

Vorwort des Autors

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Kolbenmaschinen (IFKM) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT). Diese Arbeit ging aus dem von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) finanzierten Vorhaben „*Reaktivität von Partikeln: motorische Einflussparameter und Partikel-Eigenschafts-Reaktivitätsbeziehungen*“ hervor.

Zur Entstehung und zum erfolgreichen Gelingen dieser Arbeit haben viele Personen entscheidend beigetragen. Mein besonderer Dank gilt dem Institutsleiter Herrn Professor Dr. sc. techn. Thomas Koch für die äußerst interessante sowie zugleich anspruchsvolle Aufgabenstellung, die mir gebotenen Freiheiten bei der Bearbeitung des Themas sowie die wertvolle Unterstützung durch konstruktive Ideen. Für sein großes Interesse an dem Thema, der Teilnahme an zahlreichen Diskussionen in den Arbeitskreissitzungen sowie die Übernahme des Korreferats möchte ich ebenfalls Herrn Professor Dr.-Ing. Henning Bockhorn danken. Außerdem bedanke ich mich herzlich bei der gesamten Arbeitsgruppe für das angenehme Arbeitsklima und die Diskussionsbereitschaft. Darüber hinaus gilt mein Dank Herrn Professor Dr.-Ing. Volker Schulze für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Mein herzlicher Dank gebührt ferner Herrn Dr.-Ing. Amin Velji und Herrn Dr.-Ing. Heiko Kubach für die wertvollen Anregungen, die richtungsweisenden Diskussionen und Unterstützung während der gesamten Dauer meiner Promotion. Für die erfolgreiche gemeinsame Bearbeitung des DFG-Forschungsvorhabens, die Erarbeitung zahlreicher thermogravimetrischer Oxidationsreaktivitätsprofile und morphologischer Rußstrukturmerkmale sowie die äußerst wertvollen fachlichen Diskussionen bedanke ich mich herzlich bei Herrn Dr.-Ing. Fabian Hagen. Den technischen Mitarbeitern des Instituts Herrn Ing. Eduard Oberländer, Marco Ritz, Gregor Rosbach und Yannik Morgan danke ich ebenfalls sehr für die tatkräftige Unterstützung beim Aufbau des Prüfstandes sowie Umbau der zahlreichen Experimente. Für die Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima möchte ich mich darüber hinaus bei allen meinen Kollegen und Kolleginnen am Institut für Kolbenmaschinen bedanken. Den von mir betreuten Studenten danke ich für ihren wertvollen Beitrag im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten oder Tätigkeit als studentische Hilfskraft. Für ihr besonderes Engagement möchte ich mich bei Jan Hartmann und Wolfgang Schuster bedanken.

Ein nicht in Worte fassbarer Dank gilt meinen Eltern für ihr Vertrauen in meinen Weg, den jederzeit bedingungslosen Rückhalt und die liebevolle Unterstützung. Besonders herzlich möchte ich mich auch bei meiner Frau und meinen beiden Töchtern Lana und Viola für die vielen motivierenden Worte und die herzliche Unterstützung während der Schlussphase der Promotion bedanken. Die Gespräche, der Rückhalt und die Ablenkung im Familien- und Freundeskreis haben stets motiviert und geholfen den Blick auf das große Ganze nicht zu verlieren.

Karlsruhe, im Februar 2023

Sergej Koch

Kurzfassung

Die globale Verschärfung zukünftiger Emissionsrichtlinien hinsichtlich der partikulären Emission von Ottomotoren mit Direkteinspritzung erfordert die Entwicklung neuer Abgasnachbehandlungssysteme und infolgedessen die Intensivierung der Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Ruß(oxidations)reaktivität. Insbesondere die normkonforme Einhaltung der geringen Partikelanzahl ist für Ottomotoren mit innerer Gemischbildung im realen Fahrbetrieb ohne externe Abgasnachbehandlung eine besondere Herausforderung. Einen technologischen Ansatz zur effizienten Partikelreduktion stellt der Einsatz vom Ottopartikelfilter (OPF) dar, da rein motorstrategische Optimierungsmaßnahmen allein nicht mehr zielführend sind. Dabei wird das Regenerationsverhalten des Partikelfilters maßgeblich durch die oxidative Reaktivität der abgeschiedenen Partikel bestimmt. Die genaue Kenntnis des weitestgehend unerforschten Rußreaktivitätsverhaltens stellt demnach einen wichtigen Schlüsselparameter für eine verbrauchseffiziente Regenerationsstrategie dar.

Ziel dieser Arbeit ist eine systematische Untersuchung (inner)motorischer Einflussgrößen auf die Rußreaktivität von Ottorußpartikeln sowie die gezielte Modifikation der Partikeleigenschaften zur Steuerung der Rußreaktivität. Durch eine gezielte Kombination aus analytischen in-situ und ex-situ Methoden werden auf Basis einer detaillierten Parameterstudie Partikeleigenschafts-Reaktivitäts-Beziehungen zur Reduzierung der notwendigen Abgasregenerationstemperatur entwickelt. Ein weiterer Fokus dieser Arbeit liegt auf der Erzeugung eines hochreaktiven Rußes über die Applikation geeigneter motorischer Parameter. Nach der Identifikation und Quantifizierung des Einflusses einzelner innermotorischer Betriebsparameter und -zustände auf die Rußreaktivität umfassen weiterführende Untersuchungen die Variation der Kraftstoff- und Schmierölzusammensetzung (mit/ohne Additivierung). Zur Ableitung von Partikeleigenschafts-Reaktivitäts-Beziehungen erfolgt eine Charakterisierung der ottomotorischen Partikelemission hinsichtlich ihrer Rußreaktivität, Rußmorphologie, Partikelanzahl und -größenverteilung, Rußmassenkonzentration sowie weiteren physikalisch-chemischen Eigenschaften. Optische in-situ Analysen mittels der Zwei-Farben-Pyrometrie ermöglichen darüber hinaus eine direkte Bewertung der innermotorischen Rußbildung und -oxidation und tragen zur Erweiterung der Erkenntnisse aus den Betriebsparametervariationen bei. Anschließend wird die Auswirkung unterschiedlich reaktiver Ruße auf die Rußabbrandgeschwindigkeit unter isothermen Bedingungen auf die aktive Ottopartikelfilterregeneration betrachtet. Zur Analyse der Partikelanzahl und -größenverteilung im Abgas wird ein Partikelspektrometer herangezogen, während die Bestimmung der Rußmassenkonzentration mit einem Rauchmessgerät erfolgt. Im Zuge der umfassenden Parameterstudie zeigt sich ein signifikantes Korrelationsverhalten zwischen den variierten Motorbetriebsparametern und der Rußreaktivität der Partikelemission, welche mittels temperaturprogrammierter Oxidation (TPO) via thermogravimetrische Analyse (TGA) ermittelt und charakterisiert wird. Zur Identifikation der Haupteinflüsse wird eine einhergehende Analyse der morphologischen Merkmale der emittierten Partikel im Hinblick auf ihre Mikro- und Nanostruktur unter Variation wesentlicher Parameter mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) in Kombination mit einem Bildauswertungsalgorithmus und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) vorgenommen. Bedingt durch ihre Entstehungshistorie unterscheiden sich Ottorußpartikeln in Bezug auf ihre Oxidationsreaktivität sowie Morphologie auf molekularer Ebene zum Teil signifikant von dieselmotorischen Partikeln. Ottomotorischer Ruß setzt sich dabei aus mehreren Rußfraktionen mit unterschiedlicher Reaktivität und Kohlenstoffnanostruktur zusammen. Die generierten ottomotorischen Partikeln decken eine Temperatur der maximalen Oxidationsrate von 500 °C bis 667 °C ab und befinden sich damit innerhalb der von Graphitfunktengenerator-Ruß und Graphit gesetzten Reaktivitätsgrenzen. Detaillierte Strukturanalysen von Primärpartikeln unter Variation motorischer und thermodynamischer Einflussparameter belegen, dass unter den untersuchten Bedingungen ausgeprägte morphologische Unterschiede im Primärpartikelbau vorliegen. Wichtige reaktivitätsbeeinflussende Parameter sind demnach vorwiegend die Qualität der Gemischbildung (Homogenisierung), die Oxidationstemperatur und -dauer der emittierten Rußpartikel. Basierend auf den vorliegenden Untersuchungen bestätigt sich die gute Übertragbarkeit der Ergebnisse aus der TPO-Oxidationsanalyse zur Reaktivitätscharakterisierung sowie die hervorragende Korrelation der Rußreaktivität ottomotorischer Partikeln mit dem spezifischen Regenerationsverhalten im Ottopartikelfilter.

1 Einleitung und Zielsetzung

Zur Erfüllung des gesetzlichen CO₂-Flottengrenzwertes, der ab 2021 bei 95 g CO₂/km liegt [1], hat sich bei Ottomotoren in den vergangenen Jahren die Direkteinspritzung in Verbindung mit Downsizing als eine der Schlüsseltechnologien etabliert. Diversen prozessführungs- und wirkungsgradtechnischen Vorteilen der Benzin-Direkteinspritzung steht jedoch der Nachteil eines höheren Partikelaustrittes infolge der unvollständigen Gemischhomogenisierung gegenüber. Explizit für Ottomotoren mit Direkteinspritzung (DI) stellt die europäische Abgasgesetzgebung EU 6 mit ihrer Limitierung der Partikelanzahl (PN) von 6×10^{11} Partikel/km und der Partikelmasse (PM) von 4,5 mg/km im praktischen Fahrbetrieb aktuell die weltweit strengste Abgasnorm hinsichtlich der Partikelemission dar. Im Gegensatz dazu sind Ottomotoren mit Saugrohreinspritzung explizit von dieser Regelung ausgenommen. Insbesondere die normkonforme Einhaltung der geringen Partikelanzahl ist für Ottomotoren mit innerer Gemischbildung ohne den Einsatz einer externen Abgasnachbehandlung eine enorme Herausforderung. Ein zentrales Thema in der derzeitigen Entwicklung von Ottomotoren stellt demzufolge die Reduzierung der Partikelemission dar.

Zahlreiche klinische, epidemiologische und toxikologische Studien [2] - [5] zu den Auswirkungen von partikulären Emissionen auf den menschlichen Organismus belegen, dass v.a. ultrafeine (< 100 nm) aus Verbrennungsmotoren emittierte Partikeln in Verbindung mit respiratorischen und kardiovaskulären Erkrankungen sowie erhöhter Mortalität stehen. Neben großer Wirkung auf die menschliche Gesundheit beeinflussen luftgetragene Partikeln zudem auch die Strahlungsbilanz der Erde und üben durch indirekten Aerosoleffekt Einfluss auf das Klima aus. Eine Reduzierung der verbrennungsmotorischen Partikelemission liegt daher im öffentlichen Interesse. Mit Blick auf die Einhaltung künftiger Emissionsrichtlinien sind rein motorstrategische Optimierungsmaßnahmen nicht mehr zielführend. Einen wichtigen technologischen Beitrag zur effektiven Reduktion der Partikelemission stellt daher der Einsatz von Partikelfiltersystemen dar. Ottopartikelfilter (OPF) erreichen abhängig von der Filtermedienstruktur, der abgeschiedenen Rußmenge, den Strömungsverhältnissen und insbesondere der eingelagerten Aschemenge eine Filtrationseffizienz von bis zu 99 % [6]. Diese die Partikelemission minimierende Technologie ist jedoch mit Herausforderungen, wie beispielsweise der Erhöhung des Abgasgedrucks mit Folge von Verbrennungsinstabilitäten und Kraftstoffmehrverbrauch oder der Entwicklung von komplexen Modellen zur Rußbelastung und kontrollierten Filterregeneration, in ihrer Anwendung verbunden. Infolge der kontinuierlichen Filtration müssen Ottopartikelfiltersysteme zur Reduzierung des Gegendrucks in regelmäßigen Intervallen, spätestens beim Erreichen der maximal zulässigen Zielbelastung, bei hohen Abgastemperaturen regeneriert werden. Zur Absenkung der erforderlichen Regenerationstemperatur des Partikelfilters existieren unterschiedliche Lösungsansätze. Eine Absenkung der Rußoxidationstemperatur durch Zugabe spezieller Kraftstoffadditive ist aufgrund des höheren Ascheeintrags in den Ottopartikelfilter und hoher Systemkosten durch zusätzliche Komponenten wie Tank und Dosiereinheit nur bedingt sinnvoll. Lösungen über eine katalytische Trägerbeschichtung des Partikelfilters sind mit weiteren Kosten und Zunahme des Differenzdrucks verbunden. Zudem kann über die Lebensdauer die Wirkung der katalytischen Beschichtung durch Deaktivierung deutlich nachlassen. Die für die Oxidation der Rußpartikel notwendigen Temperaturen

und Zeitskalen werden maßgeblich durch die Rußoxidationsreaktivität bestimmt [7], [8]. Hierbei impliziert eine hohe Rußreaktivität eine niedrige notwendige Oxidationstemperatur oder -dauer und umgekehrt [9], [10], [11]. Die genaue Kenntnis des Rußreaktivitätsverhaltens ist demzufolge für eine zeit- und verbrauchseffiziente Filterregeneration sowie eine Optimierung der Regenerationsstrategie von besonderem Vorteil [7], [12], [13]. Durch Modifizierung der Rußpartikeleigenschaften und speziell deren Reaktivität hinsichtlich Oxidation mittels motorischer Betriebsparameter eröffnet sich eine weitere weitestgehend unerforschte Möglichkeit, gezielt das Rußoxidationsverhalten innerhalb des Ottopartikelfilters positiv zu beeinflussen und infolgedessen eine signifikante Reduzierung der Abgasregenerationstemperatur oder -dauer zu bewirken. Im Ergebnis führt diese Verbesserung zu einer geringeren Anzahl an aktiven Filterregenerationsereignissen, einem geringeren Kraftstoffverbrauch sowie einer geringeren CO₂-Emission während der aktiven Regenerationsphase.

Trotz intensiver Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der motorischen Partikelbildung und -oxidation besteht Forschungsbedarf beim Oxidationsreaktivitätsverhalten von Rußpartikeln von Ottomotoren mit Direkteinspritzung. Ziel dieser Arbeit ist die systematische Untersuchung ottomotorischer Einflussparameter auf das Oxidationsverhalten von Rußpartikeln sowie die gezielte Modifikation und Steuerung der Partikelreaktivität durch Variation der Motorsteuerungsparameter. Zur Beantwortung der Fragestellung, ob und in welchem Maße sich einzelne Betriebsparameter und -zustände bei einem homogenen stöchiometrischen Brennverfahren auf die Oxidationsreaktivität von Ruß auswirken, wird eine detaillierte Parameterstudie durchgeführt. Im Zuge dieser Untersuchungen sollen durch eine gezielte Kombination aus analytischen in-situ und ex-situ Methoden Partikeleigenschafts-Reaktivitäts-Beziehungen zur Reduzierung der notwendigen Filterregenerationstemperatur und -dauer entwickelt werden. Hierzu erfolgt eine physikalisch-chemische Charakterisierung der ottomotorischen Partikelemission hinsichtlich ihrer Rußreaktivität, Rußstruktur, Rußzusammensetzung, Partikelanzahl und -größenverteilung, Rußmassenkonzentration sowie weiteren Eigenschaften in Abhängigkeit der motorischen Betriebsparameter. Weiterführende optische in-situ Untersuchungen mittels der Zwei-Farben-Pyrometrie ermöglichen eine direkte Bewertung einzelner Einflussgrößen auf die innermotorische Partikelbildung und -oxidation und tragen zur Erweiterung der Erkenntnisse aus den Betriebsparametervariationen bei. Ein weiterer Fokus dieser Arbeit liegt zudem auf der Erzeugung eines hochreaktiven Rußes über die Applikation motorischer Parameter. Neben der Identifikation und Quantifizierung innermotorischer Einflussparameter auf das Reaktivitätsverhalten von Ottorußpartikeln soll darüber hinaus der Einfluss des Schmieröls und der unterschiedlichen Kraftstoffzusammensetzung, insbesondere der Gehalt von aromaten- und sauerstoffhaltigen Komponenten, auf die Rußoxidationsreaktivität untersucht werden. Darüber hinaus wird die Auswirkung unterschiedlich reaktiver Ruße auf die aktive Partikelfilterregeneration unter isothermen Randbedingungen betrachtet.

Der Wissensaufbau in diesem Bereich und die Identifikation entscheidender Prozess- und Wirkmechanismen zur Steuerung und Erhöhung der Rußoxidationsreaktivität werden einen entscheidenden Beitrag zur Reduktion der gesamten Partikelemissionen und des regenerationsbedingten Kraftstoffmeherverbrauchs leisten.

2 Stand der Technik und Forschung

Der Verbrennungsmotor wandelt die chemisch im Kraftstoff gebundene Energie durch exotherme Oxidation des Brennstoffs und unter Ausnutzung des Gasdrucks im Arbeitsraum in mechanische Nutzarbeit um. Infolge unvollständiger Gemischaufbereitung von Kraftstoff und Luft sowie daraus resultierender lokal unterstöchiometrischer Gemischzusammensetzung bilden sich bei der Verbrennung Rußpartikel. Beginnend mit der Darstellung der Gesundheitsgefährdung durch Partikelexposition werden in diesem Kapitel die theoretischen Grundlagen zur Partikelemission anhand der Mechanismen zur Partikelformation und -oxidation sowie Zusammensetzung, Morphologie und weiteren Eigenschaften vermittelt. Aufgrund der besonderen Bedeutung wird hierbei speziell auf die Oxidationsreaktivität von motorischen Rußpartikeln eingegangen und der aktuelle Stand der Forschung aufgezeigt.

2.1 Gesundheitsrisiko durch Partikelexposition

Die Motivation für die Einführung und zunehmende Verschärfung der Abgasvorschriften hinsichtlich Partikelemissionen ist in dem Gesundheitsrisiko durch kurzzeitige und chronische Partikelexpositionen begründet. In vielen klinischen Studien und Veröffentlichungen, die zum Teil weit in die 80er Jahre zurückgehen, wird den ultrafeinen, besonders lungengängigen Partikeln ein erhöhtes Gefährdungspotenzial für den menschlichen Organismus zugesprochen [3], [12]. Auch epidemiologische Untersuchungen zeigen eine signifikante Korrelation zwischen Feinstaub, verkehrsbedingter Luftverschmutzung und Erkrankungen des Herz-Kreislauf-Systems, der Atmungsorgane, Auslösung und Verstärkung von Allergien, Krebsrisiko sowie erhöhter Mortalität [2], [4], [14], [15], [16]. „Zur Beschreibung der gesundheitlichen Effekte von Partikeln kann das D-Konzept mit den Parametern Dosis, Deposition, Dimension, Dauer, Defense (Abwehr) verwendet werden. Dieses Paradigma beschreibt konzeptionell das Verständnis der möglichen gesundheitsschädigenden Eigenschaften von Partikeln“ [5]. Die partikelinduzierte toxische Wirkungsstärke ist dementsprechend eine von zahlreichen Einflussparametern wie der kumulierten Konzentration, Lokalisation und chemischen Zusammensetzung, aber insbesondere vom aerodynamischen Partikeldurchmesser bestimmte Größe. Die Deposition (Ablagerung) im Respirationstrakt ist von den größenabhängigen Abscheidungsmechanismen und im besonderen Maße von der Partikelgröße, wie in Abbildung 2.1 ersichtlich, abhängig. Trägheitsbedingt werden hierbei grobe Partikeln durch Impaktion im Bereich der oberen Atemwege abgeschieden, können aber auch ohne Wechselwirkung mit den Atemwegen durch Ausatmung wieder austreten. Aufgrund der Anatomie des Respirationstraktes (Verengung der Atemwege) in Verbindung mit abnehmender Strömungsgeschwindigkeit erfolgt die Ablagerung von feinen Aerosolpartikeln durch Sedimentation in der Bronchialregion auf der Schleimhaut. Zum natürlichen Abwehrmechanismus des Körpers gehört der Selbstreinigungsmechanismus der Atemwegsschleimhaut, sodass die auf der Lungenoberfläche in Schleim gebundenen Partikeln durch mukoziliaren Transport (Zilien) innerhalb weniger Stunden entfernt werden. Kritisch hingegen für den menschlichen Organismus ist die Deposition von ultrafeinen, nanoskaligen Partikeln mit hohem Anteil an auf deren Oberfläche adsorbierten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Bereich der Alveolen. Diesen PAKs werden krebserregende, mutagene Eigenschaften zugeschrieben [12]. Darüber hinaus ist bekannt, dass die Zunahme der biologischen Reaktivität mit sinkender Partikelgröße

bzw. steigender Oberfläche verbunden ist. Entscheidend für die Reaktivität im Bereich der Alveolen ist die Oberflächenfunktionalisierung der Partikel mit sauerstofffunktionellen, reaktiven Spezies. Im alveolaren Bereich findet der Gasaustausch statt, weshalb der Säuberungsprozess über einen langsamen durch Makrophagen (körpereigene Zellen) vermittelten Abtransport erfolgt. Durch diese langen Verweilzeiten von Monaten bis hin zu einigen Jahren können die festen Partikeln und lösliche Komponenten mit dem menschlichen Organismus in Wechselwirkung treten.

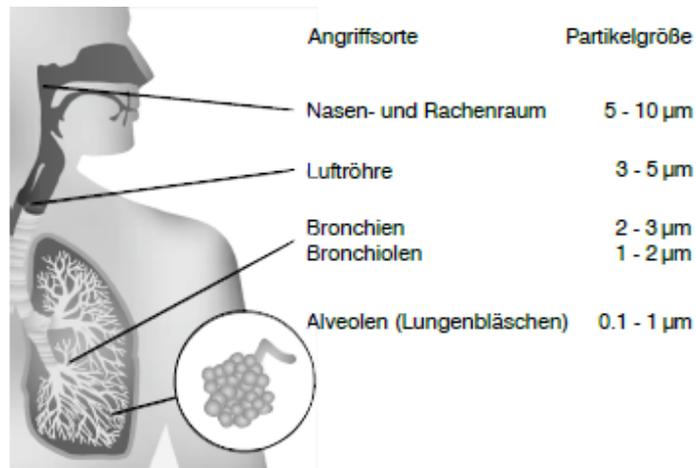


Abbildung 2.1: Ablagerungs- und Angriffsorte von Partikeln (Feinstaub) in den Atemwegen [17]

„Unterschiede in der Partikeltoxizität beruhen vielfach auch auf der Reaktionsfähigkeit der Partikeloberfläche und deren Eigenschaft, oxidativen Stress entweder direkt oder indirekt bzw. durch Indizierung von Entzündungsreaktionen auszulösen“ [5]. Eine genaue Kenntnis der verantwortlichen biochemischen und molekularen Prozesse, die toxikologischen Effekte und Auslösung von Immunantworten des Körpers zur Folge haben, liegt zum jetzigen Zeitpunkt nicht vor.

Eine interessante Studie zum Gefährdungspotential durch motorische Nanopartikeln belegt, dass Rußpartikeln eines Lkw-Motors mit geringer PN-Emission nach EU4-Abgasnorm ein deutlich höheres Potential für Entzündungsreaktionen und Zytotoxizität aufweisen als alte starkrußende Motoren unter Ausstoßung schwarzen Rauches. Als Grund vermuten die Autoren eine geringere strukturelle Ordnung der Kohlenstoffnanostruktur. Diverse partikelinduzierte Krebsarten und Lungenerkrankungen treten nach heutigem Wissensstand bei einer chronisch hohen Partikelexposition auf [4], [15], [18].

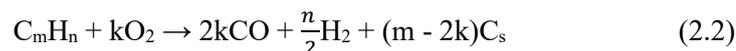
2.2 Partikelbildungsmechanismen und -oxidation

Unter idealen Bedingungen entstehen bei einer vollständigen Oxidation eines Kraftstoffes C_mH_n gemäß der Reaktionsgleichung (2.1) die Verbrennungsprodukte Kohlenstoffdioxid CO_2 und Wasser H_2O .



Rußpartikeln bilden sich im Allgemeinen in kraftstoffreichen Zonen im Brennraum des Motors. Bei Ottomotoren mit Direkteinspritzung (DI) wird die Rußbildung hauptsächlich durch eine unvollständige Gemischhomogenisierung infolge der begrenzten Zeitspanne zwischen Kraftstoffeinspritzung und Zündung verursacht [19]. Durch den Einsatz fortschrittlicher laserbasierter Diagnostik konnten Velji et al. [20] nachweisen, dass Poolbrände („Pool Fires“) die Hauptursache für die Partikelbildung im

Homogenbetrieb von DI-Ottomotoren mit zentraler Injektorposition sind. Im Schichtbetrieb treten jedoch sowohl lokal unterstöchiometrische Gemischzonen als auch Pool Fires auf, die die Bildung von Ruß infolge diffusiver Verbrennung begünstigen. Darüber hinaus zeigte Dageförde, dass der Grad der Inhomogenitäten in der Gasphase und mögliche Spray-Bauteil-Interaktionen im Wesentlichen von der Strahleindringtiefe, Einspritzstrategie, Kraftstoffeigenschaften und Zylinderinnenströmung bestimmt werden [17]. Aufgrund unvollständiger Gemischaufbereitung sowie daraus resultierenden lokalen Gemischinhomogenitäten bilden sich bei der realen Verbrennung Rußpartikeln. Neben weiteren unerwünschten Nebenprodukten kann die Rußbildung in Form von festem Kohlenstoff C_s nach Gleichung (2.2) erfolgen:



Die Untersuchungen zur Bildung und Oxidation von Rußpartikeln sind seit Jahrzehnten Gegenstand der Forschung. Trotz intensiver Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Partikelformation existieren unterschiedliche Hypothesen und Modelle zu den Bildungsmechanismen, insbesondere zum ersten Schritt der Rußbildung. Im Allgemeinen bezeichnet man den Gas-Feststoff-Übergang von gasförmigen Kohlenwasserstoffspezies zu festen Kohlenstoffpartikeln als Rußbildung. Als Ergebnis der konkurrierenden Bildungs- und Oxidationsreaktionen entstehen Partikeln. Typische Temperaturen für die kritische Rußbildung liegen zwischen 1500 K und 1800 K unter vorgemischten Bedingungen. Bei einer diffusiven Verbrennung hingegen nimmt die Rußbildung in kraftstoffreichen Gemischzonen mit der Temperatur zu, obwohl hohe Temperaturen günstig für eine schnelle Rußoxidation sind [21].

Generell kann der komplexe Rußbildungsprozess mit seinen teilweise simultan ablaufenden chemischen und physikalischen Reaktionen und Mechanismen in sechs Teilprozesse unterteilt werden:

- Pyrolyse der Kraftstoffmoleküle,
- Bildung und Wachstum polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK),
- Nukleation¹ und Partikelbildung,
- Oberflächenwachstum und Koagulation,
- Agglomeration,
- (partielle) Oxidation der Rußvorläuferspezies und Partikeln.

Abbildung 2.2 fasst schematisch den Reaktionspfad der Rußbildung nach Bockhorn [22] in der vorge-mischten Flamme mit seinen einzelnen Phasen zusammen. Die oxidative Umsetzung der molekularen Rußvorläuferspezies und Partikeln kann zu jedem Zeitpunkt des Bildungsprozesses stattfinden.

¹ Im Kontext der Rußbildung bezieht sich dieser Begriff auf den Prozess der Partikelbildung aus gasförmigen Precursoren, d.h. den Übergang von Rußvorläufermolekülen aus der Gasphase zu den ersten gebildeten Teilchen. Im Kontext der klassischen Nukleationstheorie beschreibt diese Definition hingegen die Kondensation, die einen thermodynamisch getriebenen Prozess impliziert. Der im Deutschen nicht existente englische Begriff „Inception“ [23] umfasst demgegenüber alle Mechanismen der ersten Partikelentstehung, einschließlich kinetisch getriebener chemischer Reaktionen sowie thermodynamisch getriebener Phasenübergänge. Nachfolgend wird der etablierte Begriff „Nukleation“ synonym zu „Inception“ bzw. Partikelbildung verwendet.

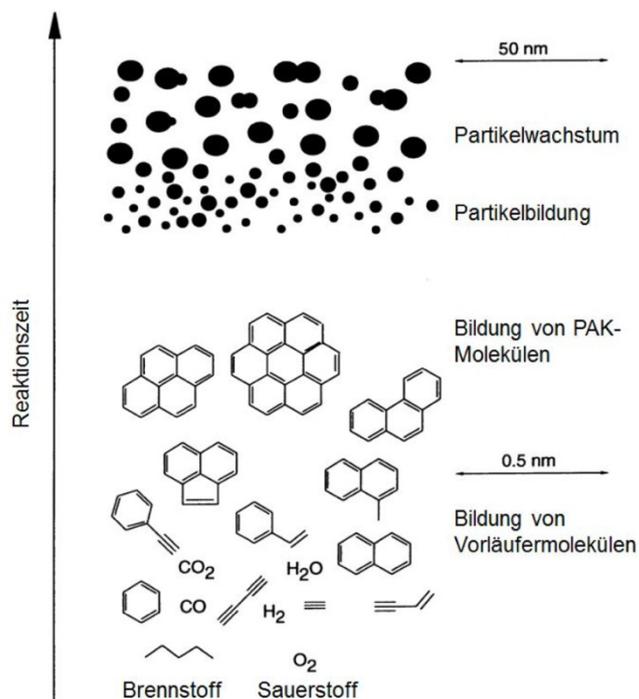


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Rußbildung nach Bockhorn [22], modifiziert nach [24]

Pyrolyse der Kraftstoffmoleküle

Den thermo-chemischen Zerfallsprozess von Brennstoffmolekülen, die eine Änderung ihrer Struktur aufgrund hoher Temperatureinwirkung unter Sauerstoffausschluss erfahren, bezeichnet man als Pyrolyse. Höhermolekulare, aliphatische Kohlenwasserstoffe werden hierbei durch Einbringung thermischer Energie und Dehydrierung (Wasserstoffabspaltung) zu kleineren, ungesättigten Kohlenwasserstoffen reduziert. Neben Radikalen überwiegen kurzkettiger C₁- und C₂-Kohlenwasserstoffe sind als weitere Spezies Polyine (C_nH₂) und Acetylen (C₂H₂) vorzufinden. Auf diese Spezies ist die Bildung des ersten aromatischen Kohlenwasserstoffringes wie beispielsweise Benzol (C₆H₆) zurückzuführen, wobei die Vinyladdition (C₂H₃) von Acetylen einer der wichtigsten Pfade der Rußbildung darstellt [18], [24], [25].

Bildung und Wachstum polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe

Eine besondere Bedeutung kommt den polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) zu, da sie eine der wichtigsten Gruppen der molekularen Rußvorläufer darstellen und der aromatische Pfad als Haupttroute für die Rußbildung angesehen wird. Der aromatische Ringbildungsmechanismus wird von den vorherrschenden Spezieskonzentrationen und Temperaturbedingungen kontrolliert und kann durch zwei mögliche Reaktionswege durch Addition eines Vinylrestes an Acetylen über eine Hoch- oder Niedertemperaturroute erfolgen [26]. Dieser Vorgang ist entscheidend für die Reaktionsgeschwindigkeit der Rußbildung. Dominierend beim planaren PAK-Wachstum ist der sogenannte HACA-Mechanismus („H-Abstraktion-C₂H₂-Addition“), der zugleich auch die Grundlage für die Acetylentheorie bildet. Dieser sequentielle, zweistufige Prozess zur Erweiterung des bestehenden Ringsystems basiert auf der H₂-Abstraktion und Aktivierung des beteiligten Aromaten durch Bildung einer freien Radikalstelle auf dem PAK-Molekül sowie der anschließenden Addition eines Acetylenmoleküls (Abbildung 2.3, oben) [11]. Durch diesen stetigen Reaktionsfortschritt wachsen die PAKs gemäß der Acetylentheorie zu immer größeren planaren Fragmenten an. Weiterhin kann eine Wasserstoffmigration in den Kohlenstoffradikalen auftreten, wodurch fünfgliedrige Ringstrukturen neben hexagonaler Struktur auftreten können [26]. Eine

weitere Möglichkeit der Ringpolymerisation stellt der Polymerisationsprozess durch direkte Kombination aromatischer Ringe bei Verwendung von Kraftstoffen mit hohem Aromatengehalt dar (Abbildung 2.3, unten). Jedoch werden mit zunehmender Temperatur die ursprünglichen Benzolmoleküle (C_6H_6) zu Acetylen abgebaut, wodurch im weiteren Verlauf der HACA-Mechanismus wieder dominiert.

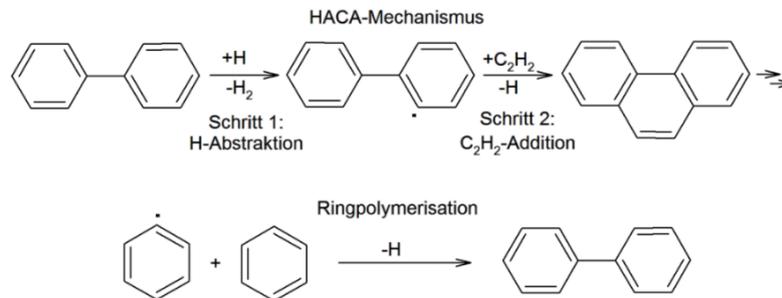


Abbildung 2.3: HACA-Mechanismus (oben) und Polymerisationsprozess durch direkte Kombination von Aromaten (unten), modifiziert nach [11]

Im Gegensatz zur Acetylentheorie basiert das Polyin-Modell auf dem Polymerisationsprozess von Polyinen als wichtige Vorläufermoleküle der Rußpartikel. Die Radikalbildung im PAK-Molekül erfolgt analog zum HACA-Reaktionsprinzip.

Nukleation und Partikelbildung

Mit der Partikelbildung wird der Übergang von Gasphasenmolekülen zum partikularen System, bei dem feste Kohlen(wasser)stoffpartikel entstehen, eingeleitet. Analog zur Bildung des ersten aromatischen Ringes existieren auch hier unterschiedliche Theorien für die Beschreibung des Partikelbildungsprozesses, welche abhängig von den Vorläufermolekülen und der zugrundeliegenden Rußbildungstheorie sind. Beim Erreichen kritischer PAK-Größe haften diese kollidierten PAK durch Van-der-Waals-Kräfte aneinander, was infolgedessen zur Bildung von Dimeren, Trimeren und höheren Oligomeren führt. Bereits ab der Bildung von PAK-Dimeren spricht Frenklach von Primärpartikeln, da die PAK-Struktur nicht mehr in einer Ebene angeordnet ist [25]. Durch den Koagulationsprozess von planaren PAK formieren sich räumliche Cluster, deren Wachstum auf örtliche und primäre Reaktionszonen (Ionenkonzentrationen und Reaktionstemperaturen) limitiert ist. Eine andere Alternative für die Partikelbildung ist die Kondensation von übersättigtem Polyin-Gas mit radikalischen Polyin-Komplexen. Die Polymerisation, Bildungsgeschwindigkeit der Polyin-Komplexe, bestimmt die Rate der Nukleation. In der Praxis findet man beide Reaktionen gemischt vor. Charakteristisch für diese Rußprimärpartikel ist ihre nahezu sphärische Form mit einem Durchmesser von ca. 1,5 nm. Mit einer Masse von ca. 2000 u tragen die Primärpartikel zwar keinen signifikanten Anteil zu der gesamten Rußpartikelmasse bei, stellen jedoch aufgrund ihrer Oberfläche eine wichtige Grundlage für weitere Wachstumsfolgereaktionen dar [27].

Oberflächenwachstum und Koagulation

Nach dem Nukleationsprozess erfolgt weiteres Wachstum der Primärpartikel durch Massenzunahme infolge ablaufender Oberflächenwachstumsreaktionen und reaktiver Partikel-Partikel-Koagulationsvorgänge. Heterogene Wachstumsreaktionen auf der Oberfläche basieren auf dem von Frenklach postulierten HACA-Reaktionsprinzip, demnach es zuerst durch Wasserstoff-Abstraktion zur Aktivierung der Oberfläche mit Radikalbildung und anschließend zur Acetylenanlagerung an die aktiven Oberflächenzentren kommt [25]. Hierbei tritt eine Oberflächentransformation mit Wanderung der Atome auf [26].

Als primärer Reaktionspartner aus der Gasphase gilt Acetylen, da keine anderen Spezies in ausreichend hoher Konzentration während des Oberflächenwachstums vorkommen [28]. Alterungsbedingt nimmt die Wachstumsrate der Oberfläche mit der Zeit ab, sodass das Partikelwachstum durch Massenzunahme langsam zum Erliegen kommt. Grund hierfür ist einerseits die Abnahme von radikalischen Zentren auf der Oberfläche und zum anderen die sinkende Acetylenkonzentration in der Flamme. Im weiteren Verlauf der Dehydrierung nimmt das H/C-Verhältnis ab. Bei diesem Vorgang bleibt die Partikelanzahl nahezu identisch, wohingegen der Durchmesser und die Masse der Partikel zunehmen. Insgesamt werden durch das Oberflächenwachstum ca. 95 % der gesamten Rußmasse gebildet [27]. Parallel zum Oberflächenwachstum werden durch reaktive Partikel-Partikel-Kollisionen neue Primärpartikel durch Koagulation gebildet. Zwei Primärpartikel verschmelzen hierbei in Folge reaktiver Kollision zu einem neuen größeren Primärpartikel mit nahezu sphärischer Form. Aus diesem Koagulationswachstum resultiert folglich eine Abnahme der Partikelanzahl bei gleichbleibender Gesamtmasse. Zudem findet in der späten Phase des Rußbildungsprozesses eine Karbonisierung statt, bei der die zu Beginn vorliegende relativ amorphe Partikelstruktur durch Anwachsen und Ausrichten der polyaromatischen Schichten sowie Eliminierung von funktionellen Gruppen graphitähnlicher wird [11].

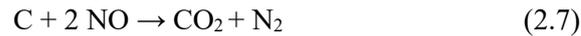
Agglomeration

Mit Abnahme der aktiven Oberflächenfunktionalisierung und einhergehend der Reaktionsfreudigkeit verlieren Primärpartikel ihre Fähigkeit zur Umstrukturierung. Neben wachsendem Partikeldurchmesser ist dies der in der Literatur genannte Grund für den Übergang von der Koagulation zur Agglomeration, zu der es bei weiteren Kollisionen kommt. Die Agglomeration beschreibt das Aneinanderheften der Primärpartikel zu kettenförmigen, fraktalen Strukturen, wodurch Rußpartikel ihre typische, charakteristische Form erhalten. Im Vergleich zur Koagulation verändert sich die Oberfläche der einzelnen Primärpartikel der Agglomerate nicht mehr [7], [22], [26]. Im Allgemeinen unterliegen Verbrennungsaerosole aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung einer schnellen Agglomeration.

(Partielle) Oxidation von Rußvorläuferspezies und Rußpartikeln

In Konkurrenz zur Rußformation steht die (partielle) Rußoxidation, die zeitgleich zu den zuvor beschriebenen Bildungsmechanismen einsetzen und diesen entgegenwirken kann. Aufgrund von auftretenden Gemischinhomogenitäten bei der direkten Kraftstoffeinbringung in den Brennraum überlappen sich diese Prozesse örtlich und zeitlich. Das Verhältnis der Bildungsrate zur Oxidationsrate von Ruß bestimmt die im Zylinder und später im Abgas gemessene Rußmasse. Durch sauerstoffhaltige Verbindungen werden Rußvorläufermoleküle aus der Gasphase und gebildete Rußpartikel zu Kohlenstoffmonoxid und -dioxid oxidiert. Neben dem Hydroxyl-Radikal zählen atomarer und molekularer Sauerstoff zu den wichtigsten Oxidationsmitteln. Weitere typische Oxidantien sind Stickstoffdioxid, Stickstoffmonoxid, Distickstoffoxid, Kohlenstoffdioxid und Wasser. Die Globalreaktionen können gemäß Gl. 2.3 – 2.10 beschrieben werden [11], [26].





Liegt eine Oxidation eines Kohlenstoffs zu CO vor, so kann dieser trotz kraftstoffreicher Bedingungen nicht mehr am Rußentstehungsprozess teilnehmen [29]. Nach Stanmore et al. [30] kann grundsätzlich eine Unterscheidung der Rußoxidation in eine Hochtemperatur-Oxidation ($T > 800 \text{ K}$) und eine Niedertemperatur-Oxidation ($T < 800 \text{ K}$) vorgenommen werden. Als Promotor der Rußoxidation dienen unter brennstoffreichen Bedingungen in der Flamme reaktive Spezies wie beispielsweise OH-Radikale und atomarer Sauerstoff [11]. Bei stöchiometrischen und überstöchiometrischen Luftverhältnissen hingegen ist molekularer Sauerstoff der primäre Oxidationspartner. Unter motorischen Randbedingungen ist für die Auslegung der Regenerationsstrategie von Partikelfiltern (O_2 - und NO_2 -basierte Regeneration) die Niedertemperatur-Oxidation von besonderer Bedeutung. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt die Untersuchung des Oxidationsverhaltens bzw. der Eigenschafts-Reaktivitäts-Beziehungen von ottomotorischen Rußpartikeln im Abgastrakt des Verbrennungsmotors.

Der Oxidationsvorgang von Ruß umfasst mindestens zwei Reaktionsschritte. Nach dem Reaktionsschema von Marsch und Kuo beginnt die Oxidation mit Sauerstoff im ersten Reaktionsschritt mit der Adsorption eines Sauerstoffmoleküls aus der Umgebung auf der Rußoberfläche, was infolgedessen zur Bildung eines chemisorbierten Kohlenstoff-Sauerstoff-Komplexes $\text{C}(\text{O}_2)$ an einer aktiven Kohlenstoffbindestelle C_f führt. Im zweiten Reaktionsschritt, der Desorption (Chemisorption), zerfällt dieser zuvor gebildete Komplex auf der Partikeloberfläche zu atomaren Sauerstoff-Kohlenstoff-Komplexen unter Einbeziehung eines weiteren Kohlenstoffs. Bei Folgereaktionen werden CO und CO_2 mit Abspaltung eines Kohlenstoffs aus der Kohlenstoffmatrix gebildet, was zur Entstehung weiterer aktiver Kohlenstoffzentren C_f führt [26]. Infolgedessen nimmt die Rußmasse ab. Dabei kann die oxidative Umsetzung der Kohlenstoffatome entweder auf der Oberfläche oder im Inneren der Rußpartikel erfolgen [30]. Im Gegensatz zu reaktiveren Oxidationsmitteln, die bereits an der Rußoberfläche abreagieren, können unreaktivere Oxidantien in Abhängigkeit von der Oberflächenbeschaffenheit und Porosität bis ins Partikelinnere vordringen und dort die Oxidation der Kohlenstoffatome einleiten [31]. Aus der Betrachtung von unterschiedlichen Desorptionsenergien für CO und CO_2 [32] lässt sich schlussfolgern, dass auf der Partikeloberfläche zwei Arten von aktiven Bindungszentren existieren müssen. Bei der Adsorption von sauerstoffhaltigen Molekülen aus der Gasphase werden zuerst die aktiveren Bindungsstellen besetzt, welche dann zur späteren Kohlenstoffmonoxid-Bildung führen. Die weniger aktiven Bindungsstellen sind hingegen bei der Oxidation aktiv und tragen zur CO_2 -Bildung bei. Im Gegensatz zum Sauerstoff stellt Stickstoffdioxid ein wesentlich reaktiveres Oxidationsmittel dar [26]. Untersuchungen zu anderen Oxidationsmitteln und einem Gemisch aus diesen zeigen auf, dass die Intensität und Geschwindigkeit der Oxidation eine sehr starke Abhängigkeit vom Oxidationsmittel aufweisen. Darüber hinaus kann eine gegenseitige Beeinflussung bei gemischten Oxidationsmitteln auftreten. Unter motorischen Bedingungen stellt sich die höchste Oxidationsgeschwindigkeit bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff, Stickstoffdioxid und Wasserdampf ein. Die zusätzliche Anwesenheit von H_2O in Form von Wasserdampf führt zur verstärkenden Oxidationswirkung, wobei dieser Effekt mit zunehmender Temperatur nachlässt [11]. Von großer Relevanz für die Oxidationscharakteristik und -kinetik sind neben der