

Einflüsse der Kraftstoffzusammensetzung sowie erneuerbarer Kraftstoffkomponenten auf die Verbrennung und Emissionen eines Ottomotors

Einflüsse der Kraftstoffzusammensetzung sowie erneuerbarer
Kraftstoffkomponenten auf die Verbrennung und Emissionen eines Ottomotors

Von der Fakultät für Maschinenbau
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung der Würde

eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von: Dipl.-Ing. Michael Albrecht
geboren in: Braunschweig

eingereicht am: 05.05.2020

mündliche Prüfung am: 30.10.2020

Vorsitz: Prof. Dr. Ferit Küçükcay

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Peter Eilts
Prof. Dr. Jürgen Krahl

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliographische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2020

Zugl.: (TU) Braunschweig, Univ., Diss., 2020

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2020

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2020

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-7312-1

eISBN 978-3-7369-6312-2

Vorwort

Diese Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter des Instituts für Verbrennungskraftmaschinen (ivb) der Technischen Universität Braunschweig.

Ich bedanke mich besonders bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Peter Eilts für die Betreuung der Arbeit am Institut sowie den Mitarbeitern und Kollegen des ivb, besonders den Mitarbeitern der Werkstatt, für Unterstützungen während meiner Zeit dort. Zudem ein geht ein Dank an Prof. Dr. Jürgen Krahl für die Übernahme des Amtes als Zweitprüfer dieser Arbeit und Prof. Dr. Ferit Küçükay für den Vorsitz.

Ein weiterer Dank geht an die Dr. Ing. h.c. F. Porsche AG für das Bereitstellen einiger Kraftstoffe, die in dieser Arbeit untersucht wurden sowie für die aufschlussreichen Gespräche im Rahmen des durchgeführten Projekts. Zudem möchte ich mich bei dem Institut für Ökologische und Nachhaltige Chemie (IÖNC) der TU Braunschweig bedanken, das die Viskositätsmessungen für die untersuchten Kraftstoffe durchgeführt hat.

gez. Michael Albrecht

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	VII
Formelzeichen und Indizes	IX
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen und Stand der Technik	3
2.1 Ottomotoren	3
2.1.1 Stand der Technik	3
2.1.2 Schadstoffemissionen	5
2.2 Ottokraftstoffe	13
2.2.1 Relevante Kenngrößen	15
2.2.2 Abschätzmethoden	24
2.2.3 Alternative Kraftstoffe	29
3 Versuch	35
3.1 Versuchsträger	35
3.2 Prüfstand und Messtechnik	36
3.2.1 Prüfstand	36
3.2.2 Druckindizierung	36
3.2.3 Abgasanalyse	36
3.2.4 Partikelmesstechnik	37
3.3 Kraftstoffauswahl	40
3.3.1 Kraftstoffe	40
3.3.2 Kraftstoffkomponenten	43
3.3.3 Eigenschaften der untersuchten Kraftstoffe und Komponenten . .	48

3.4	Versuchsreihen	51
3.4.1	Variation des Einspritzbeginns	52
3.4.2	Katalysatorheizen	52
3.4.3	AGR-Variation	53
3.5	Simulation	53
4	Darstellung und Auswertung der Versuchsergebnisse	55
4.1	SOI-Variation	55
4.1.1	Partikelemissionen unter 23 nm	66
4.1.2	Vergleich der Steuerzeiten EM130 und EM80	71
4.2	AGR-Variation	77
4.3	Katalysatorheizen	81
4.3.1	Einlasssteuerzeit EM130	81
4.3.2	Einlasssteuerzeit EM80	87
4.4	Nachrechnung der NO-Emissionen	90
4.4.1	Einflussfaktoren des Kraftstoffs auf die NO-Emissionen	93
5	Diskussion des Kraftstoffeinflusses	97
6	Zusammenfassung und Ausblick	107
	Literaturverzeichnis	109
	Abbildungsverzeichnis	127
	Tabellenverzeichnis	133
	Formelverzeichnis	134
A	Anhang zu Grundlagen	135
B	Anhang zu Versuchsergebnissen	143
B.1	SOI-Variationen	144
B.2	AGR-Variation	166

B.3	Katheizen	167
C	Anhang - Zusätzliche Informationen	169
C.1	Sensitivität Transportwerte des Kraftstoffs	169
C.2	Vergleich der Partikelmessgeräte SMPS und EEPS	170
C.3	Kraftstoffe	172
C.3.1	Bestimmung des Mindestluftbedarfs	177

Abkürzungen

Zeichen	Bedeutung
ABE	Aceton-Butanol-Ethanol
AGR	Abgasrückführung
ASF	Anti-Spark-Fouling
Br	Brennstoff
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CPC	Kondensationspartikelzähler, engl.: Condensation Particle Counter
DMA	Differential Mobility Analyzer
DMC	Dimethylcarbonat
EEPS	Engine Exhaust Particle Sizer
EM80	Einlasssteuerzeit mit maximalem Ventilhub bei 80 °KW nach Ladungswechsel-OT
EM130	Einlasssteuerzeit mit maximalem Ventilhub bei 130 °KW nach Ladungswechsel-OT
ETBE	Ethyl tert-Butylether
HC	Kohlenwasserstoffe
KW	Kurbelwinkel
LW	Ladungswechsel
MeFo	Methylformiat
MTBE	Methyl tert-Butylether
NO _x	NO und NO ₂
MOZ	Motor Oktanzahl
OT	Oberer Totpunkt

PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PN	Partikelanzahl, engl.: Particulate Number
PtL	Power-to-Liquid
PtM	Power-to-Methanol
ROZ	Reserach Oktanzahl
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
SOI	Einspritzbeginn, engl.: Start of Injection
TPA	Drei-Druck-Analyse, engl.: Three Pressure Analysis
VL	Vollast
VLi	Vapour Lock Index
ZOT	Zünd-OT

Formelzeichen und Indizes

Formelzeichen	Bedeutung	Einheit
α_Z	Zündwinkel	°KW vor ZOT.
b_i	spezifischer indizierter Kraftstoffverbrauch	$\frac{\text{g}}{\text{kWh}}$
c_p	spezifische isobare Wärmekapazität	$\frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$
$CO_{2,x}$	CO ₂ -Gehalt am Ort x	%
CoV_{pmi}	Variationskoeffizient des indizierten Mitteldrucks	%
D_p	Partikeldurchmesser	m
DBE	Double Bound Equivalent (Doppelbindungsequivalent)	-
$DVPE$	Dry Vapor Pressure Equivalent	kPa
h_i	spezifische Enthalpie des Stoffes i	$\frac{\text{J}}{\text{kg}}$
$\overline{H_G}$	Gemischheizwert für luftansaugende Motoren	$\frac{\text{MJ}}{\text{m}^3}$
H_u	unterer Heizwert	$\frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$
$HV50$	Schwerpunktlage des Heizverlaufs	°KW
l_{min}	Mindestluftbedarf	$\frac{\text{kg Luft}}{\text{kg Kraftstoff}}$
λ	Verbrennungsluftverhältnis	-
ν	kinematische Viskosität	$\frac{\text{mm}^2}{\text{s}} = \text{cSt}$
μ	dynamische Viskosität	Pa·s
o_{min}	Mindestsauerstoffbedarf	$\frac{\text{mol Sauerstoff}}{\text{kg Kraftstoff}}$
p_{mi}	Indizierter Mitteldruck	bar
ρ	Dichte	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
σ	Oberflächenspannung	$\frac{\text{N}}{\text{m}}$
SMD	Mittlerer Sauterdurchmesser	m
T	Temperatur	K

TVP	True Vapor Pressure	Pa
VLI	Vapor Lock Index	-
x_{AGR}	AGR-Rate	%

Indizes

Index	Bedeutung
A	Luft
b	Siedepunkt
L	Flüssigkeit
ref	Referenzzustand

1 Einleitung

Im Hinblick auf die globale Erwärmung aufgrund der Verbrennung fossiler Brennstoffe durch den Menschen und den daraus folgenden CO₂-Emissionen müssen Lösungen gefunden werden, die eine Reduktion der Produktion von Treibhausgasen ermöglichen. Neben der Elektromobilität, also dem Antrieb von Fahrzeugen über Batterien (BEV) oder Brennstoffzellen (FCV), gibt es die Möglichkeit, CO₂-neutrale Kraftstoffe in herkömmlichen Verbrennungsmotoren zu verwenden, um die Vorteile von flüssigen Energiespeichern und deren hohen Energiespeicherdichte weiterhin nutzen zu können. Durch die Kombination von elektrischem und verbrennungsmotorischem Antrieb in Hybrid- (HEV) bzw. Plug-in-Hybrid-Fahrzeugen (PHEV) ist eine Senkung des gesamten Bedarfs an Kraftstoff möglich. Zur Herstellung CO₂-neutraler Kraftstoffe ist es notwendig, dass die Stoffe aus Biomasse, wie beim Ethanol im E10-Kraftstoff üblich, oder elektrochemisch aus Synthesegas hergestellt werden, wobei die notwendige Energie aus regenerativen Quellen stammt. Das Synthesegas wird in diesem Fall aus dem CO₂ der Luft und Wasser hergestellt, sodass hier kein zusätzlicher fossiler Kohlenstoff verwendet wird.

Bei der Herstellung der Kraftstoffe aus Synthesegas besteht die Möglichkeit, Kraftstoffe so zusammzusetzen, dass durch sie weniger Schadstoffemissionen wie Partikel / Feinstaub oder Stickoxide emittiert werden, was beides Gegenstand aktueller öffentlicher Diskussionen ist. Synthetisch hergestellte Kraftstoffe können sofort und ohne zusätzliche Infrastruktur an Tankstellen verteilt und in jedem Fahrzeug genutzt werden. Dabei kann bereits ein Zumischen von erneuerbar hergestelltem Kraftstoff zu herkömmlichem fossilem Kraftstoff zu einer Senkung der CO₂-Emissionen im Verkehr führen.

In dieser Arbeit werden Untersuchungen vorgestellt, die zum einen den Einfluss der Kraftstoffzusammensetzungen, zum anderen die Einflüsse von spezifischen Stoffeigenschaften auf die Verbrennung und Emissionen eines Ottomotors zeigen. Dafür wurden vier Kraftstoffgemische sowie vier regenerativ herstellbare, mögliche Kraftstoffkomponenten in unterschiedlichen Messreihen untersucht.

2 Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

2.1 Ottomotoren

2.1.1 Stand der Technik

In den letzten 15 bis 20 Jahren hat sich mit wenigen Ausnahmen die Direkteinspritzung in Kombination mit Aufladung und Verkleinerung des Hubraums bei Ottomotoren durchgesetzt. Zudem werden nahezu flächendeckend variable Ventiltriebe in unterschiedlichen Ausprägungen eingesetzt.

Da der Kraftstoff direkt in den Brennraum eingebracht wird und dort verdampft, wird dem Brennraum Energie in Form der benötigten Verdampfungsenthalpie entzogen, was zu einer Verringerung der Temperatur führt. Geschieht dies während des Ansaugvorgangs, kann die Kühlung zu einer verbesserten Luftfüllung im Brennraum führen. Weiterhin wird der thermische Wirkungsgrad verbessert, wenn die Temperatur zum Verbrennungsstart geringer ist, was zu einer Senkung des Kraftstoffverbrauchs führt. Die Direkteinspritzung führt neben den genannten Vorteilen auch zu Nachteilen bezüglich Emissionen. Vor allem Partikelanzahl und Kohlenwasserstoffemissionen sind im Vergleich zu konventionellen Saugrohreinspritzern erhöht. Die Direkteinspritzung ermöglicht auch Konzepte wie Schichtladung, die in Kombination mit magerer Verbrennung zu dieselmotorähnlichen Wirkungsgraden führen kann. Dabei wird der Kraftstoff sehr spät in den Kompressionstakt des Motors eingespritzt, sodass bei der Zündung ein zündfähiges Gemisch im Bereich der Zündkerze vorliegt. Das globale Luftverhältnis kann wesentlich größer als eins sein ($\lambda \gg 1$). Hierdurch werden jedoch auch die diesel-

motortypischen Nachteile übernommen, wie hohe Stickoxid- und Partikelemissionen, weshalb dieser Ansatz, aufgrund der hohen Kosten für die Abgasnachbehandlung, nicht von allen Herstellern verfolgt wird.

Durch die Kombination der Direkteinspritzung mit einer Aufladung des Motors kann der Wirkungsgrad weiter gesteigert werden. Wird der Hubraum zudem verkleinert, so wird im Allgemeinen von Downsizing gesprochen. Die Hubraumverkleinerung ist möglich, da durch die Aufladung höhere Mitteldrücke erreicht werden können (in der Regel etwa Faktor 2 bis 2,5 höher), wodurch die gleiche Leistung mit geringerem Hubraum erreicht werden kann. Diese Tatsache ermöglicht auch das sogenannte Downspeeding, was bedeutet, dass der Motor bei niedrigeren Drehzahlen betrieben werden kann und dabei die gleiche Leistung aufweist. Dies hat den Vorteil verringerter Reibung, wodurch wiederum der Kraftstoffverbrauch sinkt [1, S. 197ff].

Zudem ist die Variabilität der Nockenwellen eine Technologie zur weiteren Verringerung des Kraftstoffverbrauchs und der Schadstoffemissionen wie NO_x und Partikel. Diese werden bei Automobilherstellern in unterschiedlichen Ausprägungen eingesetzt, wobei hier von reiner Phasenverstellung bis Variabilität von Öffnungsdauern und Ventilhub alles Einzug in serienmäßige Ottomotoren gefunden hat [2, 3, 4]. Durch die variablen Nockenwellen lassen sich die Füllung (bspw. Miller-Zyklus) im Brennraum sowie der Restgasgehalt bestimmen. Es können die Steuerzeiten der Ansaugseite nach früh gestellt werden (frühes Schließen des Einlassventils), sodass zum einen weniger Luft im Zylinder gefangen wird und zum anderen beim Ausschleiben in das Saugrohr geschobenes Abgas wieder angesaugt wird [5]. Wird das Einlassventil früh im Ansaugtakt geschlossen, wie beim Miller-Brennverfahren, findet eine Entspannung und damit Kühlung des Gemisches stattfindet. Weiterhin kann durch Scavenging im niedrigen Drehzahlbereich die Drehzahl des Turboladers erhöht werden, indem Luft während des Ladungswechsels durch den Motor gespült wird [1, S. 344]. Dies führt zu einem höheren Abgasmassenstrom, jedoch aufgrund des für den Drei-Wege-Katalysator notwendigen Lambda-Eins-Konzepts, zu erhöhten Emissionen (Partikel, CO und HC), da im Brennraum ein unterstöchiometrisches Lambda eingestellt werden muss, um die durchgespülte Frischluft auszugleichen.

Eine externe Abgasrückführung (AGR) ist bei Ottomotoren, anders als bei Dieselmotoren, nicht üblich. Im Hybridsystem von Toyota sind aktuelle Ottomotoren mit einer externen, gekühlten AGR ausgestattet, um den Wirkungsgrad zu erhöhen [6]. In der Vergangenheit gab es Konzepte für Ottomotoren mit gekühlter Hochlast-AGR, die im Bereich der Bauteilschutzgrenzen von Downsizing-Ottomotoren Vorteile hinsichtlich des Verbrauchs ermöglicht und das Klopfverhalten optimierte [7]. Dabei wirkt sich die Wärmekapazität des Abgases positiv auf die Temperaturen im Brennraum und damit im Abgasstrang aus.

Die aktuellsten Neuentwicklungen im Bereich der Ottomotoren sind ein homogener selbstzündender Ottomotor von Mazda sowie eine variable geometrische Verdichtung von Infiniti [8, 9].

2.1.2 Schadstoffemissionen

Durch den Verbrennungsprozess in Ottomotoren werden Schadstoffe emittiert. Im Folgenden werden die durch den Gesetzgeber reglementierten Schadstoffe und deren Ursprung erörtert.

2.1.2.1 Stickoxide

Mit dem Begriff Stickoxide werden die Moleküle NO , NO_2 , NO_3 , N_2O , N_2O_3 , N_2O_4 und N_2O_5 bezeichnet [10]. Die bedeutendsten Vertreter aus der Verbrennung sind NO und NO_2 (NO_x), wobei das NO_2 zu NO -Verhältnis nach Heywood [11] für die ottomotorische Verbrennung vernachlässigbar klein ist. Der hauptsächliche Teil der Stickoxide im Abgas stammt durch die Stickoxidbildung bei hohen Temperaturen, den sogenannten thermischen NO_x . Das Bildungsmaximum liegt für diese NO bei Temperaturen von rund 2200 K bis 2400 K und einem leicht mageren Kraftstoff-Luft-Verhältnis von $\lambda \approx 1,05 - 1,1$ [10].

Das, aus dem im Kraftstoff enthaltenen Stickstoff entstehende, Brennstoff NO oder das über den Fenimore-Mechanismus innerhalb der Flammenfront gebildete Prompt- NO sind meist nicht von ausschlaggebender Bedeutung [1].

Die Bildung thermischen Stickstoffmonoxids kann durch das Modell von Zeldovich, dem Zeldovich-Mechanismus, berechnet werden. Der Mechanismus ist unter anderem in [11] beschrieben und wird in der Simulationssoftware GT-Power zur NO-Berechnung verwendet.

Die NO-Bildungsmechanismen aus atmosphärischem Stickoxid lauten



Für diese Reaktionen definierte Zeldovich Konstanten oder von der Temperatur abhängige Funktionen, die die Reaktionsrate für die Hin- und Rückreaktionen in den gültigen Temperaturbereichen bestimmen [11]. Diese sind in Tabelle 2.1 dargestellt, wobei die erste Reaktion die langsamste und damit die geschwindigkeitsbestimmende ist. Durch die Temperatur im Exponenten der Reaktionsrate ergibt sich für eine Verdoppelung der Temperatur von 2500 K auf 5000 K ein Faktor 2000 in der Reaktionsrate der ersten Reaktionsgleichung.

Tabelle 2.1: Reaktionsraten zur NO-Bildung [11]

Reaktionsgleichung	Reaktionsrate / $\frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	Temperaturbereich
$O + N_2 \rightarrow NO + N$	Hin: $7,6 * 10^{13} * e^{-38.000/T}$ Rück: $1,6 * 10^{13}$	2000-5000 300-5000
$N + O_2 \rightarrow NO + O$	Hin: $6,4 * 10^9 * T * e^{-3150/T}$ Rück: $1,5 * 10^9 * T * e^{-19.500/T}$	300-3000 1000-3000
$N + OH \rightarrow NO + H$	Hin: $4,1 * 10^{13}$ Rück: $2,0 * 10^{14} * e^{-23.650/T}$	300-2500 2200-4500

2.1.2.2 Kohlenstoffmonoxid

Kohlenstoffmonoxid (CO) ist ein Produkt der unvollständigen Verbrennung durch Sauerstoffmangel. Bei der Abwesenheit von Sauerstoff ist es nicht möglich das CO weiter

zu Kohlenstoffdioxid (CO_2) zu oxidieren. Dabei läuft die Oxidation von CO in Konkurrenz zur Oxidation des Wasserstoffs zu Wasser ab [1].

2.1.2.3 Kohlenwasserstoffe

Kohlenwasserstoffe (HC) sind unverbrannter Kraftstoff, der aufgrund von unzureichender Verdampfung, Kondensation an Brennraumwänden oder Anlagerungen im bspw. Feuersteg oder Quetschspalt aus dem Brennraum ausgeschoben wird. Eine weitere Quelle ist das Flammenlöschen nahe kalter Brennraumwände, Wall-Quenching, wodurch die Flammenfront einen Teil des im Brennraum befindlichen Kraftstoffs nicht erreicht [1].

2.1.2.4 Partikel

Als Partikel werden diejenigen Bestandteile im Abgas bezeichnet, die bei Temperaturen unter $52\text{ }^\circ\text{C}$ von einem bestimmten Filter aufgefangen werden, nachdem das Abgas nach definiertem Verfahren verdünnt wurde [1, 12]. Die Herkunft von Partikelemissionen aus Ottomotoren ist komplexer als die Herkunft der gasförmigen Emissionen. Partikel aus Ottomotoren setzen sich aus Ruß, also elementarem Kohlenstoff, organischen und anorganischen Bestandteilen zusammen, wobei die organischen Bestandteile aus auskondensierten oder kristallisierten Kohlenwasserstoffen bestehen. Anorganische Partikel haben ihren Ursprung durch die Verbrennung von Öl, wodurch Asche entsteht, sowie aus Abrieb aus dem Motor wie Metallspäne oder Rost [1].

Abbildung 2.1 zeigt den Temperatur- und Luftverhältnisbereich, der für die Rußbildung in einem Gemisch verantwortlich ist. Dabei zeigt sich, dass bei lokalen Luftverhältnissen von unter 0,6 die Rußentstehung bei 1600 K beginnt. Bei sinkenden sowie steigenden Temperaturen sinkt das lokale Luftverhältnis für eine Rußproduktion. Diese Bereiche treten in Ottomotoren, vor allem bei solchen mit Direkteinspritzung, lokal auf, wodurch Teile des Kraftstoffs diffusiv verbrennen. Neben der unzureichenden Durchmischung des Kraftstoff-Luft-Gemisches ist das Benetzen von Bauteilen, wie Kolben, Liner und Ventilen, bei direkteinspritzenden Motoren eine Quelle von Partikel- / Rußemissionen. Hier helfen neben applikativen Maßnahmen wie das korrekte Auslegen des

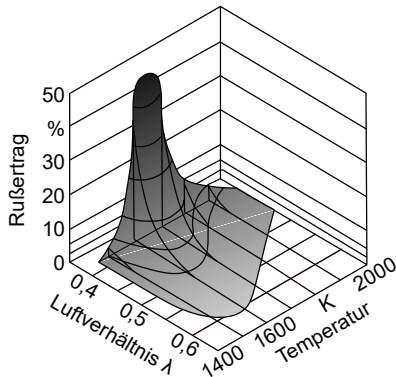


Abbildung 2.1: Rußentstehung in Abhängigkeit der Temperatur und des Lambdas, eigene Darstellung nach [1, S. 491]

Einspritzbeginns, aus dem Englischen als SOI bezeichnet, und der Steuerzeiten der Nockenwellen vor allem konstruktive Maßnahmen wie ausreichende Luftbewegung sowie eine optimierte Einspritzventilauslegung, um die Benetzung von Bauteilen zu minimieren [13].

Nach Bockhorn et al. [14] werden aus dem Kraftstoff stammende Partikel durch unvollständige Verbrennung der Kohlenwasserstoffe verursacht. Danach spielen große aromatische Kohlenwasserstoffe (Aromaten) eine entscheidende Rolle, die bei unvollständiger Verbrennung zu Primärpartikel heranwachsen können. Durch Zusammenschluss dieser Primärpartikel (Koagulation) können die Partikel wachsen. Die Doppelbindungen der Aromaten erhöhen die Bindungsenergie innerhalb des Moleküls, was die Nachoxidation erschwert [15]. Auch Modelle zur Vorhersage von Partikelemissionen stützen sich auf den Aromatengehalt bzw. die Doppelbindungen in einem Kraftstoff. Hierauf wird später in Abschnitt 2.2.2.3 eingegangen.

Eine von Bockhorn et al. beschriebene Hypothese unterstellt, dass durch die Verbrennung und Aufspaltung der Kohlenwasserstoffe aus dem Kraftstoff kleine Radikale entstehen, die bei Kraftstoffüberschuss im Brennraum Acetylen mit der Summenformel C_2H_2 (auch Ethin, $H-C\equiv C-H$) bilden. Das Acetylen unterstützt die Bildung von größeren Aromaten, aus denen während der Verbrennung polyzyklische aromatische

Kohlenwasserstoffe (PAK) entstehen können [14, S. 165ff]. Der Zusammenhang von Partikelemissionen und im Abgas enthaltenem Ethin wurde unter anderem von Rohde-Brandenburger [16] untersucht und bestätigt. Weiter schließen sich die gewachsenen Aromaten zusammen, die wiederum die Primärpartikel bilden. Diese Primärpartikel können wiederum koagulieren und Moleküle aus der Gasphase aufnehmen, wodurch die Oberfläche wächst. Die graphische Darstellung des Partikelwachstums in Abhängigkeit der Reaktionszeit ist in Abbildung 2.2 zu sehen.

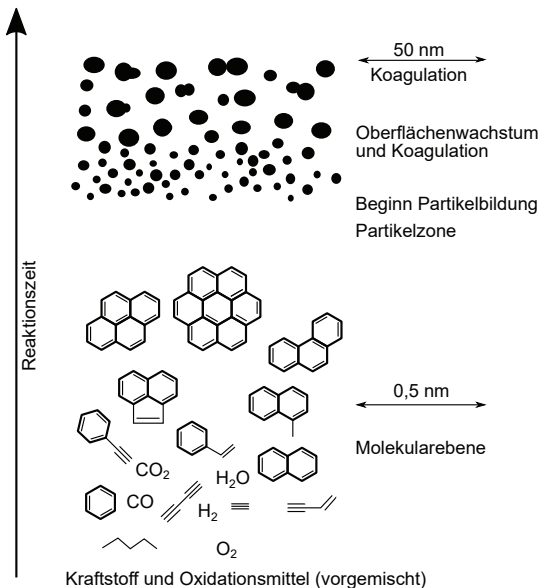


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Rußentstehung in homogenen Gemischen in Abhängigkeit der Reaktionszeit, eigene Darstellung nach [14]

Auch Glassman beschreibt einen Einfluss des Ethins auf das Wachstum von Partikeln bzw. die Bildung von PAK [17]. McEnally et al. beschreiben einen proportionalen Zusammenhang zwischen dem Vorkommen von Benzol und Partikelemissionen in einer Verbrennung. Danach können das Benzol oder andere aromatische Kohlenwasserstoffe aus nicht-aromatischen Kohlenwasserstoffen während der Verbrennung entstehen, zum Beispiel aus zyklischen Alkenen wie Cyclopenten [18].

Kittelson [19] beschreibt passend zu den von Bockhorn et al. beschriebenen Vorgängen die Verteilung von Vorkommen bzw. Partikelanzahl und Masse und damit vorkommende Partikelmoden, Abbildung 2.3. Die drei Moden Nucleation/Nuclei Mode (Nukleationsmodus), Accumulation Mode (Akkumulationsmodus) und Coarse Mode (Grobmodus) liefern unterschiedliche Anteile an Masse, Anzahl und Oberfläche. Dem Nukleationsmodus sind in der Regel im Rohabgas die meisten Partikel zuzuordnen, wobei diese häufig aus flüchtigen Bestandteilen wie auskondensierten Kohlenwasserstoffen bestehen. Aufgrund der geringen Größe der Partikel ist trotz der hohen Anzahl der Anteil der Masse vernachlässigbar gering. Der Größenbereich des Nukleationsmodus liegt im Bereich unterhalb von 20-25 nm. Durch die meist nicht festen Bestandteile soll diese Mode nach Richtlinien der Europäischen Union bei Messungen von Partikeln ausgeschlossen werden, wobei eine Größe von 23 nm als Cut-Off-Größe definiert wurde [20]. Hierbei ist jedoch keine feste Grenze vorgesehen, sondern eine Kennlinie des Partikelzählers, die eine Zähleffizienz von 50 % bei 23 nm aufweisen soll. Dadurch werden jedoch auch sehr kleine feste Partikel im Nukleationsmodus nicht gemessen, falls diese vorhanden sind. Dieser Problematik nimmt sich u. a. ein im Rahmen von Horizon 2020 von der europäischen Union gefördertes Projekt an, in welchem die Partikelemissionen im Bereich unter 23 nm untersucht werden [21].

Sgro et al. untersuchten die Herkunft von festen Partikeln im Nukleationsmodus von direkt einspritzende Ottomotoren. Es wurde die Theorie aufgestellt, dass bereits Partikel aufgrund hoher Temperaturen geladen aus dem Brennraum kommen. Zudem hat das Verdünnungsverhältnis einen großen Anteil an der Kondensation von flüchtigen Stoffen, die sich an Partikeln, die als Kondensationskeime fungieren, anlagern können [22].

Szybist et al. haben für E85 verhältnismäßig mehr kleine Partikel gemessen, wobei das Gesamtniveau deutlich geringer war als für einen E20-Kraftstoff. Das bedeutet, dass im Akkumulationsmodus weniger Partikel mit E85 emittiert wurden als mit E20, im Nukleation Mode jedoch in etwa die gleiche Anzahl, wobei hier eine Betriebspunkt-abhängigkeit auszumachen ist [23].

Filippo und Maricq untersuchten den Nukleationsmodus in Dieselabgasen von drei Motoren, wobei hier motorabhängig flüchtige oder feste Partikel festgestellt wurden.

Es wird davon ausgegangen, dass die Partikel im Nukleationsmodus aus Asche oder Sulfaten bestehen, da sie bis $\sim 600^\circ\text{C}$ nicht flüchtig waren [24].

Johansson et al. haben bei geringen Lasten und Drehzahlen im Homogenbetrieb von direkt einspritzenden Ottomotoren einen hohen Anteil an Partikeln im Nukleationsmodus gemessen, der den Hauptanteil an den emittierten Partikeln darstellt, wobei im Schichtbetrieb der Anteil im Akkumulationsmodus bestimmend für die gesamte Partikelanzahl war [25].

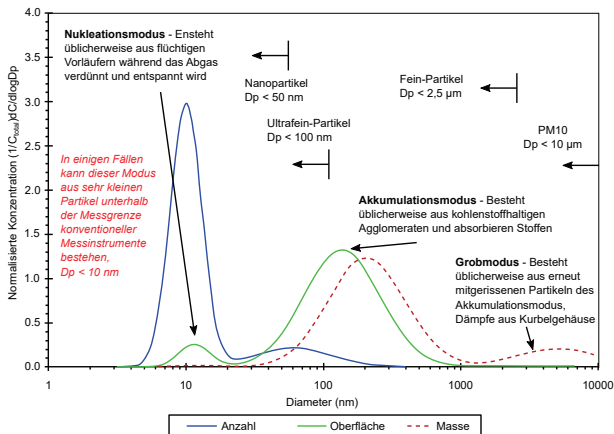


Abbildung 2.3: Typische Partikelgrößenverteilung von Masse, Anzahl und Oberfläche, eigene Darstellung nach [19]

Der Akkumulationsmodus weist zusammengeschlossene Primärpartikel auf, die größtenteils aus Kohlenstoff bestehen. Zudem können sich andere Stoffe daran anlagern. Die Anzahl der Partikel im Akkumulationsmodus ist wesentlich geringer als die im Nukleationsmodus, jedoch ist aufgrund der Größe der Partikel zwischen 30 nm und 1 μm die Masse die ausschlaggebende im Spektrum. Auch hinsichtlich der Oberfläche hat der Akkumulationsmodus den größten Anteil.

Der Grobmodus, der unter anderem aus Kurbelgehäusedämpfen besteht, hat bezüglich Masse einen Anteil, Anzahl und Oberfläche sind vernachlässigbar. Zudem werden vor Partikelmessgeräte häufig Abscheider (Prallplatten oder Zyklonabscheider) verbaut, um Partikel oberhalb einer definierten Größe herauszufiltern [20]. Dies betrifft vor allem den Grobmodus.

Neben den drei Moden teilt Kittelson die Partikel in Nanopartikel ($D_p < 50 \text{ nm}$), Ultrafeine Partikel ($D_p < 100 \text{ nm}$), Feine Partikel ($D_p < 2,5 \text{ }\mu\text{m}$) und PM10 ($D_p < 10 \text{ }\mu\text{m}$) ein, vgl. Abbildung 2.3.

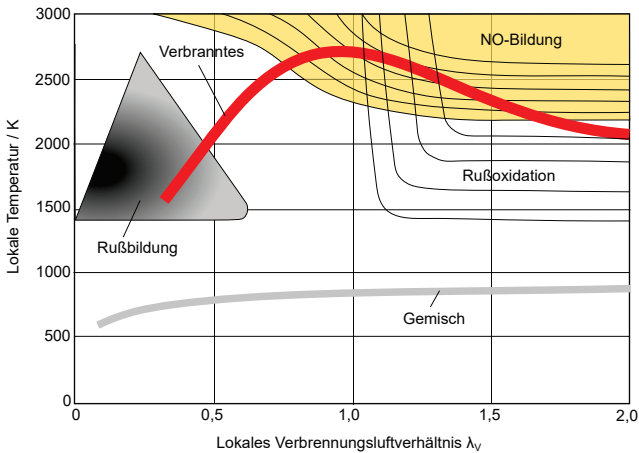


Abbildung 2.4: Stickoxid- und Rußbildung sowie Rußoxidation in Abhängigkeit des lokalen Verbrennungsluftverhältnisses λ und der Verbrennungstemperatur, eigene Darstellung, Abbildung entnommen aus [26]

Abbildung 2.4 fasst die Bildung von Ruß (vgl. Abbildung 2.1) sowie Stickoxiden zusammen. Auch die Temperatur des Gemisches und des verbrannten ist in Abhängigkeit des Lambdas exemplarisch dargestellt. Deutlich wird nochmals, dass ein λ von $< 0,6$ für eine signifikante Rußbildung benötigt wird. Bei mageren Verbrennungsluftverhältnissen entstehen bei hohen Temperaturen vor allem Stickoxide, wobei Ruß durch den Sauerstoffüberschuss oxidiert werden kann. Im fetten Motorbetrieb sinkt aufgrund des Sauerstoffmangels, im mageren Betrieb aufgrund der langsamer werdenden Verbrennung die Abgastemperatur, wobei das Maximum etwas unterhalb des stöchiometrischen Luftverhältnisses liegt.

2.2 Ottokraftstoffe

Die Zusammensetzung und die Eigenschaften von Kraftstoffen für Ottomotoren ist in Deutschland durch die europäische Norm DIN EN 228 vorgegeben [27]. Hierin werden unter anderem die Mindestwerte für die Research- sowie Motoroktanzahl (ROZ bzw. MOZ) vorgegeben und der Gehalt an Aromaten, Olefinen sowie sauerstoffhaltigen Komponenten limitiert. In aktuellem E10-Kraftstoff darf ein Sauerstoffanteil von 3,7 m% enthalten sein, der jedoch nicht nur durch Ethanol erreicht werden kann. Unter anderem können Methanol, Isopropanol, Iso- und tert-Butanol oder Ether mit 5 oder mehr Kohlenstoffatomen, wie Methyl tert-Butylether (MTBE) oder Ethyl tert-Butylether ETBE, enthalten sein. Neben der Zusammensetzung werden Flüchtigkeitsklassen definiert, welche die zuverlässige Verdampfung des Kraftstoffs unter jeder Bedingung, vor allem unterschiedlichen Temperaturen, sicherstellen sollen [27]. Zudem wird der Vapour Lock Index (VLI) definiert, der Dampfblasenbildung in den Kraftstoffleitungen des Fahrzeugs verhindern soll, wodurch die Kraftstoffzufuhr zum Motor unterbrochen werden würde.

Typische in Ottokraftstoffen vorkommende Stoffgruppen sind Paraffine, Olefine, Aromaten, Ether, Alkohole sowie Ketone, die im Folgenden genauer erläutert werden.

Alkane (Paraffine)

Alkane sind die einfachste Stoffgruppe. Es handelt sich um zyklische und azyklische gesättigte (ohne Doppelbindung) Kohlenwasserstoffe ohne Sauerstoffatome im Molekül. Die azyklischen Alkane werden auch Paraffine genannt, was in der Petrochemie ein gebräuchlicher Begriff ist. Die Summenformeln können für azyklische Alkane mit der Beziehung C_nH_{2n+2} allgemeingültig beschrieben werden [28]. Das erste bei Raumtemperatur flüssige Paraffin ist n-Pentan.

Alkohole

Alkohole beinhalten zusätzlich zu Kohlenstoff-Wasserstoff-Verbindungen eine Hydroxygruppe (OH). Sie können einwertig oder mehrwertig sein, also mehrere OH-Gruppen beinhalten. Das einfachste Beispiel eines einwertigen Alkohols ist Methanol. In Otto-

kraftstoffen angewandt wird Ethanol im E5- oder E10-Kraftstoff. Glycerin ist das einfachste Beispiel für einen dreiwertigen Alkohol. [29]

Alkene (Olefine)

Alkene werden in der Petrochemie häufig als Olefine bezeichnet. Hierbei handelt es sich ebenfalls um zyklische und azyklische Kohlenwasserstoffe, die jedoch ungesättigt sind und mindestens eine Kohlenstoff-Doppelbindung aufweisen. Das zum Ethan ($\text{CH}_3\text{-CH}_3$) gehörige Olefin ist Ethen ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$). Für „Mono-Olefine“, mit einer Doppelbindung, gilt die Formel C_nH_{2n} . [28]

Aromaten

Aromaten sind zyklische, ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit Kohlenstoffdoppelbindungen. Der einfachste Aromat ist Benzol [28]. Aromaten sind aufgrund ihrer Klopffestigkeit und ihres hohen Heizwerts verbreitete Bestandteile von Kraftstoffen. Typische Vertreter sind Toluol (Methylbenzol) sowie die Xylol-Isomere (Dimethylbenzole), die alle Derivate von Benzol sind. Benzol selbst ist aufgrund seiner starken gesundheitsgefährdenden Eigenschaften im Ottokraftstoff auf einen Maximalgehalt von 1%(V/V) begrenzt [30, 27].

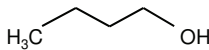
Ether

Ether bestehen aus einem Sauerstoffatom mit zwei Resten daran, R-O-R. Die Reste können Ketten, zyklische oder aromatische Verbindungen sein. Der einfachste Ether ist Diemethylether, DME ($\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$), und besteht aus einem Sauerstoffatom mit zwei Methylgruppen [29]. In Ottokraftstoffen werden Ether wie Methyl tert-Butylether (MTBE) oder Ethyl tert-Butylether (ETBE) zur Steigerung der Klopffestigkeit eingesetzt [31].

Ketone

Für Ketone charakteristisch ist die Carbonylgruppe, eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung (C=O). Die allgemeine Formel für Ketone ist $\text{R}^1\text{R}^2\text{C=O}$, wobei die Reste R^1 und R^2 wie bei Ethern Ketten, zyklische oder aromatische Verbindungen sein können. Das einfachste Keton ist 2-Propanon, auch Dimethylketon oder trivial Aceton genannt ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$). [29]

2.2.1 Relevante Kenngrößen

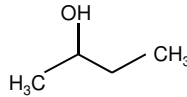


n-Butanol

$$T_b = 117 \text{ °C}$$

$$\Delta H_V = 706 \text{ kJ/kg}$$

$$H_u = 33176 \text{ kJ/kg}$$

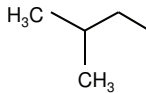


sec-Butanol

$$T_b = 100 \text{ °C}$$

$$\Delta H_V = 654 \text{ kJ/kg}$$

$$H_u = 32978 \text{ kJ/kg}$$

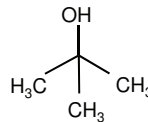


iso-Butanol

$$T_b = 113 \text{ °C}$$

$$\Delta H_V = 688 \text{ kJ/kg}$$

$$H_u = 33087 \text{ kJ/kg}$$



tert-Butanol

$$T_b = 83 \text{ °C}$$

$$\Delta H_V = 621 \text{ kJ/kg}$$

$$H_u = 32755 \text{ kJ/kg}$$

Abbildung 2.5: Darstellung der vier Butanol-Isomere mit Siedetemperatur T_b , Verdampfungsenthalpie ΔH_V und unterem Heizwert H_u , [30, 32]

Stoffgrößen wie der Heizwert, die Verdampfungsenthalpie sowie die Siedetemperatur werden durch den Aufbau und die Struktur der Moleküle bestimmt. Abbildung 2.5 stellt anhand des Beispiels der vier Butanol-Isomere dar, wie die Molekülstruktur diese Stoffdaten beeinflusst. Im Weiteren sollen die relevantesten Stoffeigenschaften erläutert werden. Sofern nicht anders angegeben, stammen Stoffdaten aus den Quellen [32] und [30].

2.2.1.1 Verdampfungsenthalpie

In Verbrennungsmotoren trägt die Verdampfungsenthalpie zur Kühlung des Brennraums bei und damit zu geringeren Temperaturen beim Start der Verbrennung, was in einer geringeren Verbrennungsendtemperatur resultiert. Die Verdampfungsenthal-

pie wird durch die Kettenlänge der Moleküle, deren Struktur sowie durch den Sauerstoffgehalt beeinflusst.

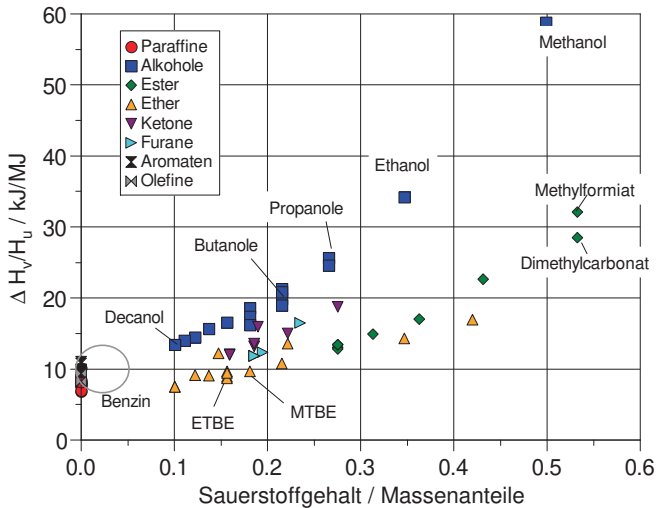


Abbildung 2.6: Auf den Heizwert bezogene Verdampfungsenthalpie über Sauerstoffgehalt, Werte von [30, 32]

Am relevantesten für den motorischen Betrieb ist der in Abbildung 2.6 dargestellte Zusammenhang der auf den Heizwert bezogenen Verdampfungsenthalpie. Diese gibt an, wie viel Energie durch die Verdampfung pro eingebrachter Energiemenge entzogen wird. Zu sehen in der Abbildung ist die heizwertbezogene Verdampfungsenthalpie über dem Sauerstoffgehalt unterschiedlicher Stoffgruppen. Hier fällt besonders das hohe Niveau der Alkohole, speziell Methanol, im Vergleich zu den anderen Stoffgruppen auf. Der Bereich, in dem sich Benzin in etwa befindet, ist gekennzeichnet. Bei einem Heizwert von $42 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$ und einer Verdampfungsenthalpie von $350 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ ([33, 34]) befindet sich Benzin in etwa bei $8 \frac{\text{kJ}}{\text{MJ}}$ und damit ca. um den Faktor 7 niedriger als Methanol. Die Ursache dafür liegt in der wesentlich geringeren Energiedichte des Methanols von ca. $20 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$ und der höheren Verdampfungsenthalpie von $1173 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ im Gegensatz zu Benzin. Die Verdampfungsenthalpie von Ethern und Estern steigt ebenfalls mit zunehmendem Sauerstoffgehalt, jedoch wesentlich geringer als die der Alkohole. Besonders die üb-

lichen verwendeten Ether wie MTBE und ETBE liegen, wie Benzin, ebenfalls um die $10 \frac{\text{kJ}}{\text{MJ}}$. Weitere Abbildungen zu Zusammenhängen der Verdampfungsenthalpie mit Kettenlänge, Heizwert etc. finden sich in Anhang A.

2.2.1.1.1 Flash Boiling Durch die bereits erwähnte Kühlung des Brennraums durch das Verdampfen können Nachteile in Bezug auf Partikelemissionen entstehen. Dies haben Fatouraie et al. aufgezeigt, indem sie unterschiedliche Zertifizierungskraftstoffe mit unterschiedlichen Sauerstoffgehalten untersucht haben [35]. Bei Kraftstoffen mit hohem Methanol- oder Ethanolanteil, beides Stoffe mit hoher Verdampfungsenthalpie, stiegen die Partikelemissionen unter bestimmten Bedingungen an, was auf die spontane starke Kühlung des Brennraums in Folge von Flash Boiling, also dem schlagartigen Verdampfen des Kraftstoffs aufgrund von Unterschreitung des Dampfdrucks, zurückgeführt wurde. Besonders im angedrosselten Motorbetrieb ist die Gefahr von Flash Boiling durch Kraftstoffe mit geringen Siedetemperaturen am größten, da hier während der Einspritzung ein Unterdruck im Brennraum herrscht. Durch die starke Abkühlung des Brennraums, die bei hohen Lasten aufgrund der Reduzierung der Klopfneigung oder Senkung der Abgastemperaturen zum Bauteilschutz auch gewünscht sein kann, kann die Gemischbildung durch die schlechtere Verdampfung von Kraftstoff an bspw. Brennraumwänden negativ beeinflusst werden, wodurch die Partikelemissionen ansteigen können.

2.2.1.2 Adiabate Flammentemperatur

Die adiabate Flammentemperatur gibt häufig einen Hinweis auf die Bildung von thermischen Stickoxiden geben. Bestimmt werden kann diese über den 1. Hauptsatz der Thermodynamik. Dabei gilt das Gleichgewicht

$$h_i - h_{i,ref} = \int_{T_{ref}}^T c_{pi} dT. \quad (2.2)$$

Dabei ist $h_{i,ref}$ die Standardbildungsenthalpie des jeweiligen Stoffes i . Dies ist die Enthalpie unter Normaldruckbedingungen ($p = 1,013 \text{ bar}$) bei der Temperatur $T_{ref} =$

25 °C. Die während der Verbrennung stattfindende Enthalpieänderung entspricht der freigewordenen Energie während der Verbrennung und entspricht somit dem unteren Heizwert H_u bzw. der Verbrennungsenthalpie Δh_c . Zudem kann als Vereinfachung eine temperatur- und stoffgemittelte Wärmekapazität \bar{c}_p des Abgases angenommen werden. Da die durch die Verbrennung freigesetzte Energie nur aus dem Brennstoff kommt und ansonsten massengemittelte Werte betrachtet werden, ist der Mindestluftbedarf l_{min} des jeweiligen Brennstoffes zu berücksichtigen [36].

$$\frac{H_u}{(1 + l_{min})} = \bar{c}_p(T - T_{ref}) \quad (2.3)$$

Daraus folgt

$$T = T_{ref} + \frac{H_u}{(1 + l_{min})\bar{c}_p} \quad (2.4)$$

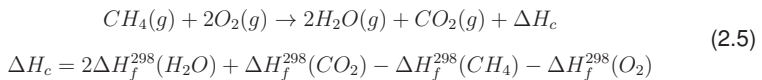
- T_{ref} : Temperatur zum Verbrennungsstart in K
 H_u : unterer Heizwert in $\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$
 l_{min} : Mindestluftbedarf in $\frac{\text{kg Luft}}{\text{kg Kraftstoff}}$
 \bar{c}_p : mittlere spezifische Wärmekapazität des Abgases in $\frac{\text{kJ}}{\text{kg}^\circ\text{K}}$

Betrachtet werden nur der Referenzzustand und der Zustand des verbrannten Gemisches. Die Temperaturdifferenz zwischen Referenzzustand und Verbranntem hängt also direkt vom Heizwert des Stoffes, dem Luftbedarf sowie der Wärmekapazität ab. Zur genaueren Bestimmung der adiabaten Flammentemperatur ist es notwendig, Iterationen mit jeweils neu berechneter Wärmekapazität des Abgases durchzuführen, da eben diese Wärmekapazität temperaturabhängig ist. Zudem treten bei Temperaturen über 2000 K während der Verbrennung Spezies auf, die zur Senkung der tatsächlichen Flammentemperatur beitragen können, was zu Abweichungen im Ergebnis führt [37, S. 399ff].

2.2.1.3 Heizwert und Luftbedarf

Wie in Abschnitt 2.2.1.2 beschrieben, hat auch der Heizwert einen Einfluss auf die adiabate Flammentemperatur. Der Heizwert wird durch den Molekülaufbau beeinflusst. Dabei spielen neben dem Sauerstoffgehalt auch die zwischenatomaren Bindungen (bspw. Einfachbindung, Doppelbindung) eine Rolle. An dem zuvor dargestellten Beispiel der Butanol-Isomere, in Abbildung 2.5, ist zu sehen, wie die Struktur der verschiedenen Butanol-Isomere die Stoffeigenschaften beeinflusst.

Der Heizwert ergibt sich aus der Summe der Standardbildungsenthalpien der einzelnen Komponenten einer Verbrennung. Dies soll am Beispiel einer Methanverbrennung mit Sauerstoff gezeigt werden.



Die Bildungsenthalpie ist die Enthalpie, die bei der Bildung eines Stoffes benötigt (positives Vorzeichen) bzw. freigesetzt (negatives Vorzeichen) wird. Reinelemente (C, N₂, O₂, ...) haben per Definition eine Bildungsenthalpie von 0.

Tabelle 2.2: Standardbildungsenthalpien der an der Reaktion teilnehmenden Stoffe

	H ₂ O	CO ₂	O ₂	CH ₄
ΔH_f in $\frac{kJ}{mol}$	-242	-394	0	-74,9

Die Molmasse von Methan beträgt $16 \frac{g}{mol}$. Werden die Werte aus Tabelle 2.2 in die Gleichung 2.5 eingesetzt, erhält man

$$\Delta H_c = 803 \frac{kJ}{mol} = 50.194 \frac{kJ}{kg} \quad (2.6)$$

Das entspricht dem unteren Heizwert von Methan.

Im weiteren Verlauf werden Heizwerte über die Standardbildungsenthalpien berechnet, da diese häufiger als Stoffgröße zur Verfügung steht, beispielsweise beim NIST [32] oder in Veröffentlichungen, als der Heizwert selbst.

Der Heizwert hängt direkt mit dem stöchiometrischen Luftbedarf l_{min} zusammen. Der Luftbedarf beschreibt, welche Menge Luft für die Oxidation des Kraftstoffs benötigt wird. Durch im Kraftstoff gebundenen Sauerstoff, wie es bspw. bei Alkoholen der Fall ist, wird weniger Luft benötigt, um den Kraftstoff zu oxidieren, da Sauerstoff über den Kraftstoff dem Brennraum zugeführt wird.

Berechnet werden kann der Mindestluftbedarf nach Grote und Feldhusen [38, S. D27]

$$l_{min} = (o_{min}/0,21) \frac{\text{kmol Luft}}{\text{kg Brennstoff}} \quad (2.7)$$

wobei

$$o_{min} = \left(\frac{c}{12} + \frac{h}{4} + \frac{s}{32} - \frac{o}{21} \right) \frac{\text{kmol Sauerstoff}}{\text{kg Brennstoff}} \quad (2.8)$$

und c, h, s und o die molaren Gehalte von Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel und Sauerstoff im Kraftstoff sind.

2.2.1.3.1 Gemischheizwert Der Gemischheizwert beschreibt die Energie, die mit 1 m³ Frischladung bezogen auf den Außenzustand in den Zylinder gelangt. Er hängt proportional mit dem Verhältnis von Heizwert zu Luftbedarf zusammen. Es wird zwischen luftansaugend und gemischansaugend unterschieden.

$$\overline{H_G} = \frac{H_u \rho_L}{\lambda l_{min}} \quad (2.9)$$

Gleichung 2.9 beschreibt den Gemischheizwert für luftansaugende Motoren (u.a. direktinspritzende Ottomotoren) mit dem unteren Heizwert H_u , der Luftdichte ρ_L , dem Luftverhältnis λ und dem Mindestluftbedarf l_{min} [39].

2.2.1.4 Viskosität und Oberflächenspannung

Die Viskosität von Kraftstoffen kann einen Einfluss auf die Spraybildung oder auch auf das Kraftstoffsystem haben.

Tabelle 2.3: Dynamische Viskosität μ , kinematische Viskosität ν , Dichte ρ und Oberflächenspannung σ , Werte nach [40, 41, 27, 42]

Stoff	ν , 20°C / cSt	ρ , 20°C / $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	μ , 20°C / mPa·s	σ , 20°C / $\frac{\text{mN}}{\text{m}}$
Benzin	0,37-0,44	0,72-0,775 ^b	0,266-0,341 ^a	
Ethanol	1,5	0,79	1,185 ^a	22,39
n-Propanol	2,7	0,8	2,16 ^a	23,71
i-Propanol	3,1	0,78	2,418 ^a	21,32
n-Butanol	3,6	0,81	2,916 ^a	25,39
i-Butanol	8,3	0,81	6,64 ^a	22,94
s-Butanol	4,7	0,81	3,807 ^a	
t-Butanol	4,2	0,79	3,318 ^a	
n-Pentanol	5	0,81	4,05 ^a	25,79
i-Pentanol	5	0,81	4,05 ^a	24,12
iso-Oktan	0,74 ^a	0,69	0,51	18,77
^a berechneter Wert, ^b Vorgabe aus Norm				

Beispielhaft sind in Tabelle 2.3 Dichte, dynamische und kinematische Viskosität und Oberflächenspannung für höhere Alkohole bei 20 °C nach Yanowitz et al., Serras-Pereira et al. und Jasper dargestellt. Viskositäten für Benzin sind schwierig herauszufinden, da diese nicht in der Norm vorgegeben sind und schwanken können.

Der Zusammenhang zwischen dynamischer und kinematischer Viskosität wird durch die Dichte bestimmt.

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (2.10)$$

mit

- ν : Kinematische Viskosität in $\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$
- μ : Dynamische Viskosität in Pa·s

ρ : Dichte in $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$

In Einspritzuntersuchungen wurde die Viskosität durch Hemdal et al. mit der Tropfengröße des eingespritzten Kraftstoffs in Verbindung gebracht [43]. Durch die geringere Viskosität von Benzin im Vergleich zu Alkoholen (Tabelle 2.3) wurde ein kleinerer Tropfendurchmesser ermittelt, der sich positiv auf die Verdampfung des Kraftstoffs auswirken kann.

Von Semião et al. wird für Flüssigkeiten mit geringen dynamischen Viskositäten (Wasser, Kerosin) neben der Viskosität auch die Oberflächenspannung des Kraftstoffs als ein Haupteinflussfaktor auf den mittleren Tropfendurchmesser nach Sauter (Sauterdurchmesser, SMD) genannt [44]. Zusätzlich spielen Eigenschaften der Luft, in die der Kraftstoff eingebracht wird, wie Luftdichte und Luftgeschwindigkeit, eine Rolle. Für Flüssigkeiten mit hohen Viskositäten werden die Lufteigenschaften weniger relevant und die Kraftstoffeigenschaften, besonders die Viskosität, sind Haupteinflussfaktoren. In der Veröffentlichung wird auf eine Gleichung von Lefebvre und Wang [45] verwiesen:

$$SMD = A \left[\frac{\sigma^{0,5} \mu_L}{\rho_A^{0,5} \Delta p_L} \right]^{0,5} [t \cos \theta]^{0,25} + B \left[\frac{\sigma \rho_L}{\rho_A \Delta p_L} \right]^{0,25} [t \cos \theta]^{0,75} \quad (2.11)$$

mit

SMD : Mittlerer Sauterdurchmesser in m

σ : Oberflächenspannung in $\frac{\text{N}}{\text{m}}$

μ_L : Dynamische Viskosität der Flüssigkeit in Pa·s

ρ_A : Luftdichte in $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$

ρ_L : Dichte der Flüssigkeit in $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$

Δp_L : Druckdifferenz über der Einspritzdüse in Pa

θ : Halber Spraywinkel in °

t : Kraftstofffilmdicke in Düse in m

A, B : Von der konstruktiven Ausführung der Düse abhängige Konstanten

In der Gleichung wird deutlich, dass die Größen σ und μ_L jeweils im Zähler stehen. Auch die Dichte der Flüssigkeit ist hier im Zähler zu sehen. Die Luftdichte befindet sich im Nenner, sodass hier bei höherer Dichte der Sauterdurchmesser abnimmt.

Serras-Pereira et al. bringen ebenfalls die Parameter Viskosität und Oberflächenspannung mit der Spraybildung in Verbindung [41]. Untersucht wurden hier Butanol, Ethanol, Benzin und Iso-Oktan. In optischen Untersuchungen wurde festgestellt, dass Strahlausbildung und Strahlwinkel von Butanol, dem Stoff mit der höchsten Viskosität und Oberflächenspannung, deutlich kompakter ist. Das bedeutet, dass nach und während der Einspritzung die Spraykeulen sichtbar weniger zerstäuben und voneinander separiert sind.

Somit sind geringe Oberflächenspannung sowie geringe Viskosität gut für die Gemischbildung und wünschenswert für einen Kraftstoff.

Bei der Vermischung von Stoffen in Kraftstoffblends ist ein nichtlineares Verhalten der Oberflächenspannung zu erwarten, Abbildung 2.7 [46].

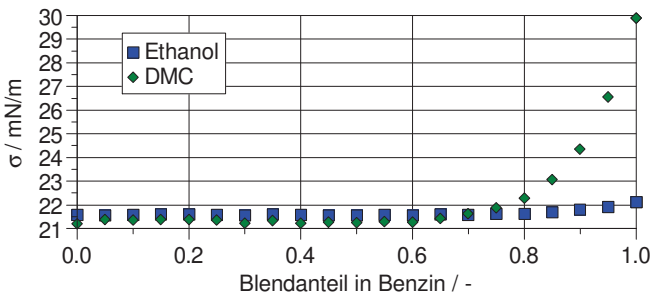


Abbildung 2.7: Oberflächenspannungen von Ethanol- und DMC-Benzin-Blends, Werte nach Wang et al. [46]

Auffällig in Abbildung 2.7 ist vor allem, dass bis zu einem Blend-Anteil von ca. 60 % keine Einflüsse auf die Oberflächenspannung des Blends zu sehen sind. Dass bei einem Blend-Anteil von 0 % (reines Benzin) beide Kurven nicht aufeinander liegen, kommt daher, dass die Messung mit Dimethylcarbonat (DMC) bei 298,25 K und die Ethanol-Messung bei 293,21 K durchgeführt wurde. Ab einem Anteil von 60 % Ethanol bzw. DMC steigt die Oberflächenspannung an. Reines DMC besitzt eine wesentlich höhere Oberflächenspannung (ca. $30 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$) als Benzin und Ethanol, die sich nach der Quelle auf einem ähnlichen Niveau bewegen ($21\text{-}22 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$). Aufgrund dessen ist der Anstieg mit DMC als Blendkomponente wesentlich steiler.

2.2.2 Abschätzmethoden

2.2.2.1 Abschätzung des Heizwerts

In der Literatur finden sich Formeln, nach denen der Heizwert durch die Elementarzusammensetzung des Brennstoffs abgeschätzt werden kann. So findet sich unter anderem im Dubbel [38, S. L8] die Abschätzung nach Boie:

$$H_u = 35c + 94,3h + 10,4s + 6,3n - 10,8o - 2,44w \quad (2.12)$$

Hierbei stehen c, h, s, n, o und w für die die Gewichtsanteile von Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel, Stickstoff, Sauerstoff und Wasser, wobei die Summe 1 entspricht. Diese Abschätzung liefert größtenteils hinreichend gute Ergebnisse, wenn keine sonstigen Werte bekannt sind. Die Schwächen liegen darin, dass die Struktur des Moleküls nicht berücksichtigt wird. Dies ist bspw. in Abbildung 2.8 zu sehen. Die Abbildung zeigt die Heizwerte aus Literaturdaten vom NIST sowie die mit der Formel nach Boie berechneten Abschätzungen. Für die n-Isomere für die Moleküle (n-Propanol, n-Butanol usw.) ist eine sehr gute Übereinstimmung erkennbar. Ändert sich jedoch die Molekülstruktur bei gleicher Summenformel, wie beispielsweise beim tert-Butanol (Stoff 6 in der Abbildung), dann ist eine Abweichung zu sehen. Zum Vergleich sind in Abbildung 2.5 die vier Butanol-Isomere mit einigen Stoffdaten zu sehen. Der Molekülaufbau des tert-Butanols (IUPAC-Name ist 2-Methyl-2-Propanol) ähnelt eher dem eines Propanols und der Heizwert ist geringer als der von n-Butanol. Ähnliches gilt für das Isobutanol (2-Methyl-1-Propanol, Stoff 5 in Abbildung 2.5). Für die Stoffgruppen Ether und Ester sind einige Beispiele in den Abbildungen A.1, Seite 135, und A.2 zu sehen. Besonders für die Ether wird der Heizwert für alle dargestellten Stoffe unterschätzt.

2.2.2.2 Dampfdruck

Zur Abschätzung des Dampfdrucks wurde der Zusammenhang

$$\log(TVP)_{100} = 3,204 * \left(1 - 4 * \frac{T_b - 41}{1393 - T_b}\right) \quad (2.13)$$

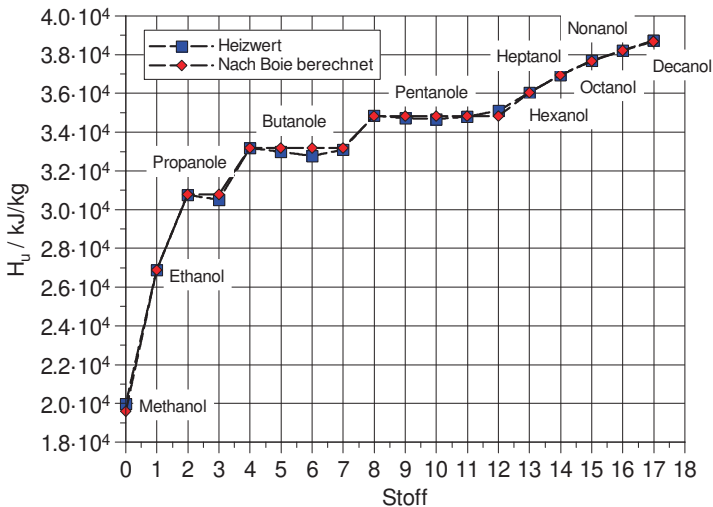


Abbildung 2.8: Unterer Heizwert für Alkohole - Vergleich der Abschätzung nach Boie (Gleichung 2.12) und Daten vom NIST [32]

für den „True Vapor Pressure“, TVP von Riazi [28, 47] beschrieben. Es wird der Dampfdruck bei 100 °F, sprich 37,8 °C, mit Hilfe des Normalsiedepunkts T_b abgeschätzt. Riazi beschreibt weitere Möglichkeiten zur Abschätzung, für die jedoch mehrere, teilweise nicht verfügbare, Stoffgrößen benötigt werden. Der in Gleichung 2.13 beschriebene Zusammenhang kommt nur mit dem Normalsiedepunkt aus. Der Dampfdruck wird im Vergleich zu Literaturwerten teilweise deutlich überschätzt. Zudem wird der Einfluss des Molekülaufbaus bei Isomeren falsch wiedergegeben. Die berechneten Ergebnisse für Alkohole sind in Abbildung A.3 dargestellt.

2.2.2.2.1 Vapor Lock Index Der VLI ist eine berechnete Stoffgröße:

$$VLI = 10VP + 7E70 \quad (2.14)$$

VP : Dampfdruck (DVPE) in kPa
 $E70$: vol.-% verdampft bei 70 °C

Der maximale Vapor Lock Index wird in der DIN EN 228 [27] für Übergangskraftstoffe (Herbst, Frühling) angegeben. Hierdurch soll Dampfblasenbildung im Kraftstoffsystem bei hohen Temperaturen verhindert werden, durch die das Motorstartverhalten negativ beeinflusst werden kann. [10]

2.2.2.3 Partikelemissionen

Zur Abschätzung der Partikelmasse wurde unter anderem von Aikawa et al. eine Formel zur Vorhersage veröffentlicht [48]:

$$PM - Index = \sum_{i=1}^n \frac{DBE_i + 1}{VP(443K)_i} \cdot Wt_i \quad (2.15)$$
$$DBE = \frac{2C - H + 2}{2}$$

mit

DBE : Double Bound Equivalent
 Wt : Massenanteil
 $VP(443K)$: Dampfdruck bei 443 K

Über den PM-Index soll abgeschätzt werden, wie stark die Partikelbildung eines Kraftstoffs ist. Fatouraie et al. griffen diesen Index auf und versuchten, eine Beziehung zu finden, die mehr Stoffwerte als nur den Dampfdruck und das DBE berücksichtigt. Kritikpunkt ist, dass durch die Formel von Aikawa et al. Oxigenate im Kraftstoff nicht gesondert berücksichtigt werden, weshalb signifikante Abweichungen zu tatsächlichen Emissionen auftreten. Fatouraie et al. haben folgende Faktoren ausgemacht, die auf die Partikelbildung den größten Einfluss haben [35]:

- Gehalt an C₉/C₉₊-Aromaten

- Gesamtgehalt an Oxigenaten
- Siedeende des Kraftstoffs
- Volumenanteil an verdampftem Kraftstoff bei 90 °C
- Verdampfungsenthalpie ΔH_V

Hieraus wurde folgende Gleichung 2.16 zur Bestimmung der Partikelanzahl aus einer Regression untersuchter Kraftstoffe abgeleitet, wobei die untersuchte Stichprobe an Kraftstoffen recht gering war:

$$PNR = 0,03 * A - 0,055 * O + 0,001 * V + 0,004 * B + E * [0,01 + 0,001 * O - 0,00005 * B] \quad (2.16)$$

mit

- A* : Gehalt an C₉/C₉₊-Aromaten in vol-%
O : Gesamtprozentsatz an Oxigenaten in vol-%
V : Verdampfungsenthalpie in $\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$
B : Siedeende in °C
E : Anteil des verdampften Kraftstoffs bei 90 °C in %

Die C₉/C₉₊-Aromaten haben einen hohen Siedepunkt und aufgrund ihrer Struktur die Neigung, in Benzol-Ringe zu zerfallen, die als Rußvorläufer angesehen werden. Durch den hohen Siedepunkt wird auch das Siedeende beeinflusst, das ebenfalls in der Gleichung berücksichtigt wird.

Oxigenate sind meist positiv im Hinblick auf PN-Emissionen zu bewerten. Vuk und Vander Griend haben allerdings auch negative Einflüsse für hohe Anteile an Oxigenaten festgestellt [49]. Mit der Begründung des Flash Boilings kann dieser negative Einfluss erklärt werden, siehe Abschnitt 2.2.1.1.

Leach et al. wandelten die Beziehung von Aikawa et al. ab auf einen PN-Index, mit dem die Partikelanzahl abgeschätzt werden kann [51, 50]:

$$PN - Index = \frac{\sum_{i=1}^n [DBE_i + 1] V_i}{DVPE} \quad (2.17)$$

wobei

$DVPE$: Dry Vapor Pressure Equivalent; Dampfdruck bei 37,8 °C

V_i : Volumenanteil der einzelnen Stoffgruppen

Dabei werden wie bei Aikawa et al. das Doppelbindungsäquivalent sowie der Dampfdruck, jedoch das DVPE und nicht der Dampfdruck bei 443 K, berücksichtigt. Zusätzlich werden die Volumenanteile von einzelnen Komponenten genutzt.

2.2.2.4 Weitere Größen

Zum Abschätzen weiterer Größen, wie Wärmekapazität, Verdampfungsenthalpie etc., können sogenannte Gruppenbeitragsmethoden (engl. group-contribution methods), wie die Methode nach Joback und Reid [52], genutzt werden.

Anhand der Joback-Methode können berechnet werden:

- T, P, V am kritischen Punkt
- Siede- und Schmelztemperatur
$$T_b = 198,2 + \sum$$
- Standardbildungsenthalpie, Gibbs-Energie
- Wärmekapazität für das ideale Gas
- Schmelz- und Verdampfungsenthalpie
$$\Delta H_V = 15,3 + \sum$$
- Dynamische Viskosität

Hierfür sind in der Veröffentlichung [52] entsprechende Tabellen angegeben, in denen in Abhängigkeit des Molekülaufbaus Werte („Gruppenbeiträge“) vorgegeben werden, die in den Formeln anstelle der Summenzeichen aufsummiert werden. Im Anschluss kommt eine Näherung für den Wert heraus, der laut Autoren nicht den Anspruch hat, exakte Ergebnisse, sondern eine hinreichend gute Abschätzung zu liefern,

wenn die Stoffgröße nicht bekannt ist. Die Methode von Joback und Reid stammt bereits aus dem Jahr 1987. In der Zwischenzeit wurden weitere Methoden vorgestellt, die eine höhere Genauigkeit aufweisen sollen, jedoch an Einfachheit eingebüßt haben. So zum Beispiel die Methoden von Nannoolal et al. [53, 54, 55, 56] oder Marrero und Gani [57].

2.2.3 Alternative Kraftstoffe

Kraftstoffe, die für den alltäglichen Gebrauch geeignet sind, benötigen Eigenschaften, die den sicheren Motorbetrieb zu jedem Zeitpunkt gewährleisten. Sauerstoffhaltige Kraftstoffe können Vorteile wie hohe Oktanzahlen oder Verringerung der Stickoxid- und Partikelemissionen mitbringen. Für reale Anwendungen sind Kraftstoffgemische notwendig, da sich für unterschiedliche Betriebsbereiche unterschiedliche Anforderungen ergeben. So werden beispielsweise für Kaltstarts hohe Dampfdrücke benötigt, um auch bei niedrigen Temperaturen ein Verdampfen des Kraftstoffs und Zünden des Gemischs sicherzustellen. Für hohe Lasten muss eine hohe Oktanzahl dafür sorgen, dass der Motor durch Klopfen nicht beschädigt wird. Weiterhin sollte der Energiegehalt des Kraftstoffs, also der untere Heizwert, so hoch wie möglich sein, da sich hieraus der Verbrauch des Kraftstoffs ergibt.

Regenerative Kraftstoffe werden je nach ihrer Art der Herstellung, Entdeckung sowie Anwendung in vier Generationen eingeteilt, wie in Tabelle 2.4 gezeigt, wobei Bioethanol, der am weitesten verbreitete Biokraftstoff, zur ersten Generation zählt.

Alkohole haben neben der bereits großtechnischen Herstellung einiger Stoffe, wie Methanol oder Ethanol [59, S. 211, 216], heizwertspezifische Verdampfungsenthalpien, die von allen hier analysierten Stoffgruppen am höchsten ist, wie bereits in Abbildung 2.6, Abschnitt 2.2.1.1, beschrieben wurde. Dabei weisen besonders die, aufgrund ihrer Eigenschaften, als Kraftstoff in Frage kommenden Alkohole (Methanol bis Butanol) hohe heizwertspezifische Verdampfungsenthalpien auf, die mit zunehmendem Sauerstoffgehalt ansteigen.

Tabelle 2.4: Einteilung von Biokraftstoffen nach Generationen, Auszug aus [58]

Generation			
1	2	3	4
<ul style="list-style-type: none"> • Bioethanol • Pflanzenöle • Biodiesel • Blends aus oben genannten mit herkömmlichen Kraftstoffen 	<ul style="list-style-type: none"> • Hydrierte Pflanzenöle • Bioethanol aus Lignocellulose • Biobutanol • Biomethan 	<ul style="list-style-type: none"> • Synthetische Biokraftstoffe aus Biosynthesegas • Biokraftstoffe aus Bioölen aus Biomasse • Bioparaffine aus Lignocellulose • Bio-Dimethylether 	<ul style="list-style-type: none"> • Biowasserstoff • Synthetisches Biomethan • Biomethanol • Bioelektrizität (indirekt für Brennstoffzellen)

Weitere Stoffgruppen, die als Kraftstoffe bzw. Kraftstoffkomponenten in Betracht gezogen und von etlichen Quellen untersucht wurden, sind Ester, Ether, Ketone sowie auch Furane.

Einige der Stoffe sind bereits vielfach getestet worden, wie Methanol [60, 61, 62, 63] und Ethanol [64, 41, 65, 66, 67, 68, 61]. Die Alkohole i-Propanol und i-Butanol wurden unter anderem von Masum et al. [34], Schifter et al. [60], Alasfour [69] untersucht. In den meisten Quellen werden die Stickoxid- und, falls ermittelt, die Partikelemissionen durch die Verwendung der Alkohole gesenkt.

DMC und Methylformiat (MeFo) gelten als vielversprechende erneuerbar herstellbare Kraftstoffe. Sie besitzen eine hohe Oktanzahl und gute Gemischbildungseigenschaften [70]. Die beiden Stoffe wurden 2016 von Schifter et al. [71], 2017 von Härtl et al. [72] und 2018 von Jacob [73] untersucht. Bereits 1997 haben Pacheco und Marshall DMC als Blendkomponente in Benzin in Betracht gezogen [74]. Die Herstellung dieser beiden Stoffe kann aus Methanol erfolgen, sodass sie sich damit nachhaltig herstellen lassen [70]. Härtl et al. untersuchten DMC mit Blends aus Ethanol und MeFo [70]. Durch die Verwendung von DMC und MeFo wurde eine deutliche Verringerung der Partikelemissionen sowie der NO_x-Emissionen festgestellt. Im Hinblick auf das Kalt-

startverhalten kann MeFo aufgrund seines geringen Siedepunkts (ca. 32 °C) und verhältnismäßig hohen Dampfdrucks (0,64 bar bei 20 °C) eine gute Wahl sein. Zudem ist die Oktanzahl mit 115 wünschenswert. Nachteilig ist der mit nur ca. 15 $\frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$ sehr geringe Heizwert. DMC liegt vom Heizwert her auf dem gleichen Niveau wie Methylformiat und besitzt einen deutlich geringeren Dampfdruck (0,053 bar bei 20 °C) und damit einen höheren Siedepunkt (90 °C). Hinsichtlich der heizwertspezifischen Verdampfungsenthalpie liegen MeFo und DMC nah beieinander und etwa Faktor 3 über sauerstofffreiem Benzin.

Die Stoffe MTBE (Methyl tert-Butylether) und ETBE (Ethyl-tert-Butylether), DIPE (Diisopropylether) und TAME (Tert-Amyl-Methylether), alle aus der Stoffklasse der Ether, sind gängige Klopfschutzmittel [31], die von ihren Eigenschaften her gut als Blend- oder auch Reinkraftstoff in Ottomotoren funktionieren. ETBE wurde bereits von Schifter et al. [71]) untersucht, wobei sich das Beimischen von 2,8 m-% negativ auf die NO_x-Emissionen auswirkte. Ebenfalls Schifter et al. [75] untersuchten MTBE-Blends mit 10-50 vol-% Blendanteil. Dabei wirkte sich das Zumischen von MTBE positiv auf die NO_x-Emissionen sowie den Kraftstoffverbrauch aus. Eine Untersuchung, die gezielt den Einfluss von DIPE darstellt, konnte nur von Dhamodaran et al. [76] gefunden werden. Hier wurden verringerte CO- und HC-Emissionen festgestellt, jedoch gestiegene Stickoxidemissionen. Da weniger Emissionen aus einer unvollständigen Verbrennung emittiert werden, kann davon ausgegangen werden, dass sich auch die Partikelemissionen, die in dieser Veröffentlichung nicht gemessen wurden, verringern. Die Versuche fanden an einem MPI Saugmotor statt. Eine Veröffentlichung mit Ergebnissen mit TAME als Rein- oder Blendkomponente konnte nicht gefunden werden.

Auch die Stoffe 2-Methylfuran [77, 78, 79, 80, 81], 2,5-Dimethylfuran [78, 79], 2-Propanon [82, 83] sowie 2-Butanon [77, 81] wurden bereits in einigen Arbeiten untersucht. Die Stickoxidemissionen von 2-Butanon verbesserten sich nach Hoppe et al. [81] im Vergleich zu Ethanol recht deutlich, wobei auch die Rußmasse abnahm. 2-Propanon, mit dem Trivialnamen Aceton, ist als Lösungsmittel weit verbreitet und wurde von Li et al. [82] und Elfasakhany [83] als Benzin-Blend in einem Ottomotor untersucht, wobei in [83] eine deutliche Verbesserung von HC- und CO-Emissionen durch sehr geringe Mengen von 3 vol-% Aceton gemessen wurde. Sowohl Elfasakhany als

auch Li et al. konnten Wirkungsgradsteigerungen durch Aceton messen. Durch Furane werden laut Wang et al. mehr Stickoxide emittiert als durch Benzin, mit Ethanol weniger, wofür die Flammentemperatur verantwortlich sein kann. HC-Emissionen verbessern sich, CO wird schlechter. Zudem wird mit Methylfuran der durchschnittliche Partikeldurchmesser geringer und die Partikelanzahl verringert sich signifikant.

Stoff	T ₀ in °C	RVP in bar		Eigenschaft				Berechnet			
		bei 20 °C	0.45-1 ^a	ΔH _v in kJ/kg	H _u in MJ/kg	ΔH _v /H _u in kJ/MJ	ROZ	m% O	PN-Index	PNR	T _{ad, FI} in K
Benzin	bis 210	0.45-1 ^a	350	42	8.3	95	bis 3.7				
Ester	MeFo	32	0.638	483	15	32.2	115	53	3.1	0.56	2240
	DMC	90	0.053	422	14.4	29.3	109	53	37.7	0.73	2220
	Methylacetat	57	0.228	445	19.7	22.6	120	43	8.8	0.63	2221
	Ethylacetat	77	0.0984	397	23.4	17.0	>100	36	20.3	0.66	2240
Alkohole	Methanol	65	0.129	1173	19.96	58.8	109	50	7.8	1.38	2186
	Ethanol	78	0.058	918	26.8	34.3	107	35	17.2	1.18	2230
	i-Propanol	82	0.0426	749	30.5	24.6	113	27	23.5	1.03	2244
	i-Butanol	99	0.0118	688	33.1	20.8	105	22	84.7	1.06	2262
Ether	ETBE	73	0.128	323	36.3	8.9	118	16	7.8	0.57	2286
	MTBE	55	0.27	340	35.3	9.6	114	18	3.7	0.51	2286
	DIPE	69	0.175	313	36.3	8.6	105	16	5.7	0.54	2285
	TAME	86	0.076	343	36.4	9.4	105	16	13.2	0.69	2288
	TAEF	102		336	37.1	9.1	105	14		0.69	2287
Furane	2-Methylfuran	64	0.189	392	31.9	12.3	103	19	21.16	0.6	2368
	2,5-Dimethylfuran	94	0.05	467	28.4	16.4	119	24	80	0.79	2350
Ketone	2-Propanon (Aceton)	56	0.25	534	28.6	18.7	117	28	8.1	0.71	2274
	2-Butanon	80	0.105	471	31.5	15.0	111	22	19	0.74	2282

^a DVPE nach DIN EN 13016-1, Werte nach DIN EN 228

Abbildung 2.9: Auswahl an Kraftstoffen, Daten aus [30, 32, 34, 33, 40]

Abbildung 2.9 zeigt eine Auswahl an Stoffen aus den unterschiedlichen Stoffgruppen mit einigen Stoffdaten. Zur schnellen Einordnung der Stoffgruppen sind die Werte farblich markiert, wobei hohe Werte in Rot, geringe Werte in Grün dargestellt sind. Durch die Farbgebung fallen schnell Unterschiede zwischen den Stoffgruppen, beispielsweise bei der Verdampfungsenthalpie oder der adiabaten Flammentemperatur, auf. Dabei zeigt sich für Alkohole ein Anstieg mit abnehmendem Sauerstoffgehalt, während die weiteren Stoffgruppen jeweils auf einem ähnlichen Niveau liegen. Furane weisen hier die höchste Flammentemperatur auf, was sich mit gestiegenen NO_x-Emissionen aus den Untersuchungen von Wang et al., siehe oben, deckt. Die Abschätzungen zu den Partikelanzahlemmissionen, der PN-Index und PNR aus Abschnitt 2.2.2.3, Gleichungen 2.16 und 2.17, zeigen teils widersprüchliche Trends. Vor allem bei den Alkoholen zeigen sich starke Unterschiede, da der PNR-Wert die Verdampfungsenthalpie berücksichtigt, die bei den Alkoholen verglichen mit den anderen Stoffen wesentlich höher

ist. Die Verdampfungsenthalpie der Alkohole sinkt mit zunehmendem Sauerstoffgehalt, während sie bei den anderen Stoffgruppen, wie auch die Flammentemperatur, auf einem jeweils ähnlichen Niveau liegt.

3 Versuch

3.1 Versuchsträger

Bei dem Versuchsträger handelt es sich um einen direkteinspritzenden Einzylinder Ottomotor. Die Injektorlage befindet sich zentral im Brennraum und der Motor ist nicht aufgeladen. Tabelle 3.1 zeigt die technischen Daten des verwendeten Versuchsträgers.

Tabelle 3.1: Technische Daten des Versuchsträgers

Eigenschaft	Wert
Hubraum in cm ³	600,77
Hub in mm	83
Bohrung in mm	96
Verdichtungsverhältnis	9,5
Max. Einspritzdruck in bar	200

Der Gemischbildner (Einspritzventil) des Motors ist als A-Düse ausgeführt und erlaubt einen Einspritzdruck von 200 bar, die Steuerzeiten der Einlassventile sind manuell einstellbar. Der Motor wird mit einem Bosch MED 17-Steuergerät betrieben, wobei ein vollständiger Zugriff über die Software ETAS Inca möglich ist.

3.2 Prüfstand und Messtechnik

In diesem Abschnitt werden die verwendete Messtechnik sowie die Rahmenbedingungen für die Versuche erläutert. Der gesamte Prüfstands Aufbau ist in Abbildung A.11 im Anhang dargestellt.

3.2.1 Prüfstand

Der Prüfstandsraum wurde für die Versuche auf eine Raumtemperatur von 25 °C konditioniert. Die Ansaugluft wurde auf dieselbe Temperatur und eine Luftfeuchtigkeit von 50% geregelt und direkt der Ansaugstrecke des Motors zur Verfügung gestellt. Die Bremse (Elin Indy 22/4c) wurde über ein AVL Puma Open System betrieben. Zur Messung des Luftmassenstroms stand ein ABB Sensyflow FMT700-P mit einem Nenn-durchmesser von 50 mm sowie ein serienmäßiger Heißfilm-Luftmassenmesser (HFM) zur Verfügung. Die Kraftstoffmasse wurde mit Hilfe eines Siemens Massflo SITRANS F C 2100 DI 1,5 erfasst. Der Kraftstoff wurde über eine AVL 753-Kraftstoffkonditionierung auf einer konstanten Temperatur gehalten.

3.2.2 Druckindizierung

Der genutzte Motor ist vollständig indiziert und hat somit jeweils einen Niederdruck-Drucksensor im Saugrohr sowie im Abgasstrang und einen Hochdruckquarz zur Druckerfassung im Brennraum. Die genutzte Hard- und Software zum Aufzeichnen der Druckverläufe ist ein Combi-System der Firma Smetec. Die Software ermöglicht eine Aufnahme von maximal 140 Zyklen.

3.2.3 Abgasanalyse

Die verwendete Abgasanalyse ist eine Horiba MEXA 7100DEGR. Es sind Analysatoren zur Messung von CO₂, CO, O₂, HC sowie NO_x verbaut. Zusätzlich verfügt sie über

einen weiteren CO₂-Analysator zur Messung des Kohlendioxidgehalts im Saugrohr und somit zu Bestimmung der AGR-Rate. Letztere wird aus dem CO₂-Verhältnis

$$x_{AGR} = \frac{CO_{2,Saugrohr} - CO_{2,Umgebung}}{CO_{2,Abgas} - CO_{2,Umgebung}} \quad (3.1)$$

bestimmt [84]. Aus den gemessenen Abgaskomponenten wird anhand der Formel nach Brettschneider das Abgaslambda berechnet [85].

3.2.4 Partikelmesstechnik

Zur Messung der Partikel wurden jeweils ein Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) Model 3938 sowie ein Engine Exhaust Particle Sizer (EEPS) Model 3090, beide von der Firma TSI, verwendet. Um die Messbereiche der Messgeräte einhalten zu können sowie flüchtige Bestandteile, wie flüssige Kohlenwasserstoffe, nicht als Partikel zu erfassen, ist ein DI-1000 Ejektorverdünner des Herstellers Dekati eingesetzt worden.

3.2.4.1 SMPS

Das SMPS ist ein Messgerät zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung der Fa. TSI. Das SMPS besteht aus zwei Geräten, dem sogenannten Klassifizierer, Model 3082, sowie dem Kondensationspartikelzähler, engl.: Condensation Particle Counter (CPC), Model 3752, die hintereinander geschaltet sind.

Das Aerosol wird aus dem, vor das SMPS geschalteten, Verdünner, Abschnitt 3.2.4.3, entnommen. Die zur Entnahme nötige Pumpe befindet sich im Partikelzähler. Diese saugt das Aerosol durch den Klassifizierer in den Zähler. Um die Partikelgrößenverteilung bestimmen zu können, ist es notwendig, die Partikel mit einer elektrischen Ladung zu versehen. Dazu wird im Klassifizierer eine Röntgenquelle verwendet, die die Partikel ionisiert. Im Anschluss passieren die Partikel den sogenannten Differential Mobility Analyzer (DMA), der einem Kondensator gleichkommt. Durch das Variieren der im DMA anliegenden Spannung können Partikel abgelenkt und gezielt dem CPC zugeführt werden. So kann durch das Ändern der Spannung jeweils eine der 64 mög-

lichen Mobilitätsklassen an Partikeln gemessen werden. Die Größen entsprechen in der hier genutzten Konfiguration des Geräts 6,04 nm bis 228,8 nm. Es wird also nicht die tatsächliche Größe des Partikels ermittelt, sondern die Reaktion des Partikels auf die anliegende Spannung im DMA, weshalb vom Mobilitätswert gesprochen wird. Dadurch, dass die Spannung mit der Zeit geändert wird, ist das SMPS nicht für Messungen im dynamischen Motorbetrieb geeignet. Es sollte in einem eingeschwungenen Motorzustand verwendet werden. Zu beachten ist, dass große Partikel mehrfach aufgeladen sein können, was eine Einordnung in eine geringere Größenklasse verursacht. Bei kleinen Partikeln kann es passieren, dass sie nicht aufgeladen sind, bzw. gehen nicht insignifikante Mengen durch Diffusion in den Leitungen verloren. Diese Messfehler können durch die zum Gerät gehörige Software auf Basis durchgeführter Untersuchungen rechnerisch korrigiert werden [86].

Der CPC nutzt als Arbeitsfluid n-Butanol. Ein Teil ($0,3 \frac{\text{l}}{\text{min}}$) der $1,5 \frac{\text{l}}{\text{min}}$ Aerosol, die aus dem Klassifizierer in den CPC gelangen, wird durch eine mit n-Butanol übersättigte, 39 °C warme Umgebung geleitet. Der übrige Anteil wird durch einen Bypass als Abgas abgeführt. Im Anschluss wird das Aerosol, welches nun verdampftes n-Butanol beinhaltet, auf 14 °C abgekühlt, wodurch es zur Kondensation des mit Butanol übersättigten Aerosols kommt. Hierbei bilden die im Aerosol vorhandenen Partikel Kondensationskeime, an denen das Butanol kondensieren kann. Durch diesen Vorgang nimmt die Größe der Partikel zu, wodurch sie mit Hilfe einer Photodiode optisch detektiert werden können. [86]

3.2.4.2 EEPS

Das EEPS ist ebenfalls ein Gerät zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung des Herstellers TSI. Das Gerät benötigt mit $8 \frac{\text{l}}{\text{min}}$ einen wesentlich höheren Volumenstrom als das SMPS. Die Partikel werden in diesem Gerät ebenfalls aufgeladen, was jedoch über eine hohe elektrische Spannung geschieht. Im Anschluss passiert das Aerosol einen Kondensator mit einer Elektrode in der Mitte, wobei die Außenseiten mit unterschiedlichen Kondensatorplatten ausgestattet sind. Durch das Auftreffen der geladenen Partikel kann anhand der Ladung die Anzahl bestimmt werden. Dadurch, dass in diesem Gerät das Zählen aller Partikelgrößen zeitgleich stattfindet, ist dieses Gerät für

dynamische Motormessungen geeignet. Es wird ein Partikelgrößenpektrum pro Sekunde aufgenommen. Der theoretische Größenbereich des Messgeräts liegt zwischen 5,6 nm und 560 nm in 32 Kanälen. Da gewisse Partikelgrößen in den einzelnen Kanälen zusammengefasst werden, ergeben sich mittlere Partikelgrößen von 6,04 nm bis 523,3 nm. [87] Für die hier durchgeführten Versuche wurde die vom Hersteller hinterlegte und von Xue et al. evaluierte Matrix „SOOT“ genutzt.

3.2.4.3 Ejektorverdünner

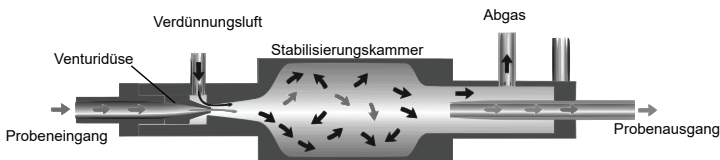


Abbildung 3.1: Funktionsprinzip des Ejektorverdünners, eigene Darstellung nach [89], ergänzt nach [90]

Die Aufgaben von Verdünnungsstrecken in Messstrecken zur Partikelmessung sind zum einen das Sicherstellen der Einhaltung des Messbereichs der Partikelanzahlmessgeräte und zum anderen das möglichst vollständige Entfernen von flüchtigen Bestandteilen, wie Tropfen aus Kohlenwasserstoffen oder Kondensat, die als feste Partikel fehlinterpretiert werden können.

Das Funktionsprinzip eines Ejektorverdünners ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Um das Abgas aus dem Abgassystem des Motors zu entnehmen ist eine Venturi-Düse vorgesehen. Durch die an der Düse vorbeiströmende gefilterte, trockene und auf $>150\text{ °C}$ (hier eingestellt: 180 °C) geheizte Verdünnungsluft, wird das Abgas entnommen und zusammen mit der Verdünnungsluft in die Stabilisierungskammer geleitet. Durch den Diffusor am Eingang der Kammer vermischt sich das Abgas-Aerosol mit der Verdünnungsluft. Hinter der Stabilisierungskammer befindet sich ein Auspuff sowie die Entnahme für die Partikelmessgeräte, die das verdünnte Aerosol drucklos aus der Kammer entnehmen können. Das Verdünnungssystem ist auf 190 °C geheizt, um Kondensation vorzubeugen.

Um die flüchtigen Bestandteile aus dem Aerosol zu entfernen, ist ein Evaporation Tube vorgesehen, dessen Temperatur nach Giechaskiel et al. [20] zwischen 300 und 400 °C liegen sollte. In diesen Versuchen wurden 350 °C eingestellt. Durch die Verdünnung verflüssigen sich die verdampften Bestandteile in der Regel nicht erneut, da die Sättigung nicht mehr erreicht wird.

3.3 Kraftstoffauswahl

Unter den acht untersuchten Kraftstoffen sind vier Kraftstoffgemische, ein EU6 Referenzkraftstoff (EU6), Anti-Spark-Fouling (ASF) Kraftstoff, ein potentiell regenerativ herstellbarer Kraftstoff POSYN und ein Super Plus Feldkraftstoff, sowie vier sauerstoffhaltige Kraftstoffkomponenten. Als Kraftstoffkomponenten wurden Ethanol, Isopropanol, Isobutanol sowie MTBE ausgewählt, wobei die Auswahl auf der regenerativen Herstellbarkeit der Komponenten basiert. Die Kraftstoffkomponenten sind jeweils in der DIN EN 228 als Komponenten limitiert. Es gilt für den Kraftstoff mit 3,7 % (m/m) Sauerstoff eine Begrenzung des zugemischten Volumens von 10 % Ethanol (E10-Kraftstoff), 12 % Isopropanol, 15 % Isobutanol und 22 % für MTBE.

3.3.1 Kraftstoffe

Bei den Kraftstoffen EU6, Super Plus und POSYN handelt es sich um nach DIN EN 228 [27] konforme Kraftstoffe, die sich in ihrer Zusammensetzung teilweise stark unterscheiden, wie in Tabelle 3.2 zu sehen ist. Zudem kommt ein Alkylatkraftstoff zum Einsatz, ASF, der nahezu frei von Aromaten ist, jedoch in den Punkten Dichte ($0,69 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$) und dem E100-Punkt der Siedelinie nicht der Norm entspricht, Abbildung C.3. Der E100-Punkt ist in der Norm für alle Flüchtigkeitsklassen gleich und gibt an, dass das verdampfte Kraftstoffvolumen bei 100 °C zwischen 46 und 71 % (V/V) liegen muss. Beim ASF-Kraftstoff sind es in etwa 75 % (V/V), und somit ein größerer Anteil als in der Norm vorgeschrieben. Die Dichte muss sich laut Norm zwischen $0,72$ und $0,775 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ befinden.

Tabelle 3.2: Zusammensetzung und Eigenschaften der untersuchten Kraftstoffe

	Super Plus	EU6	ASF	POSYN
Aromatengehalt in %(V/V)	30,8	26,7	0,8	< 0,1
C9+-Aromaten in %(V/V)	9,3	0,4	0,1	0
Gesättigte HC in %(V/V)	48,9	58,8	81,9	85,1
Olefine in %(V/V)	9,8	5,4	1,1	<0,5
Oxigenate mit > 1 %(V/V) (Gehalt in %(V/V))	MTBE (7,7), Ethanol (1,7)	Ethanol (9,0)	ETBE (15,8)	MTBE (14,3)
Dampfdruck DVPE in kPa	80,3	60	63,5	48
Dichte bei 15 °C in $\frac{g}{cm^3}$	0,737	0,746	0,690	0,723
Kin. Viskosität bei 23 °C in $\frac{mm^2}{s}$	0,537 ^a	0,592 ^a	0,558 ^a	0,65 ^a
Theoretische Summenformel C/H/O	6,8/12,7/0,13	6,1/11,9/0,19	6,4/14,8/0,15	6,3/13,8/0,16
C/H	0,54	0,51	0,43	0,46
C/O	52,3	32,1	42,7	40,6
Zusammensetzung C/H/O in %(m/m)	84,55/13,29/2,16	83,1/13,54/3,36	81,61/15,8/2,59	82,15/15,15/2,7
Mittl. Molekulargewicht in $\frac{g}{mol}$	96,7	88,3	94,5	92,0
Theoretischer Luftbedarf in $\frac{kg\ Luft}{kg\ Kraftstoff}$	14,13 ^e	14,02 ^e	14,62 ^e	14,49 ^e
Unterer Heizwert H_u in $\frac{MJ}{kg}$	41,99	41,66	43,5	42,84
Gemischtheizwert $\overline{H_G}$ bei 20 °C in $\frac{MJ}{m^3}$	3,842	3,842	3,847	3,822
ROZ / MOZ	min. 98 / 88 ^b	96,3 / 86,5 ^c	95,5 / 91,1 ^d	103 / 90 ^c

Quellen: Auszug aus Kraftstoffanalysen [91, 92, 93, 94], ^a[95], ^b[27], ^cKraftstoffanalyse Shell, ^dAnalyse der Porsche AG, ^eeigene Berechnung, S. 177

Besonders auffällig ist der Unterschied der Aromatengehalte, des Anteils der gesättigten Kohlenwasserstoffe, also Kohlenwasserstoffe ohne Doppelbindung, sowie der vertretenen sauerstoffhaltigen Komponenten, Tabelle 3.2. Während der EU6-Kraftstoff als E10 9,0 % (V/V) Ethanol enthält, ist im Super Plus Kraftstoff neben 7,7 % (V/V) MTBE auch eine Menge von 1,7 % (V/V) Ethanol und 0,5 % (V/V) Ethyl-tert-Amylether (TAE) enthalten. MTBE (ROZ von 115) sowie TAE (ROZ von >105) dienen als Klopfschutzmittel und zur Steigerung der Oktanzahl [31]. Der ASF-Kraftstoff hingegen enthält als Oxigenat, also sauerstoffhaltige Komponente, hauptsächlich ETBE (15,8 % (V/V)) sowie Spuren von Ethanol und tert-Butanol, jeweils 0,2 % (V/V). POSYN beinhaltet 14,3 % (V/V) MTBE als sauerstoffhaltige Komponente, wobei keine Aromaten und weniger als 0,5 % (V/V) Olefine enthalten sind. POSYN entspricht vollständig der gültigen Norm und ist so zusammengesetzt, dass er potentiell regenerativ, also ohne Verwendung von Erdöl, -gas oder anderen fossilen Energieträgern, herstellbar ist. Neben MTBE sind nahezu nur gesättigte Kohlenwasserstoffe, also Alkane, enthalten, die sowohl zyklisch als auch azyklisch vorkommen. Diese sind durch Anwendung geeigneter Katalysatoren durch Fischer-Tropsch-Synthese aus Synthesegas (H_2 und CO) herstellbar [96, 97].

Bezüglich des Dampfdrucks (DVPE, Dry Vapor Pressure Equivalent) zeigt sich, dass der Super Plus Feldkraftstoff mit einem DVPE von ca. 80 kPa nach DIN EN 228 ein Kraftstoff aus einer Übergangs- oder Winterklasse ist, da die Sommerklassen A und B Dampfdrücke von 45 bis 70 kPa zulassen. Innerhalb dieses Bereichs befinden sich mit ca. 60 kPa die Kraftstoffe ASF, EU6 und POSYN, wobei letzterer mit 48 kPa an der unteren Grenze der Sommerklassen liegt. Die Darstellung der Dampfdruckklassen nach DIN EN 228 ist im Anhang in Abbildung C.4 zu sehen.

Im Hinblick auf das C/H-Verhältnis zeigen sich deutliche Unterschiede, die sich in der Verbrennung vor allem durch den Wassergehalt im Abgas bemerkbar machen. Die experimentell bestimmten Viskositäten liegen für die Kraftstoffe zwischen 0,537 und 0,65, wobei POSYN die höchste, Super Plus die niedrigste aufweist [95].

Die Verdampfungsenthalpien der Kraftstoffgemische werden im Weiteren mit $350 \frac{kJ}{kg}$ angenommen, was, wie in Abschnitt 2.2.1.1 beschrieben, Werte aus der Literatur sind. Bei Betrachtung der Zusammensetzung haben die in den Gemischen enthaltenen

Komponenten (Ether, Paraffine, Olefine als auch Aromaten) alle Verdampfungsenthalpien in dieser Größenordnung. Lediglich die knapp 10 % (V/V) Ethanol im EU6-Kraftstoff können diese etwas nach oben beeinflussen.

3.3.2 Kraftstoffkomponenten

Tabelle 3.3 zeigt Stoffdaten der untersuchten Kraftstoffkomponenten. Die regenerative Herstellung der Kraftstoffkomponenten kann biochemisch durch Fermentation und/oder elektrochemisch erfolgen. Im weiteren Verlauf wird die Herstellung der hier untersuchten Kraftstoffkomponenten beschrieben.

3.3.2.1 Ethanol

Bei der Auswahl der Kraftstoffkomponenten wurde auf eine regenerative Herstellbarkeit der Stoffe geachtet. Ethanol repräsentiert den klassischen Biokraftstoff aus der ersten Generation [58, Kapitel 4], der laut DIN EN 228 bis zu 10 % (V/V) im Kraftstoff vorkommen darf und somit einen maximalen Sauerstoffgehalt von maximal 3,7% (m/m) im Kraftstoff erlaubt. Die Herstellung von Bioethanol erfolgt durch die Fermentation und Destillation von Zuckerrohr und -rüben, Getreide wie Weizen, Roggen, Mais etc. oder Abfallprodukten wie Stroh oder andere Pflanzenreste [102, 103]. Durch die Fermentation werden zucker- und stärkehaltige Rohstoffe in Ethanol umgewandelt. Cellulose, also Holz oder Pflanzenabfälle, wird durch Hydrolyse in Zucker gespalten und kann anschließend fermentiert werden [104]. Es kann ein Konflikt zwischen der Produktion von Nahrungsmitteln und der Produktion von Kraftstoff entstehen, wenn das Bioethanol aus bspw. Getreide hergestellt wird [102, 105].

Der größte Anteil weltweit an Bioethanol wird in Brasilien aus Zuckerrohr hergestellt, gefolgt von den USA, in denen Mais als Rohstoff dient [59, 106].

Tabelle 3.3: Zusammensetzung und Eigenschaften der untersuchten Kraftstoffkomponenten

	Ethanol 642	2-Propanol	Isobutanol	MTBE
CAS-Nr.	64-17-5	67-63-0	78-83-1	1634-04-4
Min. Reinheit in %	98,65, 1% MIEK	99,5	99,2	99,5
Dampfdruck RVP bei 37,8 °C (20 °C) in kPa	16,2 ^a (5,8)	13,2 ^a (4,26)	3,3 ^d (1,18)	55,3 ^e (27)
Dichte bei 15 °C in $\frac{g}{cm^3}$	0,78	0,78	0,8	0,74
Kin. Viskosität bei 23 °C in $\frac{mm^2}{s}$	1,409 ^f	2,789 ^f	4,511 ^f	0,478 ^f
Verdampfungsenthalpie ΔH_v in $\frac{kJ}{kg}$	918	749	688	340
Summenformel C/H/O	2/6/1	3/8/1	4/10/1	5/12/1
C/H	0,33	0,375	0,4	0,42
C/O	2	3	4	5
Zusammensetzung C/H/O in %(m/m)	52,2/13,3/4,8	60/13,3/26,7	64,9/13,5/21,6	68,2/13,6/18,2
Molekulargewicht in $\frac{g}{mol}$	46,1	60,1	74,1	88,15
Theoretischer Luftbedarf in $\frac{kg\ Luft}{kg\ Kraftstoff}$	8,98	10,32	11,12	11,72
Unterer Heizwert H_u in $\frac{MJ}{kg}$	27,79	31,26	33,78	35,60
Gemischtheizwert $\overline{H_G}$ bei 20 °C in $\frac{MJ}{m^3}$	4,002	3,916	3,927	3,927
Siedetemperatur in °C	78	82	107	55
Zündtemperatur in °C	400	425	430	435
ROZ / MOZ	111 / 92 ^a	112 / 93 ^a	105 / 90 ^{b,d}	118 / 100 ^c

Quellen: NIST [32], GESTIS Stoffdatenbank [30], ^a[58], ^b[34], ^c[98], ^d[99], ^e[100], [95], ^f[101], ^geigene Berechnung, S. 177

3.3.2.2 Isopropanol (2-Propanol)

Die regenerative Herstellung von Isopropanol gilt als aufwendig. Es gibt Verfahren, durch die Isopropanol, wie auch Butanole, durch bestimmte Bakterienstämme produziert werden kann [107]. Bereits im Jahr 1937 haben Osburn et al. [108] beschrieben, wie die Fermentation von Isopropanol und Butanol mit bestimmten Bakterien unterstützt werden kann. Neuere Veröffentlichungen von Sauter et al. [109] beschreiben die elektrochemische Herstellung des Isopropanols aus Glycerin ($C_3H_8O_3$), wobei das Glycerin durch Dehydrierung in Hydroxiaceton und anschließend in Aceton konvertiert wird. Durch eine elektrokatalytische Reaktion kann auf diesem Pfad unter anderem neben 1,2-Propandiol auch 2-Propanol (Isopropanol) hergestellt werden. Glycerin fällt in großen Mengen bei der Biodieselproduktion an, wobei es keine ausreichenden Möglichkeiten zur Verwendung gibt, was eine Weiterverarbeitung wünschenswert macht [109, 110, 111].

3.3.2.3 Biobutanol

Biobutanol wird traditionell durch ABE-Fermentation mit schlechtem Wirkungsgrad und nicht kosteneffizient produziert. Es werden Kohlenhydrate durch Bakterien in Aceton, Butanol und Ethanol (ABE) umgewandelt. Biobutanol kann in hohen Prozentsätzen zu Ottokraftstoff gemischt werden und in standardmäßigen Ottomotoren genutzt werden. [112]

Als Biobutanol, also regenerativ hergestelltes Butanol, werden sowohl n- als auch Isobutanol bezeichnet. Es zählt zur zweiten Generation Biokraftstoffe [58].

Die Europäische Union hat im Rahmen des Forschungsprogramms Horizon 2020 [113] unter anderem das Projekt ButaNexT (2015-2018) [114] gefördert, in dem die regenerative Herstellung von Butanol in Bezug auf Wirkungsgrad und Kosten optimiert wurde. Nach der European Technology and Innovation Platform gibt es zahlreiche Ansätze, Isobutanol regenerativ herzustellen [112]. Zudem haben Li et al. [115], Minty et al. [116], Higashide et al. [117] und Dhamole et al. [118] weitere Ansätze aufgezeigt. Li et al., Higashide et al. und Minty et al. beschreiben die direkte Herstellung von

Isobutanol aus Cellulose durch Bakterien / Fermentation. Dhamole et al. haben die Butanolausbeute der ABE-Fermentation durch Zugabe von neuen Tensiden verbessert.

3.3.2.4 Methyl tert-Butylether

MTBE wird durch die Reaktion von Methanol mit Isobutylen (auch Isobuten) hergestellt. Damit hängt es davon ab, wie das Methanol und das Isobutylen hergestellt wurden, wie regenerativ das MTBE ist. Wird für die Herstellung Biomethanol bzw. elektrochemisch hergestelltes Methanol verwendet, so ist das MTBE teilweise erneuerbar. So hat BASF im Jahr 2018 die Produktion von Methanol auf Basis erneuerbarer Ausgangsstoffe begonnen. Aufgrund des starken Geruchs und der Gefahr der Kontamination des Grundwassers durch MTBE wird stattdessen Bio-ETBE, welches aus Bioethanol hergestellt wird, bevorzugt genutzt. Durch die elektrochemisch regenerative Herstellbarkeit von Methanol ist MTBE für zukünftige Anwendungen jedoch vorstellbar. [119, 59, 31, 120]

MTBE ist ebenfalls in dem untersuchten Kraftstoff POSYN enthalten.

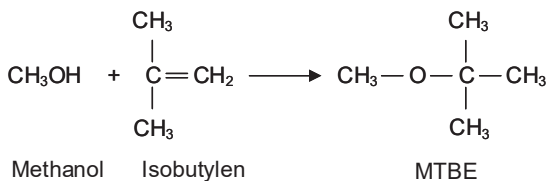
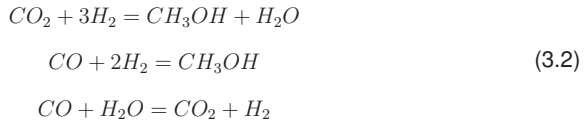


Abbildung 3.2: Reaktion zur Herstellung von MTBE, eigene Darstellung nach [31]

3.3.2.4.1 Methanol Biomethanol kann aus Synthesegas (auch Syngas genannt, bestehend aus CO und H₂) hergestellt werden, das aus Biomasse durch hohe Temperaturen (ca. 1300 °C) durch Flugstromvergasung (engl.: entrained flow gasification) oder durch Anwendung eines Katalysators bei Temperaturen von 900 °C durch Wirbelschichtvergasung (engl.: fluidised bed gasification) hergestellt werden kann [121]. Im Anschluss kann das von CO₂ gereinigte und konditionierte (Zugabe von Wasserstoff, Reformierung von Kohlenwasserstoffen) Synthesegas zur Methanol-Synthese genutzt werden [122].

Typische Reaktionen bei der Methanolherstellung aus Syngas unter stöchiometrischen Bedingungen sind nach Lee [123]:



In aktuellen Forschungen wird die Möglichkeit untersucht, Methanol aus Synthesegas, für das zur Herstellung CO₂ aus der Luft genutzt wird, und Wasser mit Hilfe von Katalysatoren elektrochemisch herzustellen [124, 125, 126, 127, 128, 129, 130]. Dabei gilt es auch, den Wirkungsgrad der Elektrolyse zu verbessern, durch die der Wasserstoff bereitgestellt wird [131]. Wird der benötigte Strom regenerativ erzeugt, ergibt sich eine CO₂-neutrale Herstellung des Methanols. Dieses Vorgehen wird auch mit Power-to-Liquid (PtL) und in diesem Fall Power-to-Methanol (PtM) bezeichnet [132]. Auf diese Weise hergestelltes Methanol ist ein regenerativer Kraftstoff der vierten Generation [58].

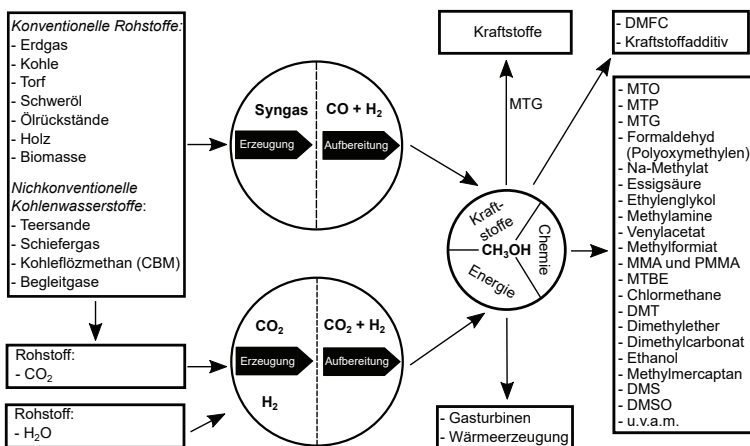


Abbildung 3.3: Produktionskette von Methanol, eigene Darstellung nach [105]

Abbildung 3.3 zeigt die Möglichkeiten der Methanolherstellung, eigene Darstellung nach Bertau et al. [105].

3.3.2.4.2 Isobutylen Isobutylen ist eine Schlüsselchemikalie für die Herstellung diverser Stoffe und wird in der Kraftstoffherstellung für die Komponenten neben MTBE ebenfalls zur Herstellung von ETBE (Ethanol + Isobutylen) und Isooktan (Isobutan + Isobutylen) genutzt [133]. Isobutylen kann nach Sun et al. [134] aus Ethanol hergestellt werden und ist auf diese Weise erneuerbar, wenn es sich um Bioethanol handelt. Außerdem kann es durch Fermentierung von Glucose (Zuckern), ähnlich zu Ethanol, direkt gewonnen werden. Hierdurch kann der erneuerbare Anteil am MTBE weiter erhöht werden. Jedoch wird Isobutylen aktuell größtenteils aus fossilen Ausgangsstoffen gewonnen [133].

3.3.3 Eigenschaften der untersuchten Kraftstoffe und Komponenten

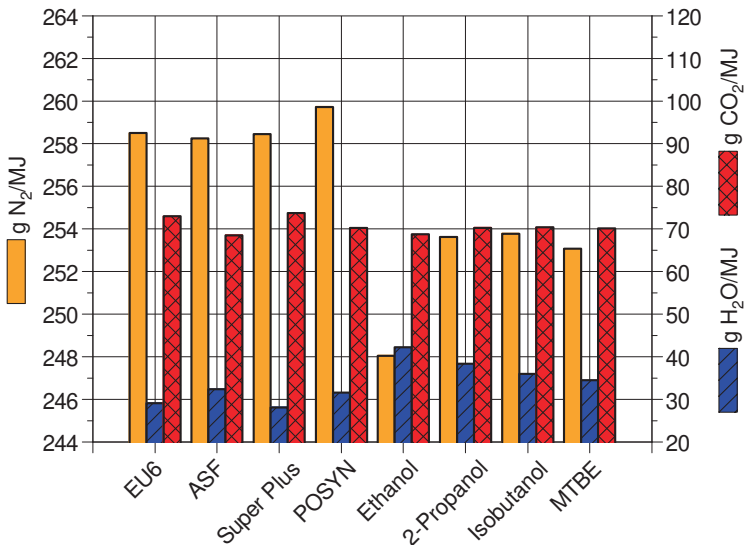


Abbildung 3.4: Theoretische Abgaszusammensetzung der untersuchten Kraftstoffe, Masse der Komponenten bezogen auf den unteren Heizwert

Abbildung 3.4 zeigt die auf den unteren Heizwert bezogenen theoretischen Massen der Komponenten im Abgas bei einer vollständigen Verbrennung. Durch den Bezug auf den Heizwert werden die unterschiedlichen Einspritzmassen aufgrund unterschiedlicher Energiegehalte der einzelnen Kraftstoffe berücksichtigt.

Aufgrund des geringen Luftbedarfs von ca. $9 \frac{\text{kg Luft}}{\text{kg Kraftstoff}}$ von Ethanol zeigt sich eine geringere Stickstoffmenge im Abgas bei der Ethanolverbrennung im Vergleich zu 2-Propanol, Isobutanol und MTBE. Betrachtet man den molaren Stickstoffgehalt auf ein mol Brennstoff bezogen oder die Stickstoffmasse bezogen auf die Brennstoffmasse, ergibt sich für Ethanol, 2-Propanol, Isobutanol und MTBE entsprechend des Luftbedarfs (Tabelle 3.3) ein linearer Anstieg. Erst durch den Bezug auf den Heizwert ergibt sich für die Kraftstoffkomponenten ein unstetiger Verlauf, in dem Isobutanol den höchsten Stickstoffgehalt im Abgas aufweist, gefolgt von Isopropanol, MTBE und Ethanol. Daraus folgt, dass das Verhältnis von unterem Heizwert zum Luftbedarf, somit der Gemischheizwert $\overline{H_G}$, nicht konstant ist.

Betrachtet man den Wassergehalt des Abgases bezogen auf den Heizwert, erkennt man einen geringer werdenden Wassergehalt mit steigender Anzahl an Kohlenstoffatomen der Kraftstoffkomponenten. Dies hat zum einen mit dem sich ändernden C/H-Verhältnis der Stoffe zu tun und zum anderen mit dem steigenden Heizwert bei steigender Anzahl an C-Atomen. Molar sowie massenbezogen betrachtet, nimmt die Wasserproduktion durch die Verbrennung mit steigender Kettenlänge zu, es wird also mehr Wasser pro verbranntem Molekül bzw. Kilogramm erzeugt. Das kommt daher, dass pro Molekül mehr H-Atome vorhanden sind und damit mehr Wasser bei der Verbrennung eines Moleküls entsteht.

Gleiches gilt in diesem Zusammenhang für CO_2 . Bei CO_2 ist für die heizwertbezogene Masse das gleiche Verhalten zu erkennen wie mit Stickstoff. Durch Isopropanol wird hier in etwa $1 \frac{\text{g}}{\text{MJ}}$ mehr emittiert als durch Ethanol, wobei Isobutanol wieder weniger Emissionen verursacht, MTBE am wenigsten. Die zugehörigen Diagramme sind im Anhang unter Abbildungen C.5 bis C.7 zu finden.

Betrachtet man die Kraftstoffgemische, zeigt sich, dass mit ASF bezogen auf den Heizwert dem Brennraum knapp am wenigsten Stickstoff zugeführt wird. Aufgrund des höchsten Luftbedarfs aller Kraftstoffe von 14,62 ist die Stickstoffmasse pro Brennstoff-

masse jedoch höher als bei EU6, Super Plus und POSYN. Die Wassermengen im Abgas liegen für die Kraftstoffe zwischen 28 und 33 $\frac{g}{MJ}$ und damit geringer als für die einzelnen Kraftstoffkomponenten. Hierfür ist vor allem das C/H-Verhältnis verantwortlich. Hinsichtlich CO₂-Emissionen weist der ASF-Kraftstoff die geringste heizwertbezogene Masse aller Kraftstoffe und Komponenten auf.

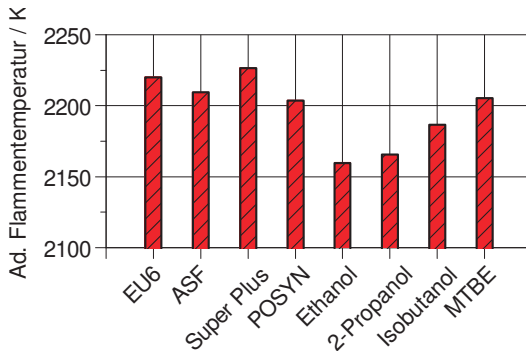


Abbildung 3.5: Berechnete adiabate Flammentemperaturen bei konstantem Druck

Durch den Bezug der Masse auf den Heizwert können Rückschlüsse auf die tatsächlich im Motor vorkommenden Mengen gezogen werden, da die Einspritzmasse sowie die tatsächlich benötigte Luft im Brennraum vom Heizwert bzw. Luftbedarf des Kraftstoffs abhängig ist. Durch einen geringen Stickstoffgehalt im Brennraum, der aus einem hohen Gemischheizwert resultiert, werden ggf. weniger Stickoxide während der Verbrennung gebildet, da weniger Stickstoff hierfür zur Verfügung steht. Weiterhin wird, je nach Kraftstoff, durch die bei der Verbrennung entstehende Wassermenge die Wärmekapazität des Abgases beeinflusst, was zu einer anderen adiabaten Flammentemperatur führt, vgl. Abschnitt 2.2.1.2. Die Flammentemperaturen der hier untersuchten Kraftstoffe und Komponenten sind in Abbildung 3.5 dargestellt und wurden nach Gleichung 2.4 bestimmt. Die Flammentemperatur wurde durch Iteration der Wärmekapazität bestimmt, wobei die Abgaszusammensetzung entsprechend Abbildung C.8 mit Werten aus [32] genutzt wurde. Dadurch unterscheidet sich die Wärmekapazität der des Abgases und der Gemischheizwert in Abhängigkeit des Kraftstoffs.

Die adiabate Flammentemperatur kann Rückschlüsse auf die Stickoxidbildung zulassen. Die Alkohole haben eine geringere adiabate Flammentemperatur als die Gemische, wobei mit zunehmender Kettenlänge die Flammentemperatur ansteigt. In diese Reihe passt MTBE, das in etwa die gleiche Flammentemperatur aufweist wie POSYN. Für die Flammentemperatur u. a. ist das C/H-Verhältnis relevant, da dieses die Wassermenge im Abgas beeinflusst.

3.4 Versuchsreihen

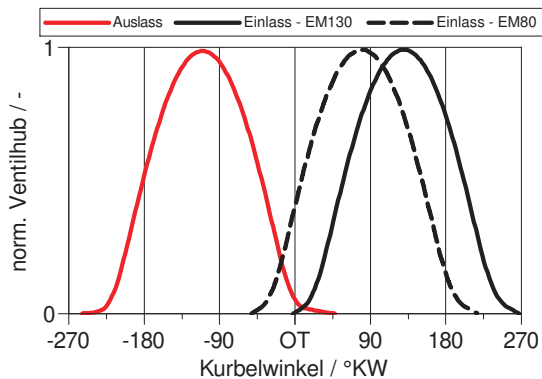


Abbildung 3.6: Ventilhubkurven und eingestellte Steuerzeiten in den Untersuchungen

Mit allen Kraftstoffen wurden Einspritzzeitvariationen, Variationen der AGR-Rate sowie Variationen in einem Betriebspunkt zum Katalysatorheizen durchgeführt. Dabei wurden jeweils, die AGR-Variation ausgeschlossen, zwei Steuerzeiten der Einlassnockenwelle betrachtet. Als Angabe der Steuerzeit wird der Kurbelwinkel (KW) für den maximalen Ventilhub nach dem oberen Totpunkt (OT) im Ladungswechsel (LW), die Einlassmitte, angegeben. Betrachtet werden hier die Einlasssteuerzeit mit maximalem Ventilhub bei 80°KW nach Ladungswechsel-OT (EM80) sowie die Einlasssteuerzeit mit maximalem Ventilhub bei 130°KW nach Ladungswechsel-OT (EM130). Bei der Einlassmitte von 130°KW nach LW-OT ist, auf 1 mm Ventilhub bezogen, eine negative

Ventilüberschneidung von 30 °KW vorhanden. Bei der Einlassmitte von 80 °KW nach Ladungswechsel-OT beträgt die Ventilüberschneidung, auf 1 mm Ventilhub bezogen, 20 °KW, Abbildung 3.6, wobei das Einlassventil bereits vor dem OT öffnet, wodurch Abgas in das Saugrohr zurückgeschoben wird.

Durch das Ausschleiben des heißen Abgases in das Saugrohr wird im folgenden Arbeitsspiel eben dieses Abgas erneut angesaugt, wodurch sich der Restgasgehalt im Brennraum erhöht. Die höheren Temperaturen können eine bessere Verdampfung des direkt in den Brennraum eingespritzten Kraftstoffes bewirken, was zu einer besseren Gemischaufbereitung führen kann. Durch das im Brennraum befindliche Restgas, welches eine hohe Wärmekapazität aufgrund des CO₂ und Wassers besitzt, sowie die insgesamt größere Gasmenge sinken die Temperaturen der Verbrennung, was sich positiv auf die Stickoxidbildung auswirkt. Alle Versuche wurden mit aktiver Lambda-Regelung und, mit Ausnahme der Versuche zum Katalysatorheizen, bei einem stöchiometrischen Luftverhältnis im Abgas ($\lambda = 1$) durchgeführt.

3.4.1 Variation des Einspritzbeginns

Die Variation des Einspritzbeginns (Einspritzbeginn, engl.: Start of Injection (SOI)) wurde bei einer Drehzahl von 2000 $\frac{1}{\text{min}}$ durchgeführt und von 230 °KW bis 330 °KW vor dem oberen Totpunkt bei Zündung, Zünd-OT (ZOT), variiert. Die Last wurde unter diesen Bedingungen von $p_{mi} = 2$ bar, in 2 bar-Schritten, bis hin zur Vollast variiert. Zur Vergleichbarkeit ist für den Vollastpunkt die Last gewählt worden, die mit dem EU6-Kraftstoff bei einer Steuerzeit von EM130 erreicht wurde. Die Schwerpunktlage des Heizverlaufs (HV50) wurde konstant zwischen 8 °KW und 10 °KW nach ZOT gehalten. Bei dieser Variation sollten vor allem die Einflüsse der Gemischbildungszeit, bei später, sowie von Wand- bzw. Ventilbenetzungen bei früher Einspritzung verdeutlicht werden. Daher wurde als Einspritzart eine Einfacheinspritzung (Blockeinspritzung) gewählt.

3.4.2 Katalysatorheizen

Die Versuche zum Katalysatorheizen wurden in einem üblichen Punkt zum Katheizen bei einer Motordrehzahl von 1500 $\frac{1}{\text{min}}$, einer Last von 3 Nm, zum Sicherstellen einer

positiven Last an der Bremse, sowie einem Saugrohrdruck von 800 mbar durchgeführt. Die Temperatur des Kühlmittels sowie des Öls betrug 40 °C. Der Saugrohrdruck von 800 mbar entspricht einer bereits weit geöffneten Drosselklappe, weshalb die Last zum Erreichen der 3 Nm über den Zündwinkel eingestellt wurde. Als Einspritzart wurde Homogen-Split gewählt, wobei der SOI der ersten Saughub-Einspritzung bei 260 °KW und der der zweiten bei 220 °KW v. ZOT eingestellt wurde. Die Kompressionshub-Einspritzung fand 5 °KW nach der Zündung mit einer Kraftstoffmasse von lediglich 2 % der relativen Kraftstoffmasse statt. Die beiden Saughubeinspritzungen wurden von der eingespritzten Kraftstoffmasse jeweils gleich aufgeteilt. In diesem Betriebspunkt wurde eine Variation des Abgaslambdas von 0,96 bis 1,2 in 0,02-Schritten durchgeführt. In diesen Versuchen sollte vor allem das Verhalten im Kalten und die Möglichkeit des Abmagerns dargestellt werden.

3.4.3 AGR-Variation

Die AGR-Variation fand in den Teillastpunkten von $p_{mi} = 4$ bar und 6 bar bei einer Motordrehzahl von 2000 $\frac{1}{\text{min}}$ und der Steuerzeit EM130 statt, sodass hier Vergleiche zu entsprechenden Punkten aus der SOI-Variation gezogen werden können. Die HV50-Lage wurde auch hier auf 8-10 °KW nach ZOT eingestellt. Die AGR wurde gekühlt und trocken in das Saugrohr geführt. In der Variation war das AGR-Ventil zunächst komplett geschlossen, wobei sich durch geringe Leckage des Ventils im Saugrohr ein etwas höherer CO₂-Gehalt einstellte als mit einer durch ein Blech komplett verschlossener AGR-Strecke, wie sie in allen weiteren Versuchen genutzt wurde. Die AGR-Rate wurde im Anschluss von 5 % in 2,5 %-Schritten bis 20 % bzw. bis zum Auftreten von Zündaussetzern oder hohen, unregelmäßigen, durch die Abgasanalyse gemessenen HC-Peaks, durchgeführt.

3.5 Simulation

Für die Untersuchungen wurde ein 0D/1D-Simulationsmodell in GT-Power abgestimmt. Für das Vollmodell des Motors wurden mit Hilfe einer Drei-Druck-Analyse, engl.: Three

Pressure Analysis (TPA) Brennverlaufsrechnungen unter Berücksichtigung der gemessenen Abgasemissionen (HC, CO und NO_x) durchgeführt. Die resultierenden Brennverläufe wurden dem Vollmodell vorgegeben. Das Vollmodell wurde mit dem EU6-Referenzkraftstoff im Volllastpunkt abgestimmt. Im weiteren Verlauf wurden diejenigen Kraftstoffe nachgebildet, die auch am Prüfstand verwendet wurden. Zum Nachbilden wurden die Summenformel, für die Kraftstoffe bestehend aus mehreren Komponenten die theoretische Summenformel, Verdampfungsenthalpie, Heizwert sowie Enthalpien des Kraftstoffs im flüssigen und gasförmigen Zustand verwendet. Da Sensibilitätsanalysen zeigten, dass die Werte der dynamischen Viskosität sowie der Wärmeleitfähigkeit keinen bzw. keinen nennenswerten Einfluss auf die hier durchgeführten Berechnungen der Stickoxidemissionen haben, Abbildung C.1, wurden diese nicht berücksichtigt. Zudem waren diese nicht für alle untersuchten Kraftstoffe in einem breiten Temperaturbereich verfügbar.

Die Verbrennung wird mit einem Zwei-Zonen-Modell gerechnet, was bedeutet, dass eine Zone mit unverbranntem Gemisch und eine Zone mit Abgas existiert. Die Zonen werden unabhängig voneinander berechnet und werden durch eine fiktive Flammenfront getrennt. Für die Bestimmung der NO-Emissionen ist das Zwei-Zonen-Modell notwendig [10]. Wärmeübergänge im Brennraum werden nach Woschni, mit der in der Software integrierten WoschniGT-Variante berechnet. Hierfür werden Temperaturen von Zylinderwand, Kolben und Brennraumdach als konstant für alle Betriebspunkte und Kraftstoffe vorgegeben.

4 Darstellung und Auswertung der Versuchsergebnisse

In diesem Abschnitt werden die Versuchsergebnisse vorgestellt. Aufgrund der Menge der Ergebnisse sind nur einzelne Darstellungen im Text zu sehen. Alle weiteren finden sich in Anhang B.

4.1 SOI-Variation

Die Variation des Einspritzbeginns (SOI) wurde für die Lasten von $p_{mi} = 2$ bar bis Volllast bei zwei Einlasssteuerzeiten durchgeführt.

Diese Variation zeigt, wie sich die Emissionen der unterschiedlichen untersuchten Kraftstoffe bei Faktoren wie Gemischbildungszeit oder Bauteilbenetzung (Ventile oder Kolben) verhalten.

Findet die Einspritzung zum spätesten hier eingestellten Zeitpunkt von 230 °KW vor ZOT statt, ist die verfügbare Zeit für die Gemischbildung am geringsten. Dies kann zu erhöhten Emissionen von Produkten einer unvollständigen Verbrennung, also CO, HC und Partikelanzahl, engl.: Particulate Number (PN), führen. Die PN-Konzentrationen ab einem Partikeldurchmesser von $D_p > 23$ nm in Anzahl pro Kubikzentimeter sowie die spezifischen Kohlenwasserstoffemissionen sind für die Volllast mit der Einlasssteuerzeit EM130 in Abbildung 4.1 dargestellt. Die spezifischen Kohlenstoffmonoxidemissionen sowie Stickoxidemissionen sind später in Abbildung 4.3 zu sehen. In den oberen Diagrammen befinden sich die Emissionen der Gemische, in den unteren die der Kraftstoffkomponenten. Zur einfacheren Vergleichbarkeit sind die Emissionen des EU6-Kraftstoffs in allen Diagrammen dargestellt. Die Partikelemissionen sinken, aus-

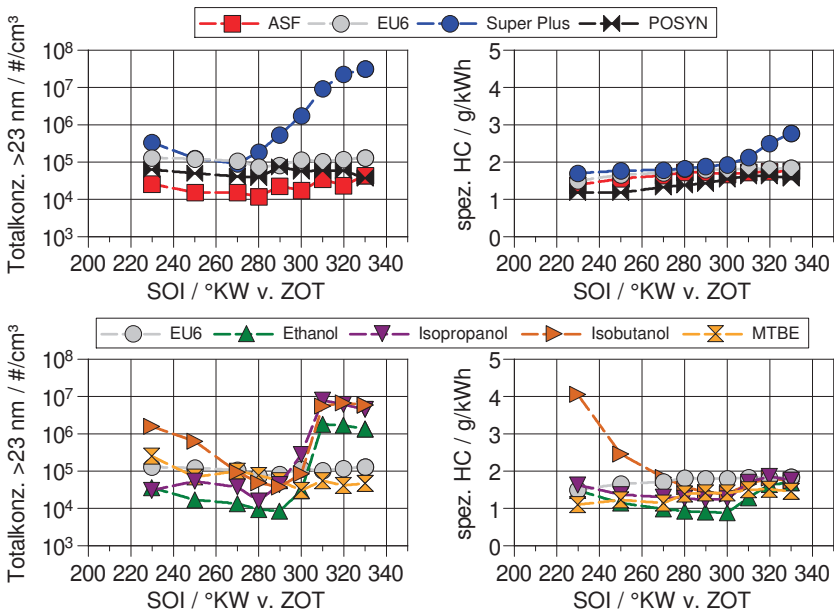


Abbildung 4.1: PN- und HC-Emissionen bei Variation des SOI und Saugvollast mit der Einslassteuerzeit EM130

gehend von der spätesten Einspritzlage, für alle Kraftstoffe unterschiedliche stark mit früher werdender Einspritzung, bevor sie wieder ansteigen, wobei hier von einer Benetzung des Kolbens oder der Ventile auszugehen ist. Bei später Einspritzung ist die Zeit, die für das vollständige Verdampfen des Kraftstoffs zur Verfügung steht, vermindert, was zu schlechter Homogenisierung und damit unvollständiger Verbrennung führt, was Isobutanol am deutlichsten zeigt. Am ausgeprägtesten ist die Bauteilbenetzung bei frühen SOI mit Super Plus, sowie den Alkoholen Ethanol, Isopropanol sowie Isobutanol zu erkennen. Das Minimum der Partikelemissionen unterscheidet sich zwischen den Kraftstoffen. Super Plus hat sein Minimum bei 270 °KW, während Ethanol und Isobutanol bei 290 °KW die geringste Partikelanzahl verursachen. Die Ursache hierfür kann in der wesentlich höheren Einspritzmasse von Ethanol aufgrund des geringeren Heizwerts sein, wodurch die Einspritzzeit verlängert wird. In der hier dargestellten Saug-

vollast beträgt die Einspritzzeit für Super Plus ca. 1,6 ms, für Ethanol ca. 2,1 ms, was etwa 19°KW und 25°KW entspricht. Die PN-Emissionen der weiteren untersuchten Kraftstoffgemische und MTBE werden wesentlich weniger von dem SOI beeinflusst.

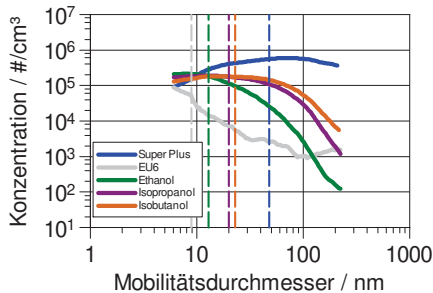


Abbildung 4.2: Partikelgrößenverteilungen von Super Plus, EU6, Ethanol, Isopropanol und Isobutanol bei Vollast, EM130 und SOI = 330 °KW. Gestrichelt sind die mittleren geometrischen Mobilitätsdurchmesser dargestellt.

Bezugnehmend auf den frühesten Einspritzzeitpunkt, sind in Abbildung 4.2 die Partikelgrößenverteilungen der auffälligsten Kraftstoffe beim Einspritzbeginn von 330 °KW dargestellt. Passend zu der bisherigen Darstellung der Partikelemissionen weist Super Plus bei einem Einspritzbeginn von 330 °KW die höchsten Emissionen auf. Dabei zeigt sich, dass das Maximum bei einem Mobilitätsdurchmesser zwischen ca. 70 nm und 80 nm liegt, während die Alkohole mit abnehmender Kettenlänge weniger große Partikel emittieren. Im Bereich von Partikelgrößen um die 10 nm verursachen Super Plus und die Alkohole ähnlich viele Partikel. Mit zunehmender Kettenlänge der Alkohole steigt der mittlere Partikeldurchmesser an, wobei der mittlere geometrische Mobilitätsdurchmesser für Super Plus bei 48 nm, Isobutanol bei 23 nm, Isopropanol bei 20 nm und für Ethanol bei 13 nm liegt. Durch die geringe Molekülgröße der Alkohole verglichen mit beispielsweise Aromaten, wird die durchschnittliche Partikelgröße möglicherweise dahingehend beeinflusst werden.

Die HC-Emissionen für die Gemische und MTBE steigen mit früher werdendem SOI stetig an, wobei die Emissionen von Super Plus ab einem SOI von 310 °KW stärker ansteigen als die der anderen Gemische. Die Alkohole hingegen zeigen Verläu-

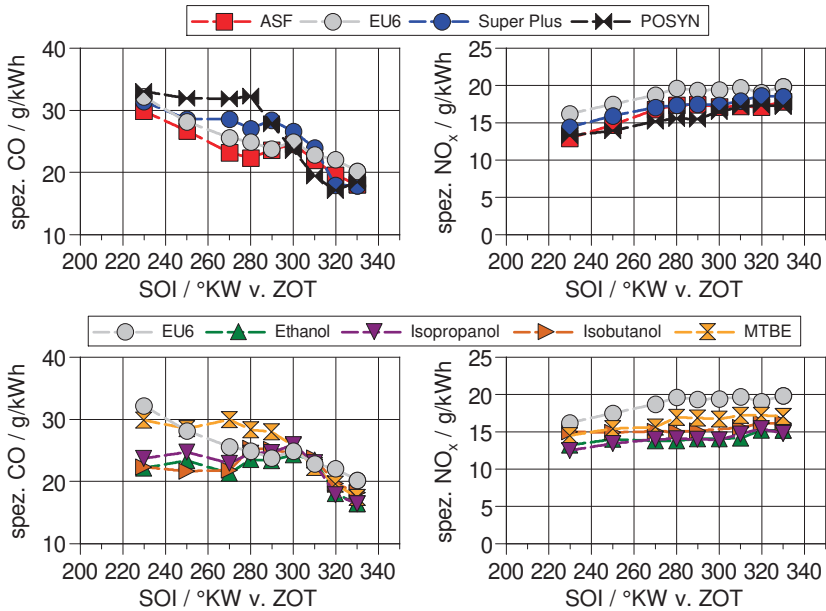


Abbildung 4.3: NO_x- und CO-Emissionen bei Variation des SOI und Saugvollast mit der Einlasssteuerzeit EM130

fe, die nicht stetig steigend sind, wobei das Minimum der HC-Emissionen im Bereich von 290-300 °KW liegt. Zu früheren und späteren SOI steigen die Emissionen an. Die CO-Emissionen sinken für die Gemische mit früher werdendem SOI, wobei der POSYN-Kraftstoff sich ähnlich zu MTBE verhält und im mittleren SOI-Bereich höher liegt als die Alkohole und die anderen Gemische. Die Alkohole emittieren für späte SOI (230-270 °KW) in etwa $10 \frac{\text{g}}{\text{kWh}}$ weniger als MTBE bzw. POSYN. Im SOI-Bereich von 300-330 °KW liegen die CO-Emissionen aller untersuchten Kraftstoffe dicht beieinander. Unterschiede sind auch in den Stickoxidemissionen auszumachen, wobei hier der EU6-Kraftstoff die meisten NO_x emittiert. Die Alkohole liegen am unteren Ende. Hier befinden sich Ethanol und Isopropanol auf dem gleichen Niveau. Die Stickoxidemissionen steigen mit früher werdendem SOI an, was auf eine vollständigere, heißere

Verbrennung hindeutet. Dies konnte durch die CO-Messungen bestätigt werden, die eine sinkende Tendenz aufweisen.

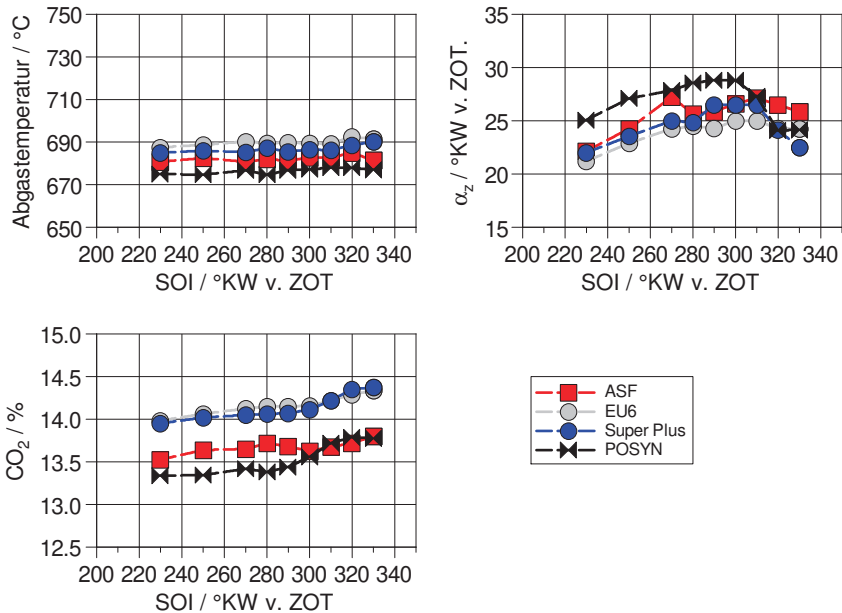


Abbildung 4.4: Abgastemperatur und Zündwinkel bei Variation des SOI und Saugvollast mit der Einlasssteuerzeit EM130 für Kraftstoffgemische

Die Abbildungen 4.4 und 4.5 zeigen Abgastemperaturen und Zündwinkel der jeweiligen Kraftstoffe. Die höchste Abgastemperatur zeigt der EU6-Kraftstoff. Daraus und durch die höchsten Stickoxidemissionen kann man schließen, dass die Verbrennungstemperatur mit EU6 die höchste ist. Die Alkohole erzeugen 20-30 K geringere Abgastemperaturen. Die Temperaturen der Alkohole unterscheiden sich um wenige Kelvin, wobei Ethanol die geringste und Isobutanol die höchste Abgastemperatur der Alkohole aufweist. Der ASF-Kraftstoff sowie MTBE befinden sich, so wie bei den Stickoxidemissionen, auf dem gleichen Niveau. Da die Schwerpunktlage der Verbrennung in allen Punkten konstant gehalten wurde, geben die Zündwinkel einen Aufschluss über den Zündverzug der Kraftstoffe. Dabei zeigt sich, dass die Kraftstoffgemische, bis auf POSYN, mit einem weitestgehend ähnlichen Zündwinkel gefahren wurden. Die Kraftstoff-

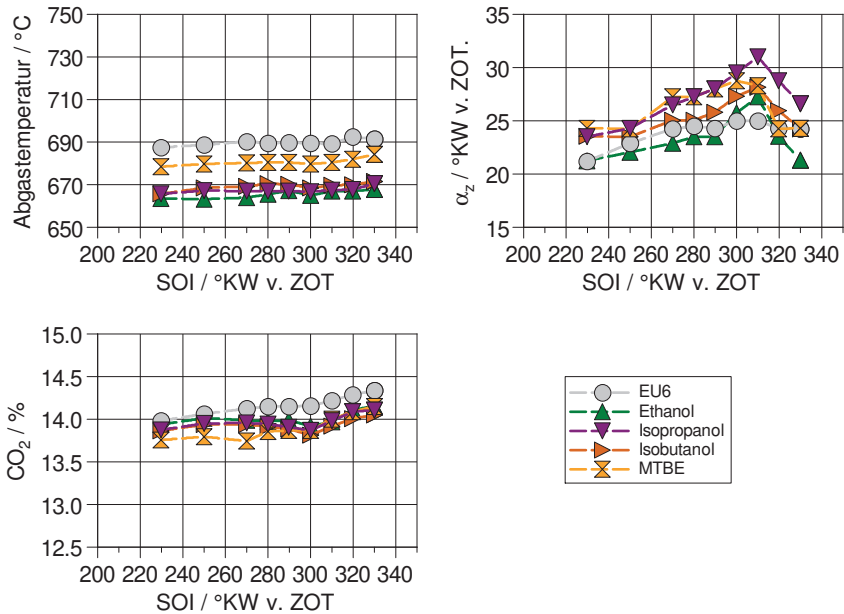


Abbildung 4.5: Abgastemperatur und Zündwinkel bei Variation des SOI und Saugvolllast mit der Einlassteuerzeit EM130 für Kraftstoffkomponenten

komponenten weisen ein wesentlich größeres Streuband auf, wobei mit Isopropanol, in einigen Punkten zusammen mit MTBE, die früheste Zündung notwendig war, um die Schwerpunktlage einzustellen. Auch hier befindet sich der POSYN-Kraftstoff im Bereich von MTBE. Tendenziell ist der Zündverzug für die frühesten und spätesten SOI für alle Kraftstoffe am geringsten. Mit Ethanol konnte größtenteils am spätesten gezündet werden. Die CO₂-Emissionen sind für ASF und POSYN am geringsten, wobei ASF auch in der zuvor durchgeführten theoretischen Betrachtung die geringsten Emissionen an CO₂ verursacht, Abschnitt 3.3.3. Die Alkohole und MTBE befinden sich auf einem ähnlichen Niveau, wobei MTBE besonders bei späten SOI weniger CO₂ emittiert. Aus den in diesem Bereich höheren CO-Emissionen folgt demnach unvollständigere Verbrennung. Anders herum gesehen folgen aus geringen HC- und CO-Emissionen hohe CO₂-Emissionen. Für alle untersuchten Kraftstoffe steigen die CO₂-Emissionen für frühe SOI ab 300 °KW an, was aus den ab hier stark sinkenden CO-Emissionen

folgt, da eine lange Gemischbildungszeit zur Verfügung steht. Im Gegensatz dazu steigen die HC-Emissionen, da eine Bauteilbenetzung wahrscheinlich ist, was auch in den stark ansteigenden Partikelemissionen einiger Kraftstoffe sichtbar wird.

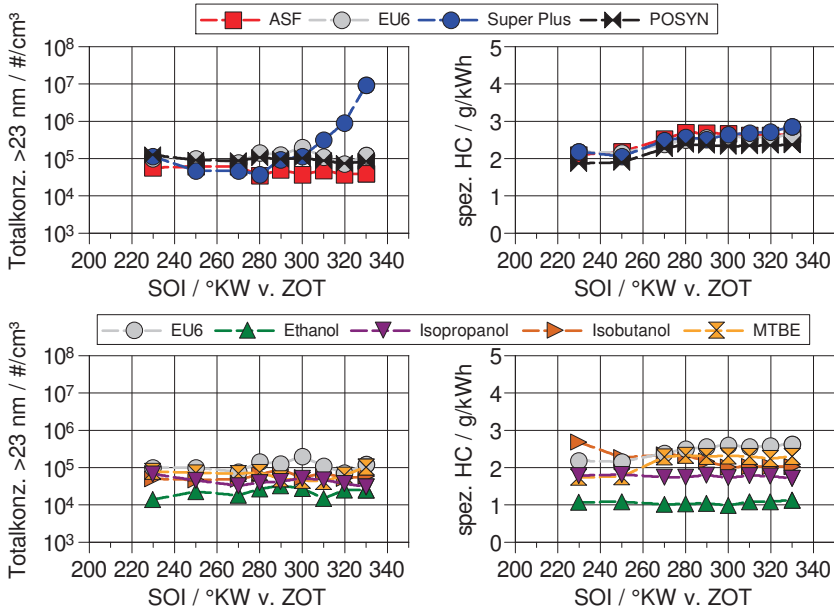


Abbildung 4.6: PN- und HC-Emissionen bei Variation des SOI und $p_{mi} = 4$ bar mit der Einlasssteuerzeit EM130

Bei der Betrachtung einer geringeren Last zeigt sich eine ähnliche Tendenz, wobei diese weitaus weniger ausgeprägt ist. So sind die Emissionen für einen p_{mi} von 4 bar in den Abbildungen 4.6 und 4.7 dargestellt. Besonders bei Super Plus zeigen sich die gleichen Tendenzen in den Partikelemissionen. Hier findet der Anstieg später statt. Die HC-Emissionen steigen wesentlich weniger an, wobei das gesamte Niveau höher ist als bei Vollast, was an geringerer Luftbewegung aufgrund geringerer kinetischer Energie und der damit verbundenen Homogenisierung im Brennraum festzumachen ist. Hierdurch verringert sich die Güte der Gemischbildung sowie die Brenngeschwindigkeit, wodurch die PN- und HC-Emissionen ansteigen. Einzig Ethanol verschlechtert

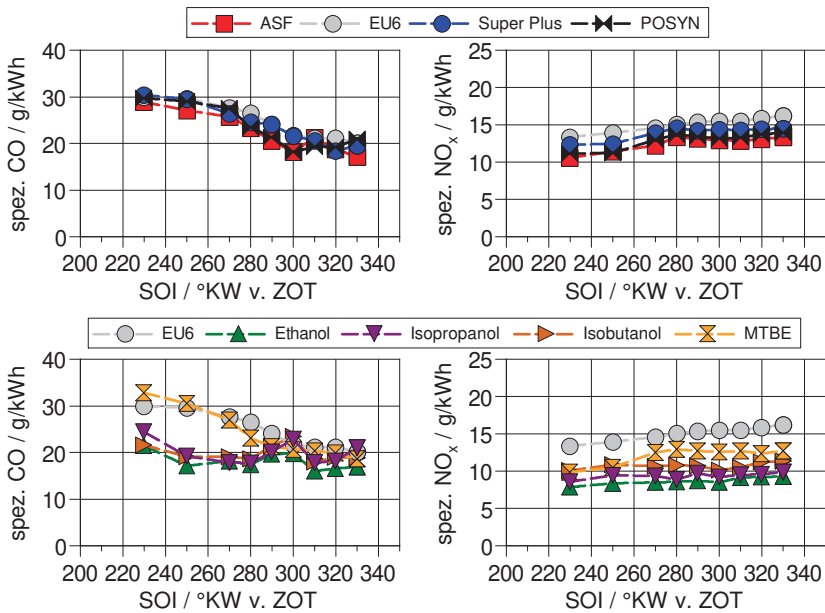


Abbildung 4.7: NO_x- und CO-Emissionen bei Variation des SOI und $p_{mi} = 4$ bar mit der Einlasssteuerzeit EM130

sich in den HC-Emissionen nicht und bleibt hier, wie Isopropanol, für alle SOI annähernd konstant. Die Gemische sowie MTBE zeigen für die Einspritzbeginne von 230 °KW und 250 °KW geringere HC-Emissionen, wobei für diese Kraftstoffe ein Knick im Verlauf zwischen 250 °KW und 270 °KW zu sehen ist. Die Verläufe der CO-Emissionen lassen sich in Gemische mit MTBE sowie Alkohole aufteilen. Die CO-Emissionen der Alkohole sind wie in der Volllast für späte SOI ca. $10 \frac{\text{g}}{\text{kWh}}$ geringer als für die Gemische und MTBE, wobei die Kurven aller Kraftstoffe ab 300 °KW sehr ähnlich verlaufen. Dies passt mit den HC-Emissionen zusammen, die in diesen Bereichen höher sind. Das spricht dafür, dass bei späten SOI mehr Kraftstoff an der Verbrennung teilnimmt und weniger unverbrannt ausgeschoben wird, was bedeutet, dass die HC-Emissionen sinken und die CO-Emissionen ansteigen. Die Alkohole zeigen allerdings bei beiden Schadstoffen geringere Emissionen als die Kraftstoffgemische oder MTBE, sodass von einer ins-

gesamt besseren Gemischbildung und Verbrennung ausgegangen werden kann. Die Stickoxidemissionen sinken durch das Absenken der Last, was aus dem geringeren Spitzendruck im Brennraum aufgrund geringeren Verbrennungsgeschwindigkeiten sowie den daraus resultierenden geringeren Spitzentemperaturen folgt. Zudem nimmt die Brenngeschwindigkeit durch geringere Turbulenzen im Brennraum ab. Auch bei geringeren Lasten werden mit EU6 die meisten NO_x emittiert und Ethanol zeigt die geringsten Emissionen.

Durch die Verringerung der Last ergeben sich Unterschiede im Bereich der Turbulenz, der eingespritzten Kraftstoffmasse, dem Zylinderdruck während der Einspritzung, der aufgrund der Drosselung der Ansaugluft bei geringer werdender Last abnimmt, sowie den Temperaturen im Brennraum. Dadurch unterscheidet sich die Gemischbildung in den Punkten deutlich. Geringere Drücke durch Drosselung fördern die Verdampfung, wobei durch die geringere Luftmasse die kinetische Energie und damit die Luftbewegung im Brennraum abnimmt, was zu einer schlechteren Homogenisierung führen kann. Die Brennraumtemperaturen sind geringer; dies beeinflusst die Verdampfung negativ.

Ein Lastschnitt mit dem SOI von 330 °KW zeigt den Lasteinfluss auf die Emissionen der unterschiedlichen Kraftstoffe, Abbildung 4.8.

Die Partikelkonzentrationen der Kraftstoffe EU6, ASF und MTBE liegen für die unterschiedlichen Lasten auf einem sehr ähnlichen Niveau. Dabei sinken die PN-Emissionen von POSYN ab einem p_{mi} von 8 bar sinken, was mit dem geringen Siedepunkt des Kraftstoffs erklärt werden kann. Super Plus hat über den gesamten Lastbereich bei dieser Einspritzung die mit Abstand höchsten Emissionen, die, je nach Last, um ein bis zwei Größenordnungen höher liegen als die von EU6. Die PN-Emissionen der Alkohole steigen für höhere Lasten an, wobei Ethanol bei einem p_{mi} von 6 bar ein Minimum hat und insgesamt von den Alkoholen die geringsten Emissionen aufweist. Bei der Höhe der Partikelemissionen zeigt sich, dass mit steigender Kettenlänge der Moleküle und damit abnehmendem Sauerstoffgehalt des Kraftstoffs die Partikelemissionen ansteigen. Die HC-Emissionen aller Kraftstoffgemische außer Super Plus und die von MTBE sinken mit zunehmender Last. Bei den Alkoholen zeigt sich ein leichter Anstieg

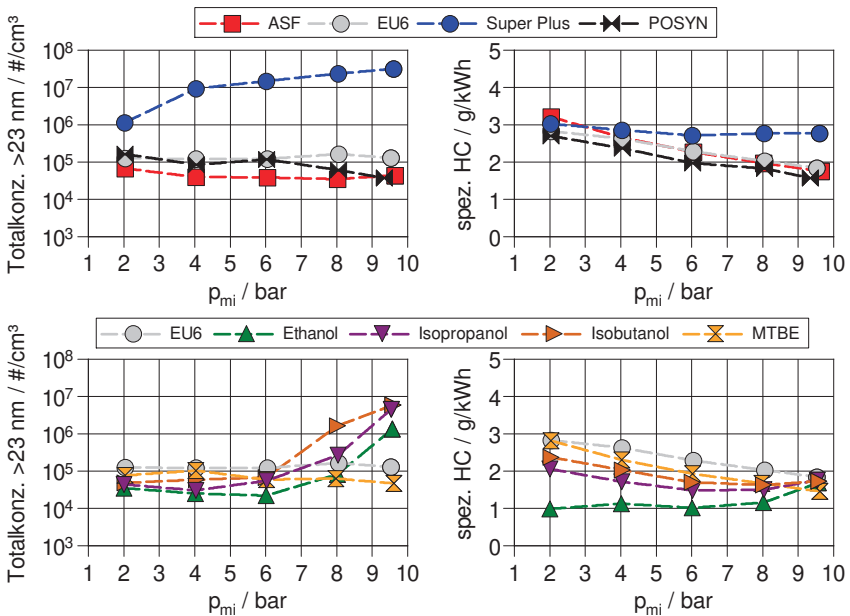


Abbildung 4.8: PN- und HC-Emissionen im Lastschnitt für SOI = 330 °KW

in der Volllast, wobei vor allem Ethanol zwischen 2 bar und 8 bar die deutlich geringsten HC-Emissionen aller Kraftstoffe verursacht.

Die Kohlenstoffmonoxidemissionen liegen bei diesem Einspritzbeginn alle auf einem ähnlichen Niveau zwischen $15 \frac{g}{kWh}$ und $20 \frac{g}{kWh}$, wobei keine eindeutige Lastabhängigkeit auszumachen ist, Abbildung 4.9. Die Stickoxidemissionen über dem Lastschnitt zeigen einen Anstieg über der Last, wobei die NO_x-Emissionen der Alkohole am geringsten und die des EU6-Kraftstoffs am höchsten sind. Die Kraftstoffe ASF, POSYN und MTBE liegen über den gesamten Lastbereich auf einem vergleichbaren Niveau.

Die Emissionen im Lastschnitt bei einem SOI von 230 °KW zeigt die Abbildung 4.10. Bei diesem späten SOI ist die Gemischaufbereitungszeit verkürzt. Die Gemische zeigen vergleichbare Verläufe der PN- und HC- Emissionen, wobei Super Plus tendenziell die höchsten Emissionen verursacht. Bei den Kraftstoffkomponenten zeigt Ethanol die geringsten PN- und HC-Emissionen. Isobutanol hat von allen untersuchten Kraftstoff-

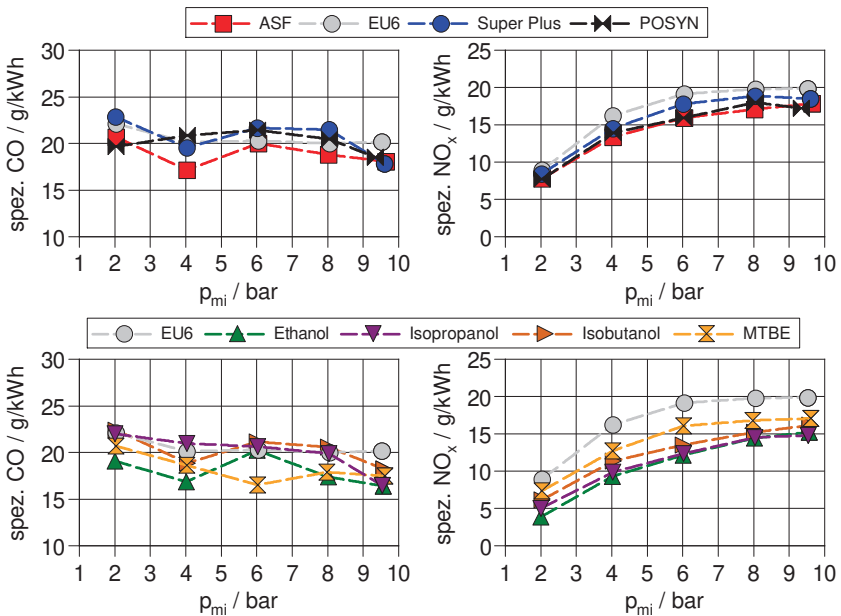


Abbildung 4.9: CO- und NO_x-Emissionen im Lastschnitt für SOI = 330 °KW

fen die höchsten HC-Emissionen und bei hohen Lasten die höchsten PN-Emissionen, wobei hier der hohe Siedepunkt bzw. der geringe Dampfdruck in Kombination mit der geringen Gemischbildungszeit entscheidend ist. Dass die Partikel besonders bei hohen Lasten ansteigen, kann auf den Druck im Brennraum zurückgeführt werden, der bei gedrosseltem Betrieb die Verdampfung des Isobutanols unterstützt. Bei höheren Lasten ist zwar die Brennraumtemperatur höher, was jedoch den höheren Druck nicht kompensieren kann. Der HC-Verlauf von MTBE ist vergleichbar mit denen der Gemische, während die Emissionen von Partikeln und Kohlenwasserstoffen der Alkohole mit zunehmender Kettenlänge ansteigen. Die CO-Emissionen sind für die Kraftstoffgemische und MTBE ähnlich, wobei sie in etwa $10 \frac{g}{kWh}$ höher liegen als die der Alkohole. Ein Lasteinfluss ist bei EU6, ASF und Super Plus vorhanden. Die CO-Emissionen sind bei der geringsten Last von 2 bar am höchsten. Die Stickoxidemissionen zeigen einen

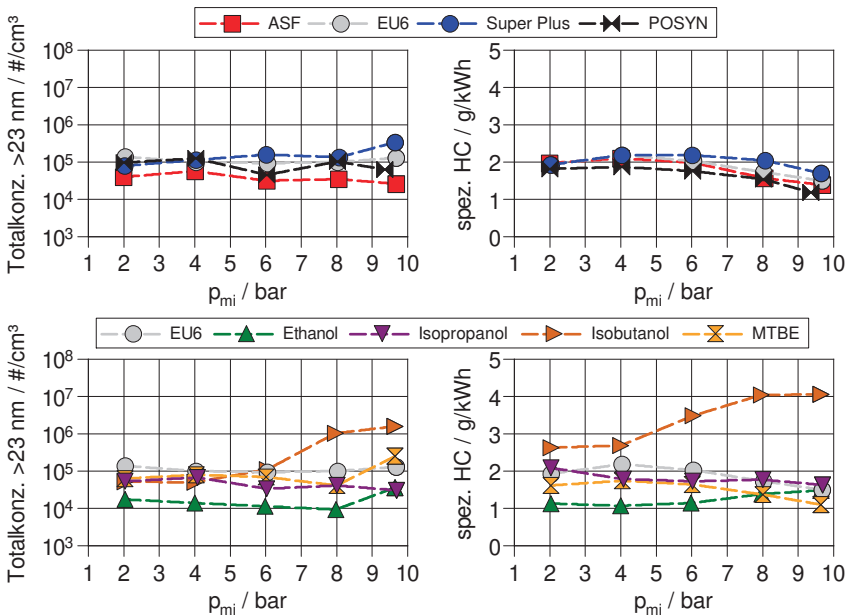


Abbildung 4.10: PN- und HC-Emissionen im Lastschnitt für SOI = 230 °KW

ähnlichen Verlauf wie beim späten SOI, das Niveau ist aufgrund der schlechteren Gemischbildung und Verbrennung geringer, Abbildung B.1.

4.1.1 Partikelemissionen unter 23 nm

In den bis hierhin gezeigten Partikelemissionen wurden die Totalkonzentrationen der Partikel ab einer Größe von 23 nm dargestellt, was nach PMP die Grenze für den Nukleationsmodus darstellt [135].

Werden die Partikel über den gesamten Größenbereich des Messgerätes SMPS betrachtet, ergeben sich vor allem für Ethanol und Isobutanol wesentlich höhere Partikelanzahlen, die aus dem Nukleationsmodus stammen. Dazu zeigt Abbildung 4.11 die Totalkonzentrationen ab 23 nm und über alle Größen. Dabei ist zu sehen, dass für alle Kraftstoffe bis auf Ethanol und Isobutanol in etwa ein Faktor 10 zwischen den

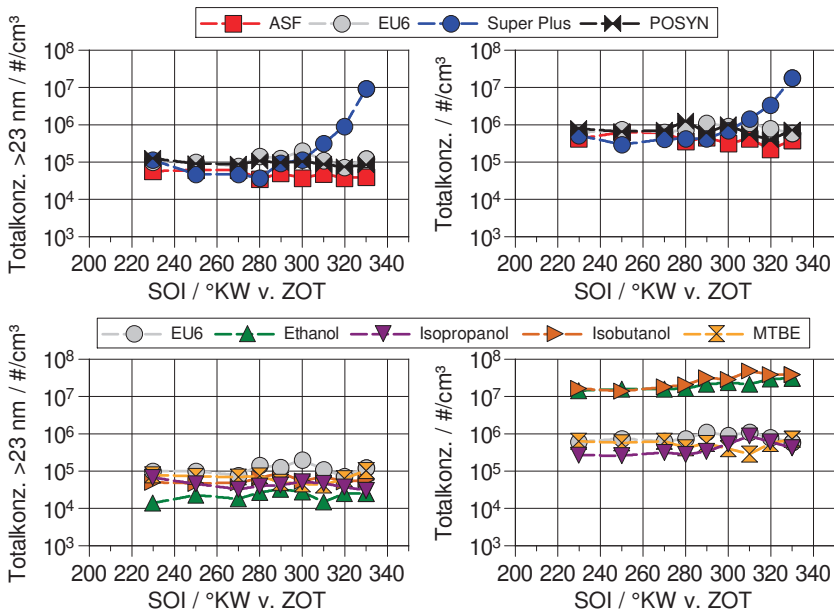


Abbildung 4.11: Vergleich der Partikelkonzentrationen über den gesamten Messbereich und ab 23 nm bei $p_{mi} = 4$ bar und EM130, Volllast im Anhang in Abbildung B.14

Konzentrationen liegt, während mit Isobutanol etwa das 100-fache und mit Ethanol das 1000-fache emittiert wird, wenn der Nukleationsmodus dazugezählt wird.

Dazu ist in Abbildung 4.12 a) die Größenverteilung der Alkohole sowie Super Plus für den Betriebspunkt von 4 bar p_{mi} und dem SOI von 330 °KW und in b) die Größenverteilung im Lastschnitt mit Ethanol, ebenfalls bei 330 °KW, dargestellt. Die Stoffe Ethanol und Isobutanol zeigen hohe Partikelanzahlen vor allem im Nukleationsmodus, also Partikel im Bereich unter 23 nm. Durch das im Verdünner verbaute Evaporation Tube sollten flüchtige Bestandteile, wie kondensierte Kohlenwasserstoffe, nicht in dem Aerosol vorhanden sein, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass es sich hierbei um feste Partikel oder Bestandteile mit Siedepunkten oberhalb von 350 °C handelt. Zudem tritt eine solche Häufung von kleinen Partikeln mit den anderen Kraftstoffen nicht

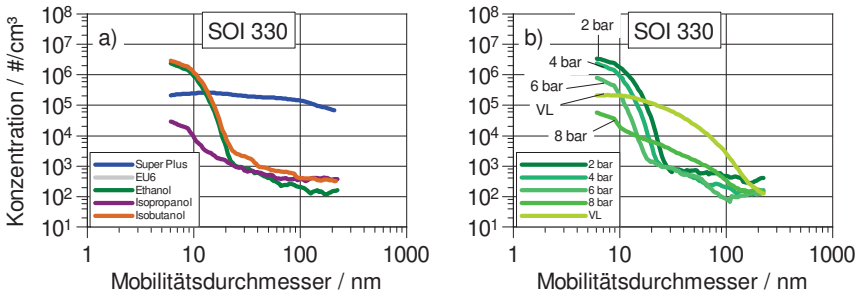


Abbildung 4.12: Partikelgrößenverteilungen mit EM130 und a) Untersuchte Kraftstoffe bei $p_{mi} = 4$ bar und $SOI = 330$ °KW v. ZOT. und b) Lastabhängigkeit der Größenverteilung von Ethanol bei $SOI = 330$ °KW v. ZOT., gemessen mit dem SMPS

auf. Isopropanol zeigt eine Tendenz zu einer vermehrten Anzahl von kleinen Partikeln, jedoch nicht in dem Ausmaß wie sie bei Ethanol und Isobutanol gemessen wurden und reproduzierbar in mehreren Versuchsreihen, mit zeitlichem Abstand und zwischenzeitlichen Versuchsreihen mit anderen Kraftstoffen, wiedergefunden wurden.

Ein solches Verhalten wurde auch von Di Iorio et al. [136] und Price et al. [137] festgestellt. Begründet wurde die geringere Partikelgröße mit dem geringeren Molekulargewicht sowie dem Sauerstoffgehalt im Molekül. Dass Isopropanol als Alkohol in der Reihenfolge zwischen Ethanol und Isobutanol dieses Verhalten nicht zeigt, ist möglicherweise auf die Molekülstruktur zurückzuführen. Beim Isopropanol befindet sich die OH-Gruppe in der Mitte des Moleküls, bei den beiden anderen Alkoholen am Ende.

Abbildung 4.12 b) zeigt, dass eine Lastabhängigkeit dieses Verhaltens zu erkennen ist. Dargestellt ist hier die Partikelgrößenverteilung der indizierten Mitteldrücke 2, 4, 6, 8 bar und Vollast. Es zeigt sich, dass mit steigender Last die Anzahl an Partikeln in mit Größen unter 23 nm deutlich abnimmt.

Ein Lastsprung von $p_{mi} = 8$ bar auf 2 bar zeigt, dass das Verhalten nicht den Temperaturen im Abgasstrang oder in der Messstrecke zur Partikelmessung zugeordnet werden kann. Unmittelbar nach dem Lastwechsel ändern sich die Partikelgrößenverteilungen entsprechend des zuvor beschriebenen Verhaltens. Dies ist in Abbildung 4.13

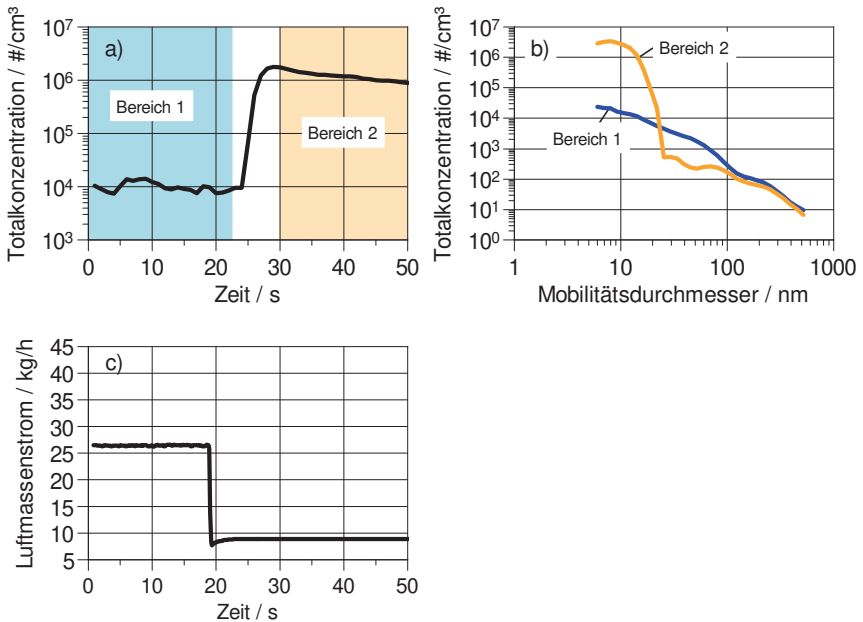


Abbildung 4.13: Totalkonzentrationen und Größenverteilung im Lastsprung von 8 bar auf 2 bar indiziertem Mitteldruck bei $SOI = 330^\circ KW$ v. ZOT., gemessen mit dem EEPS

dargestellt, wobei die Totalkonzentration in Teilabbildung a) einen Anstieg unmittelbar nach Durchführung des Lastsprungs zeigt. Hier muss die Gaslaufzeit des Abgases durch Auspuff und Messstrecke berücksichtigt werden, wodurch es zu etwa 5 s Verzögerung im Anstieg der Partikelkonzentration kommt. In dem Diagramm sind zwei Bereiche markiert und nummeriert, in denen die Partikelmessung zur Erstellung des Partikelspektrums, das in Teilabbildung b) dargestellt ist, gemittelt wurden. Der exakte Zeitpunkt des Lastsprungs ist an der Luftmasse in Teilabbildung c) zu sehen, wo diese nach etwa 20 s von $27 \frac{kg}{h}$ auf $9 \frac{kg}{h}$ gesenkt wird.

Sowohl mit dem SMPS als auch mit dem EEPS ist die gleiche hohe Anzahl an Partikelemissionen im Nukleationsmodus messbar.

Somit ist davon auszugehen, dass die große Anzahl an Partikeln mit $D_p < 23 \text{ nm}$ aus der Verbrennung und dem Kraftstoff kommt. Hierbei handelt es sich um Teilchen, die nicht oder nur oberhalb von 350 °C flüchtig sind.

4.1.2 Vergleich der Steuerzeiten EM130 und EM80

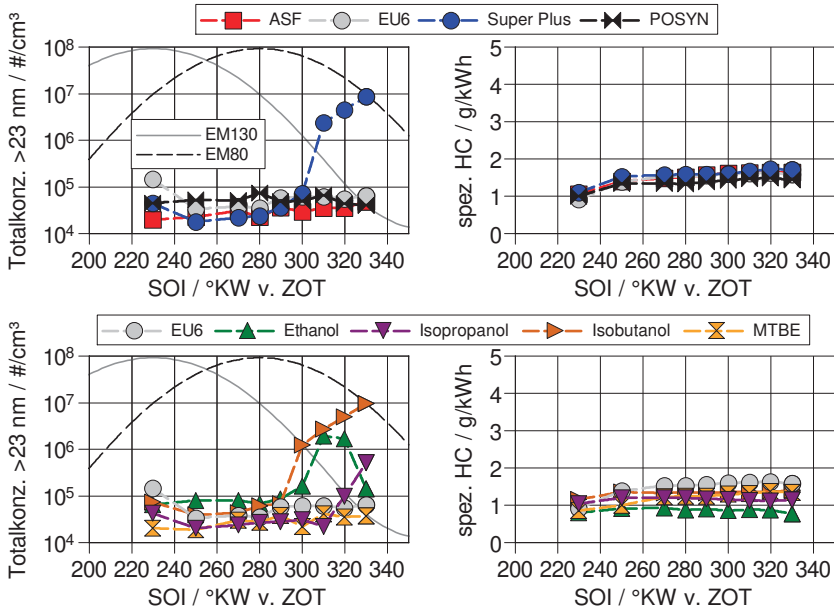


Abbildung 4.14: PN- und HC-Emissionen bei Variation des SOI und Volllast mit der Einlasssteuerzeit EM80 und normalisierte Ventilhubhöhe

Verglichen mit EM130 ist das Verhalten der Kraftstoffe in der Volllast bei den Partikelemissionen ähnlich. EU6, Super Plus, MTBE und Isopropanol sind vom Gesamtniveau geringer geworden, während ASF und POSYN auf konstantem Niveau bleiben und Ethanol sich verschlechtert, sodass es im mittleren SOI-Bereich der schlechteste Kraftstoff ist, Abbildung 4.14. Die stark erhöhten PN-Emissionen bei späten SOI durch Isobutanol treten nicht mehr auf. Abbildung 4.15 zeigt den Unterschied in den Partikelgrößenverteilungen zwischen EM130 und EM80 von Ethanol und Isobutanol bei den SOIs von 230 °KW und 320 °KW, wobei auffällig ist, dass bei 230 °KW wieder vermehrt kleine Partikel emittiert werden. Beim SOI von 320 °KW ist dies nicht zu erkennen, wobei im Akkumulationsmodus weitaus mehr Partikel emittiert werden und die emittierte Partikelanzahl im Bereich von 10 nm für beide SOIs in etwa gleich ist.

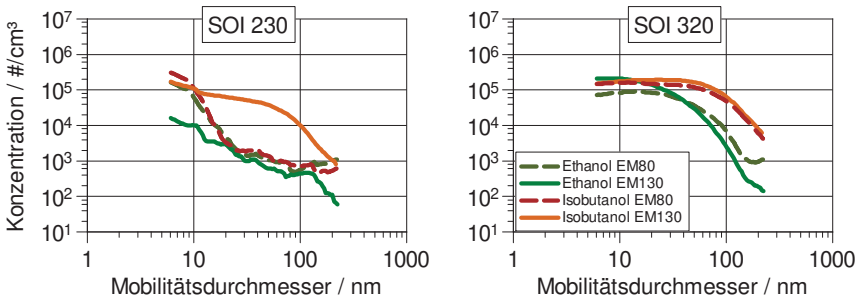


Abbildung 4.15: Partikelgrößenverteilungen im Vergleich zwischen EM80 und EM130 bei Volllast

In diesem Fall wurde zur Darstellung der Größenverteilung der SOI von 320 °KW gewählt, da beim SOI von 330 °KW die Partikelemissionen von Ethanol wesentlich geringer ausfallen, was auch bei der Last von 8 bar p_{mi} wiederzufinden ist. Durch den höheren Ventilhub ist die Strömungsgeschwindigkeit der einströmenden Luft zum Zeitpunkt der Einspritzung höher, was zu einer besseren Homogenisierung führen kann. Bei den HC-Emissionen ist vor allem auffällig, dass der starke Anstieg im Bereich später SOI bei Verwendung von Isobutanol nicht mehr auftritt. Aufgrund von höheren Temperaturen im Brennraum während der Ansaugphase durch das Restgas ist eine bessere Verdampfung gegeben, wodurch weniger Kraftstoff unverbrannt ausgeschoben wird.

Die PN-Emissionen bei einem indizierten Mitteldruck von 4 bar und der Einlassmitte von 80 °KW n. LWOT befinden sich für die Kraftstoffgemische auf einem höheren Niveau als bei Volllast, was, wie auch bei EM130, an einer schwächeren Luftbewegung und damit schlechteren Gemischbildung liegt. Die HC-Emissionen liegen für alle Stoffe auf einem höheren Niveau als mit EM130. Die Stoffe Isopropanol und MTBE liegen jedoch darunter. Weitere Diagramme zu der Last von $p_{mi} = 4$ bar und Lastschnitte bei den SOIs von 230 °KW und 330 °KW befinden sich im Anhang in den Abbildungen B.21 bis B.26.

In der Abbildung 4.16 sind die Temperaturen im Brennraum aus dem Vollmodell von EU6 und Ethanol jeweils bei den Steuerzeiten EM80 und EM130 für Volllast und den indizierten Mitteldruck von 4 bar dargestellt, die aus der Rechnung stammen. Dabei

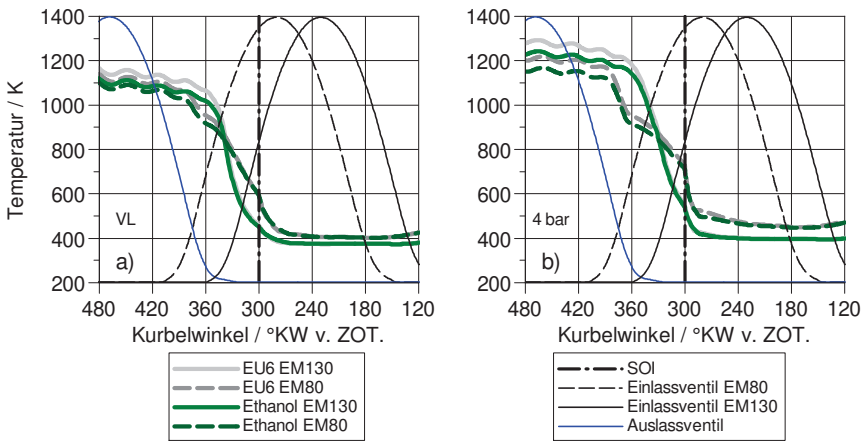


Abbildung 4.16: Gastemperaturen im Brennraum während der Einspritzung. Vergleich der beiden untersuchten Einlasssteuerzeiten EM130 und EM80 bei a) Volllast und b) 4 bar p_{mi} exemplarisch für Ethanol und EU6.

zeigt sich während der Einspritzung bei 300°KW vor ZOT zwischen den Steuerzeiten bei Volllast eine Temperaturdifferenz von ca. 150 K, die unabhängig vom Kraftstoff ist. Die Temperaturen des verbrannten Gases sind im Ausschubtakt zwischen 480°KW und 360°KW für beide Kraftstoffe mit EM80 geringer, wobei die von Ethanol mit EM130 noch geringer ist als die von EU6 mit EM80. Hierfür ist die, aufgrund der größeren Menge Wasser im Abgas mit Ethanol, höhere Wärmekapazität verantwortlich. In diesem Bereich sinkt die Brennraumtemperatur durch die Frischluft sehr schnell, was dazu führt, dass beim frühesten untersuchten Einspritzbeginn von 330°KW bei EM130 mit 680 K eine 225 K höhere Brennraumtemperatur für EU6 und eine um 206 K höhere Temperatur für Ethanol vorliegt als beim Einspritzbeginn bei 300°KW. Für EM80 ist der Unterschied etwas geringer (205 K bzw. 190 K).

Dabei sind die absoluten Temperaturen mit EM80 auch bei einem SOI von 330°KW mit 795 K für EU6 auch hier wesentlich höher als mit EM130 (682 K). Für Ethanol betragen sie 781 K bzw. 656 K. Diese hohen Temperaturen können die Verdampfung fördern, was die geringer werdenden PN mit Ethanol beim SOI von 330°KW erklären kann, wobei die Temperaturen für höhersiedende Anteile im EU6-Kraftstoff nicht aus-

reichend sind. Bei 4 bar zeigen sich ähnliche Verläufe, jedoch sind die Temperaturen höher. Ursächlich hierfür sind die längeren Brenndauern sowie geringere Wärmeverluste durch geringere Drücke im Brennraum.

Die CO-Emissionen zeigen keine wesentliche Veränderung zu EM130. Die Stickoxidemissionen zeigen das gleiche Verhalten im Vergleich zu EM130, wobei das Niveau aufgrund der internen Abgasrückführung verringert wird.

Der aus dem TPA-Modell bestimmte prozentuale Restgasgehalt unterscheidet sich bei Verwendung unterschiedlicher Kraftstoffe nicht nennenswert. Durch die Ventilüberschneidung erhöht sich der Restgasgehalt im Brennraum bei Volllast von ca. 5 % auf 11 %, bei einem p_{mi} von 4 bar von ca. 12,5 % auf 22 %. Aus diesem Grund konnte der Betriebspunkt von 2 bar mit EM80 nicht angefahren werden, da hier der Restgasgehalt knapp 27 % erreicht hätte, was bei der geringen Luftbewegung zu unzureichender Gemischbildung führt, Abbildung B.15.

Im direkten Vergleich zwischen den beiden Einlasssteuerzeiten und der damit verbundenen Ventilüberschneidung ergeben sich in den Emissionen zu großen Teilen Vorteile mit Ventilüberschneidung. Abbildung 4.17 zeigt die Emissionen von Super Plus bei Volllast, wobei sich hier Partikel, HC und NO_x -Emissionen für alle SOI verbessern.

Die CO-Emissionen zeigen sich für späte SOI verbessert, wobei für SOI früher als 270 °KW kein Vorteil oder ein Nachteil zu sehen ist. Hierbei ist es wahrscheinlich, dass aufgrund der früheren Einlasssteuerzeit bei EM80 eine Ventilbenetzung mit Kraftstoff zu früheren Einspritzzeiten geschieht als bei EM130. Die NO_x - und HC-Emissionen zeigen für alle Kraftstoffe bei Volllast eine Verbesserung mit Ventilüberschneidung, was zunächst an der besseren Verdampfung des Kraftstoffs aufgrund der bei EM80 durch das Restgas gehobenen Temperaturen im Brennraum während der Einspritzung liegt. Dies hat positive Auswirkungen auf die HC-Emissionen. Das Restgas besitzt durch den Wasser- und CO_2 -Gehalt eine höhere Wärmekapazität als die Frischluft, wodurch die Spitzentemperaturen bei der Verbrennung gesenkt werden. Damit sinken die thermisch bedingten Stickoxidemissionen.

Mit Ethanol zeigt sich mit EM80 eine Verschlechterung der Partikelkonzentration ab 23 nm, sowohl bei Volllast als auch bei 4 bar p_{mi} . Alle anderen Kraftstoffe zeigen, wie Super Plus, eine Verbesserung oder konstante Werte. Die HC-Emissionen verbessern

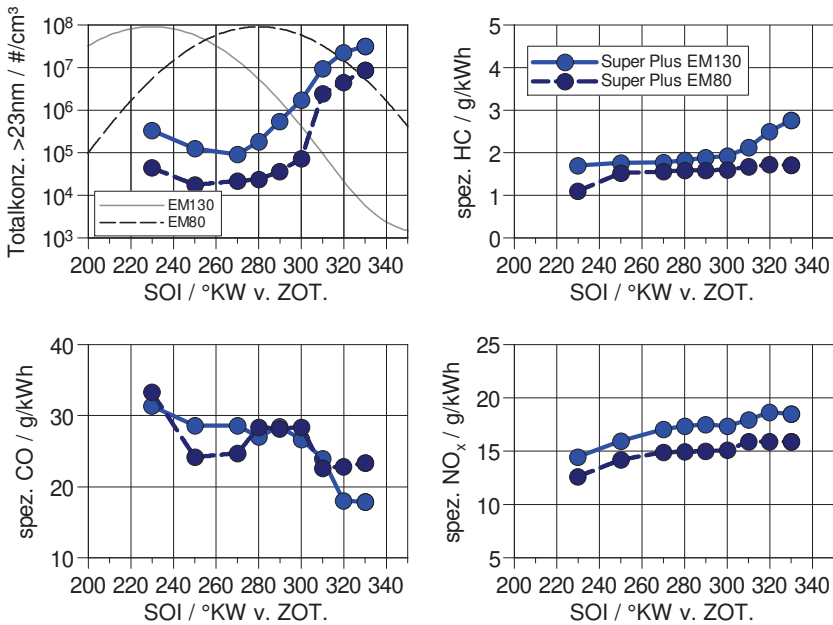


Abbildung 4.17: Vergleich der Emissionen bei SOI-Variation zwischen EM130 und EM80 von Super Plus bei Vollast

sich für alle Kraftstoffe in der Vollast leicht, während sie bei Teillast höher sind. Dabei bildet Isobutanol eine Ausnahme, da sich bei 4 bar die HC-Emissionen mit EM80 verbessern. Dabei ist der Konflikt zwischen Siedepunkt und Restgas zu beachten. Durch den hohen Siedepunkt des Isobutanols werden ohne Ventilüberschneidung vermehrt HC emittiert, da die Verdampfung unzureichend ist. Die höheren Temperaturen durch das Restgas bei EM80 fördern die Verdampfung, sodass die HC-Emissionen geringer werden und mehr Kraftstoff an der Verbrennung teilnehmen kann. Bei zu hohem Restgasanteil kann jedoch die Verbrennung so stark verlangsamt werden, dass diese unvollständig abläuft.

Die CO-Emissionen sind vor allem bei späten bis mittleren SOI durch die Ventilüberschneidung verbessert.

Alle Kraftstoffe zeigen bei den Stickoxidemissionen eine Verbesserung bei Volllast und 4 bar. Während die Stickoxidemissionen für Super Plus bei Volllast und einem SOI 300 °KW um ca. 13% verringert werden, ist bei 4 bar eine Reduzierung um nahezu den Faktor 3 (63%) möglich.

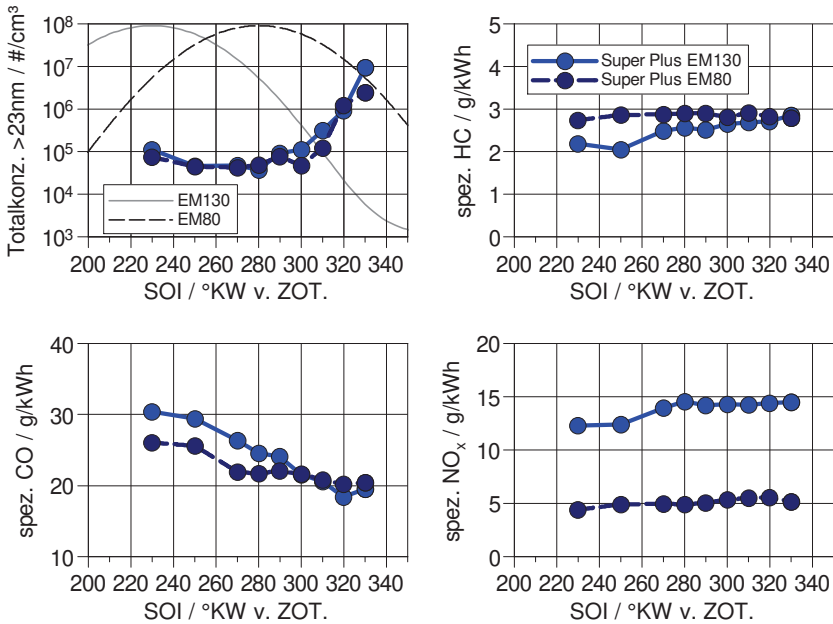


Abbildung 4.18: Vergleich der Emissionen bei SOI-Variation zwischen EM130 und EM80 von Super Plus bei $p_{mi} = 4$ bar

Bei Volllast wäre eine größere Ventilüberschneidung möglich, da hier eine stärkere Luftbewegung und höhere Strömungsgeschwindigkeiten auftreten, was die Gemischbildung verbessert. Zudem kann aufgrund höherer Frischluft- und Kraftstoffmasse eine absolut sowie relativ größere Menge an Restgas vorliegen, um eine sichere Verbrennung zu ermöglichen. Die Vergleiche der weiteren untersuchten Kraftstoffe und Kraftstoffkomponenten sind im Anhang in den Abbildungen B.27 bis B.40 zu finden.

4.2 AGR-Variation

Indizierter Mitteldruck von 4 bar

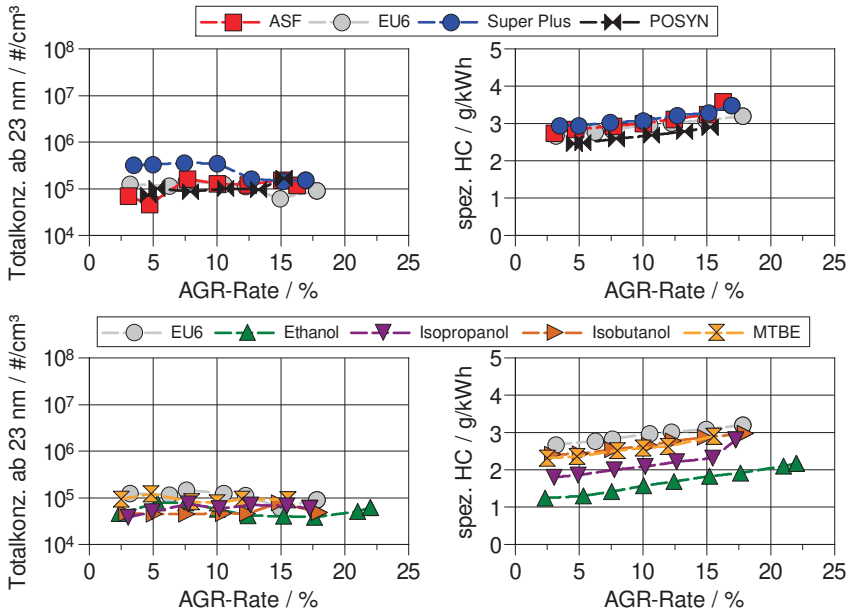


Abbildung 4.19: Partikel- und HC-Emissionen bei Variation der AGR mit der Einlasssteuerzeit EM130, $p_{mi} = 4$ bar

Abbildung 4.19 zeigt die Emissionen der AGR-Variation für den Betriebspunkt mit einer Drehzahl von $2000 \frac{1}{\text{min}}$ und 4 bar indiziertem Mitteldruck. Super Plus weist im Vergleich zu den restlichen Stoffen höhere Partikelemissionen auf, wobei die Alkohole die geringsten verursachen. Über die gesamte Variation der AGR-Rate sind die Partikelemissionen unauffällig und auf einem konstanten Niveau.

Die Höhe der HC-Emissionen der Stoffe sind vergleichbar mit denen aus der SOI-Variation bei EM130. Bei steigender AGR-Rate steigen auch die HC-Emissionen an, da aufgrund des steigenden Restgasgehalts die Verbrennung unvollständiger abläuft. Die CO-Emissionen sinken tendenziell leicht mit steigender AGR-Rate, wobei sie mit

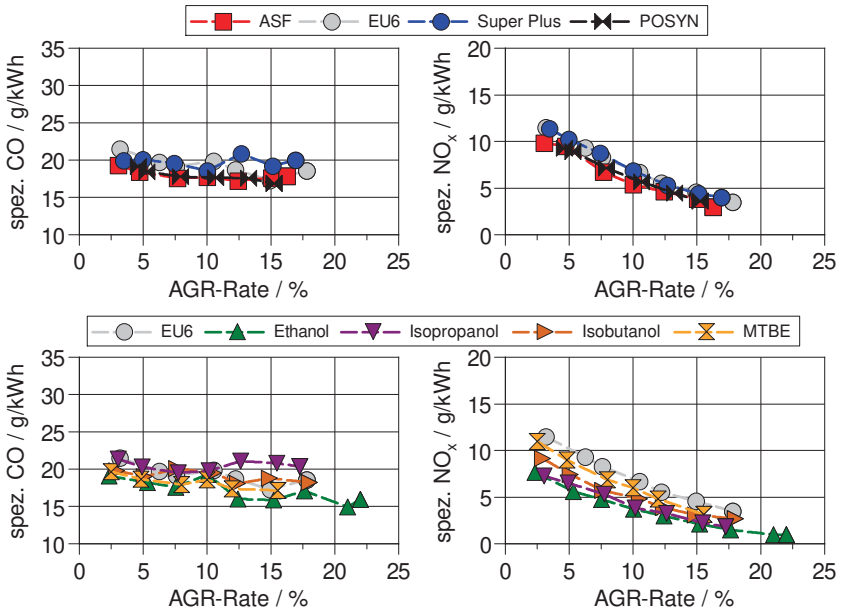


Abbildung 4.20: Emissionen bei Variation der AGR mit der Einlasssteuerzeit EM130, $p_{mi} = 4 \text{ bar}$

den Kraftstoffen Super Plus, ASF und Isopropanol bei hohen AGR-Raten wieder steigen. Das Sinken der CO-Emissionen folgt aus der geringeren an der Verbrennung teilnehmenden Kraftstoffmasse, was somit mit den steigenden HC-Emissionen übereinstimmt. Die Stickoxidemissionen sinken stetig mit steigender AGR-Rate. Der Grund ist, wie bei der internen AGR mit der Einlasssteuerzeit von 80 °KW im vorigen Abschnitt, die durch das Abgas gestiegene Wärmekapazität im Brennraum und den damit gesunkenen Spitzentemperaturen, wodurch die thermische Stickoxidproduktion verringert wird. Die Reduktion für Ethanol zwischen minimaler und maximaler AGR-Rate beträgt in etwa 87%.

Es gibt Unterschiede was die AGR-Verträglichkeit der einzelnen Kraftstoffe betrifft. Hierbei fällt auf, dass der Motor mit Ethanol mit einer AGR-Rate von über 20% betrieben werden konnte. Bei den anderen Kraftstoffen konnte maximal 17,5% eingestellt

werden konnten. Das Zumessen der AGR-Rate war mitunter bei hohen AGR-Raten ungenau, da durch die starke Laufruhe des Motors große Schwankungen auftraten. Die geringsten AGR-Raten wurden mit MTBE und Isopropanol (15%) erreicht, wobei der Messpunkt mit Isopropanol und 17,5% AGR deutlich erhöhte HC-Emissionen aufweist.

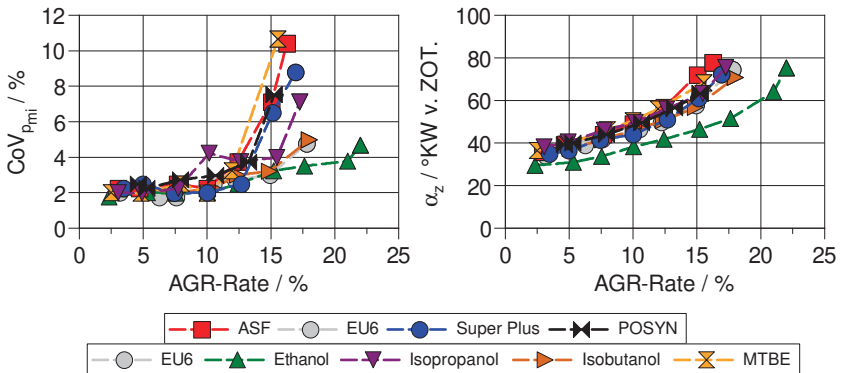


Abbildung 4.21: $CoV_{p_{mi}}$ und Zündwinkel bei Variation der AGR mit der Einlasssteuerzeit EM130, $p_{mi} = 4$ bar

Die in Abbildung 4.21 dargestellten Diagramme zeigen den Variationskoeffizienten CoV des p_{mi} sowie den Zündwinkel α_z . Der CoV des p_{mi} zeigt die Tendenzen, die aus den Emissionen abgeleitet werden können. Ethanol weist bis zu einer AGR-Rate von 22% eine gute Laufruhe, also geringe zyklische Schwankungen im indizierten Mitteldruck, auf. Die Kraftstoffe ASF, POSYN, Super Plus und MTBE verschlechtern ihr Laufruhe-Verhalten ab einer AGR-Rate von 12,5% deutlich, wobei dies zunächst nicht in den Emissionen zu sehen ist. Der Zündwinkel zeigt deutlich kürzere Zündverzögerungen des Ethanols, wobei die restlichen Kraftstoffe sich ähnlich verhalten. Mit zunehmender AGR-Rate steigt der Zündverzug für alle Kraftstoffe an, wobei sich hier leichte Unterschiede in der Steigung der Kurven ergeben. Der Einfluss der AGR-Rate auf den Zündwinkel ist mit Ethanol wesentlich geringer als mit den restlichen Kraftstoffen. Der im Molekül enthaltene Sauerstoff, der bei Ethanol mit ca. 35% (m/m) am höchsten ist,

kann hier eine große Rolle spielen. Hier ist das Vorhandensein des Sauerstoffs aus dem Kraftstoff in Bereichen mangelnden Luftsauerstoffs entscheidend.

Indizierter Mitteldruck von 6 bar

Die AGR-Variation mit einem indizierten Mitteldruck von 6 bar zeigt grundsätzlich die gleichen Tendenzen wie bei 4 bar. Aufgrund der höheren Last und der damit verbundenen höheren Zylinderfüllung, Luftbewegung und damit Durchmischung im Brennraum konnten mit allen Kraftstoffen AGR-Raten von 20% erreicht werden. Die HC-Emissionen zeigen auch hier einen Anstieg bei zunehmender AGR, CO eine leichte Verbesserung, Abbildungen B.41 und B.42 im Anhang. Die HC-Emissionen verändern sich prozentual für die Kraftstoffe unterschiedlich. So beträgt die Zunahme mit Ethanol 77%, wenn die Punkte mit vollständig geschlossener AGR-Klappe und einer AGR-Rate von 20% verglichen werden. Das Gesamtniveau mit Ethanol als Kraftstoff ist dabei jedoch auch im schlechtesten Fall geringer als bei der Verwendung der Kraftstoffe EU6, Super Plus oder ASF im besten Fall ($1,86 \frac{g}{kWh}$ bzw. $2,3 \frac{g}{kWh}$, $2,44 \frac{g}{kWh}$ und $2,28 \frac{g}{kWh}$). Der Anstieg der HC-Emissionen mit Super Plus beträgt 27%. Die Stickoxide lassen sich mit einer AGR-Rate von 20% für alle Kraftstoffe um etwa 80%, im Vergleich zu einer vollständig geschlossenen AGR-Klappe, reduzieren.

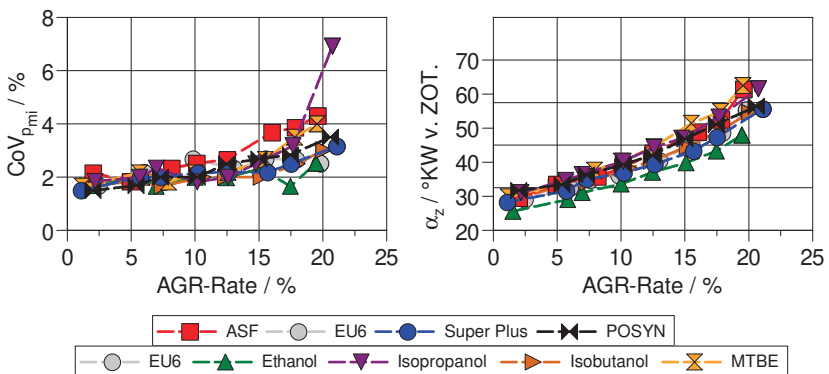


Abbildung 4.22: $CoV_{p_{mi}}$ und Zündwinkel bei Variation der AGR mit der Einlasssteuerzeit EM130, $p_{mi} = 6$ bar

Die Laufruhe verschlechtert sich im Vergleich zu der Last von 4 bar später und weniger stark. Vor allem Isopropanol sticht bei einer AGR-Rate von 20 % heraus, da sich hier die Laufruhe deutlich stärker verschlechtert als bei den anderen Kraftstoffen.

Mit Blick auf den Zündwinkel zeigt Ethanol, wie in den vorigen Messungen, den kürzesten Zündverzug. Isopropanol, MTBE und ASF befinden sich auf etwa gleichem Niveau und haben, abhängig von der AGR-Rate, einen 5-15°KW längeren Zündverzug.

4.3 Katalysatorheizen

In diesen Versuchen werden Lambda-Variationen in einem Betriebspunkt zum Katalysatorheizen (Katheizen) durchgeführt. Zur Auswertung der Partikelemissionen wurde in diesen Versuchsreihen das EEPS genutzt, da teilweise starke Lambda-Schwankungen auftraten, die in den Partikelemissionen sichtbar waren und durch die Mittelung von 60 Spektren des EEPS weniger Einfluss auf die Messergebnisse hatten. Bei der Verwendung des SMPS ist in den Partikelspektren die Lambda-Schwankung zu sehen, was die Streuungen der Ergebnisse erhöht.

4.3.1 Einlasssteuerzeit EM130

Die Abbildungen 4.23 und 4.24 zeigen die gasförmigen spezifischen Emissionen von HC, CO und NO_x sowie die Partikelkonzentration, aufgetragen über dem Abgaslambda bei der Einlasssteuerzeit EM130. In den Messungen zum Katheizen fehlt Isobutanol, da der Siedepunkt mit 107 °C so hoch und der Dampfdruck mit 3,3 kPa (siehe Tabelle 3.3) so gering ist, dass keine zuverlässige Zündung sichergestellt werden kann. Aufgrund der weit geöffneten Drosselklappe in diesen Versuchen, also einem geringen Unterdruck bei der Einspritzung, und der Öl- und Wassertemperatur von jeweils 40 °C findet keine ausreichende Verdampfung statt, sodass es zu Fehlzündungen kam und Untersuchungen mit Isobutanol unter diesen Bedingungen nicht durchgeführt werden konnten.

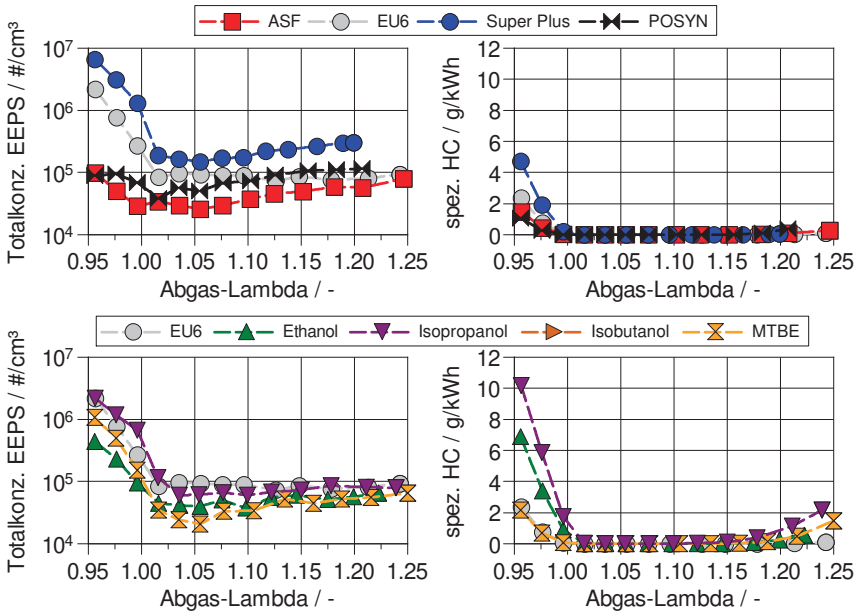
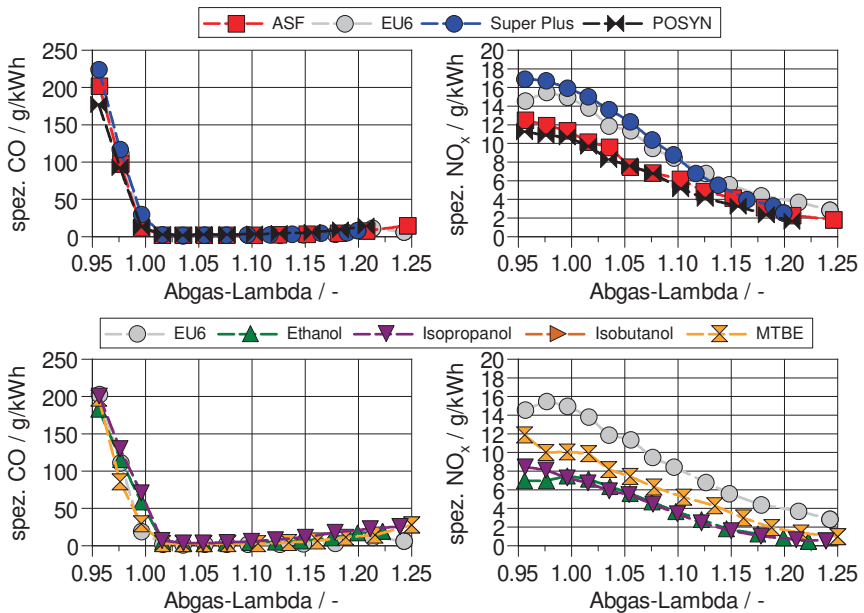


Abbildung 4.23: Partikel- und HC-Emissionen im Katheizen mit der Einlasssteuerzeit EM130

Bei zunehmender Abmagerung des Gemisches steigen die Abweichungen zwischen Soll-Lambda und Ist-Lambda aufgrund der ungleichmäßiger werdenden Verbrennung, die eine genaue Regelung auf das Lambda erschwert.

Wie zu erwarten war, sind die Emissionen aus einer unvollständigen Verbrennung, also Partikel, Kohlenwasserstoffe und Kohlenstoffmonoxid, im Bereich von $\lambda < 1$ aufgrund von Sauerstoffmangel am höchsten und nehmen mit magerer werdendem Motorbetrieb zunächst ab. Durch eine weitere Abmagerung steigen diese Emissionen mit allen Kraftstoffen wieder leicht an, da die Entzündung des Gemisches durch den geringer werdenden Kraftstoffanteil erschwert wird. Dies hat auch Auswirkungen auf die Laufruhe des Motors, wie in Abbildung 4.27, zu sehen ist. Die Reihenfolge der Höhe der PN-Emissionen passt mit der des Volllastpunkts aus der SOI-Variation zusammen.

Abbildung 4.24: CO und NO_x im Katheizen mit der Einlasststeuerzeit EM130

Die höchsten Partikelemissionen werden, wie in den vorherigen Versuchsreihen, durch Super Plus emittiert. Dabei ist vor allem im unterstöchiometrischen Bereich ein großer Unterschied zwischen den untersuchten Kraftstoffen auszumachen, siehe auch Abbildung 4.25. Die Partikelemissionen des ASF-Kraftstoffs befinden sich bei einem λ von 0,96 fast um den Faktor 100 unterhalb denen von Super Plus, wobei ASF der Kraftstoff mit den geringsten Partikelemissionen über den gesamten Lambda-Bereich ist. Lediglich MTBE ist um ein λ von 1,05 auf einem ähnlichen Niveau. Dabei sind die Emissionen über das gesamte Spektrum mit ASF geringer und bei $\lambda = 0,96$ auf dem gleichen Niveau wie POSYN. Ebenfalls bemerkenswert ist, dass mit EU6 ab einem λ von 1,02 nahezu kein Anstieg der PN-Emissionen mit weiter steigendem λ auszumachen ist, wie ansonsten bei allen anderen Kraftstoffen zu beobachten ist. Für die Luftverhältnisse von 0,96 sowie 1 sind in Abbildung 4.25 die Partikelspektren für alle Kraftstoffe dargestellt.

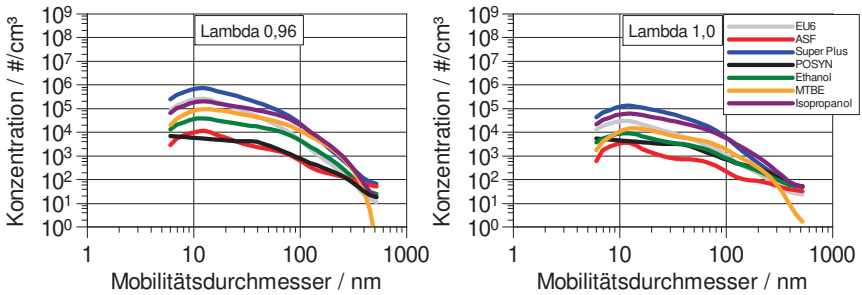


Abbildung 4.25: Partikelspektren der unterschiedlichen Kraftstoffe im Katheizen bei $\lambda = 0,96$ und 1 für EM130, gemessen mit dem EEPS

Isopropanol zeigt bei den HC-Emissionen mit $10 \frac{g}{kWh}$ mit großem Abstand vor Ethanol ($7 \frac{g}{kWh}$) und Super Plus ($5 \frac{g}{kWh}$) die höchsten Werte. Die HC-Emissionen sinken für alle Kraftstoffe ab einem Abgaslambda von 1,02 auf Werte nahe Null und steigen, für die Stoffe unterschiedlich, bei hohen Lambdas wieder an.

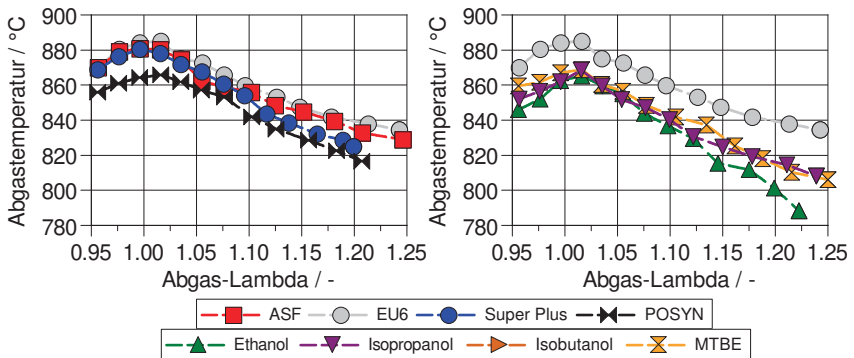


Abbildung 4.26: Abgastemperatur im Katheizen mit der Einlasssteuerzeit EM130

Die Höhe der Stickoxidemissionen kann vergleichbar mit den vorigen Versuchen wiedergefunden werden. Dabei ist das Niveau von Isopropanol und Ethanol sehr ähnlich, ebenso wie das von MTBE, ASF und POSYN. Das Maximum der NO_x -Emissionen ist je nach Kraftstoff bei $\lambda = 0,96$ oder $0,98$, wobei hier eine hohe Verdampfungsent-

halpie, beispielsweise des Ethanol, für die geringeren NO_x -Emissionen im unterstöchiometrischen Bereich verantwortlich ist. Der Brennraum wird stark abgekühlt, was zu geringeren Spitzentemperaturen in der Verbrennung führt. Dabei ist das Niveau im Maximum stark unterschiedlich, wobei mit Super Plus die meisten Stickoxide ($17 \frac{\text{g}}{\text{kWh}}$) und mit Ethanol die wenigsten ($7 \frac{\text{g}}{\text{kWh}}$) emittiert werden. Mit weiterer Abmagerung sinken die Stickoxidemissionen bis nahe Null im magersten Motorbetrieb für die Alkohole und $2\text{-}3 \frac{\text{g}}{\text{kWh}}$ für die Gemische.

Die Kohlenstoffmonoxidemissionen sind für alle Stoffe mit Werten um die $200 \frac{\text{g}}{\text{kWh}}$ bei einem λ von 0,96 auf einem ähnlichen Niveau. Bei starker Abmagerung steigen sie wieder an, wobei, wie bei den HC-Emissionen, die von Isopropanol am frühesten und stärksten steigen.

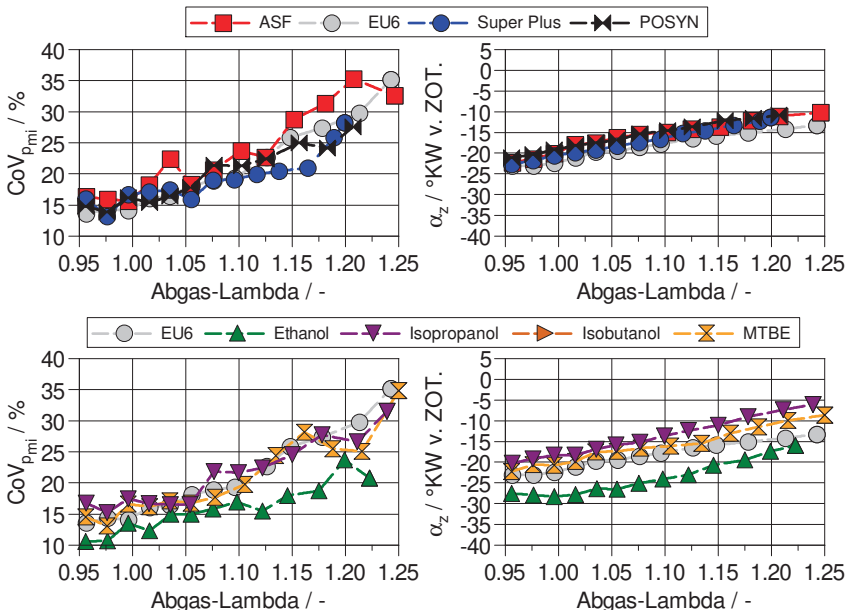


Abbildung 4.27: CoV_{pmi} und Zündwinkel im Katheizten mit der Einlasssteuerzeit EM130

Abbildung 4.26 zeigt die Abgastemperaturen der Kraftstoffe über dem Luftverhältnis. Dabei erreichen ASF und Super Plus das Maximum beim stöchiometrischen Verhältnis

$\lambda = 1$, während die restlichen Kraftstoffe bei $\lambda = 1,02$ im leicht mageren Motorbetrieb die höchsten Abgastemperaturen erreichen. EU6, Super Plus und ASF liegen auf einem vergleichbaren Niveau, während die Komponenten und POSYN darunter liegen. Auch die Abgastemperaturen der Komponenten liegen um $\lambda = 1$ im Katheizen alle nahe beieinander. Der Grund für das geringe Abgastemperaturniveau des POSYN-Kraftstoffs ist nicht eindeutig auszumachen. Hinsichtlich der Emissionen deutet nichts auf eine schlechtere Verbrennung als bspw. mit ASF hin. Die Stickoxidemissionen zeigen jedoch auch die geringsten Werte und liegen, ebenso wie die Abgastemperatur, auf dem Niveau von MTBE. Zudem ist die adiabate Flammentemperatur von POSYN auf gleichem Niveau wie die von MTBE, was auf eine ähnliche Verbrennung hindeutet.

Wie in Abbildung 4.27 zu sehen ist, ist mit Ethanol die späteste Zündung möglich, um die effektive Last von 3 Nm zu erreichen, wobei mit Isopropanol am frühesten gezündet werden musste. Späte Zündungen sind im Katheizen grundsätzlich wünschenswert, da sich hieraus eine höhere Abgastemperatur ergibt. Hierbei ist zu beachten, dass der Saugrohrdruck konstant auf 800 mbar gehalten wurde. Daraus folgt je nach Kraftstoff eine andere Last, da sich Heizwerte und Luftbedarf bzw. der Gemischheizwert $\overline{H_G}$ unterscheiden. Somit wäre die Last mit Ethanol durch den geringen Luftbedarf höher, wodurch eine stärkere Spätverschiebung des Zündwinkels notwendig wird als mit Kraftstoffen mit höherem Luftbedarf. Zudem ist hier der Zündverzug relevant, der, wie in den SOI-Variationen ebenfalls zu sehen war, bei Isopropanol deutlich länger ist als bei Ethanol. Isopropanol weist eine schlechtere Laufruhe sowie eine Abgastemperatur auf dem Niveau von Ethanol auf, was für eine schlechte Gemischaufbereitung spricht und durch die Emissionen, vor allem HC und Partikel, bestätigt wird. Dass mit Isopropanol trotz des geringen Luftbedarfs so früh gezündet werden musste, spricht für eine schlechte Gemischbildung, lange Zündverzugszeiten und langsame Brenngeschwindigkeiten. Zudem ist der Gemischheizwert des Isopropanols geringer als der von Ethanol.

Beim CoV_{pmi} sticht, wie bereits in den AGR-Variationen, vor allem Ethanol heraus, welches über den gesamten Lambda-Bereich den geringsten CoV aufweist. Alle weiteren untersuchten Kraftstoffe haben einen ähnlichen Verlauf, der oberhalb dessen von Ethanol verläuft. Dabei werden Werte bis 35 % für den CoV_{pmi} erreicht.

4.3.2 Einlasssteuerzeit EM80

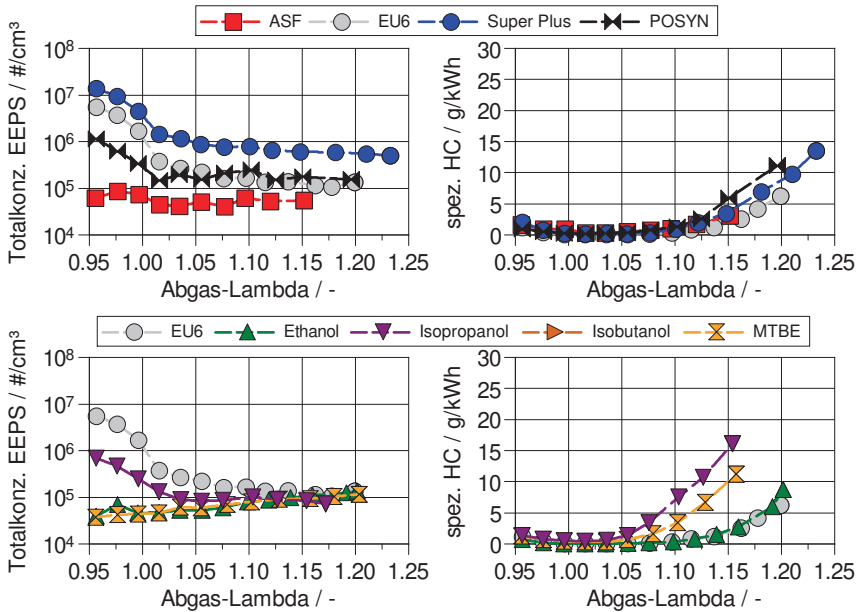


Abbildung 4.28: Partikel- und HC-Emissionen im Katheizen mit der Einlasssteuerzeit EM80

Wie bei der Steuerzeit EM130 sind auch bei EM80 die Partikelemissionen mit Super Plus am höchsten und gesamt gesehen über alle Abgaslambdas schlechter als bei EM130, Abbildung 4.28. Gleiches gilt für EU6, wobei die Alkohole Ethanol und Isopropanol sowie MTBE eine deutliche Verbesserung im Bereich von $\lambda < 1$ aufweisen. Auch der ASF-Kraftstoff zeigt keinen nennenswerten Anstieg der Partikelemissionen im fetten Betrieb, wobei im weiteren Verlauf die Emissionen höher sind. Durch die geänderte Einlasssteuerzeit und das Rückschieben von einem Teil des Abgases in das Saugrohr steigen die Brennraumtemperaturen im Saughub und während der Einspritzung an, was zu einer besseren Gemischbildung bzw. Verdampfung des Kraftstoffs führen kann. Die Kraftstoffgemische Super Plus, EU6 und POSYN sind im unterstöchiometrischen Bereich durch den gestiegenen Restgasgehalt schlechter geworden, wobei

auffällt, dass mehr große Partikel emittiert werden, was an dem Verlauf der Spektren in Abbildung 4.29 zu sehen ist. Durch das vorhandene Restgas im Brennraum, den dadurch verringerten Sauerstoffgehalt und die höhere Wärmekapazität, werden die Verbrennungstemperaturen gesenkt, was einen positiven Einfluss auf die Stickoxide hat. Bei einem zu hohen Gehalt von Restgas im Brennraum kommt es zur schlechten Entzündung des homogenen Kraftstoffgemisches, wodurch Emissionen, die aus einer unvollständigen Verbrennung kommen (HC, CO), im Vergleich zu der Einlasssteuerzeit EM130, wesentlich früher und stärker zunehmen. Dabei kann ein hoher Sauerstoffgehalt im Brennstoff von Vorteil sein, was bei den Reinstoffen in den PN-Emissionen deutlich wird, die sich allesamt mit Ventilüberschneidung verbessern.

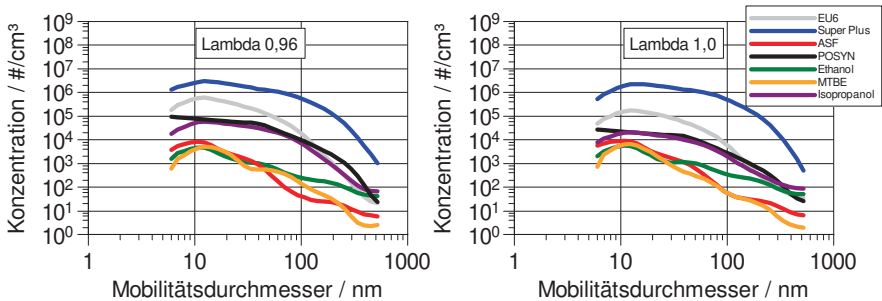


Abbildung 4.29: Partikelspektren der unterschiedlichen Kraftstoffe im Katheizen bei $\lambda = 0,96$ und 1 für EM80, gemessen mit dem EEPS

Ein Lambda von $1,2$ konnte mit den Kraftstoffen ASF und Isopropanol nicht angefahren werden. Isopropanol verursacht bereits bei geringer Abmagerung (ab $\lambda = 1,05$) des Gemisches hohe HC-Emissionen, was aus den Versuchen mit EM130 schon bekannt ist. Dabei fällt für den ASF-Kraftstoff und Isopropanol die extrem schlechte Laufruhe auf, Abbildung 4.30. Dabei wurden mit ASF Variationskoeffizienten des p_{mi} im Bereich von 80% gemessen, was den schlechtesten Wert darstellt. Dabei sind jedoch die Emissionen weniger auffällig als mit Isopropanol, das die zweitschlechtesten $CoV_{p_{mi}}$ -Werte aufweist. Auch hier ist, wie mit EM130, Ethanol mit einigem Abstand am stabilsten in der Verbrennung und erreicht den spätesten Zündwinkel, der aufgrund des mit dem Restgasgehalt auch gestiegenen Zündverzugs bei EM80 etwa 15° KW früher liegt.

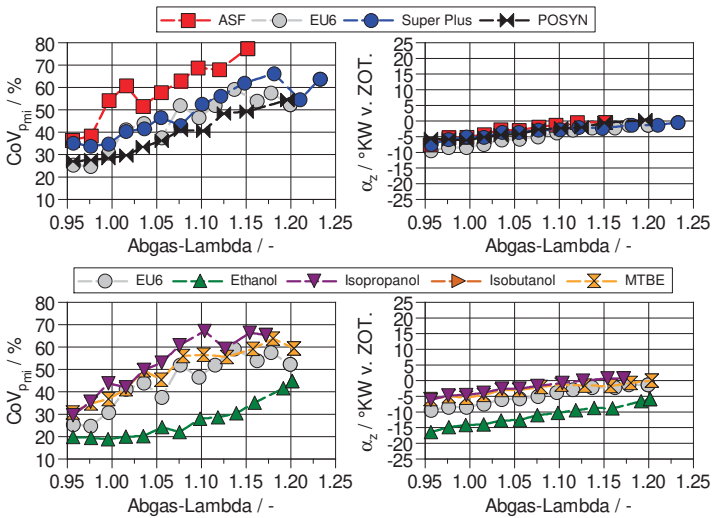


Abbildung 4.30: CoV_{pmi} und Zündwinkel im Katheizen mit der Einlasssteuerzeit EM80

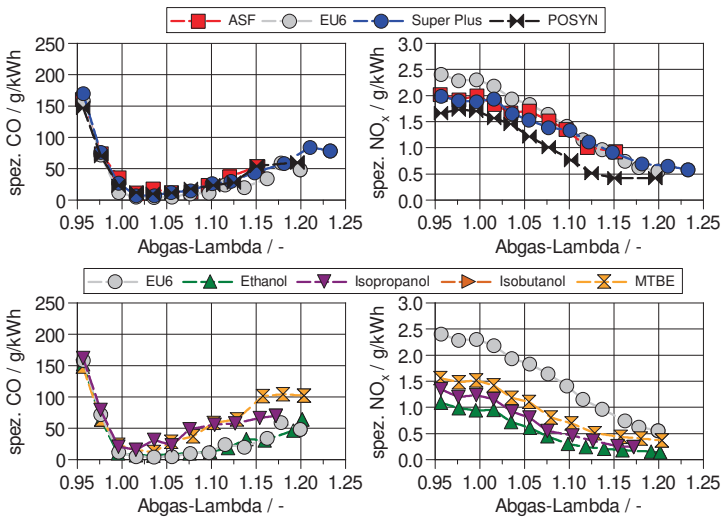


Abbildung 4.31: CO- und NO_x-Emissionen im Katheizen mit der Einlasssteuerzeit EM80

Die NO_x -Emissionen von Isopropanol liegen leicht oberhalb des Niveaus von Ethanol und deutlich geringer als von EU6, wobei auch hier mehr als doppelt so viele Stickoxide vom EU6 Kraftstoff emittiert werden wie vom Ethanol ($2,3 \frac{\text{g}}{\text{kWh}}$ bzw. $0,94 \frac{\text{g}}{\text{kWh}}$ bei $\lambda = 1$). Sie sinken mit steigendem Lambda, für alle Kraftstoffe zusammen mit der Abgastemperatur, siehe Abbildung B.43 im Anhang. Verglichen mit EM130 können die Stickoxidemissionen für alle Kraftstoffe um etwa den Faktor sechs gesenkt werden.

Die Abgastemperaturen sind durch den Restgasgehalt und die damit einhergehende Wärmekapazität bei EM80 für alle Kraftstoffe in etwa 50 K geringer als bei EM130. POSYN hat, wie auch bei EM130, die geringste Abgastemperatur der Gemische und liegt in etwa auf dem Niveau von MTBE, wobei es bei EM80 und λ 0,96 die geringsten Abgastemperaturen aller Kraftstoffe hat.

4.4 Nachrechnung der NO -Emissionen

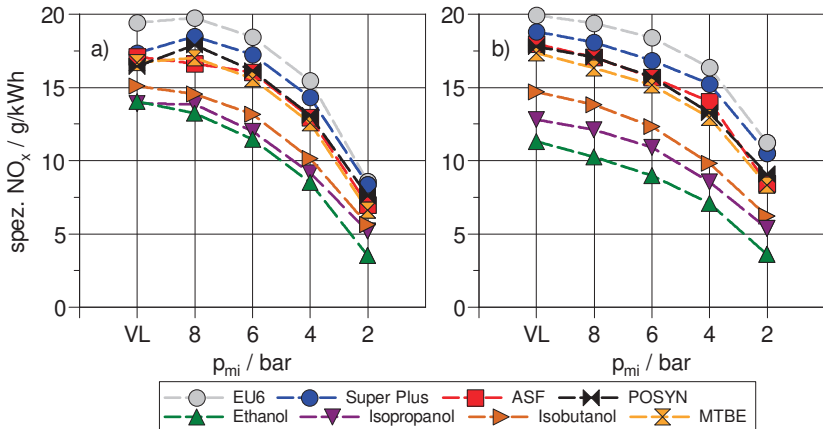


Abbildung 4.32: Vergleich der Stickoxidemissionen aus a) Messung und b) Simulation. Betriebspunkt: $2000 \frac{1}{\text{min}}$, 2 bar bis Volllast, $\text{SOI} = 300^\circ\text{KW}$, EM130

Mit Hilfe des Simulationsmodells wurden die Stickoxidemissionen im Vollmodell mit aus dem TPA-Modell bestimmten Brennverläufen gerechnet. Hierfür wurde der Zeldovich-

Mechanismus, vgl. Abschnitt 2.1.2.1, zur Berechnung der thermischen NO genutzt. Das Modell wurde auf den EU6-Kraftstoff für die Volllast abgestimmt, wobei für die Wandtemperaturen im Brennraum konstante Werte für alle Lasten und Kraftstoffe angenommen wurden.

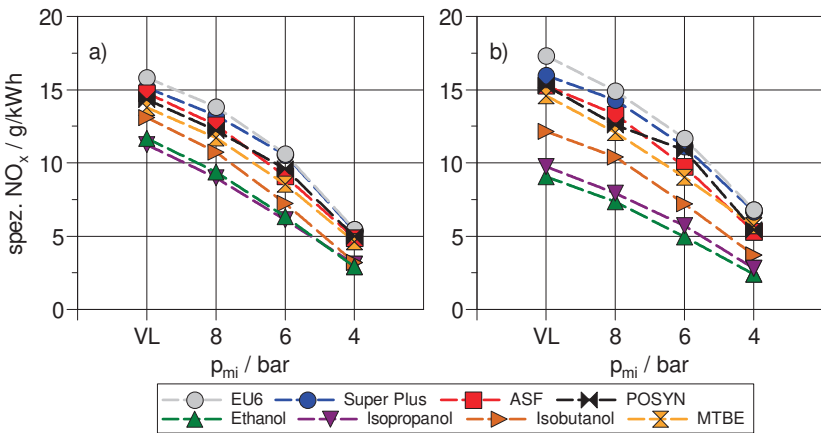


Abbildung 4.33: Vergleich der Stickoxidemissionen aus a) Messung und b) Simulation. Betriebspunkt: $2000 \frac{1}{\text{min}}$, 4 bar bis Volllast, SOI = 300 °KW, EM80

Abbildung 4.32 zeigt den Vergleich der berechneten und gemessenen spezifischen Stickoxidemissionen, aufgetragen über dem p_{mi} . Der Einspritzbeginn wurde auf 300 °KW vor ZOT. eingestellt. Die zugehörigen Emissionsergebnisse sowie Zündwinkel sind im Anhang in den Abbildungen B.2 bis B.4 zu finden. Für die Kraftstoffgemische zeigen die Berechnungen eine hohe Güte in Bezug auf die bestimmten Absolutwerte, wobei die Abweichung für die untersuchten Kraftstoffkomponenten mit steigendem Sauerstoffgehalt zunimmt.

Die Reihenfolge der Kraftstoffe kann durch die Simulation korrekt wiedergegeben werden, was die Kraftstoffabhängigkeit der Stickoxidemissionen eindeutig zeigt.

Abbildung 4.33 stellt den Vergleich der Messungen mit der Einlassmitte von 80 °KW dar, wobei sich auch hier die Reihenfolge korrekt nachrechnen lässt und die gleichen Tendenzen wie mit EM130 zu sehen sind. Das Modell überschätzt den Einfluss des Sauerstoffgehaltes, was bereits bei MTBE zu sehen ist, das bei EM130 in der Messung

auf gleichem Niveau wie ASF und POSYN liegt, in der Simulation jedoch etwas zu gering berechnet wird. Da für die unterschiedlichen Kraftstoffe bewusst keine Modellanpassung, abgesehen von der Definition des Kraftstoffs und der Vorgabe der jeweiligen aus der Messung ermittelten Brennverläufe, vorgenommen wurde, stammen die Abweichungen aus Randbedingungen, wie Temperaturen oder Wärmeübergängen, die sich durch die Verwendung anderer Kraftstoffe ergeben.

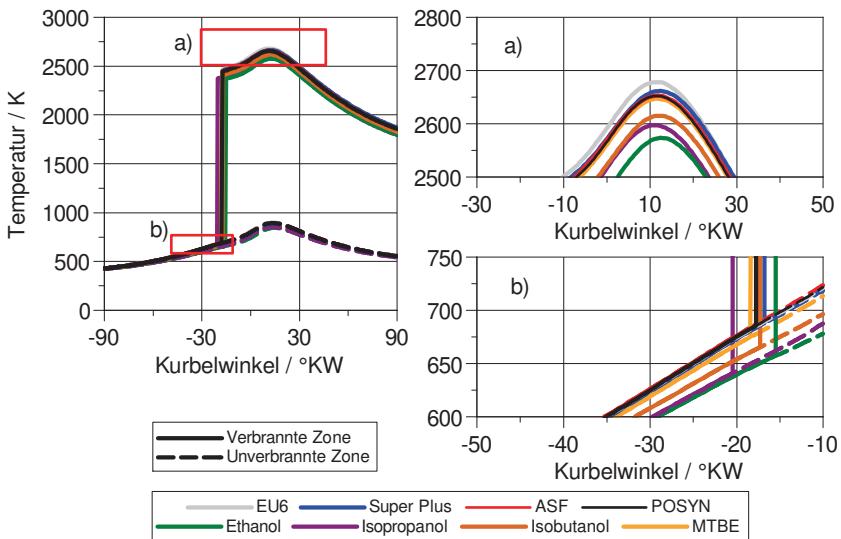


Abbildung 4.34: Temperaturen der verbrannten und unverbrannten Zone bei $p_{mi} = 6$ bar

Abbildung 4.34 zeigt exemplarisch für die Last von $p_{mi} = 6$ bar die Temperaturverläufe in der verbrannten und unverbrannten Zone im Brennraum. Die Teilabbildung a) zeigt die Spitzentemperaturen der jeweiligen Kraftstoffe im Verbrannten, die Teilabbildung b) die Temperatur der unverbrannten Zone im Bereich des Verbrennungsstarts. Zunächst sieht man die unterschiedlichen Zeitpunkte der Verbrennungsstarts der Kraftstoffe, bei denen die Temperaturen der verbrannten Zone ansteigen. Die Temperaturen beim Verbrennungsstart unterscheiden sich teilweise deutlich. So ist die Temperatur

von Isopropanol, auch aufgrund des frühen Verbrennungsstarts, 50 K niedriger als die des Super Plus beim Start der Verbrennung. Eine geringere Temperatur in der unverbrannten Zone resultiert in einer geringeren Spitztemperatur bei der Verbrennung, siehe Abschnitt 2.2.1.2. Zudem bleiben die Temperaturen in der unverbrannten Zone für die Alkohole wesentlich geringer. So liegen zwischen EU6 mit der höchsten Spitztemperatur und Ethanol mit der geringsten ca. 110 K, was den Unterschied in den Stickoxidemissionen ausmacht.

Die Verbrennungsstarts unterscheiden sich aufgrund von Zündverzügen und Brenngeschwindigkeiten. Da die Schwerpunktlage der Verbrennung in allen Versuchen auf 8-10 °KW nach ZOT. konstant gehalten wurde, ergeben sich daraus die Unterschiede in den Verbrennungsstarts.

Neben der Starttemperatur sind weitere Einflüsse für die Spitztemperatur von Bedeutung wie beispielsweise im Vergleich von EU6 und Super Plus zu sehen ist. Die Starttemperatur ist nahezu identisch, während sich die Spitztemperatur in der verbrannten Zone um etwa 25 K unterscheidet. Dies spiegeln die gemessenen sowie nachgerechneten NO_x -Emissionen wider. Im Folgenden werden Einflussfaktoren des Kraftstoffs auf die NO_x -Emissionen mit Hilfe des Simulationsmodells dargestellt.

4.4.1 Einflussfaktoren des Kraftstoffs auf die NO -Emissionen

Auf Basis der bisher genutzten Modelle können die Einflüsse der Kraftstoffeigenschaften auf die NO -Bildung gezeigt werden.

Bei der Vorgabe des Brennverlaufs von EU6 und der Verwendung von Ethanol als Kraftstoff und umgekehrt, kann der Einfluss des Brennverlaufs isoliert werden, wobei keine neuen TPA-Rechnungen mit anderen Randbedingungen durchgeführt wurden.

Die Ergebnisse dieser Rechnung zeigt Abbildung 4.35, wobei deutlich wird, dass der Haupteinfluss der thermischen NO aus dem Kraftstoff stammt. Die ursprünglichen Ergebnisse sind mit durchgezogenen Linien dargestellt, die Rechnungen mit getauschtem Brennverlauf gestrichelt. Die Unterschiede der NO_x -Emissionen zwischen den Brennverläufen sind gering, wobei die Emissionen mit Ethanol-Brennverlauf jeweils niedriger liegen. Die Unterschiede in den Stickoxidemissionen stammen aus schnelle-

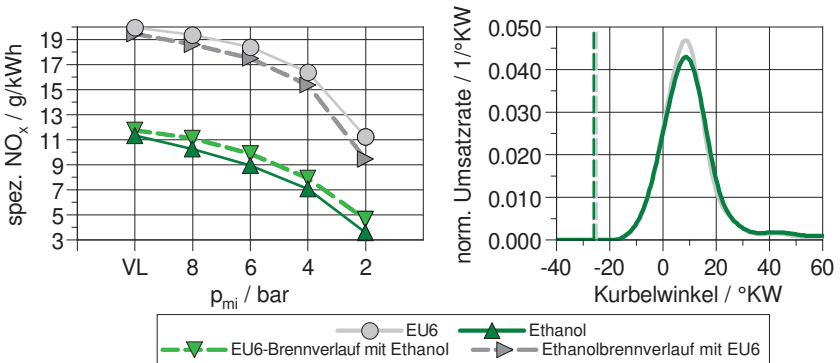


Abbildung 4.35: Stickoxidemissionen von EU6 und Ethanol mit getauschten Brennverläufen, links, und Brennverläufe bei Volllast, rechts, SOI = 300 °KW

ren oder langsameren Umsatzraten (Abbildung 4.35, rechts), die in unterschiedlichen Spitzentemperaturen resultieren können oder leicht unterschiedlichen Schwerpunktlagen des Heizverlaufs in den experimentellen Versuchen. In diesem Fall wird der Kraftstoff mit dem EU6-Brennverlauf schneller umgesetzt, was zu höheren NO_x-Emissionen führt.

Weitere Einflussfaktoren können unter anderem in der Verdampfungsenthalpie sowie dem Heizwert ausgemacht werden. Die Definition der Kraftstoffe im Simulationsmodell erlauben Variationen einzelner Stoffwerte, ohne dass weitere Größen angepasst werden. So kann zum Beispiel die Verdampfungsenthalpie geändert werden, ohne dass sich weitere Stoffgrößen ändern. Dadurch können Einflüsse isoliert betrachtet werden.

Im ersten Versuch wird das Modell des Super Plus-Kraftstoffs genutzt und die Verdampfungsenthalpie ΔH_V dieses Kraftstoffs von $350 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ auf den Wert von Ethanol, $918 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$, geändert. Im Ergebnis der Rechnung zeigt sich eine Verringerung der Temperatur in der verbrannten sowie der unverbrannten Zone des Zwei-Zonen-Modells, vgl. Abbildung 4.36, wobei aus einer geringeren Temperatur bei Verbrennungsstart eine geringere Spitzentemperatur in der Verbrennung resultiert. Dass die Temperatur mit Super Plus in der unverbrannten Zone mit der Verdampfungsenthalpie von Ethanol

nicht auf dem Niveau von Ethanol liegt, ist auf den höheren Heizwert zurückzuführen, wodurch eine geringere Kraftstoffmasse eingespritzt wird und dementsprechend dem Brennraum absolut weniger Energie entzogen wird.

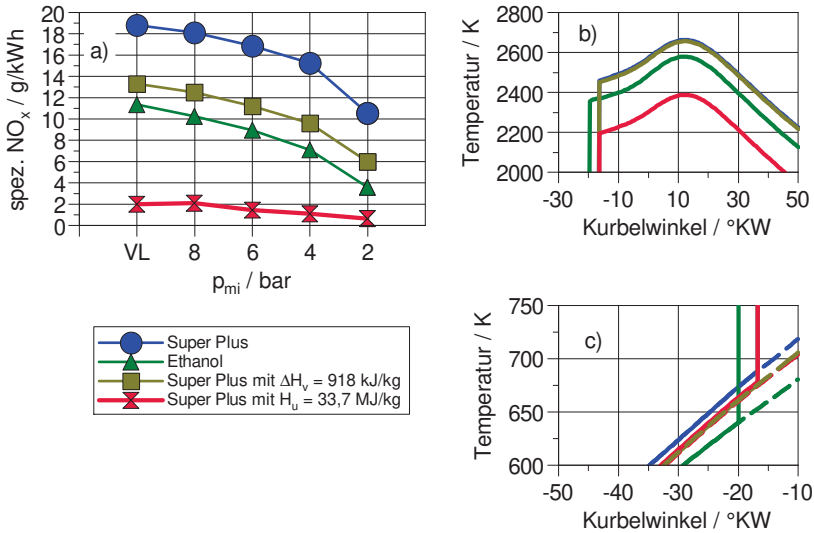


Abbildung 4.36: a) Stickoxidemissionen über Lastschnitt und b) und c) Temperaturen der verbrannten und unverbrannten Zone bei Variation der Verdampfungsenthalpie und des Heizwerts bei $p_{mi} = 6$ bar

Ebenfalls aus der Gleichung zur Berechnung der adiabaten Flammentemperatur, Gleichung 2.4, zeigt sich, dass der Heizwert einen Einfluss auf die adiabate Flammentemperatur hat. Durch das Senken des Heizwerts von Super Plus auf den Wert des Isobutanols beispielsweise zeigt sich eine stark verringerte Temperatur in der verbrannten Zone, wobei die gleiche Energiemenge zugeführt wird, Abbildung 4.36. Die Temperatur zum Verbrennungsstart ist dabei nahe an der des Ausgangszustands. Der Heizwert zeigt hier einen erheblichen Einfluss auf die Verbrennungstemperatur und damit auf die NO_x -Emissionen. Dabei zeigt sich, dass Super Plus mit dem Heizwert von Isobutanol wesentlich weniger Stickoxide erzeugt als Isobutanol selbst. Der Grund hierfür liegt an dem sich nicht ändernden Mindestluftbedarf, da sich die Zusammen-

setzung des Kraftstoffs nicht ändert. Im Fall des geänderten unteren Heizwertes von Super Plus ändert sich der Gemischheizwert $\overline{H_G}$, da der Luftbedarf in diesem Fall konstant bleibt. Betrachtet man $\overline{H_G}$, so ergeben sich für alle Kraftstoffgemische Werte von $3,822 \frac{\text{MJ}}{\text{m}^3}$ bis $3,847 \frac{\text{MJ}}{\text{m}^3}$. Durch die Heizwertänderung ist somit der Heizwert deutlich zu gering für den Luftbedarf des Kraftstoffs, wodurch sich ein Gemischheizwert von $\approx 2,86 \frac{\text{MJ}}{\text{m}^3}$ ergibt.

Wird anstelle von Ethanol mit Ethan als Kraftstoff gerechnet, ändert sich der Heizwert des Brennstoffs von $27,8 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$ auf $47,6 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$ und der Luftbedarf von ca. 9 nach etwa 16. Der Brennverlauf für Ethanol wird unverändert beibehalten.

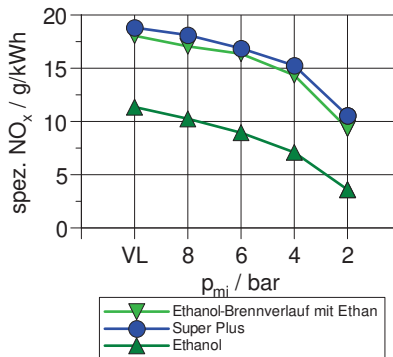


Abbildung 4.37: Theoretischer Versuch: Ethanol ohne Sauerstoff mit sonst konstanten Werten sowie Ethanolbrennverlauf mit Ethan

Die Ergebnisse dieser theoretischen Versuche zeigt Abbildung 4.37, wobei Super Plus zum Vergleich dargestellt ist. Die Stickoxidemissionen des Ethans liegen auf etwa dem gleichen Niveau wie die von Super Plus, wobei auch hier der Gemischheizwert als Erklärung dient, der von Ethanol mit ca. $4 \frac{\text{MJ}}{\text{m}^3}$ deutlich höher ist als der von Ethan mit $\approx 3,845 \frac{\text{MJ}}{\text{m}^3}$.

Damit konnten die Einflussfaktoren auf die NO-Emissionen auch durch in der Rechnung bestätigt werden.

5 Diskussion des Kraftstoffeinflusses

In den gezeigten Versuchen haben sich große Unterschiede in den Emissionen und dem Verhalten des Motors durch die unterschiedlichen Kraftstoffe ergeben. So ist das Zusammenspiel der Stoffeigenschaften und -größen relevant, worauf hier eingegangen werden soll.

Partikelemissionen

In allen durchgeführten Versuchsreihen zeigten sich die geringsten Partikelemissionen mit dem ASF-Kraftstoff, die in einigen Punkten nahe der Messgrenze der Messgeräte lagen. So zeigt sich keine bzw. nur eine sehr geringe Reaktion auf Bauteilbenetzung bei frühen SOI oder auf den unterstöchiometrischen Motorbetrieb im Kathetzen. Der ASF-Kraftstoff ist so zusammengesetzt, dass er nahezu keine Aromaten (0,8% (V/V)) enthält und nach der theoretischen Summenformel ein Doppelbindungsäquivalent (DBE) von Null hat. Zudem besteht er zu ca. 82% (V/V) aus gesättigten Kohlenwasserstoffen. Besonders Aromaten mit einem $DBE \geq 4$ gelten als Rußvorläufer, da sie bei der Verbrennung die Bildung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) begünstigen, aus denen Partikel entstehen können [14, 138]. Dazu gehören bspw. Xylole, Ethylmethylbenzole oder Trimethylbenzole. Zudem besitzen Aromaten in der Regel einen hohen Siedepunkt, was für die Gemischbildung nachteilig ist und bei Bauteilbenetzungen zu einem schlechteren Abdampfen des Kraftstoffs führt. Das erklärt auch unter anderem die sinkenden Partikelemissionen von ASF und POSYN mit steigenden Lasten, da die Brennraumtemperaturen zunehmen und die Verdampfung gefördert wird sowie auch den nicht vorhandenen oder nur sehr geringen Einfluss der Bauteilbenetzung mit diesen Kraftstoffen. POSYN beinhaltet keine Aromaten, hat jedoch nach der theoretischen Summenformel ein DBE von 0,38, Ta-

belle 5.1. Ursächlich hierfür sind zyklische Alkane die in dem Kraftstoff enthalten sind und ein DBE von 1 aufweisen, obwohl keine Doppelbindung im Molekül vorliegt.

Tabelle 5.1: DBE der Kraftstoffgemische

	EU6	ASF	Super Plus	POSYN
DBE	1,15	0	1,45	0,38

Das Gegenteil zu ASF und POSYN stellt Super Plus dar, das einen Aromatengehalt von 30,8% (V/V) besitzt, wovon 9,3% (V/V) neun oder mehr Kohlenstoffatome haben. Das DBE ist mit 1,45 am höchsten von den vier hier gezeigten Kraftstoffen. Diese beiden Punkte erklären zusammen mit der zwischen 70% und 95% am höchsten verlaufende Siedelinie die teilweise um den Faktor 100 höheren Partikelemissionen des Super Plus gegenüber dem ASF-Kraftstoff. Die hohe Siedelinie kann ebenfalls auf die enthaltenen langkettigen Aromaten zurückgeführt werden, was den eindeutigen Unterschied zum EU6-Kraftstoff ausmacht. Der EU6-Kraftstoff hat mit dem DBE von 1,15 einen mittleren Wert und weist nur 0,4% (V/V) ab C9+-Aromaten auf, POSYN besitzt mit 0,38 ein geringes DBE, das jedoch auf zyklische Alkane und nicht auf Aromaten zurückzuführen ist. Der Gehalt an gesättigten Kohlenwasserstoffen beträgt bei Super Plus 48,9% (V/V) und damit ca. 10%-Punkte weniger als beim EU6-Kraftstoff.

Neben den Aromaten erhöhen auch Olefine (Alkene) das Doppelbindungsäquivalent, da sie eine C=C-Doppelbindung besitzen. Die Bindungsstärke einer Einfachbindung zweier Kohlenstoffatome beträgt $347 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, einer Doppelbindung $620 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und einer Dreifachbindung, wie bei Acetylen, $810 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ [29]. Durch mehrfache Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen werden Oxidation und auch Nachoxidationen von Kohlenwasserstoffen erschwert, was zu höheren Partikelemissionen führen kann [15]. Der Gehalt an Olefinen im Super Plus Kraftstoff beträgt 9,8%, der im EU6 5,4% und im ASF-Kraftstoffs 1,1%. Der POSYN-Kraftstoff enthält keine Olefine. Die etwas höheren Partikelemissionen des POSYN-Kraftstoffs gegenüber dem ASF-Kraftstoff können mit dem höheren Siedebeginn, was vor allem bei späten SOI und im kalten Motorbetrieb relevant ist, erklärt werden. Zudem ist die ROZ von POSYN mit 103 höher als die von ASF (95), was für eine geringere Zündwilligkeit des Kraftstoffs spricht, wodurch die Partike-

emissionen höher sein können. Beide Kraftstoffe besitzen jedoch wesentlich geringere Siedeenden als Super Plus und EU6.

Die Reinstoffe Ethanol, Isopropanol, Isobutanol sowie MTBE haben alle ein DBE von Null. Ein signifikanter Unterschied zu den Gemischen ist, dass ein fester Siedepunkt bzw. Dampfdruck für die Komponenten gelten, wodurch eine gewisse Temperatur bzw. ein Druck vorliegen muss, um den Kraftstoff verdampfen zu lassen. Das zeigte sich besonders in den Versuchen zum Katheizen mit Isobutanol, welches in dem eingestellten Betriebspunkt nicht zündete. Bei den Alkoholen gilt, dass der Dampfdruck umso geringer ist je größer die Kettenlänge des Moleküls ist, da die zwischenmolekularen Bindungen (van-der-Waals-Kräfte) ansteigen. Der allgemein geringe Dampfdruck der Alkohole ist auf die Wasserstoffbrückenbindungen (O-H-O) zurückzuführen, wobei eine O-H-O-Bindung zwischen zwei Molekülen besteht, die wesentlich stärker ist als die sonst zwischen den Molekülen bestehenden van-der-Waals-Kräfte und somit das Verdampfen erschwert. Als Beispiel des Einflusses der Wasserstoffbrückenbindung kann Ethanol und Ethan dienen, zwischen denen der einzige Unterschied in der Summenformel das Sauerstoffatom im Ethanol ist. Ethan ist mit der Siedetemperatur von -89°C [32] bei Normaltemperatur bereits gasförmig, während Ethanol erst bei einer Temperatur von 78°C in den gasförmigen Zustand übergeht. MTBE weist als Ether mit 55,3 kPa den höchsten Dampfdruck der untersuchten Reinstoffe auf, was durch die Molekülstruktur erklärt werden kann. Der Molekülaufbau des MTBE weist ein quartäres Kohlenstoffatom auf, also eines, an dem vier weitere Kohlenstoffatome angebonden sind. Es besitzt somit keine lineare Struktur wie Ethanol, wobei die zwischenmolekularen Bindungen des MTBE geringer sind, da keine OH-Gruppe zu einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Molekülen führen kann. Hierdurch sinken der Dampfdruck und die Siedetemperatur. Der Sauerstoffgehalt ist neben der zwischenmolekularen Bindungsstärke auch noch bei der Oxidation der Kraftstoffmoleküle relevant. Ethanol hat aufgrund der kürzesten Kettenlänge den höchsten prozentualen Sauerstoffgehalt, wodurch auch der höchste Anteil des Moleküls bereits oxidiert ist und der Sauerstoff in Bereichen mit Kraftstoffüberschuss im Brennraum zu einem geringeren Sauerstoffmangel und damit verringerten Emissionen von Partikeln und CO führt. Die geringe Kettenlänge sowie der Sauerstoffgehalt fördern eine rußarme Verbrennung,

wobei bei der Benetzung von Bauteilen das Abdampfen des Kraftstoffs von Kolben und Ventilen schlecht abläuft, was in den Partikelemissionen bei frühen SOI sichtbar wird. MTBE hingegen zeigt keinen Anstieg der Partikelemissionen in diesen Punkten. Dabei ist, neben dem Siedepunkt, die Viskosität ein Parameter, der einen Einfluss auf die Größe der Tröpfchen des eingespritzten Kraftstoffs besitzt, vgl. Abschnitt 2.2.1.4 bzw. Gleichung 2.11. Alkohole besitzen eine 2,5 (Ethanol) bis 8-fach (Isobutanol) so hohe Viskosität wie die Kraftstoffgemische ($0,54-0,65 \frac{\text{mm}^2}{\text{s}}$). Der durch die höhere Viskosität auftretende größere Tropfendurchmesser erschwert das Verdampfen des Kraftstoffs und auch das Abdampfen von Bauteilen und Ventilen. Diesbezüglich ist auch die Verdampfungsenthalpie von Bedeutung, die bei Alkoholen wesentlich höher ist, wodurch die Bauteiloberflächen und der Brennraum beim Verdampfen gekühlt werden, was ein weiteres Verdampfen behindert. MTBE hingegen hat eine Viskosität, die etwas unterhalb der der Kraftstoffgemische liegt. Für die Partikelemissionen der Alkohole ergibt sich in nahezu allen Fällen die gleiche Reihenfolge der emittierten Partikelanzahl, wobei Ethanol die geringsten und Isobutanol die höchsten Emissionen verursacht. Dass MTBE in einigen Punkten mehr Partikel emittiert als die Alkohole, kann zum einen am geringeren Sauerstoffanteil, zum anderen an der Verzweigung und dem Aufbau des Moleküls liegen. Dieses verbrennt, wie später beschrieben, mit anderen Reaktionen als bspw. Ethanol.

Gasförmige Emissionen

Die gasförmigen Emissionen, HC, CO und NO_x von MTBE zeigen ein Verhalten, das dem der Kraftstoffgemische, vor allem ASF und POSYN, ähnlicher ist als dem der Alkohole. Dafür kann der geringe Siedepunkt von MTBE von 55°C und die wesentlich ähnlicheren Eigenschaften zu den Kraftstoffgemischen wie Viskosität und Verdampfungsenthalpie verantwortlich sein, wobei die Gemische Siedebeginne von ca. 30°C (POSYN 45°C) haben. Eine (Teil-)Verdampfung der Gemische ist damit schon bei geringeren Temperaturen gegeben. Die CO-Emissionen der Alkohole liegen bei der SOI-Variation vor allem bei späten SOI um ca. ein Drittel niedriger als die der Gemische und MTBE, was in höheren CO_2 -Emissionen resultiert. Ein Grund hierfür kann die schon vorhandene C-O-Bindung innerhalb der Alkoholmoleküle sein, durch die eine Oxidation zu CO_2 wahrscheinlicher wird, was Norton und Dryer für Methanol beschrieben

haben. Das CO entsteht während der Verbrennung von MTBE wesentlich langsamer als bei Methanol und Ethanol und wird langsamer zu CO₂ oxidiert [139].

Die Betrachtung der NO_x-Emissionen zeigt ein Verhalten, das mit der Simulation nachgerechnet werden konnte. Der zur NO-Berechnung genutzte Zeldovich-Mechanismus basiert auf Koeffizienten, die temperaturabhängig die Geschwindigkeiten der einzelnen Reaktionen vorgibt, wobei die NO-Bildung mit zunehmender Temperatur stark ansteigt. Dabei zeigte sich, dass der zunehmende Gehalt an Sauerstoff der Alkohole im Brennstoff die Stickoxidemissionen senkt. Hierfür verantwortlich sind die Verdampfungsenthalpie, die für die Kühlung des Brennraums während der Verdampfung verantwortlich ist, und geringer werdende Heizwert und Luftbedarf. Den Einfluss deutlich macht der Bezug der Verdampfungsenthalpie auf den Heizwert, wobei in diesem Fall die Alkohole um den Faktor 2 (Isobutanol) bis 3,5 (Ethanol) höher liegen als Benzin. MTBE ähnelt Benzin in diesem Fall. MTBE liegt beim Niveau der Stickoxidemissionen nahe denen von ASF, obwohl der Sauerstoffgehalt sich deutlich unterscheidet (18 gew.% zu 2,6 gew.%). Auch die weiteren Emissionen zeigen in vielen Bereichen einen vergleichbaren Verlauf. Zwischen diesen beiden untersuchten Kraftstoffen ähneln sich auch die Brennverläufe, also auch der Zündwinkel, der Zündverzug und die Brenndauern von 10 % bis 75 % bzw. 90 %, wie in Abbildung 5.1 zu sehen ist.

Die Zündverzüge unterschieden sich unter den Kraftstoffen, wobei vor allem Ethanol meist den spätesten Zündwinkel aufwies. Abbildung 5.1 zeigt die Zündverzüge (Brenndauer von 0-2 %) der Kraftstoffe in einem Lastschnitt mit Einspritzbeginn 300 °KW, die aus der Druckverlaufsanalyse bestimmt wurden. Ethanol weist demnach in allen Betriebspunkten, außer der Volllast, den kürzesten Zündverzug auf, wobei die Differenz zu den anderen Kraftstoffen mit sinkender Last ansteigt. Ebenfalls dargestellt sind die Brenndauern von 10-75 % und 10-90 %. Ethanol hat trotz des kürzesten Zündverzugs neben Isopropanol und POSYN, die längste Brenndauer von 10-90 %. Die Brenndauer des EU6-Kraftstoffs ist die kürzeste, was zusammen mit einem der kürzesten Zündverzüge die höchsten Stickoxidemissionen erklärt, wenn er mit Super Plus verglichen wird. Durch den schnelleren Umsatz des Kraftstoffs wird die höchste Verbrennungstemperatur erreicht. Isopropanol und MTBE weisen zusammen die längsten Zündverzüge der hier untersuchten Stoffe auf. In einer theoretischen Untersuchung von Guscha-

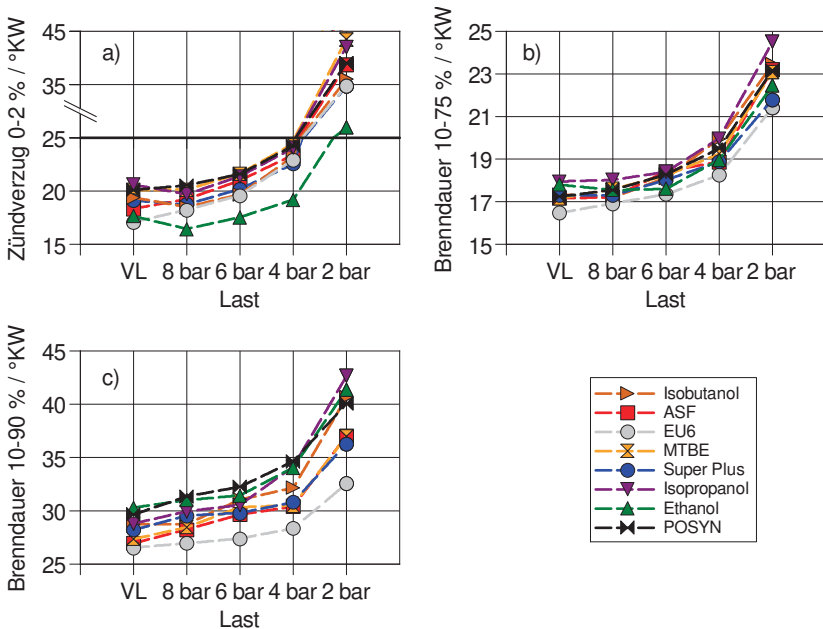


Abbildung 5.1: a) Zündverzögerungen, b) Brenndauer 10-75% und c) Brenndauer 10-90% der Kraftstoffe bei EM130 im Lastschnitt mit SOI = 300 °KW

kowski et al. werden stark unterschiedliche Zündverzögerungen von Ethanol und Isopropanol beschrieben. Bei stöchiometrischem Gemisch ergibt sich aus einer Simulation etwa die 5-fache Zündverzögerungszeit und eine um $15 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ langsamere laminare Flammgeschwindigkeit mit Isopropanol. Dies passt mit den in allen Versuchen festgestellten geringen Zündverzögerungszeiten des Ethanols zusammen, wobei Isopropanol auffällig längere Zündverzögerungszeiten aufweist. Zudem sprechen geringeres Abmagerungsvermögen sowie geringere AGR-Verträglichkeit des Isopropanols für geringere Flammgeschwindigkeiten. Zusätzlich kann mit den Brenndauern erklärt werden, weshalb die NO_x -Emissionen des EU6-Kraftstoffs in vielen Untersuchungen höher sind als die von Super Plus, obwohl für Super Plus eine höhere Flammentemperatur ermittelt wurde. Die Brenndauer von 10-90% von EU6 ist lastabhängig zwischen 2°KW und 4°KW als die von Super Plus, womit EU6 schneller umgesetzt wird, was in höheren Temperaturen resultiert.

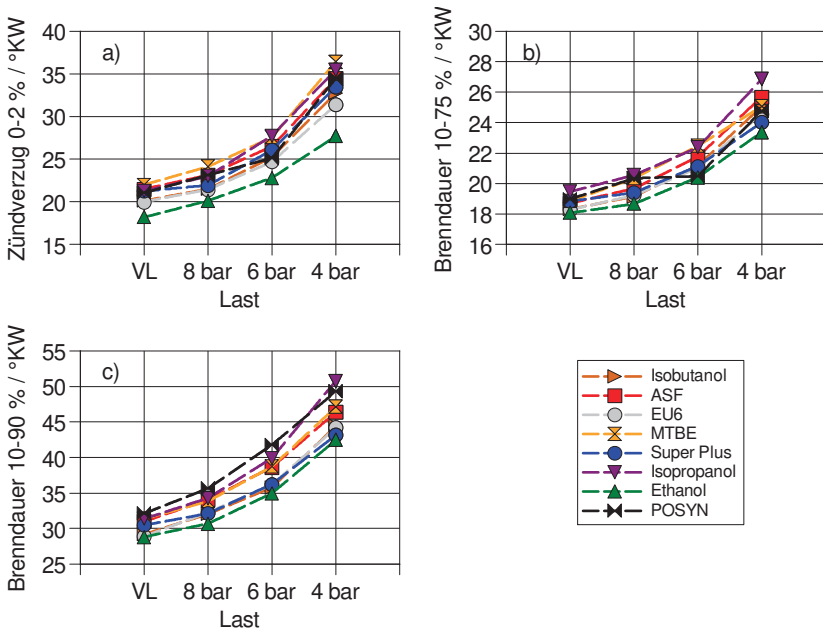


Abbildung 5.2: a) Zündverzögerungen, b) Brenndauer 10-75% und c) Brenndauer 10-90 % der Kraftstoffe bei EM80 im Lastschnitt mit $SOI = 300 \text{ }^\circ\text{KW}$

Fast das gleiche Bild ergibt sich mit EM80, wobei die Brenndauern von Ethanol in diesem Fall die kürzesten sind, Abbildung 5.2.

Norton und Dryer untersuchten experimentell die Verbrennung von u. a. Methanol, Ethanol, Isopropanol sowie MTBE, wobei sich auch hier signifikante Unterschiede ergeben [139]. Die Unterschiede in den Zwischenprodukten, die während der Verbrennung entstehen, erklären unter anderem den langen Zündverzögerung des Isopropanols. Danach entsteht, aufgrund der Molekülstruktur des Isopropanols, als ein Zwischenprodukt das wenig reaktive Aceton (C_3H_6O), während bei einer n-Propanol-Verbrennung u. a. ein Aldehyd (Propionaldehyd, ebenfalls C_3H_6O) entsteht, das wesentlich reaktiver ist als Aceton. Auch bei der Verbrennung des Ethanols entsteht mit Acetaldehyd (C_2H_4O) ein Aldehyd. Diese Unterschiede kommen daher, dass die C-H-Bindungen bei primären Alkoholen (OH-Gruppe am Ende des Moleküls) wie Ethanol und n-Propanol nahe der OH-Gruppe des Alkohols durch eben diese geschwächt ist. Dadurch werden

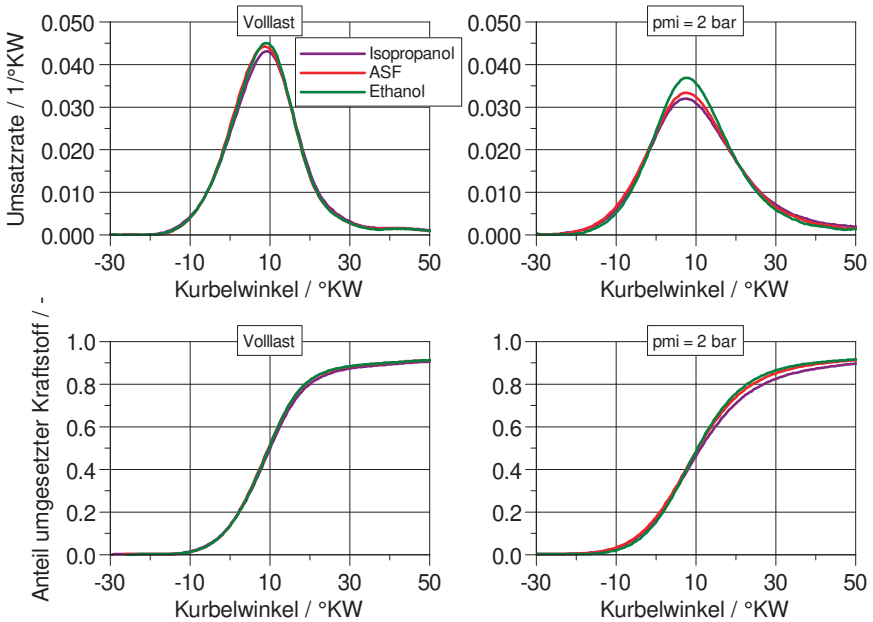


Abbildung 5.3: Brennverläufe von Ethanol, Isopropanol und ASF im Betriebspunkt $2000 \frac{1}{\text{min}}$, EM130, SOI = 300 °KW, Volllast sowie $p_{mi} = 2 \text{ bar}$

die Wasserstoffatome abgespalten, wodurch Aldehyde und Alkane als Zwischenprodukte entstehen. Beim Isopropanol entstehen aufgrund der Anordnung der OH-Gruppe mehr Alkene und Ketone. MTBE hingegen wird zunächst in Methanol und Isobuten (C_4H_8) unimolekular zersetzt, was bedeutet, dass keine einzelnen Atome abgespalten werden, sondern zwei neue Moleküle entstehen, die in diesem Fall dieselben sind, aus denen das MTBE hergestellt wird, vgl. Abschnitt 3.3.2.4. Diese Reaktionen finden beim Auftreten von quartären Kohlenstoffatomen statt, was bei den hier untersuchten Stoffen nur im MTBE der Fall ist. Die folgende Methanolverbrennung läuft sehr schnell ab. Hier wird zunächst das Wasserstoffatom der OH-Gruppe abgespalten und es entsteht Formaldehyd (CH_2O), das reaktiver ist als Methanol selbst. Dadurch findet eine sehr frühe und schnelle Wärmefreisetzung statt. [139]

Die Stickoxidemissionen des Isopropanols sind in vielen Messungen auf nahezu dem gleichen Niveau wie die des Ethanol, wobei die Simulation höhere NO_x -Emissionen berechnet. Ein Blick auf die Brennverläufe lässt Schlüsse dahingehend zu. Abbildung 5.3 zeigt exemplarisch die aus dem TPA-Modell ermittelten Brennverläufe für Ethanol, Isopropanol und ASF. Dabei handelt es sich oben um die Umsatzrate, unten um den umgesetzten Kraftstoffanteil, rechts zeigt den Volllastpunkt, links den niederlastigsten Punkt mit 2 bar indiziertem Mitteldruck. Die Rechnungen sind mit einem SOI von 300 °KW und EM130 durchgeführt worden und entsprechen jenen aus Abschnitt 4.4. Auffällig, vor allem im niederlastigen Punkt, ist, dass Ethanol einen schnelleren und zeitweise um 1,5 %-Punkte höheren Umsatz pro °KW aufweist als Ethanol. Auch ist es wesentlich schneller als der Umsatz des ASF-Kraftstoffs, der wiederum etwa 0,4 %-Punkte höher liegt als Isopropanol. In der Volllast sind die Unterschiede geringer, wobei die gleichen Differenzen erkennbar sind. Ethanol liegt etwas über 0,4 %-Punkte höher beim maximalen Umsatz als Isopropanol. ASF befindet sich dazwischen. Durch den langsameren Umsatz ergeben sich geringere Spitzentemperaturen in der Verbrennung, wodurch die Stickoxidproduktion geringer ausfällt, was in der Modellrechnung unterschätzt wird.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden Betrachtungen durchgeführt, die die Zusammensetzung von Kraftstoffen und Kraftstoffkomponenten bzw. deren Eigenschaften wie Verdampfungsenthalpie, Siedelinien / -punkte oder Sauerstoffgehalt in Bezug zu Emissionen und Verbrennung gesetzt haben.

Die untersuchten Kraftstoffgemische waren ein EU6 Referenzkraftstoff, ein Anti Spark Fouling (ASF) Alkylatkraftstoff, ein Super Plus Feldkraftstoff sowie mit POSYN ein potentiell vollständig regenerativ herstellbarer, aromatenfreier Kraftstoff. Zusätzlich sind die Alkohole Ethanol, Isopropanol und Isobutanol sowie das Ether MTBE als Reinkomponenten untersucht worden, deren Herstellung aus erneuerbaren Quellen möglich ist.

Die Zusammensetzung der Kraftstoffgemische hatte einen großen Einfluss auf die Partikelbildung sowie die Kohlenwasserstoffemissionen. Hiernach sind insbesondere aromatische Kohlenwasserstoffe mit Siedepunkten über 160 °C und 8 oder mehr C-Atomen wie Xylole, Ethylmethylbenzole oder Trimethylbenzole für hohe Partikelemissionen verantwortlich, was den Unterschied zwischen dem EU6-Kraftstoff und Super Plus erklärt. Die Kraftstoffe ASF und POSYN sind nahezu bzw. komplett frei von Aromaten, besitzen geringe Temperaturen für das Siedeende und weisen bei starker Wandbenetzung durch frühe Einspritzzeitpunkte oder im Katalysatorheizen um bis zu Faktor 100 geringere Partikelemissionen auf. Die Siedelinien unterscheiden sich zwischen den beiden Kraftstoffen vor allem im Bereich des Siedebeginns sowie des Siedeendes. Die Alkohole zeigen alle ähnliche Verläufe, wobei Ethanol die geringsten HC- und PN-Emissionen im Bestpunkt verursachte, was durch den Sauerstoffgehalt im Molekül sowie die geringe Kettenlänge erklärt werden kann. Bei Wandbenetzung zeigen alle Alkohole starke Anstiege der PN-Emissionen, wobei hohe Siedepunkte, Viskosität sowie Verdampfungsenthalpie der Stoffe eine entscheidende Rolle spielen. MTBE,

als Vertreter der Stoffgruppe Ether, hingegen besitzt eine vergleichsweise geringe Viskosität und Verdampfungsenthalpie sowie einen geringen Siedepunkt, wodurch das Abdampfen des Kraftstoffs von Bauteilen erleichtert wird.

Die Stickoxidemissionen sind ebenfalls stark kraftstoffabhängig, wobei der Gemischheizwert, die daraus ableitbare adiabate Flammentemperatur, die Verdampfungsenthalpie sowie das C/H-Verhältnis entscheidend sind. Letzteres bestimmt den Wassergehalt im Abgas, was die Wärmekapazität und damit die adiabate Flammentemperatur beeinflusst. Diese Einflüsse konnten mit Hilfe einer 0D/1D-Simulation nachgebildet werden.

Hinsichtlich der Verbrennung zeigt Ethanol in allen Versuchen die kürzesten Zündverzögerungen.

Es konnte gezeigt werden, dass POSYN, als erneuerbarer und aromatenfreier Kraftstoff, der vollständig die aktuelle Kraftstoffnorm DIN EN 228 erfüllt, einen wesentlichen Beitrag zur Senkung von Schadstoffemissionen und CO₂-Emissionen leisten kann. Auch der EU6-Referenzkraftstoff zeigt ein verbessertes Verhalten bei Betrachtung der Partikelemissionen, wobei hier der geringere Aromatengehalt und der höhere Gehalt an gesättigten Kohlenwasserstoffen, im Vergleich zum untersuchten Feldkraftstoff, ein gutes Mittel zur Verringerung der PN-Emissionen darstellt. Durch erneuerbar elektrochemisch hergestellte, kohlenwasserstoffbasierte Kraftstoffe, die ihren Kohlenstoff aus dem CO₂ der Luft beziehen, kann ein CO₂-neutraler Betrieb von Verbrennungsmotoren ermöglicht werden.

Um weitere Informationen zur Gemischbildung zu erlangen, können die hier untersuchten Kraftstoffe in einer Einspritzkammer untersucht werden. Dabei können Einflüsse der Viskosität sowie anderer Kraftstoffeigenschaften auf das Spray und die Tropfenverteilungen genau betrachtet werden. Auch das Verdampfungsverhalten der Kraftstoffe kann in diesem Zusammenhang untersucht werden. Weitere Arbeiten im Bereich der Herstellung von Kraftstoffen sind dafür notwendig, was die Möglichkeit eröffnet, Kraftstoffe maßzuschneidern und aus definierten Komponenten zusammenzusetzen, die für eine nahezu partikelfreie Verbrennung sorgen können.

Literaturverzeichnis

- [1] Merker, G. P. und Teichmann, R. (Hrsg.). *Grundlagen Verbrennungsmotoren*. ATZ/MTZ-Fachbuch. Springer Vieweg, 7. edition, 2014. ISBN 978-3-8348-1393-0. doi: 10.1007/978-3-658-03195-4.
- [2] Flierl, R.; Hofmann, R.; Landerl, C.; Melcher, T. und Steyer, H. Der neue BMW Vierzylinder-Ottomotor mit VALVETRONIC: Teil 1: Konzept und konstruktiver Aufbau. *MTZ - Motortechnische Zeitschrift*, 62(6):450–463, Juni 2001. ISSN 0024-8525, 2192-8843. doi: 10.1007/BF03227343.
- [3] Mastrangelo, G.; Micelli, D. und Sacco, D. Extremes Downsizing durch den Zweizylinder-Ottomotor von Fiat. *MTZ - Motortechnische Zeitschrift*, 72(2):88–95, Februar 2011. ISSN 0024-8525, 2192-8843. doi: 10.1365/s35146-011-0024-4.
- [4] Kinoshita, K.; Ueda, K.; Ito, F.; Shinojima, Y.; Yanagizawa, T.; Sakaguchi, T. und Yamazaki, T. Development of a Custom Integrated Circuit for Continuously Variable Valve Lift Mechanism System Control. In *SAE World Congress & Exhibition*, Seiten 2008–01–0913, April 2008. doi: 10.4271/2008-01-0913.
- [5] Eichler, F.; Demmelbauer-Ebner, W.; Theobald, J.; Stiebels, B.; Hoffmeyer, H. und Kreft, M. Der neue EA211 TSlevo von Volkswagen. In *37. Internationales Wiener Motorensymposion*, Wien, 2016.
- [6] Toda, T.; Sakai, M.; Hakariya, M. und Kato, T. The New Inline 4 Cylinder 2.5L Gasoline engine with Toyota New Global Architecture Concept. In *38. Internationales Wiener Motorensymposion*, Wien, April 2017. VDI-Verlag.

- [7] Ganser, J.; Blaxill, H. und Cairns, A. Hochlast-AGR am turboaufgeladenen Ottomotor. *MTZ - Motortechnische Zeitschrift*, 68(7-8):564–569, Juli 2007. ISSN 0024-8525, 2192-8843. doi: 10.1007/BF03227421.
- [8] Hirose, I. und Hitomi, M. Mazda's Way to More Efficient Internal Combustion Engines. *MTZ worldwide*, 77(5):28–33, Mai 2016. ISSN 2192-9114. doi: 10.1007/s38313-016-0037-y.
- [9] Ulrich, L. 2017 Top ten tech cars. *IEEE Spectrum*, 54(4):26–35, April 2017. ISSN 0018-9235. doi: 10.1109/MSPEC.2017.7880455.
- [10] van Basshuysen, R.; Schäfer, F. und Ingenieurgesellschaft Auto und Verkehr, (Hrsg.). *Handbuch Verbrennungsmotor: Grundlagen, Komponenten, Systeme, Perspektiven*. ATZ/MTZ-Fachbuch. Springer Vieweg, Wiesbaden, 8. überarbeitete auflage edition, 2017. ISBN 978-3-658-10901-1. OCLC: 979563571.
- [11] Heywood, J. B. *Internal Combustion Engine Fundamentals*. McGraw-Hill, 1 edition, 1988. ISBN 0-07-028637-X.
- [12] Internationale Organisation für Normung,. ISO 8178, April 2017.
- [13] Steimle, F.; Kulzer, A.; Richter, H.; Schwarzenthal, D. und Romberg, C. Systematic Analysis and Particle Emission Reduction of Homogeneous Direct Injection SI Engines. In *SAE 2013 World Congress & Exhibition*, April 2013. doi: 10.4271/2013-01-0248.
- [14] Bockhorn, H.; Goldanskii, V. I.; Schäfer, F. P.; Toennies, J. P. und Lotsch, H. K. V. (Hrsg.). *Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models*, volume 59 of *Springer Series in Chemical Physics*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1994. ISBN 978-3-642-85169-8. doi: 10.1007/978-3-642-85167-4.
- [15] Dageförde, H. und Kubach, H. Einfluss verschiedener Ottokraftstoffe auf die Partikelemissionen im Katalysatorheizbetrieb. In *14. Tagung „Der Arbeitsprozess des Verbrennungsmotors“*, Seiten 488–507, Graz, September 2013. Verlag der Technischen Universität Graz. ISBN 978-3-85125-295-8.

- [16] Rohde-Brandenburger, J. *Modellgestützte Untersuchungen zur Charakterisierung von Partikelemissionen eines DI-Ottomotors*. Dissertation, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Braunschweig, 2018.
- [17] Glassman, I. Soot formation in combustion processes. *Symposium (International) on Combustion*, 22(1):295–311, Januar 1989. ISSN 00820784. doi: 10.1016/S0082-0784(89)80036-0.
- [18] McEnally, C. S.; Pfefferle, L. D.; Atakan, B. und Kohse-Höinghaus, K. Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames: Progress towards closing the fuel gap. *Progress in Energy and Combustion Science*, 32(3):247–294, Januar 2006. ISSN 0360-1285. doi: 10.1016/j.pecs.2005.11.003.
- [19] Kittelson, D. B. Ultrafine Particle Formation Mechanisms. In *South Coast Air Quality Management District Conference on Ultrafine Particles: The Science, Technology, and Policy Issues*, Los Angeles, 2006.
- [20] Giechaskiel, B.; Manfredi, U. und Martini, G. Engine Exhaust Solid Sub-23 nm Particles: I. Literature Survey. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, 7(3):950–964, Oktober 2014. ISSN 1946-3960. doi: 10.4271/2014-01-2834.
- [21] Kostov, P. DownToTen. <https://ec.europa.eu/inea/en/horizon-2020/projects/h2020-transport/green-vehicles/downtoten>, März 2017.
- [22] Sgro, L. A.; Sementa, P.; Vaglieco, B. M.; Rusciano, G.; D'Anna, A. und Minutolo, P. Investigating the origin of nuclei particles in GDI engine exhausts. *Combustion and Flame*, 159(4):1687–1692, April 2012. ISSN 0010-2180. doi: 10.1016/j.combustflame.2011.12.013.
- [23] Szybist, J. P.; Youngquist, A. D.; Barone, T. L.; Storey, J. M.; Moore, W. R.; Foster, M. und Confer, K. Ethanol Blends and Engine Operating Strategy Effects on Light-Duty Spark-Ignition Engine Particle Emissions. *Energy & Fuels*, 25(11):4977–4985, November 2011. ISSN 0887-0624, 1520-5029. doi: 10.1021/ef201127y.

- [24] Filippo, A. D. und Maricq, M. M. Diesel Nucleation Mode Particles: Semivolatile or Solid? *Environmental Science & Technology*, 42(21):7957–7962, November 2008. ISSN 0013-936X, 1520-5851. doi: 10.1021/es8010332.
- [25] Johansson, A. N.; Hemdal, S. und Dahlander, P. Experimental Investigation of Soot in a Spray-Guided Single Cylinder GDI Engine Operating in a Stratified Mode. In *11th International Conference on Engines & Vehicles*, Seiten 2013–24–0052, September 2013. doi: 10.4271/2013-24-0052.
- [26] Eilts, P. Vorlesungsumdruck: Verbrennung und Emissionen der Verbrennungskraftmaschine. 2014.
- [27] DIN EN 228 - Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Unverbleite Ottokraftstoffe – Anforderungen und Prüfverfahren, August 2017.
- [28] Riazi, M. R. *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*. ASTM International, W. Conshohocken PA, 2005.
- [29] Wollrab, A. *Organische Chemie: eine Einführung für Lehramts- und Nebenfachstudenten*. Springer-Lehrbuch. Springer, Berlin, 3., erg. aufl edition, 2009. ISBN 978-3-642-00780-4 978-3-642-00781-1. OCLC: 471933611.
- [30] IFA, I. f. A. d. D. G. U. GESTIS-Stoffdatenbank. <https://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp>, Juni 2019.
- [31] Arteconi, A.; Mazzarini, A. und Di Nicola, G. Emissions from Ethers and Organic Carbonate Fuel Additives: A Review. *Water, Air, & Soil Pollution*, 221(1-4):405–423, Oktober 2011. ISSN 0049-6979, 1573-2932. doi: 10.1007/s11270-011-0804-y.
- [32] National Institute of Standards and Technology,. NIST Chemistry Webbook. <http://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser/>, Juli 2019.
- [33] Christensen, E.; Yanowitz, J.; Ratcliff, M. und McCormick, R. L. Renewable Oxygenate Blending Effects on Gasoline Properties. *Energy & Fuels*, 25(10):4723–4733, Oktober 2011. ISSN 0887-0624, 1520-5029. doi: 10.1021/ef2010089.

- [34] Masum, B. M.; Masjuki, H. H.; Kalam, M. A.; Palash, S. M. und Habibullah, M. Effect of alcohol–gasoline blends optimization on fuel properties, performance and emissions of a SI engine. *Journal of Cleaner Production*, 86:230–237, 2015. ISSN 09596526. doi: 10.1016/j.jclepro.2014.08.032.
- [35] Fatouraie, M.; Frommherz, M.; Mosburger, M.; Chapman, E.; Li, S.; McCormick, R. und Fioroni, G. Investigation of the Impact of Fuel Properties on Particulate Number Emission of a Modern Gasoline Direct Injection Engine. In *WCX World Congress Experience*, April 2018. doi: 10.4271/2018-01-0358.
- [36] Epple, B.; Leithner, R.; Linzer, W. und Walter, H. (Hrsg.). *Simulation von Kraftwerken und wärmetechnischen Anlagen*. Springer Vienna, Vienna, 2009. ISBN 978-3-211-29695-0 978-3-211-29697-4. doi: 10.1007/978-3-211-29697-4.
- [37] Lechner, C. und Seume, J. (Hrsg.). *Stationäre Gasturbinen*. VDI-Buch. Springer, Berlin, 2., neu bearb. aufl edition, 2010. ISBN 978-3-540-92787-7 978-3-540-92788-4. OCLC: 845586213.
- [38] Grote, K.-H. und Feldhusen, J. (Hrsg.). *Dubbel*. Springer, 22. edition, 2007. ISBN 978-3-540-49714-1.
- [39] Pischinger, R.; Klell, M. und Sams, T. *Thermodynamik der Verbrennungskraftmaschine*. 2002. ISBN 978-3-7091-3826-7 978-3-7091-3827-4. OCLC: 913688224.
- [40] Yanowitz, J.; Christensen, E. und McCormick, R. L. Utilization of Renewable Oxygenates as Gasoline Blending Components. Technischer Bericht NREL/TP-5400-50791, 1024518, National Renewable Energy Laboratory (NREL), Golden, August 2011.
- [41] Serras-Pereira, J.; Aleiferis, P. G.; Richardson, D. und Wallace, S. Characteristics of Ethanol, Butanol, Iso-Octane and Gasoline Sprays and Combustion from a Multi-Hole Injector in a DISI Engine. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, 1(1):893–909, Juni 2008. ISSN 1946-3960. doi: 10.4271/2008-01-1591.

- [42] Jasper, J. J. The Surface Tension of Pure Liquid Compounds. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1(4):841–1010, Oktober 1972. ISSN 0047-2689, 1529-7845. doi: 10.1063/1.3253106.
- [43] Hemdal, S.; Denbratt, I.; Dahlander, P. und Warnberg, J. Stratified Cold Start Sprays of Gasoline-Ethanol Blends. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, 2(1):683–696, April 2009. ISSN 1946-3960. doi: 10.4271/2009-01-1496.
- [44] Semião, V.; Andrade, P. und Carvalho, M. d. G. Spray characterization: Numerical prediction of Sauter mean diameter and droplet size distribution. *Fuel*, 75(15):1707–1714, November 1996. ISSN 0016-2361. doi: 10.1016/S0016-2361(96)00163-9.
- [45] Lefebvre, A. H. und Wang, X. F. Mean drop sizes from pressure-swirl nozzles. *Journal of Propulsion and Power*, 3(1):11–18, Januar 1987. ISSN 0748-4658. doi: 10.2514/3.22946.
- [46] Wang, F.; Wu, J. und Liu, Z. Surface Tensions of Mixtures of Diesel Oil or Gasoline and Dimethoxymethane, Dimethyl Carbonate, or Ethanol. *Energy & Fuels*, 20(6):2471–2474, November 2006. ISSN 0887-0624, 1520-5029. doi: 10.1021/ef060231c.
- [47] Riazi, M. R.; Albahri, T. A. und Alqattan, A. H. Prediction of Reid Vapor Pressure of Petroleum Fuels. *Petroleum Science and Technology*, 23(1):75–86, Dezember 2005. ISSN 1091-6466. doi: 10.1081/LFT-20009686225.
- [48] Aikawa, K.; Sakurai, T. und Jetter, J. J. Development of a Predictive Model for Gasoline Vehicle Particulate Matter Emissions. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, 3(2):610–622, 2010. ISSN 1946-3960. doi: 10.4271/2010-01-2115.
- [49] Vuk, C. und Vander Griend, S. J. Fuel Property Effects on Particulates In Spark Ignition Engines. *SAE International*, August 2013. doi: 10.4271/2013-01-1124.

- [50] Leach, F.; Stone, R.; Fennell, D.; Hayden, D.; Richardson, D. und Wicks, N. Predicting the particulate matter emissions from spray-guided gasoline direct-injection spark ignition engines. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering*, 231(6):717–730, Mai 2017. ISSN 0954-4070, 2041-2991. doi: 10.1177/0954407016657453.
- [51] Leach, F.; Stone, R. und Richardson, D. The Influence of Fuel Properties on Particulate Number Emissions from a Direct Injection Spark Ignition Engine. In *SAE 2013 World Congress & Exhibition*, Seiten 2013–01–1558, April 2013. doi: 10.4271/2013-01-1558.
- [52] Joback, K. und Reid, R. Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions. *Chemical Engineering Communications*, 57(1-6):233–243, Juli 1987. ISSN 0098-6445, 1563-5201. doi: 10.1080/00986448708960487.
- [53] Nannoolal, Y.; Rarey, J.; Ramjugernath, D. und Cordes, W. Estimation of pure component properties: Part 1. Estimation of the normal boiling point of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions. *Fluid Phase Equilibria*, 226:45–63, Dezember 2004. ISSN 0378-3812. doi: 10.1016/j.fluid.2004.09.001.
- [54] Nannoolal, Y.; Rarey, J. und Ramjugernath, D. Estimation of pure component properties: Part 2. Estimation of critical property data by group contribution. *Fluid Phase Equilibria*, 252(1):1–27, März 2007. ISSN 0378-3812. doi: 10.1016/j.fluid.2006.11.014.
- [55] Nannoolal, Y.; Rarey, J. und Ramjugernath, D. Estimation of pure component properties: Part 3. Estimation of the vapor pressure of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions. *Fluid Phase Equilibria*, 269(1):117–133, Juli 2008. ISSN 0378-3812. doi: 10.1016/j.fluid.2008.04.020.
- [56] Nannoolal, Y.; Rarey, J. und Ramjugernath, D. Estimation of pure component properties. Part 4: Estimation of the saturated liquid viscosity of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions.

- Fluid Phase Equilibria*, 281(2):97–119, Juli 2009. ISSN 0378-3812. doi: 10.1016/j.fluid.2009.02.016.
- [57] Marrero, J. und Gani, R. Group-contribution based estimation of pure component properties. *Fluid Phase Equilibria*, 183-184:183–208, Juli 2001. ISSN 03783812. doi: 10.1016/S0378-3812(01)00431-9.
- [58] Srivastava, S. P. und Hancsók, J. *Fuels and Fuel-Additives*. Wiley, Hoboken, New Jersey, 2013. ISBN 978-0-470-90186-1.
- [59] Sikarwar, V. S.; Zhao, M.; Fennell, P. S.; Shah, N. und Anthony, E. J. Progress in biofuel production from gasification. *Progress in Energy and Combustion Science*, 61:189–248, Juli 2017. ISSN 03601285. doi: 10.1016/j.peccs.2017.04.001.
- [60] Schifter, I.; González, U.; Díaz, L.; Sánchez-Reyna, G.; Mejía-Centeno, I. und González-Macías, C. Comparison of performance and emissions for gasoline-oxygenated blends up to 20 percent oxygen and implications for combustion on a spark-ignited engine. *Fuel*, 208:673–681, November 2017. ISSN 0016-2361. doi: 10.1016/j.fuel.2017.07.065.
- [61] Balki, M. K.; Sayin, C. und Canakci, M. The effect of different alcohol fuels on the performance, emission and combustion characteristics of a gasoline engine. *Fuel*, 115:901–906, Januar 2014. ISSN 00162361. doi: 10.1016/j.fuel.2012.09.020.
- [62] Raza, M.; Chen, L.; Leach, F. und Ding, S. A Review of Particulate Number (PN) Emissions from Gasoline Direct Injection (GDI) Engines and Their Control Techniques. *Energies*, 11(6):1417, Juni 2018. ISSN 1996-1073. doi: 10.3390/en11061417.
- [63] Mohd Murad, S. H.; Camm, J.; Davy, M.; Stone, R. und Richardson, D. Spray Behaviour and Particulate Matter Emissions with M15 Methanol/Gasoline Blends in a GDI Engine. In *SAE 2016 World Congress and Exhibition*, April 2016. doi: 10.4271/2016-01-0991.

- [64] Thewes, M. Untersuchung und Bewertung von alternativen Kraftstoffen für den Einsatz in modernen DI-Ottomotoren - Abschlussbericht. In *Heft R549*, Bad Neuenahr, 2010. Vorhaben Nr. 942 (AIF-Nr. 15402).
- [65] Masum, B. M.; Kalam, M. A.; Masjuki, H. H. und Palash, S. M. Study on the Effect of Adiabatic Flame Temperature on NO_x Formation Using Ethanol Gasoline Blend in SI Engine. *Advanced Materials Research*, 781-784:2471–2475, 2013. ISSN 1662-8985. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.781-784.2471.
- [66] Masum, B. M.; Masjuki, H. H.; Kalam, M. A.; Rizwanul Fattah, I. M.; Palash, S. M. und Abedin, M. J. Effect of ethanol–gasoline blend on NO_x emission in SI engine. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 24:209–222, 2013. ISSN 13640321. doi: 10.1016/j.rser.2013.03.046.
- [67] Catapano, F.; Di Iorio, S.; Sementa, P. und Vaglieco, B. M. Characterization of Ethanol-Gasoline Blends Combustion processes and Particle Emissions in a GDI/PFI Small Engine. *SAE International*, 2014. doi: 10.4271/2014-01-1382.
- [68] Catapano, F.; Di Iorio, S.; Sementa, P. und Vaglieco, B. M. Effects of Ethanol and Gasoline Blending and Dual Fueling on Engine Performance and Emissions. *SAE International*, 2015. doi: 10.4271/2015-24-2490.
- [69] Alasfour, F. N. NO_x Emission from a spark ignition engine using 30% Iso-butanol–gasoline blend. *Applied Thermal Engineering*, 18(5):245–256, 1998. ISSN 13594311. doi: 10.1016/S1359-4311(97)00081-1.
- [70] Härtl, M.; Stadler, A.; Blochum, S.; Pélerin, D.; Maier, T.; Berger, V.; Wachtmeister, G.; Seidenspinner, P.; Wilharm, T. und Jacob, E. DMC+ als partikelfreier und potenziell nachhaltiger Kraftstoff für DI Ottomotoren. In Maus, W. (Hrsg.), *Zukünftige Kraftstoffe*, Seiten 758–782. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2019. ISBN 978-3-662-58005-9 978-3-662-58006-6. doi: 10.1007/978-3-662-58006-6_29.

- [71] Schifter, I.; González, U. und González-Macías, C. Effects of ethanol, ethyl-tert-butyl ether and dimethyl-carbonate blends with gasoline on SI engine. *Fuel*, 183: 253–261, November 2016. ISSN 0016-2361. doi: 10.1016/j.fuel.2016.06.051.
- [72] Härtl, M.; Gaukel, K.; Pélerin, D. und Wachtmeister, G. Potenziell CO₂-neutrale Kraftstoffe für saubere Ottomotoren. *MTZ - Motortechnische Zeitschrift*, 78(2): 52–59, 2017. ISSN 0024-8525. doi: 10.1007/s35146-016-0170-9.
- [73] Jacob, E. DMC+ als partikelfreier und potenziell nachhaltiger Kraftstoff für DI Ottomotoren. In 39. *Internationales Wiener Motorensymposium*, volume Fortschritt-Berichte VDI, Seiten 202–229, Wien, April 2018.
- [74] Pacheco, M. A. und Marshall, C. L. Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and Its Characteristics as a Fuel Additive. *Energy & Fuels*, 11(1):2–29, Januar 1997. ISSN 0887-0624, 1520-5029. doi: 10.1021/ef9600974.
- [75] Schifter, I.; González, U.; Díaz, L.; González-Macías, C. und Mejía-Centeno, I. Experimental and vehicle (on road) test investigations of spark-ignited engine performance and emissions using high concentration of MTBE as oxygenated additive. *Fuel*, 187:276–284, Januar 2017. ISSN 0016-2361. doi: 10.1016/j.fuel.2016.09.044.
- [76] Dhamodaran, G.; Esakkimuthu, G. S. und Pochareddy, Y. K. Experimental study on performance, combustion, and emission behaviour of diisopropyl ether blends in MPFI SI engine. *Fuel*, 173:37–44, Juni 2016. ISSN 0016-2361. doi: 10.1016/j.fuel.2016.01.014.
- [77] Hoppe, F.; Heuser, B.; Thewes, M.; Kremer, F.; Pischinger, S.; Dahmen, M.; Hechinger, M. und Marquardt, W. Tailor-made fuels for future engine concepts. *International Journal of Engine Research*, 17:12, 2015. ISSN 1. doi: 10.1177/1468087415603005.
- [78] Christensen, E.; Fioroni, G. M.; Kim, S.; Fouts, L.; Gjersing, E.; Paton, R. S. und McCormick, R. L. Experimental and theoretical study of oxidative stability of

- alkylated furans used as gasoline blend components. *Fuel*, 212:576–585, Januar 2018. ISSN 00162361. doi: 10.1016/j.fuel.2017.10.066.
- [79] Wang, C.; Xu, H.; Daniel, R.; Ghafourian, A.; Herreros, J. M.; Shuai, S. und Ma, X. Combustion characteristics and emissions of 2-methylfuran compared to 2,5-dimethylfuran, gasoline and ethanol in a DISI engine. *Fuel*, 103:200–211, Januar 2013. ISSN 0016-2361. doi: 10.1016/j.fuel.2012.05.043.
- [80] Wei, H.; Feng, D.; pan, M. und PAN, J. Effects of Multiple Parameters on Cyclic Variation of a SI Engine Fueled with 2-Methylfuran Gasoline Blends. *SAE International*, Seite 7, März 2017. doi: 10.4271/2017-01-0654.
- [81] Hoppe, F.; Burke, U.; Thewes, M.; Heufer, A.; Kremer, F. und Pischinger, S. Tailor-Made Fuels from Biomass: Potentials of 2-butanone and 2-methylfuran in direct injection spark ignition engines. *Fuel*, 167:106–117, März 2016. ISSN 00162361. doi: 10.1016/j.fuel.2015.11.039.
- [82] Li, Y.; Meng, X.; Nithyanandan, K.; Lee, C.-F. und Ning, Z. Effect of Acetone-Gasoline Blend Ratio on Combustion and Emissions Characteristics in a Spark-Ignition Engine. In *WCXTM 17: SAE World Congress Experience*, März 2017. doi: 10.4271/2017-01-0870.
- [83] Elfasakhany, A. Performance and emissions analysis on using acetone–gasoline fuel blends in spark-ignition engine. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 19(3):1224–1232, September 2016. ISSN 22150986. doi: 10.1016/j.jestch.2016.02.002.
- [84] Horiba,. Instruction Manual - Automotive Emission Analysis System - MEXA-7000, 1997.
- [85] Brettschneider, J. Berechnung des Luftverhältnisses Lambda von Luft-Kraftstoff-Gemischen und des Einflusses von Messfehlern auf Lambda. Technischer bericht, Bosch, 1979.

- [86] TSI,. Electrostatic Classifier Model 3082 - Scanning Mobility Particle Sizer™ (SMPS™) Spectrometer Model 3938 - Operation and Service Manual, Januar 2016.
- [87] TSI,. Model 3090 - Engine Exhaust Particle Sizer Spectrometer - Operation and Service Manual, März 2009.
- [88] Xue, J.; Li, Y.; Wang, X.; Durbin, T. D.; Johnson, K. C.; Karavalakis, G.; Asa-Awuku, A.; Villela, M.; Quiros, D.; Hu, S.; Huai, T.; Ayala, A. und Jung, H. S. Comparison of Vehicle Exhaust Particle Size Distributions Measured by SMPS and EEPS During Steady-State Conditions. *Aerosol Science and Technology*, 49(10):984–996, Oktober 2015. ISSN 0278-6826, 1521-7388. doi: 10.1080/02786826.2015.1088146.
- [89] Ltd., D. Dekati® Diluter - User Manual, 2010.
- [90] Giechaskiel, B.; Ntziachristos, L. und Samaras, Z. Calibration and modelling of ejector diluters for automotive exhaust sampling. *Measurement Science and Technology*, 15(11):2199–2206, November 2004. ISSN 0957-0233, 1361-6501. doi: 10.1088/0957-0233/15/11/004.
- [91] GmbH, P. Analysezertifikat EU6 Referenzkraftstoff. Analysezertifikat PL162.186, Petrolab GmbH, Speyer, Mai 2019.
- [92] GmbH, P. Analysezertifikat Super Plus Feldkraftstoff. Analysezertifikat PL161.755, Petrolab GmbH, Speyer, April 2019.
- [93] GmbH, P. Analysezertifikat ASF Kraftstoff. Analysezertifikat PL162.185, Petrolab GmbH, Speyer, Mai 2019.
- [94] GmbH, P. Analysezertifikat POSYN Kraftstoff. Analysezertifikat PL163.539, Petrolab GmbH, Speyer, Juli 2019.
- [95] Institut für Ökologische und Nachhaltige Chemie,. Viskositätsmessungen. Messprotokolle, TU Braunschweig, Braunschweig, Juni 2019.

- [96] Simonetti, D. A.; Rass-Hansen, J.; Kunkes, E. L.; Soares, R. R. und Dumesic, J. A. Coupling of glycerol processing with Fischer–Tropsch synthesis for production of liquid fuels. *Green Chemistry*, 9(10):1073, 2007. ISSN 1463-9262, 1463-9270. doi: 10.1039/b704476c.
- [97] Hu, B.; Guild, C. und Suib, S. L. Thermal, electrochemical, and photochemical conversion of CO₂ to fuels and value-added products. *Journal of CO₂ Utilization*, 1:18–27, Juni 2013. ISSN 22129820. doi: 10.1016/j.jcou.2013.03.004.
- [98] RÖMPP. RÖMPP Online-Lexikon, Thieme-Verlag. <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-15-00161>, Juli 2019.
- [99] Andersen, V. F.; Anderson, J. E.; Wallington, T. J.; Mueller, S. A. und Nielsen, O. J. Vapor Pressures of Alcohol-Gasoline Blends. *Energy & Fuels*, 24(6):3647–3654, Juni 2010. ISSN 0887-0624, 1520-5029. doi: 10.1021/ef100254w.
- [100] Kraehenbuehl, M. A. und Gmehling, J. Vapor Pressures of Methyl tert-Butyl Ether, Ethyl tert-Butyl Ether, Isopropyl tert-Butyl Ether, tert-Amyl Methyl Ether, and tert-Amyl Ethyl Ether. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 39(4):759–762, Oktober 1994. ISSN 0021-9568, 1520-5134. doi: 10.1021/je00016a026.
- [101] Unzelman, G. H.; Forster, E. J. und Burns, A. M. Are there substitutes for lead antiknocks? In *API Division of Refining 36th Midyear Meeting*, Seiten 852–896, San Francisco, Mai 1971.
- [102] Schmitz, N.; Henke, J. und Klepper, G. Biokraftstoffe - Eine vergleichende Analyse. Technischer bericht, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., 2009.
- [103] Lee, S. Ethanol from Corn. In Lee, S.; Speight, J. G. und Loyalka, S. K. (Hrsg.), *Handbook of Alternative Fuel Technologies*, Seiten 323–341. CRC Press, Boca Raton, 2007. ISBN 978-0-8247-4069-6. OCLC: ocm70884931.
- [104] Lee, S. Ethanol from Lignocellulosics. In Lee, S.; Speight, J. G. und Loyalka, S. K. (Hrsg.), *Handbook of Alternative Fuel Technologies*, Seiten 343–375. CRC Press, Boca Raton, 2007. ISBN 978-0-8247-4069-6. OCLC: ocm70884931.

- [105] Bertau, M.; Kraft, M.; Plass, L. und Wernicke, H.-J. Methanol – der Kraftstoff, der uns morgen antreibt. In Maus, W. (Hrsg.), *Zukünftige Kraftstoffe*, Seiten 480–531. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2019. ISBN 978-3-662-58005-9. doi: 10.1007/978-3-662-58006-6_21.
- [106] Singh, V.; Mani, I.; Chaudhary, D. K. und Dhar, P. K. Metabolic Engineering of Biosynthetic Pathway for Production of Renewable Biofuels. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 172(3):1158–1171, Februar 2014. ISSN 0273-2289, 1559-0291. doi: 10.1007/s12010-013-0606-3.
- [107] Hanai, T.; Atsumi, S. und Liao, J. C. Engineered Synthetic Pathway for Isopropanol Production in Escherichia coli. *Applied and Environmental Microbiology*, 73(24):7814–7818, Dezember 2007. ISSN 0099-2240. doi: 10.1128/AEM.01140-07.
- [108] Osburn, O. L.; Brown, R. W. und Werkman, C. H. The Butyl Alcohol - Isopropyl Alcohol Fermentation. *Journal of Biological Chemistry*, 121:685–695, 1937.
- [109] Sauter, W.; Bergmann, O. L. und Schröder, U. Hydroxyacetone: A Glycerol-Based Platform for Electrocatalytic Hydrogenation and Hydrodeoxygenation Processes. *ChemSusChem*, 10(15):3105–3110, August 2017. ISSN 18645631. doi: 10.1002/cssc.201700996.
- [110] Fernando, S.; Adhikari, S.; Kota, K. und Bandi, R. Glycerol based automotive fuels from future biorefineries. *Fuel*, 86(17-18):2806–2809, Dezember 2007. ISSN 00162361. doi: 10.1016/j.fuel.2007.03.030.
- [111] Ramadhas, A. S.; Jayaraj, S. und Muraleedharan, C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. *Fuel*, 84(4):335–340, März 2005. ISSN 0016-2361. doi: 10.1016/j.fuel.2004.09.016.
- [112] European Technology and Innovation Platform,. ETIP - Advanced biofuels in Europe. <http://www.etipbioenergy.eu/advanced-biofuels-overview#whatare>, März 2019.
- [113] CORDIS,. Horizon 2020. <https://ec.europa.eu/programmes/horizon2020/en>, 2019.

- [114] German, L. und Bauen, A. Revised Energy Balance and GHG Assessment. Bericht, ButaNexT Consortium, Mai 2018.
- [115] Li, T.; Zhang, C.; Yang, K.-L. und He, J. Unique genetic cassettes in a Thermoanaerobacterium contribute to simultaneous conversion of cellulose and monosugars into butanol. *Science Advances*, 4(3):12, März 2018. ISSN 2375-2548. doi: 10.1126/sciadv.1701475.
- [116] Minty, J. J.; Singer, M. E.; Scholz, S. A.; Bae, C.-H.; Ahn, J.-H.; Foster, C. E.; Liao, J. C. und Lin, X. N. Design and characterization of synthetic fungal-bacterial consortia for direct production of isobutanol from cellulosic biomass. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(36):14592–14597, September 2013. ISSN 0027-8424, 1091-6490. doi: 10.1073/pnas.1218447110.
- [117] Higashide, W.; Li, Y.; Yang, Y. und Liao, J. C. Metabolic Engineering of *Clostridium cellulolyticum* for Production of Isobutanol from Cellulose. *Applied and Environmental Microbiology*, 77(8):2727–2733, April 2011. ISSN 0099-2240, 1098-5336. doi: 10.1128/AEM.02454-10.
- [118] Dhamole, P. B.; Wang, Z.; Liu, Y.; Wang, B. und Feng, H. Extractive fermentation with non-ionic surfactants to enhance butanol production. *Biomass and Bioenergy*, 40:112–119, Mai 2012. ISSN 09619534. doi: 10.1016/j.biombioe.2012.02.007.
- [119] Rieser, K.-P. BASF produces methanol according to the biomass balance approach. <https://www.basf.com/global/en/media/news-releases/2018/11/p-18-370.html>, November 2018.
- [120] van Thuijl, E.; van Ree, R. und de Lange, T. Biofuel production chains: Background document for modelling the EU biofuel market using the BIOTRANS model. Technischer bericht, Energy Research Center of the Netherlands - ECN, Dezember 2003.
- [121] van der Drift, A. und Boerrigter, H. Synthesis Gas from Biomass for fuels and chemicals. Technischer Bericht ECN-C–06-001, ECN Biomass, Coal and Environmental Research, Januar 2006.

- [122] IEA-ETSAP, und IRENA,. Production of Bio-methanol. Technology Brief, Energy Technology Systems Analysis Programme (ETSAP), International Renewable Energy Agency (IRENA), Januar 2013.
- [123] Lee, S. Methanol Synthesis from Syngas. In Lee, S.; Speight, J. G. und Loyalka, S. K. (Hrsg.), *Handbook of Alternative Fuel Technologies*. CRC Press, Boca Raton, 2007. ISBN 978-0-8247-4069-6. OCLC: ocm70884931.
- [124] Tsai, C.-W.; Chen, H. M.; Liu, R.-S.; Asakura, K. und Chan, T.-S. Ni@NiO Core–Shell Structure-Modified Nitrogen-Doped InTaO₄ for Solar-Driven Highly Efficient CO₂ Reduction to Methanol. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(20): 10180–10186, Mai 2011. ISSN 1932-7447, 1932-7455. doi: 10.1021/jp2020534.
- [125] Huff, C. A. und Sanford, M. S. Cascade Catalysis for the Homogeneous Hydrogenation of CO₂ to Methanol. *Journal of the American Chemical Society*, 133(45):18122–18125, November 2011. ISSN 0002-7863, 1520-5126. doi: 10.1021/ja208760j.
- [126] Barton, E. E.; Rampulla, D. M. und Bocarsly, A. B. Selective Solar-Driven Reduction of CO₂ to Methanol Using a Catalyzed p-GaP Based Photoelectrochemical Cell. *Journal of the American Chemical Society*, 130(20):6342–6344, Mai 2008. ISSN 0002-7863, 1520-5126. doi: 10.1021/ja0776327.
- [127] Pérez-Fortes, M.; Schöneberger, J. C.; Boulamanti, A. und Tzimas, E. Methanol synthesis using captured CO₂ as raw material: Techno-economic and environmental assessment. *Applied Energy*, 161:718–732, Januar 2016. ISSN 03062619. doi: 10.1016/j.apenergy.2015.07.067.
- [128] Rivera-Tinoco, R.; Farran, M.; Bouallou, C.; Auprêtre, F.; Valentin, S.; Millet, P. und Ngameni, J. R. Investigation of power-to-methanol processes coupling electrolytic hydrogen production and catalytic CO₂ reduction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(8):4546–4559, März 2016. ISSN 0360-3199. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.01.059.

- [129] Alper, E. und Yuksel Orhan, O. CO₂ utilization: Developments in conversion processes. *Petroleum*, 3(1):109–126, März 2017. ISSN 24056561. doi: 10.1016/j.petlm.2016.11.003.
- [130] Hori, Y. Electrochemical CO₂ Reduction on Metal Electrodes. In Vayenas, C. G.; White, R. E. und Gamboa-Aldeco, M. E. (Hrsg.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, volume 42, Seiten 89–189. Springer New York, New York, NY, 2008. ISBN 978-0-387-49488-3. doi: 10.1007/978-0-387-49489-0_3.
- [131] von Olshausen, C. und Hauptmeier, K. Sunfire – Erneuerbare Moleküle aus CO₂ und H₂O zur Substitution von Erdöl und Erdgas: Power to X – Full integration of renewables into all sectors. In Maus, W. (Hrsg.), *Zukünftige Kraftstoffe*, Seiten 410–432. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2019. ISBN 978-3-662-58005-9. doi: 10.1007/978-3-662-58006-6_18.
- [132] Ouda, M.; Hank, C.; Nestler, F.; Hadrich, M.; Full, J.; Schaadt, A. und Hebling, C. Power-to-Methanol: Techno-Economical and Ecological Insights. In Maus, W. (Hrsg.), *Zukünftige Kraftstoffe*, Seiten 380–409. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2019. ISBN 978-3-662-58005-9. doi: 10.1007/978-3-662-58006-6_17.
- [133] van Leeuwen, B. N. M.; van der Wulp, A. M.; Duijnste, I.; van Maris, A. J. A. und Straathof, A. J. J. Fermentative production of isobutene. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 93(4):1377–1387, Februar 2012. ISSN 0175-7598, 1432-0614. doi: 10.1007/s00253-011-3853-7.
- [134] Sun, J.; Zhu, K.; Gao, F.; Wang, C.; Liu, J.; Peden, C. H. F. und Wang, Y. Direct Conversion of Bio-ethanol to Isobutene on Nanosized Zn_xZr_yO_z Mixed Oxides with Balanced Acid–Base Sites. *Journal of the American Chemical Society*, 133(29):11096–11099, Juli 2011. ISSN 0002-7863, 1520-5126. doi: 10.1021/ja204235v.
- [135] Giechaskiel, B. und Martini, G. Engine Exhaust Solid Sub-23 nm Particles: II. Feasibility Study for Particle Number Measurement Systems. *SAE International*

- Journal of Fuels and Lubricants*, 7(3):935–949, Oktober 2014. ISSN 1946-3960. doi: 10.4271/2014-01-2832.
- [136] Di Iorio, S.; Lazzaro, M.; Sementa, P.; Vaglieco, B. M. und Catapano, F. Use of Renewable Oxygenated Fuels in Order to Reduce Particle Emissions from a GDI High Performance Engine. In *SAE 2011 World Congress & Exhibition*, Seiten 2011–01–0628, April 2011. doi: 10.4271/2011-01-0628.
- [137] Price, P.; Twiney, B.; Stone, R.; Kar, K. und Walmsley, H. Particulate and Hydrocarbon Emissions from a Spray Guided Direct Injection Spark Ignition Engine with Oxygenate Fuel Blends. In *SAE World Congress & Exhibition*, Seiten 2007–01–0472, April 2007. doi: 10.4271/2007-01-0472.
- [138] Wiese, W.; Laidig, C.; Schünemann, E.; Balthasar, F. und Chahal, J. Einfluss von Kraftstoffeigenschaften, Additivierung und Einspritzung auf die Partikelentstehung bei DI Ottomotoren. In *39. Internationales Wiener Motorensymposium*, volume Fortschritt-Berichte VDI, Seiten 218–236, Wien, April 2018.
- [139] Norton, T. S. und Dryer, F. L. The flow reactor oxidation of C1-C4 alcohols and MTBE. *Symposium (International) on Combustion*, 23(1):179–185, Januar 1991. ISSN 00820784. doi: 10.1016/S0082-0784(06)80257-2.
- [140] Guschakowski, M.; Goldmann, A.; Sauter, W.; Dinkelacker, F. und Schröder, U. ElectroFuels and ElectroChemicals: Sustainable Conversion of Glycerol and Combustion of 2-Propanol, Mai 2019.
- [141] Demirbas, A.; Balubaid, M. A.; Basahel, A. M.; Ahmad, W. und Sheikh, M. H. Octane Rating of Gasoline and Octane Booster Additives. *Petroleum Science and Technology*, 33(11):1190–1197, Juni 2015. ISSN 1091-6466, 1532-2459. doi: 10.1080/10916466.2015.1050506.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Rußentstehung in Abhängigkeit der Temperatur und des λ	8
2.2	Darstellung der Rußentstehung in homogenen Gemischen nach Bockhorn	9
2.3	Typische Partikelgrößenverteilung von Masse, Anzahl und Oberfläche	11
2.4	Stickoxid- und Rußbildung sowie Rußoxidation in Abhängigkeit des lokalen Verbrennungsluftverhältnisses λ und der Verbrennungstemperatur	12
2.5	Butanol-Isomere	15
2.6	Auf den Heizwert bezogene Verdampfungsenthalpie über Sauerstoffgehalt, Werte von [30, 32]	16
2.7	Oberflächenspannungen von Ethanol- und DMC-Benzin-Blends, Werte nach Wang et al. [46]	23
2.8	Unterer Heizwert für Alkohole - Vergleich der Abschätzung nach Boie (Gleichung 2.12) und Daten vom NIST [32]	25
2.9	Auswahl an Kraftstoffen, Daten aus [30, 32, 34, 33, 40]	32
3.1	Funktionsprinzip des Ejektorverdünners	39
3.2	Reaktion zur Herstellung von MTBE, eigene Darstellung nach [31]	46
3.3	Produktionskette von Methanol, eigene Darstellung nach [105]	47
3.4	Theoretische Abgaszusammensetzung der untersuchten Kraftstoffe, Masse der Komponenten bezogen auf den unteren Heizwert	48
3.5	Berechnete adiabate Flammentemperaturen	50
3.6	Ventilhubkurven	51
4.1	PN- und HC-Emissionen bei Variation des SOI und Saugvollast mit der Einlasssteuerzeit EM130	56
4.2	Partikelgrößenverteilungen bei Vollast, EM130 und SOI = 330 °KW	57

4.3	NO _x - und CO-Emissionen bei Variation des SOI und Saugvolllast mit der Einlasssteuerzeit EM130	58
4.4	Abgastemperatur und Zündwinkel bei Variation des SOI und Saugvolllast mit der Einlasssteuerzeit EM130 für Kraftstoffgemische	59
4.5	Abgastemperatur und Zündwinkel bei Variation des SOI und Saugvolllast mit der Einlasssteuerzeit EM130 für Kraftstoffkomponenten	60
4.6	PN- und HC-Emissionen bei Variation des SOI und $p_{mi} = 4$ bar mit der Einlasssteuerzeit EM130	61
4.7	NO _x - und CO-Emissionen bei Variation des SOI und $p_{mi} = 4$ bar mit der Einlasssteuerzeit EM130	62
4.8	PN- und HC-Emissionen im Lastschnitt für SOI = 330 °KW	64
4.9	CO- und NO _x -Emissionen im Lastschnitt für SOI = 330 °KW	65
4.10	PN- und HC-Emissionen im Lastschnitt für SOI = 230 °KW	66
4.11	Vergleich der Partikelkonzentrationen über den gesamten Messbereich und ab 23 nm bei $p_{mi} = 4$ bar und EM130	67
4.12	Partikelgrößenverteilungen	68
4.13	Partikel im Lastsprung	69
4.14	PN- und HC-Emissionen bei Variation des SOI und Volllast mit der Einlasssteuerzeit EM80	71
4.15	Partikelgrößenverteilungen: Vergleich zwischen EM80 und EM130 bei Volllast	72
4.16	Gastemperaturen im Brennraum. Vergleich der zwei untersuchten Einlasssteuerzeiten bei Volllast und 4 bar p_{mi}	73
4.17	Vergleich der Emissionen bei SOI-Variation zwischen EM130 und EM80 von Super Plus bei Volllast	75
4.18	Vergleich der Emissionen bei SOI-Variation zwischen EM130 und EM80 von Super Plus bei $p_{mi} = 4$ bar	76
4.19	Partikel- und HC-Emissionen bei Variation der AGR und $p_{mi} = 4$ bar mit der Einlasssteuerzeit EM130	77
4.20	Emissionen bei Variation der AGR und $p_{mi} = 4$ bar mit der Einlasssteuerzeit EM130	78

4.21 CoV_{pmi} und Zündwinkel bei Variation der AGR und $p_{mi} = 4$ bar mit der Einlasssteuerzeit EM130	79
4.22 CoV_{pmi} und Zündwinkel bei Variation der AGR und $p_{mi} = 6$ bar mit der Einlasssteuerzeit EM130	80
4.23 Partikel und HC im Katheizen mit der Einlasssteuerzeit EM130	82
4.24 CO und NO_x im Katheizen mit der Einlasssteuerzeit EM130	83
4.25 Partikelspektren der unterschiedlichen Kraftstoffe im Katheizen bei $\lambda = 0,96$ und 1 für EM130	84
4.26 Abgastemperatur im Katheizen mit der Einlasssteuerzeit EM130	84
4.27 CoV_{pmi} und Zündwinkel im Katheizen mit der Einlasssteuerzeit EM130	85
4.28 Partikel und HC im Katheizen mit der Einlasssteuerzeit EM80	87
4.29 Partikelspektren der unterschiedlichen Kraftstoffe im Katheizen bei $\lambda = 0,96$ und 1 für EM80	88
4.30 CoV_{pmi} und Zündwinkel im Katheizen mit der Einlasssteuerzeit EM80	89
4.31 CO und NO_x im Katheizen mit der Einlasssteuerzeit EM80	89
4.32 Vergleich NO_x -Emissionen Simulation und Messung für EM130	90
4.33 Vergleich NO_x -Emissionen Simulation und Messung für EM80	91
4.34 Temperaturen in der verbrannten und unverbrannten Zone	92
4.35 NO -Emissionen des EU6-Brennverlaufs mit Ethanol	94
4.36 Temperaturen und Stickoxidemissionen in der verbrannten und unverbrannten Zone bei Variation der Verdampfungsenthalpie und des Heizwerts	95
4.37 NO_x -Emissionen von Ethanol, Ethanol ohne Sauerstoff und Ethanol	96
5.1 Zündverzögerungen und Brenndauer der Kraftstoffe bei EM130 im Lastschnitt mit $SOI = 300^\circ KW$	102
5.2 Zündverzögerungen und Brenndauer der Kraftstoffe bei EM80 im Lastschnitt mit $SOI = 300^\circ KW$	103
5.3 Brennverläufe von Ethanol, Isopropanol und ASF	104
A.1 Unterer Heizwert für Ether - Vergleich der Abschätzung nach Boie und Daten vom NIST [32]	135

A.2	Unterer Heizwert für Ester - Vergleich der Abschätzung nach Boie und Daten vom NIST [32]	136
A.3	Abgeschätzter Dampfdruck (TVP) im Vergleich zu Literaturwerten (RVP) bei 20 °C und 50 °C	136
A.4	Verdampfungsenthalpie über Kettenlänge	137
A.5	Verdampfungsenthalpie über C/H-Verhältnis	137
A.6	Verdampfungsenthalpie Sauerstoffgehalt	138
A.7	Molare Verdampfungsenthalpie über Siedetemperatur	138
A.8	Massenspezifische Verdampfungsenthalpie über Siedetemperatur	139
A.9	Massenspezifische Verdampfungsenthalpie über Heizwert	139
A.10	Verdampfungsenthalpie über Sauerstoffanteil	140
A.11	Versuchsaufbau	141
B.1	CO- und NO _x -Emissionen im Lastschnitt für SOI = 230 °KW bei EM130	144
B.2	PN- und HC-Emissionen im Lastschnitt für SOI = 300 °KW bei EM130 .	145
B.3	CO- und NO _x -Emissionen im Lastschnitt für SOI = 300 °KW bei EM130	145
B.4	CO ₂ - und Zündwinkel im Lastschnitt für SOI = 300 °KW bei EM130 . . .	146
B.5	Wirkungsgrade der Kraftstoffe bei EM80 und EM130 im Lastschnitt mit SOI = 300 °KW	146
B.6	PN- und HC-Emissionen bei SOI-Variation bei $p_{mi} = 8$ bar mit EM130 . .	147
B.7	CO- und NO _x -Emissionen bei SOI-Variation bei $p_{mi} = 8$ bar mit EM130 .	147
B.8	PN- und HC-Emissionen bei SOI-Variation bei $p_{mi} = 6$ bar mit EM130 . .	148
B.9	CO- und NO _x -Emissionen bei SOI-Variation bei $p_{mi} = 6$ bar mit EM130 .	148
B.10	Abgastemperatur, Zündwinkel und CO ₂ -Emissionen bei SOI-Variation bei $p_{mi} = 2$ bar mit EM130 für Kraftstoffgemische	149
B.11	Abgastemperatur, Zündwinkel und CO ₂ -Emissionen bei SOI-Variation bei $p_{mi} = 2$ bar mit EM130 für Kraftstoffkomponenten	149
B.12	PN- und HC-Emissionen bei SOI-Variation bei $p_{mi} = 2$ bar mit EM130 . .	150
B.13	CO- und NO _x -Emissionen bei SOI-Variation bei $p_{mi} = 2$ bar mit EM130 .	150
B.14	Vergleich der Partikelkonzentrationen über den gesamten Messbereich und ab 23 nm bei Vollast und EM130	151

B.15 Restgasgehalt im Lastschnitt für unterschiedliche Einlasssteuerzeiten . . .	152
B.16 CO- und NO _x -Emissionen bei SOI-Variation bei Volllast mit EM80	152
B.17 PN- und HC-Emissionen bei SOI-Variation bei $p_{mi}= 8$ bar mit EM80 . . .	153
B.18 CO- und NO _x -Emissionen bei SOI-Variation bei $p_{mi}= 8$ bar mit EM80 . .	153
B.19 PN- und HC-Emissionen bei SOI-Variation bei $p_{mi}= 6$ bar mit EM80 . . .	154
B.20 CO- und NO _x -Emissionen bei SOI-Variation bei $p_{mi}= 6$ bar mit EM80 . .	154
B.21 PN- und HC-Emissionen bei SOI-Variation bei $p_{mi}= 4$ bar mit EM80 . . .	155
B.22 CO- und NO _x -Emissionen bei SOI-Variation bei $p_{mi}= 4$ bar mit EM80 . .	155
B.23 PN- und HC-Emissionen im Lastschnitt für SOI = 330 °KW bei EM80 . . .	156
B.24 CO- und NO _x -Emissionen im Lastschnitt für SOI = 330 °KW bei EM80 . .	156
B.25 PN- und HC-Emissionen im Lastschnitt für SOI = 230 °KW bei EM80 . . .	157
B.26 CO- und NO _x -Emissionen im Lastschnitt für SOI = 230 °KW bei EM80 . .	157
B.27 Vergleich der Emissionen bei SOI-Variation zwischen EM130 und EM80 von EU6 bei Volllast	158
B.28 Vergleich der Emissionen bei SOI-Variation zwischen EM130 und EM80 von ASF bei Volllast	158
B.29 Vergleich der Emissionen bei SOI-Variation zwischen EM130 und EM80 von Ethanol bei Volllast	159
B.30 Vergleich der Emissionen bei SOI-Variation zwischen EM130 und EM80 von Isopropanol bei Volllast	159
B.31 Vergleich der Emissionen bei SOI-Variation zwischen EM130 und EM80 von Isobutanol bei Volllast	160
B.32 Vergleich der Emissionen bei SOI-Variation zwischen EM130 und EM80 von MTBE bei Volllast	160
B.33 Vergleich der Emissionen bei SOI-Variation zwischen EM130 und EM80 von POSYN bei Volllast	161
B.34 Vergleich der Emissionen bei SOI-Variation zwischen EM130 und EM80 von EU6 bei $p_{mi} = 4$ bar	162
B.35 Vergleich der Emissionen bei SOI-Variation zwischen EM130 und EM80 von ASF bei $p_{mi} = 4$ bar	162

B.36 Vergleich der Emissionen bei SOI-Variation zwischen EM130 und EM80 von Ethanol bei $p_{mi} = 4$ bar	163
B.37 Vergleich der Emissionen bei SOI-Variation zwischen EM130 und EM80 von Isopropanol bei $p_{mi} = 4$ bar	163
B.38 Vergleich der Emissionen bei SOI-Variation zwischen EM130 und EM80 von Isobutanol bei $p_{mi} = 4$ bar	164
B.39 Vergleich der Emissionen bei SOI-Variation zwischen EM130 und EM80 von MTBE bei $p_{mi} = 4$ bar	164
B.40 Vergleich der Emissionen bei SOI-Variation zwischen EM130 und EM80 von POSYN bei $p_{mi} = 4$ bar	165
B.41 Partikel- und HC-Emissionen bei Variation der AGR und $p_{mi} = 6$ bar mit der Einlasssteuerzeit EM130	166
B.42 CO- und NO-Emissionen bei Variation der AGR und $p_{mi} = 6$ bar mit der Einlasssteuerzeit EM130	166
B.43 Abgastemperatur im Katheizen mit der Einlasssteuerzeit EM80	167
C.1 Vergleich NO _x -Emissionen Simulation mit und ohne Wärmeleitfähigkeit und Viskosität	169
C.2 Vergleich von Partikelgrößenverteilungen zwischen EEPS und SMPS	170
C.3 Siedelinien von ASF, EU6 und Super Plus	172
C.4 Dampfdruckklassen nach DIN EN 228 [27]	173
C.5 Stickstoffgehalt im Abgas der untersuchten Kraftstoffe: Vergleich von Masse, molarer Zusammensetzung und heizwertbezogen	174
C.6 Wassergehalt im Abgas der untersuchten Kraftstoffe: Vergleich von Mas- se, molarer Zusammensetzung und heizwertbezogen	174
C.7 Kohlenstoffdioxidgehalt im Abgas der untersuchten Kraftstoffe: Vergleich von Masse, molarer Zusammensetzung und heizwertbezogen	175
C.8 Abgaszusammensetzung der untersuchten Kraftstoffe, Massenanteile	175
C.9 Abgaszusammensetzung der untersuchten Kraftstoffe, Volumenanteile	176
C.10 Heizwertspezifische Masse der an der Verbrennung teilnehmenden C- und H-Atome	176

Tabellenverzeichnis

2.1	Reaktionsraten zur NO-Bildung [11]	6
2.2	Standardbildungsenthalpien der Methanverbrennung	19
2.3	Dynamische Viskosität μ , kinematische Viskosität ν , Dichte ρ und Oberflächenspannung σ	21
2.4	Einteilung von Biokraftstoffen nach Generationen, Auszug aus [58]	30
3.1	Technische Daten des Versuchsträgers	35
3.2	Untersuchte Kraftstoffe	41
3.3	Untersuchte Kraftstoffkomponenten	44
5.1	DBE der Kraftstoffgemische	98
C.1	Siedepunkte, Zündtemperaturen, ROZ und MOZ vertretener Aromaten	173

Formelverzeichnis

2.1	Reaktionsgleichungen der Stickoxidbildung	6
2.2	Gleichgewicht zur Bestimmung der adiabaten Flammentemperatur . . .	17
2.3	Gleichgewicht zur Bestimmung der adiabaten Flammentemperatur, Um- formung	18
2.4	Berechnung der adiabaten Flammentemperatur	18
2.5	Enthalpien zur Bestimmung des Heizwertes aus der Standardbildungs- enthalpie	19
2.6	Bestimmung des Heizwertes von Methan aus der Standardbildungs- enthalpie	19
2.7	Bestimmung des Mindestluftbedarfs	20
2.8	Bestimmung des Mindestsauerstoffbedarfs	20
2.9	Gemischheizwert	20
2.10	Zusammenhang zwischen dynamischer und kinematischer Viskosität . .	22
2.11	Berechnung des Sauer-Mean-Diameter nach Lefebvre und Wang	22
2.12	Heizwertabschätzung nach Boie	24
2.13	Abschätzung des True Vapor Pressure	25
2.14	Vapor Lock Index	26
2.15	PM-Index nach Aikawa et al. und Doppelbindungsequivalent (DBE) . . .	26
2.16	Gleichung zur Abschätzung der Partikelanzahl nach Fatouraie et al. . .	27
2.17	PN-Index nach Leach et al.	28
3.1	AGR-Rate	37
3.2	Reaktionen bei der Methanolherstellung	47
C.1	Bestimmung des Mindestluftbedarfs	177

A Anhang zu Grundlagen

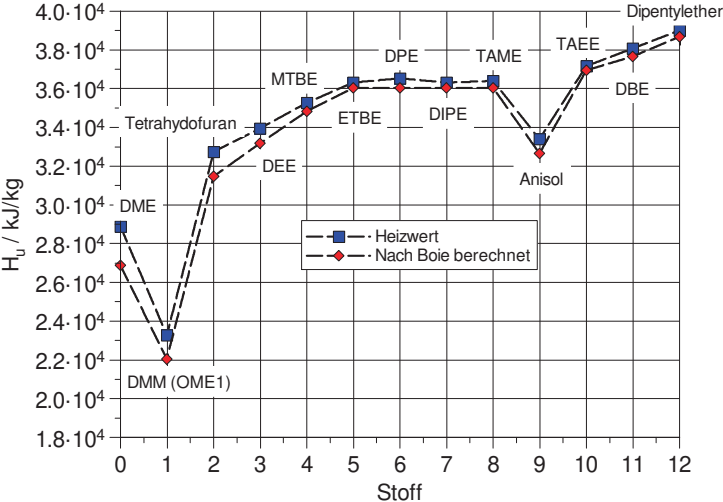


Abbildung A.1: Unterer Heizwert für Ether - Vergleich der Abschätzung nach Boie und Daten vom NIST [32]

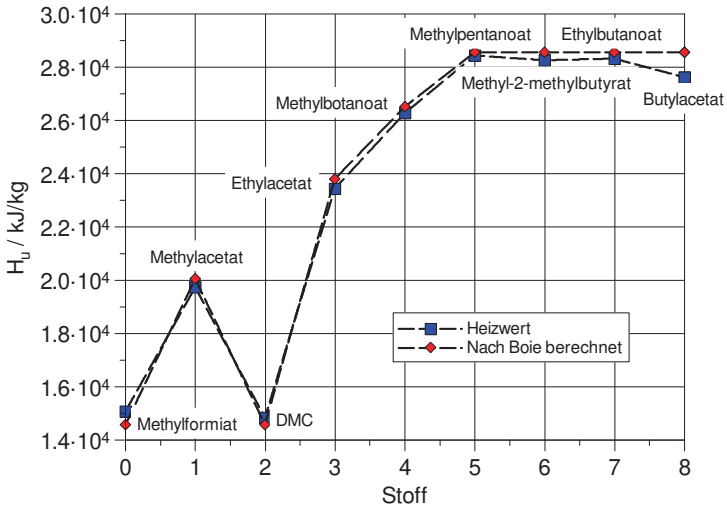


Abbildung A.2: Unterer Heizwert für Ester - Vergleich der Abschätzung nach Boie und Daten vom NIST [32]

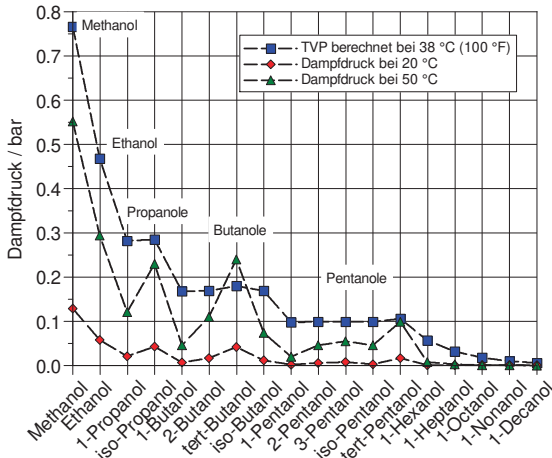


Abbildung A.3: Abgeschätzter Dampfdruck (TVP) im Vergleich zu Literaturwerten (RVP) bei 20 °C und 50 °C

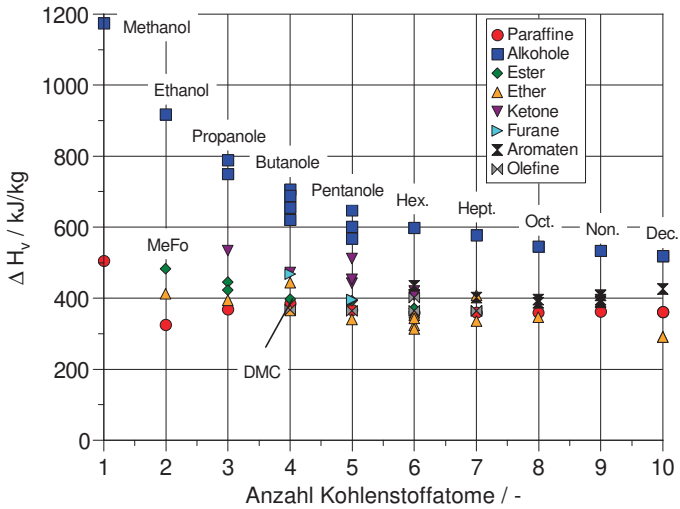


Abbildung A.4: Verdampfungsenthalpie über Kettenlänge

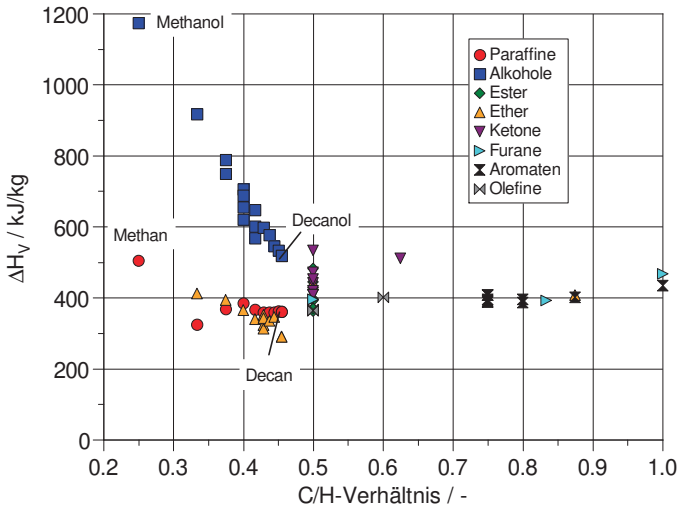


Abbildung A.5: Verdampfungsenthalpie über C/H-Verhältnis

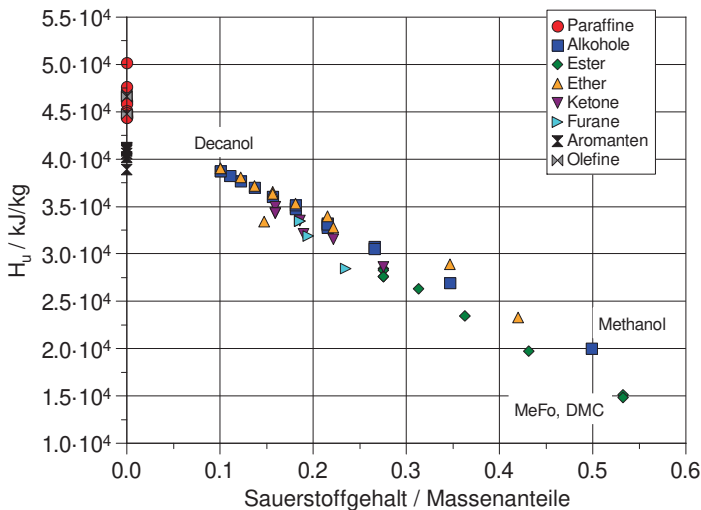


Abbildung A.6: Verdampfungsenthalpie Sauerstoffgehalt

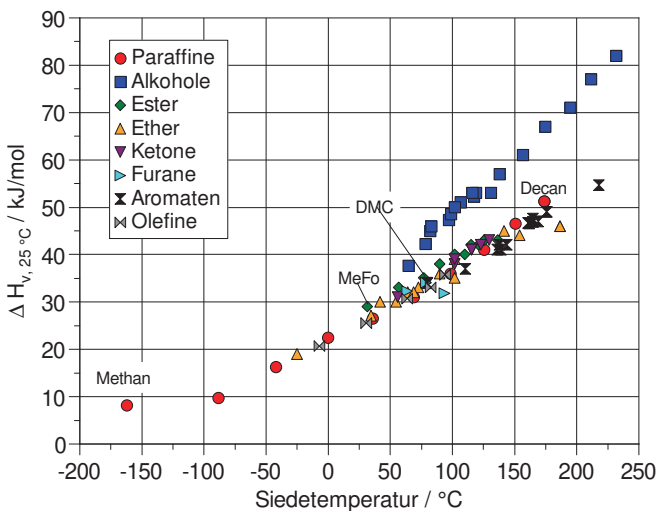


Abbildung A.7: Molare Verdampfungsenthalpie über Siedetemperatur

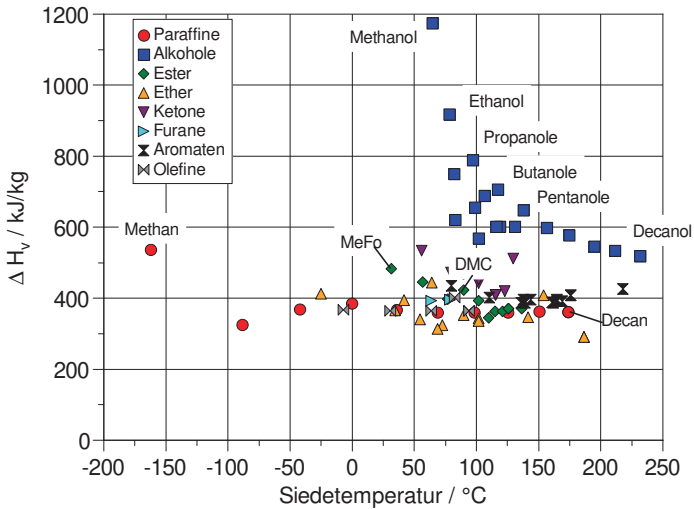


Abbildung A.8: Massenspezifische Verdampfungsenthalpie über Siedetemperatur

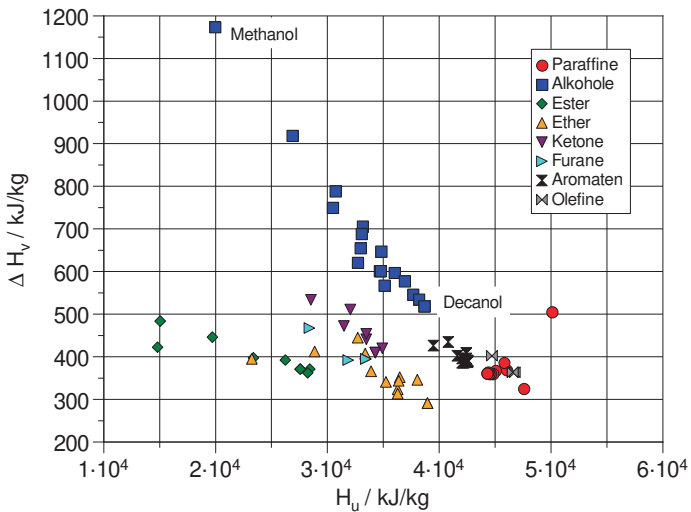


Abbildung A.9: Massenspezifische Verdampfungsenthalpie über Heizwert

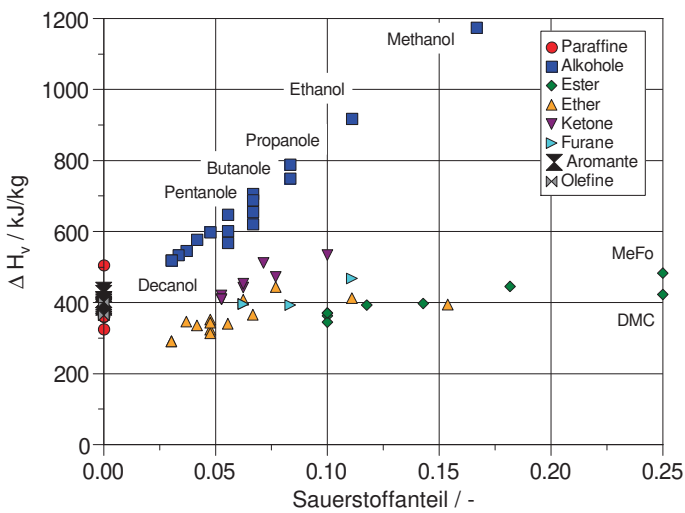


Abbildung A.10: Verdampfungsenthalpie über Sauerstoffanteil

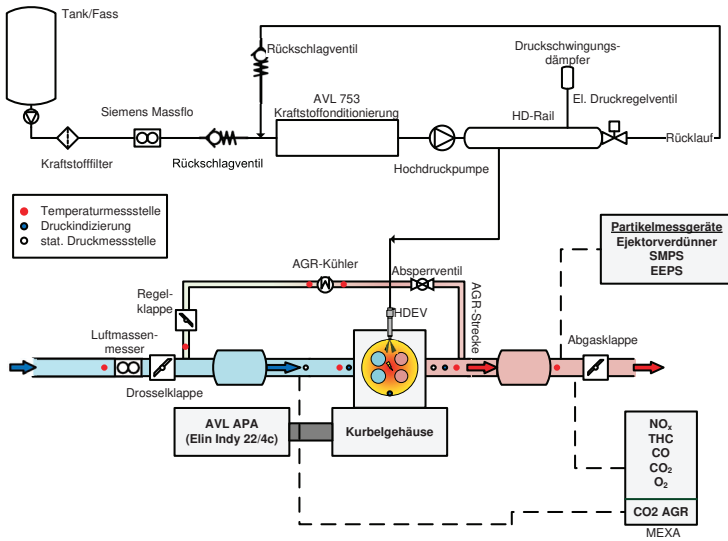


Abbildung A.11: Versuchsaufbau

B Anhang zu Versuchsergebnissen

B.1 SOI-Variationen

Lastschnitt SOI=230 °KW, EM130

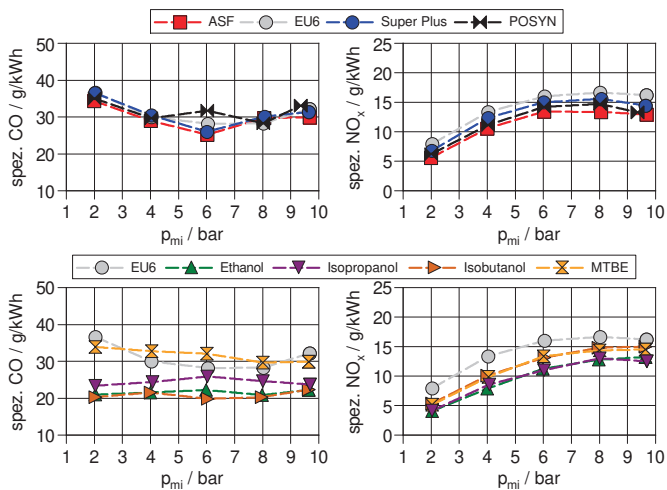


Abbildung B.1: CO- und NO_x-Emissionen im Lastschnitt für SOI = 230 °KW bei EM130

Lastschnitt SOI=300 °KW, EM130

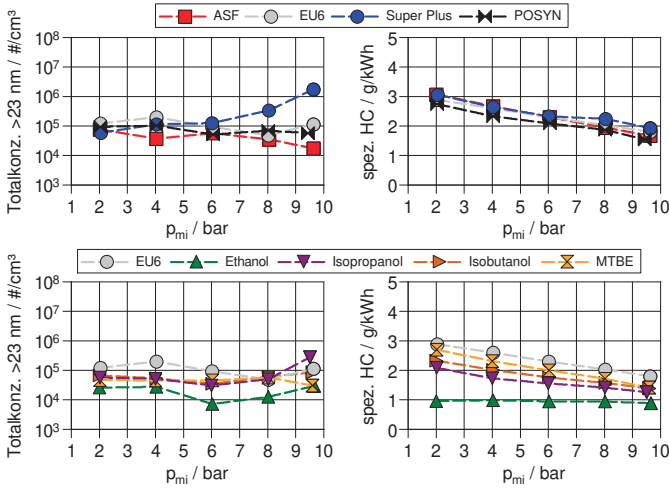


Abbildung B.2: PN- und HC-Emissionen im Lastschnitt für SOI = 300 °KW bei EM130

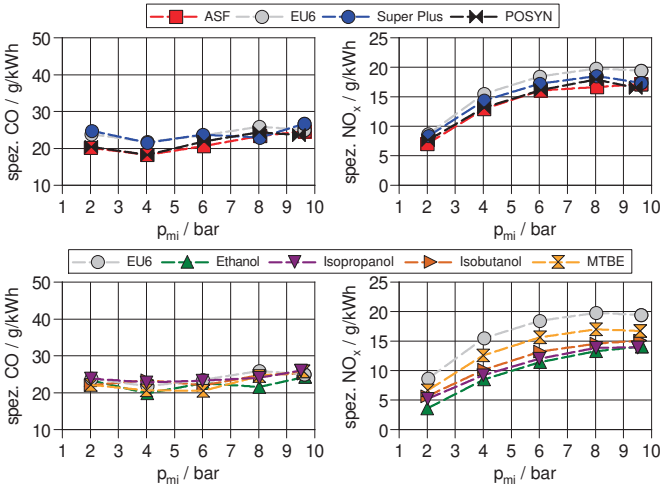


Abbildung B.3: CO- und NO_x-Emissionen im Lastschnitt für SOI = 300 °KW bei EM130

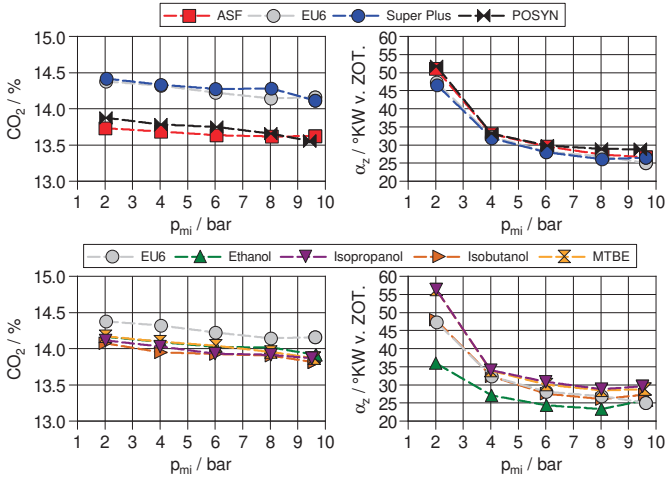


Abbildung B.4: CO₂- und Zündwinkel im Lastschnitt für SOI = 300 °KW bei EM130

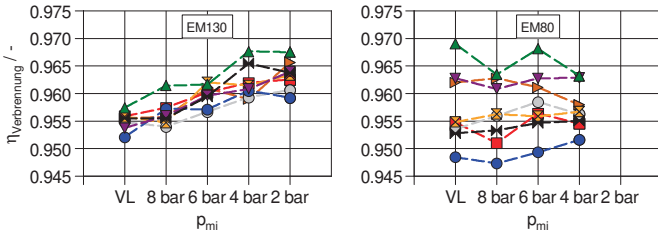


Abbildung B.5: Wirkungsgrade der Kraftstoffe (aus TPA) bei EM80 und EM130 im Lastschnitt mit SOI = 300 °KW

$p_{mi} = 8 \text{ bar, EM130}$

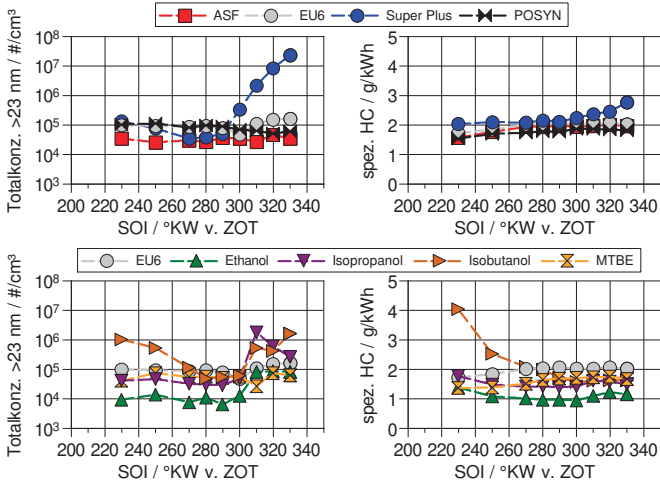


Abbildung B.6: PN- und HC-Emissionen bei SOI-Variation bei $p_{mi} = 8 \text{ bar}$ mit EM130

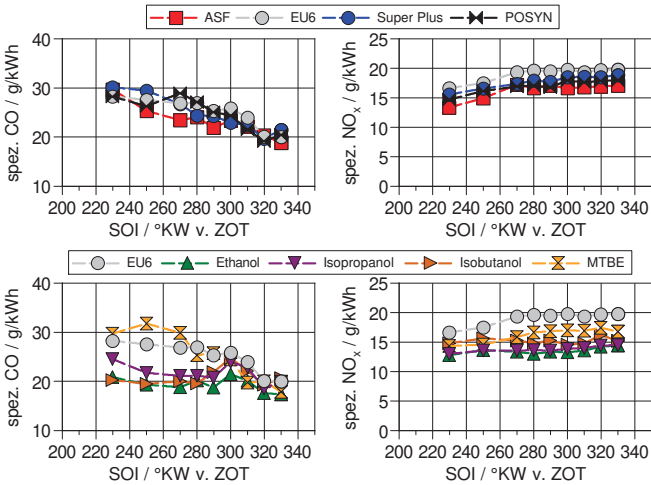


Abbildung B.7: CO- und NO_x-Emissionen bei SOI-Variation bei $p_{mi} = 8 \text{ bar}$ mit EM130

p_{mi} = 6 bar, EM130

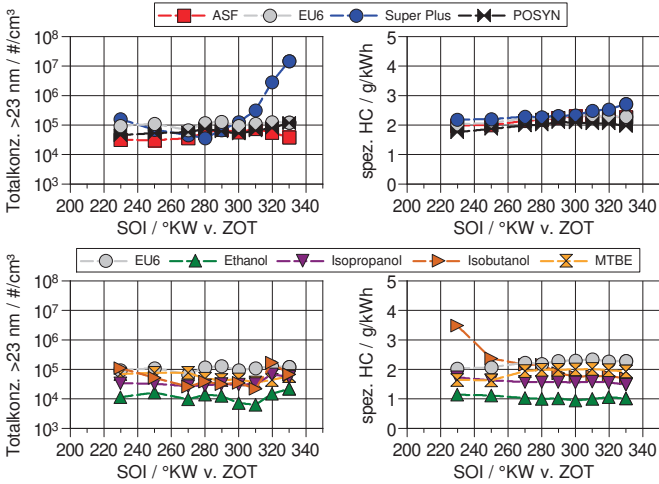


Abbildung B.8: PN- und HC-Emissionen bei SOI-Variation bei $p_{mi} = 6$ bar mit EM130

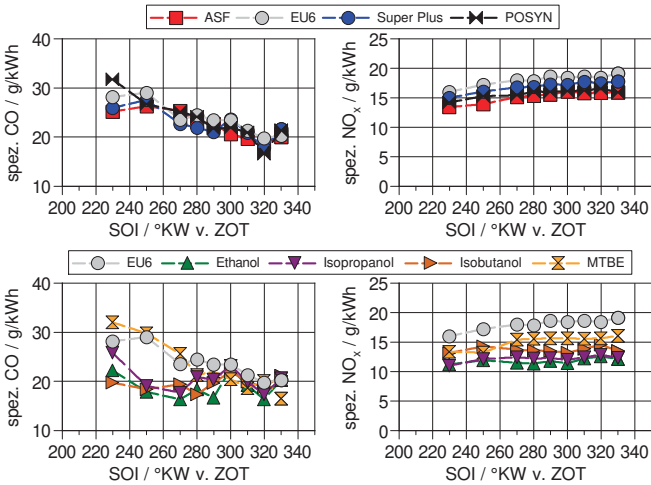


Abbildung B.9: CO- und NO_x-Emissionen bei SOI-Variation bei $p_{mi} = 6$ bar mit EM130

p_{mi} = 4 bar, EM130

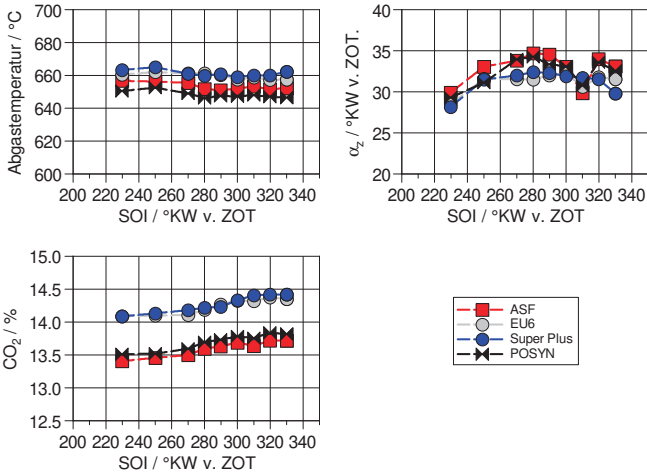


Abbildung B.10: Abgastemperatur, Zündwinkel und CO₂-Emissionen bei SOI-Variation bei $p_{mi} = 2$ bar mit EM130 für Kraftstoffgemische

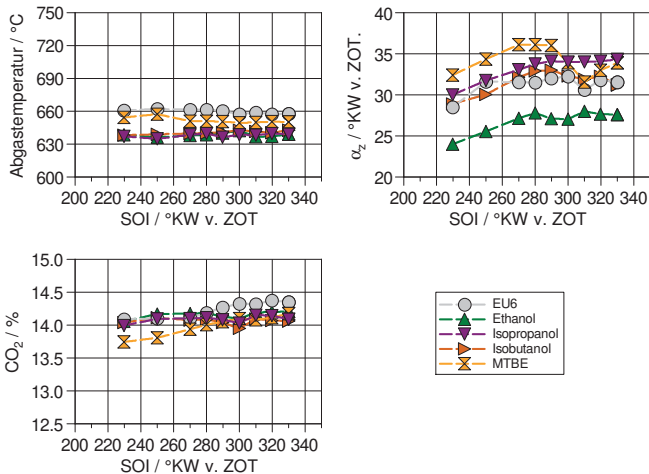


Abbildung B.11: Abgastemperatur, Zündwinkel und CO₂-Emissionen bei SOI-Variation bei $p_{mi} = 2$ bar mit EM130 für Kraftstoffkomponenten

p_{mi} = 2 bar, EM130

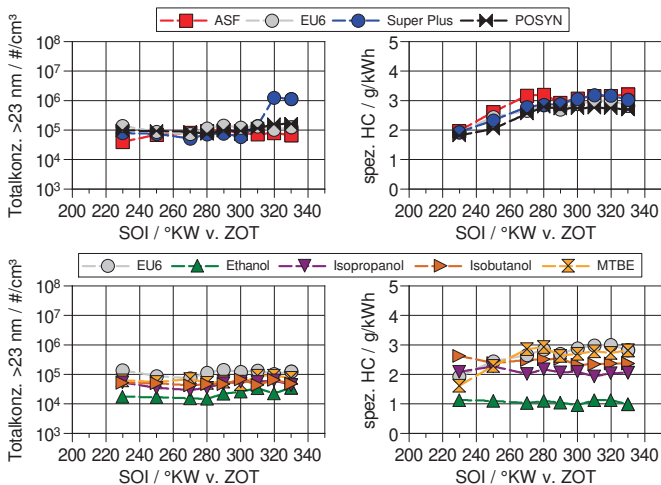


Abbildung B.12: PN- und HC-Emissionen bei SOI-Variation bei $p_{mi} = 2$ bar mit EM130

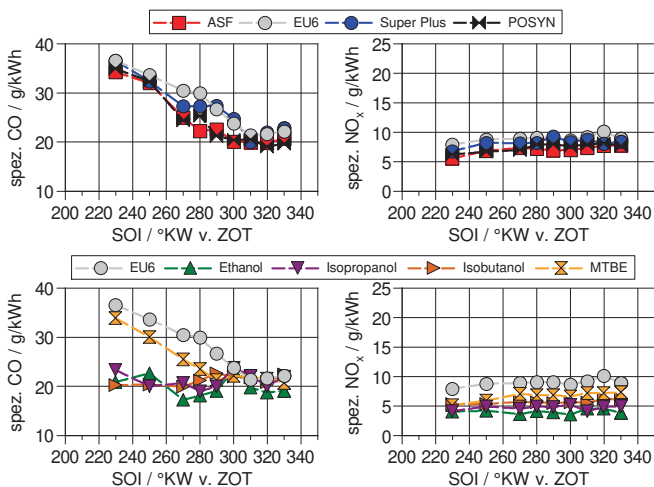


Abbildung B.13: CO- und NO_x-Emissionen bei SOI-Variation bei $p_{mi} = 2$ bar mit EM130

Volllast, EM130, PN-Vergleich

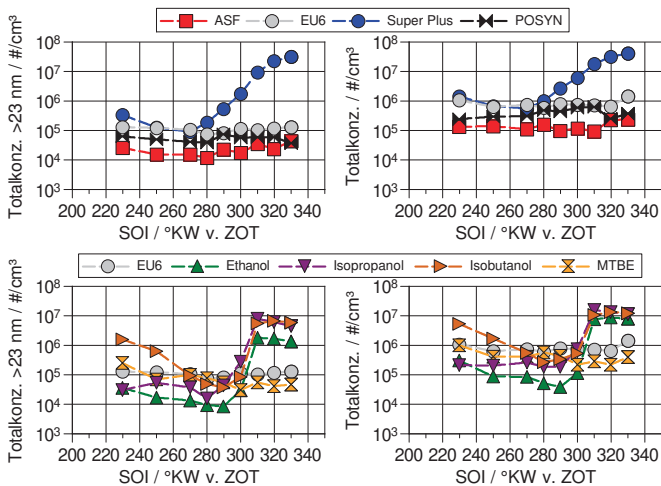


Abbildung B.14: Vergleich der Partikelkonzentrationen über den gesamten Messbereich und ab 23 nm bei Volllast und EM130

Lastschnitt SOI=300 °KW, EM80

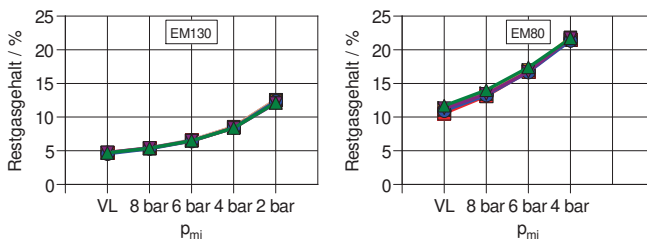


Abbildung B.15: Vergleich des Restgasgehalts im Lastschnitt bei EM80 (rechts) und EM130 (links)

Volllast, EM80

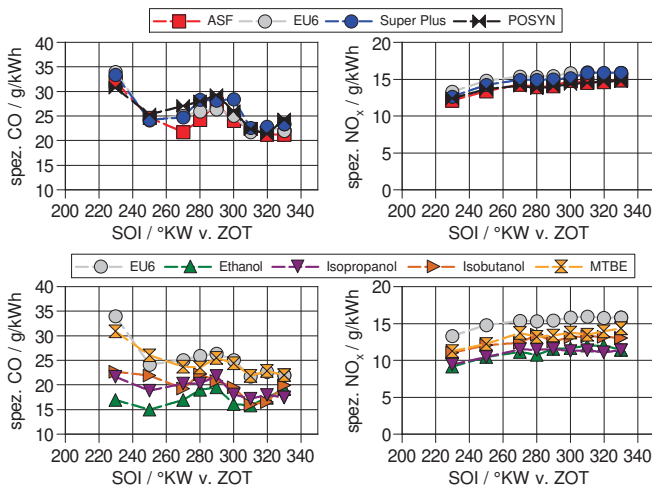


Abbildung B.16: CO- und NO_x-Emissionen bei SOI-Variation bei Volllast mit EM80

$p_{mi} = 8 \text{ bar, EM80}$

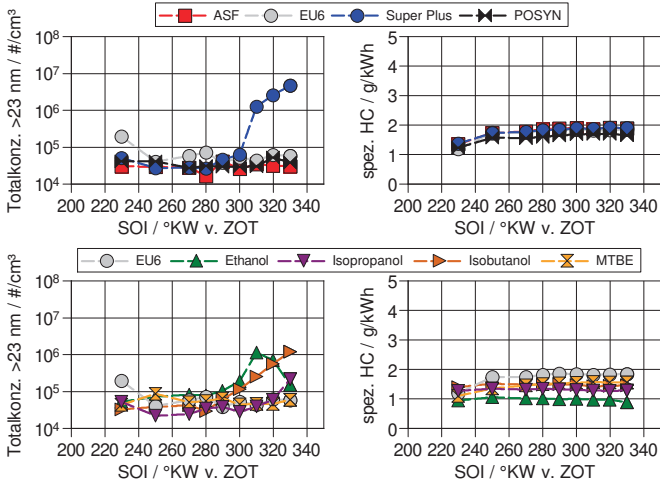


Abbildung B.17: PN- und HC-Emissionen bei SOI-Variation bei $p_{mi} = 8 \text{ bar}$ mit EM80

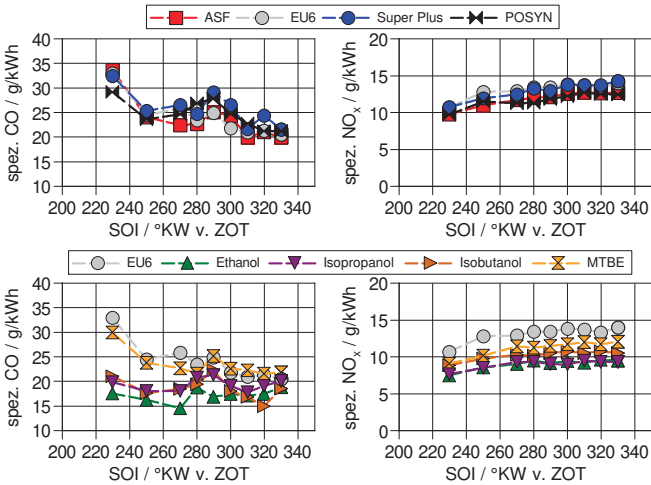


Abbildung B.18: CO- und NO_x-Emissionen bei SOI-Variation bei $p_{mi} = 8 \text{ bar}$ mit EM80

$p_{mi} = 6 \text{ bar, EM80}$

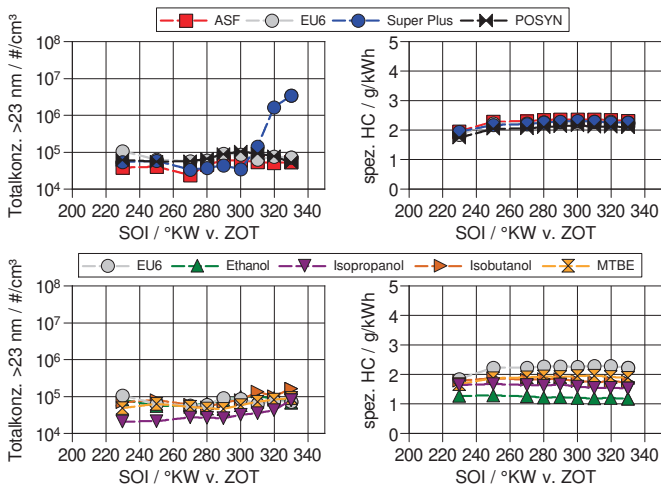


Abbildung B.19: PN- und HC-Emissionen bei SOI-Variation bei $p_{mi} = 6 \text{ bar}$ mit EM80

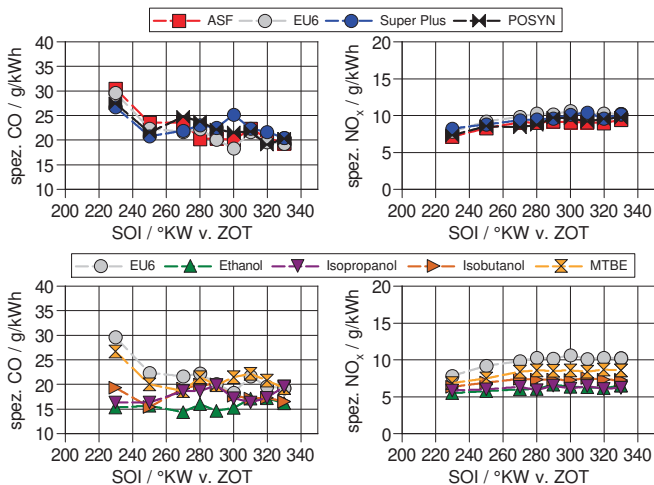


Abbildung B.20: CO- und NO_x-Emissionen bei SOI-Variation bei $p_{mi} = 6 \text{ bar}$ mit EM80

$p_{mi} = 4 \text{ bar, EM80}$

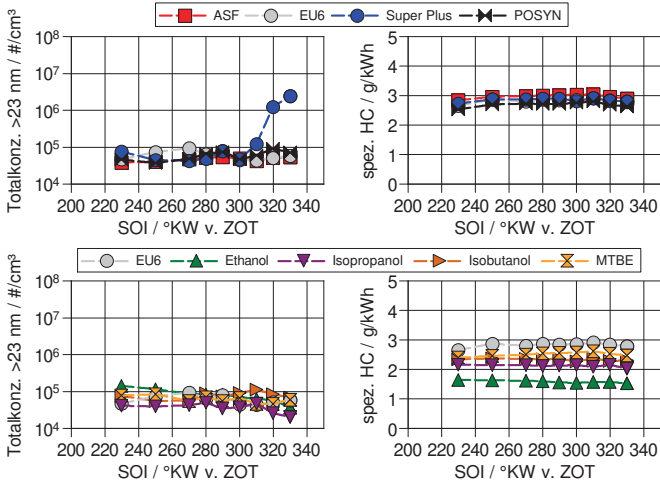


Abbildung B.21: PN- und HC-Emissionen bei SOI-Variation bei $p_{mi} = 4 \text{ bar}$ mit EM80

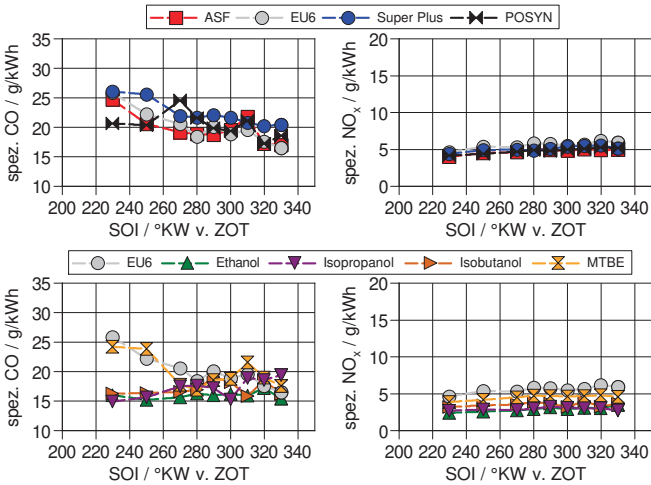


Abbildung B.22: CO- und NO_x-Emissionen bei SOI-Variation bei $p_{mi} = 4 \text{ bar}$ mit EM80

Lastschnitt SOI=330 °KW, EM80

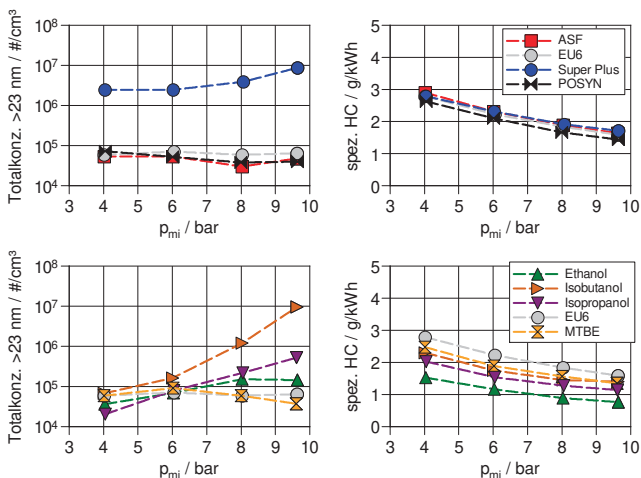


Abbildung B.23: PN- und HC-Emissionen im Lastschnitt für SOI = 330 °KW bei EM80

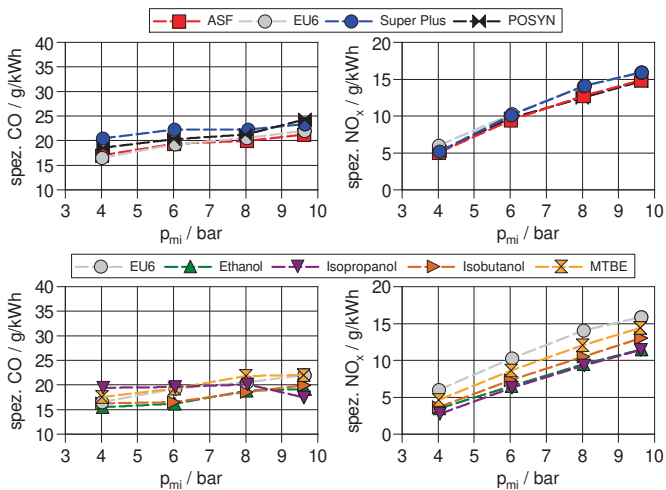


Abbildung B.24: CO- und NO_x-Emissionen im Lastschnitt für SOI = 330 °KW bei EM80

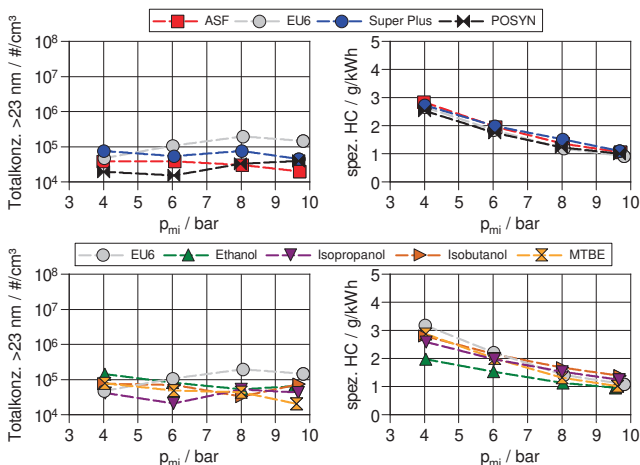


Abbildung B.25: PN- und HC-Emissionen im Lastschnitt für SOI = 230 °KW bei EM80

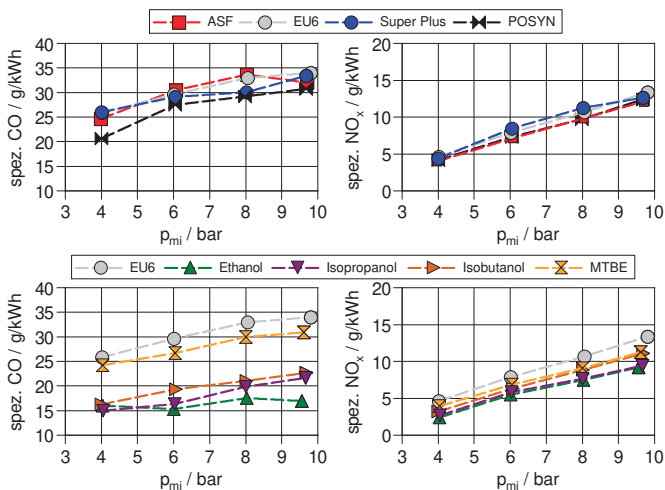


Abbildung B.26: CO- und NO_x-Emissionen im Lastschnitt für SOI = 230 °KW bei EM80

Direktvergleich EM80 und EM130

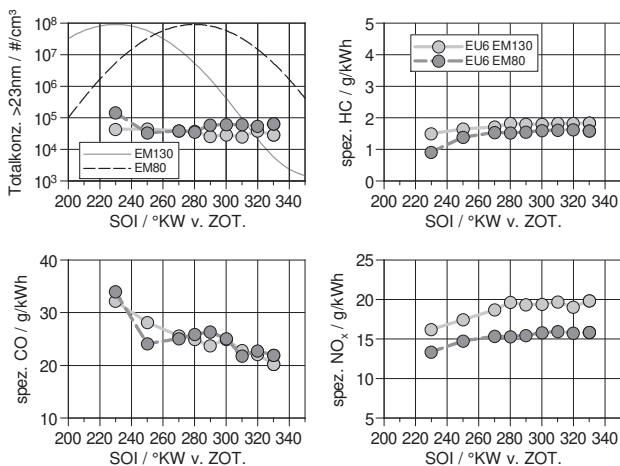


Abbildung B.27: Vergleich der Emissionen bei SOI-Variation zwischen EM130 und EM80 von EU6 bei Volllast

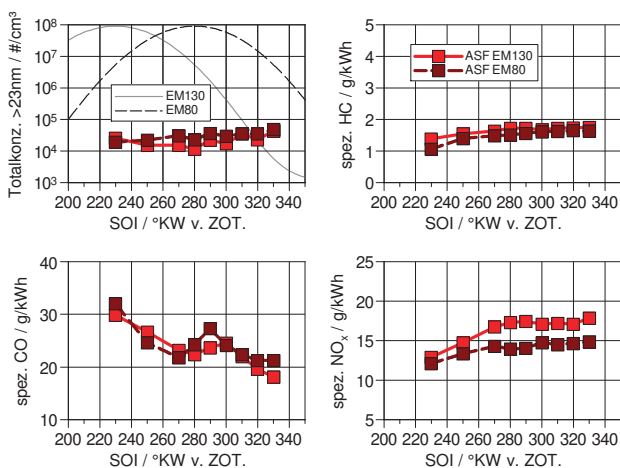


Abbildung B.28: Vergleich der Emissionen bei SOI-Variation zwischen EM130 und EM80 von ASF bei Volllast

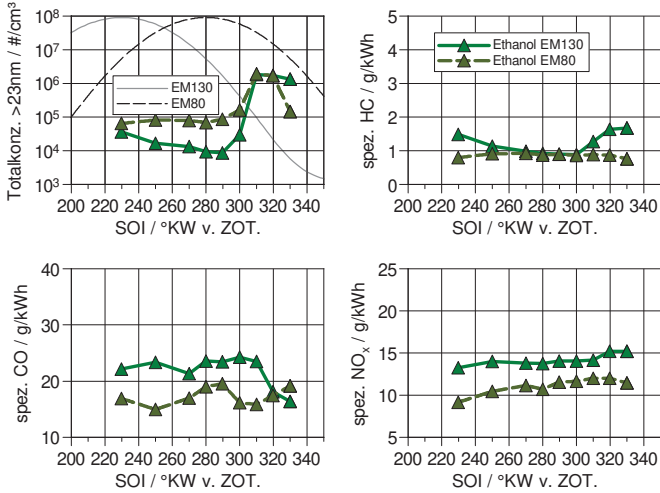


Abbildung B.29: Vergleich der Emissionen bei SOI-Variation zwischen EM130 und EM80 von Ethanol bei Volllast

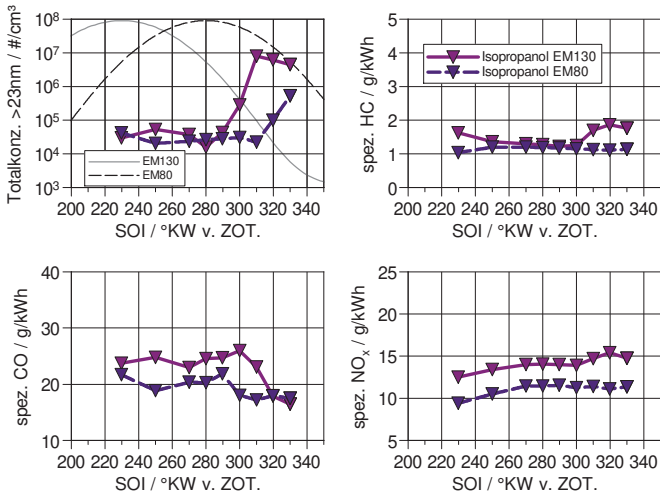


Abbildung B.30: Vergleich der Emissionen bei SOI-Variation zwischen EM130 und EM80 von Isopropanol bei Volllast

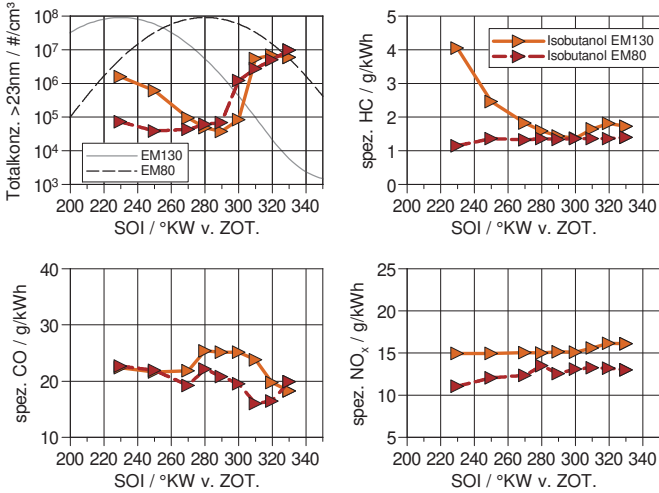


Abbildung B.31: Vergleich der Emissionen bei SOI-Variation zwischen EM130 und EM80 von Isobutanol bei Vollast

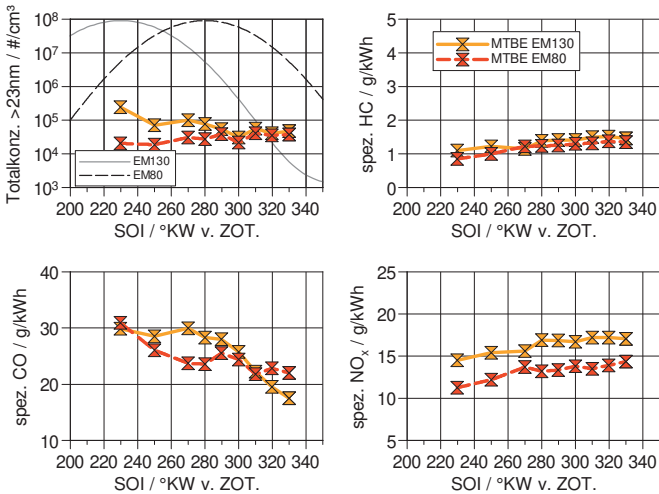


Abbildung B.32: Vergleich der Emissionen bei SOI-Variation zwischen EM130 und EM80 von MTBE bei Vollast

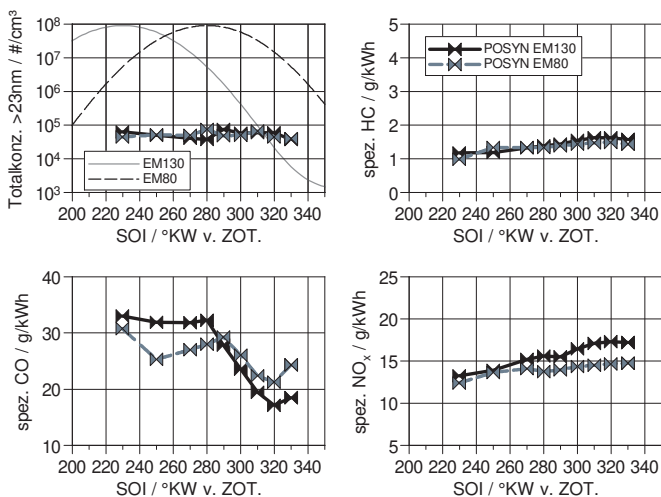


Abbildung B.33: Vergleich der Emissionen bei SOI-Variation zwischen EM130 und EM80 von POSYN bei Vollast

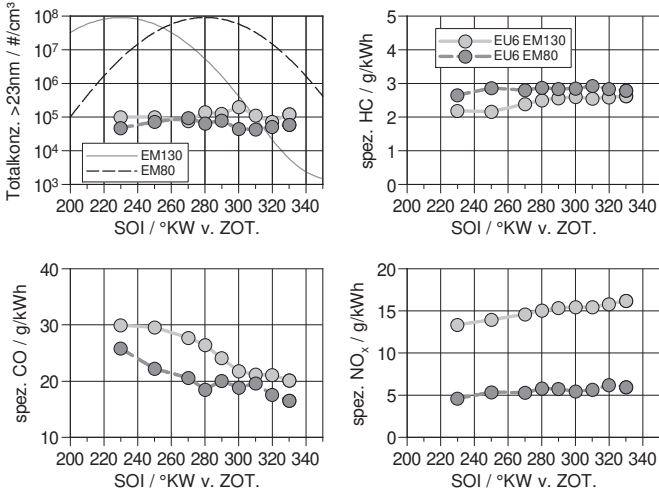


Abbildung B.34: Vergleich der Emissionen bei SOI-Variation zwischen EM130 und EM80 von EU6 bei $p_{mi} = 4$ bar

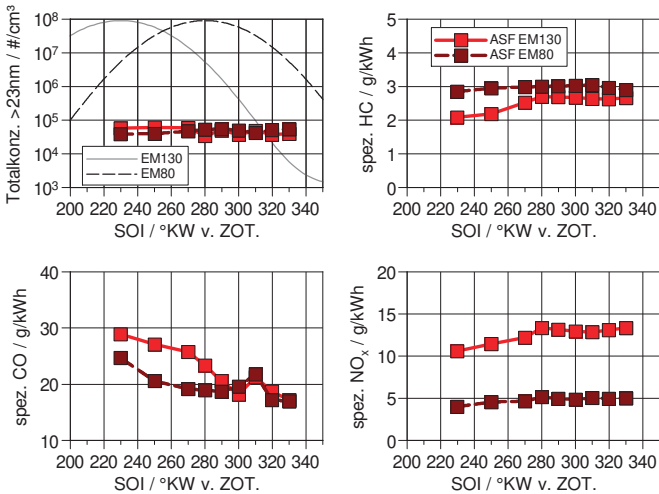


Abbildung B.35: Vergleich der Emissionen bei SOI-Variation zwischen ASF EM130 und ASF EM80 von ASF bei $p_{mi} = 4$ bar

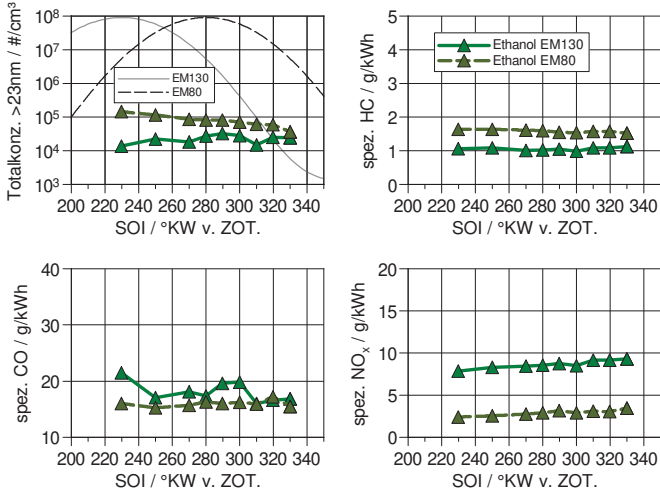


Abbildung B.36: Vergleich der Emissionen bei SOI-Variation zwischen EM130 und EM80 von Ethanol bei $p_{mi} = 4$ bar

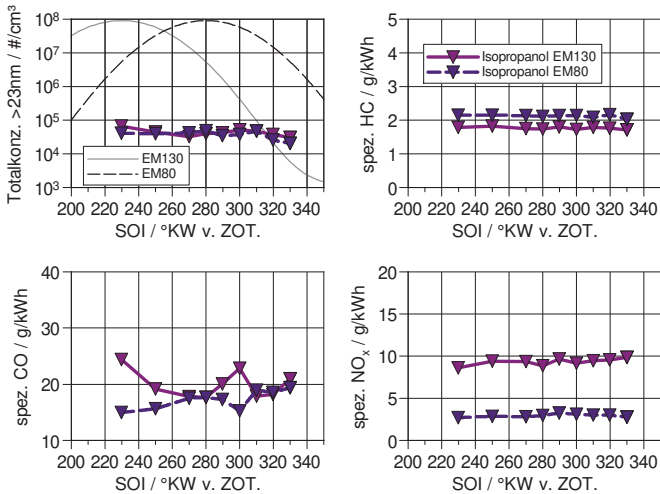


Abbildung B.37: Vergleich der Emissionen bei SOI-Variation zwischen EM130 und EM80 von Isopropanol bei $p_{mi} = 4$ bar

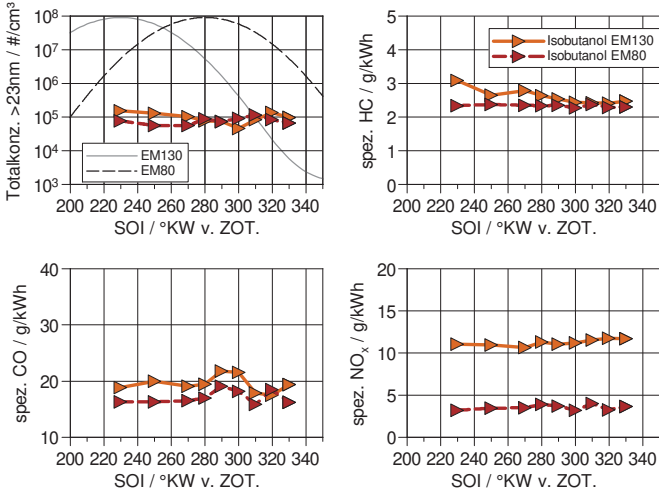


Abbildung B.38: Vergleich der Emissionen bei SOI-Variation zwischen EM130 und EM80 von Isobutanol bei $p_{mi} = 4$ bar

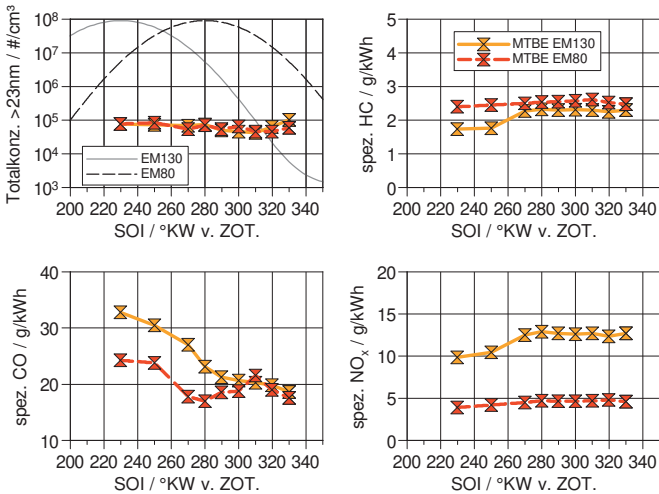


Abbildung B.39: Vergleich der Emissionen bei SOI-Variation zwischen EM130 und EM80 von MTBE bei $p_{mi} = 4$ bar

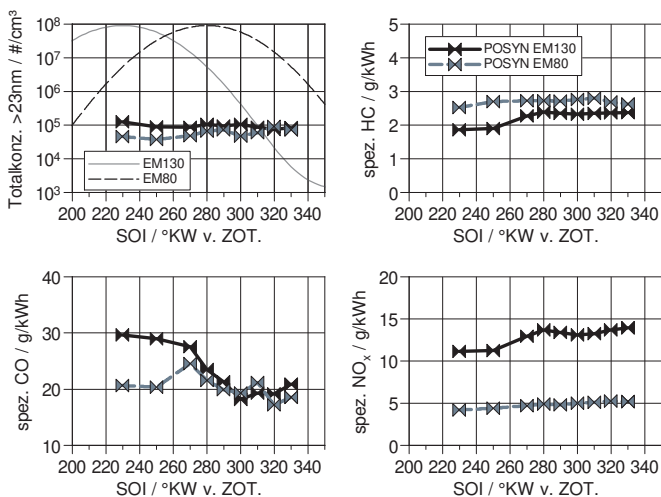


Abbildung B.40: Vergleich der Emissionen bei SOI-Variation zwischen EM130 und EM80 von POSYN bei $p_{mi} = 4$ bar

B.2 AGR-Variation

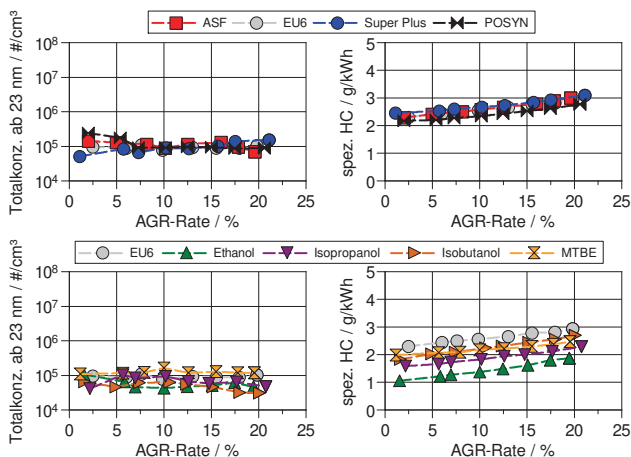


Abbildung B.41: Partikel- und HC-Emissionen bei Variation der AGR mit der Einlasssteuerzeit EM130, $p_{mi} = 6$ bar

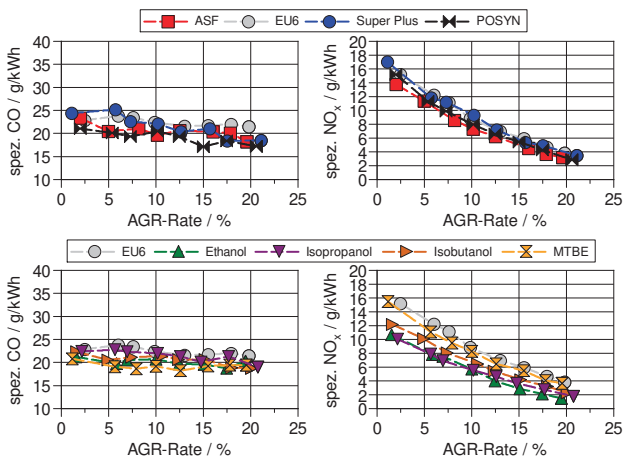


Abbildung B.42: CO- und NO-Emissionen bei Variation der AGR mit der Einlasssteuerzeit EM130, $p_{mi} = 6$ bar

B.3 Katheizen

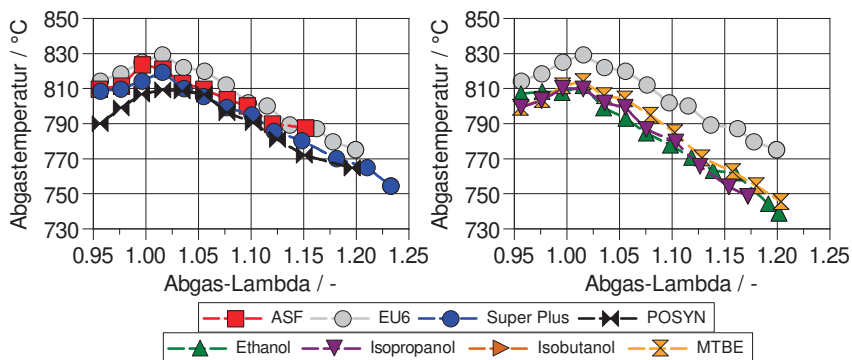


Abbildung B.43: Abgastemperatur im Katheizen mit der Einlasssteuerzeit EM80

C Anhang - Zusätzliche Informationen

C.1 Sensitivität Transportwerte des Kraftstoffs

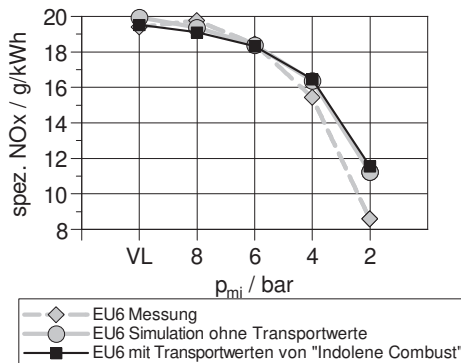


Abbildung C.1: Vergleich der Stickoxidemissionen mit und ohne temperaturabhängiger Wärmeleitfähigkeit und dynamischer Viskosität.
Betriebspunkt: $2000 \frac{1}{\text{min}}$, 2 bar bis Volllast, SOI = 300°KW

Abbildung C.1 zeigt den Vergleich der Simulationsergebnisse mit dem nachgebildeten EU6-Kraftstoff mit und ohne Vorgabe der temperaturabhängigen Wärmeleitfähigkeiten und dynamischen Viskositäten für Gas- und Flüssigphase. Dabei wird kein Unterschied zwischen diesen beiden Rechnungen in den Stickoxidemissionen sichtbar.

C.2 Vergleich der Partikelmessgeräte SMPS und EEPS

In den hier beschriebenen Versuchen wurden die Partikelmessgeräte EEPS und SMPS jeweils parallel verwendet. In diesem Abschnitt soll auf die Vergleichbarkeit der beiden Geräte eingegangen werden.

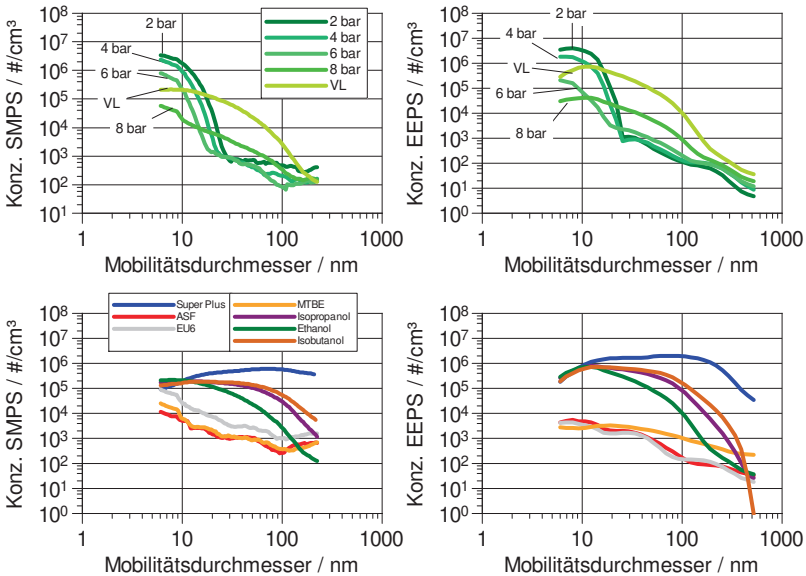


Abbildung C.2: Vergleich von Partikelgrößenverteilungen zwischen EEPS und SMPS. Links SMPS, rechts EEPS. Oben Lastschnitt mit Ethanol und SOI = 330 °KW und EM130, unten alle Kraftstoffe bei SOI = 330 °KW, EM130 und Vollast

Beide Geräte wurden zeitgleich mit dem gleichen Verdüner betrieben, sodass die Messungen mit denselben Randbedingungen durchgeführt wurden. Die Abbildung C.2 zeigt Partikelgrößenverteilungen unterschiedlicher Betriebspunkte und Kraftstoffe. Die oberen Diagramme zeigen die Partikelkonzentration über dem Durchmesser in einem Lastschnitt, gemessen mit Ethanol, links gemessen mit dem SMPS, rechts mit dem EEPS. Darunter ist ein Vollastpunkt bei frühem Einspritzbeginn (330 °KW v. ZOT.) und EM130 mit beiden Messgeräten dargestellt. Zunächst sind die unterschiedlichen Grö-

Benbereiche zu beachten, wobei der Messbereich des EEPS auch größere Partikel bis ca. 523 nm abdeckt und das SMPS in der hier genutzten Konfiguration bis ca. 228 nm messen kann. Grundsätzlich ergibt sich eine gute Vergleichbarkeit der beiden Messgeräte. Sowohl das Absolutniveau als auch die Form der Größenverteilungen sind für alle Fälle vergleichbar. Es gibt in einigen Bereichen leichte Unterschiede, beispielsweise gibt es bei der SMPS-Messung im Ethanol-Lastschnitt eine Überschneidung der Kurven von Volllast und $p_{mi} = 6$ bar im Bereich von 10 nm. Diese Überschneidung ist beim EEPS nicht zu sehen. Ein möglicher Grund für diese Abweichungen ist das Messprinzip der Geräte. Während das SMPS in diesen Messungen über 90 s ein Spektrum erstellt, werden vom EEPS innerhalb von 60 s 60 Spektren erstellt und gemittelt. Durch die Mittlung können zeitliche, sich um einen Mittelwert bewegende, Schwankungen in den Partikelemissionen ausgeglichen werden, wobei die Schwankungen beim SMPS der jeweiligen Größe zugeordnet werden, die aktuell gemessen wird. Besonders fällt dies bei geringeren Partikelkonzentrationen auf, da hier die Schwankungen einen wesentlichen Einfluss haben. Sichtbar in der Totalkonzentration ist unter anderem, bei geringen Partikelkonzentrationen, die Schwingung der Lambdaregelung. Aus diesem Grund wurde in den in Abschnitt 3.4.2 gezeigten Versuchen zum Katheizen die Totalkonzentration des EEPS dargestellt.

C.3 Kraftstoffe

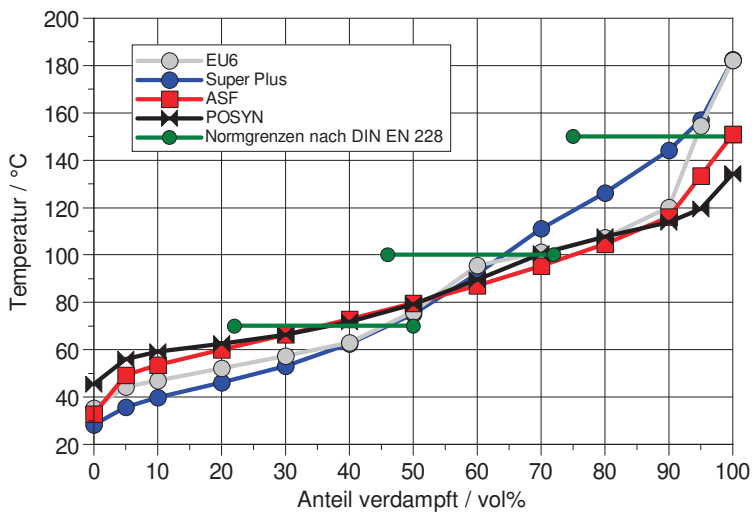


Abbildung C.3: Siedelinien von ASF, EU6 und Super Plus

Tabelle C.1: Siedepunkte, Zündtemperaturen, ROZ und MOZ vertretener Aromaten

Stoff	Siedetemp. / °C	Zündtemp. / °C	ROZ	MOZ
Toluol	111	535	124	112
o-Xylol	144	465	120	102
m-Xylol	139	540	145	124
p-Xylol	138	540	146	127
Ethylbenzol	136	430	124	107
1,3-Ethylmethylbenzol	161	480	-	-
1,2-Ethylmethylbenzol	165	440	-	-
1,4-Ethylmethylbenzol	162	475	-	-
1,2,4-Trimethylbenzol	169	485	-	-
1,3,5-Trimethylbenzol	165	550	137	124
1,2,3-Trimethylbenzol	176	470	-	-

Quellen: [30], [141], [98]

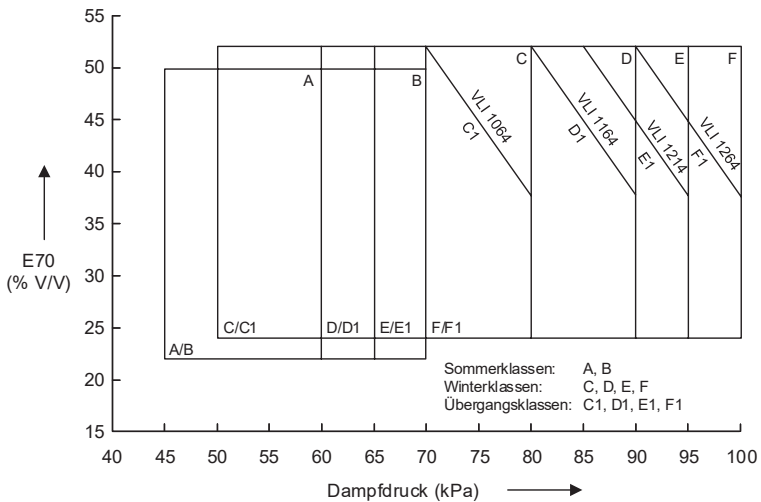


Abbildung C.4: Dampfdruckklassen nach DIN EN 228, eigene Darstellung nach [27]

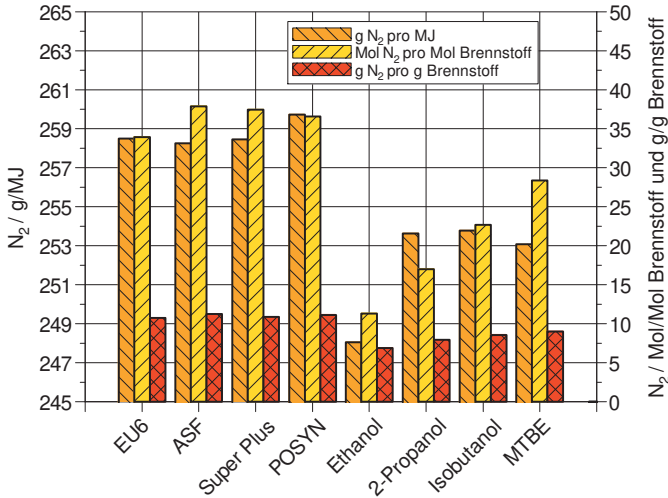


Abbildung C.5: Stickstoffgehalt im Abgas der untersuchten Kraftstoffe: Vergleich von Masse, molarer Zusammensetzung und heizwertbezogener Masse

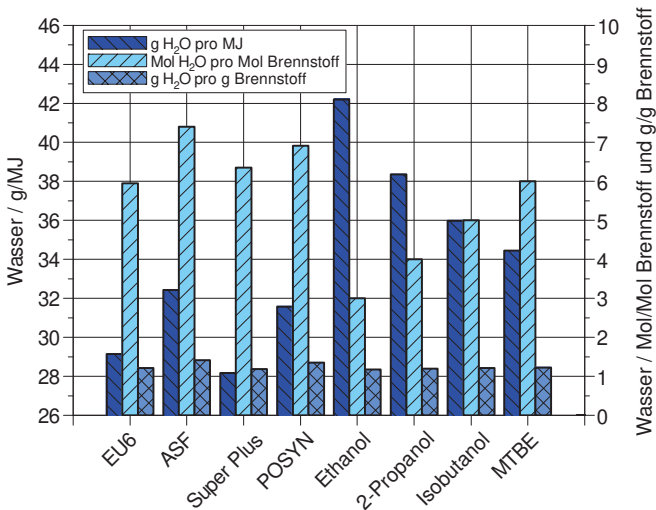


Abbildung C.6: Wassergehalt im Abgas der untersuchten Kraftstoffe: Vergleich von Masse, molarer Zusammensetzung und heizwertbezogener Masse

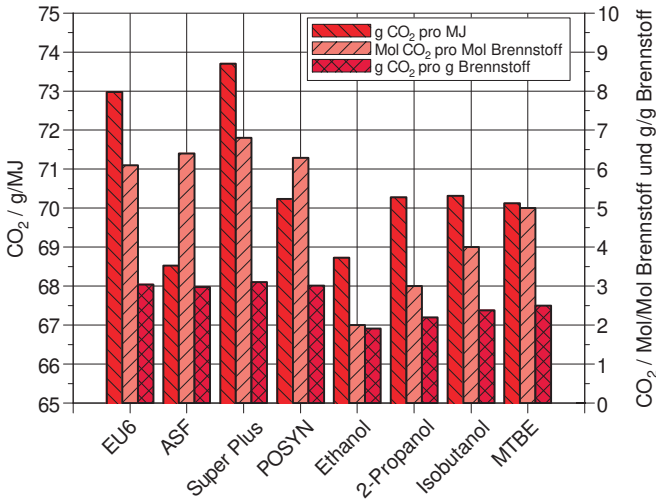


Abbildung C.7: Kohlenstoffdioxidgehalt im Abgas der untersuchten Kraftstoffe: Vergleich von Masse, molarer Zusammensetzung und heizwertbezogener Masse

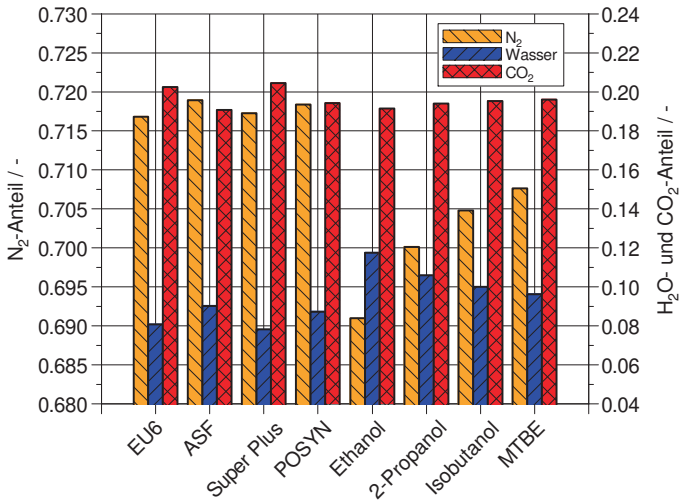


Abbildung C.8: Abgaszusammensetzung der untersuchten Kraftstoffe, Massenanteile

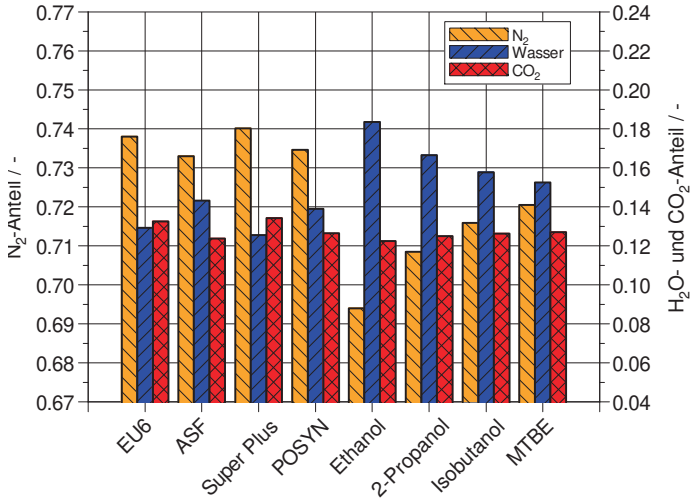


Abbildung C.9: Abgaszusammensetzung der untersuchten Kraftstoffe, Volumenanteile

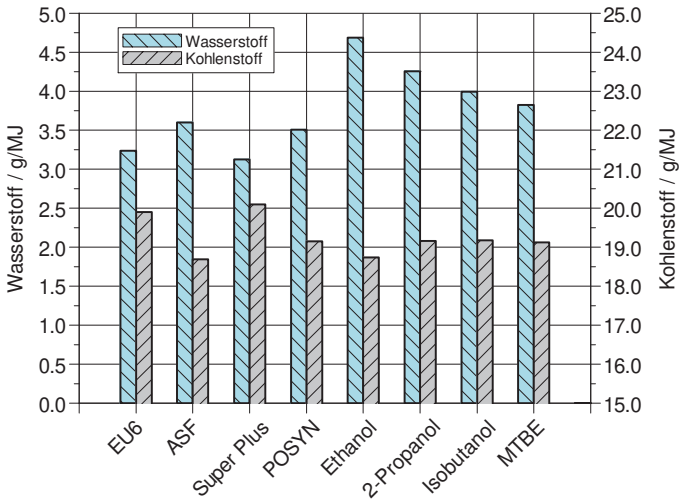


Abbildung C.10: Heizwertspezifische Masse der an der Verbrennung teilnehmenden C- und H-Atome

C.3.1 Bestimmung des Mindestluftbedarfs

$$\begin{aligned}
 M_{Luft} &= 28,949 \frac{g}{Mol} \\
 o_{2,min} &= c + \frac{h}{4} - \frac{o}{2} \\
 m_{Luft,min} &= \frac{o_{2,min}}{0,21} * M_{Luft} \\
 l_{min} &= \frac{m_{Luft,min}}{M_{Kraftstoff}}
 \end{aligned}
 \tag{C.1}$$

- M_{Luft} : Mittlere Molmasse der Luft in $\frac{g}{Mol}$
 $o_{2,min}$: Mindestsauerstoffbedarf in $\frac{Mol O_2}{Mol Kraftstoff}$
 c, h, o : Anzahl Kohlenstoff- (c), Wasserstoff- (h) und Sauerstoffatome (o) im Kraftstoff
 $m_{Luft,min}$: Mindestluftmasse in kg
 $M_{Kraftstoff}$: Molare Masse des Kraftstoffs in $\frac{g}{Mol}$
 l_{min} : Mindestluftbedarf in $\frac{g Luft}{g Kraftstoff}$

Die Berechnungen wurden basierend auf den in Abschnitt 2.2.1.3 gezeigten Formeln und Umrechnung in molare Massen durchgeführt. Der Mindestsauerstoffbedarf wird durch die zur Oxidation von Wasserstoff und Kohlenstoff benötigten O_2 -Moleküle bestimmt. Für ein Kohlenstoffatom ist ein O_2 -Molekül notwendig und für die Bildung von Wasser ein $\frac{1}{4}$ O_2 -Molekül. Wenn im Kraftstoff Sauerstoff enthalten ist, liegt dieses i. d. R. als einzelnes Atom vor, das nicht aus der Luft benötigt wird, weshalb $\frac{1}{2}$ O_2 abgezogen wird. Die Luft enthält ca. 21 % Sauerstoff, weshalb für die Bestimmung der Luftmasse die Sauerstoffmasse durch diese 21 % geteilt wird. Zur Umrechnung von Mol in Masse wird mit der mittleren Molmasse der Luft multipliziert. Mit dem Dividieren durch die molare Kraftstoffmasse erhält man den Mindestluftbedarf l_{min} .

