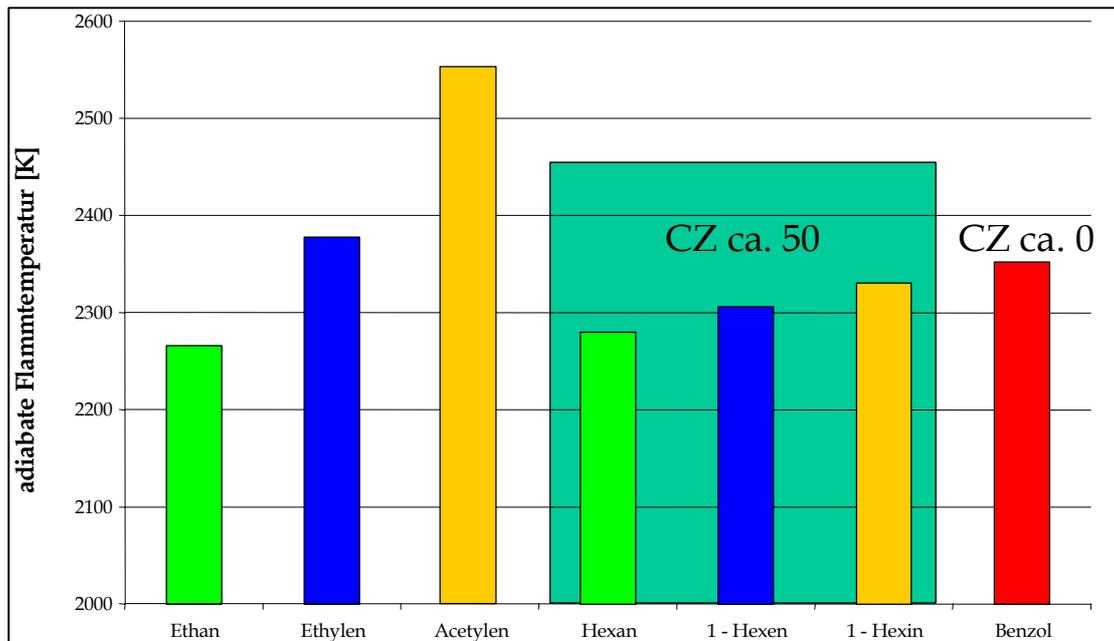


Abbildung 2.32: Adiabate Flammtemperatur von Kohlenwasserstoffen

Viele physikalische Eigenschaften von Kraftstoffkomponenten sind nicht dargestellt worden, deren Einfluß auf die Verbrennung als untergeordnet angesehen wird. Es wird aber deutlich, daß es kaum möglich ist, sämtliche Einflußparameter darzustellen oder gar diese zu entkoppeln und ihren Einfluß getrennt zu untersuchen. Tabelle 2.6 listet die behandelten und etliche weitere Parameter auf. Letztere sind deshalb nicht genauer behandelt worden, weil entweder ihr Einfluß als eher gering angesehen wird oder weil sie für alle Komponenten ungefähr gleich groß sind.

Aspekt des Verbrennungsprozesses	Bedeutung hoch (dargestellt)	Bedeutung niedrig (nicht dargestellt)
Einspritzung	Dichte der Flüssigkeit, Viskosität, Oberflächenspannung	Kompressibilität der Flüssigkeit
Stoffübergang und -transport	Siedebereich/-kurve Wärmekapazität Verdampfungswärme	Diffusionsfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit der flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffe
Zündung	Cetanzahl, untere Zündgrenze	obere Zündgrenze, Selbstentzündungstemperatur
Abbrand	Brennwert, adiabate Flammtemperatur	Flammenausbreitungsgeschwindigkeit, spezifischer Sauerstoffbedarf, Wärmekapazität der Verbrennungsgase

Tabelle 2.6: Auswahl physikalisch - chemischer Kraftstoffparameter

## Studien zum Einfluß konventioneller Parameter auf die Schadstoffemission

Die meisten Untersuchungen bezüglich des Kraftstoffeinflusses auf das motorische Verhalten direkteinspritzender Diesel - PKW behandeln die gesetzlich limitierten Emissionen. Dies sind die normierten Stickoxide  $\text{NO}_x$  (Summe aus  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$ ), die gasförmigen, nicht anoxidierten Kohlenwasserstoffe HC, Kohlenstoffmonoxid CO sowie aus dem Abgas abgeschiedene nicht gasförmige Bestandteile, die Partikel. Letztere setzen sich aus Ruß und kondensierten Kohlenwasserstoffen zusammen. Die  $\text{NO}_x$  und die HC werden oftmals als Summenwert betrachtet. Weiterhin werden schwerpunktmäßig die Aldehyde betrachtet, auch die Größenverteilung der Partikel spielt eine gewisse Rolle in der öffentlichen Diskussion.

Der einzige Kraftstoffparameter, welcher bei Verwendung mineralischer Kraftstoffe die motorische Emission von Stickoxiden nach allgemeiner Meinung beeinflusst, ist die Cetanzahl. Es ist leicht einsichtig, daß der Anteil der (heißen) Homogenverbrennung am gesamten Verbrennungsverlauf verkürzt wird, wenn während einer kürzeren Zündverzugszeit geringere Kraftstoffmengen verdampfen können. Die Motorentwicklung der letzten zehn Jahre hat die Sensitivität bezüglich der Cetanzahl kaum verändert. Mit Sensitivität ist hier die Veränderung des Emissionsverhaltens bei Variation eines emissionsrelevanten Parameters, z.B. einer Kraftstoffeigenschaft, gemeint. Abbildung 2.33 zeigt die Stickoxidemission eines Euro I - Fahrzeugs<sup>44, 45 46</sup> sowie eines Fahrzeugs mit einem Pumpe - Düse - Motor<sup>41,42</sup>, welches die Euro III Norm erfüllt, in Abhängigkeit von der Cetanzahl. Die Emissionen der Fahrzeuge sind in dieser sowie in den folgenden Darstellungen auf den Betrieb mit einem Referenzkraftstoff normiert, welcher die Cetanzahl 50 aufweist.

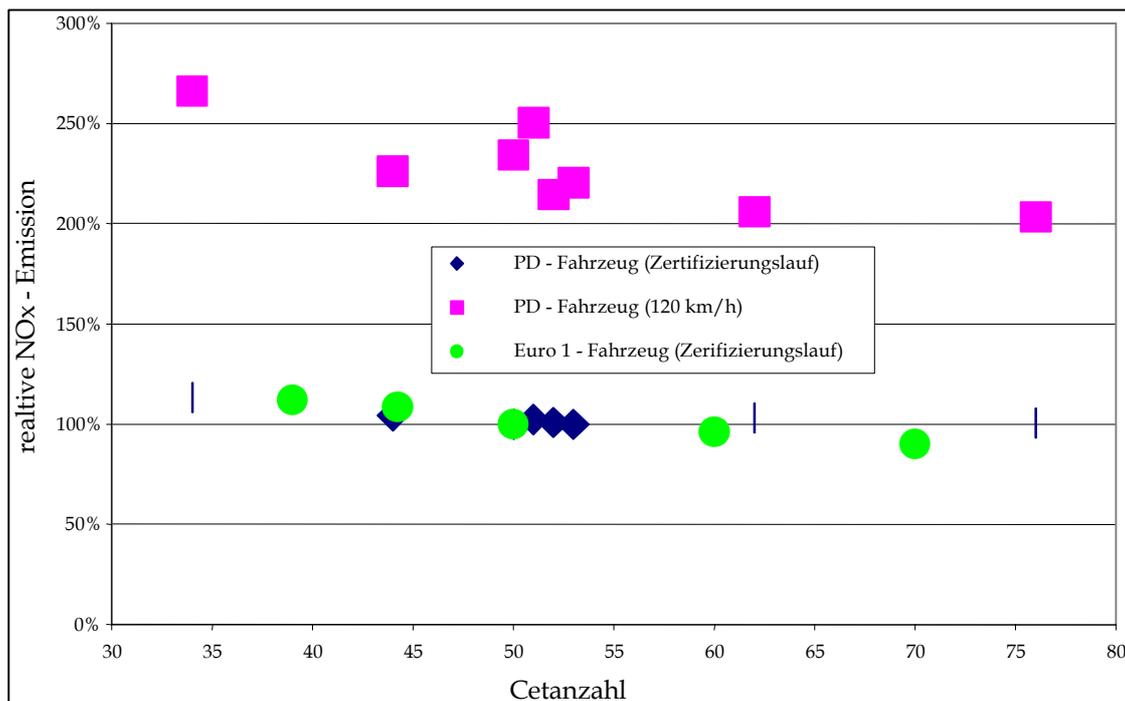


Abbildung 2.33: Einfluß der Cetanzahl auf die Emission von Stickoxiden

Insgesamt kann aber die Stickoxidemission eines Dieselmotors nur wenig durch eine Veränderung der Cetanzahl verbessert werden. Im mittleren Lastbereich liegt die Stickoxidemission deutlich höher als im Zertifizierungslauf. Es zeigt sich, daß insbesondere im Bereich von Cetanzahlen um 50 erhebliche Schwankungen auftreten, welche auf andere - noch nicht identifizierte - Einflüsse hindeuten.

Für schwere direkteinspritzende Nutzfahrzeugmotoren ist gezeigt worden, daß bezüglich der  $\text{NO}_x$  - Emission ein Unterschied zwischen der natürlichen Cetanzahl und der künstlichen besteht. Abbildung 2.34 zeigt, daß bei einem 6l DI - Motor<sup>30</sup> Kraftstoff, welcher mit EHN von 50 auf 58 angehoben worden ist, niedrigere  $\text{NO}_x$  - Emissionen entstehen als bei Kraftstoff mit einer natürlichen Cetanzahl von 58<sup>46</sup>.

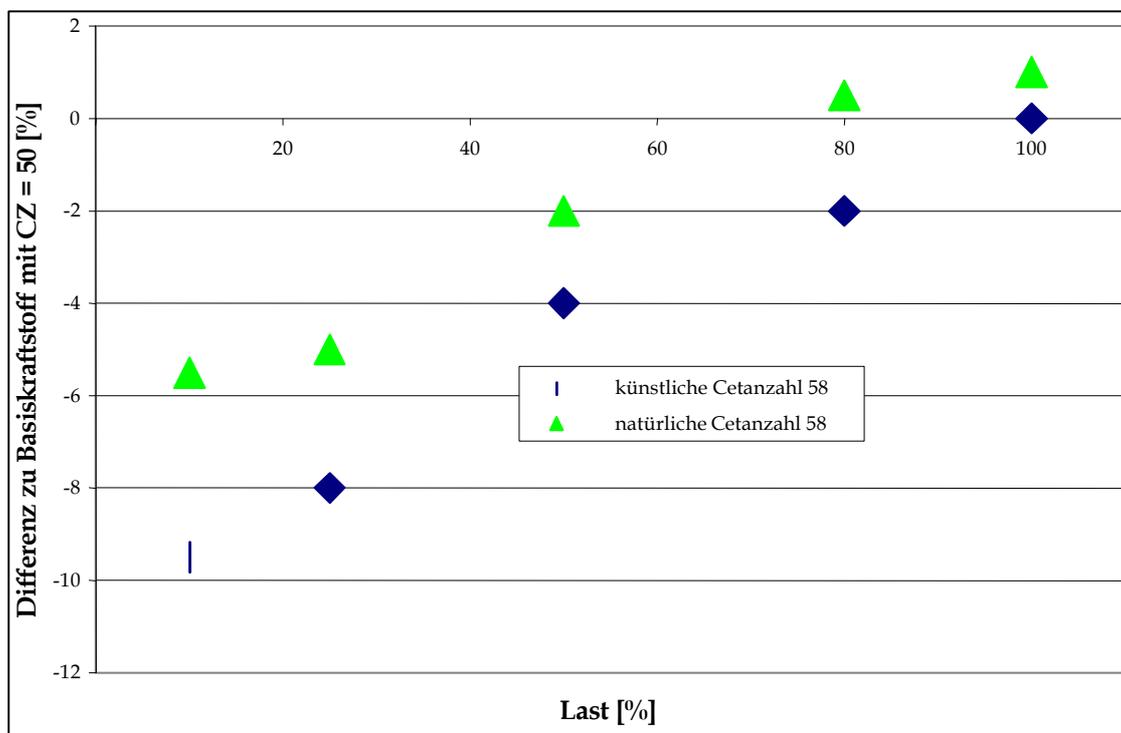


Abbildung 2.34: Veränderung der  $\text{NO}_x$  - Emission schwerer LKW durch Anhebung der natürlichen CZ von 50 auf 58 sowie durch Anheben der künstlichen CZ bei Erhalt der natürlichen

Zum Einfluß verschiedener zündverbessernder Additive auf die Stickoxidemission sind zahlreiche Studien angefertigt worden. Obwohl diese teilweise zu widersprüchlichen Aussagen führen, lassen sie aber den Schluß zu, daß entweder das Zündverhalten bei direkteinspritzenden Fahrzeugen nicht vollständig durch die Cetanzahl beschrieben wird oder aber andere Eigenschaften des Dieselmotorkraftstoffes Einfluß auf die Bildung oder den Abbau von Stickoxiden während der motorischen Verbrennung haben<sup>65</sup>.

Wiederholt ist versucht worden, einen Zusammenhang zwischen dem Siedepunkt und der Stickoxidemission herzustellen. Teilweise kann nachgewiesen werden, daß die Verwendung von Kraftstoffen mit einem

späten Siedeende eine geringfügige Absenkung der Stickoxidemissionen bewirkt<sup>40</sup>.

Bisweilen wird, insbesondere bei hochdruckeinspritzenden Motoren<sup>42</sup>, berichtet, daß eine abgesenkte Viskosität zu erhöhten Stickoxidemissionen führen kann. In solchen Fällen weist der Kraftstoff mit der niedrigeren Viskosität auch ein abgesenktes Siedeende auf. Alle Versuche, bei denen das Siedeende modifiziert wird, zeigen jedoch einen maximalen Einfluß von zehn Prozent auf die NO<sub>x</sub> - Emission von Dieselfahrzeugen.

Rapsmethylester nimmt bezüglich der NO<sub>x</sub> - Emission eine Sonderrolle ein. Obwohl normgerechter RME eine Cetanzahl von über 50 hat, liegen die Stickoxidemissionen üblicherweise ca. 20% höher als bei vergleichbarem mineralischen Dieselmotorkraftstoff<sup>53</sup>.

Am Rande sei erwähnt, daß Stickoxidemissionen um bis zu 30% reduziert werden können, indem man den eingesetzten Dieselmotorkraftstoff mit Wasser emulgiert<sup>29</sup>. Dieser Effekt wird darauf zurückgeführt, daß das im Verbrennungsgas zusätzlich vorhandene Wasser Wärme aufnimmt und so lokale Temperaturspitzen (hot spots), an denen hauptsächlich Stickoxide entstehen, vermindert.

Deutlich stärker als die NO<sub>x</sub> - Emission wird der Ausstoß an Kohlenwasserstoffen und an Kohlenmonoxid durch die Cetanzahl beeinflusst<sup>41, 45, 46</sup>. Abbildung 2.35 zeigt den Einfluß der Cetanzahl auf Kohlenmonoxidemissionen und die Emission unverbrannter Kohlenwasserstoffe im ECE - Zyklus<sup>41, 42, 47</sup>. Es wird hier bewußt die Emission im Kaltstartzyklus dargestellt, da bei außerstädtischen Fahrten der Abgaskatalysator eines modernen PKW diese Schadstoffe nahezu vollständig umsetzt.

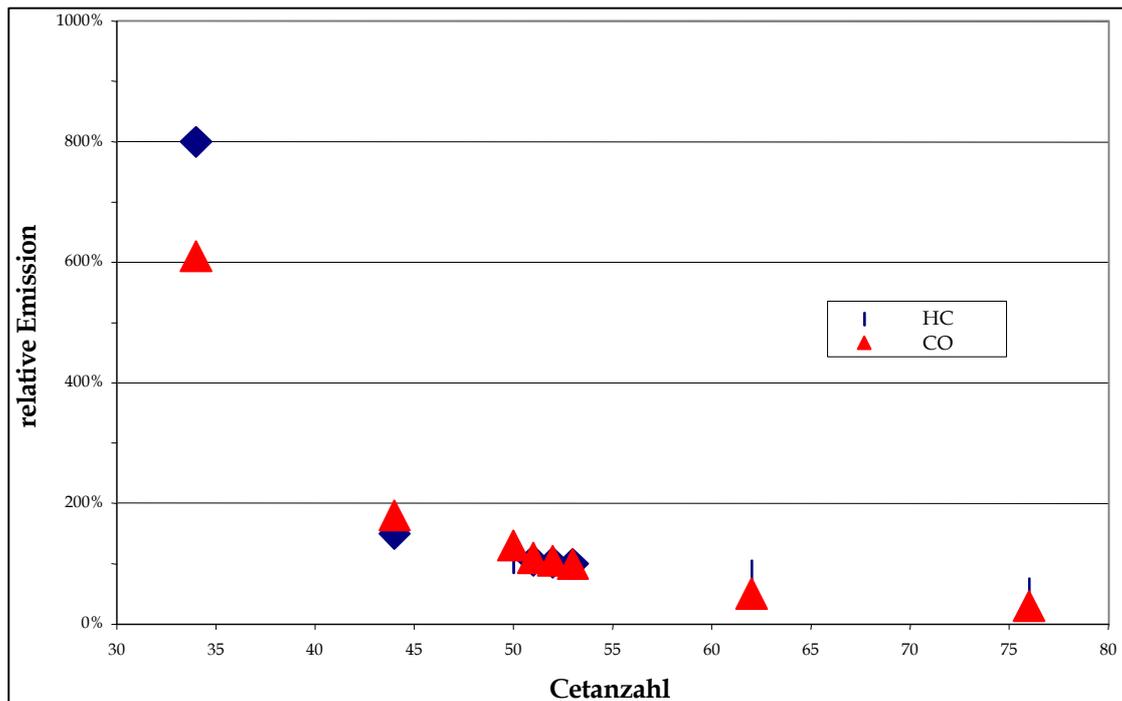


Abbildung 2.35: Einfluß der Cetanzahl auf CO - und HC - Emission

Im Gegensatz zur Stickoxidemission ist hier der entscheidende Einfluß wohl nicht in der Verkürzung des Zündverzuges zu sehen. Vielmehr ist die mögliche Wiederentzündung nach dem Erlöschen der entscheidende Faktor. Es ist vielfach gezeigt worden<sup>25</sup>, daß zahlreiche schlecht entzündliche Kohlenwasserstoffe - wie beispielsweise diaromatische Verbindungen - insbesondere aus dem Siedende eines Kraftstoffes überproportionale Konzentrationen im Abgas aufweisen. Auch direkte Abbauprodukte solcher Verbindungen lassen sich dort in erhöhten Konzentrationen nachweisen. Es paßt ins Bild, daß sauerstoffhaltige Kraftstoffe wie RME erhöhte Emissionen an Aldehyden und Ketonen bewirken. Obschon bei jeder Verbrennung in einem der letzten Reaktionsschritte Form- oder Acetaldehyd entsteht, welches auch emittiert wird, scheint eine schlechtere Wiederentzündbarkeit sauerstoffhaltiger Komponenten gegeben zu sein. Wiederholt ist darauf hingewiesen worden<sup>22</sup>, daß beim Kaltstart eine Absenkung des Siedebeginns zu einer Senkung der Kohlenwasserstoffemission führt. Dieser Effekt ist besonders bei Kraftstoffen mit einem hohen Aromatengehalt ausgeprägt.

Die Emission von Partikeln wird durch unmittelbare Schadstoffvorläufersubstanzen und durch die Eigenschaften des Grundkraftstoffes beeinflusst.

Als unmittelbare Schadstoffvorläufer sind weitgehend Schwefel sowie mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe mit mindestens drei aneinandergelagerten Ringen identifiziert. Abbildung 2.36 zeigt, daß schon wenige ppm Schwefel im Kraftstoff eine erhebliche Erhöhung der Partikelemission bewirken können<sup>65</sup>.

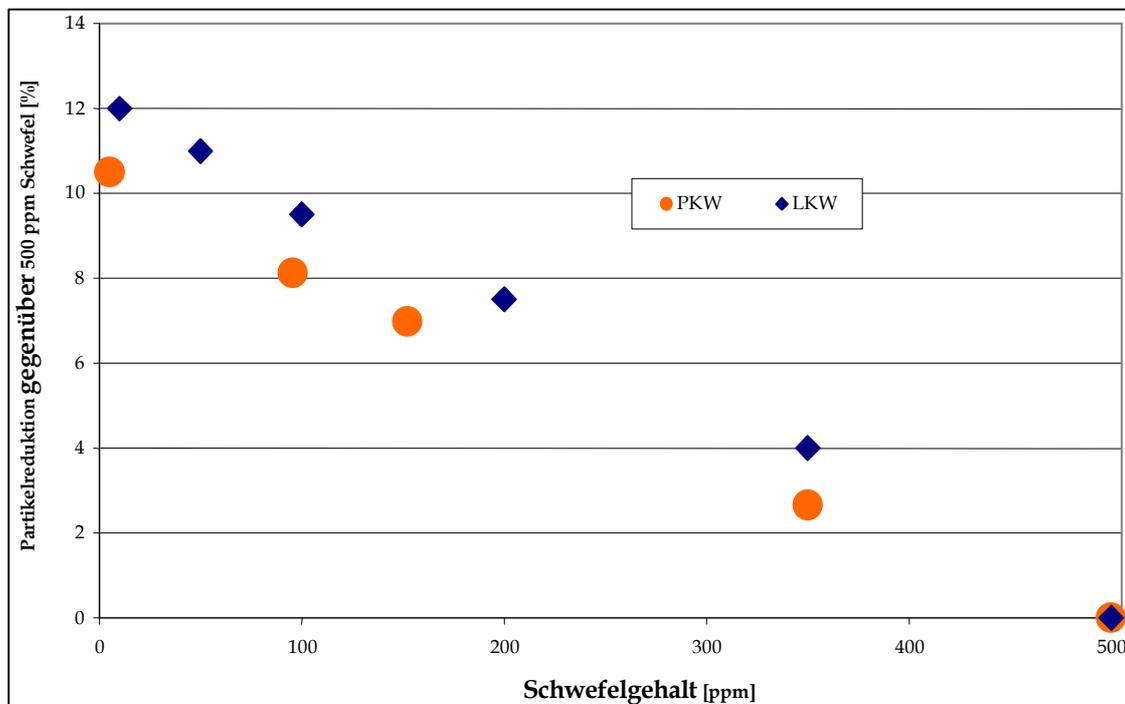


Abbildung 2.36: Einfluß des Schwefels auf die Partikelmassenemission

Die Konzentration polycyclischer Aromaten muß hingegen im Prozentbereich liegen, um einen signifikanten Einfluß auf die Partikelmassenemission zu

bewirken, wie aus Abbildung 2.37 hervorgeht. Als Referenz wird hier ein Dieselmotorkraftstoff mit einem halben Massenprozent polyzyklischer Aromaten verwendet.

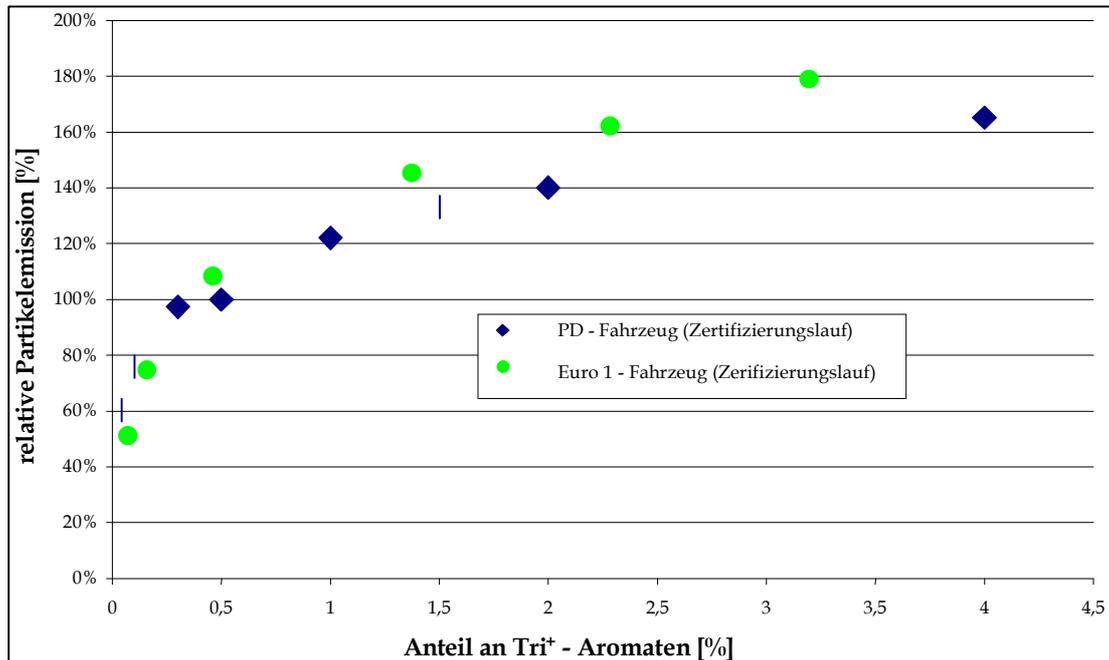


Abbildung 2.37: Einfluß der polyzyklischen Aromaten auf die Partikelemission in verschiedenen Zertifizierungsläufen

Häufig wird die Dichte als einer der Haupteinflussfaktoren gesehen, welcher hohe Partikelemissionen verursacht. Da die Dichte produktionsbedingt häufig mit der Viskosität gekoppelt ist, ist es jedoch nicht zweifelsfrei nachgewiesen, daß einer der beiden Faktoren ursächlich eine erhöhte Partikelemission bewirkt. Der Temperatureinfluß auf die Viskosität ist ein weiteres Problem bei der Identifizierung von Einflußfaktoren. Es ist möglich gewesen<sup>41</sup>, nachzuweisen, daß Partikelemissionen bei manchen Versuchsmustern teilweise mit der Dichte und deutlich schlechter mit der üblicherweise bei 40° C gemessenen Viskosität korrelieren. Wird aber die Viskosität bei 100° C, als ungefähre Einspritztemperatur betrachtet, so ergibt sich eine gute Korrelation mit der Partikelemission.

Motoren, welche mit sauerstoffhaltigen Komponenten betrieben werden, zeigen zumeist deutlich reduzierte Partikelemissionen; bei moderneren direkteinspritzenden Dieselmotoren bewirkt RME zumeist eine Partikelsenkung von etwa 40 bis 50 %<sup>42</sup>.

Hohe Cetanzahlen führen oftmals zu einer geringfügigen Erhöhung der Partikelmassenemission<sup>53</sup>. Die Ursache liegt hierbei wiederum in einer Verkürzung des homogenen, heißen Anteiles an der Verbrennung, währenddessen keine diffusionskontrollierte Rußbildung stattfinden kann. Abbildung 2.38 zeigt für ein EU II - Fahrzeug mit serienmäßigem Oxidationskatalysator den Einfluß der Cetanzahl auf die Partikelemission<sup>47</sup>. Die hierbei verwendeten Kraftstoffe sind dabei vollständig frei von polyzyklischen Aromaten und von Ruß. Der Anteil der oxidierbaren Kohlenwasserstoffe am Ruß wird durch den Katalysator erheblich gesenkt.

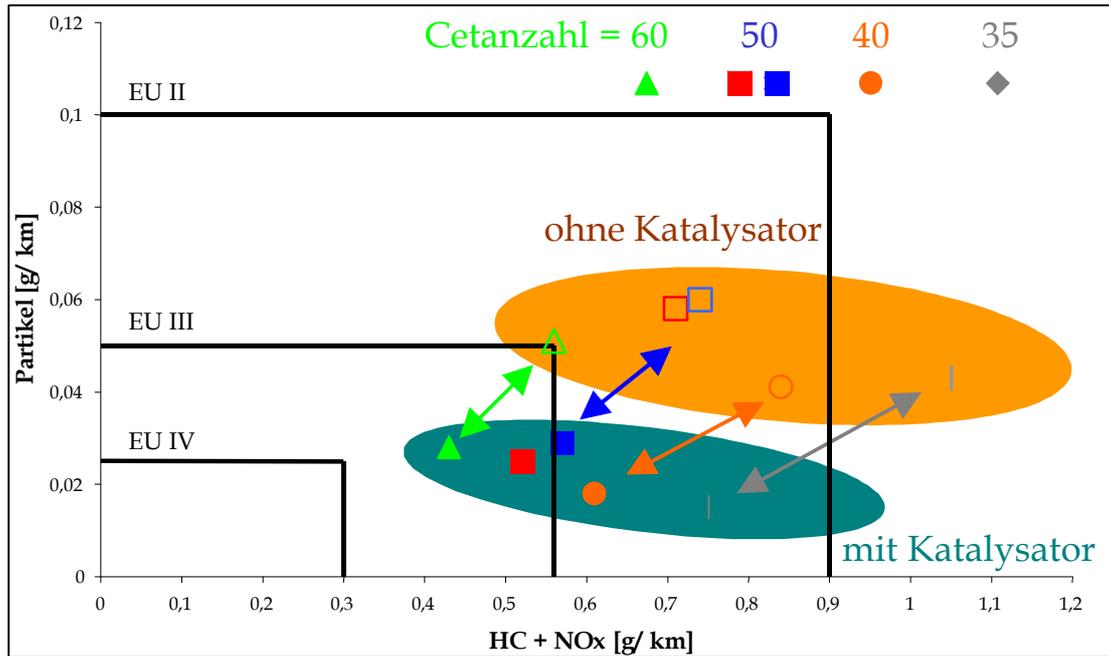


Abbildung 2.38: Emission gesetzlich limitierter Schadstoffe in Abhängigkeit von der Cetanzahl

#### Auswahl und Definition eigener Parameter

Ziel dieser Arbeit ist es nicht, Schadstoffvorläufersubstanzen oder aber Additive zur Emissionsveränderung zu untersuchen. Vielmehr soll die Grundsubstanz von Dieseldieselkraftstoff so beschrieben werden, daß der Einfluß auf die Verbrennung möglichst genau erfaßt wird. Kraftstoffe mit sauerstoffhaltigen Komponenten sollen möglichst einheitlich in eine Gesamtsystematik eingebunden werden.

Aus dem bisher Gezeigten geht hervor, daß sämtliche „konventionellen“ Kraftstoffparameter mit Ausnahme der Siedekurve im Prinzip als gewichteter Mittelwert aus den Eigenschaften der Einzelkomponenten hervorgehen. Sie sind teilweise in linearer oder nichtlinearer Weise temperaturabhängig. Es erscheint daher nicht opportun, den theoretischen Ansatz zu verfolgen, eine möglichst große Anzahl von Parametern einzeln zu behandeln und in einer „entkoppelten“ Versuchsmatrix zu untersuchen. Vernünftiger erscheint zunächst die Einteilung der im Dieseldieselkraftstoff enthaltenen Komponenten in Stoffgruppen: Aromaten, *n* - Alkane, *iso* - Alkane, Ester etc. und - um die Kettenlänge zu berücksichtigen - die Angabe einer „partiellen Siedelinie“ für jede dieser Stoffgruppen. Dieser Ansatz wäre auch insofern sinnvoll, als daß es möglich wäre, die Abreicherung der flüssigen Phase und die Anreicherung der Gasphase mit bestimmten Komponenten bei erhöhten Temperaturen abzuschätzen. Auf diese Weise könnten die vereinzelt berichteten Einflüsse des Siedeendes oder des Siedebeginns daraufhin untersucht werden, ob

bestimmte leicht- oder schwer verdampfbare Stoffe einen besonderen Einfluß auf die Verbrennung haben.

Als problematisch erweist sich dabei jedoch zum einen die notwendige vollständige Kraftstoffanalytik, zum anderen eine saubere Zuordnung verschiedener Kohlenwasserstoffe zu den einzelnen Stoffgruppen. Exemplarisch sei auf den in Abbildung 2.27 als relevant gezeigten Verzweigungsgrad der verschiedenen Paraffine hingewiesen. Problematisch ist auch, daß die angegebenen Destillationskurven simuliert sein müßten, da experimentell keine partiellen Siedekurven ermittelt werden können.

Eine vernünftige Kompromißlösung ist es, als Schlüsselgröße die durch Destillation ermittelte Siedekurve anzusetzen. Im experimentellen Teil der Arbeit wird der genauen Ausformung dieser Kurve eine zentrale Rolle zukommen.

Hinzu kommen Angaben über die Anteile der beteiligten Stoffgruppen bzw. über Einzelkomponenten. Zweckmäßig ist es hierbei, insbesondere den Aromatenanteil und den Anteil sauerstoffhaltiger Verbindungen anzugeben. Werden unterschiedliche sauerstoffhaltige Komponenten verglichen, sollte auch als ergänzende Information der massebezogene Sauerstoffgehalt angegeben werden. Aus diesen nicht abgeleiteten Stoffgrößen sind viele Eigenschaften des Kraftstoffes wie die Viskosität oder die Brennenergie bereits sehr präzise gegeben.

Die Dichte und die Cetanzahl des Kraftstoffes unterliegen starken Einflüssen des Verzweigungsgrades. Verzichtet man darauf, mehrere Klassen unterschiedlich verzweigter sowie cyclischer Paraffine zu diversifizieren, so ist es notwendig, diese beiden Größen zusätzlich anzugeben. Obwohl es sich hierbei im Prinzip um einen Bruch in der Beschreibungssystematik handelt, ist ein solcher Schritt sinnvoll, da er erheblichen Aufwand spart und Übersichtlichkeit schafft. Weiterhin ist zu beachten, daß hierdurch auch die Verwendung von Zündverbesserern in angemessener Weise erfaßt werden könnte.

Bis zu diesem Punkt ist nur eine gewisse Neustrukturierung vorhandener Betrachtungsweisen erfolgt. Dies ermöglicht jedoch durch die zentrale Stellung der Siedekurve relativ zwanglos die systematische Einpassung bestimmter Einzelkomponenten in das Gesamtsystem.

Es ist auch möglich, aus der Zusammensetzung des flüssigen Kraftstoffes auf die Zusammensetzung des kohlenwasserstoffhaltigen Gasphase kurz nach der Einspritzung zu schließen. Bis zum Einsetzen der Zündung sind beim direkteinspritzenden Dieselmotor etwa 5 - 10% des flüssigen Kraftstoffes verdampft. Unter der Annahme, daß auch bei sehr hohen Temperaturen und bei hohen Umgebungsdrücken der Kraftstoff so verdampft, daß die Komponenten des Siedebeginns unter Normbedingungen als erste in die Gasphase übergehen, hängt der Zündverzögerung nicht mehr - wie noch beim

Vorkammermotor - vom Zündverhalten des gesamten Kraftstoffes, sondern von den Eigenschaften der jeweils verdampften Fraktion ab.

In der vorliegenden Arbeit wird nun gewissermaßen als Hilfsgröße die Anfangscetanzahl (Initial Cetane Number) als die Cetanzahl der ersten zehn Prozent des überdestillierten Kraftstoffes definiert und in großem Umfang variiert. Gleichermäßen wird für die letzten 10% der Siedekurve, welche verstärkten Einfluß auf die Nachverbrennung haben können, die Endcetanzahl angenommen (Final Cetane Number).

Neben der ICN, welche möglicherweise den chemischen Zündverzug besser beschreibt als die reine Cetanzahl, beeinflußt der Temperaturverlauf im Siedeanfang möglicherweise den physikalischen Zündverzug. Um die ICN in Relation zu der Temperaturdifferenz zu setzen, um welche die fraglichen Komponenten im Durchschnitt erwärmt werden müssen, wird eine Zündzahl definiert:

$$\text{Zündzahl} = \text{ICN} / (T_3 - \text{Einspritztemperatur}) \quad (\text{Glg. 2.28})$$

Abbildung 2.39 verdeutlicht abschließend die hier eingeführte einheitliche Beschreibung von Kraftstoffen.

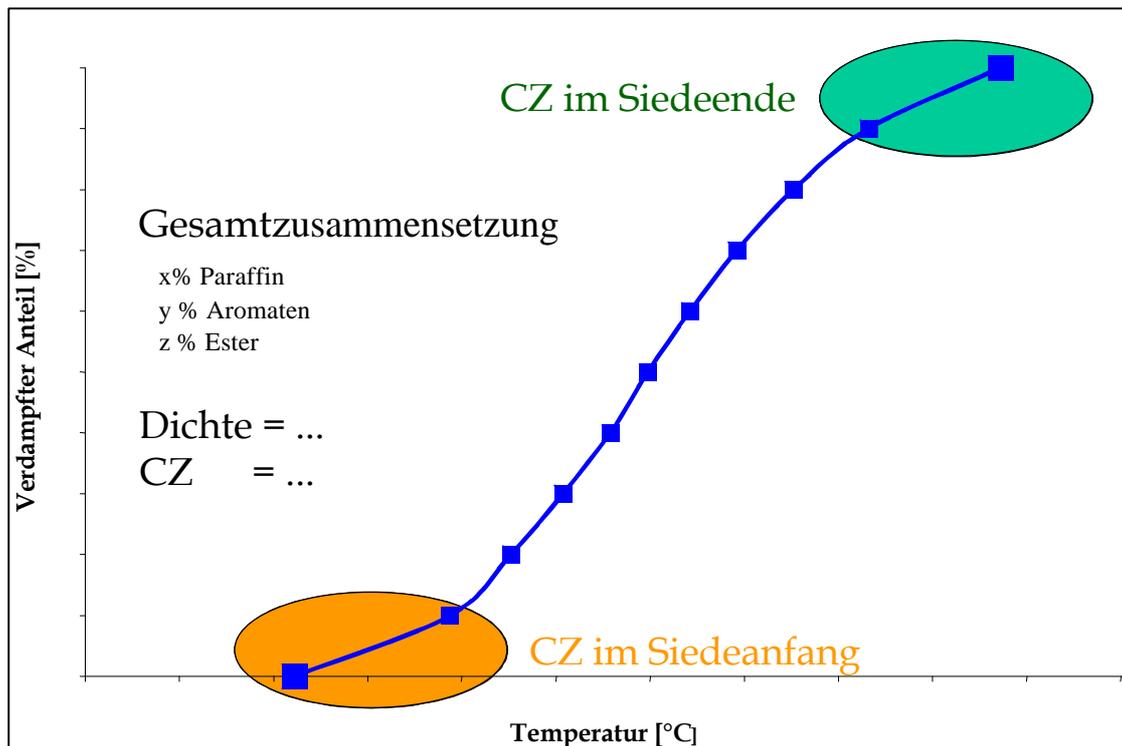


Abbildung 2.39: Definition zur einheitlichen Beschreibung von Dieselkraftstoff

### 3 Experimenteller Teil

#### 3.1 Versuchsfahrzeug und Versuchsmotor

Der weitaus überwiegende Teil der Versuche wird mit einem serientypischen PKW auf einem Rollenprüfstand gefahren. Nur wenige Versuche finden mit einem identischen Motor auf einem Motorprüfstand statt. Die technischen Daten des Fahrzeugs und der Motoren sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Bauart des Motors	Vierzylinder - Reihenmotor
Hubraum	1986 cm <sup>3</sup>
Hub	95,5 mm
Bohrung	79,5 mm
Einspritzung	Pumpe - Düse (PD 1.0)
Kraftstoffverteilung	luftgesteuert
Verdichtungsverhältnis	19,5
Zylinderabstand	88 mm
Nennleistung	85 kW
Nenn Drehzahl	4250 U/min
maximales Drehmoment	285 Nm bei 1900 U/min
maximaler effektiver Mitteldruck	18,9 bar
Kolbengeschwindigkeit	13,5 m/s
Einspritztemperatur	180° - 259° C
Abgasnachbehandlung	motornaher Oxidationskatalysator
Durchmesser	4,66 Zoll
Länge	29,4 Zoll
Edelmetallbeladung	44,4 g / ft <sup>3</sup>
Schwungmasse des Fahrzeugs	3500 lbs
Getriebe	manuelles Fünfganggetriebe
Zulassung	Abgasnorm EU III

Tabelle 3.1: Technische Daten des Versuchsfahrzeugs

Am Fahrzeug werden einige geringfügige Änderungen vorgenommen: So werden Gasentnahmesonden hinter dem Abgaskrümmen und direkt am Auspuff eingebaut. Auch kann die Gastemperatur im Abgasstrom an verschiedenen Punkten mittels fest eingebauter Thermofühler gemessen werden.

Um einen besseren Austausch des Kraftstoffes zu ermöglichen, erfolgt die Kraftstoffversorgung aus einem zwanzig Liter fassenden Plastiktank, der sich im Heckraum des Fahrzeuges befindet, wobei der Kraftstofffilter überbrückt ist. Der Tank kann aus dem PKW entnommen, gespült und neu befüllt werden. Das restliche Kraftstoffsystem faßt inklusive Kraftstofffilter weniger als 0,5l Kraftstoff. Um die relativ kleine Menge Kraftstoff, die insgesamt verwendet wird, nicht zu überhitzen, wird der Kraftstoffrücklauf über einen Luftkühler, welche außen am Fahrzeug befestigt ist, geleitet.

Da eine relativ große Versuchsmatrix gefahren wird, müssen einige Maßnahmen ergriffen werden, um über den gesamten Meßverlauf den selben, konstanten Fahrzeugzustand zu garantieren. Insbesondere Drift und Versatz (Offset) müssen vermieden werden. Das Kraftstoffgesamtsystem muß vollständig mit dem jeweiligen Versuchskraftstoff gefüllt sein, der sich im Verlauf der Messung nicht verändern darf. Der Motor und die Abgasanlage dürfen keinerlei Rückstände bzw. Kondensate enthalten, die zu Sekundäremissionen führen<sup>15</sup>.

Das Versuchsfahrzeug wird ca. 2500 km eingefahren, bis die Emissionswerte stabil sind. Danach werden in 18 Monaten 15 000 Testkilometer geleistet. Der Ölstand wird hierbei konstant gehalten, zum Nachfüllen wird stets Öl (SAE Klasse 0 W 30) aus derselben Charge verwendet. Zur Vorbereitung eines Fahrzeugtests (Kraftstoffwechsel) wird der im Tank befindliche Dieselkraftstoff gegen sechs Liter des neuen Kraftstoffes ausgetauscht. Hierauf wird eine Strecke von mindestens 40 km gefahren, wobei über mindestens 20 km maximale Geschwindigkeit (d.h. maximale Abgastemperatur) anliegen muß, so daß die Abgasanlage vollständig ausgeheizt ist. Der noch im Tank befindliche Kraftstoff wird nun gegen 15 l frischen Kraftstoff ausgetauscht und das Fahrzeug weitere 10 km gefahren. Diese Prozedur führt zu einer Kraftstoffverdünnung des verbliebene Rests von mindestens 1: 300; es können keine Kondensate in der Schalldämpferanlage mehr festgestellt werden.

Hierauf wird auf einem Rollenprüfstand an 4 Tagen jeweils der folgende Testblock gefahren:

- NEFZ
- 505 Sekunden Konstantfahrt bei 120 km/h im 5. Gang (2800 U/min)
- 505 Sekunden Konstantfahrt bei 100 km/h im 4. Gang (2400 U/min)
- 505 Sekunden Konstantfahrt bei 50 km/h im 3. Gang (1400 U/min)

Dabei werden verschiedene Schadstoffe und der Kraftstoffverbrauch mit verschiedenen Analysemethoden aufgenommen. Die konstanten Betriebspunkte werden mit eingeschalteter Geschwindigkeitsregelanlage durchgeführt.

Alle 14 Tage wird ein vollständiger Meßtag mit Referenzdieselmotorkraftstoff durchgeführt. Hierbei hat sich keinerlei Drift gezeigt.

### 3.2 Untersuchte Kraftstoffe

Kernpunkt der Arbeit ist es, einen Zusammenhang zwischen der Siedekurve und der Verteilung der Cetanzahl einerseits und den Emissionen des Versuchsfahrzeugs andererseits aufzuzeigen. Mit Ausnahme einer repräsentativen Serienprobe (DK 2) werden deshalb ausschließlich Dieselkraftstoffe untersucht, deren Gehalt an Schwefel und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen unterhalb der Nachweisgrenze liegt. Desgleichen wird auf sämtliche Additive mit Ausnahme von Schmierfähigkeitsadditiv verzichtet. Einige Kraftstoffe sind raffinerietechnisch hergestellt worden. Viele Substanzen, insbesondere jene, bei denen Siedeanfänge systematisch untersucht werden, sind durch die Vermischung von Siedefractionen mit reinen Chemikalien hergestellt worden. Es wird somit eine „stofflich-chemische“ statt einer „physikalischen“ Parameterentkopplung vorgenommen.

Die Analyse der Kraftstoffe bezüglich ihrer Dichte, der Viskosität, der Aromatengehalte und der Siedekurve erfolgt gemäß zulässiger Methoden nach DIN (s. Anhang). Die definierte ICN (initial cetan number) wird näherungsweise bestimmt, indem die ersten evaporierten 10% des Kraftstoffes gesondert aufgefangen und gaschromatographisch weiter aufgespalten werden. Die (Teil-) Identifizierung der Komponenten ermöglicht eine ungefähre Berechnung der Cetanzahl dieser Fraktion. Die Zündzahl wird unter der Annahme berechnet, daß die Temperatur der Einspritzdüse 120° C beträgt. Die FCN hat sich als schwerer bestimmbar erwiesen als die ICN, da sie aus dem Gaschromatogramm des gesamten Kraftstoffes errechnet werden muß.

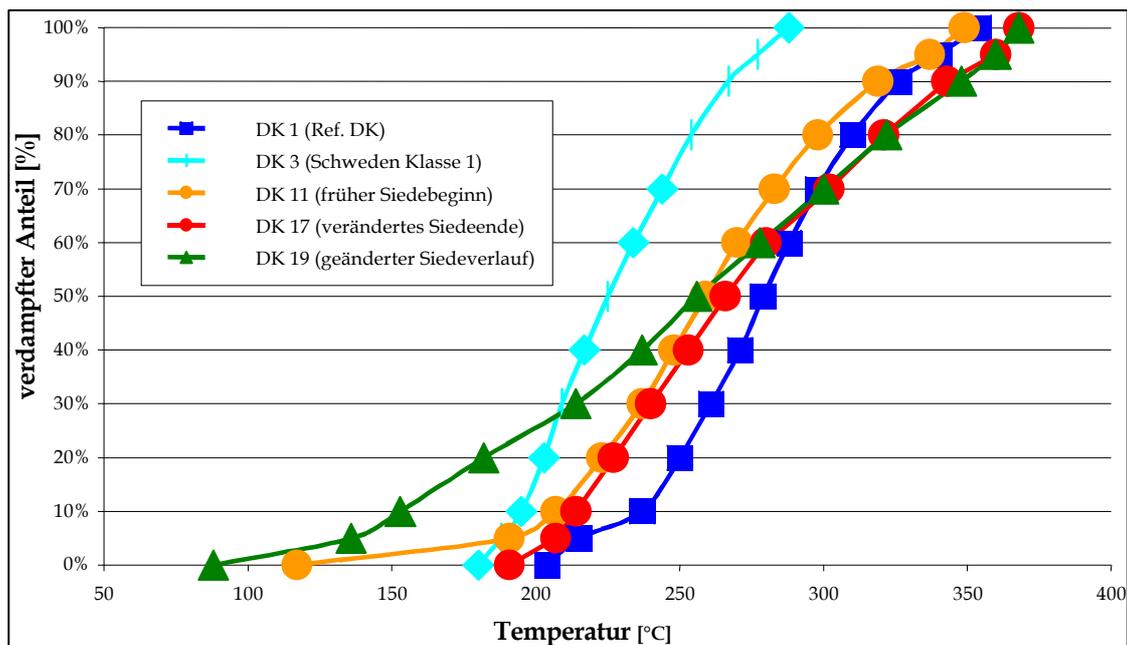


Abbildung 3.1: Siedeverläufe einiger untersuchter Kraftstoffe

Bei den rein mineralischen, nicht sauerstoffhaltigen Kraftstoffen werden drei Teilblöcke gefahren, der Siedeverlauf einiger Kraftstoffe ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Im ersten Teil werden markt- bzw. forschungsübliche Dieselmotorkraftstoffe untersucht. Neben einer Serienprobe werden auch sogenannter „Schwedendiesel“ und diverse aromatenfreie Kraftstoffe gefahren. Dieser Meßblock dient auch als Referenz für die weiteren Messungen. Im zweiten Block werden verschiedene Veränderungen der Lage des Siedebeginns und der ICN auf ihr Emissionsverhalten hin geprüft. DK 11 ist ein Vertreter dieser Untersuchungen. Im dritten Block werden Kraftstoffe untersucht, welche ein modifiziertes Siedeendewie wie DK 17 bzw. einen vollständig geänderten Siedeverlauf wie DK 20 haben. Der letzte Meßwerteblock dient dem Vergleich sauerstoffhaltiger Kraftstoffe mit mineralischen. Hierbei wird RME in reiner Form sowie in Mischungen mit Referenzdieselmotorkraftstoff gemessen, der Siedeverlauf ist bereits in Abbildung 2.16 dargestellt worden. Des weiteren wird ein Kraftstoff vorgestellt, dessen Sauerstoffgehalt und physikalische Eigenschaften weitgehend mit denen des Rapsmethylesters übereinstimmen, der aber einen Siedeverlauf hat, welcher dem des mineralischen Referenzdieselmotorkraftstoffes entspricht.

#### Standardkraftstoffe („Benchmarking“)

Im ersten Versuchsblock wird zunächst schwefelfreier Dieselmotorkraftstoff (DK 1) gefahren, wie er für Zulassungsmessungen (ab D IV bzw. EU IV) vorgeschrieben ist. Die Anforderungen für diesen Kraftstoff unterscheiden sich lediglich darin von denen für EU II und EU III, daß der Schwefelgehalt auf 10 ppm begrenzt ist. Seine Emissionen werden mit denen verglichen, die eine Kraftstoffprobe von der Tankstelle (DK 2) und denen, die eine Serienprobe von Diesel der schwedischen Klasse 1 (DK 3) bewirken. Die Serienprobe weist bei gleichem Aromatengehalt einen deutlich früheren Siedebeginn als der Referenzkraftstoff auf, dementsprechend liegen die Dichte und die Viskosität etwas unter denen des Referenzkraftstoffes. Der Schwedendiesel wird, wie bereits erwähnt, aus einem niedrigeren und engeren Siedeschnitt gewonnen als Diesel, welcher der Norm EN 590 entspricht. Um dieselbe Cetanzahl zu erreichen, muß der Aromatengehalt deutlich reduziert werden. Die Dichte und Viskosität liegen dementsprechend niedriger als bei den anderen Proben.

Tabelle 3.2 zeigt die Analysedaten der Kraftstoffe DK 1 - 3. Um die Unterschiede in den Siedeverläufen deutlich zu machen, sind Fraktionen, welche unter 200° C übergehen, blau und solche, die erst nach 300° C sieden in grüner Farbe unterlegt.

Der Kraftstoff 4 wird verwendet, um das untere Ende des Cetanzahlbereiches abzugrenzen. Während moderne europäische Kraftstoffe eine Cetanzahl von mindestens 51 aufweisen, hat dieser Kraftstoff durch die Beigabe großer

Mengen aromatenhaltiger Verbindungen eine Cetanzahl von etwa 35. Man beachte, daß er trotz seiner niedrigen Siedelage eine dem Referenzdiesel vergleichbare Dichte aufweist.

Parameter [Einheit]		DK 1	DK 2	DK 3
		Referenz - DK ECE	Serienprobe EN 590	Serienprobe Schweden Klasse 1
Dichte $\rho$ [g/l]	bei 15° C	837	829	813
Viskosität $\nu$ [mm <sup>2</sup> /s]	bei 40° C	3,32	3,21	1,78
	bei 100° C	1,76	1,15	0,86
Schwefelgehalt	ppm	< 10	120	< 10
Aromaten- gehalt: [Massen%]	Mono-	20,8	19,1	6,0
	Di-	1,0	1,3	0,5
	Tri <sup>+</sup> -	< 0,1	0,5	< 0,1
	Gesamt-	21,9	20,9	6,6
Siedekurve [Angaben in °C]	Siedebeginn	204	175	180
	5%	225	189	188
	10%	237	197	195
	20%	250	213	203
	30%	261	229	209
	40%	271	246	217
	50%	279	263	225
	60%	288	279	234
	70%	298	296	244
	80%	310	314	254
	90%	326	337	267
	95%	340	352	277
	Siedeende	354	364	288
Cetanzahl		54	52	52
ICN		25	24	42
Zündzahl		0,31	0,41	0,53
FCN		ca. 70	ca. 70	ca. 60

Tabelle 3.2: Standard - Kraftstoffe (kommerziell erhältliche Dieseldieselkraftstoffe)

Die Kraftstoffe 5 und 6 sind Beispiele technisch herstellbarer aromatenfreier Kraftstoffe mit hoher Cetanzahl. Kraftstoff 5 wird aus einem aromaten- und schwefelhaltigen Öl unter scharfer Hydrierung hergestellt. Bei DK 6 handelt es sich um einen Kraftstoff, welcher durch die Verflüssigung von Erdgas mit dem Fischer - Tropsch - Verfahren gewonnen wird. Er ist ärmer an *n* - und insbesondere *cyclo* - Paraffinen als DK 5, weshalb er eine signifikant niedrigere Dichte als dieser aufweist. DK 5 und DK 6 haben ungefähr die Siedelage des Referenzdieseldieselkraftstoffes, wobei sie deutlich leichter als dieser sind. Tabelle 3.3 stellt die Eigenschaften der Kraftstoffe 4 - 6 gegenüber.

Parameter [Einheit]		DK 4	DK 5	DK 6
		aromaten- reicher DK	aromatenfrei durch Hydrierung	aromatenfrei durch Fischer - Tropsch - Verfahren
Dichte $\rho$ [g/l]	bei 15° C	838	825	780
Viskosität $\nu$ [mm <sup>2</sup> /s]	bei 40° C	1,37	2,13	3,12
	bei 100° C	0,71	1,30	1,26
Schwefel- gehalt	ppm	< 10	< 10	< 10
Aromaten- gehalt: [Massen%]	Mono-	37,9	< 0,1	4,0
	Di-	2,1	< 0,1	1,0
	Tri+	< 0,1	< 0,1	< 0,1
	Gesamt-	40,1	0,2	5,0
Siedekurve [Angaben in °C]	Siedebeginn	175	211	217
	5%	182	218	229
	10%	187	236	239
	20%	190	245	248
	30%	194	256	256
	40%	198	268	267
	50%	203	280	279
	60%	211	292	292
	70%	222	304	307
	80%	238	316	322
	90%	259	329	340
	95%	271	339	349
Siedeende	284	345	356	
Cetanzahl		34	62	76
ICN		15	40	38
Zündzahl		0,21	0,43	0,41
FCN		ca. 60	ca. 75	ca. 100

Tabelle 3.3: Kraftstoffe mit verändertem Aromatengehalt

### Dieselmotorkraftstoffe mit verändertem Siedebeginn

Der Einfluß des Siedebeginns auf die Schadstoffemissionen wird in zwei Teilblöcken untersucht. Die Kraftstoffe 7 bis 9 sind raffinerietechnisch produziert worden. Kraftstoff 7 ist ein Basiskraftstoff mit einem späten Siedebeginn. Bei Kraftstoff 8 wird durch das Zublenden leichter Komponenten der Siedebeginn um etwa 50 °C nach vorn verschoben. Kraftstoff 9 entsteht ebenfalls durch das Zublenden leichter Komponenten zu DK 7, jedoch werden in diesem Fall außerordentlich zündfähige Komponenten verwendet. Bei

Kraftstoff 10 handelt es sich um einen Kraftstoff, welcher nach demselben raffinerietechnischen Verfahren hergestellt wird wie DK 8.

Parameter [Einheit]		DK 7	DK 8	DK 9	DK 10
		später Siede- beginn	früher Siede- beginn	früher Siede- beginn, hohe ICN	raffinerie- technische Alternative zu DK 8
Dichte $\rho$ [g/l]	bei 15° C	847	840	837	846
Viskosität $\nu$ [mm <sup>2</sup> /s]	bei 40° C	3,6	3,0	2,9	3,3
	bei 100° C	1,4	1,3	1,2	1,4
Schwefelgehalt	ppm	< 10	< 10	< 10	< 10
Aromaten- gehalt: [Massen%]	Mono-	15,8	16,9	14,2	23,1
	Di-	2,5	2,5	2,4	2,7
	Tri+-	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,2
	Gesamt-	18,4	19,5	16,7	26,0
Siedekurve [Angaben in °C]	Siedebeginn	242	184	181	182
	5%	252	215	215	230
	10%	254	227	227	241
	20%	258	241	240	255
	30%	264	252	252	262
	40%	270	261	262	270
	50%	277	270	271	278
	60%	285	280	281	286
	70%	295	290	292	296
	80%	307	304	304	308
	90%	325	324	322	327
95%	340	343	338	343	
	Siedeende	352	351	351	352
Cetanzahl		53	52	52	51
ICN		38	36	67	32
Zündzahl		0,29	0,40	0,74	0,38
FCN		ca. 70	ca. 70	ca. 70	ca. 70

Tabelle 3.4: Raffineriekraftstoffe mit verändertem Siedebeginn

Die Kraftstoffe 11 bis 13 werden in kleinen Mengen zum genauen Studium des Siedebeginns hergestellt. Die ersten etwa 10 – 15 Prozent dieser Verbindungen betehen nahezu ausschließlich aus den entsprechenden  $n$  - Alkanen. Sie enthalten sehr leichte Komponenten, welche mit der Siedekurve teilweise nicht mehr angemessen erfaßt werden können. In allen Fällen ist  $n$  - Hexan die leichteste mit mindestens einem Prozent im Kraftstoff enthaltene Komponente. DK 11 weist einen frühen Siedebeginn auf, der fließend in die

Siedekurve übergeht; beim ähnlich strukturierten DK 12 ist der Anteil der unter 180° C siedenden Komponenten etwa doppelt so hoch wie bei DK 11. DK 13 ist schließlich ein Kraftstoff, welcher einen früher Siedebeginn hat; die sich an die ersten übergegangenen Prozent Kraftstoff anschließenden Komponenten siedern erst etwa 70° C später. Die Kraftstoffe 11 bis 13 weisen aufgrund ihrer Herstellung weniger aromatische Verbindungen auf als die Kraftstoffe 7 - 10, ihre Dichte ist im Schnitt 20% niedriger. Die Analysedaten der Kraftstoffe 7 - 13 sind in den Tabellen 3.4 und 3.5 aufgelistet.

Parameter [Einheit]		DK 11	DK 12	DK 13
		früher Siedebeginn	hoher Anteil im Siedebeginn	„Lücke“ zwischen Siedebeginn und Hauptmasse
Dichte $\rho$ [g/l]	bei 15° C	821	816	817
Viskosität $\nu$ [mm <sup>2</sup> /s]	bei 40° C	3,51	2,71	3,02
	bei 100° C	1,40	1,18	1,23
Schwefelgehalt	ppm	< 10 ppm	< 10 ppm	< 10 ppm
Aromaten- gehalt: [Massen%]	Mono-	11,6	11,8	13,0
	Di-	2,9	1,8	0,3
	Tri+-	< 0,1	< 0,1	< 0,1
	Gesamt-	14,5	13,6	13,4
besondere Bestandteile	über 1 Massen%	<i>n</i> - Hexan <i>n</i> - Heptan <i>n</i> - Octan	<i>n</i> - Hexan <i>n</i> - Heptan <i>n</i> - Octan	<i>n</i> - Hexan <i>n</i> - Heptan <i>n</i> - Octan
Siedekurve [Angaben in °C]	Siedebeginn	117	98	80
	5%	191	168	148
	10%	207	195	224
	20%	223	220	241
	30%	237	234	251
	40%	248	247	261
	50%	259	258	269
	60%	270	268	280
	70%	283	281	293
	80%	298	296	307
	90%	319	317	327
95%	337	333	344	
Siedeende	349	348	360	
Cetanzahl		53	52	52
ICN		51	53	56
Zündzahl		< 0	< 0	< 0
FCN		ca. 70	ca. 70	ca. 70

Tabelle 3.5: Leichte Kraftstoffe mit verändertem Siedebeginn

Es werden zwei weitere Kraftstoffe, DK 14 und DK 15 untersucht, deren Siedebeginn zwar sehr früh liegt, die in ihrem Siedebeginn enthaltenen Komponenten zünden jedoch sehr schlecht.

Parameter [Einheit]		DK 14	DK 15	DK 16
		sehr zünd- unwilliger Siedebeginn	a) sehr zünd- unwilliger b)verbessertes Siedebeginn	Schweden- diesel mit verlängertem Siedebeginn
Dichte $\rho$ [g/l]	bei 15° C	817	819	808
Viskosität $\nu$ [mm <sup>2</sup> /s]	bei 40° C	3,01	2,83	1,72
	bei 100° C	1,33	1,27	0,82
Schwefel- gehalt [ppm]		< 10	< 10	< 10
Sauerstoff- gehalt [Massen%]		1,2	1,2	0
Aromaten- gehalt: [Massen%]	Mono-	11,1	11,6	4,8
	Di-	2,0	1,4	0,5
	Tri+	< 0,1	< 0,1	0,1
	Gesamt-	13,2	13,1	5,4
besondere Bestandteile	über 1 Massen%	<i>Hexanol</i> <i>Heptanol</i>	<i>Hexanol</i> <i>Heptanol</i> b) <i>n</i> - Hexan b) <i>n</i> - Heptan b) <i>n</i> - Octan	<i>n</i> - Hexan <i>n</i> - Heptan <i>n</i> - Octan
Siedekurve [Angaben in °C]	Siedebeginn	112	102	105
	5%	180	166	172
	10%	195	203	186
	20%	225	225	199
	30%	240	240	209
	40%	256	250	220
	50%	269	267	230
	60%	278	277	240
	70%	288	288	252
	80%	307	302	262
	90%	329	322	272
95%	341	340	282	
	Siedeende	356	357	291
Cetanzahl		52	55	52
ICN		10	26	48
Zündzahl		< 0	< 0	< 0
FCN		ca. 70	ca. 70	ca. 70

Tabelle 3.6: Alkohole im Siedebeginn, modifizierter Schwedendiesel

Um Cetanzahlen von ungefähr 10 im Siedebeginn zu realisieren, werden die Alkohole Hexanol und Heptanol mit paraffinische Komponenten vermischt. Von DK 15 wird zudem eine Variante erstellt, bei der durch Zugabe paraffinischer Komponenten die ICN wieder angehoben ist. Abschließend für die Untersuchung des Siedebeginns wird durch Zugabe niedrigsiedender Komponenten der frühsiedende Schwedendiesel mit einem noch früheren Siedebeginn versehen. Die Analysedaten dieser Kraftstoffe finden sich in Tabelle 3.6.

#### Kraftstoffe mit verändertem Siedeende bzw. Gesamtverlauf

Es wird nicht der Versuch unternommen, Kraftstoffe mit einem besonders späten Siedeende herzustellen, da dies bei Verwendung von Komponenten mit hohen Cetanzahlen, d.h. *n* - Paraffinen zu Problemen mit der Löslichkeit führen kann. Es wird lediglich ein Kraftstoff (DK 17) hergestellt, welcher einen hohen Anteil von etwa 10% reinen *n* - Paraffinen innerhalb der letzten 15° C enthält. DK 18 verbindet einen frühen und ausgeprägten Siedebeginn mit einem Siedeende wie bei DK 17. Der Hauptteil der Siedekurve entspricht dem des Referenzdieselskraftstoffes. DK 19 nun hat einen frühen Siedebeginn und ein ausgeprägtes Siedeende, allerdings verläuft die Siedelinie außerordentlich flach. DK 20 hat einen identischen Siedeverlauf wie DK 19, nur liegt die Cetanzahl insgesamt höher, wodurch die Dichte erniedrigt ist. Tabelle 3.7 zeigt die Analysen der Kraftstoffe 17 - 20.

Parameter [Einheit]		DK 17	DK 18	DK 19	DK 20
		ver- stärktes Siedeende	starker Siede- anfang und - ende	flacher Siede- verlauf	flacher Siede- verlauf, hohe CZ
Dichte $\rho$ [g/l]	bei 15° C	822	812	809	792
Viskosität $\nu$ [mm <sup>2</sup> /s]	bei 40° C	2,91	3,12	3,42	3,44
	bei 100° C	1,25	1,18	1,18	1,35
Schwefel- gehalt [ppm]		< 10	< 10	< 10	< 10
Aromaten- gehalt: [Massen%]	Mono-	7,5	6,8	11,6	3,5
	Di-	0,8	0,9	1,4	< 0,1
	Tri <sup>+</sup> -	< 0,1	< 0,1	0,1	< 0,1
	Gesamt-	8,3	7,7	13,1	3,5
besondere Bestandteile	über 1 Massen%	Eicosan Docosan Tetra- cosan	<i>n</i> - Hexan <i>n</i> - Heptan <i>n</i> - Octan Eicosan Docosan Tetra- cosan	<i>n</i> - Hexan <i>n</i> - Heptan <i>n</i> - Octan Eicosan Docosan Tetra- cosan	<i>n</i> - Hexan <i>n</i> - Heptan <i>n</i> - Octan Eicosan Docosan Tetra- cosan
Siedekurve [Angaben in °C]	Siedebeginn	191	85	88	91
	5%	207	139	136	132
	10%	214	178	153	168
	20%	227	215	182	195
	30%	240	230	214	223
	40%	253	244	237	251
	50%	266	256	256	268
	60%	280	278	272	284
	70%	302	292	300	296
	80%	321	321	322	317
	90%	343	343	348	345
95%	360	360	360	257	
Siedeende	368	365	369	368	
Cetanzahl		58	60	56	70
ICN		24	51	52	55
Zündzahl		0,44	< 0	< 0	< 0
FCN		ca. 100	ca. 100	ca. 100	ca. 100

Tabelle 3.7: Modifiziertes Siedeende bzw. modifizierter Gesamtverlauf

## Dieselkraftstoffe mit Anteilen von Carbonsäureestern

Als wichtigster Dieselkraftstoff mit Anteilen von Carbonsäuren wird RME (DK 25) in reiner Form und in Mischung mit Referenzdieselmotorkraftstoff gefahren (DK 21 - 23).

Parameter [Einheit]		DK 21	DK 22	DK 23	DK 24
		25% RME	50% RME	75% RME	5% leichte Komponenten
Dichte $\rho$ [g/l]	bei 15° C	843	848	854	850
Viskosität $\nu$ [mm <sup>2</sup> /s]	bei 40° C	3,44	3,87	3,96	4,38
	bei 100° C	1,54	1,71	1,73	1,91
Schwefel- gehalt [ppm]		< 10	< 10	< 10	< 10
Sauerstoff- gehalt [Massen%]		2,7	5,4	8,3	6,6
Aromaten- Gehalt: [Massen%]	Mono-	15,6	10,4	5,2	< 0,1
	Di-	0,8	0,5	0,3	< 0,1
	Tri+-	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
	Gesamt-	16,4	10,9	5,4	< 0,1
Siedekurve [Angaben in °C]	Siedebeginn	208	225	228	92
	5%	232	240	253	129
	10%	248	260	267	329
	20%	258	278	307	335
	30%	267	302	335	337
	40%	283	335	336	338
	50%	293	336	337	339
	60%	307	338	338	340
	70%	327	339	339	341
	80%	335	350	341	342
	90%	339	353	348	348
	95%	348	356	350	350
	Siedeende	365	364	364	352
Cetanzahl		55	55	55	56
ICN		25	25	26	51
Zündzahl		0,25	0,22	0,21	< 0
FCN		ca. 60	ca. 60	ca. 55	ca. 55

Tabelle 3.8: RME - haltige Kraftstoffe

Es wird weiterhin untersucht, welchen Einfluß die Zugabe von geringen Konzentrationen sehr leichter Komponenten auf das Emissionsverhalten hat. Als letztes wird ein Kraftstoff dargestellt, welcher Oxalsäurebutylester enthält. Dessen Siedepunkt liegt ungefähr bei 250° C, also im mittleren Bereich einer

regulären Siedekurve. Durch Verschneiden mit mineralischen Komponenten werden – bis auf die Siedekurve – dieselben Eigenschaften eingestellt wie bei RME. Der erhaltene Kraftstoff wird in reiner Form (DK 26) und als Mischung mit Referenzkraftstoff (DK 27) gefahren.

Parameter [Einheit]		DK 25	DK 26	DK 27
		RME	Diesel mit Oxalsäure- dibutylester	50% DK 26
Dichte $\rho$ [g/l]	bei 15° C	860	849	843
Viskosität $\nu$ [mm <sup>2</sup> /s]	bei 40° C	4,42	3,21	3,45
	bei 100° C	1,93	0,95	1,15
Schwefel- gehalt [ppm]	ppm	< 10 ppm	< 10 ppm	< 10 ppm
Sauerstoff- gehalt [Massen%]		10,7	10,6	5,3
Aromaten- gehalt: [Massen%]	Mono-	< 0,1	13,0	16,9
	Di-	< 0,1	0,3	0,7
	Tri+	< 0,1	< 0,1	< 0,9
	Gesamt-	< 0,1	13,3	17,6
besondere Bestandteile	über 1 Massen%		Oxalsäure- dibutylester	Oxalsäure- dibutylester
Siedekurve [Angaben in °C]	Siedebeginn	328	175	175
	5%	333	190	198
	10%	336	198	211
	20%	337	211	239
	30%	337	239	246
	40%	338	244	253
	50%	338	246	267
	60%	339	249	274
	70%	341	267	284
	80%	347	284	302
	90%	351	322	328
	95%	352	340	360
	Siedeende	353	356	360
Cetanzahl		56	54	54
ICN		56	25	23
Zündzahl		0,26	0,41	0,35
FCN		55	ca. 70	ca. 70

Tabelle 3.9: RME und oxalsäurehaltige Kraftstoffe

### 3.3 Prüfstände und Probennahme

Die Untersuchungen, welche am Fahrzeug vorgenommen werden, erfolgen an einem normgerechten Rollenprüfstand zur Abgasanalyse und Verbrauchsmessung von Personenkraftwagen. Zur Absolvierung des Fahrzyklus werden hier die Antriebsräder des Fahrzeugs auf zwei gebremsten Metallrollen befestigt, so daß sie mit jenen Umdrehungszahlen rotieren können, die bestimmten Geschwindigkeiten auf der Straße entsprechen. Die Bremse sowie zuschaltbare Schwungmassen werden für jedes gemessene Fahrzeug so eingestellt, daß die realen Lastzustände während der Fahrt gut widergespiegelt werden. Ein Gebläse, welches vor dem Fahrzeug angebracht ist, simuliert die Motorkühlung durch den Fahrtwind.

Um reproduzierbare Messungen zu erhalten, ist es vorgeschrieben, das Meßfahrzeug mindestens 6h (realistisch sind eher 12) vor Beginn des Tests in einem Raum zu lagern, welcher eine bestimmte Temperatur und Luftfeuchte aufweist<sup>57</sup>.

Mittels Sonden können vor und hinter dem Katalysator definierte Mengen unverdünnten Abgases entnommen und verschiedenen Analysegeräten zugeführt werden. Der weitaus größte Teil des Abgases wird in einen sogenannten Verdünnungstunnel eingeleitet<sup>59</sup>. Jener wird, die zeitlich inkonstante Abgasmenge eingeschlossen, mit einem konstanten Gasvolumenstrom durchflutet (Constant Volume Sampling), in welchem eine Temperatur von 52° C während der Messung nicht überschritten werden darf. Durch Konzentrationsmessungen, gleich welcher Substanz, aus diesem Tunnel, kann der jeweilige Stoffmassenstrom errechnet werden:

$$\dot{m} = \dot{V}_{\text{const}} * c \quad (\text{Glg. 3.1})$$

Eine Konzentrationsmessung aus dem Tunnel kann transient erfolgen. Häufig wird jedoch ein kleiner, konstanter Anteil des Volumenstromes in einem Sammelgefäß (z.B. Gasbeutel) aufgefangen und die Konzentration des Schadstoffes wird nach Beendigung des Tests oder eines Teiles davon lediglich in diesem aufgefangenen Volumen ermittelt. Ebenso kann ein Teil des Abgases über einen Filter oder durch entsprechend gefüllte Waschflaschen geleitet werden, wobei eine Aufarbeitung nur in Zeitabschnitten, nicht aber präzise aufgelöst erfolgen kann. Die verschiedenen in Abschnitt 3.4 beschriebenen Analyseverfahren werden auf alle drei genannte Möglichkeiten mit Gasproben versorgt.

Einige Versuche werden auf einem Motorprüfstand durchgeführt. Hier wird die Bremsung des Motors direkt an der Kurbelwelle vorgenommen. Da an solchen Prüfständen hauptsächlich stationäre Betriebspunkte untersucht werden, ist keine CVS - Technik eingebaut, sondern es wird der Abgasvolumenstrom gemessen.

Am verwendeten Motorprüfstand kann mittels einer Blende die Abgasrückführung vollständig abgeschaltet werden.

### 3.4 Verwendete Abgasanalytik

Auf den Prüfständen wird zum einen die vom Gesetzgeber zur Messung der limitierten Abgaskomponenten anerkannte Standardmeßtechnik verwendet, zum anderen werden auf dem Rollenprüfstand spezielle Meßgeräte eingesetzt, welche einzelne Gaskomponenten zum Teil zeitaufgelöst ermitteln. Tabelle 3.10 erläutert kurz die Standardmeßtechnik, welche für die limitierten Abgasbestandteile verwendet worden ist.

Meßgröße	Meßverfahren	Vorgehen
CO	NDIR	Messung charakteristischer Banden
CO <sub>2</sub>	NDIR	Messung charakteristischer Banden
Verbrauch		Errechnung aus CO <sub>2</sub> - Emission, Dichte und HC - Verhältnis des verwendeten Kraftstoffes
HC	FID	Messung der Verbrennungswärme
NO <sub>x</sub>	Chemolumineszens	Messung charakteristischer UV - Strahlung
Partikel	Filter	Leiten eines Teilstromes aus dem CVS - Tunnel über Papierfilter, Trocknung, Wägung

Tabelle 3.10: Verwendete Techniken zur Abgasanalyse

Die vor und hinter dem Katalysator entnommenen Gasproben werden für jeden Kraftstoff mit einer SESAM - Anlage (System for Emission Sampling and Measurement), welche auf einer FTIR - Gasanalytik basiert, untersucht. Diese erlaubt mit einer Auflösung von einer Sekunde die Bestimmung von etwa 20 Komponenten, darunter neben CO, CO<sub>2</sub>, HC und NO<sub>x</sub> verschiedene Kohlenwasserstoffe, Aldehyde, NO und NO<sub>2</sub>.

Für einige Messungen ist es möglich gewesen, mit einem Infrarot - Diodenlaserspektrometer die NO - Konzentration vor dem Katalysator mit einer Auflösung von 1/500 Sekunde zu messen.

Zusätzlich zu diesen Geräten werden die Anzahl und die Größenverteilung der im Abgas enthaltenen Partikel mit zwei verschiedenen Geräten gemessen, mit einem elektrischen Niederdruckimpaktor (ELPI) und mit einem SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer).

Die Messung mit zwei Meßgeräten liegt in einem grundsätzlichen Problem der Messung von Partikelgrößenverteilungen begründet. In der Gasphase befindliche Partikel sind fraktale Gebilde, welche keinen einheitlichen Durchmesser aufweisen. Wenn die Größen von Abgaspartikeln angegeben werden, handelt es sich deshalb um Äquivalentdurchmesser, die besagen, ein Partikel verhalte sich bezüglich einer Eigenschaft so wie ein kugelförmiger Partikel mit dem genannten Durchmesser<sup>22, 57</sup>.

Der elektrische Impaktor klassiert Partikel (in zwölf Größenklassen von 30 bis etwa 1000 nm) nach dem sogenannten aerodynamischen Durchmesser. Diese Größe ist abhängig von der Dichte der Partikel. Der elektrische Impaktor hat eine Auflösung von einem Meßwert je Sekunde.

Das SMPS – System mißt Partikelgrößenverteilungen (in 64 Größenklassen je „Dekade“, bspcielsweise von 10 bis 100 oder 100 bis 1000) bezüglich des elektrodynamischen Durchmessers, welcher die Diffusionsfähigkeit in einer Gasatmosphäre beschreibt. Er ist von der Dichte des Partikels unabhängig. Die zeitliche Auflösung des Meßgerätes beträgt einige Minuten, weshalb es für Messungen im transienten Zyklus nicht geeignet ist.

Tabelle 3.11 zeigt zusammenfassend die Ausstattung am Rollenprüfstand. Sämtliche Messungen sind für jeden Kraftstoff durchgeführt worden, die farblich unterlegten Felder bezeichnen jene Messungen, deren Ergebnisse teilweise dargestellt sind. Wird ein Abgasbestandteil nur transient gemessen, so handelt es sich bei Werten bezüglich des gesamten Tests um Integrale.

	vor Kat: nur transient	nach Kat: transient	nach Kat: integral
Kohlenwasserstoffe	SESAM	SESAM	FID
Kohlenmonoxid	SESAM	SESAM	NDIR
Form – und Acetaldehyd	SESAM	SESAM	
NO	SESAM, teilweise Diodenlaser	SESAM	
NO <sub>2</sub>	SESAM	SESAM	
NO <sub>x</sub>	SESAM	SESAM	Chemo- luminiszens
Partikelmasse		ELPI (stark vereinfachte Umrechnung)	Filterabscheidung
Partikelanzahl, Größenverteilung		ELPI	aus ELPI, SMPS (nur bei stationären Tests)
CO <sub>2</sub> , Verbrauch	SESAM	SESAM	NDIR

Tabelle 3.11: Ausstattung des Rollenprüfstandes mit Analysegeräten

### 3.5 Fehlererwartung

Die Untersuchungen zur Bestimmung des Kraftstoffeinflusses auf die Schadstoffemission sind mit Fehlern behaftet, die auf drei Ursachen zurückgehen können, nämlich auf Ungenauigkeiten bei der Messung von Kraftstoffparametern, auf Schwankungen in der tatsächlichen Emission sowie auf Fehler in der meßtechnischen Erfassung der Schadstoffe. Es ist notwendig, zwischen der Meßwertestreuung und systematischen Fehlern zu unterscheiden.

Systematische Fehler im strengen Sinn erfolgen durch Auswahl bestimmter Meßapparaturen, durch die Auswahl eines konkreten Fahrzeuges (Serienschwankung) und durch den Einsatz eines bestimmten Kraftfahrers für die Rollenprüfstandsversuche. Diese Fehler sind insofern akzeptabel, als daß sie die gewonnenen Aussage nicht verfälschen. Sie verursachen allenfalls eine Verschiebung der Ergebnisse in eine Richtung. Insgesamt liegt der systematische Fehler  $f_{\text{syst}}$

$$f_{\text{syst}} = \begin{array}{l} \text{Reproduzierbarkeit der Kraftstoffanalytik (< 5\%)} \\ + \text{Serienschwankung (< 10\%)} \\ + \text{Prüfstandsauswahl (< 10\%)} \end{array} \quad (\text{Glg. 3.2})$$

durchaus bei bis zu 25%. Da diese Fehler jedoch für alle Messungen in exakt gleicher Weise auftreten, wird die gewonnene Aussage nicht entscheidend verfälscht. Es ist aber nicht zulässig, ein Gerät zur Kraftstoffanalytik, die Abgasanalysegeräte oder das Fahrzeug gegen baugleiche Apparaturen auszutauschen.

Die Kraftstoffanalytik erfolgt bis auf die Bestimmung der ICN und der Zündzahl nach zulässigen Verfahren gemäß DIN. Für DIN - Meßverfahren wird als Maß der Präzision die Wiederholbarkeit definiert <sup>z.B. 26:</sup> „Der Unterschied zwischen aufeinanderfolgenden Ergebnissen, von dem selben Beobachter unter konstanten Bedingungen an derselben Probe ermittelt, würde bei üblicher und korrekter Anwendung des Prüfverfahrens die Wiederholbarkeit nur in einem von 20 Fällen überschreiten“. Tabelle 3.12 zeigt die Toleranzen für die Wiederholbarkeit der Kraftstoffanalytik.

Kraftstoffparameter	Prüfverfahren	Wiederholbarkeit
Dichte	DIN ISO 3675	< 0,5g
kin. Viskosität	DIN ISO 3104	< 0,26%
Schwefelgehalt	DIN 51400 T6	< 10%
Cetanzahl	DIN 51773	< 2%
Aromatengehalt	ASTM D 5580 - 95	gesamt: 0,46 Massen% Di/Tri+ 0,03 Massen%
Siedeverlauf	DIN	< 0,3° C / Wert

Tabelle 3.12: Wiederholbarkeit der Kraftstoffanalytik

Die Wiederholbarkeit von Aggregat und Meßtechnik zusammen wurden für die verschiedenen Schadstoffe, wie sie in Tabelle 3.13 sowie in Abbildung 3.2 angegeben sind, in einer internen Studie ermittelt. Die Werte gelten für den Einsatz eines Fahrers auf einem Prüfstand.

Schadstoff	Meßstreuung
HC	5 - 15 %
CO	15 - 25 %
NO <sub>x</sub>	5 - 8 %
Partikel	10 - 20 %

Tabelle 3.13: Wiederholbarkeit von Meßwerten am Rollenprüfstand

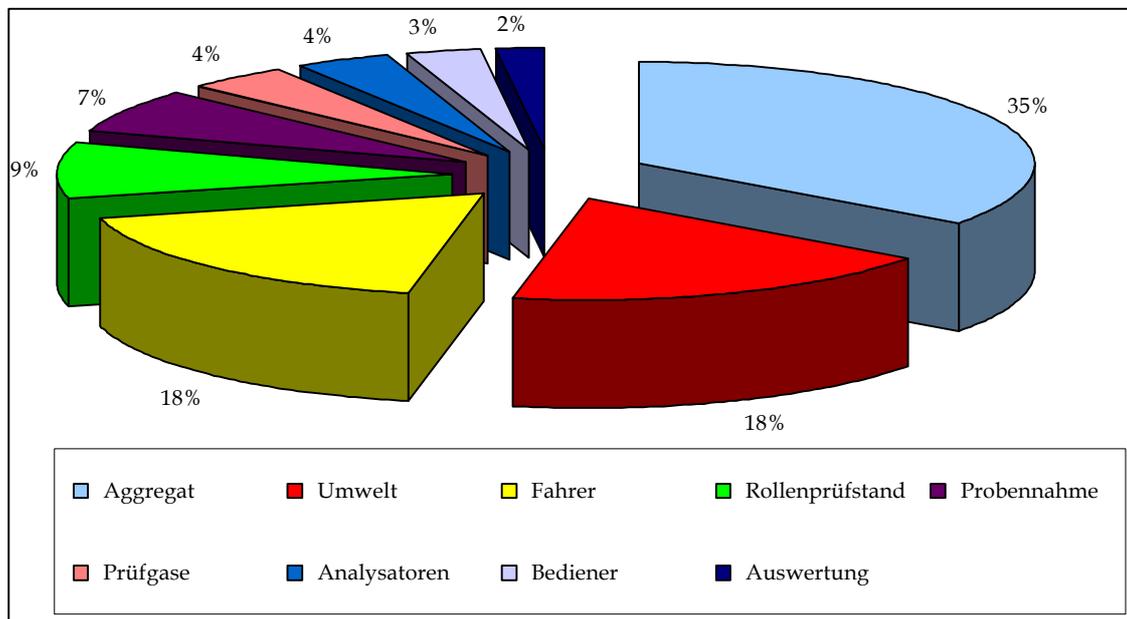


Abbildung 3.2: Aufteilung der zufälligen Fehler in Einzelpositionen

Hier werden die Fahrzeugmessungen jeweils vierfach durchgeführt. Legt man nun die insgesamt angegebenen Fehler einer Fehlerbetrachtung zugrunde, so ergibt sich, daß Meßwertedifferenzen je nach untersuchtem Wert ab 3 bis 5 Prozent statistisch relevant sind.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Emissionskollektiv bei Verwendung von Standardkraftstoffen

Zu Beginn der Messungen werden bei dem Testfahrzeug Kraftstoffe mit variierten Standardparametern bzw. in der allgemeinen Diskussion befindliche Kraftstoffe untersucht. Ausgangspunkt der Betrachtungen ist im folgenden stets Referenz - Dieselmotorkraftstoff, wie er für Zertifizierungsmessungen im NEFZ vorgeschrieben ist. Es ist hierbei anzumerken, daß eine Charge verwendet wird, welche vollkommen frei von Tri- - Aromaten ist sowie einen Schwefelgehalt unter 10 ppm aufweist.

Die Emission von Stickoxiden ( $\text{NO}_x$ ) und der Partikelmasse wird zumeist - wie in Abbildung 4.1 - gegeneinander aufgetragen, da einige Motormaßnahmen die Freisetzung dieser Schadstoffe nicht unabhängig beeinflussen, so daß bisweilen die Absenkung eines Schadstoffes mit einer Steigerung des anderen einhergeht („ $\text{NO}_x$  - Partikel - Tradeoff“).

Das Fahrzeug emittiert im transienten Testzyklus ca. 0,4 g Stickoxide und etwas über 30 mg Partikel je Kilometer. Eine dem deutschen Markt entnommene Serienprobe führt entsprechend dem erhöhten Polyaromatengehalt zu einer geringfügig erhöhten Partikelemission. Die Verwendung zweier vollständig aromatenfreier Kraftstoffe - DK 5 und DK 6 - bewirkt etwas überraschend eine Partikelreduktion um etwa 25%. DK 6, ein paraffinischer Kraftstoff mit sehr hoher Cetanzahl und sehr geringer Dichte, liegt dabei etwas niedriger als DK 5. Er liegt damit bezüglich der

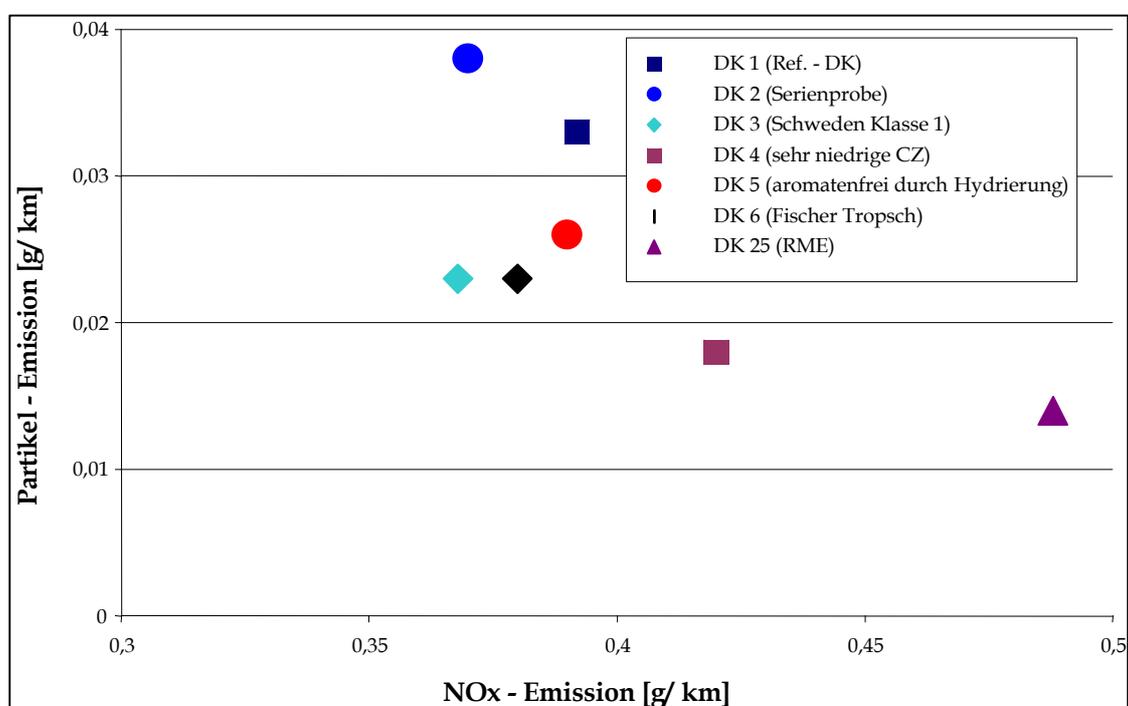


Abbildung 4.1: Partikel- und  $\text{NO}_x$  - Emission der Standardkraftstoffe im NEFZ

Partikelemission auf dem Niveau des „Schwedendiesels“. Auffällig ist, daß sowohl der Schwedendiesel als auch die Serienprobe geringfügig abgesenkte

NO<sub>x</sub> - Emissionen gegenüber dem Referenzdieselmotorkraftstoff bewirken, obwohl sie dieselbe Cetanzahl aufweisen. Die Kraftstoffanalysen zeigen jedoch, daß diese beiden Dieselmotorkraftstoffe einen deutlich früheren Siedebeginn haben als die anderen Kraftstoffe. Nimmt man an, daß der physikalische Zündverzögerung durch den hierdurch verbesserten Stoffübergang beeinflusst wird, so erhält man eine erste sinnvoll erscheinende Erklärung für dieses Verhalten. Zum Verständnis sei auf Abbildung 2.6 verwiesen, aus der hervorgeht, daß ein kürzerer Zündverzögerung einen geringeren Anteil der heißen Homogenverbrennung am Gesamtumsatz bewirkt. Wird ein Kraftstoff mit deutlich abgesenkter Cetanzahl gefahren wie beispielsweise DK 4, so führt dies zu einer deutlich erhöhten Emission von NO<sub>x</sub> bei gleichzeitiger Reduktion der Partikelmasse. Hier dürfte der chemische Zündverzögerung den dominierenden Einfluß auf das Brenn- und somit Emissionsverhalten ausüben. Die Verbrennung von RME mit der Cetanzahl 56 bewirkt schließlich eine NO<sub>x</sub> - Erhöhung um ca. 20% bei gleichzeitiger Halbierung der Partikelemission. Häufig wird dieses wohlbekanntes Phänomen auf den hohen Sauerstoffgehalt dieses nativen Brennstoffes zurückgeführt. Der Rapsmethylester zeichnet sich jedoch neben einer erhöhten Kraftstoffdichte durch einen sehr niedrigen Brennwert aus. Der Siedebeginn liegt etwa 100 K hinter dem des Referenzkraftstoffes (vg. Abb 2.16). Im weiteren Verlauf der Arbeit wird zu klären sein, welche Parameter nun den entscheidenden Einfluß auf die Schadstoffentstehung ausübt.

Abbildung 4.2 zeigt eine deutliche Wechselwirkung von Kraftstoffparametern und Motorsteuerung. Während sich bei 120 km/h jene Kraftstoffe mit ähnlichen (Energie-) Dichten ähnlich zueinander verhalten wie im transienten

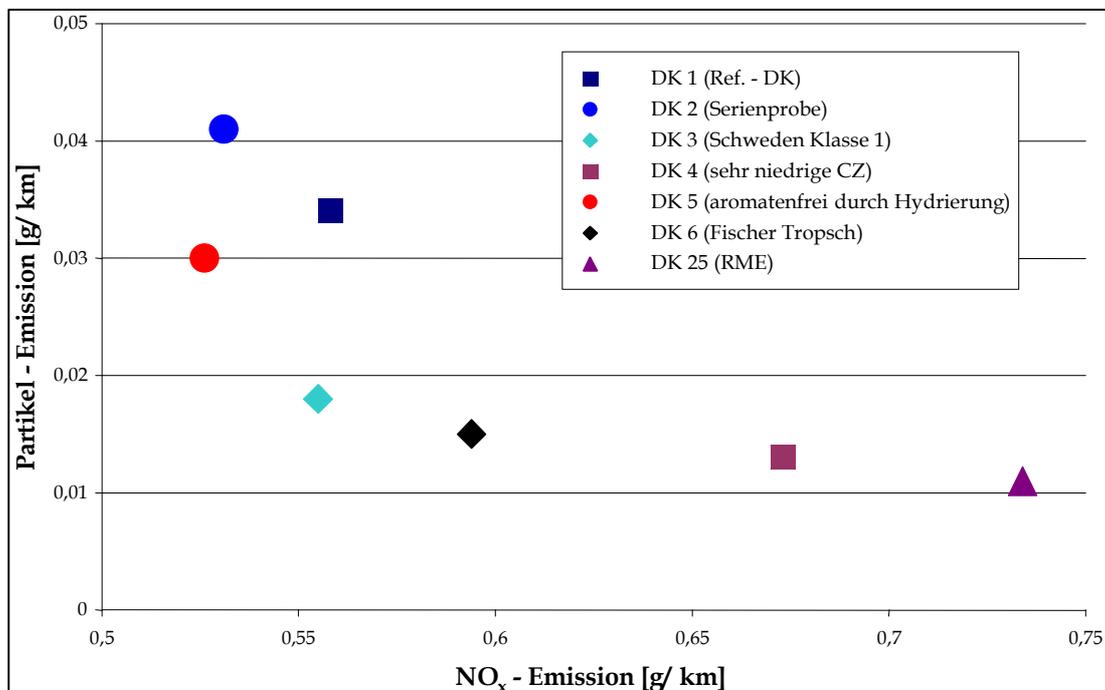


Abbildung 4.2: Partikel- und NO<sub>x</sub> - Emission der Standardkraftstoffe bei konstant 120 km/h

Testzyklus, verschieben sich die Emissionen der leichteren Kraftstoffe in Richtung höherer Stickoxidemissionen bei gleichzeitiger Reduktion der

Partikelmasse. Im Prinzip handelt es sich hierbei um einen „Meßfehler“ der Motorelektronik, welche die zur Verfügung stehende Brennenergie errechnen soll. Da bei leichteren Kraftstoffen ein höheres Volumen eingespritzt werden muß, um die gleiche Leistung zu erzielen, ist es notwendig, das Gaspedal stärker zu neigen. Die Motorelektronik interpretiert dies als das Abgreifen einer höheren Motorleistung, worauf in diesem Geschwindigkeitsbereich die Abgasrückführrate zurückgenommen wird.

Die Emission unverbrannten bzw. nur teilweise umgesetzten Kraftstoffes hängt bei den Standardkraftstoffen im wesentlichen von der Cetanzahl ab, wie Abbildung 4.3 für die Emission von Verbindungen  $C_nH_m$  und für Kohlenmonoxid CO im ECE - Zyklus zeigt. Im EUDC - Teilzyklus werden hinter dem erwärmten Katalysator fast keine Emission dieser Art mehr gemessen.

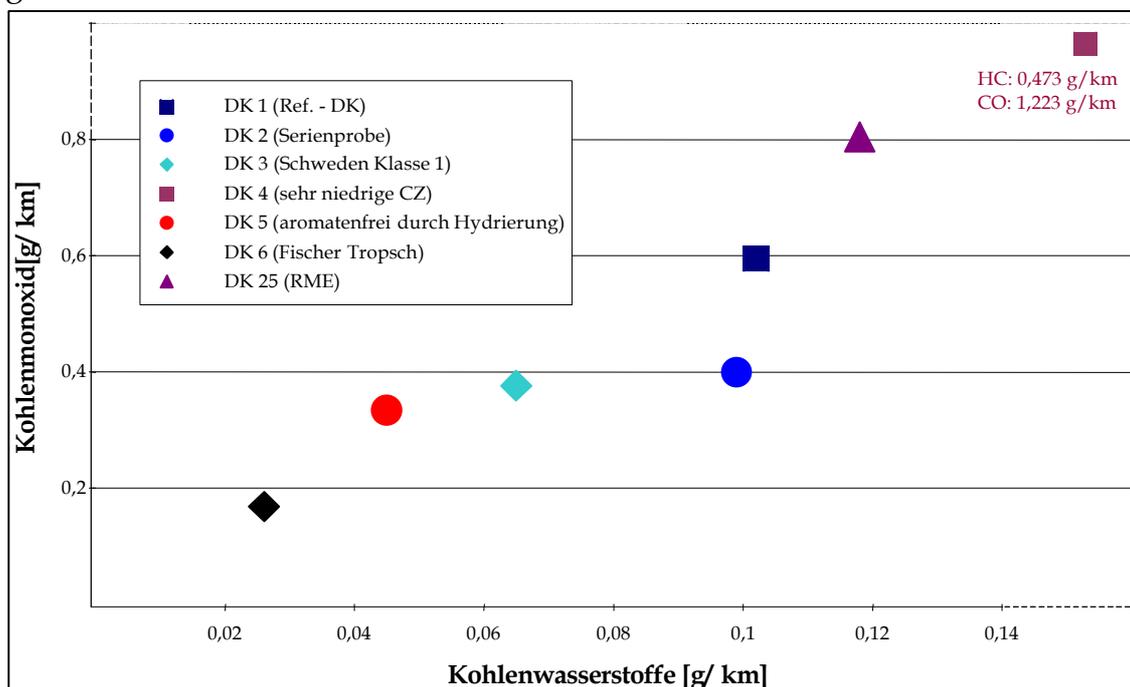


Abbildung 4.3: Emission unverbrannter Kohlenwasserstoffe und von Kohlenmonoxid im ECE - Zyklus

Auch hier fallen DK 2 und DK 3 durch etwas verringerte CO- und DK 2 zusätzlich durch verringerte Kohlenwasserstoffemissionen auf. RME zeigt eine für seine Cetanzahl leicht erhöhte CO- und HC- Emission. Auf die Zusammensetzung der unverbrannten Kohlenwasserstoffe sowie auf die Emission von Aldehyden wird in den weiteren Kapiteln noch eingegangen, wobei einige der hier genannten Kraftstoffe als Vergleichssubstanzen dienen. Als Ansatzpunkt zur Beeinflussung des gesamten Emissionskollektivs scheint der Siedebeginn durchaus geeignet, so daß er nun systematisch variiert werden soll.

## 4.2 Emissionen bei Gebrauch von Kraftstoffen mit verändertem Siedebeginn

Zunächst werden drei Kraftstoffe (DK 7 – 9) untersucht, deren Grundsubstanz aus demselben Raffinerieschnitt (DK 7) besteht. Durch Hinzufügen leichter Fraktionen (ca. 15% des gebildeten Kraftstoffes) mit unterschiedlichem Zündvermögen sind die anderen beiden Kraftstoffe mit einem früheren Siedebeginn hergestellt worden; dabei weist die Fraktion des DK 9 eine signifikant erhöhte Zündfähigkeit (Cetanzahl) auf. Abbildung 4.4 zeigt die Siedeverläufe dieser drei Kraftstoffe.

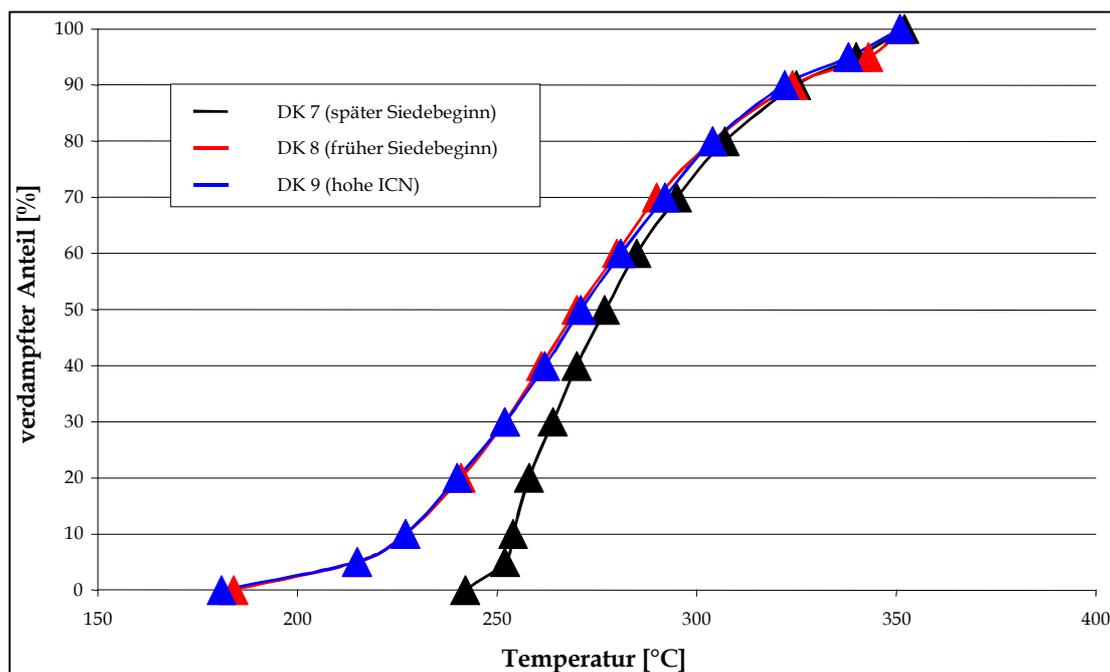


Abbildung 4.4: Siedeverläufe der Kraftstoffe DK 7, 8 und 9

Beim Kaltstart zeigen diese drei Kraftstoffe einen signifikanten Unterschied in ihrer Stickoxidemission. Abbildung 4.5 zeigt eine zeitlich hochauflösende Konzentrationsmessung mit dem Diodenlaser.

Dieses Meßverfahren liefert nur Angaben über den NO - Gehalt des Abgases; der Ausstoß an NO<sub>2</sub> wird nicht gezeigt. Zudem ist hier keine Integration der Meßwerte möglich, da kein Meßgerät zur Verfügung steht, welches über dieselbe zeitliche Auflösung verfügt.

Im weiteren Verlauf der Arbeit werden stets SESAM - Messungen zur Darstellung der NO<sub>x</sub> - Emission im transienten Zyklus herangezogen (vgl. Abb. 4.8). Die Messung mit dem Diodenlaser zeigt somit hauptsächlich, daß die Verlaufseffekte bei der Schadstoffemission tatsächlich vorliegen und nicht durch eine unzureichende zeitliche Auflösung vorgetäuscht werden.

Es tritt hier ein merkwürdiges Phänomen auf: Während die maximale NO - Konzentration bei Gebrauch der verschiedenen Dieselmotorkraftstoffe kaum Unterschiede zeigt, scheint die Dauer der Emission starke Unterschiede zu zeigen. Im folgenden wird als „Emissionsdauer“ jene Zeitspanne bezeichnet, während derer die Konzentration im Abgas ununterbrochen über 150 ppm liegt. Eine Auftragung der Dauer der NO gegen die im theoretischen Teil

postulierte Zündzahl ergibt zumindest bei Beschleunigungen im niedrigen Lastbereich eine deutliche Abhängigkeit, wie Abbildung 4.6 zeigt. Schwedendiesel (DK 3) mit einem völlig anderen Siedeverlauf und einer anderen stofflichen Zusammensetzung fügt sich vollständig ins Bild ein.

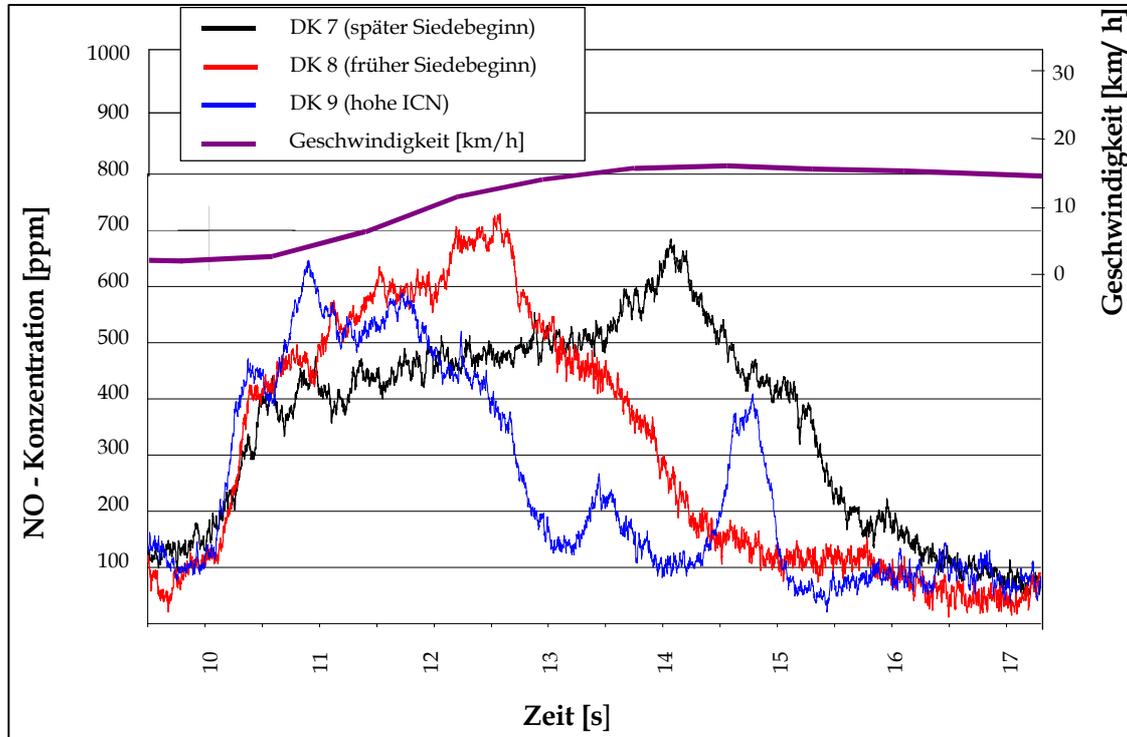


Abbildung 4.5: NO - Emission bei Verwendung von Kraftstoffen mit unterschiedlichem Zündbeginn zu Beginn des Testzyklus

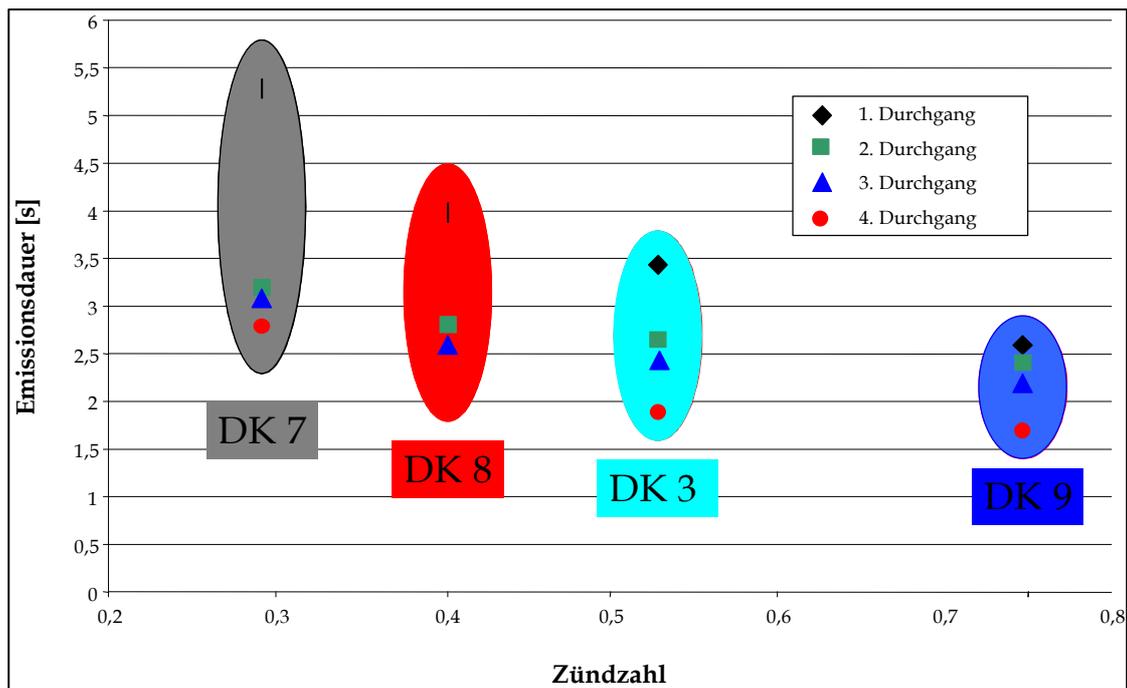


Abbildung 4.6: Einfluß der Zündzahl des getankten Kraftstoffes auf die NO - Emission bei kaltem Motor und niedrigen Lasten

Eine derartige Verbesserung der Zündfähigkeit hat vor allem im Kaltstart einen deutlichen Einfluß auf das Betriebsverhalten des Dieselmotors.

Bei wiederholtem Durchfahren desselben Geschwindigkeitsprofils im Testverlauf (vgl. Abbildung 2.12) sinken sowohl die Gesamtemission bei Verwendung eines Kraftstoffes als auch der Einfluß des Kraftstoffes auf den NO - Ausstoß generell.

Während Stickoxide - bedingt durch das Motormanagement - hauptsächlich zu Anfang von Beschleunigungsphasen freigesetzt werden, emittiert das Versuchsfahrzeug Partikel größtenteils am Ende dieser Akzelerationsphasen und während der sich anschließenden kurzen Konstantfahrten. Abbildung 4.7 zeigt für die Dieselkraftstoffe 7, 8 und 9 den Verlauf der Emission von Partikeln zu Beginn des ECE - Zyklus, welcher mit dem elektrischen Impaktor gemessen worden ist. Die vom Impaktor gemessene Partikelanzahl kann nur eine ungefähre Vorstellung von der emittierten Partikelmasse geben; eine direkte Umrechnung auch unter Berücksichtigung der Partikeldurchmesser hat sich als ungenau herausgestellt<sup>23,32</sup>. Dennoch ist erkennbar, daß der Kraftstoff 7 im dynamischen Verlauf eine höhere Partikelemission als die anderen beiden Kraftstoffe zeigt.

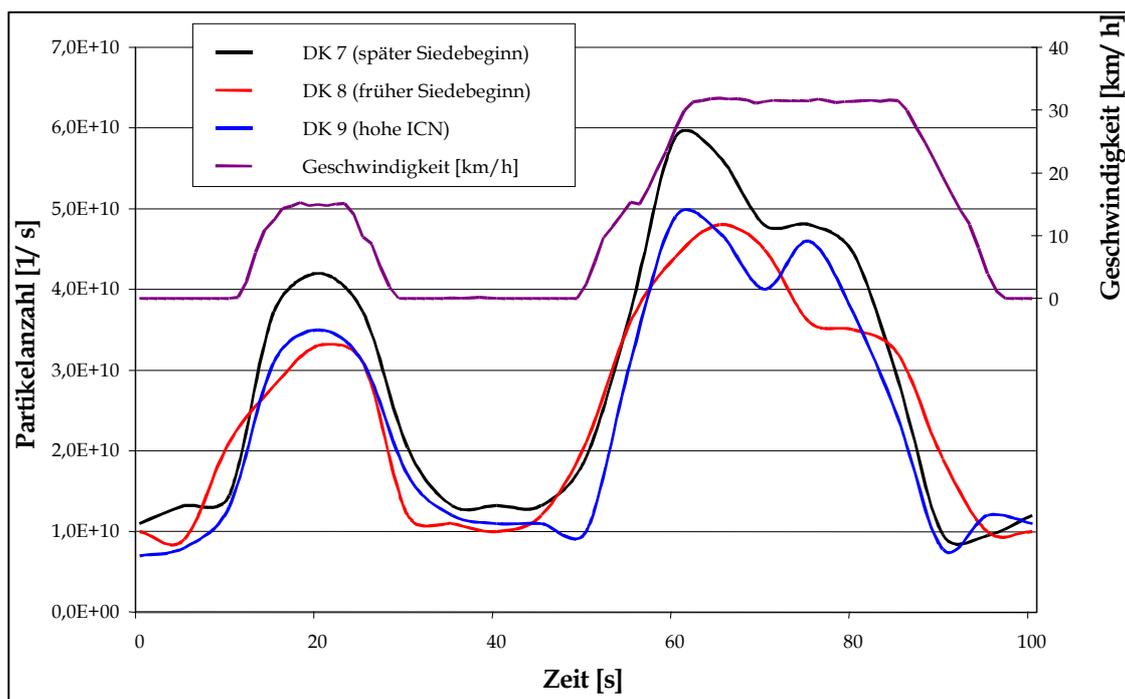


Abbildung 4.7: Emission von Partikeln bei Verwendung der Kraftstoffe 7, 8 und 9

Bei der integrativen Messung der Schadstoffe über den ECE - Zyklus sowie über den vollständigen Testzyklus erweist es sich, daß bei gleichem Grundkraftstoff durch ein Vorverlegen des Siedebeginns die Emission der Partikelmasse deutlich reduziert werden kann. Da generell mit der Zugabe niedriger siedender Fraktionen zu einem definierten Grundkraftstoff eine Absenkung der Viskosität bewirkt wird, ist diese Erkenntnis nicht überraschend; sie deckt sich mit den bisher am PD - Motor gewonnenen Erkenntnissen<sup>23</sup>. Abbildung 4.9 zeigt, daß beim untersuchten Fahrzeug

summiert über den Testzyklus jedoch erst dann nennenswerte Absenkungen der  $\text{NO}_x$  - Emissionen auftreten, wenn auch die ICN angehoben wird. Man beachte hierbei, daß der in Abbildung 4.5 gezeigte Ausschnitt des Testzyklus nur einen sehr kleinen Anteil am Gesamtzyklus hat. Dieser Ausschnitt ist durch sehr niedrige Lasten, niedrige Temperaturen im Motor und hohe Fahrdynamik charakterisiert. Es ist auffällig, daß die Verwendung von DK 9 (CZ = 52) zu deutlich niedrigeren Stickoxidemissionen führt als beispielsweise der hochcetanige Fischer - Tropsch Kraftstoff (vgl. Abb. 4.1).

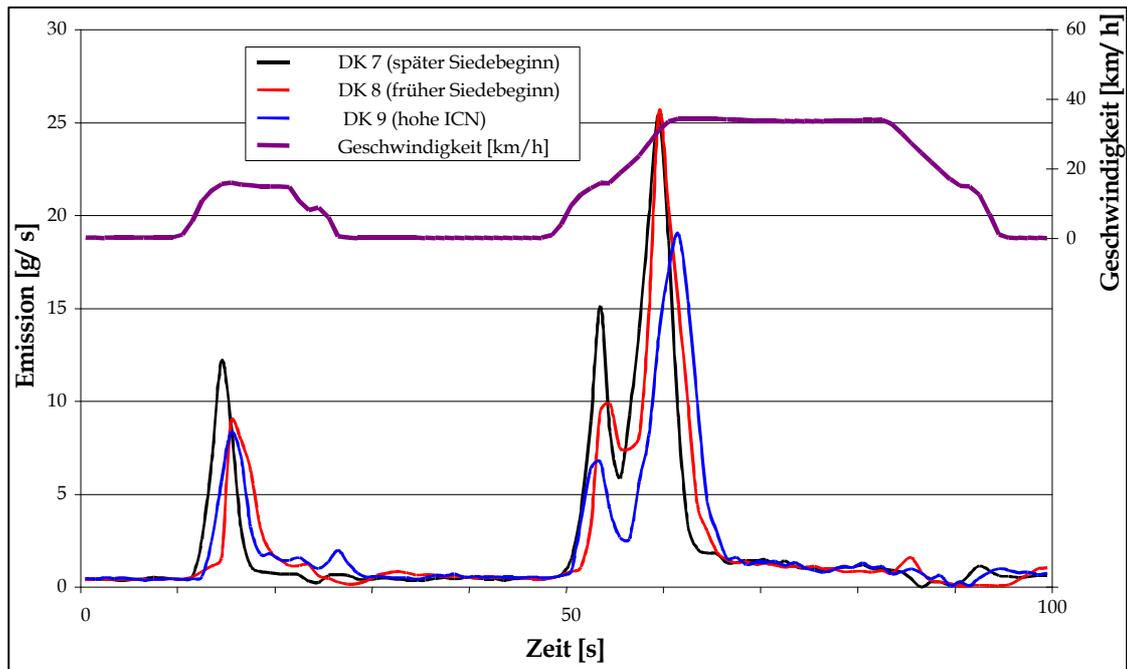


Abbildung 4.8:  $\text{NO}$  - Emission von Kraftstoffen mit unterschiedlichem Zündbeginn zu Beginn des Testzyklus (SESAM)

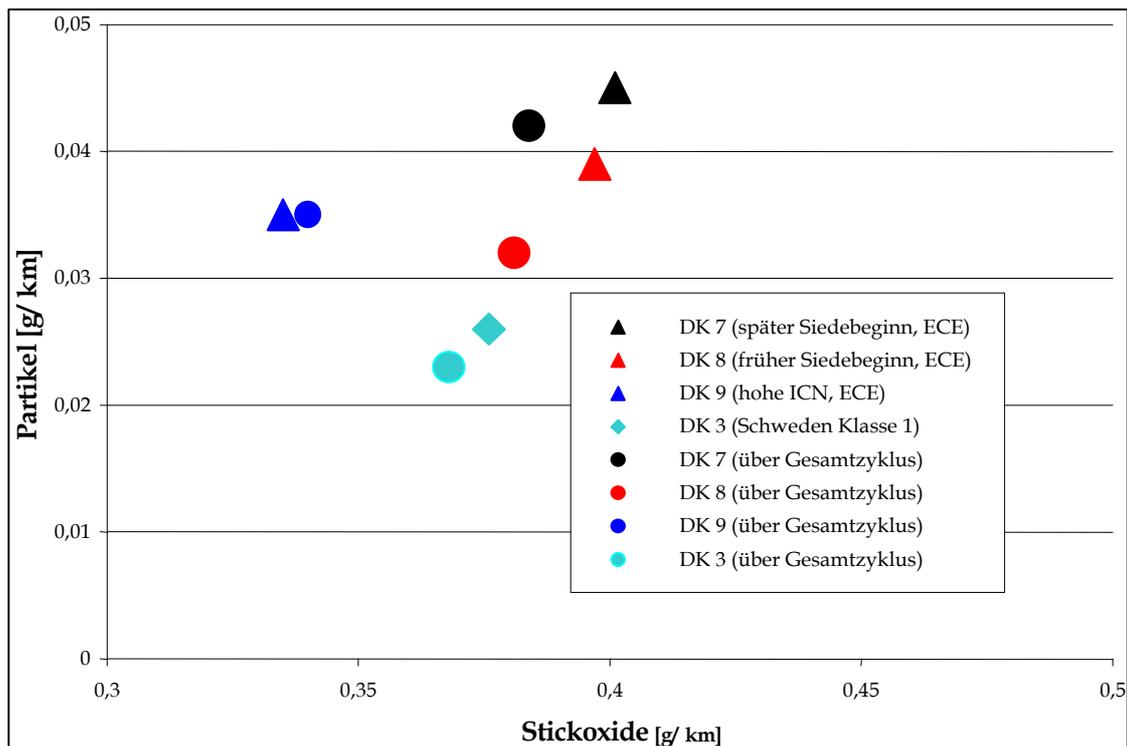


Abbildung 4.9:  $\text{NO}_x$  - Partikel - Tradeoff der Kraftstoffe DK 7, 8 und 9

Abbildung 4.8 stellt für den Verlauf der Stickoxidemission einen größeren Ausschnitt dar, welcher zeigt, daß DK 8 bei höheren Lasten kaum Verringerungen der  $\text{NO}_x$  - Emission bewirkt. Bei Konstantfahrten mit 100 oder 120 km/h bewirken die Kraftstoffe 8 und 9 prozentual ähnliche Reduktionen der Stickoxid- und Partikelemission wie im Zertifizierungslauf, weshalb auf eine eingehende Diskussion verzichtet wird.

Auch bezüglich der Emission von Kohlenstoffmonoxid und von Kohlenwasserstoffen zeigt sich bei Verwendung der Kraftstoffe 7, 8 und 9 ein Verhalten, welches nicht ausschließlich durch ihre Cetanzahl erklärt werden kann. Wie aus Abbildung 4.10 ersichtlich ist, wird bei Betankung mit Kraftstoff 9 eine deutlich verringerte Emission gasförmiger Verbrennungsrückstände gemessen. Bei Schwedendiesel, dessen gesamte Siedelage niedriger ist die des Referenzdiesels, liegt sowohl bezüglich der HC als auch des Kohlenstoffmonoxid- Ausstoß signifikant unter den Werten von DK 9.

Nicht dargestellt sind für diese drei Kraftstoffe das „Kohlenwasserstoffmuster“ sowie die Größenverteilung der emittierten Partikel, da sich hier keine relevanten Unterschiede zwischen den Kraftstoffen feststellen lassen. DK 3 zeigt geringfügig kleinere Partikel als die Kraftstoffe 7 - 9, die emittierten Kohlenwasserstoffe enthalten keine aromatischen Verbindungen. Hierauf wird in Abschnitt 4.5 unter dem Gesichtspunkt des Molekül- und aufbaus nochmals eingegangen.

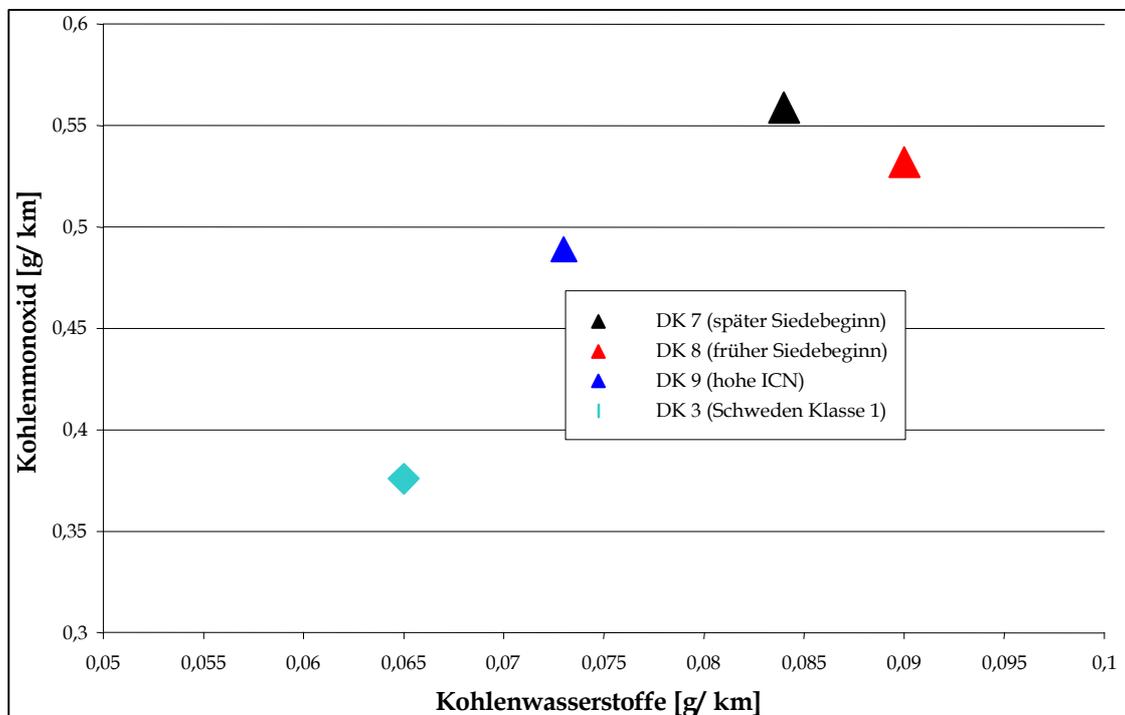


Abbildung 4.10: Emission von HC und CO im ECE - Zyklus bei Variation des Siedebeginns der eingefüllten Kraftstoffe

Die Kraftstoffe 7 bis 9 liegen bezüglich des Siedebeginns durchaus in der Spannweite handelsüblicher europäischer Dieseldieselkraftstoffe. Im folgenden

wird das Verhalten von Kraftstoffen gezeigt, welche deutlich vorgezogene Siedeanfänge aufweisen (s. Abb. 4.11). Die Dieselkraftstoffe 11, 12 und 13 basieren auf Referenzdieseldieselkraftstoff, es sind jedoch in großem Umfang leichte Paraffine mit hoher Cetanzahl enthalten, so daß die ICN deutlich über 50 liegt. Das Herstellungsverfahren sowie die „stoffliche Entkopplung“ bedingen eine Absenkung der Dichte auf ungefähr 820 g/l. Die Viskosität bleibt weitgehend unberührt. Der Anteil leichtsiedender Bestandteile bei DK 12 liegt ungefähr doppelt so hoch wie bei DK 11; bei beiden Kraftstoffen wird jedoch ein „fließender Übergang“ zur Hauptmenge gewährleistet. DK 13 weist schließlich ein „Lücke“ von 70 K zwischen den leichtsiedenden Fraktionen und der Hauptmenge des überdestillierenden Kraftstoffes auf, d.h. über einen Bereich von 70 K geht bei der Destillation kein Kraftstoff über.

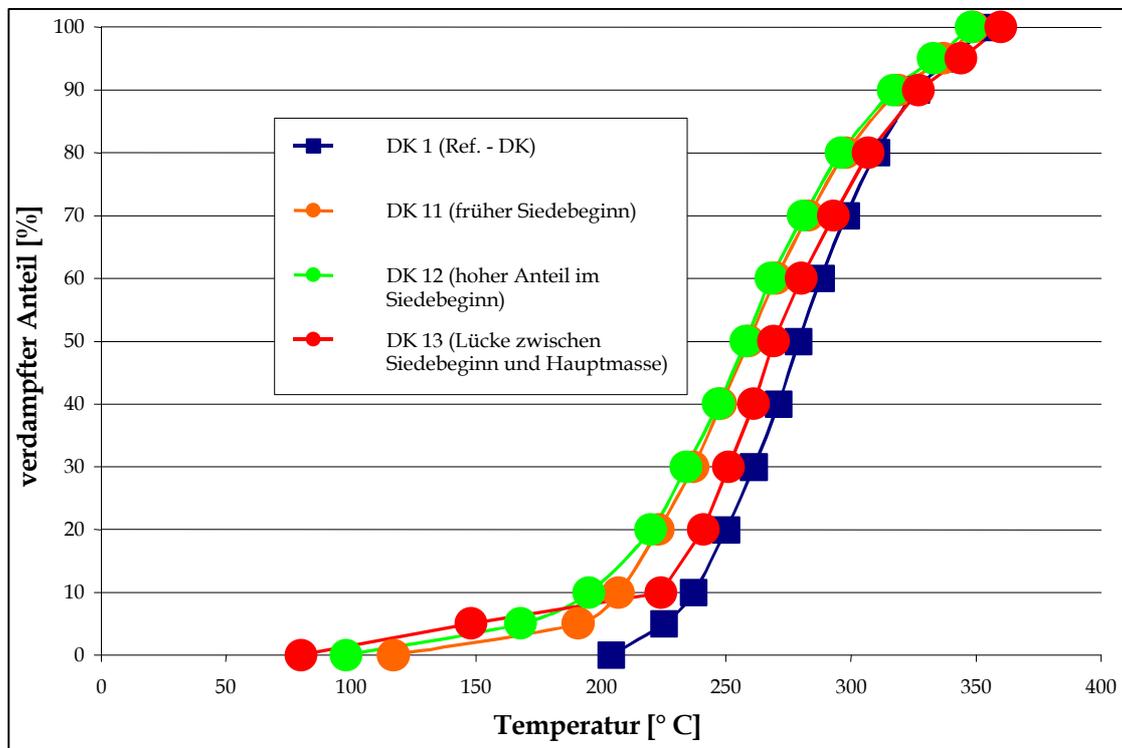


Abbildung 4.11: Siedeverläufe der Kraftstoffe 11 - 13

Abbildung 4.12 zeigt, daß die Partikel- und  $\text{NO}_x$  - Reduktion bei Verwendung der Kraftstoffe 11, 12 und 13 quantitativ ungefähr der Reduktion bei Austausch des Kraftstoffes 7 gegen DK 9 entspricht. Trotz eines sehr frühen Siedebeginns und einer hohen ICN bewirkt die Verwendung von DK 13 im Kaltstart (ECE) überraschenderweise eine geringere Absenkung der  $\text{NO}_x$  - und Partikelemission. Bei höheren Geschwindigkeiten im Abregelbereich der AGR zeigt sich wie schon bei den leichten „Standardkraftstoffen“ eine Verschiebung der Emission im „ $\text{NO}_x$  - Partikel - Tradeoff“. Abbildung 4.13 vergleicht das Emissionsverhalten bei konstant 100 und bei konstant 120 km/h.

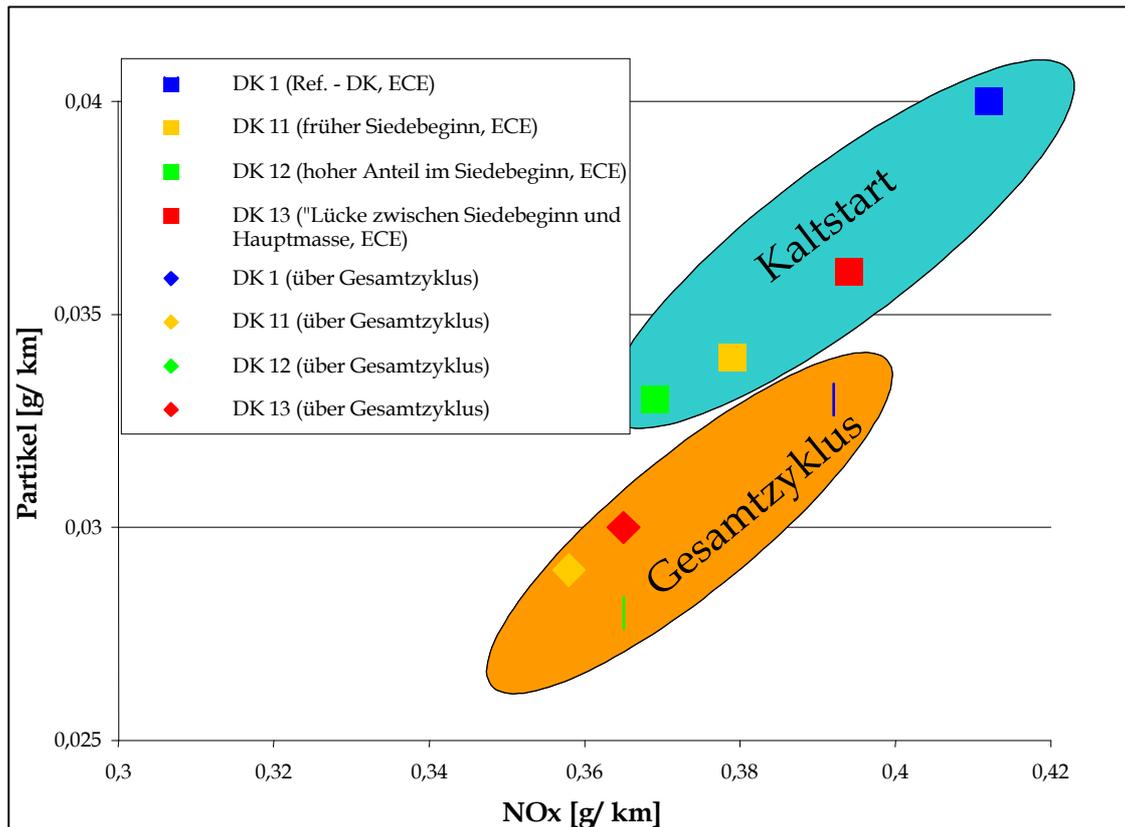


Abbildung 4.12:  $\text{NO}_x$  - Partikel Tradeoff bei Gebrauch der Kraftstoffe DK 11, 12 und 13

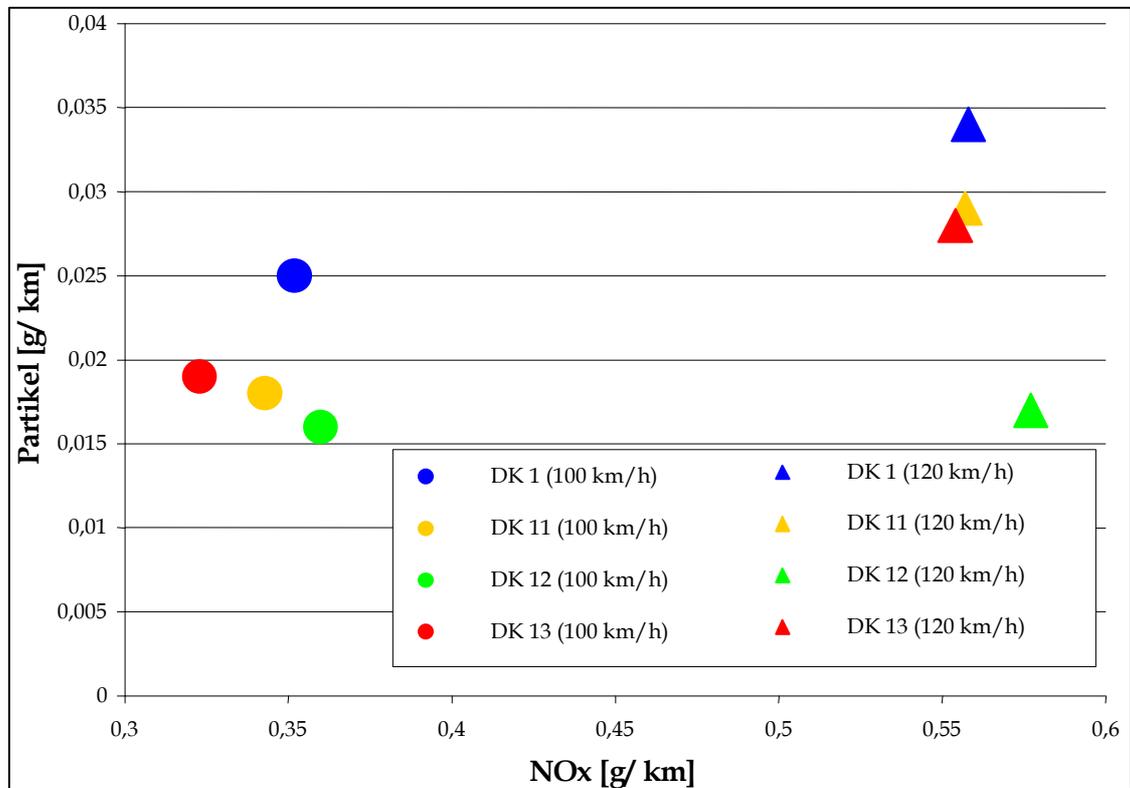


Abbildung 4.13:  $\text{NO}_x$  - Partikel Tradeoff bei Fahrzeugbetrieb mit den Kraftstoffe DK 11, 12 und 13 im Abregelbereich der AGR

Die Sensitivität von Kraftstoffen mit unterschiedlicher Energiedichte im Abregelbereich der AGR ist nicht mit dem oben gezeigten Verhalten bei Beschleunigung zu vergleichen, da in letzterem Fall das Motormangement annähernd identisch ist („echter Kraftstoffeinfluß“). Der zeitliche Verlauf der Stickoxidemission gleicht im NEFZ dem Verhalten, welches für DK 7 - 9 in den Abbildungen 5 und 8 gezeigt wird. Anders sieht es beim zeitlichen Verlauf der Partikel(anzahl)emission aus; hier sind insbesondere im Kaltstartstart extreme Unterschiede erkennbar wie Abbildung 4.14 zeigt. Der bisher verwendete Betrachtungsausschnitt (0 - 100s) ist hier aufgeweitet, um zu verdeutlichen, daß Partikel tatsächlich sowohl bei der Beschleunigung als auch bei der Konstantfahrt in erheblichem Maße emittiert werden. DK 11 verhält sich dem DK 12 so ähnlich, daß auf seine Darstellung aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet werden kann.

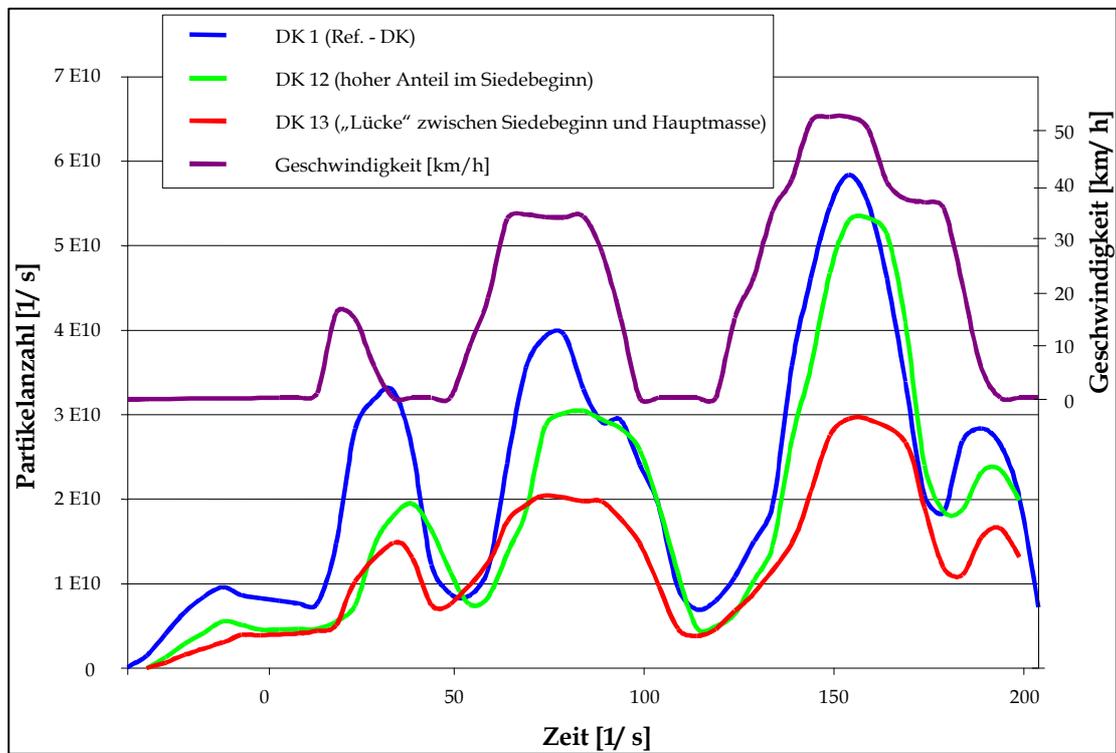


Abbildung 4.14: Partikelemission bei Einsatz der Kraftstoffe 1,12 und 13 im Kaltstart

Bei warmgelaufenem Motor gleichen sich aufgrund der gestiegenen Zylindertemperatur die Emissionen auf einem höheren Niveau (mehr Diffusionsverbrennung) etwas an, wie aus Abbildung 4.15 ersichtlich ist. Es fällt jedoch in beiden Fahrzuständen auf, daß bezogen auf die emittierte Partikelmasse das Fahrzeug bei Betankung mit DK 13 eine geringere Anzahl Partikel ausstößt. Eine erste Erklärung dieses Phänomens liefert die in Abbildung 4.16 dargestellte Größenverteilung im Gesamtzyklus: Obwohl dieser Kraftstoff insgesamt nur zum Ausstoß halb so vieler Partikel im Abgas führt, liegt die Partikelanzahl im Größenbereich um 300 nm ungefähr so hoch wie bei Verwendung des Referenzdieselmotorkraftstoffes. Zahlreiche Untersuchungen haben gezeigt, daß die in diesem Größenbereich emittierten

Partikel ca. 90% zur ausgestoßenen Partikelmasse beitragen. Insgesamt wird aus diesem Vergleich der Partikelgrößenverteilung deutlich, daß die Kraftstoffe mit vorgezogenem Siedebeginn (hier gezeigt: DK 9, 12, 13) geringfügig kleinere Partikel erzeugen als Standardkraftstoffe im Bereich der DIN EN 590 (hier DK 1, DK 7).

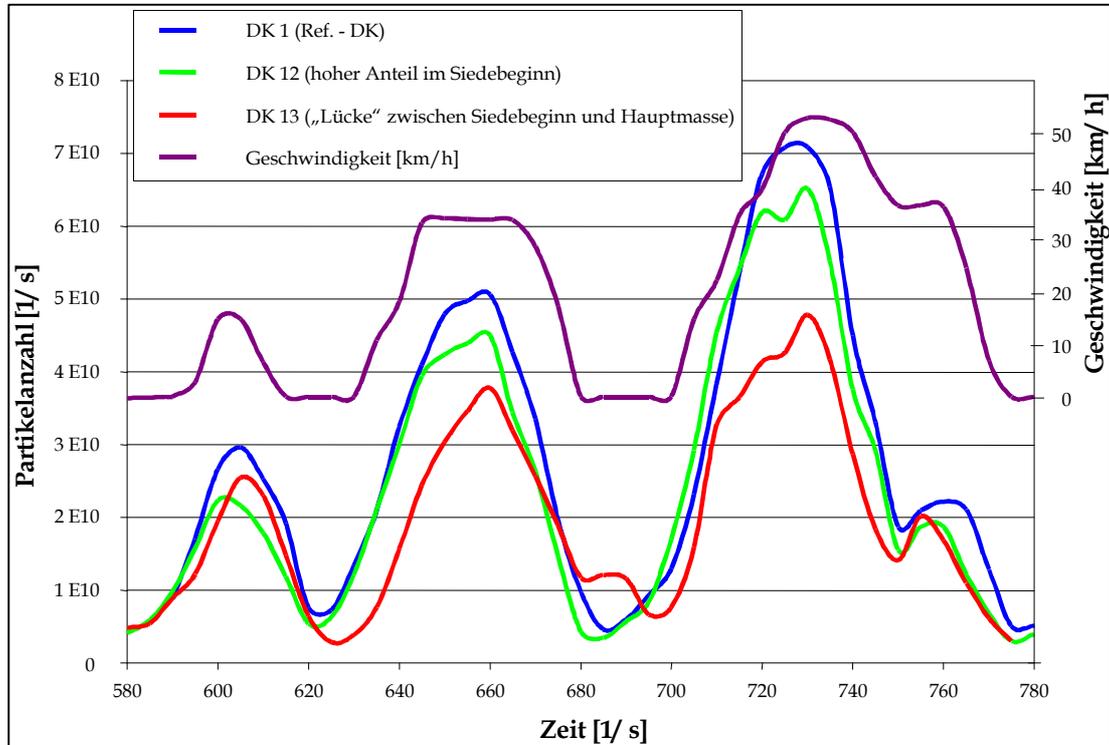


Abbildung 4.15: Partikelemission bei Gebrauch der Kraftstoffe 11,12 und 13 am Ende des ECE

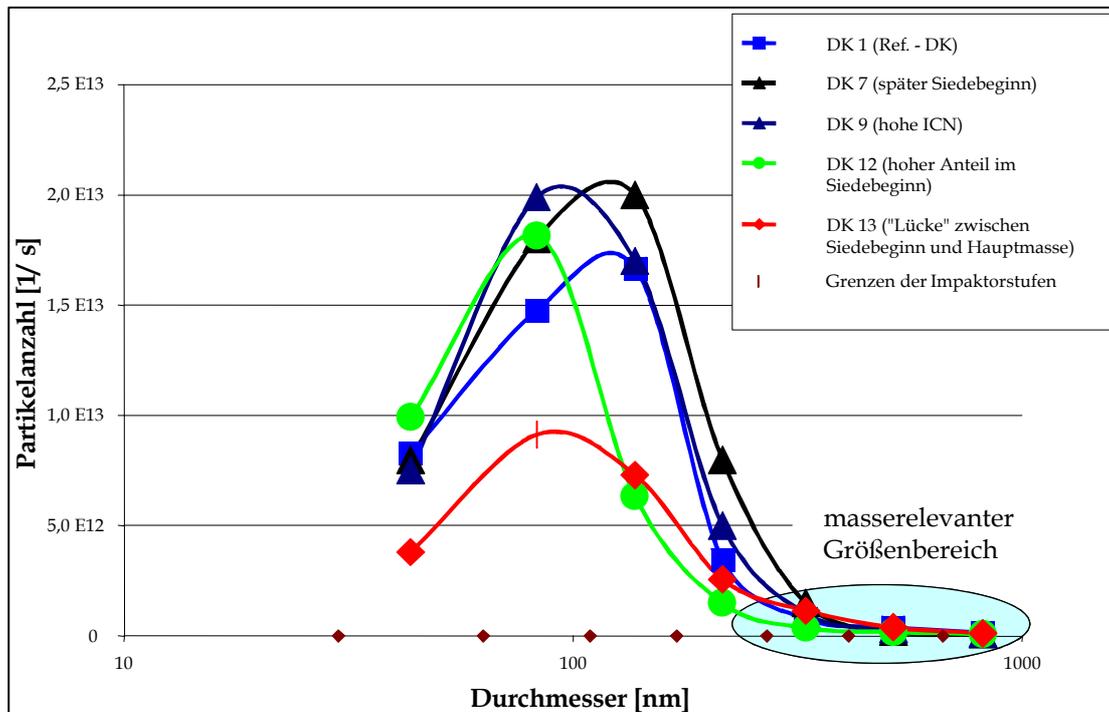


Abbildung 4.16: Partikelgrößenverteilung bei Verbrennung zündverbesserter Dieselkraftstoffe

Trägt man aber die Anzahl der emittierten Partikel gegen die gravimetrisch bestimmte Partikelmasse auf, so zeigt sich, daß diese beiden Größen korrelieren. Abweichungen von der Ausgleichskurve werden sichtbar wenn, Kraftstoffe wie DK 13 verwendet werden, welche sich durch ein Diskontinuum in der Siedekurve auszeichnen. Abbildung 4.17 zeigt vergleichend Partikelanzahl und -masse bei Motorbetrieb mit verändertem Siedebeginn im NEFZ. In der Darstellung sind neben den gezeigten Kraftstoffen noch DK 10, eine raffinerietechnische Alternative zu DK 8, sowie DK 14 und 15 dargestellt, um bei gleicher Art der Kraftstoffmodifikation eine etwas größere Datenbasis zu erhalten. DK 2 ist in dieser Darstellung nicht enthalten, da er Partikelvorläufersubstanzen enthält, deren Einfluß auf die Verbrennung nicht Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen ist.

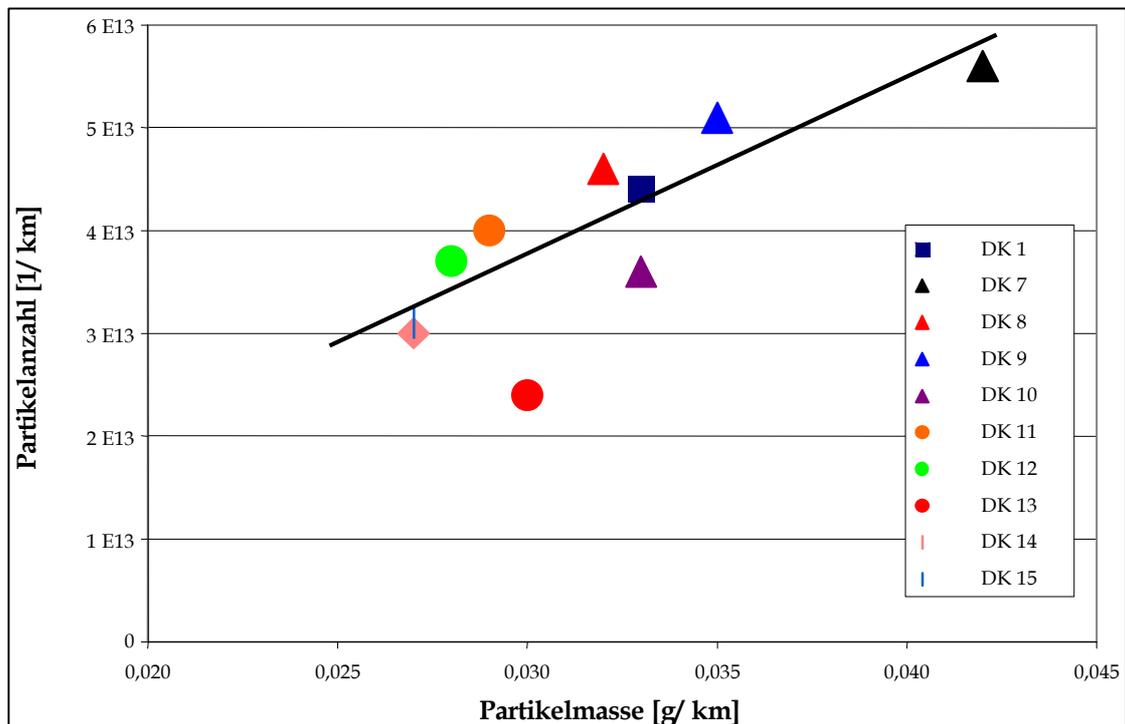


Abbildung 4.17: Anzahl und Masse der Partikel bei Betrieb im NEFZ

Mit der Emission von Partikeln – insbesondere im Nanometerbereich – geht oftmals der Ausstoß unverbrannter Kohlenwasserstoffe einher. Es zeigt sich, daß das Hinzufügen extrem leicht flüchtiger, zündwilliger Fraktionen eine erhebliche Reduktion der gasförmigen Verbrennungsrückstände bewirken kann. Aus Abbildung 4.18 geht hervor, daß sowohl die Kohlenwasserstoffemission als auch die Emission von Kohlenstoffmonoxid bei Verwendung der „Extremkraftstoffe“ DK 12 und DK 13 etwa 50% unter dem Niveau des Referenzkraftstoffes liegen, obwohl die Cetanzahlen aller betrachteten Kraftstoffe ungefähr gleich sind. Zum Vergleich sind auch Schwedendiesel und „Fischer – Tropsch“ – Kraftstoff im Diagramm dargestellt, welche aus einem komplett anderen Siedeschnitt bestehen bzw. eine signifikant höhere Cetanzahl aufweisen.

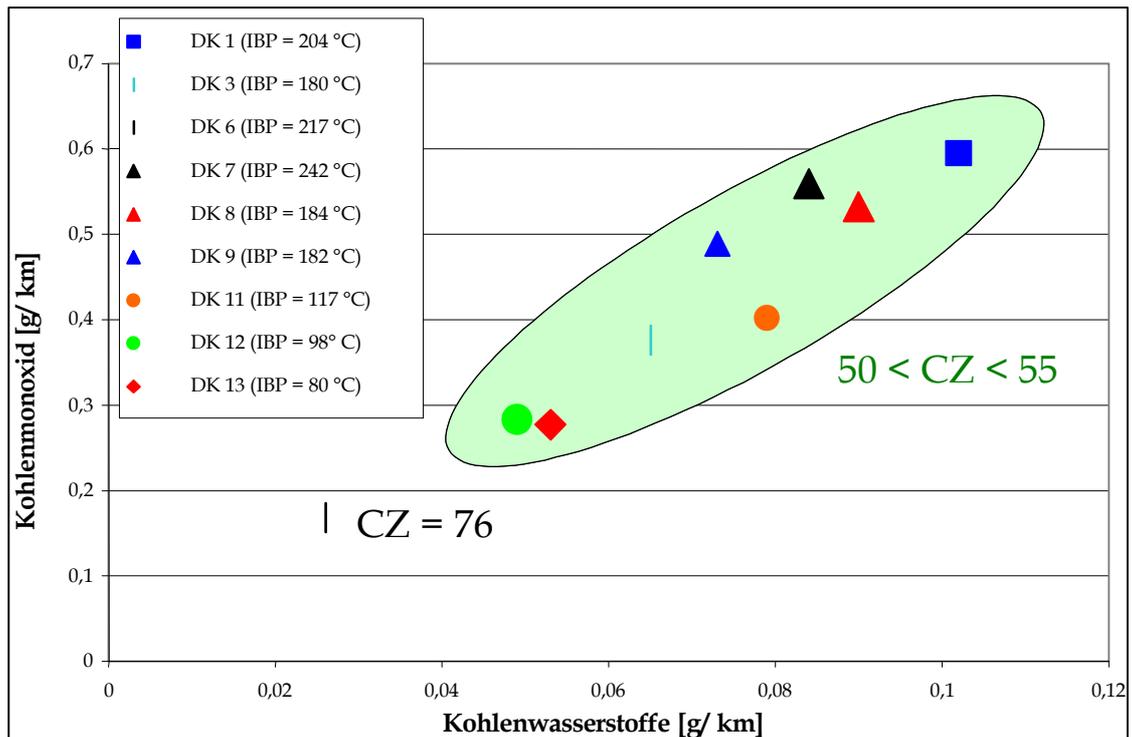


Abbildung 4.18: Emission von HC und CO im ECE - Zyklus bei Verwendung von Kraftstoffen mit unterschiedlichem Siedebeginn

Die Abbildungen 4. 19 und 4.20 zeigen für die Verwendung der Kraftstoffe 11, 12 und 13 den Verlauf der HC- und CO- Emission im Kaltstart. Es erweist sich, daß diese Schadstoffe vornehmlich im Bereich der Konstantfahrt sowie im Schub auftreten. Hieraus wird deutlich, daß sie überwiegend als Reste einer unvollständigen Verbrennung (Stoffabbauprozess) und nicht als Produkte eines Crackprozesses (Stoffaufbauprozess) betrachtet werden müssen. Kraftstoff 13, welcher extrem niedrige Partikelanzahlen bewirkt, zeigt auch hier ein sehr niedriges Emissionsniveau.

Abschließend sollen für die Kraftstoffe mit zündfreudigem Siedebeginn noch die Kohlenwasserstoffmuster dargestellt werden. Abbildung 4.21 zeigt die emittierten Kohlenwasserstoffe in vier Gruppen: Mittlere Kohlenwasserstoffketten (Kettenlänge > 8 Kohlenstoffatome) zeigen nahezu unvollständig verbrannten Kraftstoff an, welcher sich in der Gasphase befindet. Kurze Kohlenwasserstoffe (Kettenlänge < 5 Kohlenstoffatome) stellen einen Schritt in der Verbrennungskette dar, können aber auch als Rußvorläufer wirksam werden. Aldehyde (im Abgas weitgehend Form - und Acetaldehyd) sind noch einen Schritt weiter oxidiert. Aromatische Verbindungen können wiederum sowohl aus unverbranntem Kraftstoff herrühren als auch bereits wieder aus kleineren Molekülen aufgebaut worden sein.

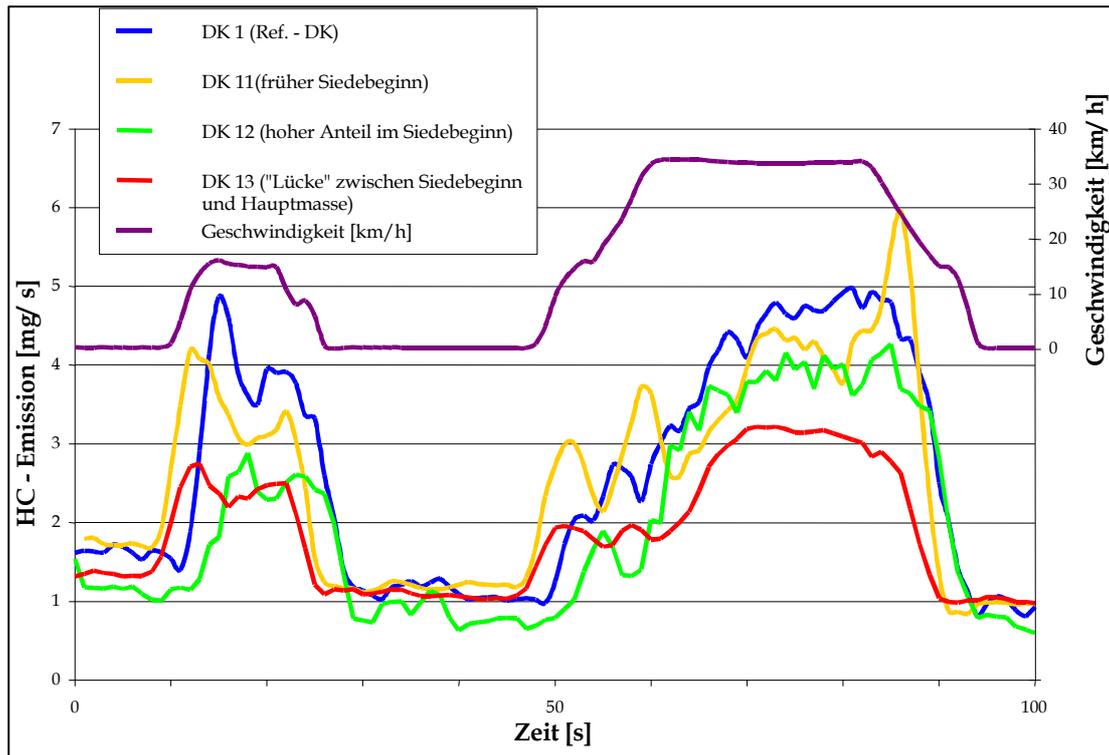


Abbildung 4.19: HC - Emission bei Betankung des Fahrzeugs mit den Kraftstoffen 1,11, 12 und 13 im Kaltstart

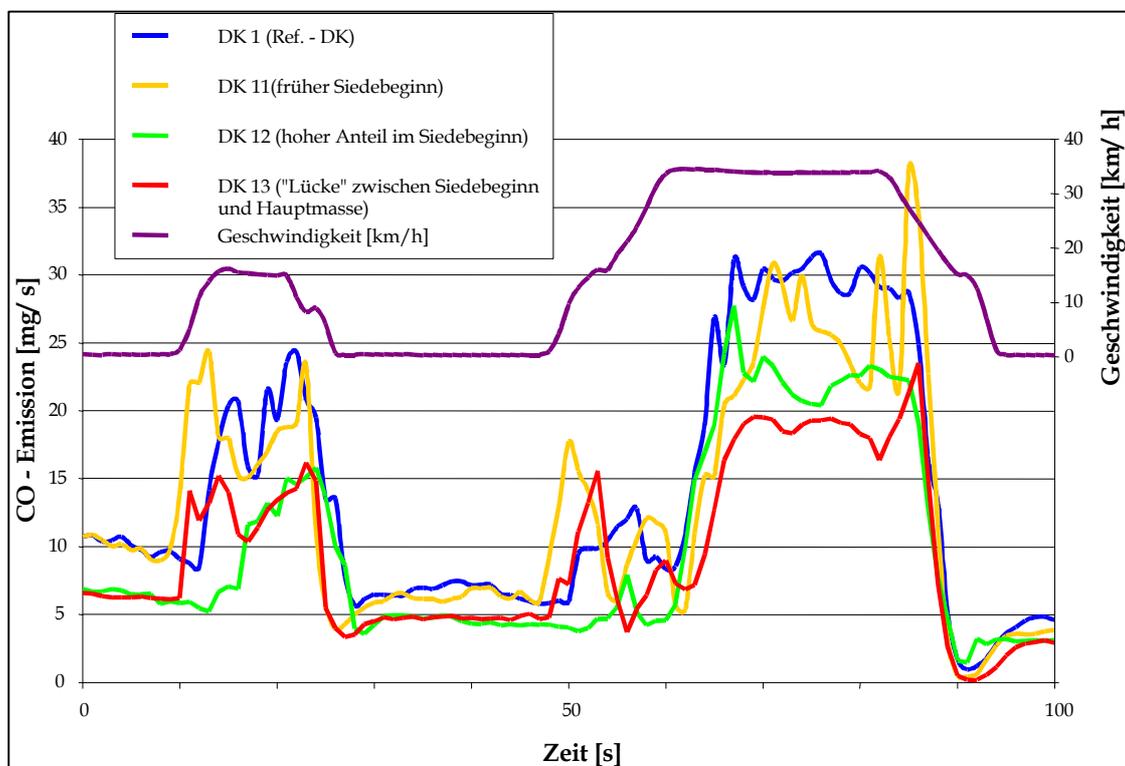


Abbildung 4. 20 CO - Emission des im Kaltstart mit den Kraftstoffen 1, 11, 12 und 13 betriebenen Versuchsfahrzeugs

Kurz- und mittelkettige Kohlenwasserstoffe sowie aromatische Verbindungen werden vom Motor bei Betankung mit allen drei verbesserten Kraftstoffen in

geringerem Maße freigesetzt als bei Verwendung des Referenzkraftstoffs. Aldehyde hingegen werden bei Verwendung von DK 11 in unvermindertem Maße ausgestoßen. Erst die mit größeren Anteilen leichtflüchtiger Verbindungen versetzten DK 12 und 13 führen zu einer stark verminderten Emission an Form- und Acetaldehyd.

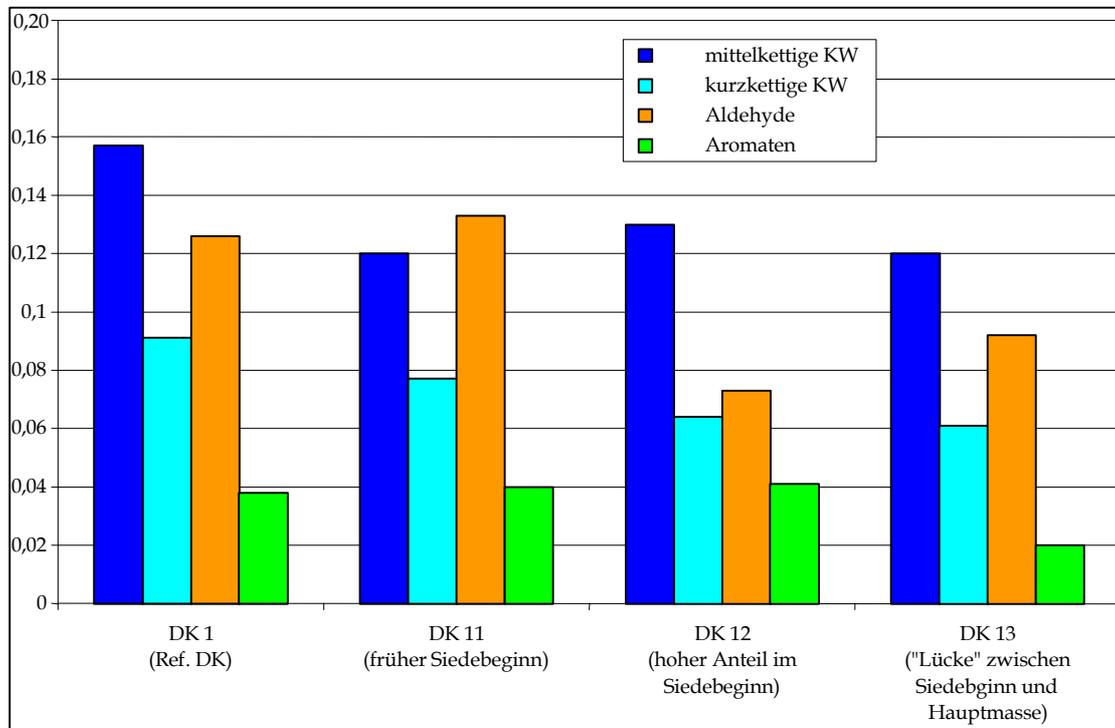


Abbildung 4.21: Kohlenwasserstoffmuster der Kraftstoffe 1, 11, 12 und 13 im ECE - Zyklus

Lassen sich die hierfür verantwortlichen Wirkmechanismen nicht vollständig klären, so sind doch die Ergebnisse in sich geschlossen. Die beiden Kraftstoffe, welche insgesamt am wenigsten Kohlenmonoxid ausstoßen, emittieren auch den geringsten Anteil an exakt jenen Verbindungen, welche im Abbaumechanismus als dessen direkte Vorstufe gesehen werden können (vgl. Abb. 2.1). Es fällt zudem auf, daß DK 11 im Schub (Nullast) erhöhte HC - und CO - Emissionen zeigt.

Nachdem sich nun im transienten Testzyklus DK 12 als insgesamt emissionsgünstigster Dieseldieselkraftstoff herausgestellt hat, werden die bezüglich ihrer Siedekurve vergleichbaren Kraftstoffe 14 sowie 15 a erstellt. Die Zündfähigkeit der leichtsiedenden Fraktionen ist gegenüber diesen jedoch deutlich herabgesetzt. Dies wird durch die Zugabe von Hexanol und Heptanol bewirkt. Während DK 14 mit einer ICN von 10 unter den gegebenen Randbedingungen uneingeschränkt fahrfähig ist, so springt bei Verwendung von DK 15 a das Testfahrzeug nicht an. Dies widerspricht dem bisher etablierten Wissenstand erheblich, da er doch eine Cetanzahl von über 50 aufweist. Die in dieser Arbeit aufgeworfene These, daß das Zündverhalten maßgeblich vom Zündverhalten derjenigen Fraktionen bestimmt wird, welche

als erstes in die Gasphase übergehen, wird hingegen gestützt. Daraufhin wird die ICN des Kraftstoffes 15 auf 26 angehoben (DK 15 b).

Abbildung 4.22 zeigt, daß gegenüber DK 12 eine Absenkung der ICN bei gleichbleibenden Partikelemissionen im ECE - Zyklus eine geringfügige Anhebung der  $\text{NO}_x$  - Emission bewirkt. Gleiches gilt für den EUDC - Zyklus. Steigert man die ICN auf ungefähr 26, so wird das niedrigste Emissionsniveau wiederum erreicht. Die Partikelemission sinkt nochmals um 15%. Dies ist aber vermutlich auf den Einfluß des Sauerstoffs im Kraftstoff zurückzuführen. Hier auf wird genauer in Kapitel 4.5 eingegangen.

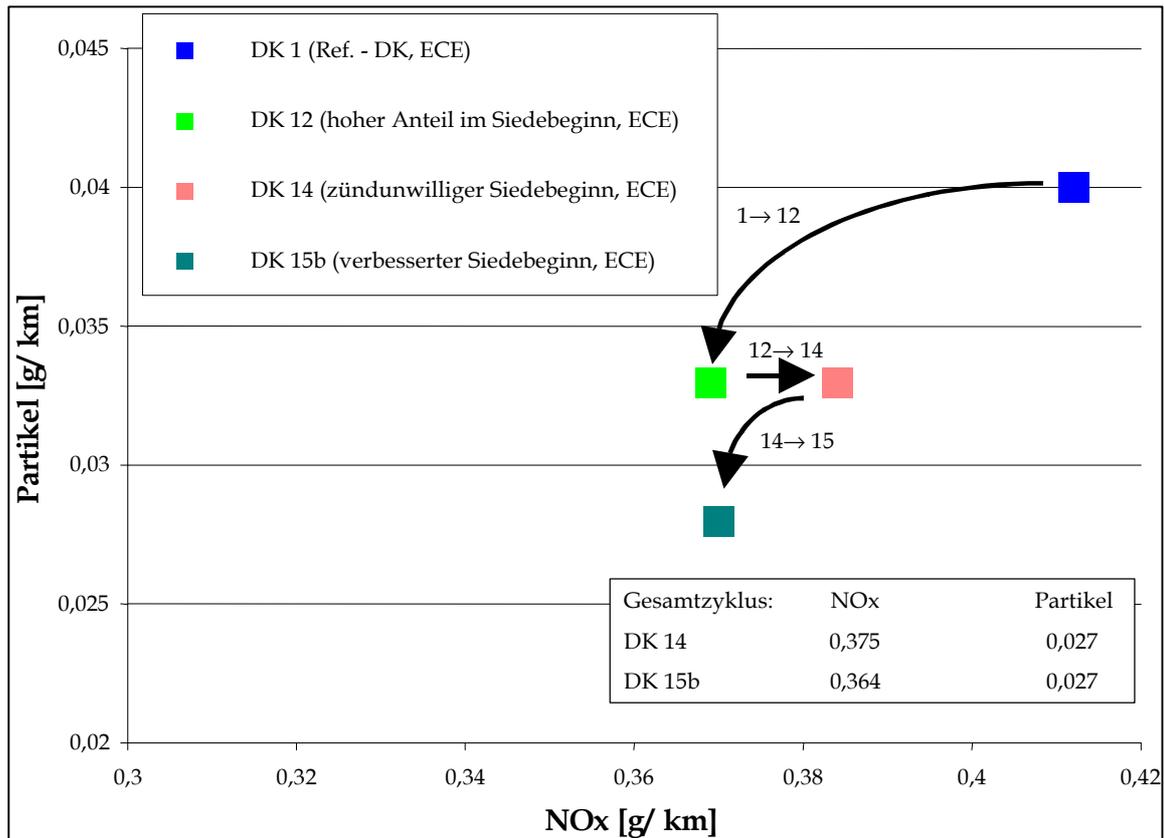


Abbildung 4.22:  $\text{NO}_x$  - Partikel - Tradeoff bei Verwendung der Kraftstoffe DK 14 und 15b

Auch bezüglich der gasförmigen Verbrennungsrückstände liegen die Kraftstoffe 14 und 15b recht gut, wie Abbildung 4. 23 zeigt. Zwar wird keine Absenkung wie beim Gebrauch von DK 12 erreicht, es ist aber eine erhebliche Verbesserung gegenüber dem Referenzdieselmotorkraftstoff festzustellen.

Bei höheren Geschwindigkeiten wird wie schon bei DK 12 eine Verschiebung zu höheren  $\text{NO}_x$  - Emissionen festgestellt. Das Kohlenwasserstoffmuster sowie die Schadstoffverläufe liefern keine neuen Erkenntnisse.

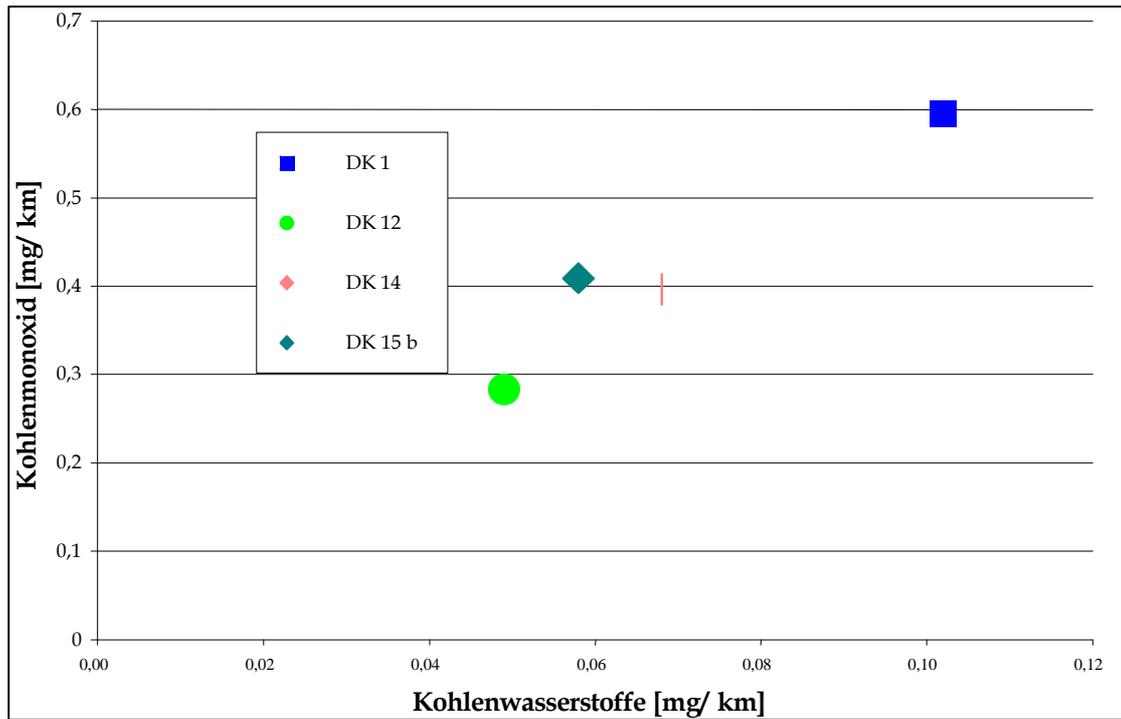


Abbildung 4.23: Emission von HC und CO bei Verwendung von Kraftstoffen mit frühem, unterschiedlich zündwilligem Siedebeginn

Als letztes soll in diesem Meßwertblock geklärt werden, in welcher Weise das Emissionskollektiv von Schwedendiesel durch ein Vorverlegen des Siedebeginns verändert werden kann.

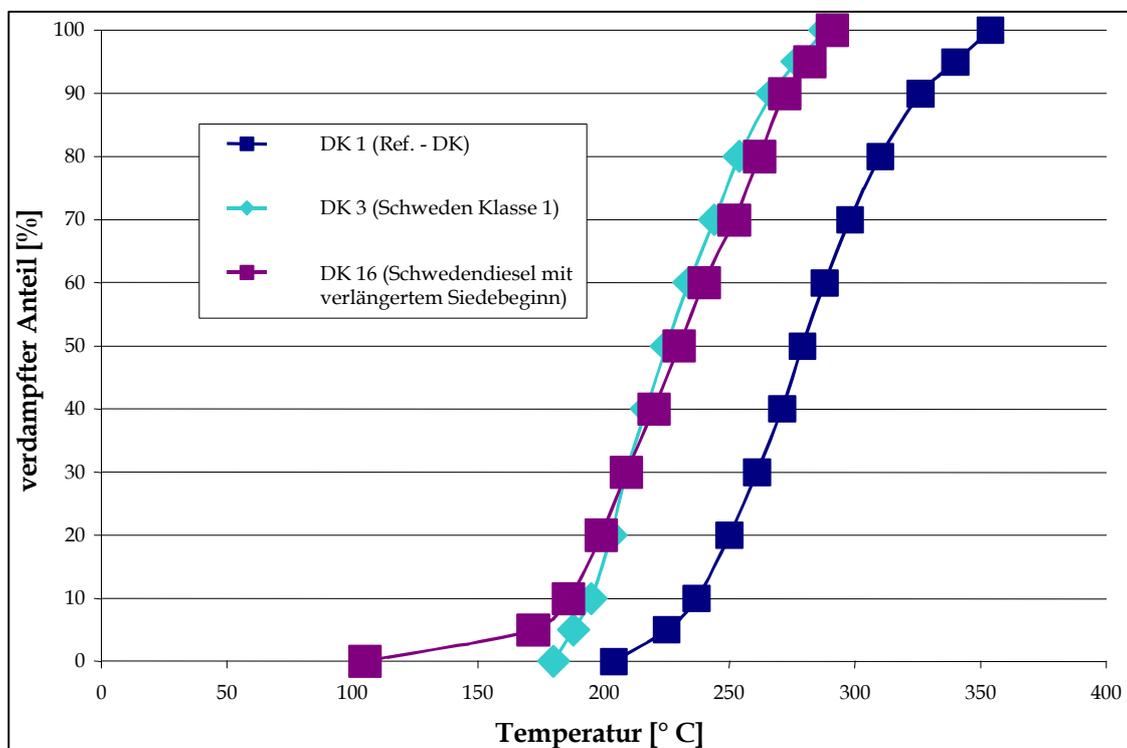


Abbildung 4.24: Siedeverlauf des modifizierten Schwedendiesels

Zu diesem Zweck wird ein Kraftstoff (DK 16) produziert, welcher bei einer ICN von 48 bereits bei 100° C beginnt, in die Gasphase überzugehen.

Schwedendiesel weist bereits von sich aus durch seinen niedrigen Aromatengehalt eine hohe Anfangscetanzahl auf. Es erscheint deshalb an dieser Stelle nicht opportun zu sein, einen vergleichbaren Kraftstoff mit niedriger ICN zu erstellen.

Erstaunlicherweise bewirkt die Maßnahme bei Schwedendiesel keine Verbesserung der  $\text{NO}_x$  - Emissionen. Im Gegenteil, die  $\text{NO}_x$  - Emission steigt ungefähr auf das Niveau des Referenzkraftstoffes an, wie Abbildung 4.25 zeigt.

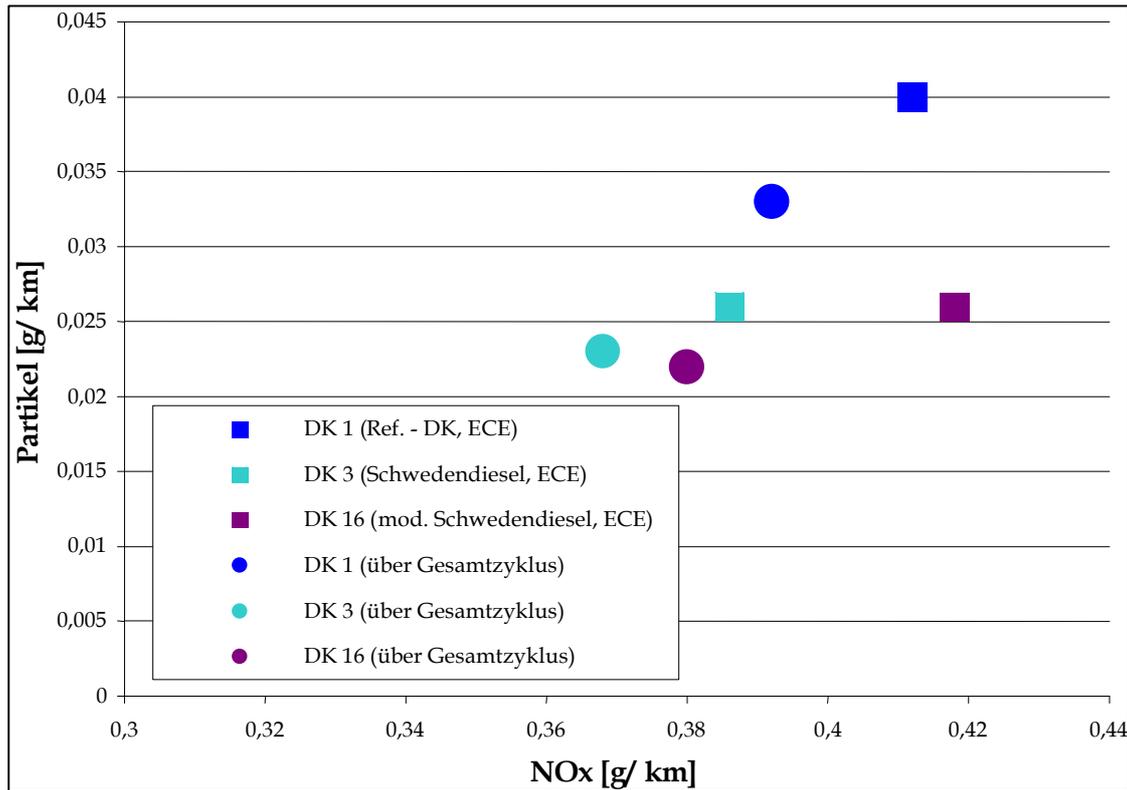


Abbildung 4.25:  $\text{NO}_x$  - Partikel - Tradeoff bei Einsatz der Kraftstoffe 1, 3, 16

Aus der Verlaufsdarstellung in Abbildung 4.26 wird deutlich, daß diese Steigerung nicht auf etwaiges Verhalten im hohen Lastbereich zurückgeführt werden kann, sondern daß bei den Betriebszuständen, in denen gewöhnlich eine Verbesserung der  $\text{NO}_x$  - Emission auftritt, nun auch die Verschlechterung zu beobachten ist. Aus dem Verlauf der Partikelanzahlen in den Abbildungen 4.27 und 4.28 sowie aus der Größendarstellung in Abbildung 4.29 ist ersichtlich, daß bezüglich der Partikelemission keine ungewöhnlichen Verhaltensweisen auftreten, weder daß ultrafeine Partikel gebildet werden, noch daß sich das Emissionsniveau vollständig angleichen würde. Auch hier ist aber bei Warmlaufen des Motors eine Angleichung der Emissionsniveaus festzustellen. Wie bei den anderen leichten Kraftstoffen ist eine leichte Verschiebung zu kleineren Partikeln festzustellen. Die Anzahl der emittierten Partikel liegt ungefähr 25% unter dem Wert bei Gebrauch von Referenzkraftstoff ( $3,4$  bzw.  $3,1 \cdot 10^{13}$  Partikel/km im Vergleich zu  $4,4 \cdot 10^{13}$  Partikel/km).

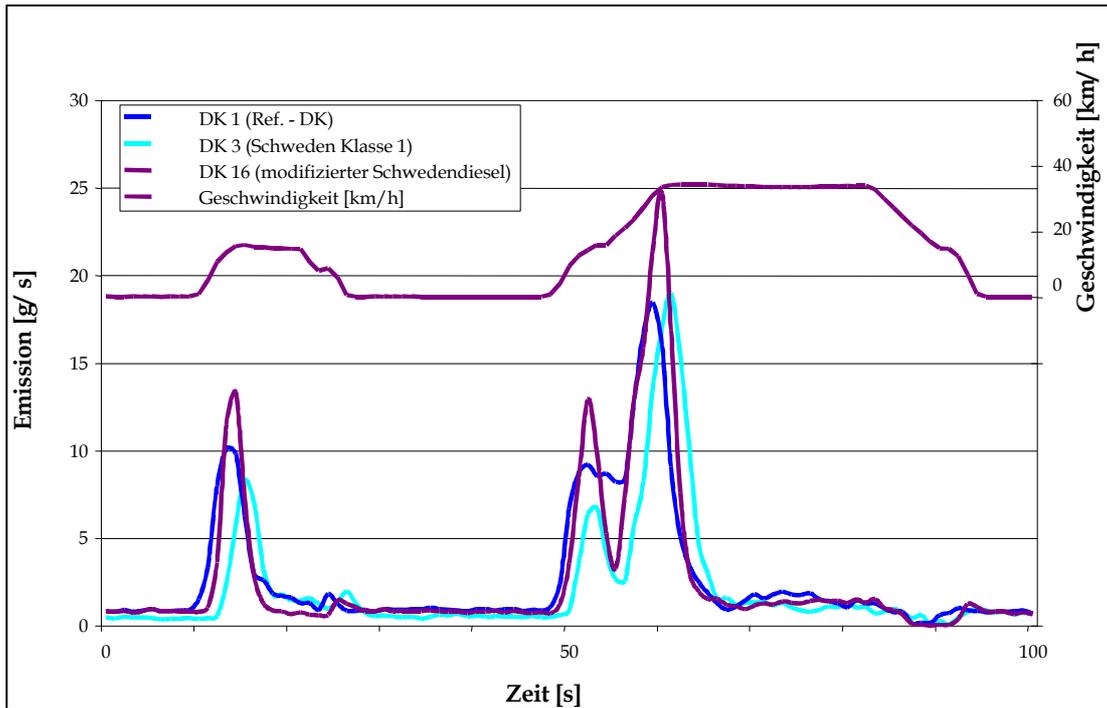


Abbildung 4.26: Zeitaufgelöste  $\text{NO}_x$  - Emission bei Verbrennung modifizierten Schwedendiesels

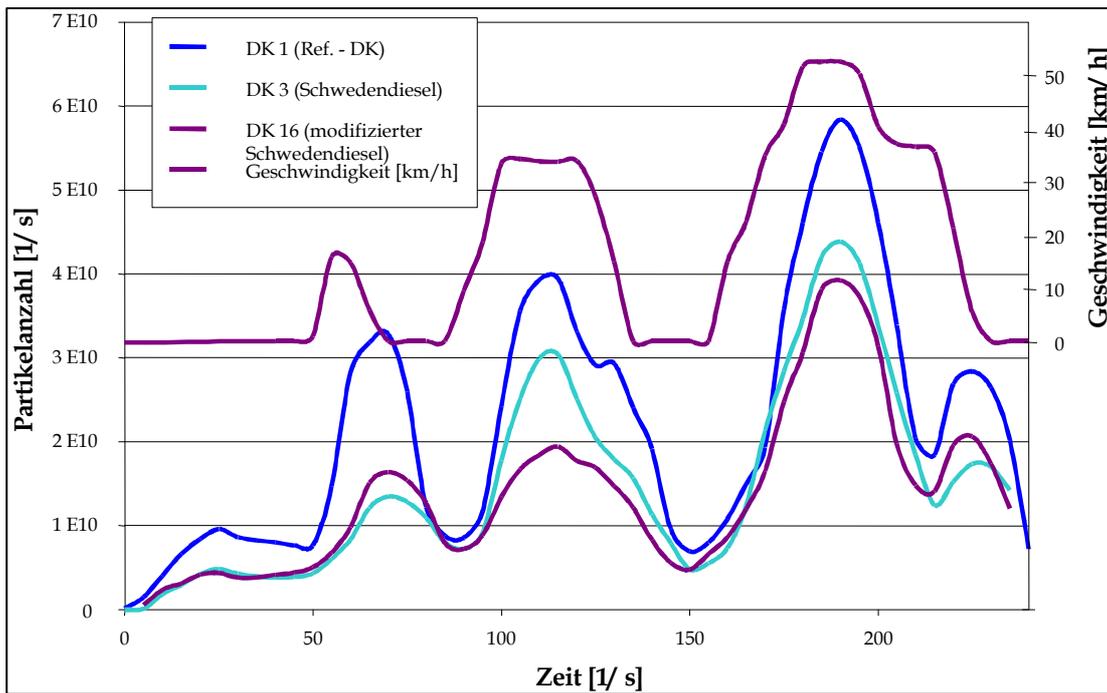


Abbildung 4.27: Partikelemission bei Betankung mit DK 1, 3 und 16 im Kaltstart

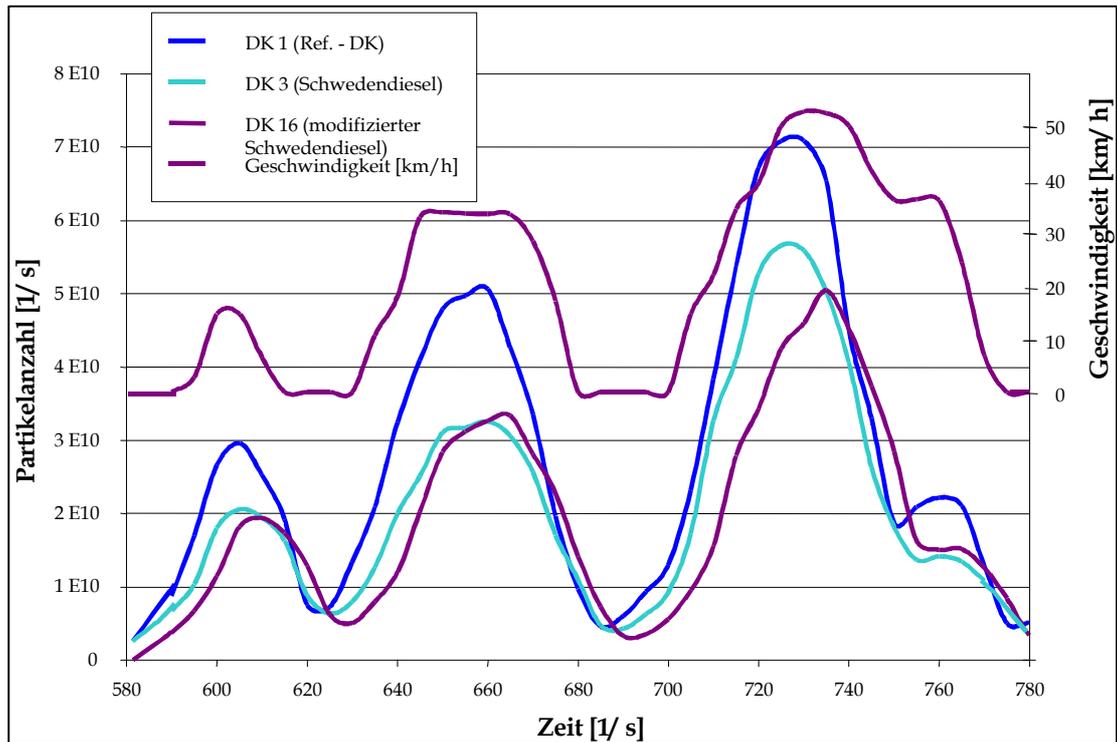


Abbildung 4.28: Partikelemission bei Tanken der Kraftstoffe 1, 3 und 16 am Ende des ECE

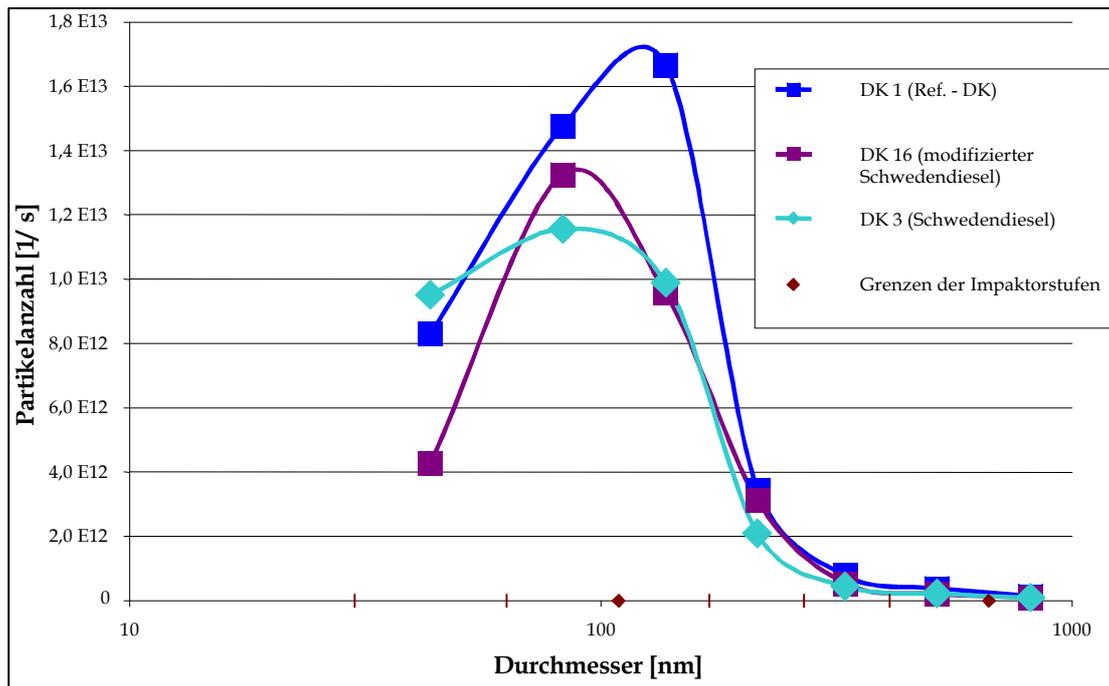


Abbildung 4.29: Partikelgrößenverteilung im Fall der Verbrennung von DK 1, 3 und 16 im NEFZ

Abbildung 4.30 zeigt, daß auch der Ausstoß an Kohlenwasserstoffen und an Kohlenmonoxid durch die Modifikation des Schwedendiesels ansteigt. Mit Ausnahme der Partikelmassen- und Anzahlemission werden also überraschend sämtliche Emissionen angehoben.

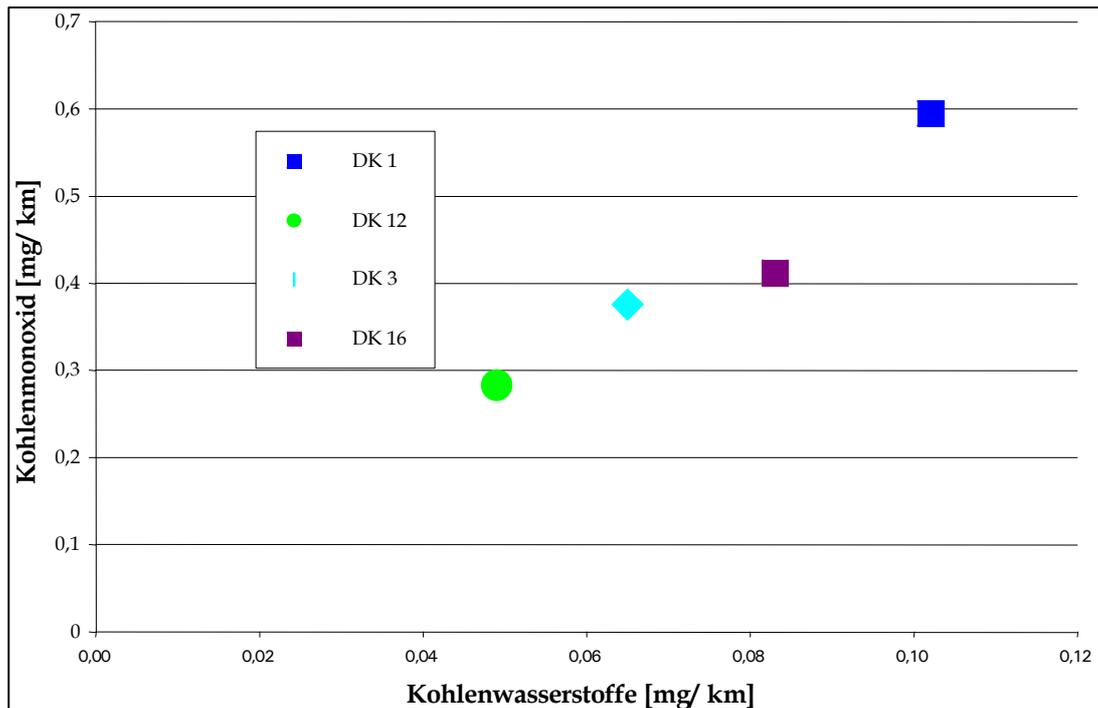


Abbildung 4. 30: Emission von HC und CO im ECE - Zyklus bei Verwendung modifizierten Schwedendiesels

Erklärungsansatz für die bisherigen Ergebnisse:

Die in Kapitel 4.1 geäußerte Annahme, man könne durch das Vorverlegen des Siedebeginns und durch die Anreicherung der leichten Fraktionen eines Dieselkraftstoffes mit zündfreudigen Komponenten die Stickoxidemissionen im NEFZ und gleichzeitig die Partikelemissionen senken, hat sich als im Prinzip richtig herausgestellt. Es kann gezeigt werden, daß diese Emissionen grundsätzlich in unterschiedlichen Betriebsbereichen auftreten, nämlich erstere in der Beschleunigungsphase und letztere hauptsächlich bei konstanten Geschwindigkeiten.

Als Grundlage einer modellhaften Erklärung kann hierbei der in Kapitel 2.3 vorgestellte Verbrennungsablauf dienen. Durch eine Verkürzung des Zündverzuges wird der Anteil der Homogenverbrennung am Gesamtumsatz herabgesetzt, wie Abbildung 4.31 verdeutlicht. Damit sinkt die maximale Verbrennungstemperatur, so daß die Möglichkeit, Stickoxide zu bilden, vermindert wird. Dieses Verhalten kann sowohl makroskopisch bezüglich der Zylindertemperatur als auch mikroskopisch bezogen auf „Hot Spots“ gelten. Die Vermutung, daß es sich bei dem beobachteten Verhalten um ein Zündungsphänomen handelt, wird durch die Tatsache gestützt, daß der Kraftstoffeinfluß bei steigender Betriebstemperatur und bei höheren Lasten abnimmt (vgl. z.B. Abb. 4.5). Im Falle von Vorläufersubstanzen oder Inhibitoren wäre dies nicht der Fall. Es scheint für die  $\text{NO}_x$  - Reduktion auf diesem Wege eine Obergrenze zu geben, welche bei ca. 15% liegt. Dies erscheint insofern einleuchtend, als daß in der Anfangsphase der Verbrennung eine bestimmte Menge Kraftstoff verbrannt werden muß, sofern das Stoffübergangsverhalten als näherungsweise gleich angesehen werden kann. Es ist dabei anzumerken, daß die maximale  $\text{NO}_x$  - Senkung sowohl

durch eine extrem hohe ICN und einen leicht vorgezogenen Siedebeginn erzielt werden kann (z.B. DK 9) als auch durch einen sehr frühen Siedebeginn (unter 100° C), wobei die ICN nur noch mäßig hoch ist (über 20).

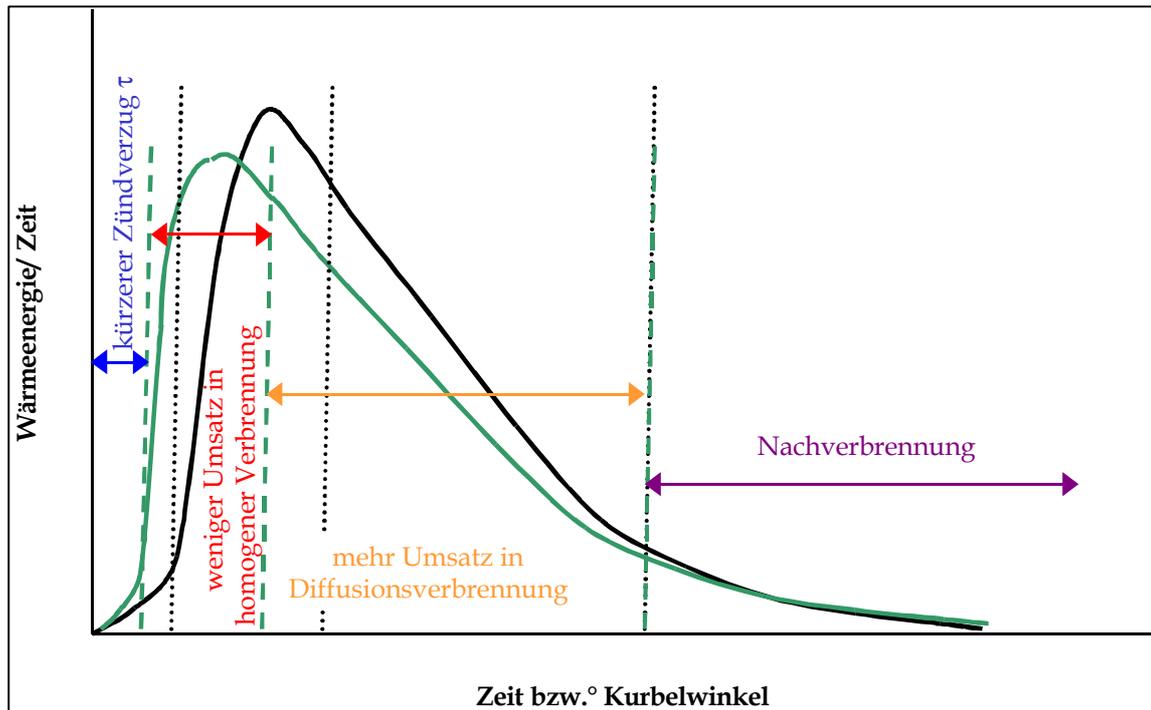


Abbildung 4.31: Einfluß eines kürzeren Zündverzuges auf den Brennverlauf im Dieselmotor

Insgesamt kann durch die Verbindung von ICN und Siedebeginn das Verhalten von Kraftstoffen bezüglich der  $\text{NO}_x$  - Emission besser erklärt werden als mit Hilfe der Cetanzahl, welche bisher als der wichtigste Einflußfaktor angesehen wurde.

Die verminderte Emission gasförmiger Verbrennungsrückstände kann ebenfalls damit erklärt werden, daß die Zündfähigkeit des Gases um einen Tropfen (bzw. innerhalb eines Sprays) dadurch erhöht wird, daß dieser vermehrt leicht verdampfbare und gut zündende Substanzen enthält. Allerdings ist anzumerken, daß hier zwar bei Kraftstoffen mit Cetanzahlen von ungefähr 50 erhebliche Reduktionen der Schadstoffe zu beobachten sind; die besten Ergebnisse werden jedoch nach wie vor mit dem Fischer - Tropf - Kraftstoff erzielt, welcher eine Cetanzahl von über 70 aufweist.

Der Einfluß auf die Emission von Partikeln läßt sich nur schwer erklären. Zum einen wird sicherlich durch die Verminderung auskondensierender Kohlenwasserstofftröpfchen bzw. von Anlagerungen an Rußpartikel sowohl die Partikelmasse als auch die entsprechende Anzahl reduziert. Hierfür spricht auch die beobachtete Verkleinerung derselben. Eine weitere Vermutung ist, daß bei einem insgesamt gleichmäßigerem Verbrennungsablauf auch der Partikelabbrand mit einer höheren Rate erfolgt. Auch die bessere Zündung kleiner Partikel im Verbrennungsraum scheint ein plausibler Erklärungsansatz zu sein.

Zwei der untersuchten Kraftstoffe passen auf den ersten Blick nicht ins Bild, nämlich Kraftstoff 13, welcher insbesondere beim Kaltstart höhere  $\text{NO}_x$  - Emissionen hervorruft als der vergleichbare DK 12. Zum anderen emittiert der modifizierte Schwedendiesel deutlich mehr  $\text{NO}_x$  als der ursprüngliche Kraftstoff. Ein solches Verhalten kann dann verstanden werden, wenn man davon ausgeht, daß durch die stoffliche Veränderung nicht nur das Zündverhalten – einschließlich des Stoffübergangsverhaltens der ersten paar Prozent vom Gesamtkraftstoff – sondern auch das Siedeverhalten des gesamten Kraftstoffes maßgeblich verändert wird. Abb. 4.32 verdeutlicht die Folgen eines sehr schnellen Abbrandes aufgrund stark erhöhter Stoffübergangsraten.

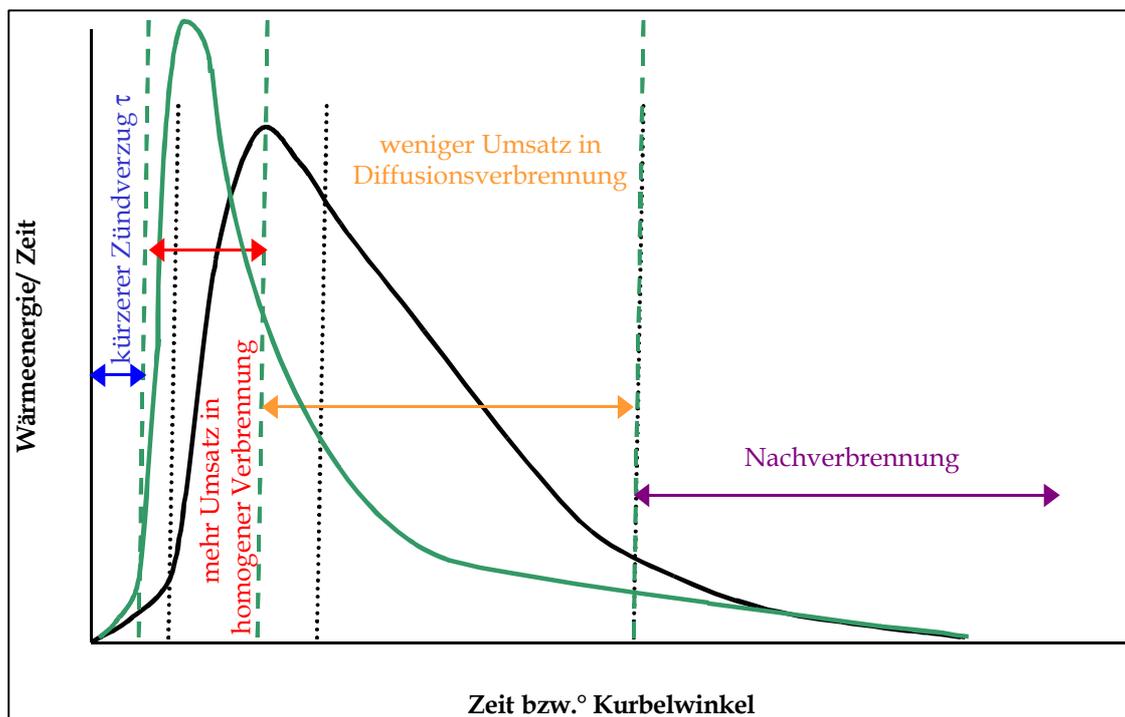


Abbildung 4.32: Vermuteter Einfluß eines sehr schnellen Stoffübergangs auf den Brennverlauf im Dieselmotor

Dieser schnellere Übergang des gesamten Dieselkraftstoffes ist beispielsweise durch das Unterschreiten einer kritischen Viskosität, Oberflächenspannung, oder Verdampfungsenthalpie möglich, die natürlich für jeden Betriebspunkt spezifisch ist und zudem von der Temperatur abhängt. Ein solcher Fall ist für den Schwedendiesel durchaus vorstellbar.

Eine andere Möglichkeit ist gerade im Fall inhomogener Mischungen die Verdampfung durch sogenanntes Flashboiling<sup>29</sup>. Dieses Phänomen beruht darauf, daß der Dampfdruck einer leichtsiedenden Komponente über bzw. in einer flüssigen Phase ansteigt, wenn nur eine geringe Menge von Substanzen mit ähnlichen Dampfdrücken in der Phase enthalten sind. Innerhalb der Phase – in diesem Fall innerhalb des Tropfens – bilden sich kleine Dampfblasen, die gegebenenfalls eine sogenannte Mikroexplosion auslösen, welche den Tropfen zerreißt. Abbildung 4.33 zeigt schematisch eine Verdampfung durch Flashboiling.

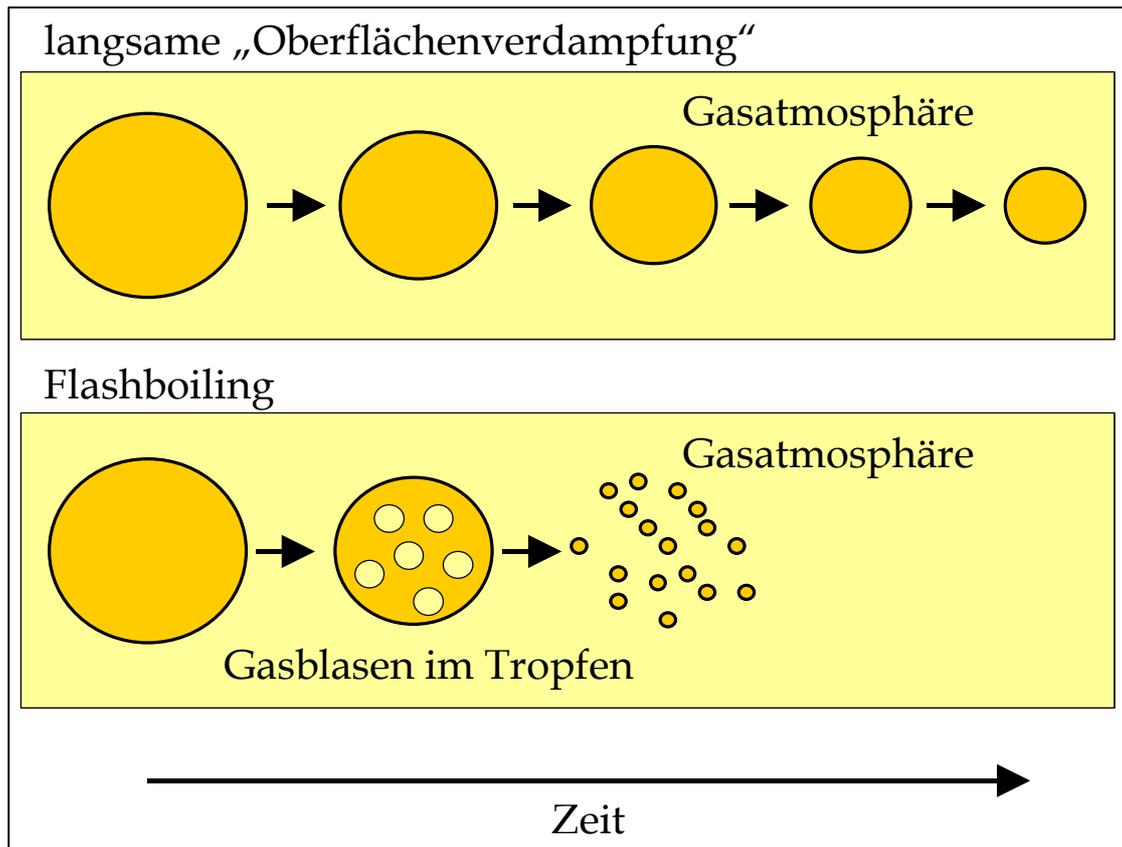


Abbildung 4.33: Überführung von DK in die Gasphase nach verschiedenen Mechanismen

Die bisherigen Ergebnisse legen nahe, daß neben der Lage des Siedebeginns und der Zündfähigkeit der leichten Fraktionen auch der weitere Siedeverlauf von Bedeutung für das Emissionskollektiv ist. Im weiteren werden deshalb das Siedeende und der Gesamtverlauf der Siedelinie variiert. Als Einschränkung soll jedoch gelten, daß im Siedeende keine polyaromatischen Verbindungen oder sonstige bekannte Rußvorläufersubstanzen enthalten sind. Daraus resultiert wiederum automatisch ein maximales Siedeende von unter  $380^{\circ}\text{C}$ , da in Frage kommende Paraffine mit einer höheren Siedetemperatur als Feststoff im Dieselkraftstoff vorliegen würden.

### 4.3 Emissionen bei Gebrauch der Kraftstoffe mit verändertem Siedeende

Es wird nun ein Kraftstoff hergestellt, dessen Siedebereich vollständig im Rahmen der DIN EN 590 liegt. Ihm sind ca. 10% schwere Paraffine beigefügt, welche über 320° C sieden (Kettenlänge: 20 - 24 Kohlenstoffatome). Dadurch ist der Anteil der Fraktionen im Siedeende angehoben, ohne daß dieses selbst verschoben wäre. Die Cetanzahl im Siedeende liegt dabei ungefähr bei 100, während die ICN und die Cetanzahl des Gesamtkraftstoffes im Bereich des Referenzdieselmotorkraftstoffes liegen. Abbildung 4.34 zeigt den Sieverlauf von DK 17.

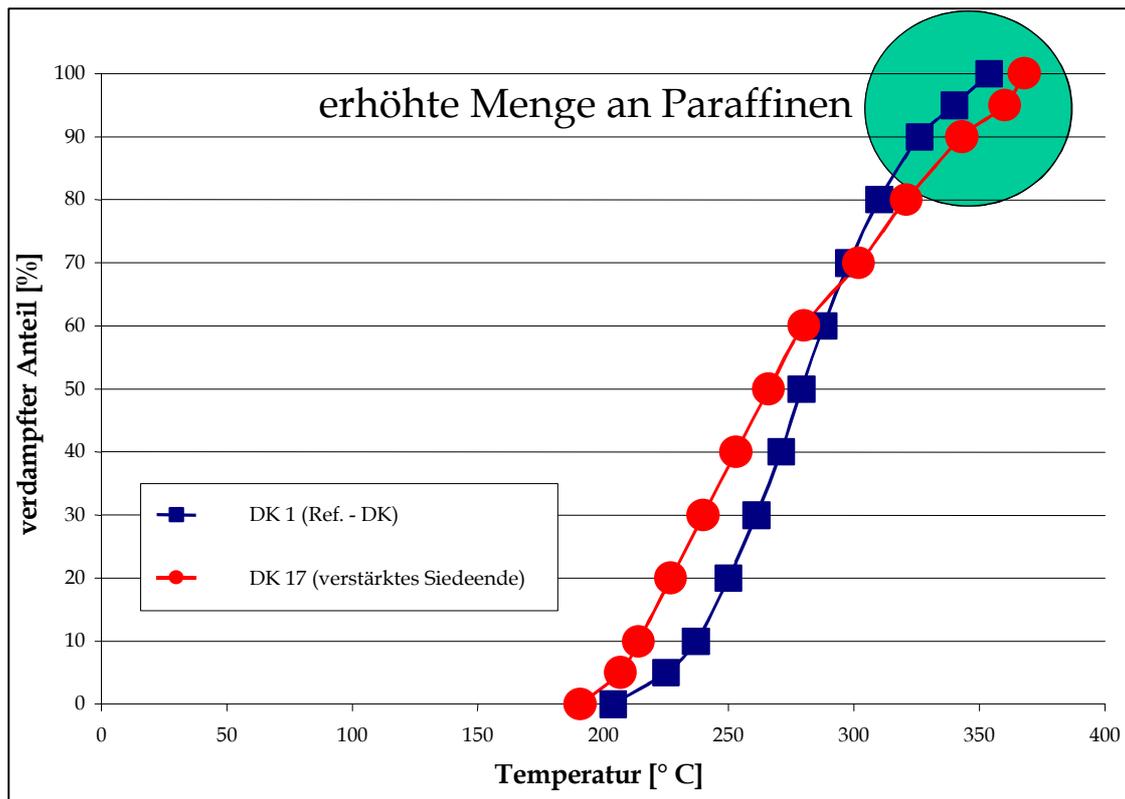


Abbildung 4.34: Sieverlauf von DK 17

Der Einsatz von DK 17 führt tatsächlich zu einer deutlich geringeren Emission an Stickoxiden als beim Referenzkraftstoff, wie man Abbildung 4.35 entnehmen kann. Anders als bei den bisher untersuchten Kraftstoffen ist diese Verbesserung im Zyklus nicht mit einer signifikanten Absenkung (aber auch keinem Anstieg) der Partikelemission verbunden. Weiterhin ist anzumerken, daß selbst bei Konstantfahrten im Abregelbereich der Abgasrückführung noch erhebliche Verbesserungen der  $\text{NO}_x$  - Emission zu beobachten sind. Allerdings ist hier motormanagementbedingt nahezu eine Halbierung des Partikelaustoßes festzustellen (Abb. 4.36).

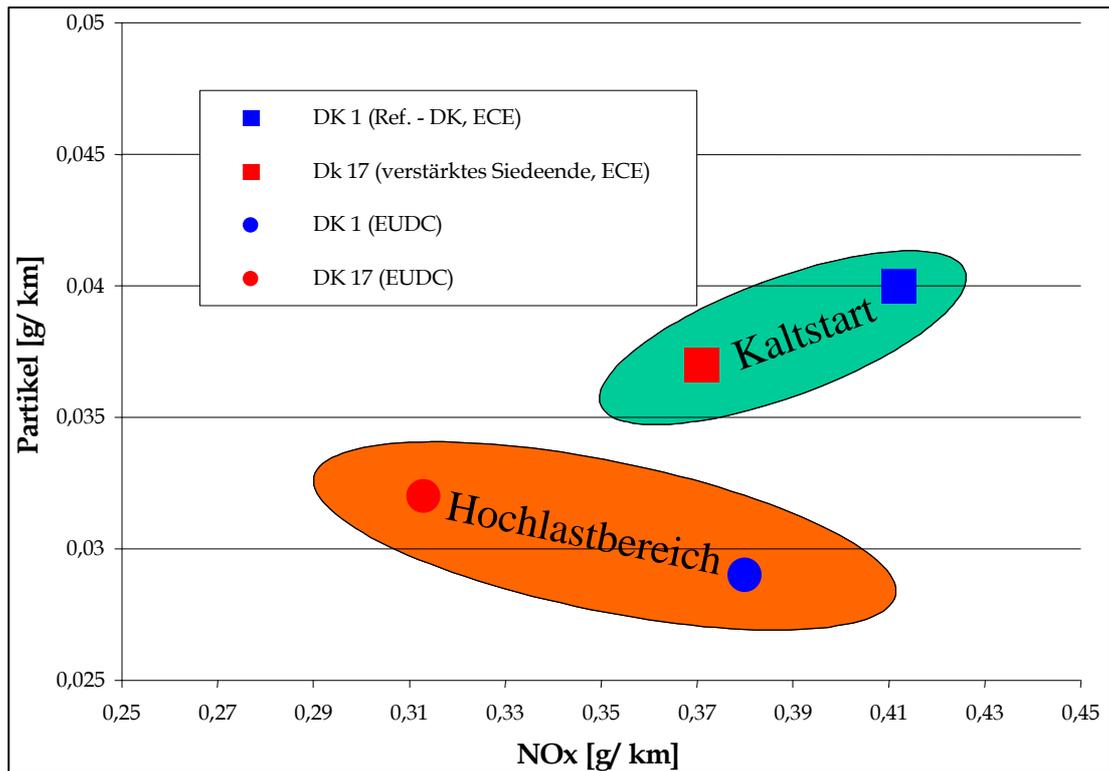


Abbildung 4.35: NO<sub>x</sub> - Partikel - Tradeoff bei Einsatz von DK 17 im Testzyklus

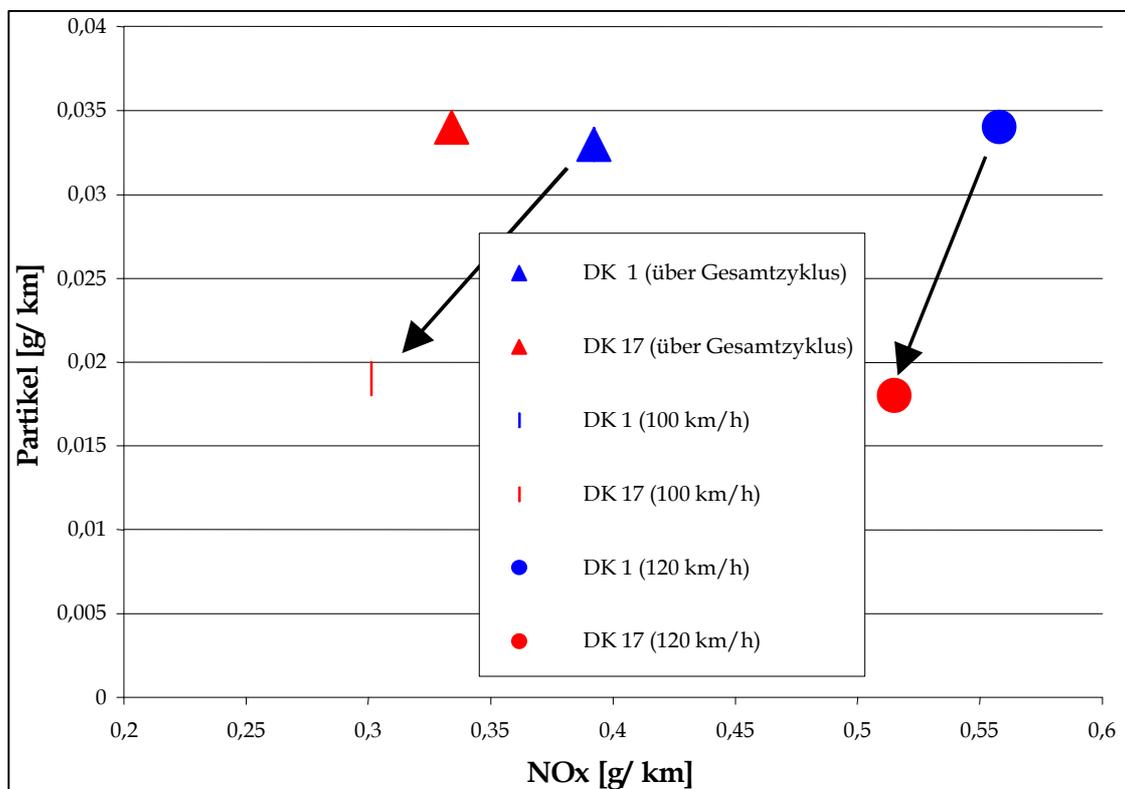


Abbildung 4.36: NO<sub>x</sub> - Partikel - Tradeoff bei Gebrauch von DK 17 bei Konstantfahrt

Anders als bei den zündverbesserten Dieselkraftstoffen steigt der Kraftstoffeinfluß bei zunehmender Erwärmung des Motors und zunehmenden

Lasten, wie aus den Abbildungen 4.37 bis 4.39 leicht ersichtlich wird. Direkt beim Kaltstart ist sogar ein Anstieg der Stickoxide zu vermerken.

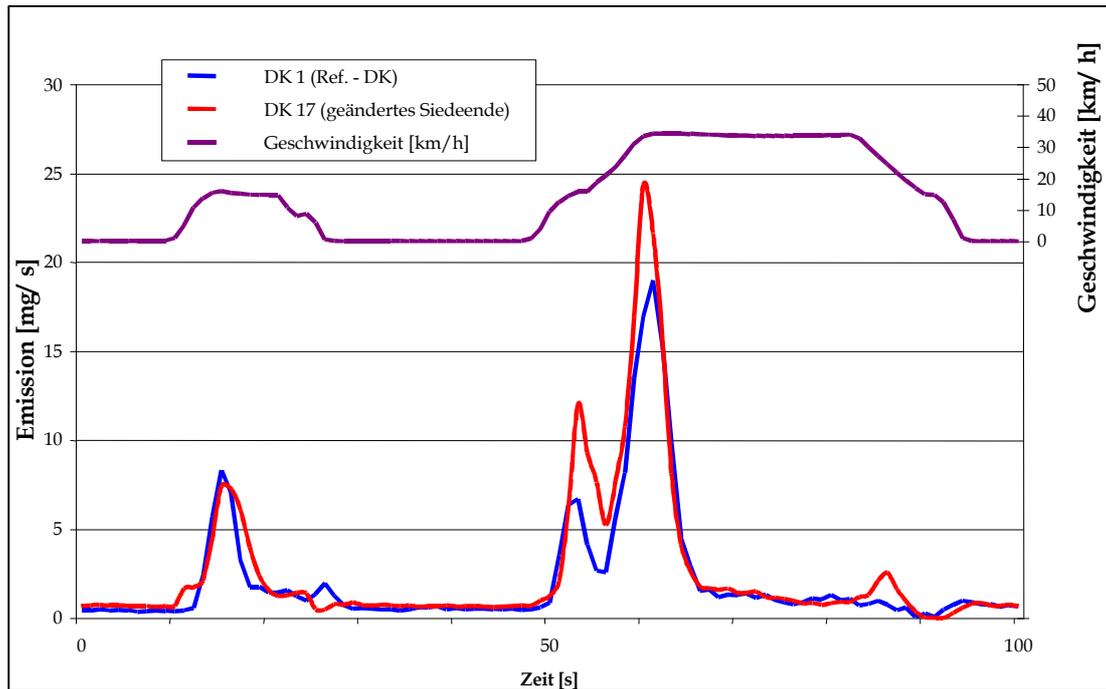


Abbildung 4.37: NO<sub>x</sub> - Emission bei Tanken von DK 17 im Kaltstart

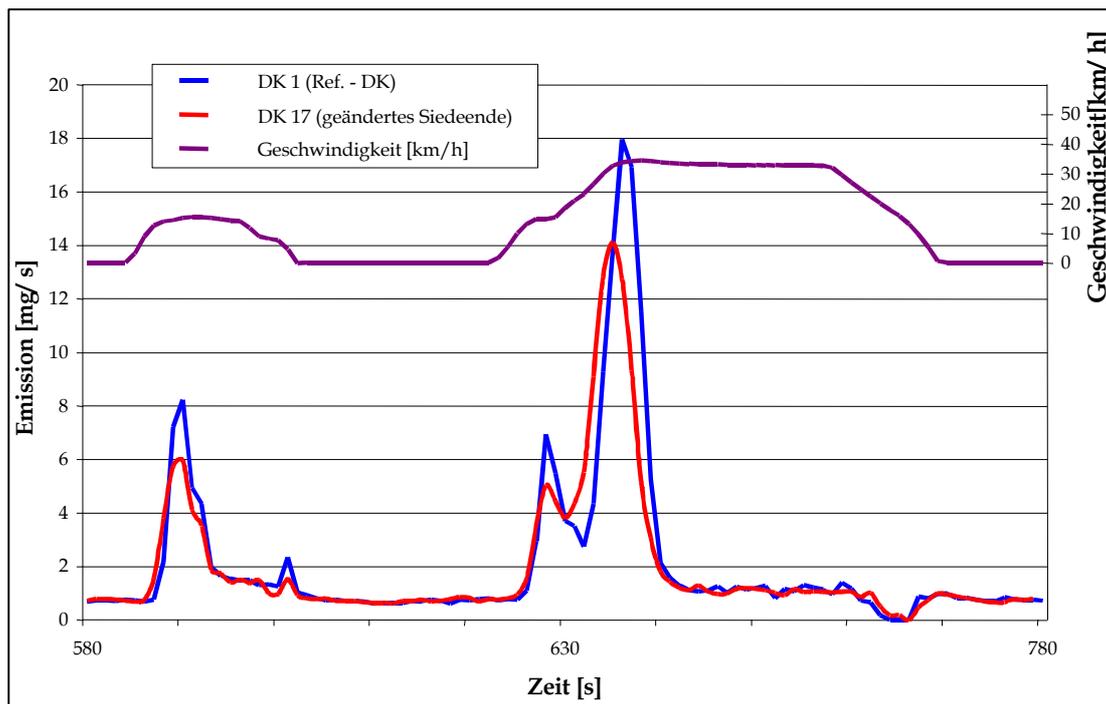


Abbildung 4.38: NO<sub>x</sub> - Emission bei Tanken von DK 17 am Ende des ECE

Im Gegensatz zu den Stickoxiden verhält sich der Kraftstoff mit verstärktem Siedeende bezüglich der Partikel im ECE ähnlich wie die zuvor behandelten Kraftstoffe; ihre Emission steigt beim Warmlaufen des Motors leicht an. Die Abbildungen 4.40 und 4.41 zeigen jedoch, daß die Anzahl der Partikel bei gleicher Masse deutlich unter derjenigen liegt, welche bei Verwendung von Referenzdieselmotorkraftstoff emittiert wird.

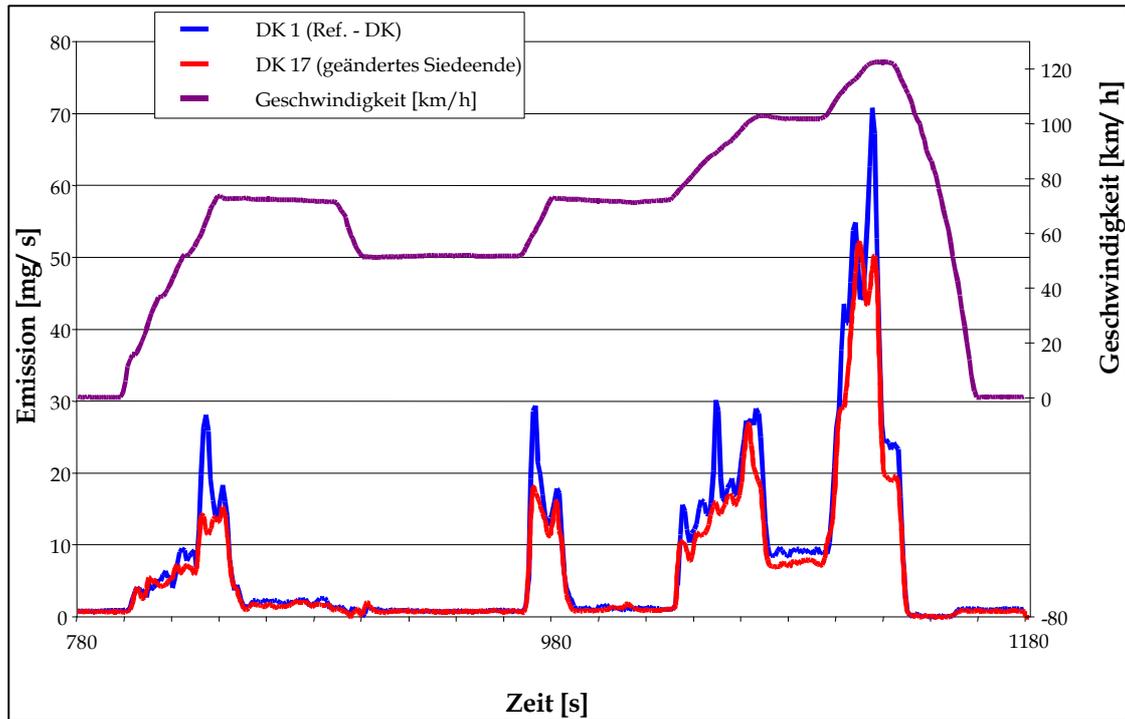


Abbildung 4.39: NO<sub>x</sub> - Emission bei Tanken des mit DK 17 betankten Versuchsfahrzeugs im EUDC

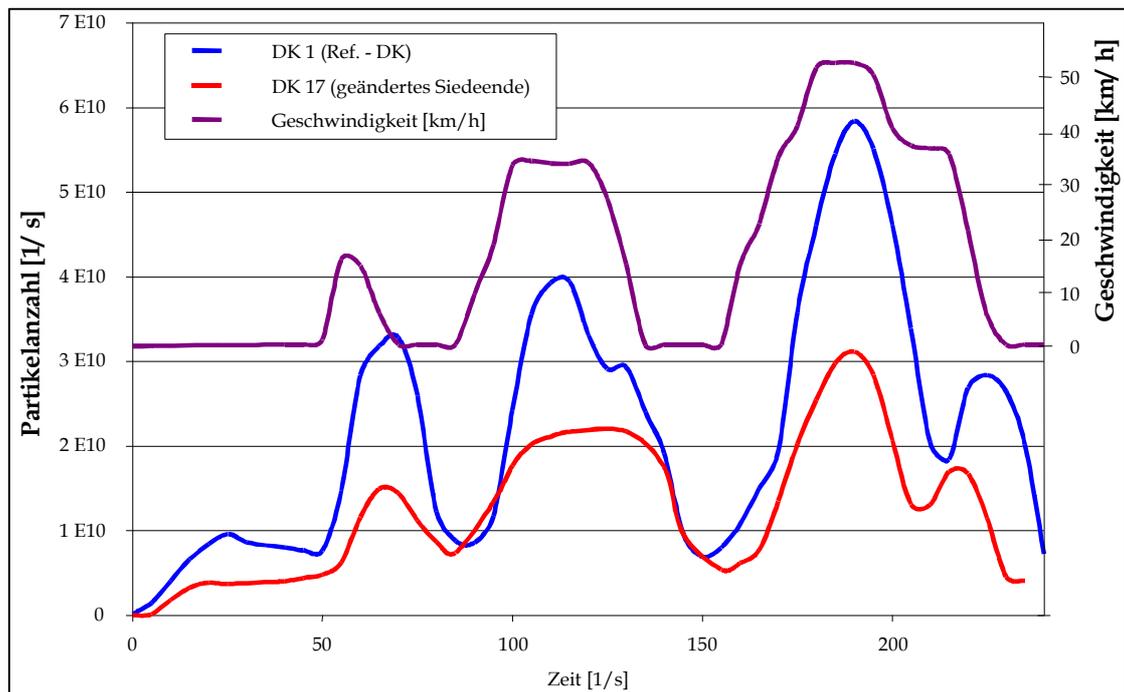


Abbildung 4.40: Partikelemission bei Verbrennung von DK 17 im Kaltstart

Im höchsten Lastbereich, welcher im NEFZ enthalten ist, zeigt sich eine weitere Auffälligkeit: Die Partikelanzahlen gehen gegenüber denen bei niedrigeren Lasten zurück. Abbildung 4.42 zeigt die Partikelemission im EUDC - Zyklus; zum Vergleich ist DK 12 in das Diagramm mit eingetragen.

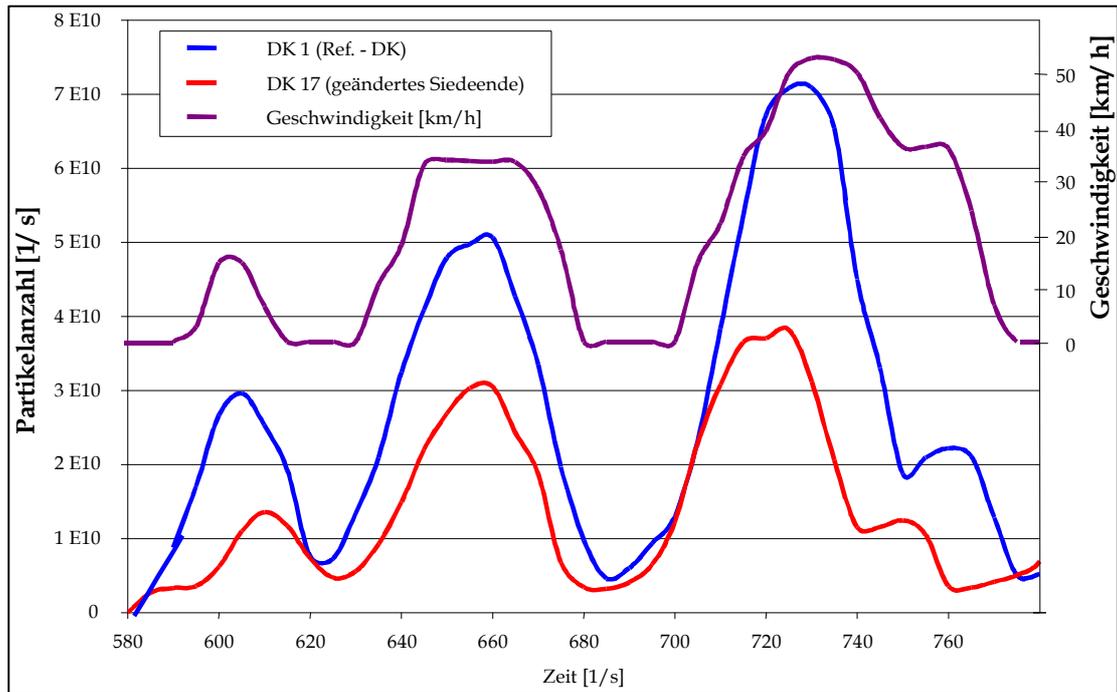


Abbildung 4.41: Partikelemission bei Betrieb mit DK 17 am Ende des ECE

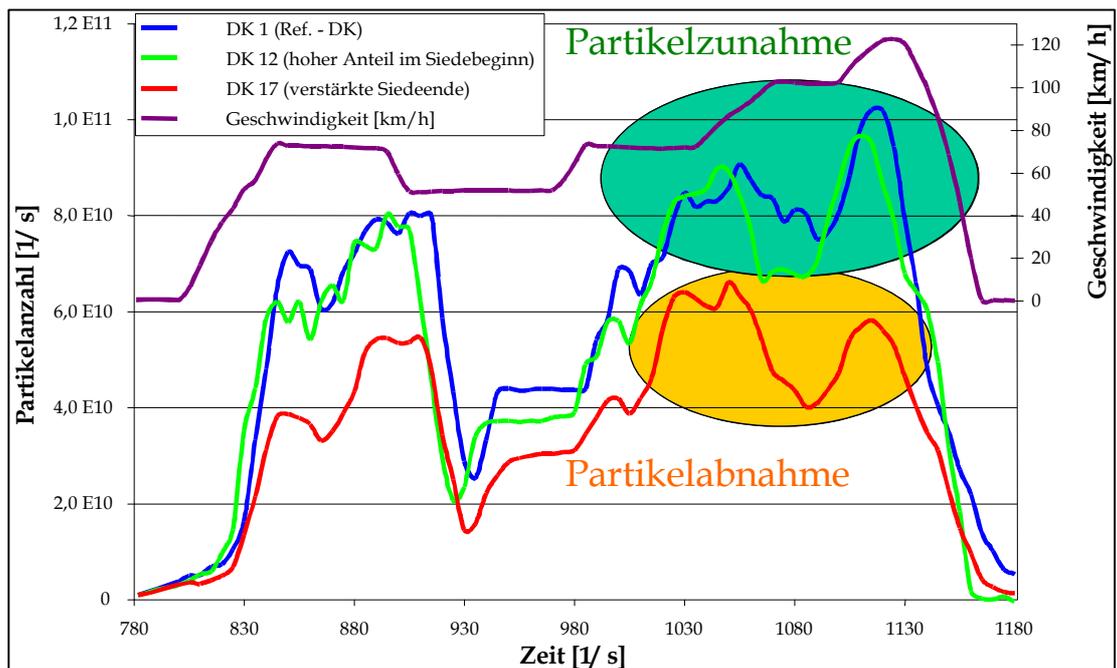


Abbildung 4.42: Partikelemission bei Fahrzeugbetrieb mit DK 17 im EUDC

Die geringeren Partikelanzahlen werden wie schon bei DK 13 im Anzahlmaximum beobachtet. Im masserelevanten Größenbereich wird eine vergleichsweise hohe Anzahl von Partikeln ausgestoßen wie aus der in Abbildung 4.43 dargestellten Größenverteilung ersichtlich ist. Es fällt hierbei auf, daß auch das Anzahlmaximum bei deutlich größeren Partikeln liegt als beim ungefähr gleich schweren DK 12.

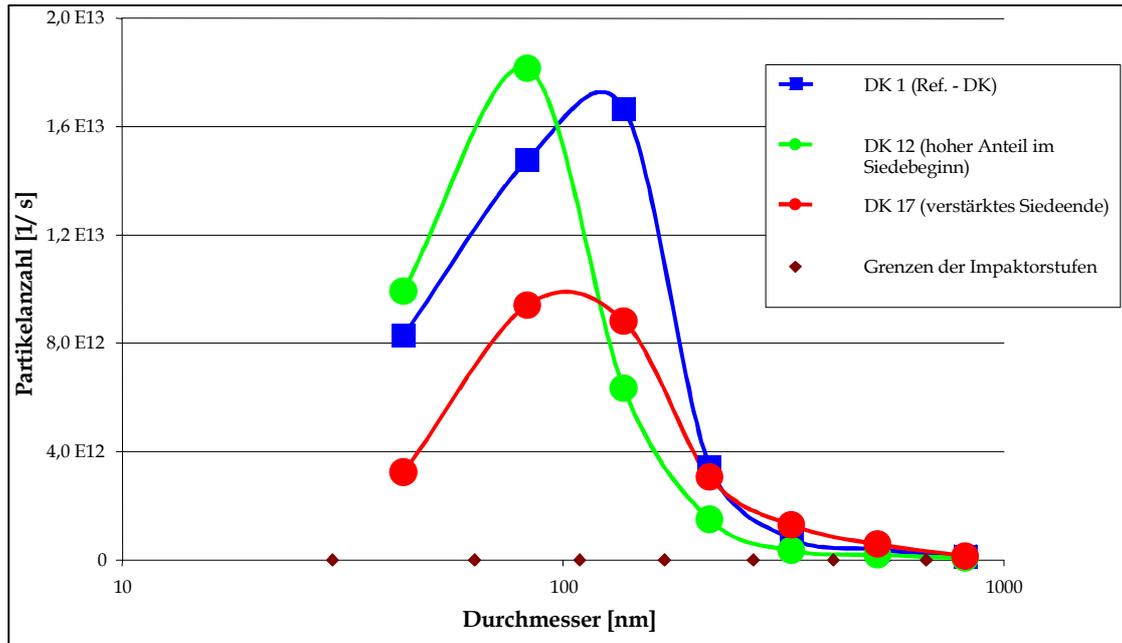


Abbildung 4.43: Partikelgrößenverteilung bei Tanken von Kraftstoffen mit modifiziertem Siedebeginn und -ende

Der Einfluß auf den Ausstoß an Kohlenwasserstoffen und an Kohlenstoffmonoxid ist praktisch identisch mit dem des zündverbesserten Kraftstoffes DK 12, wie aus Abbildung 4.44 ersichtlich ist.

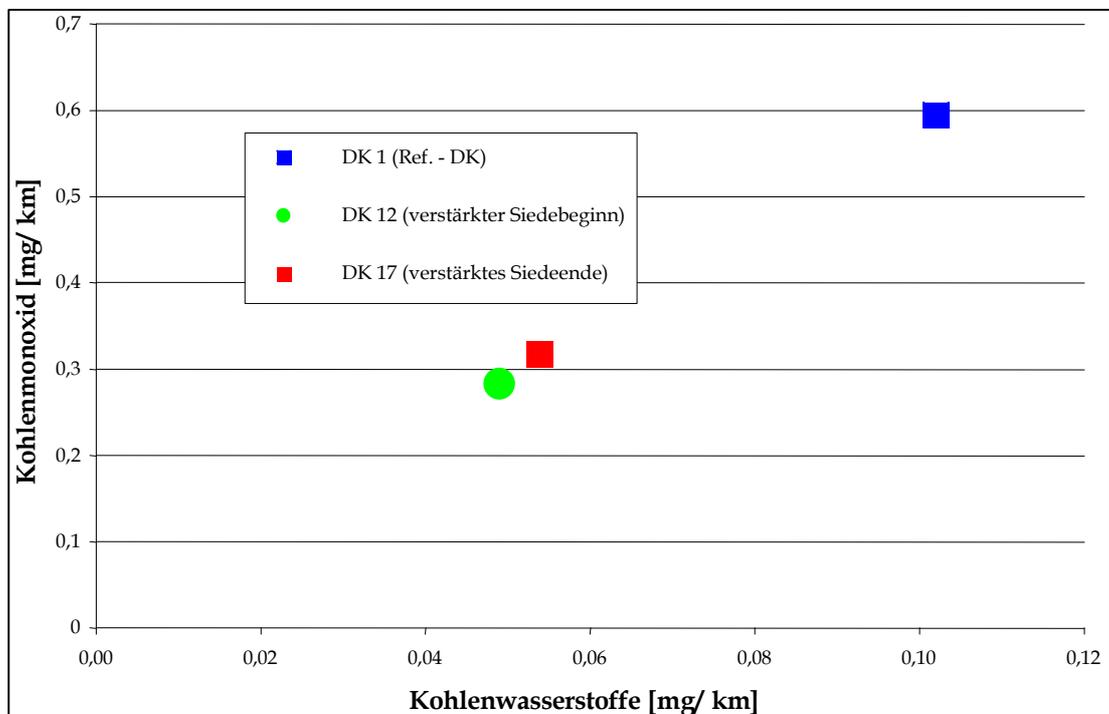


Abbildung 4.44: HC- und CO - Emission bei Verwendung von Kraftstoffen mit modifiziertem Siedebeginn und -ende

Allerdings zeigt sich eine Verschiebung des Kohlenwasserstoffmusters (vgl. Abb. 4.45).

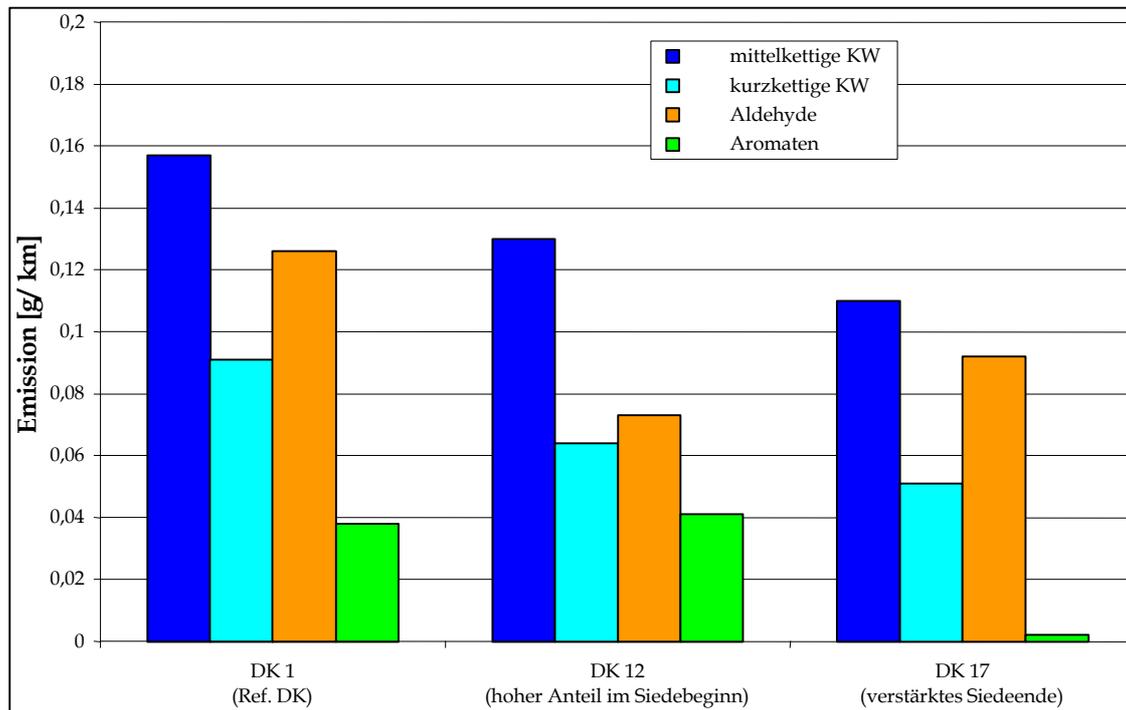


Abbildung 4.45: Kohlenwasserstoff - Muster bei Einsatz von Kraftstoffen mit modifiziertem Siedebeginn und -ende

Die Emissionverminderungen, welche sowohl durch eine Anpassung des Siedebeginns als auch des Siedendes erreicht werden können, lassen den Wunsch entstehen, beide Änderungen miteinander zu verbinden. Dies kann auf prinzipiell zwei Arten geschehen. Zum einen kann bei Zugabe von Fraktionen nur im Siedebeginn und im Siedeende der „normale“ Siedeverlauf der mittelsiedenden Fraktionen erhalten bleiben. Zum anderen kann eine „Siedegerade“ erstellt werden, bei welcher in jedem Temperaturintervall die gleiche Stoffübergangsrate gewährleistet ist. Mit den Kraftstoffen DK 18 und DK 19 ist von jeder dieser beiden Arten je ein Vertreter erstellt worden. Im Falle von DK 18 sind die relevanten Fraktionen von DK 12 und DK 17 zugegeben worden. Bei beiden Kraftstoffen sind nur die ICN und die FCN verändert, die Mittenfraktion ist unverändert. Allerdings ist die Gesamtcetanzahl hierdurch etwas erhöht.

Es ist ebenfalls vorstellbar, die Cetanzahl im gesamten Siedebereich anzuheben, also faktisch einen paraffinischen Dieseldieselkraftstoff zu verwenden. Der zu Beginn der Untersuchungen bereits betrachtete Fischer - Tropf - Kraftstoff (DK 6) ist streng genommen ein Beispiel für den ersten Fall. Er wird deshalb stets in Zusammenhang mit DK 20 (flacher Siedeverlauf, hohe Cetanzahl) dargestellt. Abbildung 4.46 stellt die Siedeverläufe der Kraftstoffe mit modifiziertem Gesamtverlauf der Siedekurve gegenüber.

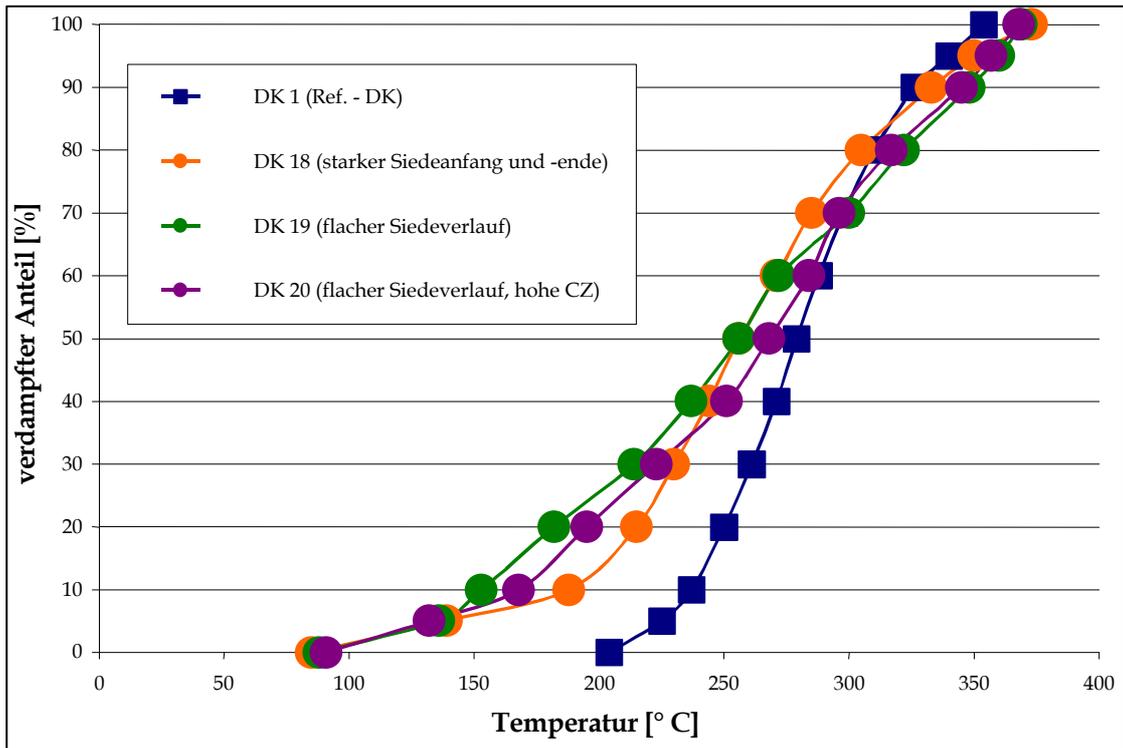


Abbildung 4.46: Kraftstoffe mit modifiziertem Gesamtverlauf der Siedekurve

Die Kraftstoffe DK 18 bis 20 zeigen bei den Stickoxiden nicht die erhoffte Emissionsminderung, sie ist bestenfalls so hoch wie bei den Kraftstoffen 12 bzw. 17 (s. Abb. 4.48).

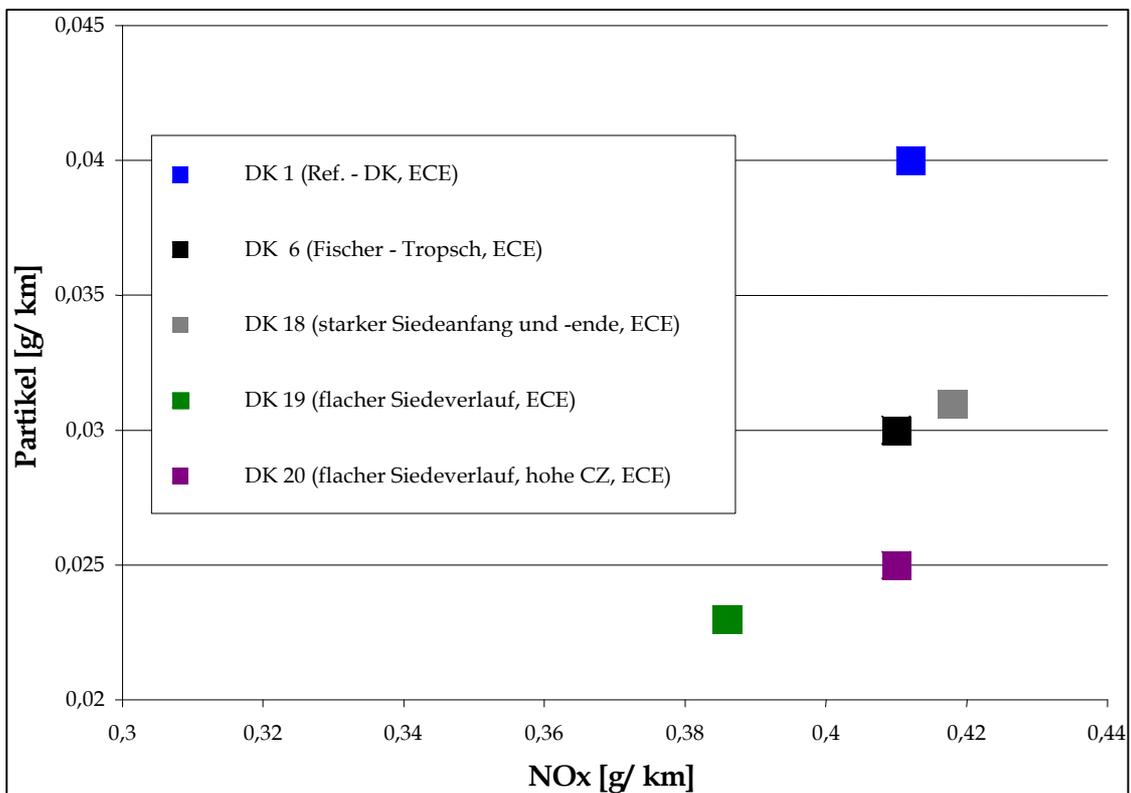


Abbildung 4.47: NO<sub>x</sub> - Partikel - Tradeoff bei Einsatz der Kraftstoffe DK 18 - 20 im ECE - Zyklus

Abbildung 4.47 zeigt, daß nur DK 18 im ECE - Zyklus eine Reduktion der ausgestoßenen Stickoxide hervorruft. Es wird hierbei aber auch deutlich, daß die Verwendung der Kraftstoffe 19 und 20 eine Absenkung der Partikelemission weit unter das Niveau des vollständig bei niedrigen Temperaturen in die Gasphase übergehenden Schwedendiesels bewirkt. Im Gesamtzyklus zeigt auch der Kraftstoffe 20 und in geringem Maß der Fischer - Tropsch - Kraftstoff abgesenkte Stickoxidemissionen.

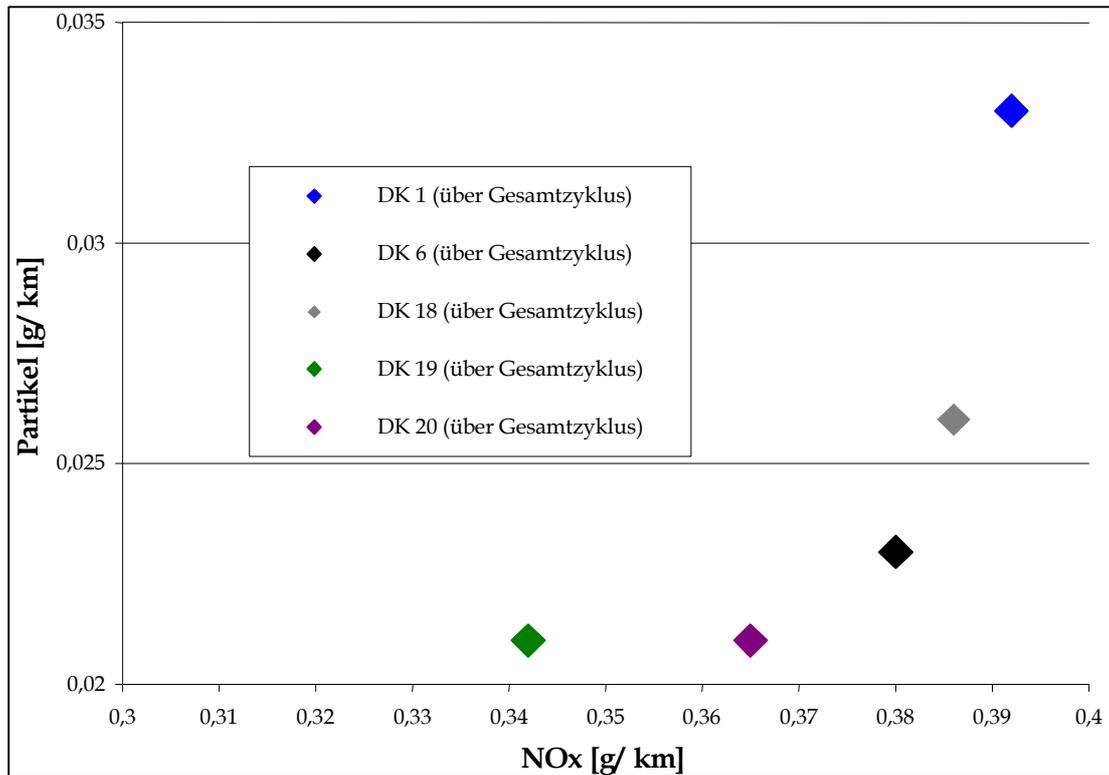


Abbildung 4.48: NO<sub>x</sub> - Partikel Tradeoff bei Betankung mit den Kraftstoffen 18 - 20 im NEFZ

Abbildung 4.49 verdeutlicht schließlich, daß bei Konstantfahrten mit hohen Geschwindigkeiten die Kraftstoffe mit verbessertem Siedebeginn und -ende am besten abschneiden, deren Cetanzahl nicht zu hoch ist. Man beachte, daß sich DK 20 und DK 6 bezüglich der Stickoxidemission in jedem Fahrzustand ungefähr gleich verhalten.

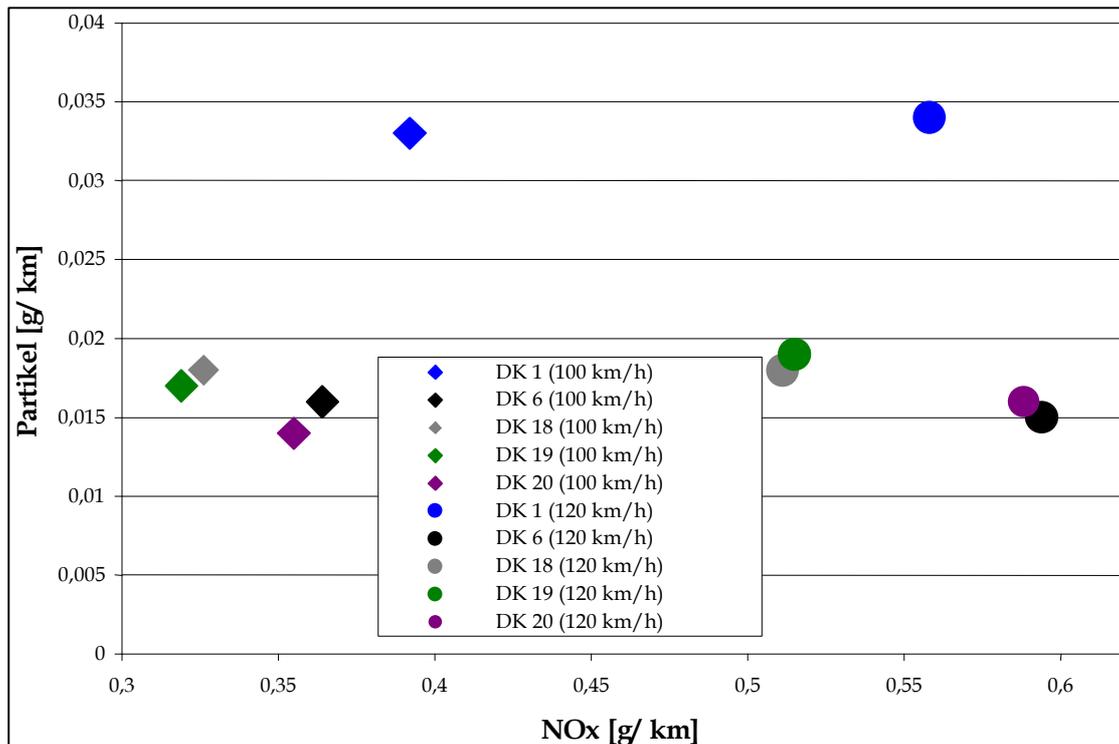


Abbildung 4.49: NO<sub>x</sub> - Partikel - Tradeoff bei Verbrennung der Kraftstoffe 18 - 20 bei schnellen Konstantfahrten

Es ist hier uninteressant, nochmals die NO<sub>x</sub> - und Partikelverläufe im zeitlichen Verlauf darzustellen, da sich gegenüber dem bisher Gezeigten keine neuen Erkenntnisse ergeben. Die Verläufe liegen zwischen denen der Kraftstoffe mit frühem Siedebeginn und DK 17. Das Fahrzeug verhält sich dabei im Kaltstart und beim Aufwärmen wie beim Betrieb mit „zündverbesserten“ Kraftstoffen.

Immerhin soll noch auf eine Besonderheit am Rande hingewiesen werden. Der innermotorische Umsatz von NO zu NO<sub>2</sub> scheint stark vom Siedeende abzuhängen. Im Kaltstart emittiert - wie Abbildung 4.50 demonstriert - ein mit Schwendediesel betriebenes Fahrzeug nahezu doppelt so viel Stickstoffdioxid wie ein mit Referenzdiesel betriebenes. Es sei hier nochmals darauf hingewiesen, daß das Siedeende von Schwendediesel ungefähr 100K unter dem Siedeende des Referenzkraftstoffes liegt. Der nur im Siedeende modifizierte Kraftstoff hingegen verursacht deutlich abgesenkte Emissionen an NO<sub>2</sub>. Es erweist sich, daß im Schub ein geringer Anstieg dieser Emission zu verzeichnen ist.

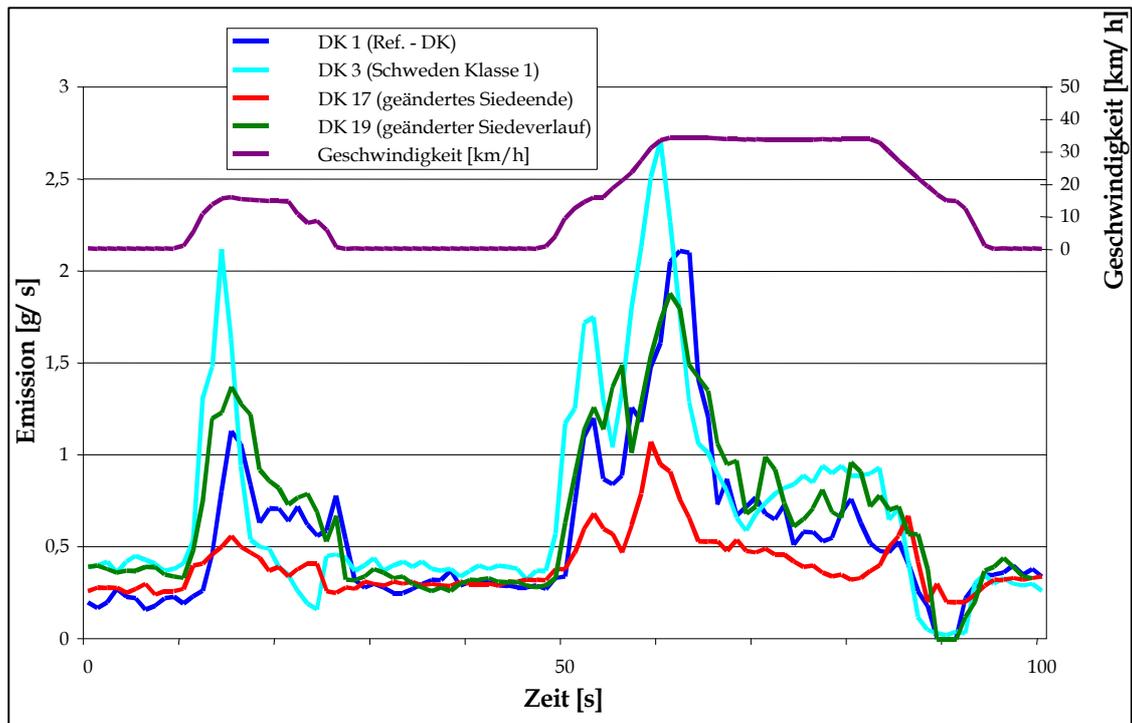


Abbildung 4.50:  $\text{NO}_2$  - Emission bei Umsatz von Kraftstoffen mit unterschiedlichem Siedeende

Abbildung 5.51 zeigt die Größenverteilung der bei Verwendung von DK 18 bis DK 20 emittierten Partikel.

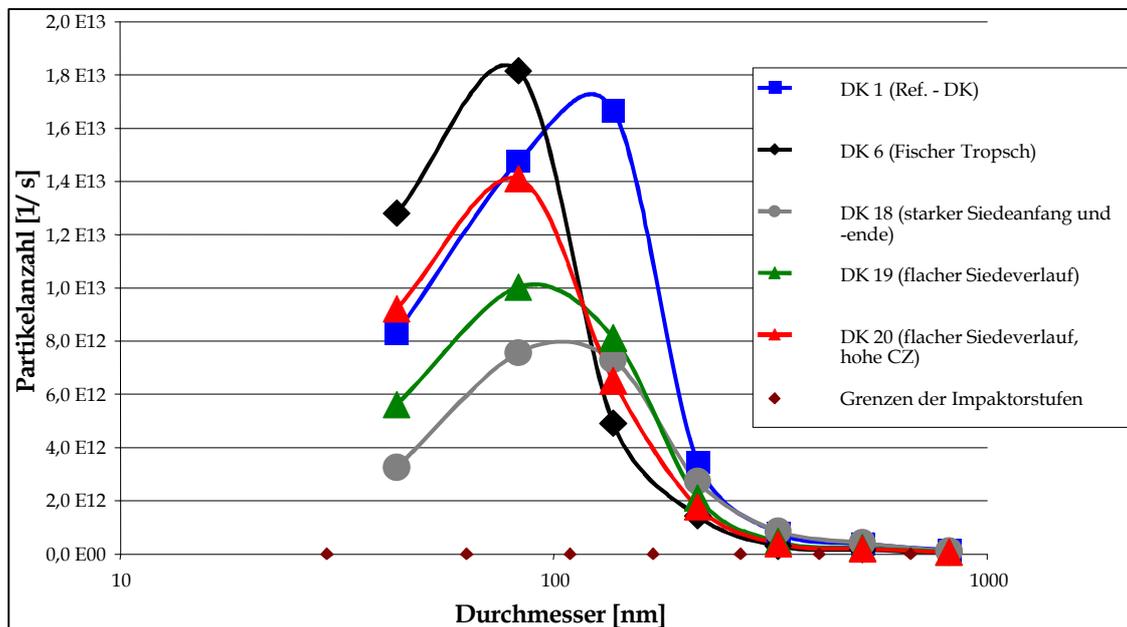


Abbildung 4.51: Partikelgrößenverteilung bei Verwendung von Kraftstoffen mit vollständig verändertem Siedebereich

Aus den Vorstudien ist bereits bekannt, daß die Verwendung von Fischer - Tropf - Kraftstoff zur Emission sehr kleiner Partikel führt. Der Gebrauch von DK 19 führt ungefähr entsprechend der Massenemission zu verringerten Partikelanzahlen. Der „inhomogene“ Kraftstoff 18 führt wie schon DK 13 und

DK 17 zu sehr niedrigen Gesamt - Partikelanzahlen und zu einer relativ hohen Anzahlemission bei Partikeldurchmessern um 200 nm.

Abbildung 4.52 zeigt, daß bei den Kraftstoffen mit modifizierten Siedeverläufen die Emission bezüglich der HC - und CO - Emissionen nicht entsprechend der  $\text{NO}_x$  - Emissionen verändert werden.

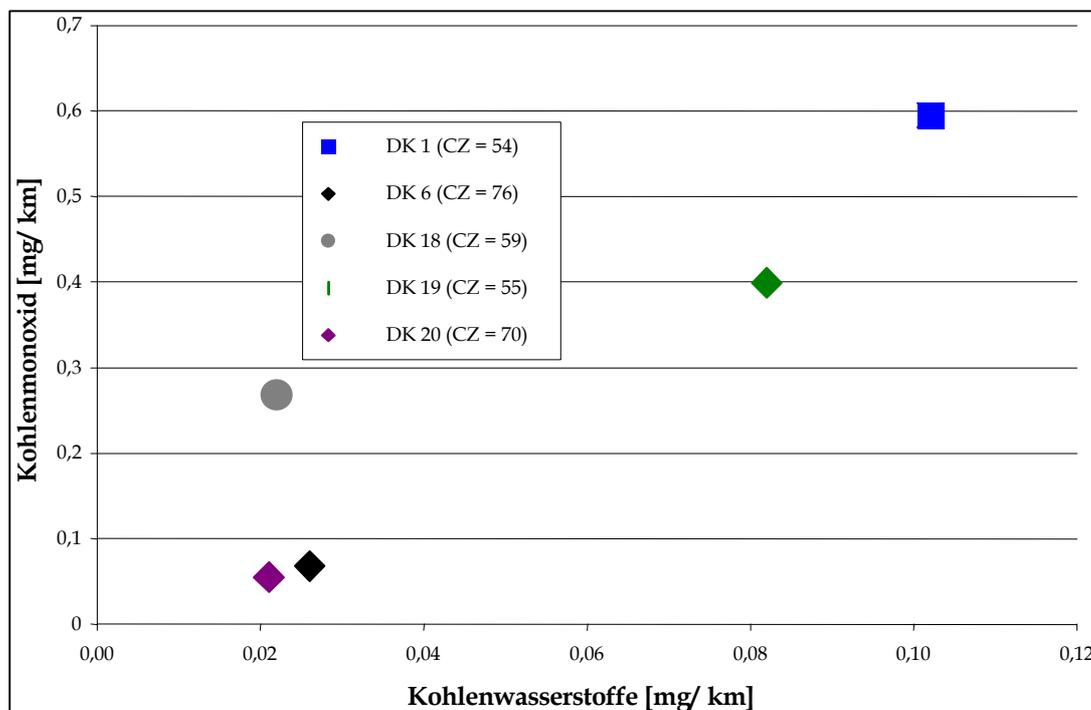


Abbildung 4.52: HC - und CO Emission bei Verwendung der Kraftstoffe mit verändertem Siedeverlauf

So weist DK 19, welcher sehr niedrige Stickoxidemissionen hervorruft, recht hohe Kohlenwasserstoff- und Kohlenstoffmonoxidemissionen auf. Weiterhin erweist sich, daß im ECE - Zyklus auch vor dem Katalysator unterschiedliche motorische Entstehungs- bzw. Abbauprozesse bezüglich der Emissionen von Kohlenwasserstoffen und Kohlenstoffmonoxid wirksam werden. Mit Kraftstoff 18 ist in dieser Arbeit erstmals ein Kraftstoff untersucht worden, bei welchem die Kohlenstoffmonoxidreduktion nicht in vollem Maße mit der Reduktion der unverbrannten Kohlenwasserstoffe einhergeht.

In den folgenden Abbildungen (4.53 bis 4.55) wird noch einmal das prinzipielle Verhalten bezüglich der Emission von Verbrennungsrückständen im Kaltstart gegenübergestellt. Auch hier wird wie beim  $\text{NO}_2$  der Diesel der Klasse Schweden 1 in die Darstellung mit einbezogen. Es wird deutlich, daß die Kraftstoffe mit „verstärktem“ Siedende zwar bei diesen drei Schadstoffemissionen eine massive Senkung gegenüber dem Referenzkraftstoff bewirken, daß jedoch im Schub eine Emissionssteigerung auftritt. Dieses Verhalten zeigt der Referenzkraftstoff in sehr viel geringerem

Maße; bei Verwendung von Schwedendiesel geht die Emission von Stickstoffdioxid rasch zurück, wenn das Fahrzeug keine Last bewegen muß.

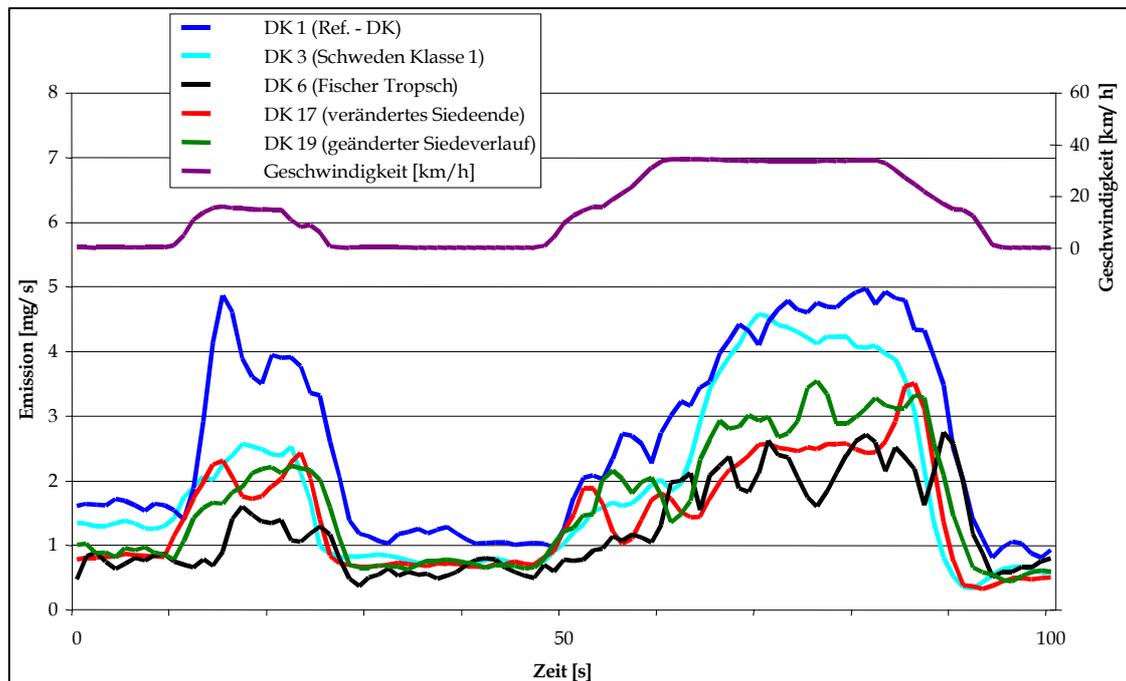


Abbildung 4.53: Emission von Kohlenwasserstoffen im Kaltstart bei Verwendung von Kraftstoffen mit unterschiedlichem Siedeverhalten

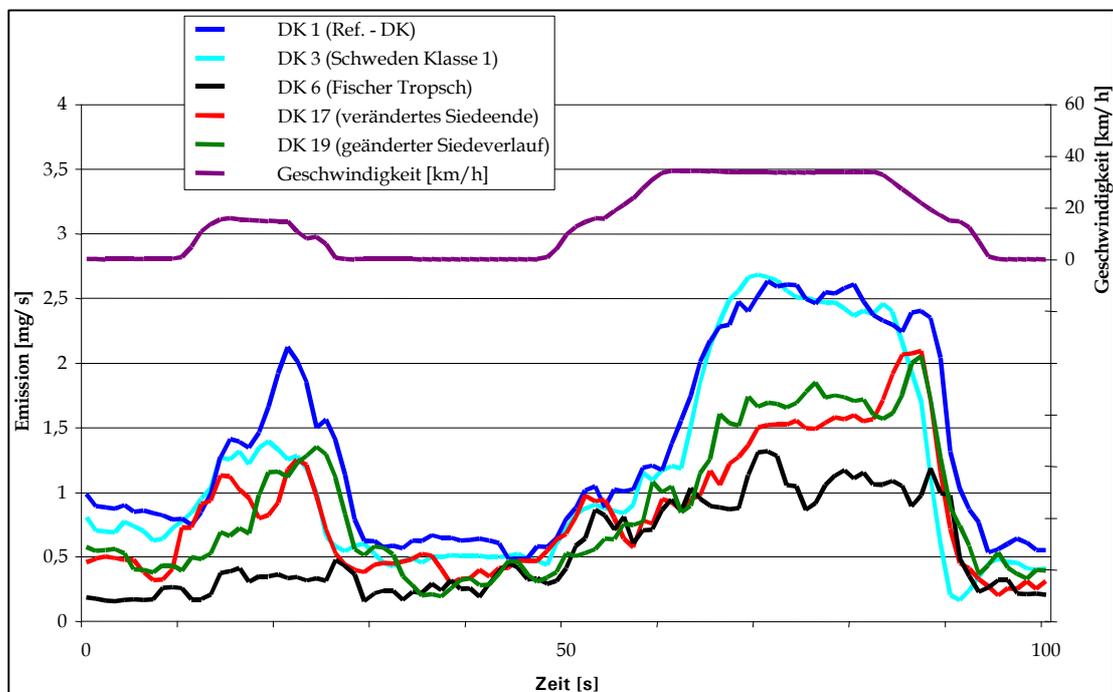


Abbildung 4.54: Emission von Aldehyden im Kaltstart bei Verwendung von Kraftstoffen mit unterschiedlichem Siedeverhalten

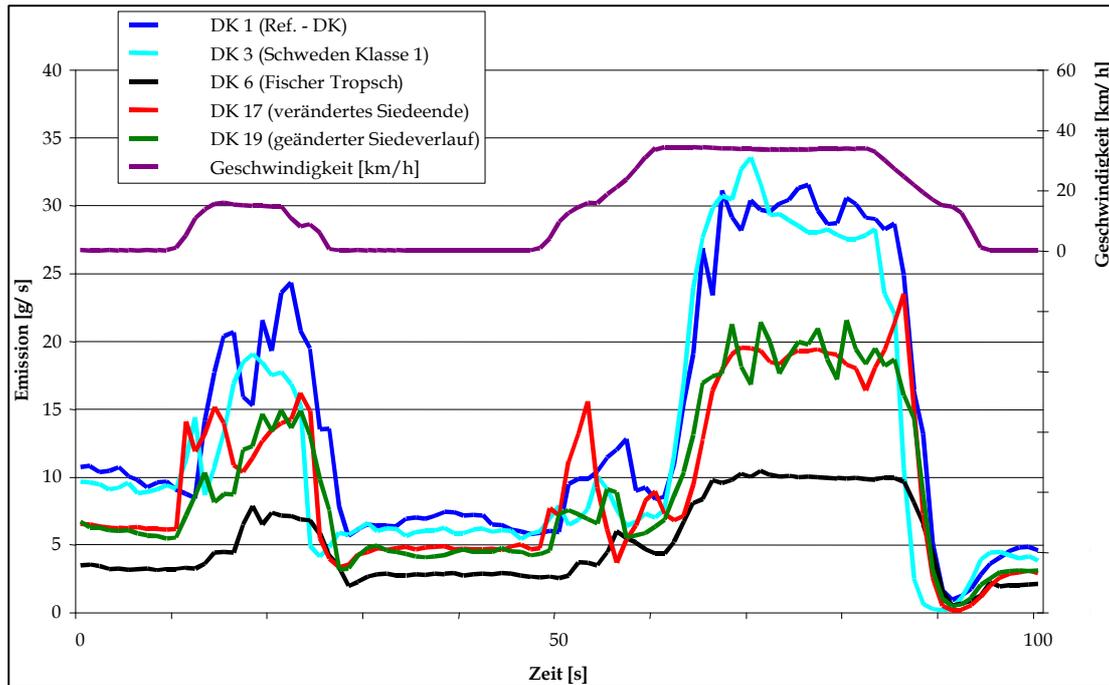


Abbildung 4.55: Emission von Kohlenmonoxid im Kaltstart bei Verwendung von Kraftstoffen mit unterschiedlichem Siedeverhalten

Es ist nicht weiter interessant, die resultierenden Kohlenwasserstoffmuster zu diskutieren. Sie liegen, wie zu vermuten, qualitativ zwischen den Mustern der zündverbesserten Kraftstoffe und DK 17.

Die Kraftstoffe mit verändertem Siedebeginn oder verändertem Siedeende zeigen keine signifikanten Unterschiede im Kraftstoffverbrauch. Zwei Kraftstoffe mit vollständig verändertem Siedeverlauf zeigen demgegenüber eine Reduktion des Kraftstoffverbrauchs, wie aus Abbildung 4.56 ersichtlich wird.

Es fällt dabei auf, daß der Kraftstoff mit der höheren Cetanzahl hierbei den geringeren Effekt zeigt als jener, dessen CZ bei ungefähr 50 liegt. Dieser Kraftstoff emittiert wie oben gesehen, insgesamt auch weniger  $\text{NO}_x$ . Zudem kann festgestellt werden, daß der Kraftstoff mit dem niedrigeren Verbrauch auch bei Konstantfahrten im Abregelbereich der AGR nicht in den Bereich höherer Stickoxidemissionen abgleitet. Dies ist gut verständlich, da der erwähnte „Regelfehler“, welcher gemeinhin bei leichten Kraftstoffen einen solchen Effekt hervorruft, durch den niedrigeren Verbrauch nicht eintritt. Weiterhin fällt aber auf, daß der Verbrauchsunterschied bei den Konstantfahrten sehr viel geringer ist als in den dynamischen Testzyklen. Die Abbildungen 4.57 und 4.58 zeigen die  $\text{CO}_2$  - Emission der Kraftstoffe 1 und 19 im zeitlichen Verlauf des ECE und EUDC - Zyklus. Obschon die Reduktion an  $\text{CO}_2$  auch im Fall des DK 20 nicht unerheblich ist, kann hier optisch kaum ein Einfluß wahrgenommen werden, so daß auf die Darstellung verzichtet wird.

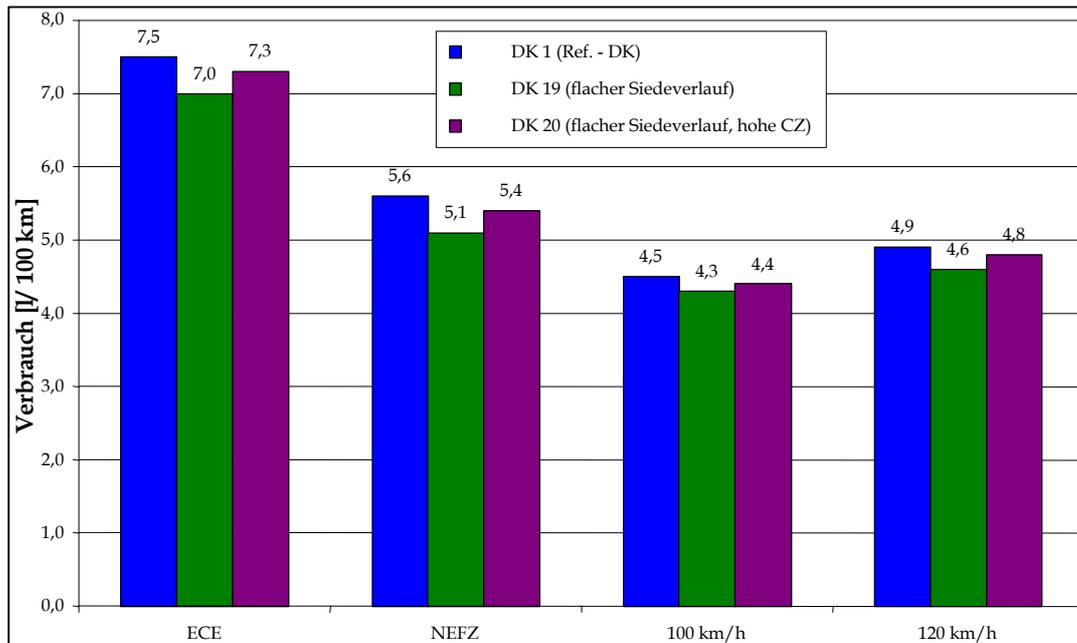


Abbildung 4.56: Kraftstoffverbrauch bei Einsatz von Kraftstoffen mit verändertem Siedeverhalten

Es zeigt sich hier, daß insbesondere in den Akzelerationsphasen eine Verringerung des Kraftstoffverbrauchs festgestellt werden kann.

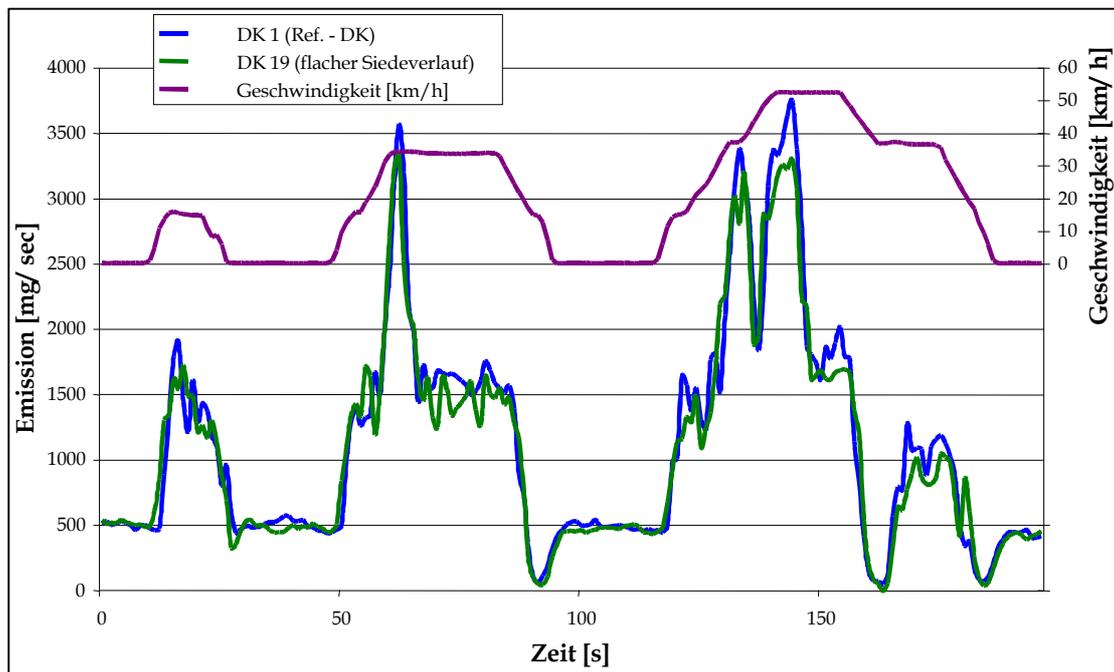


Abbildung 4.57: CO<sub>2</sub> - Emission bei Einsatz von DK 19 im ECE - Zyklus

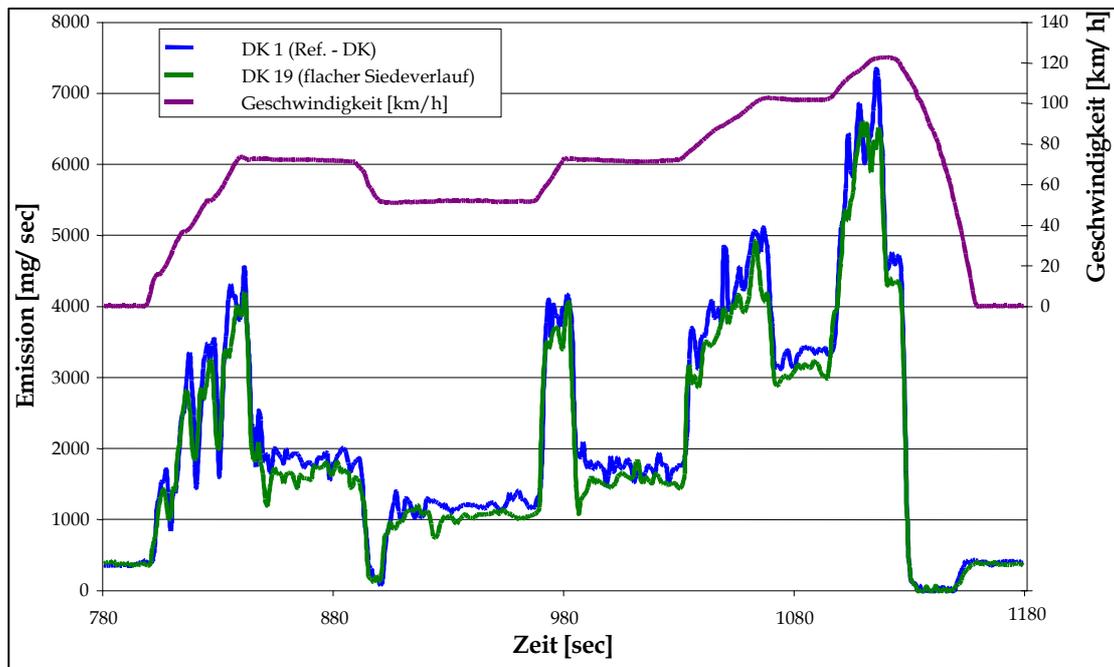


Abbildung 4.58: CO<sub>2</sub> - Emission bei Tanken von DK 19 im EUUDC - Zyklus

Erklärungsansatz für die bisherigen Ergebnisse:

Es kann gezeigt werden, daß auch die Form des Siedeendes die Emissionen nachhaltig beeinflusst, genau so wie es am Ende von Kapitel 4.2 angenommen worden ist. Auch zur Erklärung des Verhaltens von Kraftstoffen mit verändertem Siedeende dient das schon ausführlich erläuterte Modell des Verbrennungsablaufes. Es sind dabei zwei Mechanismen denkbar, welche zu einer Minderung der Stickoxidemissionen führen können. Zum einen ist es möglich, daß durch die Verdampfung der spät siedenden Komponenten Energie aus den Hot Spots entzogen wird, so daß die Flamme ähnlich wie bei der Zugabe von Wasser gekühlt wird. Außerdem ist die insgesamt bis zum Zeitpunkt der chemischen Zündung zur Verfügung stehende Gesamtmenge brennfähigen Gases geringer. Zum anderen ist durch die relativ große Masse sehr gut entzündbarer, aber schwer verdampfbarer Paraffine die Möglichkeit einer effizienten Nachverbrennung gegeben. Ein solches Nachbrennverhalten wird sich wahrscheinlich nicht dahingehend auswirken, daß die Stickoxide reduziert werden, auf den Abbau von Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid wird der Einfluß aber möglicherweise bestimmend sein. Abb. 4.59 zeigt schematisch den beschriebenen Brennverlauf. Es kann auch im Umkehrschluß gezeigt werden, daß diese Art der Kraftstoffmodifikation keine Verbesserung der (Primär-) Zündung bewirkt, da das Kaltstartverhalten dieses Kraftstoffes - vermutlich aufgrund seiner erhöhten Viskosität - sogar schlechter ist als das des Referenzdieselmotorkraftstoffes. Die alleinige Verstärkung des Siedeendes führt übereinstimmend mit der dargelegten Hypothese zu einer Abnahme aller gasförmigen Schadstoffe. Die Partikelmasse wird in der diffusionsbestimmten Verbrennung nicht reduziert. Die Anzahl der emittierten Partikel nimmt hingegen deutlich ab. Auch hier ist die Annahme einer Nachverbrennung sinnvoll. Kleine Partikel werden nämlich von einem solchen Nachbrennen aufgrund ihrer größeren Oberfläche und womöglich ihres geringeren Carbonisierungsgrades leichter angegriffen.

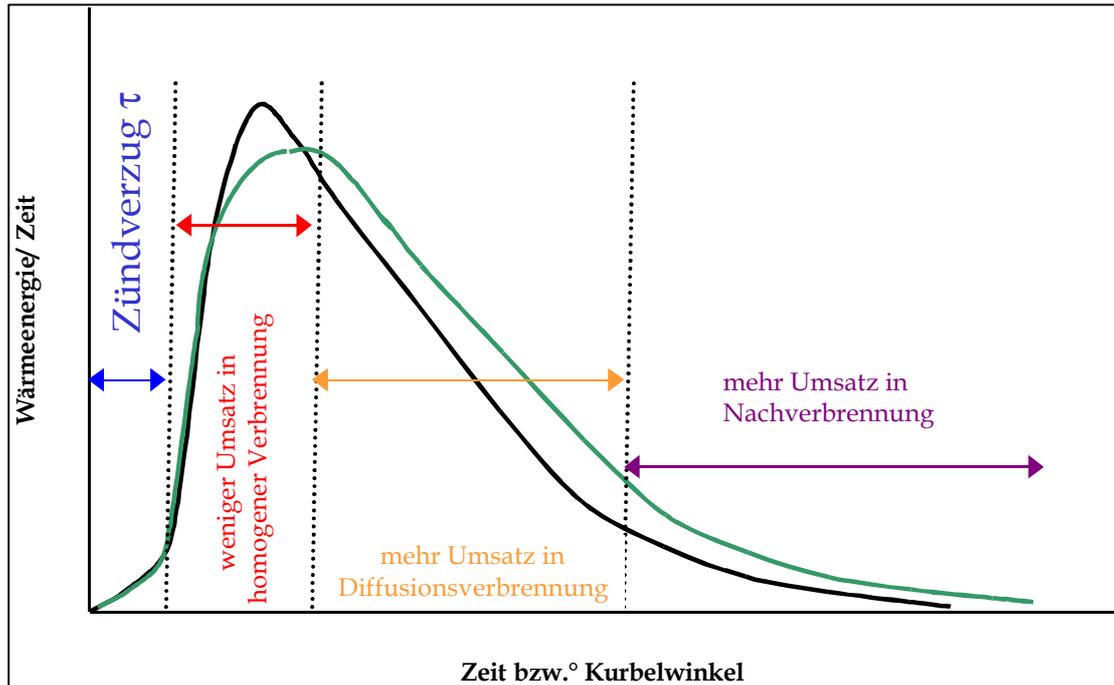


Abbildung 4.59: Möglicher Einfluß schwerer Komponenten im Kraftstoff auf den Brennverlauf

Es kann auch nachgewiesen werden, daß zwar anoxidierte Verbrennungsrückstände (HCs, Aldehyde, CO) nahezu vollständig oxidiert werden können, daß aber selbst durch die Kombination verschiedener Maßnahmen die Emission von  $\text{NO}_x$  bezogen auf Referenzdieselmotorkraftstoff betriebspunktabhängig nur bis zu etwa 20% gesenkt werden kann. Dies ist gut verständlich, da für die Verbrennung jeweils nur eine definierte Zeit zur Verfügung steht und bei einer insgesamt zu erbringenden (mechanischen) Leistung eine Mindesttemperatur im Zylinder nicht unterschritten werden kann. Hieraus wird nochmals deutlich, daß die beobachteten Effekte auf eine Steuerung der Verbrennung zurückzuführen sind und nicht etwa auf die katalytische Wirkung irgendeiner im Dieselmotorkraftstoff enthaltenen Substanz. Interessanterweise führt die Kombination verschiedener „erfolgreicher Maßnahmen“ nicht unbedingt zu einer Optimierung des Emissionskollektivs. Im Gegenteil, mitunter wird sogar eine Verschlechterung der Emissionen festgestellt. Auch hier können zwei Erklärungsansätze gegeben werden. Die Annahme von Flashboiling liefert eine plausible Erklärung für eine sehr schnelle Verdampfung und Vermischung mit Sauerstoff, welcher eine sehr heiße Verbrennung folgt. Ein solches Verhalten erscheint vor allem bei Verwendung der „inhomogenen“ Kraftstoffe DK 13 und DK 18 gegeben zu sein. Neben der mehrmals gezeigten charakteristischen Partikelgrößenverteilung wird diese Annahme auch dadurch gestützt, daß die Verschlechterung der Emissionen bevorzugt bei niedrigen Zylindertemperaturen auftritt. Unter diesen Bedingungen ist die Oberflächenspannung der Kraftstofftropfen besonders hoch (vgl. Abb. 2.22), so daß die Gasblasen im Tropfeninnern gut aufgebaut werden können.

Im Falle hochcetaniger Kraftstoffe wie DK 20 ist aufgrund ihres Kaltstart- und Partikelemissionsverhaltens dieser Ansatz weniger plausibel. Hier scheint die Annahme stichhaltiger zu sein, daß durch die hohe Zündfähigkeit jeder einzelnen im Kraftstoff enthaltenen Komponente die Durchbrenngeschwindigkeit des Gases extrem hoch ist. Leider gibt es derzeit keine tragfähigen Datensammlungen zu diesem Thema.

Beide Effekte sind - wie die meisten hier besprochenen Phänomene - stark vom Betriebspunkt und von der Feinsteuerung des Motormangements abhängig.

Die Reduktion des Kraftstoffverbrauchs kann nicht plausibel erklärt werden. Lediglich die Begründung, eine insgesamt gleichmäßigere Verbrennung laufe mit einem höheren Wirkungsgrad ab, erreicht eine gewisse Glaubwürdigkeit.

Insgesamt muß eingestanden werden, daß die meisten hier postulierten Einflüsse der Motorsteuerung und des Betriebspunktes nicht eindeutig gemessen, sondern nur aus den Verlaufsdarstellungen „herausgearbeitet“ worden sind. Deshalb soll nun exemplarisch für den Kraftstoff 19 am Motorprüfstand die Sensitivität der Emissionen bezüglich der Ansteuerung dargestellt werden.

#### 4.4 Wechselwirkung zwischen Kraftstoffeinfluß und Motormanagement

Im bisherigen Verlauf der Arbeit ist gezeigt worden, daß die Erwärmung des motorischen Systems, weiterhin der gewählte Drehzahl/Last - Punkt der Grad von Abgasrückführung sowie die Dynamik des Fahrzustandes nicht nur das „Basisniveau der Emission“ beeinflussen, sondern auch die Sensitivität des Verbrennungsverlaufes auf bestimmte Kraftstoffmaßnahmen.

Am Motorprüfstand wird, um diese Einflüsse - mit Ausnahme des Kaltstarts - isoliert darstellen zu können, exemplarisch für DK 1 und DK 19 folgender Versuch unternommen: Es werden drei Lastpunkte im niedrigen, mittleren und hohen Drehzahl/Last - Bereich angefahren. Dabei werden sämtliche gasförmigen Schadstoffe gemessen. Die Abgasrückführung kann dabei komplett abgeschaltet oder dem erkannten Betriebspunkt entsprechend zugeschaltet sein. Im folgenden werden jedoch nur die Emissionen bezüglich der Stickoxide und des Kohlenstoffdioxids diskutiert, da im warmgelaufenen Zustand zumindest die HCs und das Kohlenmonoxid insgesamt unter dem interessierenden Niveau liegen. Eine Partikelmessung hingegen wäre so vieldeutig, daß eine Interpretation kaum möglich ist.

Aus den Abbildungen 4.60 und 4.61 wird erkenntlich, daß der Kraftstoffeinfluß tatsächlich (mit einer Ausnahme) bei abgeschalteter AGR steigt. Die Sensitivität der  $\text{NO}_x$  sinkt mit steigender Last, während jene der  $\text{CO}_2$  - Emission leicht ansteigt.

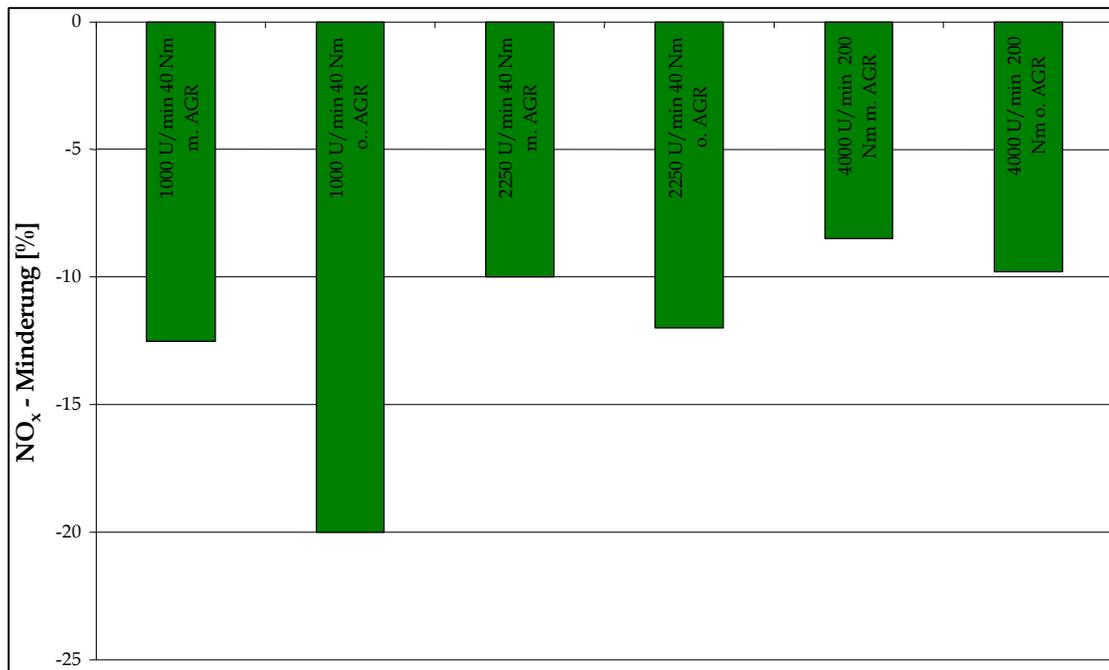


Abbildung 4.60:  $\text{NO}_x$  - Minderung an verschiedenen statischen Betriebspunkten (DK 19)

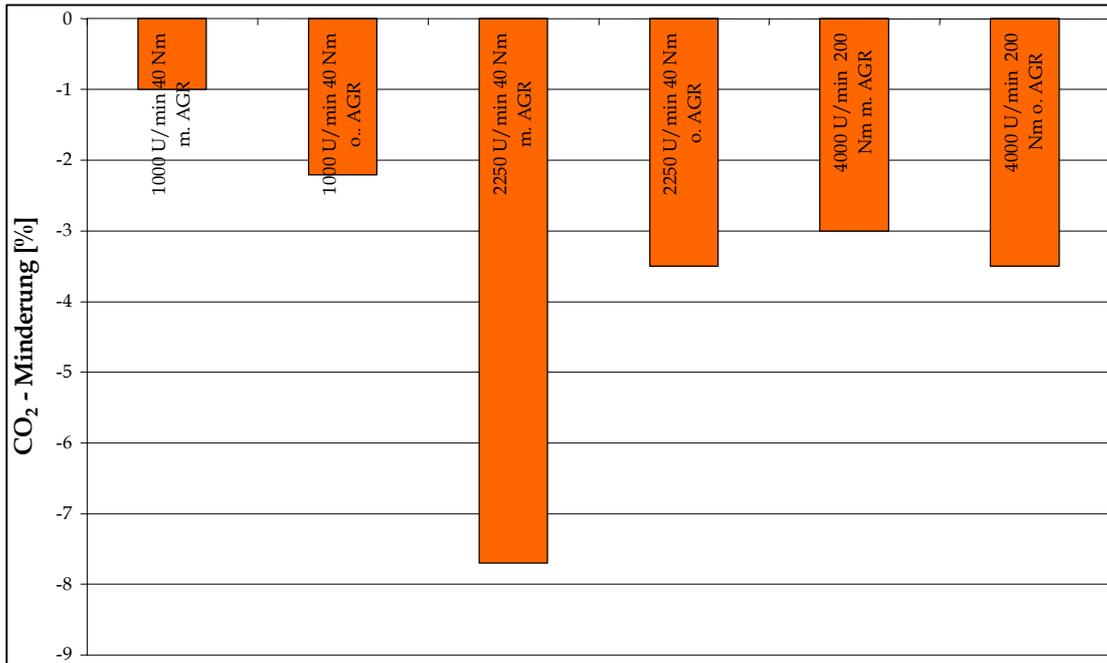


Abbildung 4.61: CO<sub>2</sub> - Minderung an verschiedenen statischen Betriebspunkten (DK 19)

Nun wird jeweils zwischen dem ersten und dem zweiten bzw. zwischen dem ersten und dem dritten Betriebspunkt mit und ohne AGR ein schneller Wechselbetrieb (20s - Takt) gefahren. In den Abbildungen 4.62 und 4.63 ist der maximale Kraftstoffeinfluß (Peak - Höhe) dargestellt, welcher für die

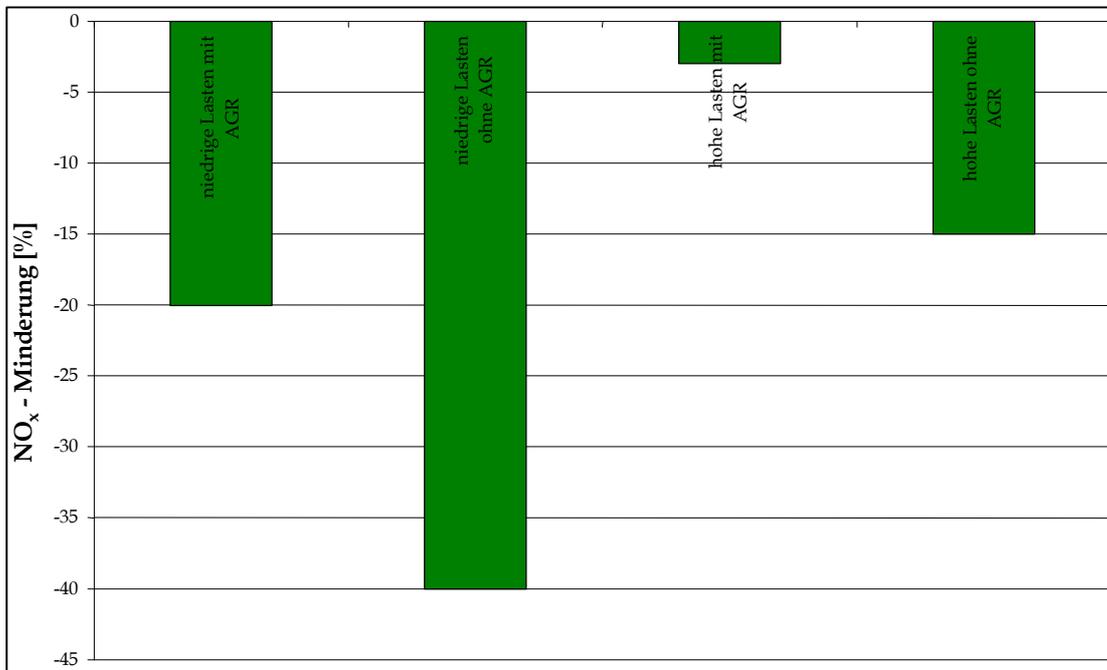


Abbildung 4.62: NO<sub>x</sub> - Minderung in verschiedenen dynamischen Betriebsbereichen (DK 19)

jeweiligen Emissionen zu beobachten ist. Es wird offensichtlich, daß hier die Sensitivität bezüglich des Kraftstoffeinflusses deutlich höher ist als bei den

Konstantfahrten. Im Falle der abgeschalteten AGR ist auch die erreichbare Emissionsverbesserung deutlich höher als bei den Konstantfahrten.

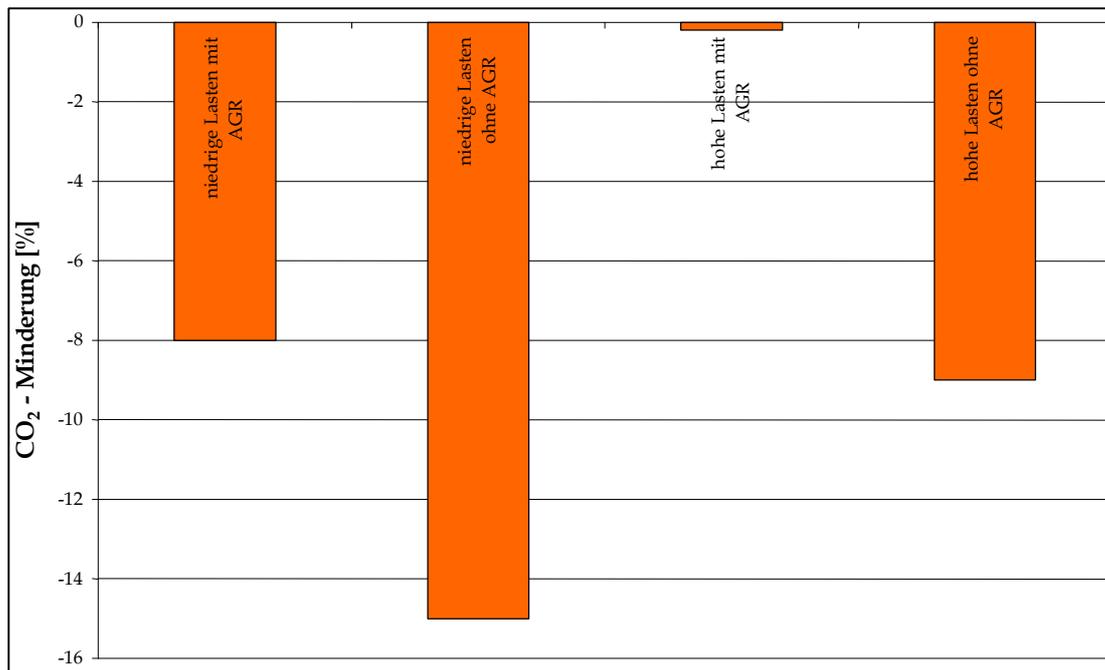


Abbildung 4.63: CO<sub>2</sub> - Minderung in verschiedenen dynamischen Betriebsbereichen durch Verwendung von DK 19

Erklärungsansatz für die bisherigen Ergebnisse:

Es ist möglich, die in den Kapiteln 4.1 und 4.2 postulierten Abhängigkeiten bezüglich des Betriebszustandes nachzuweisen. Es ist nicht erstaunlich festzustellen, daß bei höheren Lasten ein Kraftstoff mit verbessertem Zündvermögen nicht solche Verbesserungen bewirken kann wie bei niederen Lasten. Desgleichen dämpft die Rückführung heißer Abgase den Einfluß eines Kraftstoffes mit guter Verdampfungs- und Zündfähigkeit.

Das deutlich bessere und sensitivere Emissionsverhalten im dynamischen Betrieb findet unter Zuhilfenahme der Indizieretechnik eine zusätzliche - nur qualitativ zu beobachtende - Begründung. In der Beschleunigungsphase werden durch das Motormanagement der Einspritzzeitpunkt nach vorne verlegt und die AGR zurückgenommen. Hierbei ist festzustellen, daß die Zündung der Voreinspritzung teilweise aussetzt. Dieses Aussetzen wird durch den Einsatz von DK 19 stark reduziert, somit geht dem Gesamtprozeß deutlich weniger Energie verloren als bei der Verwendung von Referenzdieselmotorkraftstoff.

Zum Abschluß der Untersuchungen soll nun festgestellt werden, in wie weit sauerstoffhaltige Kraftstoffbestandteile bei der Verbrennung durch ihre chemische Zusammensetzung andere Emissionen hervorrufen als mineralische Komponenten oder ob einige Emissionscharakteristiken vielmehr aus den bis hierhin formulierten Erklärungsmustern abgeleitet werden können.

#### 4.5 Emissionen bei Verwendung esterhaltiger Kraftstoffe

Für Kraftstoffe, welche ausschließlich aus Substanzen mit der Summenformel  $C_mH_n$  bestehen, ist ein erneuertes Beschreibungskonzept vorgestellt worden. Es ist nun möglich, das Emissionsverhalten eines PKW bezüglich verschiedenster Schadkomponenten besser in Abhängigkeit von den Kraftstoffparametern einzustellen. Abschließend soll nun untersucht werden, inwiefern die gewonnenen Erkenntnisse auf sauerstoffhaltige Dieseldieselkraftstoffe übertragen werden können. Zu diesem Zweck wird neben RME (DK 25) ein Kraftstoff aus etwa 25% Oxalsäuredibutylester und nicht anoxidierten Kohlenwasserstoffen hergestellt, welcher ungefähr den Siedeverlauf des Referenzdieseldieselkraftstoffes aufweist. Abgesehen von der Siedekurve und damit automatisch der Viskosität sind die konventionellen Parameter dieses Modellkraftstoffes ungefähr mit denen des RME identisch. Der Kraftstoff kann deshalb durchaus als „Pseudo - RME“ bezeichnet werden. Abbildung 4.64 zeigt die Siedeverläufe dieser sauerstoffhaltigen Kraftstoffe.

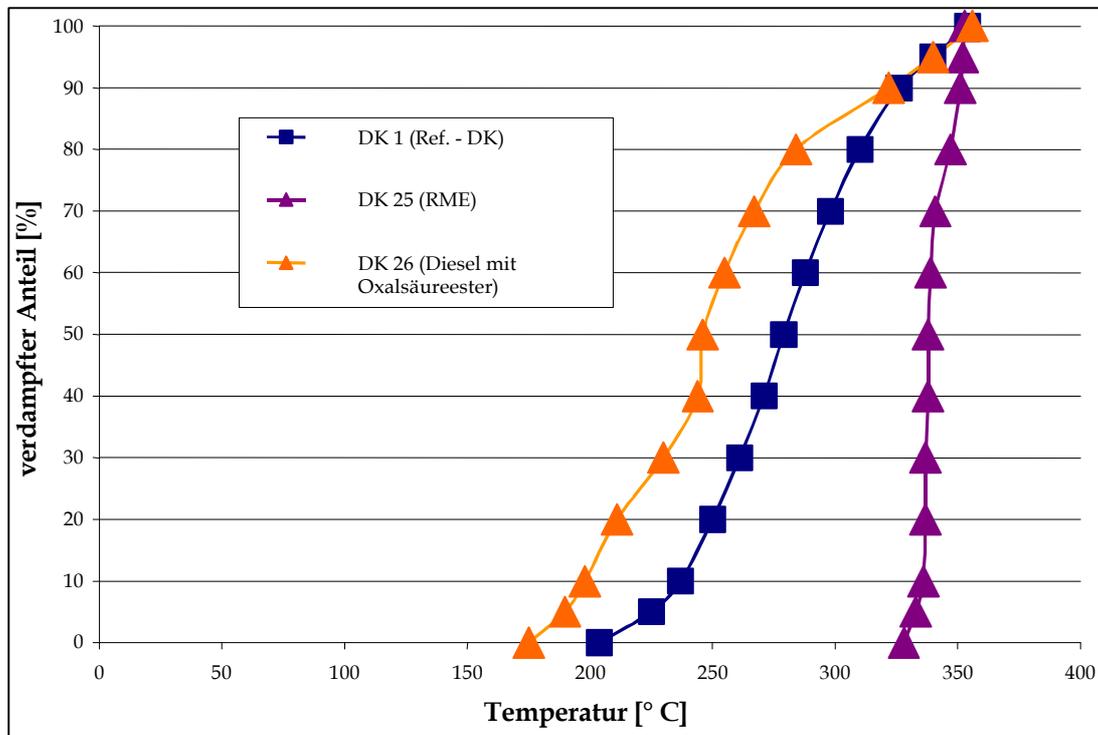


Abbildung 4.64: Siedeverläufe von RME und DK 26

Tatsächlich zeigt DK 26 deutlich niedrigere  $NO_x$  - Emissionen als der sogenannte Biodiesel. Lediglich bei höheren Geschwindigkeiten ist gegenüber dem Referenzdiesel aufgrund der abgesenkten Energiedichte eine geringe Verschiebung in den Bereich höheren Stickoxidausstoßes zu beobachten. Daneben geht aus den Abbildungen 4.65 und 4.66 aber auch hervor, daß die Masse der emittierten Partikel bei beiden Kraftstoffen auf einem Niveau ungefähr bei der Hälfte des Referenzdiesels liegt. Es ist dabei anzumerken, daß der RME im Kaltstart eine höhere Masse an Partikeln - womöglich Kondensate - ausstößt als der „Pseudo - RME“, bei betriebswarmem Motor kehrt sich das Verhältnis um.

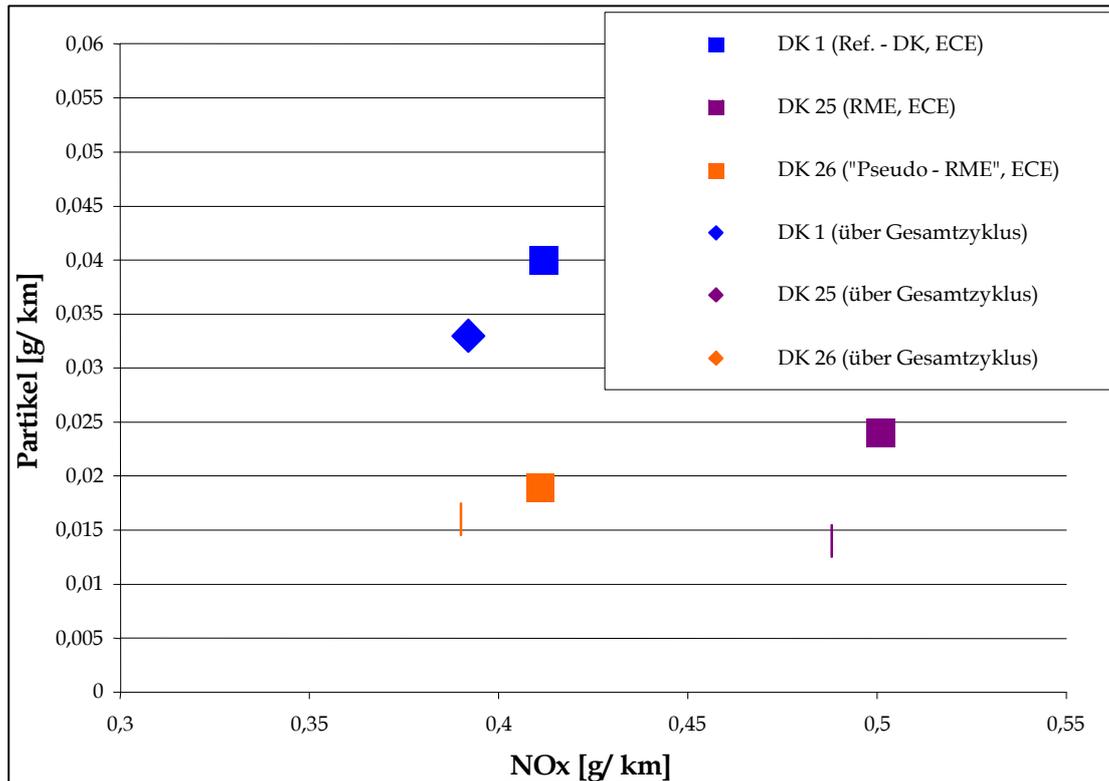


Abbildung 4.65: NO<sub>x</sub> - Partikel - Tradeoff bei Verwendung von RME und „Pseudo - RME“ im NEFZ

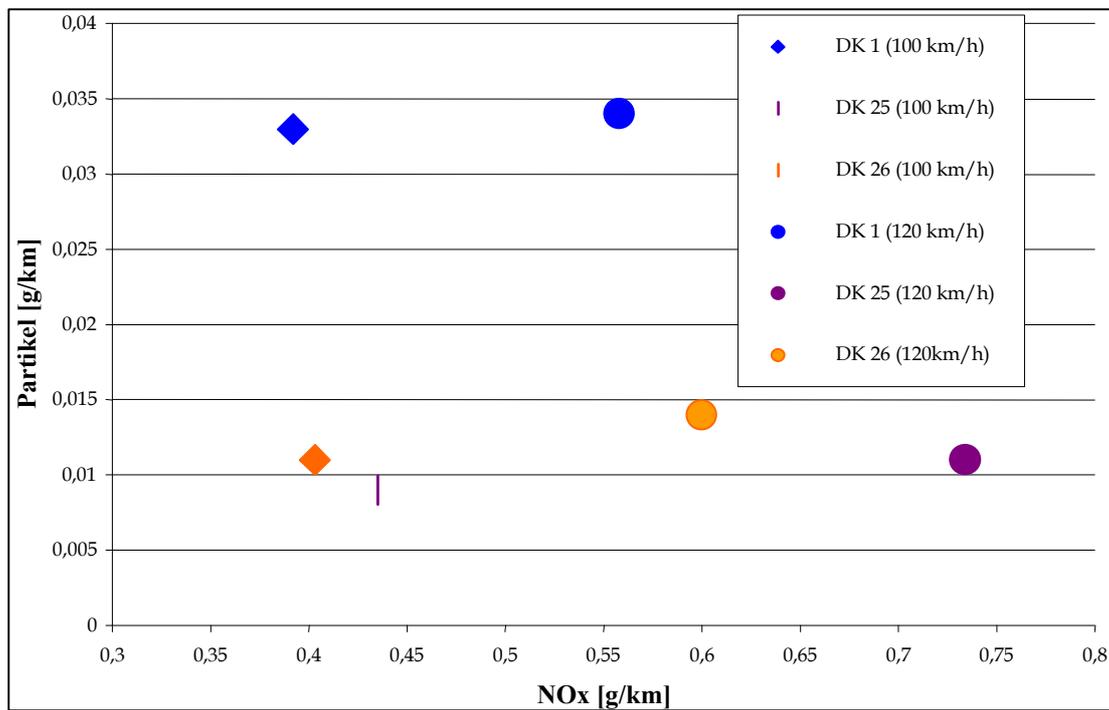


Abbildung 4.66: NO<sub>x</sub> - Partikel - Tradeoff bei Einsatz von RME und „Pseudo - RME“ bei Konstantfahrten

Man beachte, daß im warmgefahrenen Motorzustand bevor der Abregelbereich der AGR erreicht ist, die Stickoxidemission des RME bei weitem nicht so dramatisch ausfällt wie in den anderen Betriebsbereichen. In

RME - getriebenen Motoren scheint insbesondere im Kaltstart eine schlechtere Zündung stattzufinden als bei marktüblichen mineralischen Dieselkraftstoffen. Dies demonstriert auch der in Abbildung 4.67 gezeigte Verlauf der  $\text{NO}_x$  im Kaltstart sowie der entsprechende Partikelverlauf, welchen die Abbildung 4.68 wiedergibt.

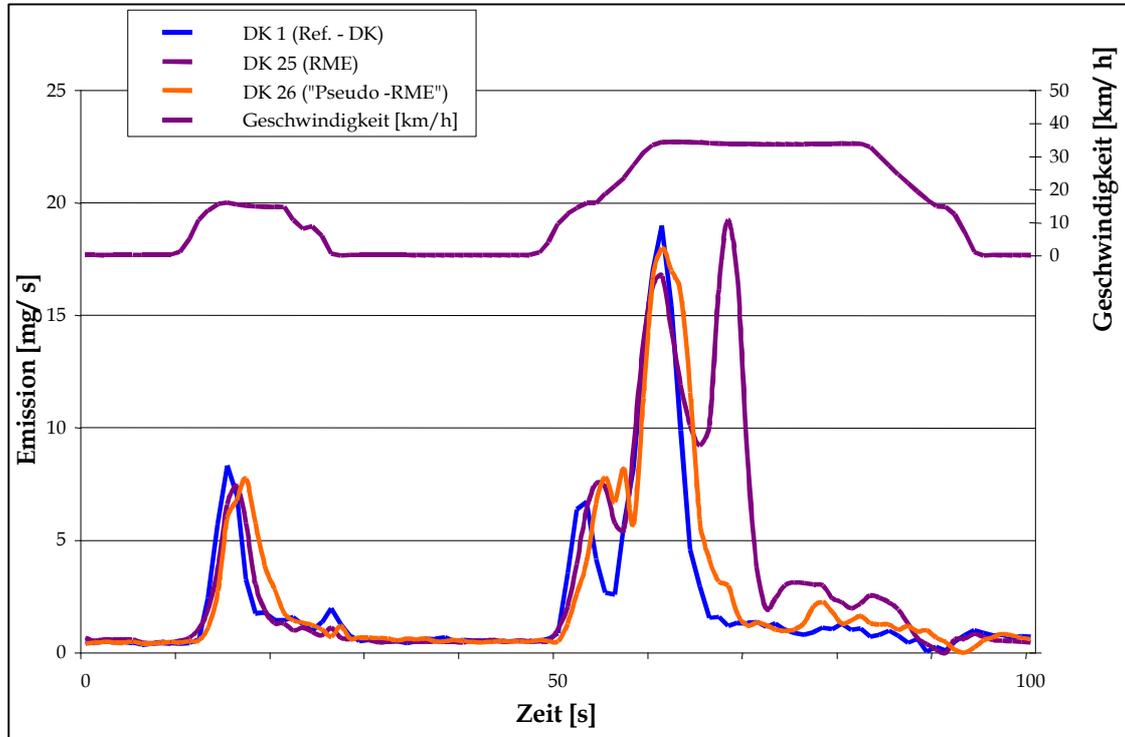


Abbildung 4.67: Zeitlicher Verlauf der Stickoxide bei Verwendung von RME und „Pseudo - RME“ im Kaltstart

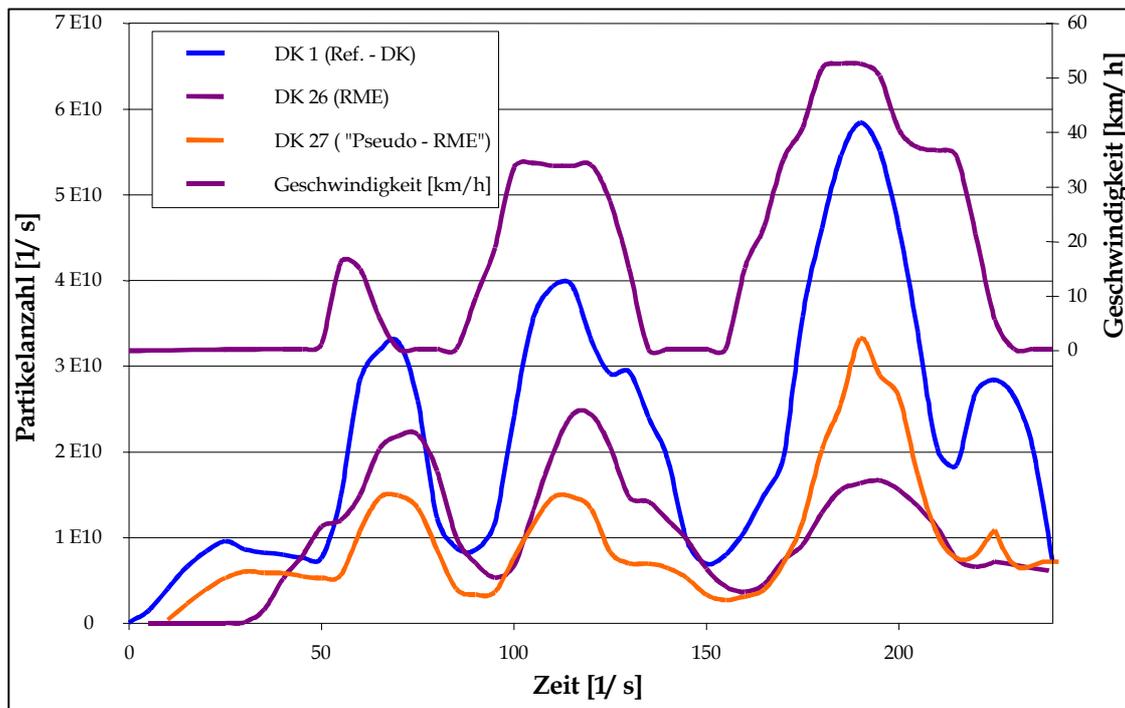


Abbildung 4.68: Zeitlicher Verlauf der Partikelanzahlemission bei Verwendung von RME und „Pseudo - RME“ im Kaltstart

Zwar liegen die Partikelanzahlen, welche bei Verwendung von RME resultieren sehr niedrig, doch ist festzustellen, daß es während der ersten 150 Sekunden des Tests zu einer Überhöhung derselben kommt. Bezogen auf den gesamten Test liegen die Partikelgesamtzahlen beider Kraftstoffe deutlich unter dem Referenzdiesel, die Größenverteilung liefert keine unerwarteten Ergebnisse, wie Abbildung 4.69 verdeutlicht.

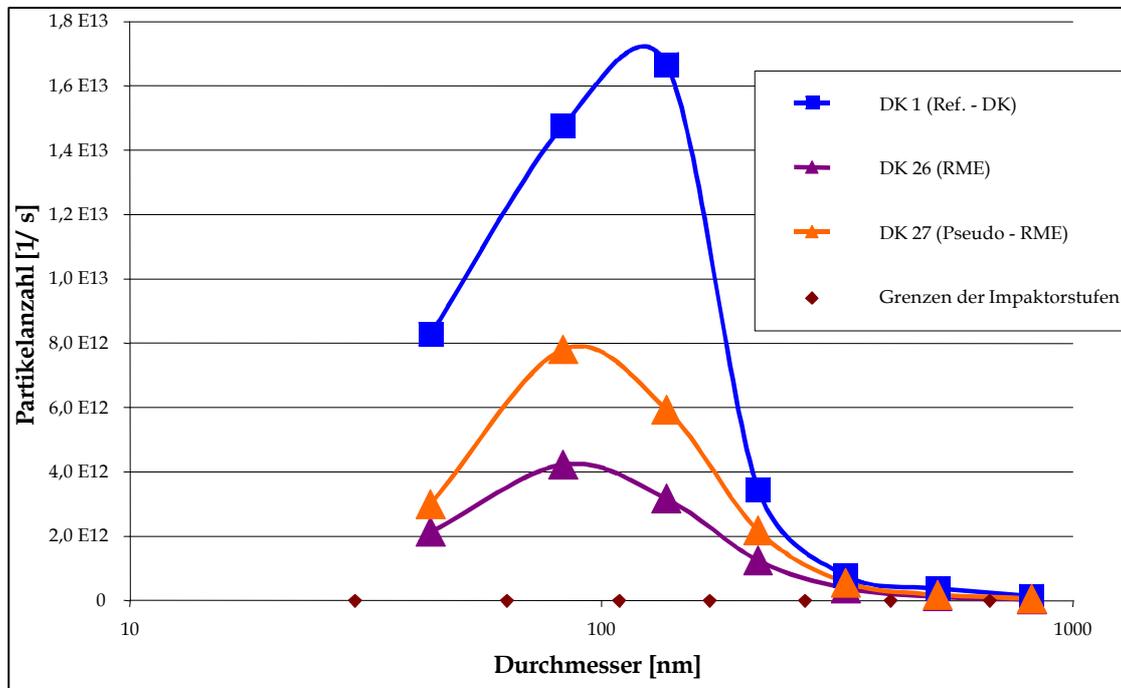


Abbildung 4.69: Partikelgrößenverteilung bei Verbrennung sauerstoffhaltiger Kraftstoffe

Bei den gasförmigen Verbrennungsrückständen ergibt sich wie bei den Stickoxiden, daß das Emissionsverhalten eher von den in den Kapiteln 4.1 und 4.2 herausgearbeiteten Kraftstoffeigenschaften abhängt als vom Sauerstoffgehalt. Abbildung 4.70 zeigt zusammenfassend die Kohlenwasserstoffemissionen verschiedener Kraftstoffe. Dabei zeigen DK 25 und DK 26 keine auffälligen Ähnlichkeiten.

Anschließend an die Betrachtung des reinen Biodiesels soll nun eine Frage von eher anwendungstechnischer Relevanz geklärt werden, nämlich welches Emissionsverhalten Mischungen aus sauerstoffhaltigen Kraftstoffen und Referenzdieselmischkraftstoff bewirken. Abbildung 4.71 zeigt exemplarisch für den Kaltstartzyklus die Emissionen einer Mischungsreihe. Bezüglich der Größenverteilungen ist anzumerken, daß die Verteilungskurven exakt dem gewichteten Mittel aus den Werten für DK 1 und 26 entsprechen.

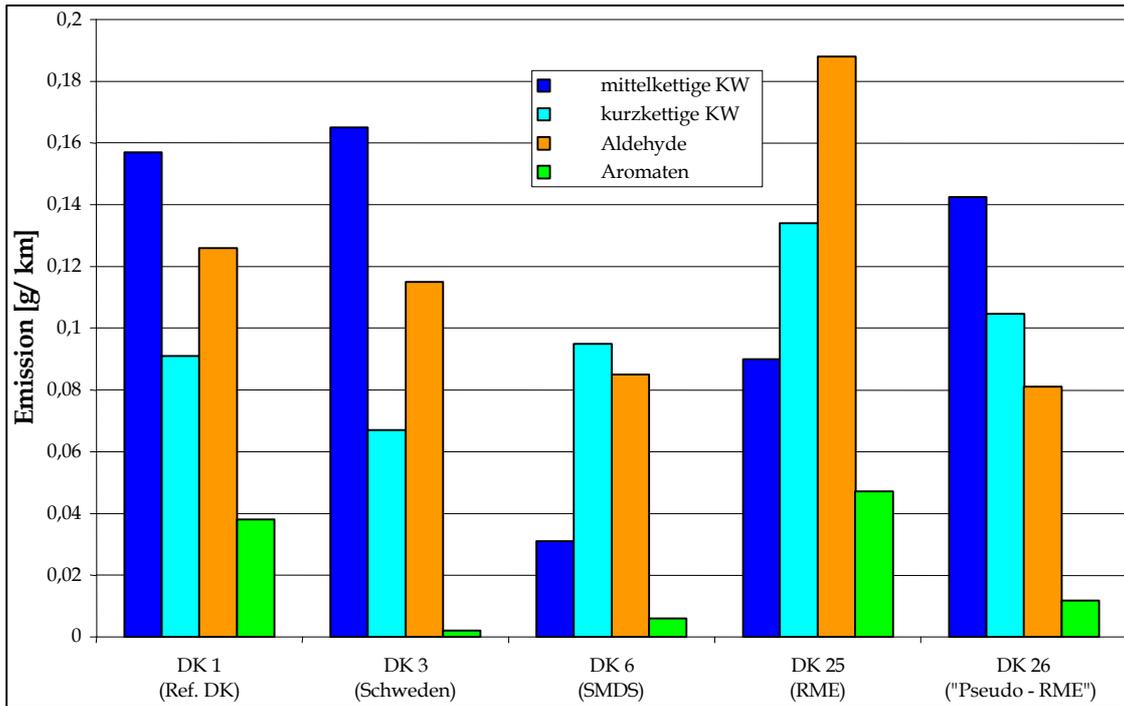


Abbildung 4.70: Kohlenwasserstoffmuster im Abgas des mit diversen, teils sauerstoffhaltigern Kraftstoffen angetriebenen PKW

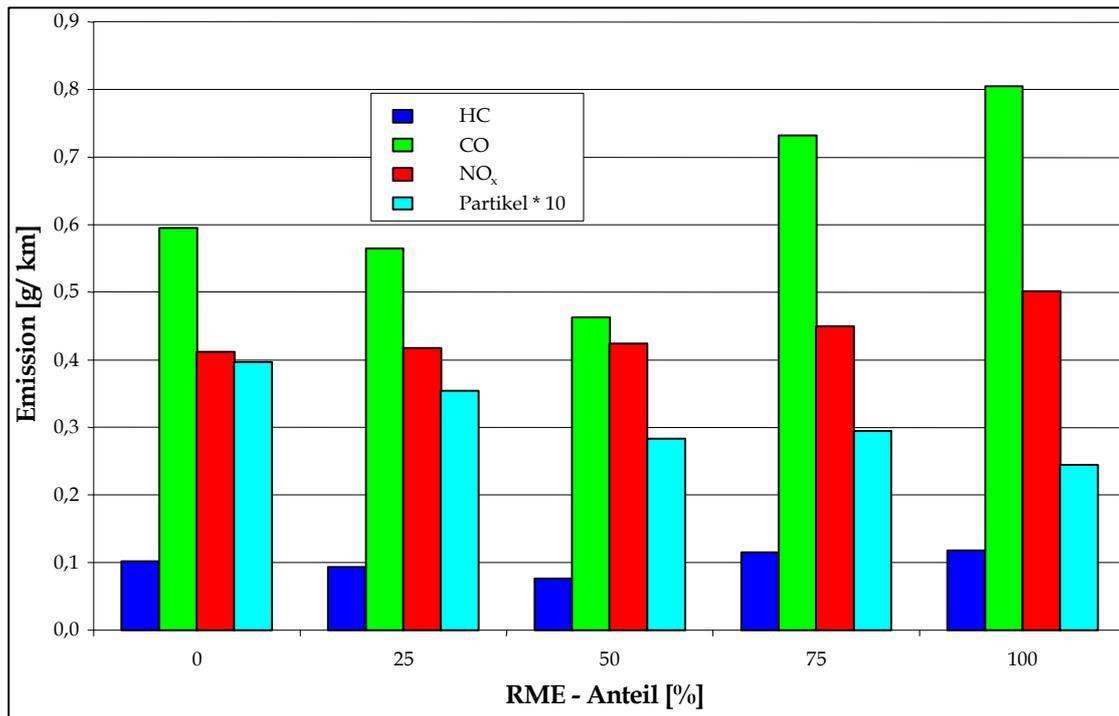


Abbildung 4.71: Limitierte Emissionen bei Verwendung von Mischungen aus RME und Referenzdieselmotorkraftstoff

Es fällt hier auf, daß die NO<sub>x</sub> - Emissionen erst bei einem RME - Gehalt über 50% signifikant ansteigen. Die Partikelemissionen sinkt hingegen zunächst bis 50% Konzentration stark, danach etwas gemindert ab. Die Emission an CO weist schließlich ein Maximum bei einem RME - Gehalt von etwa 50% auf. Im EUDC -Zyklus bleibt die NO<sub>x</sub> - Emission bis zu einem RME - Gehalt von 25%

konstant und die Partikelemission (Masse und Anzahl) nimmt mit steigendem RME - Gehalt linear ab. Die Emission der aufgeschlüsselten Kohlenwasserstoffe ist von einigem Interesse (Abbildung 4.72).

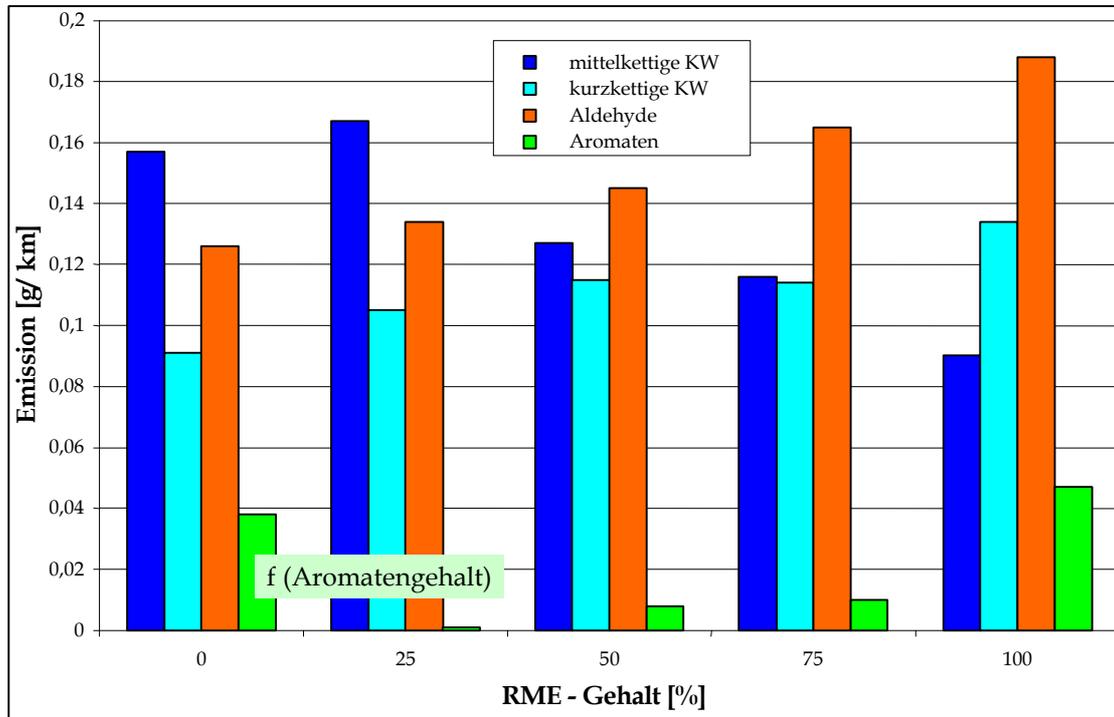


Abbildung 4.72: Kohlenwasserstoffemissionen bei Gebrauch von Kraftstoffen mit unterschiedlichem RME - Gehalt

Während die Emission kurzkettiger Kohlenwasserstoffe und der Aldehyde linear zunimmt, weisen sämtliche anderen Schadstoffgruppen Maxima oder Minima auf.

Aufbauend auf den Ergebnissen aus Kapitel 4.1 wird ein Kraftstoff geblendet, welcher einen sehr frühen, gut zündenden Siedebeginn aufweist (DK 24). Der Kraftstoff weist in seinem Emissionsverhalten kaum Unterschiede zum RME auf. Tabelle 4.1 zeigt, daß lediglich bezüglich der Anzahl der insgesamt emittierten Partikel ein signifikanter Unterschied zum RME besteht.

	Veränderung
NO <sub>x</sub>	-2%
Partikelmasse	keine
Partikelanzahl	- 15%
CO	+2%
HC	+ 10%

Tabelle 4.1: Emissionsänderung bei Gebrauch von DK 24 gegenüber DK 25

Da RME, welcher nachweislich ein schlechtes Zündungsverhalten aufweist, derartige Inhomogenitäten in den Mischungskurven erzeugt, soll abschließend für DK 26 eine vereinfachte Verdünnungsreihe dargestellt werden. Es zeigt sich, daß tatsächlich bezüglich der CO- und der Partikelemission ein rein lineares Verhalten entlang der Verdünnungsreihe

beobachtet werden kann. Abbildung 4.73 faßt für den ECE - Zyklus sämtliche limitierten Emissionen der Kraftstoffe 1, 26 und 27 zusammen.

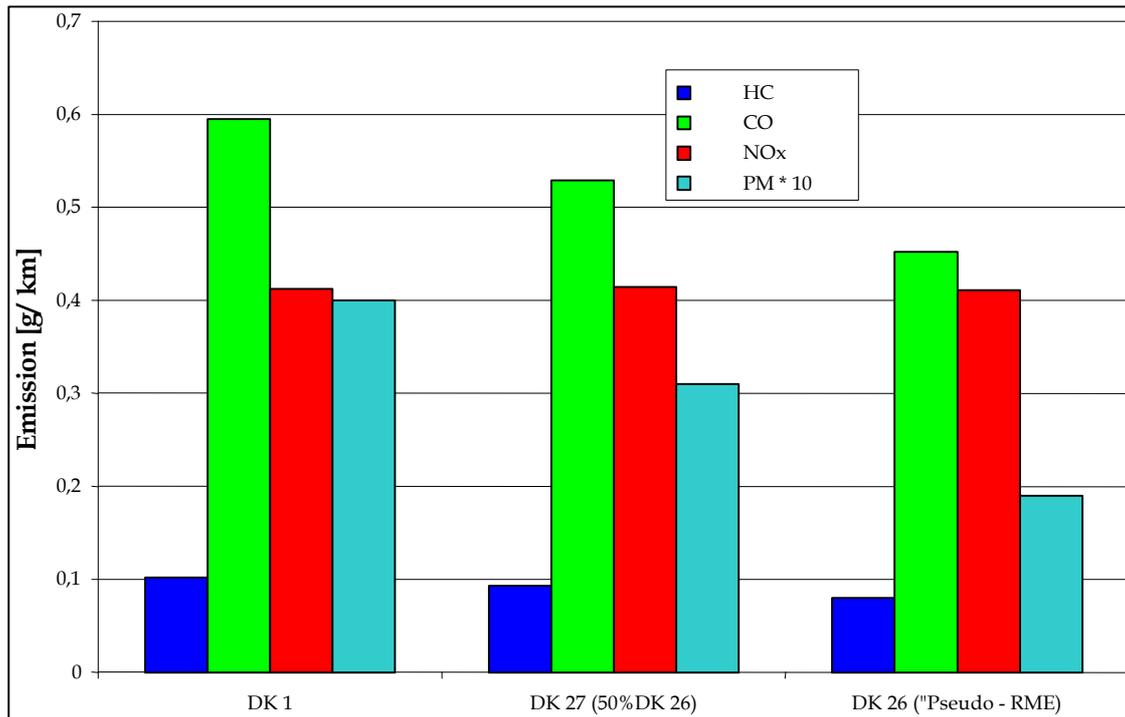


Abbildung 4.73: Limitierte Emissionen bei Verwendung gutzündender, sauerstoffhaltiger Kraftstoffe im ECE - Zyklus

Erklärungsansatz für die letzten Ergebnisse:

Das Emissionsverhalten bei Gebrauch sauerstoffhaltiger Kraftstoffe paßt sich bezüglich der gasförmigen Schadstoffe  $\text{NO}_x$ , CO und  $\text{C}_m\text{H}_n$  nahtlos in das bisher aufgebaute Erklärungsschema ein. RME als erst bei extrem hohen Temperaturen in die Gasphase übergehender „Monokomponentenkraftstoff“ ist trotz einer Cetanzahl von ungefähr 55 als schlecht zündend anzusehen. Der resultierende Abbrand verläuft schematisch so wie in Abbildung 4.74 dargestellt. Bei bestimmten Konzentrationen an RME im Kraftstoff ist ein vergleichsweise niedriger Ausstoß an Kohlenmonoxid sowie an bestimmten Kohlenwasserstoffen zu vermerken. Hier kann argumentiert werden, ein gewisser Anteil an RME wirke ähnlich wie das bei DK 17 erzeugte „starke Siedeende“. Der mit ähnlichem Sauerstoffgehalt versehene DK 26 verhält sich erwartungsgemäß bezüglich der gasförmigen Emissionen weitgehend wie ein mineralischer Kraftstoff mit der gleichen Cetanzahl und der gleichen Siedekurve. Umgekehrt kann nachgewiesen werden, daß durch die Zugabe sauerstoffhaltiger Komponenten zum Kraftstoff tatsächlich die Rußemission massiv gesenkt werden kann. Als Erklärung kann hierfür auf den in Kapitel 2 (Abbildung 2.4) erläuterten Abbaumechanismus von Brennstoffmolekülen verwiesen werden, welcher zu einer verminderten Bildung an Rußvorläufersubstanzen führt.

Dennoch ist auch hier ein Einfluß der Brennverlaufssteuerung durch den Siedeverlauf nachweisbar: Es ist gezeigt worden, daß RME im Kaltstart höhere Partikelemissionen hervorruft als der „Pseudo - RME“ -

wahrscheinlich aufgrund auskondensierender unverbrannter Kraftstoff- und Ölrückstände - während durch die sehr homogene Verbrennung

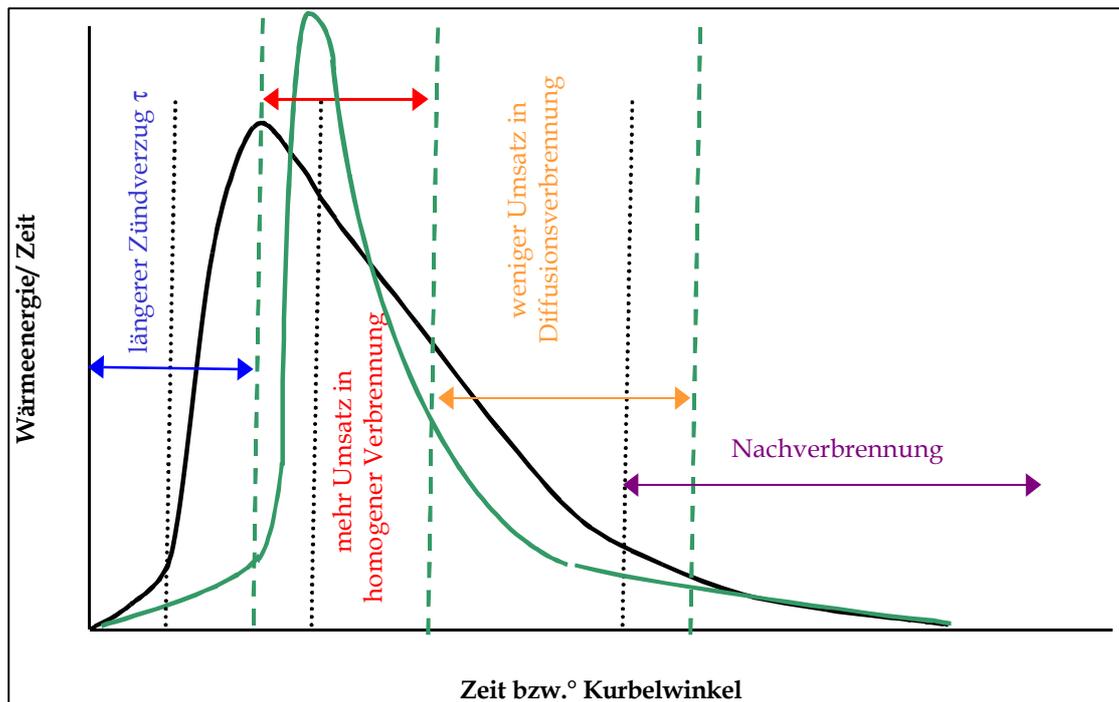


Abbildung 4.74: Verbrennungsablauf bei Verwendung von Biodiesel

im Hochlastbereich weniger Ruß emittiert wird als beim Gebrauch der besserzündenden Alternative. Auch die für den ECE - Zyklus gezeigte Mischungsreihe deutet in dieselbe Richtung, denn bis zu einem gewissen RME - Anteil ist im Kaltstart (nicht bei warmgelaufenem Motor) die Rußminderung uneingeschränkt, danach nur eingeschränkt gegeben.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluß des verwendeten Kraftstoffes auf das Emissionskollektiv eines typischen schnelllaufenden Diesel - PKW im europäischen Zertifizierungszyklus zu untersuchen. Als Ansatz für die Kraftstoffmodifikation werden aufgrund theoretischer Überlegungen nicht willkürlich ausgesuchte Standardparameter variiert, sondern es wird die Siedekurve und die Verteilung der Cetanzahl als Basis der Untersuchungen gewählt. Auf diese Weise werden - ohne den Anteil von Einzelkomponenten aufzuschlüsseln - sehr gut die stofflichen Eigenschaften eines Kraftstoffes beschrieben.

Die Versuchsergebnisse bestätigen, daß sogar bei gleichbleibender Cetanzahl durch Veränderung der Kraftstoffbeschaffenheit unter anderem der Ausstoß von NO, NO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> (gesamt), an Partikelmasse, an Partikelanzahl, sowie an Kohlenstoffmonoxid, an Aldehyden und verschiedenen Kohlenwasserstoffen verändert werden kann. Sogar der Kraftstoffverbrauch bzw. der chemische Energiebedarf des Motors wird unter bestimmten Umständen verbessert.

Das Ansprechen des Motors auf Kraftstoffmodifikationen ist abhängig von der anliegenden Last, von der Drehzahl, vom Erwärmungsgrad des Zylinders und von der Dynamik des laufenden Betriebs. Die Einstellung bestimmter Parameter des Motormanagements kann diese Sensitivität erhöhen oder senken.

Die wichtigsten beobachteten Einflüsse auf die Schadstoffemission sind im folgenden aufgeführt:

- Die Emission von Kohlenmonoxid sowie unverbrannter Kohlenwasserstoffe wird mit Hilfe der Cetanzahl des verwendeten Kraftstoffes nur ungenügend vorhergesagt. Der Siedebeginn und die Cetanzahl der Kohlenwasserstofffraktionen der ersten paar Prozent der Siedekurve haben einen Einfluß auf den Ausstoß dieser Verbrennungsrückstände. Aber auch die Lage des Siedeendes und die Beschaffenheit und die jeweiligen Anteile der spätsiedenden Komponenten des Kraftstoffes beeinflussen die CO- und HC - Emissionen.
- Durch das Einbringen leichtflüchtiger Fraktionen mit hoher Cetanzahl in den Kraftstoff können u.a. die Partikel- und die Stickoxidemissionen gesenkt werden. Die Cetanzahl des gesamten Kraftstoffes bleibt bei der Kraftstoffmodifikation annähernd unverändert.
- In der Siedekurve darf es dabei nicht zu Inhomogenitäten kommen. In diesem Fall ist sogar eine Verschlechterung der Emissionen möglich. Der Parameter „Inhomogenität“ ist jedoch außerordentlich schwer in quantitativer Weise faßbar.

- Durch das Verstärken des Siedeendes mit gutzündenden Komponenten können die  $\text{NO}_x$  - Emissionen, nicht aber die Partikelemissionen gesenkt werden.
- Bezüglich einer  $\text{NO}_x$  - Senkung im Abgas durch Kraftstoffmaßnahmen scheint es eine Obergrenze von ca. 20% zu geben. Alle anderen Schadstoffe können durch Gestaltung der Siedekurve und Einbringen von Sauerstoff in den Kraftstoff nahezu beliebig reduziert werden.
- Die Masse und die Anzahl der emittierten Partikel gehen häufig, aber nicht immer miteinander einher. In einem solchen Fall wird entweder eine Verschiebung der „Normalverteilungskurve“ zu kleineren oder größeren Partikeln oder eine Minderung nur des Partikelmaximums um 100 nm bei unveränderten Anzahlen im Größenbereich um 250 nm beobachtet.
- Das am wenigsten erwartete Ergebnis ist sicherlich die Verbesserung des motorischen Wirkungsgrades durch den Einsatz von Kraftstoffen mit einem breiten Siedebereich und gleichbleibend niedrigen Stoffübergangsraten im Temperaturgradienten.
- Sowohl bezüglich der Schadstoff- als auch der Verbrauchsoptimierung erzielen Kraftstoffe mit sehr hoher Zünd- und Durchbrennfähigkeit gute, aber nicht die besten Ergebnisse. So kann hier die mit einem Kraftstoff der Cetanzahl 56 eine größere Verbrauchs- und  $\text{NO}_x$  - Reduktion erzielt werden als mit einem sonst fast gleichen Kraftstoff der Cetanzahl 70.
- Das Konzept ist mit Ausnahme der Rußemission unmodifiziert auch auf esterhaltige Kraftstoffe anwendbar. Im Falle der Rußemission spielt der Sauerstoffgehalt im Kraftstoff eine entscheidende Rolle. Es ist aufgrund der theoretischen Überlegungen anzunehmen, daß eine ähnliche Beeinflussung der Kraftfahrzeugemission auch durch Kraftstoffe mit anderen sauerstoffhaltigen Komponenten erfolgt.
- Auch die Emission von Aldehyden ist hauptsächlich von der Siedekurve und vom Zündverhalten des getankten Kraftstoffes abhängig. Der Sauerstoffgehalt des Kraftstoffes spielt allenfalls eine untergeordnete Rolle.

Die als Ursache für die beobachteten Emissionsveränderungen postulierten Mechanismen können leider nicht wirklich nachgewiesen, sondern nur plausibel gemacht werden. Durch Verlaufsdarstellungen und Schadstoff - Tradeoff - Betrachtungen kann aber zumindest ein in sich geschlossenes Konzept dargelegt werden.

Ergänzend ist zu sagen, daß durch die Anpassung des Siedeverhaltens und des chemischen Zündvermögens verschiedener Fraktionen des eingesetzten Kraftstoffes eine Optimierung unterschiedlichster Brennverfahren ermöglicht. In der vorliegenden Dissertation wird durch die entsprechende Gestaltung des Dieselkraftstoffes ein möglichst diffusionsgesteuerter (langsamer) Verbrennungsablauf bewirkt. Aber auch das Gegenteil, ein möglichst homogener Brennverlauf, wie er im sogenannten HCCI - Verfahren gewünscht ist, kann durch einen geeigneten Siede- und Zündverlauf (früh und steil, niedrige CZ) eingestellt werden.

Sollten sich Kraftstoffe, wie sie in dieser Arbeit entwickelt worden sind, als großtechnisch produzierbar erweisen, so wird - aufgrund der hohen Wechselwirkung mit der Motorsteuerung - eine Optimierung für sämtliche dieselmotorischen Verfahren, d.h. CR, SDI, TDI (Verteilereinspritzpumpe), erfolgen müssen. Es werden Probleme bezüglich der Betriebsfähigkeit - insbesondere beim Start bei extrem niedrigen Temperaturen - zu lösen sein. Die exakte Gestaltung z.B. eines „Minderverbrauchs - Nieder - NO<sub>x</sub>/Partikel - Kraftstoffes“ wird sicherlich sowohl bezüglich des „bestoptimierten Brennverfahrens“ als auch des „bestoptimierten Schadstoffes“ eine Kompromißlösung darstellen.

## 6 Anhang

### 6.1 Abkürzungen und Formelzeichen

Die chemische Nomenklatur wird als bekannt vorausgesetzt. Lediglich in der wissenschaftlichen Sprache unübliche Bezeichnungen werden in Tab. 6.1 erläutert.

$\sigma$	Oberflächenspannung
$\nu$	kinematische Viskosität
$\rho$	Dichte
$\varphi$	Kurbelwinkel
$\tau$	Zündverzug
$\Delta\tau$	Änderung des Zündverzuges
$\nu_{\text{Gas}}$	kinematische Viskosität von Gasen
$\Delta H_{l/g}$	spezifische Verdampfungswärme
$\Delta U_{\text{Verbr}}$	Verbrennungsenergie
AGR	Abgasrückführung
$c$	Wärmekapazität
ca.	zirka
CR	Common Rail
CVS	Constant Volume Sampling
CZ	Cetanzahl
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
DK	Dieselmotorenkraftstoff
ELPI	Electrical Low Pressure Impactor
$f$	Aromatizität
FAME	Fettsäuremethylester (Fatty Acid Methyl Ester)
FCN	Endcetanzahl
$\text{ft}^3$	Kubikfuß
FTIR	Fourier - Transform - Infrarot
$H_0$	Brennwert
HC	Kohlenwasserstoffe (Hydrocarbons), wenn nicht anders bezeichnet, nur die gasförmigen, nicht anoxidierten
$H_U$	Heizwert
ICN	Anfangscetanzahl
lbs	Pfund
M	inertes Molekül in einer Radikalkettenreaktion
Mas%	Massenprozent
MJ	Megajoule
ms	Millisekunde
NDIR	Niederdruck - Infrarot
NEFZ	neuer europäischer Fahrzyklus (häufig als MVEG - A - Zyklus bezeichnet)
NEFZ 2000	modifizierter NEFZ, relevant für die Abgasnormen EU III

	und EU IV
NO <sub>x</sub>	Summe der Stickoxide NO und NO <sub>2</sub> , normiert auf NO
OT	oberer Totpunkt
PD	Pumpe Düse
PDE	Pumpe Düse Element
ppm	Anteile je Million, wird hier ausschließlich auf die Masse bezogen
R	organischer Rest
R•	organisches Radikal
RME	Rapsmethylester
SESAM	System for Emission Sampling and Measurement
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
T	Temperatur
U/min	Umdrehungen je Minute
UT	unterer Totpunkt
Vol%	Volumenprozent
w(H <sub>2</sub> O)	Quotient aus Massen Wasser nach der Verbrennung und Kraftstoffmasse

Tabelle 6. 1: verwendete Abkürzungen

## 6.2 Literaturverzeichnis

- 1 G. Lepperhoff, J. Schommers, H. W. Schlipkötter, *Partikel- und PAH – Emissionen von Diesel- und Ottomotorfahrzeugen; Vergleich der Emissionen und ihrer Wirkung auf den Organismus*, FVV – Bericht Frankfurt, 1982
- 2 J. Warnatz, U. Maas, R.W. Dibble, *Verbrennung: Physikalisch – chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1997
- 3 E. U. Schlünder, *Einführung in die Wärme- und Stoffübertragung*, Fr. Vieweg + Sohn, Braunschweig, 1975
- 4 P. de Jaegher, *Das Thermodynamische Gleichgewicht von Verbrennungsgasen unter Berücksichtigung der Rußbildung*, Dissertation, Graz, 1976
- 5 G. Klöppner, *Zur Kinetik der NO – Bildungsmechanismen in verschiedenen Reaktortypen am Beispiel der technischen Verbrennung*, Fortschrittsberichte VDI, Düsseldorf, 1991
- 6 K. C. Smyth, T. S. Nirton, R. J. Santoro, *Radical Concentration Measurements in Hydrocarbon Diffusion Flames*, Comb. Sci. and Tech. Vol 115, pp. , 117 , 1990
- 7 P. Lindstedt, G. Skevis, *Chemistry of Acetylene Flames*, Comb. Sci. and Tech. Vol 125, pp. , 1997
- 8 J. Kolar, *Stickstoffoxide und Luftreinhalung*, Springer Verlag Heidelberg, New York London Paris 1990
- 9 R. A. Strehlow, *Combustion Fundamentals*, McGraw – Hill Book – Company, New York 1995
- 10 B. Bartenbach, *Untersuchung zur Rußbildung und Rußoxidation unter den Bedingungen turbulenter Diffusionsflammen*, Dissertation, Shaker Verlag, Aachen 1998
- 11 H.C. Siegmann, *Glossar zur Begriffsfamilie „Partikel“ aus der motorischen Verbrennung*, Tagungsband TTM 2000
- 12 D. Kittelson, *Ultra – fine Particulate Emissions from the VW 1,9l TDI Diesel – Engine*, Progress Report, VW intern, Minneapolis, 2000
- 13 A. Mayer, U. Matter, Scheidegger, J. Czerwinski, M. Wyser, D. Kieser, Weidhofer, *Vert: Diesel Nano – Particulate Emissions: Properties and Reduction Strategies*, SAE 980539, Warrendale USA, 1998

- 14 R. A. Dobbins, G. J. Govatzidakis, *Carbonization Rate of Soot Precursor Particles*, Comb. Sci. and Tech. Vol 121, pp.103 - 121, 1996
- 15 S. K. Aggarwal, *A Review of Spray Ignition Phenomena: Present Status and Future Research*, Prog. Energy Combust. Sci., Vol 24, pp 565 - 600, Elsevier, 1998
- 16 P. Mattes, *Untersuchung der Spray/Wand - Wechselwirkung am Beispiel der dieselmotorischen Gemischbildung*, Dissertation, Shaker Verlag, Aachen 1998
- 17 M. Klingsporn, *Modellierung der Mehrkomponenten - Verdunstung bei der dieselmotorischen Einspritzung*, Fortschrittsberichte VDI, Düsseldorf 1996
- 18 W. Spindler, M. Doll, *Ermittlung des stationären und instationären Betriebsverhaltens von kleinen schellaufenden Dieselmotoren*, FVV - Bericht, Frankfurt 1989
- 19 H. Akiyama, H. Nishimura, Y. Ibaraki, N. Iida, *Study of diesel spray combustion and ignition using high pressure fuel injection and a micro-hole nozzle with a rapid compression machine: improvement of combustion using low cetane number fuel*, JSAE 19, pp. 219 - 327, 1998
- 20 G. Goergens, A. Strauss, M. Willmann, *Ein neuer Turbodieselmotor mit Direkteinspritzung und 1,9l Hubraum*, MTZ 53, 1992
- 21 L. Becker, *Untersuchungen zum Einfluß der Warmlaufphase auf Kraftstoffverbrauch und Abgaswerte beim TDI - Motor*, Diplomarbeit, Osnabrück, 1998
- 22 Olaf Bechmann, *Untersuchungen zur Ablagerung von Rußpartikeln aus dem Abgas von Dieselmotoren*, Dissertation, Universität Hannover, 2000
- 23 Europäisches Komitee für Normung, *DIN EN 590: Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Dieseldieselmotor - Mindestanforderungen und Prüfverfahren*, März 1993
- 24 Europäisches Komitee für Normung, *DIN E 51 506*
- 25 International Organisation for Standardization, *ISO 2160*
- 26 Europäisches Komitee für Normung, *DIN EN 116*
- 27 Europäisches Komitee für Normung, *DIN ISO 2719*
- 28 International Organisation for Standardization, *ISO 3405*

- 29 International Organisation for Standardization, *ISO 5165: Petroleum Products – Determination of the ignition quality of diesel fuels – Cetane engine method*
- 30 DGMK Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V. , Forschungsbericht 409: Chemisch-physikalische Daten von Otto- und Dieselkraftstoffen
- 31 Ullmann, *Encyclopedia of Ind. chemistry*, Wiley – VCH, 1985, 96 (1997)
- 32 R.W. Gallant, C.L. Yaws, *Physical Properties of Hydrocarbons and other Chemicals*, LawsGulf Publishing Company, Houston 1993
- 33 J. Rath, *Einfluß von Struktur und C – Zahl auf die Cetanzahl von Kerosin*, Diplomarbeit, Wien, 1997
- 34 S. G. Davis, C. K. Law, *Determination and Fuel Structure Effects on Laminar Flame Speeds of C<sub>1</sub> to C<sub>8</sub> Hydrocarbons*, Comb. Sci. and Tech. Vol 140, pp427 – 449, 1998
- 35 W. Wienrich, *Phasenkeimbildung und Wärmeübergang beim Sieden*, Dissertation, Dresden, 1969
- 36 W. Roetzel, *Viskosität, Wärmeleitfähigkeit, Schmidt- und Prandtlzahlen in Gasgemischen*, Fortschrittsberichte VDI, Düsseldorf, 1970
- 37 G. J. Suppes, Z. Chen, P. Y. Chan, *Review of Cetane Improver Technologie and Alternative Fuel Applications*, SAE 962064 Warrendale USA, 1996
- 38 D. H. Hoskin, C. F. Edwards, *Ignition Delay performance versus composition of model fuels*, SAE 920109, Warrendale USA, 1992
- 39 W. Lange, A. Reglitky, Krumm, L. Cowley, *Einfluß des Dieselkraftstoffes auf die Abgasemission von Nutzfahrzeugen*; Vortrag Technische Arbeitstagung Hohenheim 1993
- 40 K. Müller, *Der Einfluß der Kraftstoff – Eigenschaften auf das Betriebsverhalten von Dieselmotoren mit unterschiedlichen Brennverfahren*, Dissertation, Claustal, 1976
- 41 T. Garbe, *Einflüsse von Kraftstoffen auf die Entstehung gasförmiger Schadstoffe und von Ruß bei einem Pumpe – Düse – Diesel – PKW*, Diplomarbeit, Universität Hannover, 1998
- 42 S. O. Koßmehl, *Einfluß veränderter Kraftstoffparameter auf das Emissionsverhalten von Dieselmotoren*, Statusbericht K – EFU 9860 N/4, 1998

- 43 R. v. Borstel, *Analyse ausgewählter Emissionen von Dieselmotoren in Abhängigkeit von der Kraftstoffzusammensetzung*, Dissertation TU Braunschweig, 1997
- 44 M. Gairing *Einfluß verbesserter Dieseldieselkraftstoffe auf die Emission von Dieselfahrzeugen*, 2. Deutsches Kraftstoff - Kolloquium, Mercedes Benz AG, Stuttgart, 1991
- 45 M. Gairing, D. Naber, A. Schäfer, O. Graupner, W. Lange, R. Stradling *Einfluß von Polyaromaten, Schwefelgehalt und Viskosität auf die Abgasemissionen moderner Mercedes - Benz - Dieselmotoren*, MTZ 58, 9, 1997
- 46 W. Lange, A. Reglitzky, H. Krumm, J. Cowley, *Potential des Dieseldieselkraftstoffes zur Senkung von Partikel- und NO<sub>x</sub> - Emission von Nutzfahrzeugen*, MTZ 54, 10, 1993
- 47 P. Doré, S. Weßels, *Emissionspotential verschiedener Dieseldieselkraftstoffe, Prüfstandsversuche mit 1,9l SDI - Motor*, Bericht, VW, 1997
- 48 H. Miyamoto, H. Ogaea, T. Arima, *Improvement of Diesel Combustion and Emissions with Addition of various Oxigenated Agents to Diesel Fuels*, Diesel Engine and Emission Control, SAE Warrandale USA, 1996
- 49 H. Paesler, W. Lange, A. Reglizky, M. Gairing, *Additiv - Technologie für Dieseldieselkraftstoffe unverzichtbar für moderne Dieselmotoren*, Vortrag, Technische Arbeitstagung Hohenheim, 1996
- 50 W. Lange, K. Richter, H. Schlögl, O. Siegmund, H. J. Zürner, *Einfluß der Kraftstoffqualität auf das motorische Verhalten und die Abgasemission von Nutzfahrzeug - Dieselmotoren*, MTZ 53
- 51 Y. Akasaka, M. Tamanouchi, *Effect of Fuel Properties on the performance of DI Diesel Engine with Fuel Jet Impingement*, SAE 922213, Warrandale USA, 1992
- 52 Y. Asumi, M. Shintani, Y. Watanabe, *Effects of Fuel Properties on Diesel Engine Exhaust Emission Characteristics*, SAE 922214, Warrandale, 1992
- 53 H. May, U. Hattingen, J. Theobald, K. Weidmann, A. König *Untersuchung des Betriebs- und Abgasemissionsverhalten eines Dieselmotors mit Oxidationskatalysator - Verwendung von Rapsöl - Methyl - Ester (RME)*, MTZ 59 1998
- 54 N. Miyamoto, H. Ogawa, N. Nurun, K. Obata, T. Arima, *Smokeless, Low NO<sub>x</sub>, High Thermal Efficiency and Low Noise Diesel Combustion with oxygenated Agents as Main Fuel*, SAE 980506, Warrandale USA, 1998

- 55 D. T. Daly, D. A. Langer, *Low Emission Water Blend Diesel Fuel*, Studie der Firma Lubrizol 1999
- 56 J. Baronick, B. Heller, G. Lach, H. Luf, *Modal Measurement of Raw Exhaust Volume and Mass Emissions by SESAM*, SAE 980047, Warrendale USA, 1998
- 57 R. v. Borstel, *vergleichende Untersuchung über verschiedene Probennahmetechniken zur Bestimmung von Partikeln und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen*, Diplomarbeit, Braunschweig, 1993
- 58 H. Büttner, *Messung der Größenverteilung von Partikeln in Gasströmen*, Habilitationsschrift, Kaiserslautern 1985
- 59 W. Steiger, *Partikelmessung im Dieselmotorenabgas*, Fortschrittsberichte VDI, Düsseldorf 1990
- 60 W. Nitzschke, H. Wolf, *Dynamische Abgasmessung mit Diodenlasern*, MTZ 52, 1991
- 61 Volkswagen - intern, *Analyse der in Europa und in den USA gesetzlich vorgeschriebenen Prüfmethode und Meßverfahren für Automobilabgase*, Wolfsburg 1994
- 62 R. Gscheidle (Lektorat), *Fachkunde Kraftfahrzeugtechnik*, Haan - Gruiten, Verlag Europa - Lehrmittel, 1994
- 63 David R. Lide (Editor in Chief), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, London, Tokyo, 1995
- 64 G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, VCH, Weinheim, New York, 1987
- 65 ACEA, Alliance of Automobile Manufacturers, ema, JAMA, *World Wide Fuel Charter*, Washington, 2000