

Dissertation

**Innermotorische
Maßnahmen
zur Reduktion der
Formaldehydemissionen
von Großgasmotoren**

Gerhild Schinagl

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

Optimale Rahmenbedingungen für eine wissenschaftliche Arbeit liegen in einem interessanten und vielfältigen Aufgabengebiet, in der Möglichkeit zu selbständigem Forschen, in guter wissenschaftlicher Unterstützung, aber auch in gelegentlichem Impuls, den Arbeitsfortschritt zielgerichteter zu verfolgen. Für die Schaffung dieser Rahmenbedingungen für die vorliegende Arbeit danke ich Andreas Wimmer ganz besonders.

Meine Kollegen vom LEC, namentlich Gerhard Pirker und Franz Chmela, sowie Eduard Schneßl, Gerhard Kogler und Wolfgang Fimml halfen mit ihrem Wissen über Gasmotoren und ihrer Bereitschaft, es jederzeit mit mir zu teilen, sowie mit ihrer tatkräftigen Hilfe in schwierigen Messsituationen. Ohne sie wäre die Arbeit viele Irrwege gegangen.

Den Mitarbeitern von GE Jenbacher danke ich für die Themenstellung und für die Bereitstellung der Daten, die essentiell zum Zustandekommen dieser Dissertation waren.

Hermann, Eva und Georg, ich danke Euch, dass Ihr Verständnis hattet, wenn ich es hin und wieder an Zeit und Gelassenheit mangeln ließ.

Graz, im März 2010

Gerhild Schinagl

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	i
Abstract	ii
Verzeichnis der Abkürzungen	iii
1 Einleitung	1
1.1 Formaldehyd	1
1.2 Gesetzliche Rahmenbedingungen für die Emission von Formaldehyd	4
1.3 Formaldehydemissionen von Verbrennungsmotoren	5
1.3.1 Messungen an amerikanischen „Legacy“-Motoren	6
1.3.2 FVV-Vorhaben Formaldehydbildung-Wirkmechanismen.....	10
1.3.3 Feldmessungen von Stationärmotoren.....	13
1.3.4 Formaldehydmessungen mobiler Quellen.....	14
1.4 Ziele der Arbeit	16
2 Formaldehyd-Bildungsmechanismen	18
2.1 Grundlagen der Formaldehydbildung aus Methan.....	18
2.2 Entstehung von Formaldehyd im Motor.....	22
3 Versuchsträger und Auswahl des Messverfahrens	26
3.1 Versuchsträger	26
3.2 Formaldehyd-Messtechnik.....	27
3.2.1 Indirekte Messmethoden zum Nachweis von HCHO	27
3.2.2 Direkte Messmethoden zum Nachweis von HCHO.....	29
3.3 Auswahl des HCHO-Messsystems für Motorprüfstandsmessungen	30
4 Einfluss der Verbrennungsführung auf die Formaldehydbildung ..	31
4.1 Verlöschen der Flamme in der Ladung	31
4.2 Verlöschen der Flamme an der Wand	31
4.3 Analyse der Messungen auf den Einfluss des Brennverlaufs auf die Formaldehydemissionen	33
4.4 Reaktionschemische Simulation	41
4.5 Auswirkungen der Änderung der Verbrennungslage auf Formaldehydemissionen	51

4.6	Einfluss einer Leistungssteigerung	57
5	Einfluss der Entstehung von Formaldehyd in Spalten auf die Emissionen	60
5.1	Ausströmen aus dem Feuerstegspalt	61
5.2	Feuerstegströmung an den untersuchten Motoren.....	68
5.2.1	Ergebnisse vom BR6-Motor	70
5.2.2	Ergebnisse vom BR4-Motor	80
5.3	Feuerstegvariationen im Versuch	83
6	Einfluss von Steuerzeiten, Ölfilm und Ablagerungen, sowie Nachreaktionen im Auspuff auf die Formaldehydemission	87
6.1	Einfluss der Steuerzeiten auf die Formaldehydemission	87
6.2	Einfluss des Ölfilms auf die Formaldehydbildung	88
6.3	Einfluss von Ablagerungen auf die Formaldehydbildung	89
6.4	Nachreaktionen im Auspuff	94
7	Einfluss von Gasmischungen auf die Formaldehydemission	96
7.1	Methan-Wasserstoffgemische	96
7.2	Methan-Ethan-Propan-Gemische.....	99
7.3	Methan-Kohlendioxid(-Propan)-Gemische	100
8	Resümee	102
9	Verzeichnis der Abbildungen	105
10	Literaturverweise	109

Zusammenfassung

Die Emissionen an Formaldehyd sind für stationäre Gasmotoren limitiert, in Deutschland gilt zurzeit der Grenzwert der „Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft“ (TA-Luft) von 60 mg/Nm^3 . Sollte dieser Grenzwert infolge einer Bewertungsänderung des Krebsbildungspotenziales von Formaldehyd gesenkt werden, sind emissionsreduzierende Maßnahmen an Magergasmotoren notwendig.

Formaldehyd entsteht bei Methan-Verbrennung als Zwischenprodukt und reagiert bei vollständiger Verbrennung zu CO_2 . Im Motor wird es gebildet, wenn unverbranntes Methan in einem Temperaturfenster von ca. $800 \text{ K} - 1000 \text{ K}$ (ca. $500^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}$) teilweise oxidiert. Ab 1100 K reagiert es weiter zu CO , ab 1500 K ist diese Reaktion deutlich schneller als die Formaldehydbildung und HCHO wird vollständig abgebaut. Im Motor können diese Zustände einerseits beim Verlöschen der Flamme durch hohe Turbulenz oder lokal zu hohes Luftverhältnis oder an der Wand auftreten. Andererseits wird im Brennraum Formaldehyd gebildet, wenn unverbrannte Kraftstoffanteile aus Spalten in wärmere Regionen gelangen. Findet Diffusion in die ausreichend heiße verbrannte Zone statt, wird Formaldehyd wieder abgebaut.

Mit Hilfe von Motorprüfstandsmessungen, numerischen Strömungssimulationen, reaktionschemischen Simulationen und Brennverlaufanalysen konnte gezeigt werden, dass bei den untersuchten Gasmotoren Formaldehyd hauptsächlich aus den Spalten wie dem Feuerstegspalt entsteht. Eine Reduktion der Spaltvolumina bewirkt eine annähernd proportionale Reduktion der Formaldehydemissionen.

Formaldehydemissionen könnten auch durch höhere Brennraumtemperaturen reduziert werden, die Einhaltung des Stickoxidgrenzwertes von 500 mg/Nm^3 lässt aber eine Steigerung der Verbrennungsspitzentemperaturen nicht zu. Durch das Anpassen der Verbrennungslage kann aber trotz konstanter Spitzentemperatur der Temperaturverlauf der unverbrannten Zone so beeinflusst werden, dass bei konstanten NO_x -Emissionen Formaldehydemissionen reduziert werden können.

Bei Vorkammermotoren gelingt dies durch eine Verlagerung der Verbrennung zu sehr frühen Zeitpunkten, bei kleineren direktzündenden Motoren durch eine extreme Spätverlagerung, die einen Teil der Feuerstegmassen direkt in der späten Flammenfront oxidiert und für die Expansionsphase eine hohe Brennraumtemperatur bereitstellt. Diese Betriebspunkte sind aber durch schlechte Motorwirkungsgrade gekennzeichnet.

Reaktionsbeschleunigende Anteile im Brenngas wie Ethan und Propan oder Wasserstoff können den Formaldehydabbau beschleunigen. Der Effekt von Wasserstoff ist jedoch gering, da er aus der unverbrannten Zone diffundiert, bevor er eine Reaktion von Formaldehyd einleiten könnte. Längerkettige Alkane beeinflussen den Formaldehydabbau positiv, dieser Vorteil addiert sich aber nicht zu den Verbesserungspotenzialen aus dem Brennverlauf, da sie durch ihre Steigerung der Zündwilligkeit keine dem Formaldehydabbau günstigen Verbrennungslagen erlauben.

Abstract

Regulations limit the emissions of Formaldehyde from stationary gas engines. In Germany the emission limit of the „Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft“ is at 60 mg/m^3 . This emission limit could be lowered if the rating of formaldehyde's carcinogenic potential is changed. This could raise the need to introduce emission-reducing measures with lean-burn gas engines.

Formaldehyde is formed as an intermediate in the combustion of methane and reacts to CO_2 in complete combustion. In the engine it is formed when unburned methane oxidizes partly in a window of temperatures between 800 K and 1000 K. Starting from 1100 K onwards it reacts to CO, at 1500 K this reaction is significantly faster than formaldehyde formation and leads to complete degradation of HCHO. In the engine these conditions can occur when the flame is extinguished by high turbulence or locally high air-fuel-ratio or when the flame nears the wall. On the other hand formaldehyde gets formed in-cylinder when unburned fractions of fuel from crevices get into warmer regions. Formaldehyde gets reduced if diffusion into the sufficiently hot burnt zone occurs.

With the aid of engine test bed measurements, computational fluid dynamics, chemical-kinetic simulations and the analysis of the rate of heat release the main formation mechanism for the investigated lean-burn engines could be identified as coming from crevices like the top piston ring crevice. A reduction of crevice volumes corresponds with an almost proportional reduction in Formaldehyde emissions.

Higher combustion chamber temperatures can also reduce formaldehyde emissions. The compliance with emission limits for nitrous oxides of 500 mg/m^3 does however prohibit a rise in combustion peak temperatures. Adapting the rate of heat release allows influencing the temperature curve of the unburnt zone so that formaldehyde emissions can be reduced while NO_x emissions remain constant.

With pre-chamber engines this can be achieved at very early onsets of combustion, smaller open-chamber engines profit from very late combustions that oxidize parts of the piston ring crevice mass directly in the late flame front and provide high temperatures in the combustion chamber at expansion. These operating points however show very bad efficiencies.

Reaction-propagating components in the fuel like ethane, propane or hydrogen can promote formaldehyde degradation. The effect of hydrogen however is poor as it diffuses from the unburnt zone before it could initiate a reaction of formaldehyde. Long-chain alkanes improve formaldehyde degradation. However their advantage cannot be added to improvements through ROHR-optimizations because their knock-tendency forbids formaldehyde-decreasing early combustion.

Verzeichnis der Abkürzungen

ATDC		after top dead centre, nach dem oberen Totpunkt
AÖ	[°KW]	Auslassventil öffnet
AS	[°KW]	Auslassventil schließt
AV		Auslassventil
BfR		Bundesinstitut für Risikobewertung
BHP-HR		Brake-Horsepower-Hour, 1 BHP-HR = 0,746 kWh
BR4		Baureihe 4 von GE Jenbacher
BR6		Baureihe 6 von GE Jenbacher
Bst		Betriebsstunden
CFD		Computational Fluid Dynamics, numerische Strömungssimulation
CHO		funktionelle Formyl- bzw. Aldehydgruppe
CH ₂ O		Formaldehyd, Methanal (auch HCHO)
CH ₃		Methyl-Radikal
CH ₄		Methan
C ₂ H ₃		Vinyl-Radikal bzw. Funktionelle Vinyl-Gruppe
C ₂ H ₆		Ethan
CMR		Centre for Medicines Research International, heute "CMR International Institute for Regulatory Science"
CNG		Compressed Natural Gas, Ergas (komprimiert)
CO		Kohlenmonoxid
CO ₂		Kohlendioxid
CSU		Colorado State University
C _x H _y		längerkettige gasförmige Alkane: Ethan, Propan, Butan, ...
deg		Grad (Kurbelwinkel)
DNPH		2,4-Dinitrophenylhydrazin
DNPH-HPLC		2,4-Dinitrophenylhydrazin High Performance Liquid Chromatography
DOAS		Differential Optical Absorption Spectrometry
dQ _B	[J/°KW]	pro Zeiteinheit (°KW) umgesetzte Brennstoffmenge

ε	[-]	Verdichtungsverhältnis
EÖ	[°KW]	Einlassventil öffnet
EPA		Environmental Protection Agency, staatliche Umweltbehörde der USA
ES	[°KW]	Einlassventil schließt
ϕ	[-]	Fuel-air equivalence ratio (Kraftstoff-Luftverhältniszahl, Kehrwert von λ)
Fast-FID		Schneller Flammenionisationsdetektor
FID		Flammenionisationsdetektor zur Messung von Kohlenwasserstoffkonzentrationen
FTIR		Fourier-Transformations-Infrarot-Verfahren
FTP-75		Federal Test Procedure 1975, Testzyklus zur Bestimmung von Abgasemissionen von Pkw
GRI		Gas Research Institute
GRI-Mech		Reaktionsmechanismus, entwickelt auf Initiative des Gas Research Institute
H ₂		Wasserstoff
HAP		Hazardous Air Pollutant (Luftschadstoff)
HC		Kohlenwasserstoff, auch Gesamt-Kohlenwasserstoffemissionen
HCHO		Formaldehyd, Methanal (auch CH ₂ O)
HCO		Formylradikal
HO ₂		Hydroperoxyl-Radikal
HP		Horsepower, 1 HP = 0,746 kW
HPLC		High Performance Liquid Chromatography, Hochleistungsflüssigkeitschromatografie
IARC		International Agency for Research on Cancer (Internationale Agentur für Krebsforschung)
K		Kelvin, kohärente SI-Einheit für Temperatur
kPag		Kilo-Pascal gauge, Relativdruck in kPa
°KW		Grad Kurbelwinkel
λ	[-]	Verbrennungsluftverhältnis
LEC		Large Engines Competence Center, Kompetenzzentrum für umweltfreundliche Stationärmotoren der TU Graz

MAK	[ppm]	maximale Arbeitsplatzkonzentration
MIK	[ppm]	maximale Immissionskonzentration
MP		Messpunkt
v	[-]	Volumenanteil
NMEHC		Non-Methane-Non-Ethane Hydrocarbons, Kohlenwasserstoffverbindungen mit Ausnahme von Methan und Ethan
NMHC		Non-Methane Hydrocarbons, Kohlenwasserstoffverbindungen mit Ausnahme von Methan
NMOG		Non-Methane Organic Compounds, organische Verbindungen mit Ausnahme von Methan
Nm ³		Normkubikmeter, 1 m ³ des Abgases beim Normzustand von T = 273,15 K, p = 101,3 kPa umgerechnet auf einen Restsauerstoffgehalt von 5% O ₂
NO		Stickstoff(mon)oxid
NO ₂		Stickstoffdioxid
nOT		nach OT
NO _x		Stickoxide, Summe der NO und NO ₂ -Konzentrationen
NSCR		Non-Selective Catalytic Reduction, nichtselektive katalytische Reduktion
OH		Hydroxylradikal
OT		Oberer Totpunkt, oft auch kurz für Zünd-OT
PCC		Precombustion Chamber, Vorkammer
ppb		parts per billion (10 ⁻⁹)
ppm		parts per million (10 ⁻⁶)
PM10		Partikelemissionen kleiner als 10 µm Durchmesser
Q _B	[J]	In der Verbrennung umgesetzte Brennstoffmenge
R		Gaskonstante
R ²		Bestimmtheitsmaß einer Regression
SCR		Selective Catalytic Reduction, selektive katalytische Reduktion
TA Luft		Technische Anleitung zu Reinhaltung der Luft
T		Temperatur
t ₂ '	[°C]	Ansauglufttemperatur

T_b	[K]	Temperatur der verbrannten Zone
T_{bmax}	[K]	Maximalwert der Temperatur der verbrannten Zone
TDLAS		Tuneable Diode Laser Absorption Spectrometry
T_f	[K]	Temperatur der Frischladung (=unverbrannte Zone)
T_{fmax}	[K]	Maximalwert der Temperatur der Frischladung (=unverbrannte Zone)
THC		Total Hydrocarbons, Gesamtkohlenwasserstoff(emissionen)
T_{LW}		Temperatur der Liner-Wand
UV		Ultraviolett
VDI		Verein deutscher Ingenieure
VOC		Volatile Organic Compound (flüchtige organische Verbindungen)
Vol%		Volumenanteil in Prozent
vOT		vor OT
WHO		World Health Organization (Weltgesundheitsorganisation)
ZK		Zylinderkopf
ZOT		Zünd-OT
ZZP	[°KW]	Zündzeitpunkt

1 Einleitung

Motorenforschung hat seit vielen Jahrzehnten ein Hauptaugenmerk auf den Faktor Schadstoffemissionen im Abgas zu legen. Während die dominanten gasförmigen Schadstoffkomponenten wie Kohlenmonoxid, Stickoxide oder Gesamt-Kohlenwasserstoffe in ihrem Entstehungsverhalten inzwischen gut erforscht sind und daher technisch auch beherrscht werden können, treten – auch durch verbesserte Messtechnik – nun neue Schadstoffe in den Fokus. Durch die FTIR-(Fourier-Transformations-Infrarot-)Messtechnik können mit vergleichsweise geringem Aufwand einzelne Komponenten – chemische Verbindungen – der Kohlenwasserstoffemissionen, aber auch anorganische Substanzen, einzeln identifiziert und mit ausreichender Genauigkeit quantifiziert werden.

Da auch das Wissen um die Gesundheitsbeeinträchtigung durch kleinste Mengen einzelner Komponenten weiter zunimmt, setzen Gesetzgeber Limits für die Emission von Schadstoffkomponenten, die in Studien ausreichend gesichert als krebserregend nachgewiesen werden.

1.1 Formaldehyd

Formaldehyd (HCHO – nach Norm „Methanal“) ist eine bei Raumtemperatur gasförmige (Siedepunkt -19°C), farblose Substanz.

Es ist das einfachste Mitglied der chemischen Gruppe der Aldehyde, die sich durch die funktionelle Formylgruppe H-C=O auszeichnen, zu der auch Acetaldehyd (Ethanal) zählt. Es hat die Strukturformel

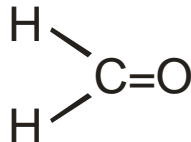


Abbildung 1: Strukturformel von Formaldehyd

Es hat einen stechenden Geruch und kann noch in Konzentrationen von 0,05-1 ppm wahrgenommen werden (Tabelle 1). Formaldehyd kann wegen seiner fettlösenden Eigenschaften auf Haut und Schleimhäuten Allergien, Haut-, Atemwegs- oder Augenreizungen verursachen.

HCHO-Konzentration [ppm]	Wirkung auf den Menschen
--------------------------	--------------------------

> 0,05 – 1	Geruchsschwelle
0,01 – 1,6	Schwelle für Augenreizungen
0,08 – 1,6	Augen- und Nasenreizung
0,5	Reizung der Kehle
2 – 3	Stechen in Augen, Nase und Rachen
10 - 20	Starker Tränenfluss, Atemnot und Husten
> 30	Lebensgefahr

Tabelle 1: Wirkung von Formaldehyd in der Luft auf den Menschen (aus [1])

Die maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) beträgt 0,3 ppm (Tabelle 2), Lebensgefahr besteht ab 30 ppm. Da aufgrund seiner starken Reizung von Augen, Nasen- und Rachenraum niemand reines Formaldehyd direkt einnehmen würde, treten unmittelbare Formaldehydvergiftungen selten auf, sie sind die Folge von Methanol-Konsum, der im Körper zunächst zu Formaldehyd und dann zu Ameisensäure abgebaut wird. Formaldehyd ist in geringen Konzentrationen Zwischenprodukt des Stoffwechsels aller Lebewesen und kommt natürlich im menschlichen Blut mit 1,8 – 3 mg/l vor.

Formaldehyd wird als Ausgangsprodukt der Kunststoffherstellung (Phenol, Harnstoff, Melamin, Polyacetatharz) und als Desinfektionsmittel in der Medizin und Kosmetik eingesetzt und daher großtechnisch – durch Oxidation von Alkoholen – hergestellt. In wässriger Lösung – Formalin genannt – wird es zur Konservierung von Gewebe eingesetzt.

Immissions-Grenz- bzw. Richtwerte	HCHO-Konzentration [ppm]
Max. Immissionskonzentration (MIK) bei Dauerexposition	0,02
Max. Immissionskonzentration (MIK) bei kurzfristigen Spitzenbelastungen	0,06
WHO-Richtwert	0,08
Tolerierbare Luftkonzentration ohne kanzerogene Wirkung („safe level“) nach BfR	0,1
Max. Arbeitsplatzkonzentration (MAK)	0,3

Tabelle 2: Richt- und Grenzwerte für Formaldehyd-Exposition (aus [1] und [2])

Formaldehyd wird von der Internationalen Agentur für Krebsforschung IARC, einer Unterorganisation der WHO, als „nachgewiesenermaßen krebserregend“ sowohl für Menschen als auch im Tierversuch eingestuft [3].

In Untersuchungen an Arbeitern in Holzverarbeitenden Industrien sowie an Pathologen und Einbalsamierern konnte eine signifikante Erhöhung des Risikos für Tumore im Hals- und Rachenraum festgestellt werden. Es konnte jedoch nicht ermittelt werden, wie groß der Anteil des Einflusses des – aus anderen Quellen eindeutig als krebserregend nachgewiesenen – Holzstaubes war. Der Verdacht auf erhöhtes Leukämierisiko konnte nicht bestätigt werden. Auch waren keine eindeutigen Ergebnisse bei Untersuchungen in Formaldehyd-herstellenden bzw. -verarbeitenden Industrien feststellbar.

Im Tierversuch konnte bei Ratten ebenfalls Nasen- und Rachenkrebs nachgewiesen werden, bei Mäusen und Hamstern jedoch nicht. Diese einander widersprechenden Ergebnisse geben daher weiterhin Berechtigung, Formaldehyd als „möglicherweise krebserregend“ einzustufen.

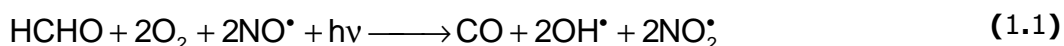
Die Konzentration von Formaldehyd in der Luft beträgt durch natürliche Stoffwechselfvorgänge in Hintergrundlagen $0,001 \text{ mg/m}^3$, in städtischer Luft werden bis zu $0,02 \text{ mg/m}^3$ gemessen und in der Raumluft zwischen $0,02$ und $0,06 \text{ mg/m}^3$. In belasteten Umgebungen wie Lackierereien, bei Textilimprägnierungen und in Pathologien wurden bis zu 2 ppm ($2,5 \text{ mg/m}^3$), in Extremfällen bis zu 5 ppm ($6,1 \text{ mg/m}^3$) gemessen, die Belastungen in der Kunststoff- und Formaldehyd-produzierenden Industrie waren durchwegs niedriger.

Die WHO stuft Formaldehyd als „krebserregend für den Menschen“ (CMR-Gefahrstoff) ein. Das deutsche Bundesinstitut für Risikobewertung stuft Konzentrationen unter $0,1 \text{ ppm}$ als nicht krebserregend für Menschen ein [2]. Sollte sich diese Einschätzung des BfR auf „krebserregend“ ändern, würde automatisch der Emissionsgrenzwert der TA Luft für HCHO auf 1 mg/Nm^3 gesenkt werden.

Bei wiederkehrenden Konzentrationen über 3 ppm kann bei Gesunden Asthma ausgelöst werden, außerdem können durch Formaldehyd in der Kleidung und in Reinigungsprodukten wegen Hautkontaktes Allergien ausgelöst werden.

Formaldehyd kann im Zigarettenrauch mit $100 \text{ } \mu\text{g}$ Formaldehyd pro Zigarette nachgewiesen werden.

In der Atmosphäre natürlich vorhandenes Methan kann durch photolytisch gebildete OH- und HO_2 -Radikale zu Formaldehyd und schließlich CO reagieren [1]. Acetaldehyd kann ebenfalls photolytisch zu Formaldehyd zerfallen und dabei weitere HO_2 -Radikale bilden. Sind NO-Radikale in der Atmosphäre vorhanden, stellt sich folgende Reaktion ein:



Durch die Bereitstellung der OH-Radikale und die Umwandlung von NO zu NO_2 greift Formaldehyd damit in den NO/ NO_2 /Ozon-Kreislauf ein, der für den photochemischen Smog verantwortlich ist.

Durch die ausgezeichnete Wasserlöslichkeit von Formaldehyd wird es leicht aus der Luft ausgewaschen. In Wolken- und Nebeltröpfchen reagiert es zu Ameisensäure, eine Carbonsäure, die für sauren Regen verantwortlich gemacht wird.

1.2 Gesetzliche Rahmenbedingungen für die Emission von Formaldehyd

In den USA und Kanada wurden ab 1990 für Fahrzeugemissionen sogenannte NMOG („Non-Methane Organic Compounds“, organische Verbindungen ausgenommen Methan) definiert, die entweder photochemisch aktiv sind, also an der Bildung photochemischem bodennahen Ozons beteiligt sind, oder die krebserregend sind oder im Verdacht stehen, krebserregend zu sein.

Unter den NMOG sind Acetaldehyd, Acrolein, Benzol, 1,3-Butadien und Formaldehyd für Verbrennungsmotoren relevant. Davon wiederum ist Formaldehyd die mengenmäßig dominante Komponente, je nach Kraftstoff wird vom zweithäufigsten Schadstoff – Acetaldehyd – ein Zehntel der Formaldehydemissionen oder noch weniger emittiert. Die weiteren Stoffe tragen noch weniger zur Gesamtemission an NMOG bei. Ab 1996 gab es für NMOG und Formaldehyd Grenzwerte für sogenannte „clean-fuel vehicles“ [4].

Für stationäre Anlagen wurden sogenannte „HAP“ („Hazardous Air Pollutants“, gefährliche Luftschadstoffe) definiert. Großemittenten („Major Source“), die mehr als zehn Tonnen pro Jahr Formaldehyd (bzw. eine Summenemission von 25 Tonnen pro Jahr HAP gesamt) emittieren, mussten ab 2004 (Motoren mit einer Leistung über 500 HP) bzw. 2007 (Motoren unter 500 HP) ihre Emissionen je nach verwendeter Technologie um 75% bis 95% reduzieren oder Konzentrationen von 0,35 ppm bis 17 ppm bei 15% Sauerstoffgehalt (1 mg/Nm^3 respektive 60 mg/Nm^3 bei 5% Sauerstoffgehalt) einhalten [5].

In Europa sind die Emissionen von Formaldehyd bzw. anderen flüchtigen organischen Verbindungen VOC („Volatile organic compound“) für mobile Quellen nicht spezifisch limitiert, für stationäre Quellen ist für Deutschland in der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft) [6] seit 2002 ein Grenzwert für Formaldehyd von 60 mg/m^3 festgelegt. In Österreich gibt es keine allgemein verbindlichen Vorschriften zur Begrenzung der Emissionen aus stationären Motoren. Im Einzelfall werden von den Behörden Emissionsgrenzwerte nach dem Stand der Technik vorgeschrieben, die sich an die deutsche TA Luft anlehnen. Auch andere europäische Länder übernehmen Teile der TA Luft in ihre Gesetzgebung. So ist der Grenzwert der TA Luft als Entwicklungsziel der Motorenentwicklung zu betrachten.

Die TA Luft beinhaltet über den spezifischen HCHO-Grenzwert hinaus ein Emissionsminimierungsgebot, sobald dieser Stoff als krebserregend nachgewiesen ist. Damit ist der Emissionswert von Formaldehyd auf maximal 1 mg/Nm^3 zu begrenzen. „Soweit dieser Emissionswert nicht mit verhältnismäßigem Aufwand eingehalten werden kann, sind die Emissionen im Einzelfall unter Beachtung des Emissionsminimierungsgebotes zu begrenzen.“ Auf die Einhaltung von Emissionsgrenzwerten für Formaldehyd von 1 mg/Nm^3 sind Großgasmotoren für den Stationärbetrieb, die derzeit in Europa in Betrieb sind oder neu installiert werden, nicht eingerichtet, es ist jedoch zu erwarten, dass die Gesetzgeber nach den technischen Möglichkeiten den Grenzwert schrittweise auf den Minimalwert senken werden.

In einem ersten Schritt wird in Deutschland seit Beginn 2009 Betreibern von Motoren in Biogasanwendung, die unter dem Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) gefördert werden, eine zusätzliche Förderung gewährt, falls die Formaldehydemissionen unter 40 mg/Nm^3 liegen. Damit sollen Investitionen an den Anlagen finanziert werden, die die Formaldehydemission verringern sollen. Die Genehmigungsverfahren für die Förderungsansuchen zeigten jedoch, dass von ca. 60% der Anlagen selbst der TA-Luft-Grenzwert von 60 mg/Nm^3 nicht eingehalten werden kann, nur ca. 30% können den verringerten Grenzwert einhalten [7][8].

Es zeigt sich also, dass selbst der momentane Grenzwert in der Mehrzahl der Fälle nicht eingehalten werden kann, die eindeutige politische Bestrebung aber vorhanden ist, den Grenzwert noch weiter zu senken. Es ist daher für die Motorentwicklung dringend notwendig, die Einhaltung der aktuellen Grenzwerte sicherzustellen und Potenziale für zukünftige Grenzwertsenkungen zu schaffen, ohne Einbußen bei Wirkungsgrad oder der Emission anderer limitierter Abgaskomponenten zu erleiden.

1.3 Formaldehydemissionen von Verbrennungsmotoren

Da bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen Formaldehyd zwangsläufig als Zwischen- oder Endprodukt auftritt, zeigen alle Verbrennungsmotoren Formaldehydemissionen.

Für Motoren in Fahrzeugen ist die Einhaltung der Formaldehydgrenzwerte ein untergeordnetes Thema, da die Einhaltung der Gesamt-Kohlenwasserstoff-Emissionen den Einsatz einer Abgasnachbehandlung in Form eines Katalysators erfordert. Darüber hinaus verursachen konventionelle Kraftstoffe wie Benzin oder Diesel zu einem geringeren Maß Formaldehydemissionen als Kraftstoffe, die aus kurz-kettigen Kohlenwasserstoffen bestehen wie Methan, Methanol, Ethan oder Ethanol.

Stationäre Gasmotoren können weitgehend ohne katalytische Abgasnachbehandlung betrieben werden, da bisher die Einhaltung der Emissionsgrenzwerte, speziell NO_x , mit innermotorischen Maßnahmen allein erreicht werden kann. Da bei diesen Anlagen weit mehr als bei mobilen Motoren auf geringste Investitions- und Betriebskosten Wert gelegt wird, wird auch weiterhin versucht werden, einen Betrieb ohne Abgasnachbehandlung zu erreichen. Dies gilt insbesondere für Sondergasanlagen, die mit Bio- oder Deponiegasen als Kraftstoffen betrieben werden. Da hier nicht ausgeschlossen werden kann, dass Spuren von Schwefel im Brenngas enthalten sind, die Katalysator-Beschichtungen zerstören würden, könnte nur eine thermische Nachbehandlung eingesetzt werden. Thermische Nachbehandlung ist auf jeden Fall mit erhöhtem Energie-Aufwand und damit CO_2 -Emissionen verbunden.

Für Großgasmotoren im Erdgas- und Sondergaseinsatz ist daher die Beherrschbarkeit der Formaldehydemissionen mit innermotorischen Maßnahmen ein vorrangiges Ziel.

Aus Studien speziell amerikanischer Umweltbehörden und Industriedachverbände sind Emissionswerte von Feldmotoren bekannt. Diese umfassen einerseits Emissionsquellen des Straßenverkehrs, insbesondere den Vergleich diesel- und erdgasbetriebener Busse, andererseits stationäre Quellen wie Stationärmotoren an Gaspipelines. Beide

Ergebnisse sind allerdings nicht direkt mit dem Untersuchungsziel zu vergleichen. Gasbetriebene Motoren für mobilen Einsatz weisen ein Einsatzspektrum unterschiedlichster Betriebszustände auf und werden daher in Drehzahl-Last-Zyklen gemessen. Bei den untersuchten Stationärmotoren handelt es sich weitgehend um 2-Taktmotoren mit grundlegenden Konstruktionen aus den 50er und 60er Jahren des vorigen Jahrhunderts, die fett, stöchiometrisch oder allenfalls geringfügig mager betrieben werden, genaue Abgas-Luft-Verhältnisse konnten nicht angegeben werden. Die Formaldehydbildung ist dabei weitgehend anders als bei modernen Mager-4-Takt-Motoren.

1.3.1 Messungen an amerikanischen „Legacy“-Motoren

In einer Studie des amerikanischen Gas Research Institute [9] mit detaillierten Daten im Appendix [10], wurden 16 sogenannte „Legacy“-Gasmotoren im Feld vermessen, um Schadstoffemissionen zu ermitteln. Diese Studie wurde in der Folge des Öfteren als Basis für weitere Untersuchungen eingesetzt [11][12]. Diese Motoren werden in Verdichterstationen von Erdgaspipelines eingesetzt und stammen aus den 1950er- und 1960er-Jahren. Das Ziel der Messungen war es, sogenannte „Hazardous Air Pollution“ (HAP) nach einer Definition der Amerikanischen Umweltbehörde EPA (Environmental Protection Agency) für stationäre Gasmotorenanlagen zu identifizieren und Maßnahmen für die Einhaltung (damals) zukünftiger Grenzwerte abzuleiten. Als einzige relevante Komponente der HAP wurde aus diesen Messungen Formaldehyd identifiziert, für die mit Grenzwertüberschreitungen (10 Tonnen pro Jahr) gerechnet werden musste.

Es handelte sich um langsamlaufende Motoren ($250 - 330 \text{ min}^{-1}$) mit Bohrungen zwischen 350 mm und 460 mm, 8 Zweitakt- und 5 Viertakt-Motorentypen. Drei der Viertakt-Motoren sind Turbo-aufgeladen und zwei sind Saugmotoren. In den USA waren zu diesem Zeitpunkt nicht in allen Bundesstaaten NO_x -Emissionen stationärer Quellen limitiert, daher ist nur ein Teil der untersuchten Motoren auf niedrige NO_x -Emissionen ausgelegt. Es handelt sich dabei um drei Turbo-aufgeladene Zweitaktmotoren mit Ladeluftkühlung und höherem λ und einen Viertaktmotor mit Vorkammer. Teilweise haben diese Motoren auch Abgasnachbehandlung. Die Viertakt-Saugmotoren werden fett bis stöchiometrisch ($0.9 \leq \lambda \leq 1$) betrieben.

Effektiv bleiben daher zum Vergleich mit den hier interessierenden Motoren aus dieser Studie nur zwei Viertakt-Magermotoren Ingersoll-Rand KVS 412 übrig, die einmal mit einer Vorkammer (PCC – Precombustion Chamber) und einmal mit einem SCR(Selective Catalytic Reduction)-Abgasnachbehandlungssystem nachgerüstet worden waren. Die Relevanz dieser Ergebnisse wird durch das hohe Alter dieser Motoren – Baujahr 1956 – relativiert.

Gemessen wurden Standard-Abgasemissionskomponenten Stickoxide, Kohlenmonoxid, Gesamtkohlenwasserstoffe (Total Hydrocarbons THC) sowieso Gesamtkohlenwasserstoffe abzüglich Methan (Non-Methane Hydrocarbons NMHC) bzw. Gesamtkohlenwasserstoffe abzüglich Methan und Ethan (Non-Methane-Non-Ethane Hydrocarbons NMEHC) mit den jeweiligen spezifischen Analysatoren und

flüchtige organische Verbindungen (Volatile Organic Compounds VOC) und Aldehyde mittels FTIR-Analysatoren. Partikel unter 10 μm Größe (PM10), mittel- bis schwerflüchtige organische Verbindungen (Semivolatile Organic Compounds SVOC) und Metalle wurden fallweise mit nichtautomatisierten Verfahren ermittelt. Es wurden auch Vergleichsmessungen der Aldehyde mittels DNPH-HPLC-Verfahren durchgeführt, bei denen Unsicherheiten bezüglich der DNPH-Methode auftraten (Nichtdetektion von Aldehyden im DNPH-Verfahren im Gegensatz zu FTIR, Nachweis von Aldehyden in Leerproben, Querempfindlichkeiten).

Es gab keine statistisch signifikanten Unterschiede zwischen 2-Takt- und 4-Takt-Motoren, was darauf zurückzuführen ist, dass die Unterschiede zwischen einzelnen Modellen deutlich größer ausfielen als zwischen Verbrennungskonzepten. Die einzige Ausnahme bildet hier ein stöchiometrisch bis fett betriebener 4-Takt-Motor, der deutlich die niedrigsten Emissionskonzentrationen zeigte. Die HCHO-Konzentrationen lagen zwischen 2 ppm (für den fett betriebenen 4-Takt-Motor) und 50 ppm für einen Zweitaktmotor, alle Werte bezogen auf trockenes Abgas bei 15% Restsauerstoffgehalt, entsprechend 7 mg/Nm^3 respektive 180 mg/Nm^3 bei 5% Sauerstoffgehalt.

Es zeigte sich eine inverse Abhängigkeit von der Last mit einem Ansteigen der HCHO-Konzentrationen mit einem Absenken der Last (und daraus folgender Senkung der Verbrennungstemperaturen). Der Einfluss des Luftverhältnisses wurde nicht direkt variiert, allerdings wurde aus der Abhängigkeit der Formaldehydkonzentration vom gemessenen Sauerstoffgehalt geschlossen, dass mit steigendem λ auch die Formaldehydkonzentrationen steigen.

Im Vergleich zweier Ingersoll-Rand KVS 412 4-Takt-Motoren, von denen einer mit einer Vorkammer nachgerüstet wurde, damit er zur Senkung der NO_x -Emissionen mager gefahren werden konnte, zeigte eine Steigerung der Formaldehydemissionen von durchschnittlich 5 ppm (18 mg/Nm^3) auf 26 ppm (93 mg/Nm^3). Andererseits zeigte der Vergleich dreier Cooper-Bessemer GMVC-10 2-Takt-Motoren mit und ohne Vorkammer kaum einen Unterschied in den Formaldehydemissionen, was darauf zurückgeführt wurde, dass trotz der Vorkammer kaum ein Unterschied im Luftverhältnis eingestellt wurde. Die Haupteinflussgröße dürfte daher im Luftverhältnis liegen.

Einflüsse eines Katalysators konnten anhand eines frisch installierten Oxidationskatalysators untersucht werden. Unter Vollast konnten die HCHO-Konzentrationen ungefähr halbiert werden, während die Reduktion an CO ca. 90% betrug. Der Einfluss der Alterung konnte nicht untersucht werden. Die Messung eines SCR-Katalysators konnte nicht ausgewertet werden, da es große Einflüsse des für die Reduktion von NO verwendeten Ammoniaks auf die FTIR-Messung gab, und die momentanen Ammoniakkonzentrationen nicht ermittelbar waren. Ein frisch installierter NSCR-Katalysator im fett betriebenen 4-Takt-Motor mit <0,5% Restsauerstoffgehalt reduzierte HCHO von 7 ppm (25 mg/Nm^3) auf unter die Nachweisgrenze von 0,2 ppm (<1 mg/Nm^3). Die Konvertierungsraten für NO_x und CO waren 98% respektive 99%, Kohlenwasserstoffkonzentrationen konnten um 40%

reduziert werden. Es handelte sich wiederum um einen frischen Katalysator, bei dem in der Folge keine Alterungseinflüsse untersucht wurden.

Volumetrisch betragen die Formaldehydkonzentrationen 1 bis 2,5% der Gesamtkohlenwasserstoffkonzentrationen, bei sehr hohen HC-Emissionen ging der Anteil des HCHO zurück. Dies waren Bereiche, in denen bereits instabile Verbrennungen stattfanden. Angesichts der Tatsache, dass 2-Takt- und 4-Takt-Motoren grundsätzliche Unterschiede im Ladungswechsel aufweisen und diese Studie Saugmotoren wie aufgeladene Motoren, Vorkammer- und direktzündende Motoren umfasste, ist diese Konstanz des Anteil des Formaldehyds an den Gesamtkohlenwasserstoffen durchaus überraschend.

Auch im Vergleich mit Kohlenmonoxidkonzentrationen lagen weitgehend konstante Faktoren zu den HCHO-Konzentrationen vor, wobei der Anteil für jede Motorkategorie jeweils leicht unterschiedlich war. Magermotoren hatten dabei bei weitgehend gleichen HCHO-Konzentrationen etwa halb so hohe CO-Emissionen wie Motoren, die nicht mit Hinblick auf niedrige NO_x -Emissionen abgemagert wurden. Eine wenig überraschende Ausnahme bildeten die fett betriebenen Motoren, die bei sehr niedrigen Formaldehydemissionen (1/4 – 1/10 im Vergleich zu Magermotoren) sehr hohe CO-Emissionen bilden (10 - 20mal so hoch).

Insgesamt zeigen die Daten, dass keiner der Motoren beide aktuellen Grenzwerte der TA-Luft (NO_x : 500 mg/Nm³ bzw. ca. 90 ppm @ 15% O₂; HCHO: 60 mg/Nm³ bzw. ca. 17 ppm @ 15% O₂) gleichzeitig einhalten kann.

Neuere Messungen an Großgasmotoren, die den Einfluss neuer Einblaseventile auf die Emissionen baugleicher Motoren wie in [9] messen wollten [13], zeigen einen HCHO- NO_x -Trade-Off bei einer Parametervariation von Drehzahl, Last und Luftverhältnis.

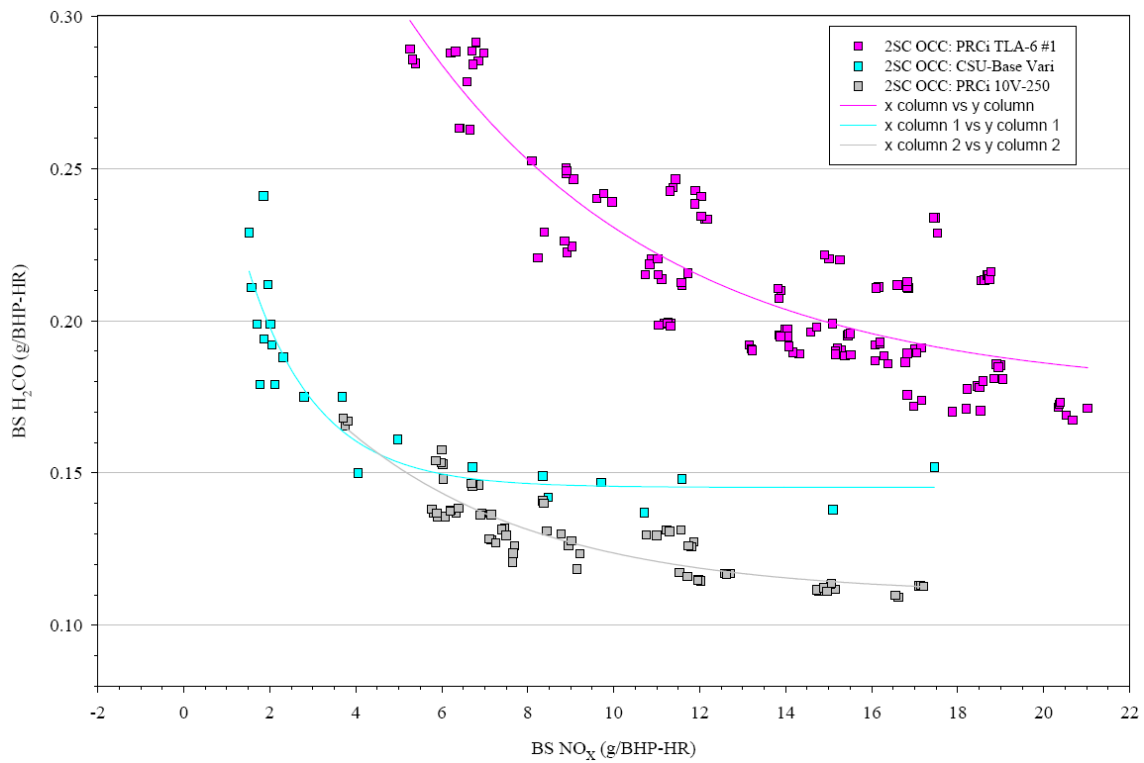


Abbildung 2: Formaldehydemissionen über Stickoxidemissionen für mit modernen Einblasesystemen nachgerüstete Großgasmotoren, Auswahl (aus [13])

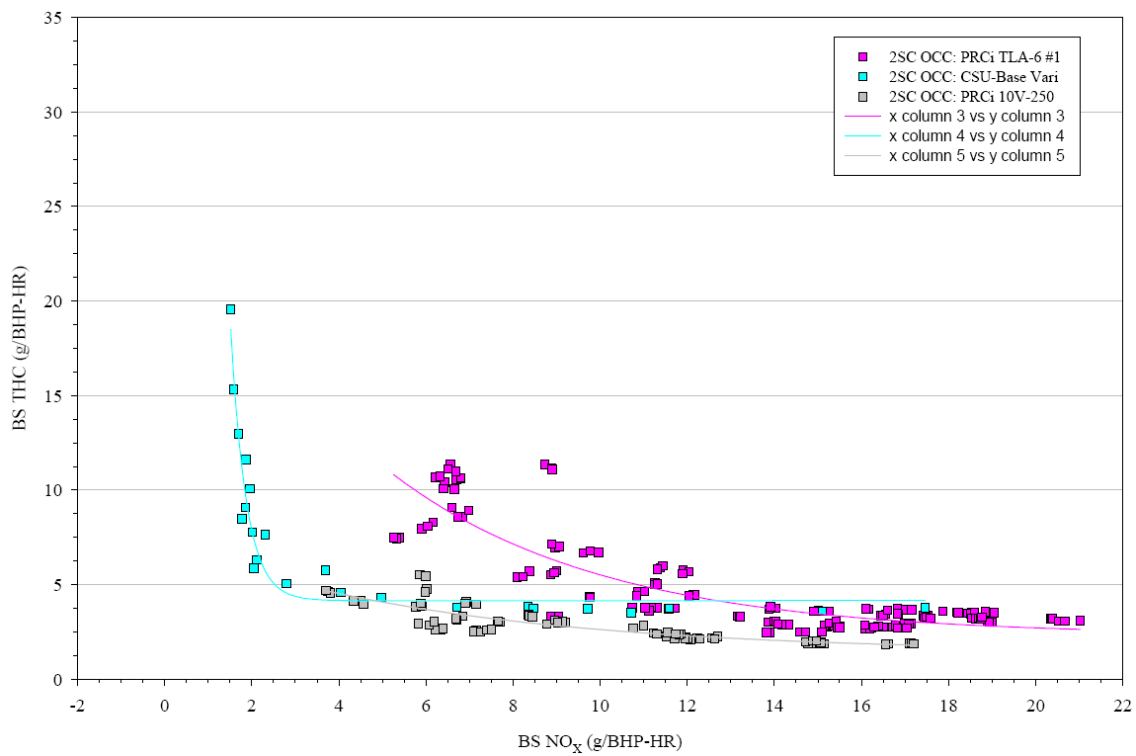


Abbildung 3: Gesamt-Kohlenwasserstoffemissionen über Stickoxidemissionen für mit modernen Einblasesystemen nachgerüstete Großgasmotoren, Auswahl (aus [13])

Für ausgewählte 2-Takt-Motoren (Abbildung 2 und Abbildung 3) ist zwar für alle drei Motoren ein deutlicher Trade-Off HCHO-NO_x zu erkennen, für den Motor in rosa (PRCi TLA-6) ist aber der selbe Verlauf in den Gesamt-Kohlenwasserstoffemissionen zu erkennen, auch hier beträgt der Massenanteil des Formaldehyd an den Gesamtemissionen annähernd konstant zwischen 4% und 5,5%. Beim Motor, der in cyan dargestellt ist, einem Versuchsmotor der Colorado State University, ist der Massenanteil des Formaldehyd an den Gesamt-HC insgesamt geringer als beim ersten dargestellten Motor, der im Feld vermessen wurde, auch hier bleibt das Massenverhältnis annähernd konstant bis in sehr magere Bereiche. Diese Bereiche wurden bei den Motoren im Feld nie gemessen, da dort so instabile Verbrennung stattfindet, dass die Gesamt-HC-Emissionen überhand nehmen.

1.3.2 FVV-Vorhaben Formaldehydbildung-Wirkmechanismen

Im Rahmen des FVV-Vorhabens „Formaldehydbildung-Wirkmechanismen“ [14] wurden Formaldehydemissionen anhand zweier Forschungsmotoren zum Erdgas- und Biogaseinsatz untersucht. Neben der Untersuchung, die die Eignung des FTIR-Messverfahrens zur Motoranwendung bestätigte, war das Hauptziel, HCHO-Reduktionspotenziale zu finden. Dafür wurden Zündzeitpunkte, Ladedrücke und Abgasgedrücke, Ansaugluft- und Kühlwassertemperaturen variiert, Verbrennungen bei unterschiedlichem Einlassdrall, Verdichtungsverhältnissen und Kolbengeometrien untersucht und schließlich das Feuerstegvolumen modifiziert.

Bei den Motoren handelte es sich um Einzylinder-Forschungsmotoren mit Direktzündung mit 1.7 l bzw. 4 l Hubraum und Muldenkolben.

Die Messungen ergaben nur selten Emissionen unter dem Grenzwert der TA Luft von 60 mg/Nm³, die Werte stiegen bis zu 200 mg/Nm³. Ursache dafür waren neben teils unrealistisch niedriger Lastpunkte der sehr wenig optimierte Brennverlauf. So ergab sich bei verringertem Drall D_{low} ein schnellerer Brennverlauf als bei Referenzdrall D_{ref} (Abbildung 4).

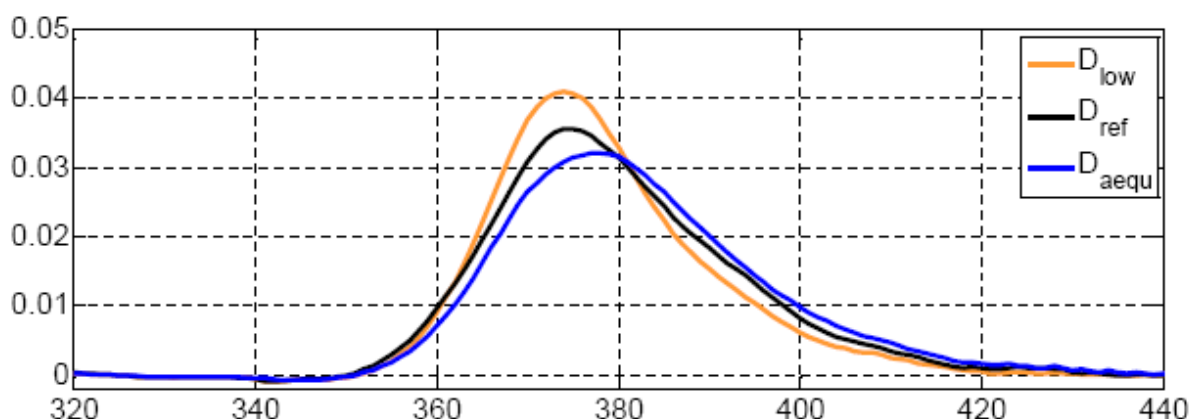


Abbildung 4: FVV-Vorhaben Formaldehyd-Wirkmechanismen: Brennverläufe der Drallvariation bei $p_{mi} = 15$ bar, ZZP 340°KW, NO_x = 500 mg/Nm³ (aus [14])

Auch lagen die Druckverhältnisse im Ladungswechsel sehr ungünstig, sodass entweder starkes Überströmen während der Ventilüberschneidung auftrat, oder eine große Menge Restgas im Zylinder verblieb.

Temperaturerhöhungen führten neben einer geringen Verringerung der Formaldehydemissionen zu starken Erhöhungen der Stickoxidemissionen (Abbildung 5).

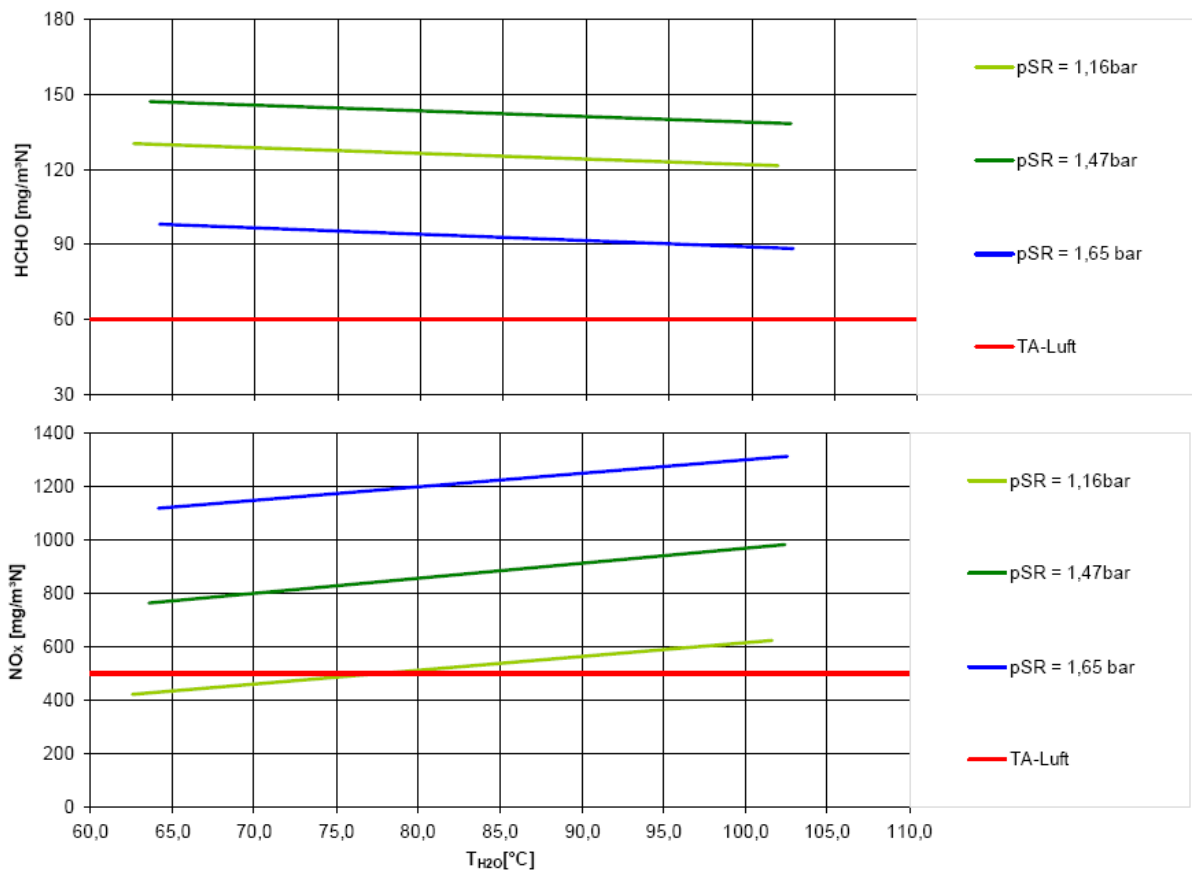


Abbildung 5: FVV-Vorhaben Formaldehyd-Wirkmechanismen: Formaldehyd- und Stickoxidemissionen bei Variation der Kühlwassertemperatur (aus [14])

Formaldehydreduktionspotenzial ohne Einbußen bei den Stickoxidemissionen wurde in sehr späten Verbrennungsschwerpunkten gefunden, die jedoch mit schlechten Wirkungsgraden einhergingen (Abbildung 6).

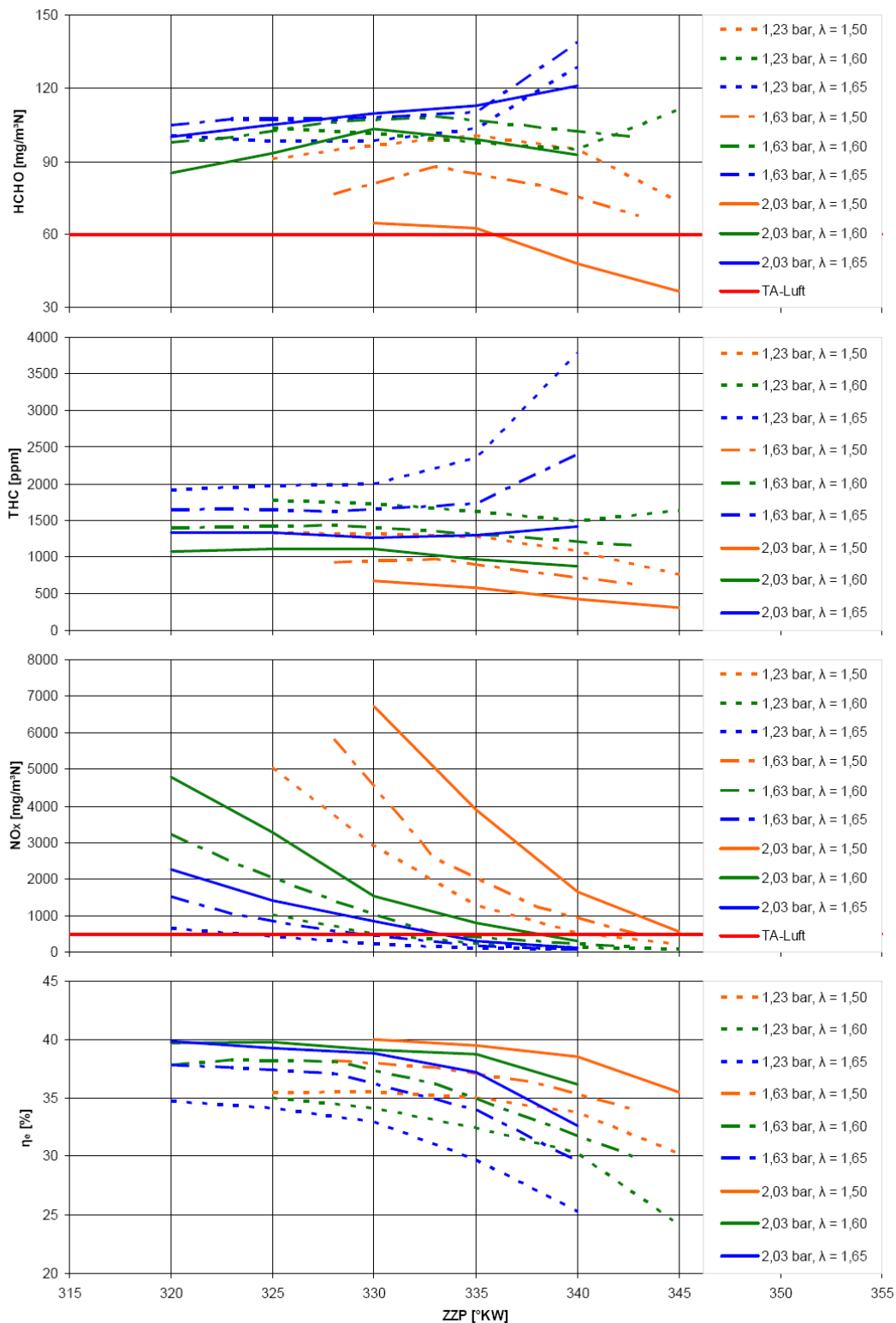


Abbildung 6: FVV-Vorhaben Formaldehyd-Wirkmechanismen: Basismessungen Motor 1; von o. nach u.: a) Formaldehyd-, b) Gesamtkohlenwasserstoff-, c) Stickoxidemissionen, d) effektiver Wirkungsgrad in Abhängigkeit von Zündzeitpunkt, Saugrohrdruck (abs.) und Verbrennungsluftverhältnis (aus [14])

Die Variation des Feuerstegvolumens zeigte, dass bei einer Verdoppelung des Spaltvolumens die Kohlenwasserstoffemissionen um 70% zunehmen, die Formaldehydemissionen um 40% - 70% (Abbildung 7).

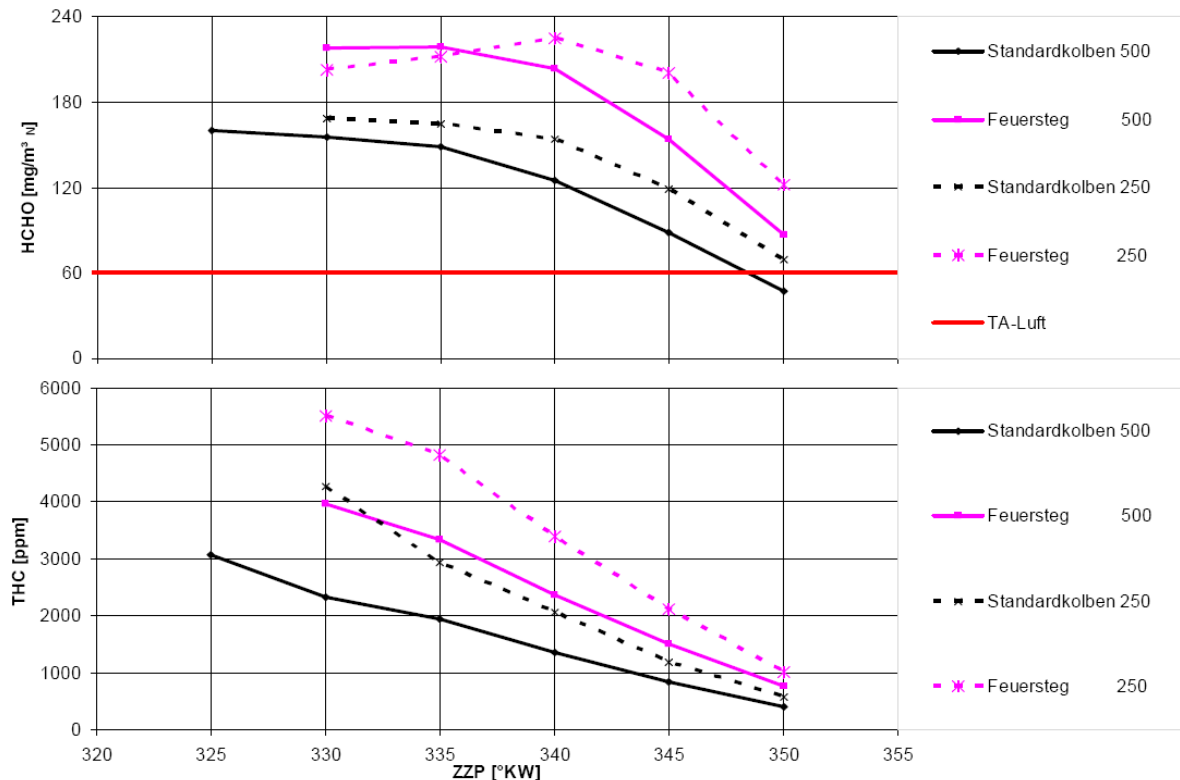


Abbildung 7: FVV-Vorhaben Formaldehyd-Wirkmechanismen: Vergleich Standardkolben – erhöhter Feuersteg; Formaldehyd- und Gesamtkohlenwasserstoffemissionen für $\text{NO}_x = 250/500 \text{ mg/Nm}^3$ (aus [14])

1.3.3 Feldmessungen von Stationärmotoren

In einem Bericht der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft über Messungen an Blockheizkraftwerken [15] wurde aus Messungen von Anlagen im Feld nur eine Grenzwertüberschreitung bei Formaldehyd festgestellt, die Werte lagen mit durchschnittlich $2,3 \text{ mg/Nm}^3$ für Gas-Blockheizkraftwerke und $8,8 \text{ mg/Nm}^3$ für Blockheizkraftwerke mit Zündstrahl-Gasmotoren erstaunlich niedrig. Allerdings lagen die NO_x -Werte mit 1781 mg/Nm^3 bzw. 1313 mg/Nm^3 deutlich über dem Grenzwert von 500 mg/Nm^3 . Es dürfte daher in einem Bereich niedrigen Luftverhältnisses mit hohen NO_x - und niedrigen HCHO-Emissionen gefahren worden sein. Weiters wurde mittels DNP-HPLC-Messmethode nach VDI-Richtlinie 3862 Blatt 7 [95] gemessen, ein Verfahren, das unter Feldbedingungen zu Messfehlern führen kann.

Neuere Ergebnisse von Biogasanlagen gehen jedoch davon aus, dass nur ca. 40% der installierten Anlagen die Grenzwerte einhalten können und Zündstrahl-Gasmotoren dabei allesamt mit Werten deutlich über 100 mg/Nm^3 noch schlechter abschnitten als reine Gasmotoren [16].

1.3.4 Formaldehydmessungen mobiler Quellen

Kohlenwasserstoffemissionen des Straßenverkehrs sind seit 1994 in Kalifornien nach dem Ozonbildungspotenzial ihrer Komponenten limitiert, daher wurden ab diesem Zeitpunkt auch Abgasemissionen gasbetriebener Fahrzeuge in Hinblick auf den Einfluss von Motorparametern auf die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffemissionen untersucht. In [17] war der Einfluss von Zündzeitpunkt, Luftverhältnis, Abgasrückführrate und Drehzahl auf die Formaldehydemissionen eines 2l-4-Zylinder PKW-Motors mit einem Verdichtungsverhältnis $\varepsilon = 11,5$ untersucht worden. Für den Vergleich mit mager betriebenen Stationärmotoren sind die Variationen des Luftverhältnisses interessant (Abbildung 8). Alle Testserien zeigen einen Anstieg der Formaldehydemissionen von fetten Betriebszuständen ($\phi > 1$) mit steigendem Luftverhältnis bis zu einem $\phi = 0,9$ ($\lambda = 1,1$). Von da an fallen die HCHO-Konzentrationen mit steigendem λ . Die Autoren führen das auf eine Änderung der Reaktionspfade der Formaldehydbildung in Abhängigkeit von λ nach der Modellierung von Warnatz [18] zurück. Bemerkenswert ist, dass anders als bei Warnatz kein Ansteigen der HCHO-Konzentrationen mit großen Luftverhältnissen festgestellt wurde.

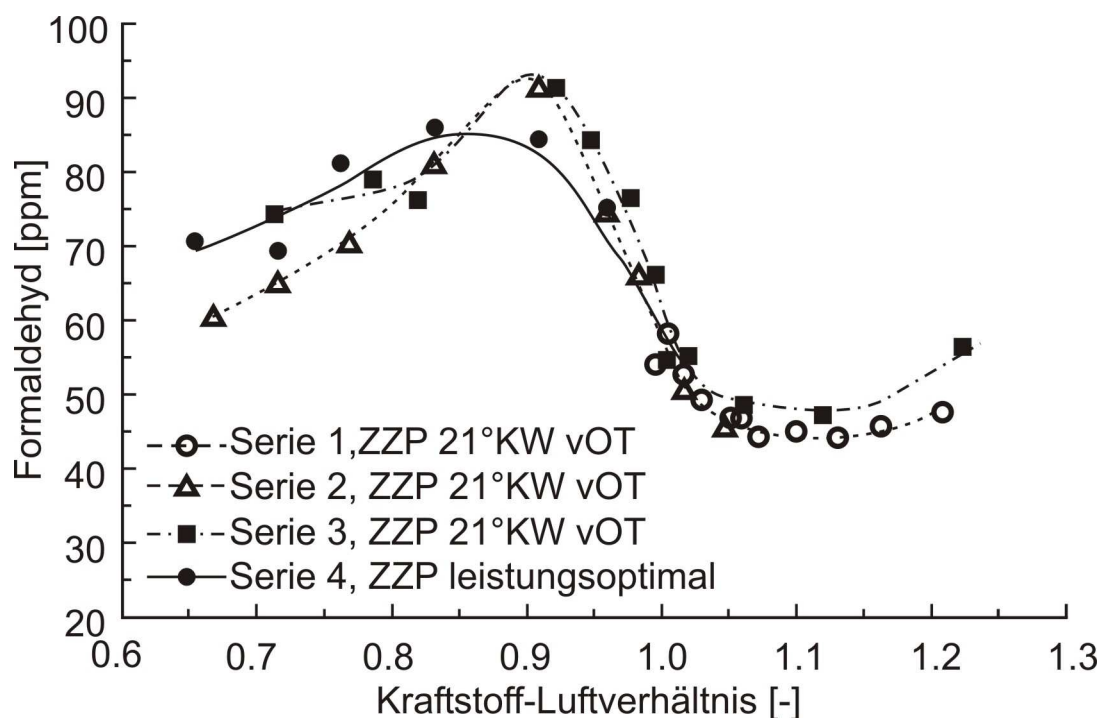


Abbildung 8: Formaldehydemissionen über Kraftstoff-Luftverhältnis ϕ (aus [17])

Weiter wurde festgestellt, dass Formaldehydemissionen mit späteren Zündzeitpunkten sanken (Abbildung 9) was auf den Einfluss höherer Temperaturen in der Nachverbrennungsphase zurückgeführt wurde.

Gemessen wurde nach der DNPH-HPLC-Methode.

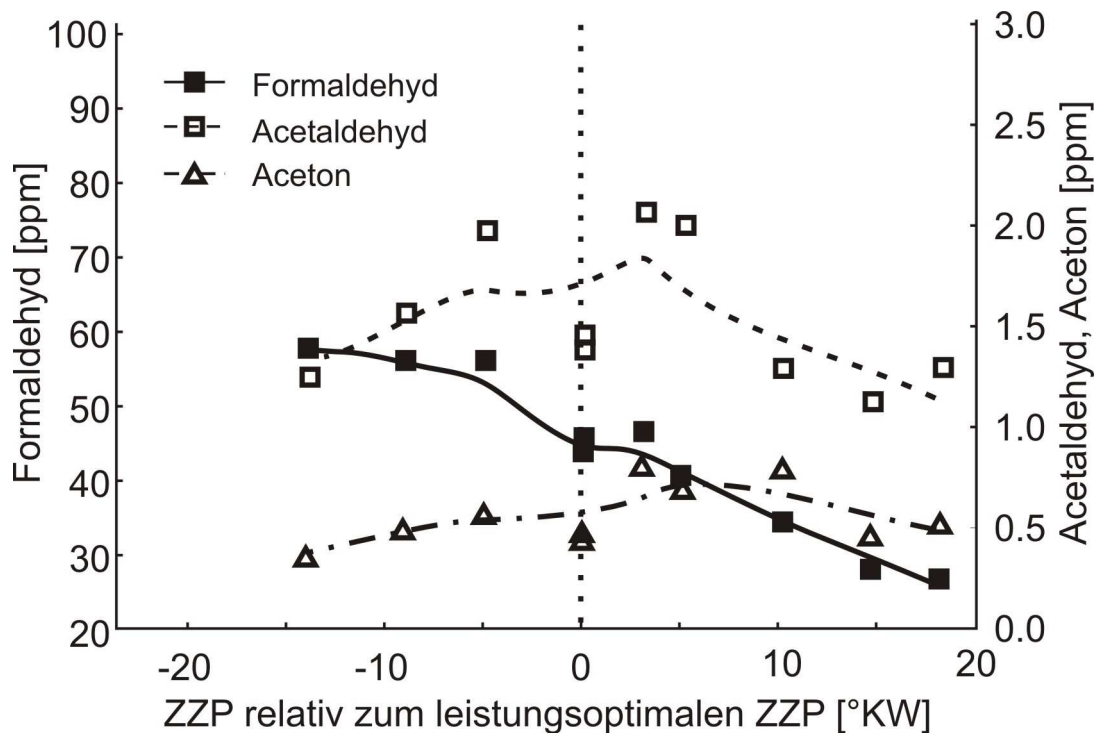


Abbildung 9: Formaldehydemissionen über Zündzeitpunkt (aus [17])

Eine Reihe von Studien wurden in den letzten Jahren veröffentlicht, die Diesel- und Erdgas-(CNG-)betriebene Busse vergleichen. Die gemessenen Werte liegen üblicherweise in Massenemissionen pro gefahrener Strecke vor, und wurden in unterschiedlichen Fahrzyklen gemessen. So wurden in [19] Emissionen von 80 mg/mile für einen Stationärzyklus und 800 mg/mile für einen innerstädtischen Zyklus für dasselbe Fahrzeug gemessen. Eine andere Untersuchung [20] kommt auf Unterschiede um den Faktor 3 (1100-1200 mg/mile gegenüber 2500-3000 mg/mile) zwischen zwei unterschiedlichen innerstädtischen Zyklen. Große Unterschiede gibt es naturgemäß auch zwischen Fahrzeugen ohne Abgasnachbehandlung und solchen, die mit Oxidationskatalysatoren ausgestattet sind [21] mit 800 mg/mile bzw. 70 mg/mile. Überrascht hat die Autoren [22] das schlechte Emissionsverhalten von Überlandbussen mit Katalysator einer Marke gegenüber einer anderen mit 38-100 mg/mile gegenüber 8-10 mg/mile, sie räumen aber ein, dass dies auf einen unterschiedlichen Wartungszustand der beiden Gruppen zurückzuführen sein könnte. Allen Studien gemeinsam ist, dass die Formaldehyd-Emissionen von erdgasbetriebenen Fahrzeugen um zumindest einen Faktor 10 höher liegen als die dieselbetriebener Fahrzeuge. Weitere Auswertungen und Veröffentlichungen zur kalifornischen Studie [19] und [21] findet man unter [23 -26].

Eine europäische Studie [27] weist allerdings darauf hin, dass in obigen Studien Fahrzeuge unterschiedlicher Technologiestufen miteinander verglichen werden. So sind in den Tests üblicherweise Dieselfahrzeuge mit Oxidationskatalysatoren Gasfahrzeugen ohne Abgasnachbehandlung oder mit nachgerüsteten unregulierten Katalysatorsystemen gegenübergestellt worden. In ihren Messungen mit modernen

geregelten Systemen ergeben sich sowohl für Diesel- als auch für Mager-CNG-Busse mit Oxidationskatalysatoren Emissionen von 0,1 - 6 mg/km.

Eine brasilianische Veröffentlichung [28] weist auf den Zusammenhang zwischen steigenden Formaldehyd-Immissionen in Rio de Janeiro und dem vermehrten Einsatz von Erdgas in Pkw im Einzugsgebiet der Messstelle hin. Bei Messungen an verwendeten Fahrzeugen werden auch 2 - 3mal so hohe Formaldehydemissionen bei CNG-Fahrzeugen gemessen als bei Fahrzeugen, die mit sogenanntem „Gasohol“, einer Benzin-Ethanol-Mischung mit 25% Ethanolanteil betrieben werden. Diese doch überraschenden Ergebnisse erklären die Autoren damit, dass es sich bei den CNG-Fahrzeugen um umgerüstete Gasohol-Fahrzeuge handelt, deren Steuerung und Abgasnachbehandlung nicht ausreichend an den Gasbetrieb angepasst wurde. Das einzige gemessene Fahrzeug, das von Werk auf Dual-Betrieb von Gasohol und CNG ausgelegt worden ist, zeigt auch keine messbaren Formaldehyd-Emissionen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass ein schlechter Wartungszustand oder ein nicht angepasster Brennverlauf die Formaldehydemission um Größenordnungen erhöhen kann, und dass mit geeigneten Abgasnachbehandlungssystemen Reduktionen um ca. 90% möglich sind.

1.4 Ziele der Arbeit

Während schon lange bekannt ist, dass Motoren Formaldehyd emittieren, gibt es nur sehr wenige Untersuchungen, die eine genaue Vorhersage der Formaldehydemissionen einer Motorenfamilie gestatten würden. Sind Motoren mit Abgasnachbehandlungssystemen ausgestattet, besteht nur wenig Handlungsbedarf, Formaldehydrohemissionen zu reduzieren, da diese im Katalysator weitgehend abgebaut werden. Daher betrifft die innermotorische Formaldehydreduktion nur ein kleines Segment von Stationärmotoren, das aber ein breites Spektrum an Brennverfahren aufweist. Im Bereich moderner Magermotoren kann nur auf die Ergebnisse des FVV-Vorhabens zurückgegriffen werden. Dabei wurden zwar einige Details der Formaldehydbildung herausgearbeitet, viele Motorparameter waren jedoch so gewählt, dass sie für die heute im Einsatz befindlichen Motoren nicht relevant waren. Es wurden nur sehr niedrige Lastpunkte untersucht, Ladungswechsel und Muldengeometrien waren nicht optimiert und Motoren mit Vorkammerzündung wurden gar nicht untersucht. Da aber die Formaldehydbildung, die einzelnen Mechanismen der Formaldehydentstehung und seines Abbaus, sehr empfindlich von den Umständen der Verbrennung abhängen, schon geringe Temperaturunterschiede oder sonst vernachlässigte Geometriedetails große Auswirkungen auf emittierte HCHO-Konzentrationen haben, lassen sich die Ergebnisse nicht auf die Motoren umlegen, die hier im Fokus stehen.

Ein signifikanter Teil der Motoren in Blockheizkraftwerken kann die heutigen HCHO-Grenzwerte nicht einhalten, sollten die Grenzwerte verbindlich auf 40 mg/Nm³ oder noch tiefer gesenkt werden, müssen an sich schon sehr ausgereifte Verbrennungsverfahren noch weiter optimiert werden. Dabei darf die Einhaltung der Emissionsgrenzen für Stickoxide und vor allem auch der Wirkungsgrad nicht beeinträchtigt werden.

Ziel dieser Arbeit ist es daher, unter realitätsnahen Betriebsbedingungen die Quellen der Formaldehydemissionen zu identifizieren und zu quantifizieren und innermotorische Maßnahmen zur Verbesserung der Formaldehydemissionen aufzuzeigen und zu bewerten. Dabei soll auch der Einsatz von Biogasen berücksichtigt werden und der Einfluss der Motoralterung auf die Formaldehydemissionen herausgearbeitet werden.

Es soll gezeigt werden, wie Grenzwerte von 60 mg/Nm^3 stabil eingehalten werden können, und welche Maßnahmen ergriffen werden müssen, um 40 mg/Nm^3 oder weniger erreichen zu können.

2 Formaldehyd-Bildungsmechanismen

2.1 Grundlagen der Formaldehydbildung aus Methan

Bei der Verbrennung von Kraftstoffen im Motor finden zahlreiche chemische Reaktionen statt. Geschehen diese Reaktionen sehr rasch, oder steht sehr viel Zeit zur Verfügung, laufen Hin- und Rückreaktionen so lange ab, bis sich ein chemisches Gleichgewicht zwischen Ausgangs- und Endprodukten eingestellt hat. Betrachtet man die Produkte einer innermotorischen Verbrennung von Methan bis zum chemischen Gleichgewicht, ergeben sich bei Verbrennungen unter Luftüberschuss Konzentrationen von HCHO von unter 0,1 ppb [11], Messungen an Motoren ergeben aber Werte in der Größenordnung von 10 – 100 ppm. Diese Emissionen müssen daher Produkte lokal unvollständiger Verbrennung und Oxidation sein. Daher ist es notwendig, bei der genauen Analyse von Formaldehyd-Bildung und -Abbau reaktionskinetische Betrachtungen einzubeziehen [18].

Schon die vergleichsweise einfache Oxidation von Methan, dem einfachsten Kohlenwasserstoff, besteht nicht aus einer Elementar-Reaktion



sondern aus hunderten Elementarreaktionen, wie z.B.



...

Die Reaktionskinetik der Oxidation von Kohlenwasserstoffen (oder Teile davon) ist in der Literatur umfangreich untersucht und beschrieben [29 - 79], und es existieren zusammengefasste reaktionskinetische Schemata, die allerdings mehrere 100 Elementarreaktionen und über 100 chemische Spezies umfassen. Eine frühe Zusammenfassung dieser Mechanismen findet man in [32], weitere Erkenntnisse in [36], eine Zusammenfassung und Bewertung gibt es in [72], neueste Entwicklungen findet man in [75]. Für die Verbrennung von Methan gibt es mehrere durch Messungen abgesicherte Mechanismen, die bekanntesten sind GRI-Mech [57], Konnov [63] und [73], Leeds [67] und Hidaka [59]. GRI-Mech besteht aus mit 325 Elementarreaktionen und 53 Spezies, Konnov aus 1200 Reaktionen und 127 Spezies, in denen allerdings auch Stickoxid-Reaktionen enthalten sind. Hidaka hat ein besonderes Augenmerk auf Formaldehyd und umfasst 157 Reaktionen und 48 Spezies, hat allerdings nur einen Druckbereich von 1,6 bis 4,4 bar verifiziert. Der Leeds-Mechanismus beinhaltet 351 Reaktionen und 37 Spezies. Auch wenn alle diese

Mechanismen zum Beispiel beim Zündverzögerung gute Übereinstimmung zeigen, sind sie doch in der Beschreibung der Elementarreaktionen sehr unterschiedlich. Selbst wenn die verschiedenen Mechanismen dieselben Reaktionsgleichungen verwenden, können Reaktionsraten und Faktoren durchaus unterschiedlich sein. Konnov und Leeds haben zum Beispiel 142 Reaktionsgleichungen strukturell gemeinsam, völlig identisch sind jedoch nur 76 davon.

Insbesondere Reaktionsraten bei hohen Drücken und/oder hohen Temperaturen sind wegen messtechnischer Schwierigkeiten weiterhin mit großen Unsicherheiten behaftet. Eine kritische Komponente in der Oxidation von Methan ist das Methyl-Radikal CH_3 , da es vergleichsweise stabil ist und damit zu einem Abbruch der Reaktion führen kann. Reaktionspropagierend wirken hingegen das Hydroxyl(OH)- und das Formyl(HCO)-Radikal. Insbesondere für das Formylradikal bestehen große Unterschiede in den Konstanten der Reaktionsraten in den einzelnen Mechanismen, die abhängig von der Temperatur mehrere Größenordnungen umfassen können [33] [34] [61] [62] [68] [69].

Verifiziert werden Reaktionspfade und Reaktionsraten in experimentellen Aufbauten, die zwar einen abstrahierten Versuchsaufbau mit einfachen Strömungszuständen haben (rotationssymmetrische Strömungen, die als zweidimensional angenähert werden können), aber realen Anwendungen ähnlich sind, wie zum Beispiel das Verlöschen oder Zünden einer Flamme in Wandnähe. Da die Strömungsgeschwindigkeiten, Luftverhältnisse oder Wandtemperaturen in einem weiten Bereich variiert werden und Konzentrationen einzelner Reaktionsprodukte gemessen werden können, sind damit Verifikationen von Reaktionsschemata auch für komplexere Anwendungen möglich [38] [39] [48] [49] [50] [65].

Im motorischen Bereich sind diese Reaktionen nicht nur für die Schadstoffbildung relevant, sondern auch für den Zündverzögerung, daher werden spezifische Reaktionsschemata für den Zündverzögerung erstellt und daran verifiziert [56] [70] [74].

Speziell auf die Berechnung von Formaldehyd ausgerichtete Reaktionspfade existieren für atmosphärische Anwendungen, in denen als Randbedingungen niedrige Drücke, niedrige Temperaturen und photolytische Einflüsse gelten [31] [55] [64], für motorische Anwendungen sind diese Gleichungen nicht geeignet.

Reaktionsgleichungen für z.B. $\text{HCHO} + \text{O}_2$ [29] [52], $\text{HCHO} + \text{H}$ [54], $\text{HCHO} + \text{C}_2\text{H}_3$ [76] oder $\text{HCHO} + \text{CH}_3$ [35] existieren zwar auch für motorisch relevante Temperaturbereiche (von 300 K – 3000 K), es können aber nur Druckbereiche von 0,7 bar bis 2,5 bar experimentell nachgewiesen werden. Allerdings liegen die Reaktionskonstanten verschiedener Veröffentlichungen für diese Temperaturbereiche teilweise um Größenordnungen auseinander, und auch die Konzentrationen von z.B. CO als Endprodukt werden von GRI-Mech [57] um bis zu 80% höher bzw. 30% niedriger berechnet als experimentell gemessen wird [52]. Auch in letzter Zeit konnten mit neuen Untersuchungsmethoden noch neue Reaktionspfade für die Formaldehyd-Reaktionen gefunden werden [78].

Noch komplexer wird die Simulation der Reaktionskinetik, wenn der Einfluss von Stickoxiden, die im motorischen Bereich immer relevant sind, mitberücksichtigt wird. NO kann als Radikalfänger wirken, das heißt, es kann mit OH oder HCO reagieren und

diese damit aus den Reaktionen entfernen, wodurch es zu einem Reaktionsabbruch kommen kann. Andererseits kann es auch die Bildung dieser Radikale fördern. Die verschiedenen Möglichkeiten des NO, Reaktionen zu beeinflussen, hängen von der Temperatur, dem Druck und den Konzentrationen der einzelnen Spezies ab. So kann NO bei niedrigen Temperaturen OH-Radikale bilden und damit die CH₄-Oxidation beschleunigen, wobei NO₂ gebildet wird. Bei mittleren Temperaturen von 560 K bis 850 K und hohem Druck dominiert ein anderer Mechanismus, der zwar ebenfalls die Oxidation fördert, aber über einen katalytischen Prozess, der kein NO₂ bildet. Bei hohen NO-Konzentrationen wird andererseits eine Rekombination der Radikale OH und HCO und damit ein Reaktionsabbruch erreicht [30] [40] [41] [42] [43] [44] [45] [47] [53] [60] [66] [71] [79]. Solche Reaktionsschemata werden einerseits für die Schadstoffausbreitung in der Atmosphäre, andererseits für die Abgasnachbehandlung stationärer Systeme wie Brenner untersucht, da auch hier einfache Strömungsverhältnisse herrschen.

Diese Umfänge an Gleichungssystemen erfordern großen Rechenaufwand, sodass nur räumlich und zeitlich verhältnismäßig einfache Verbrennungen mit diesem Detaillierungsgrad gelöst werden können. Vorgänge im Motor, im speziellen die Formaldehydbildung, sind wegen der starken zeitlichen und räumlichen Variation der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck, Konzentrationen, ...) nicht bewältigbar.

Um den Rechenaufwand zu verringern, kann man Reduktionen der Komplexität vornehmen. Es gibt verschiedene Methoden, komplexe Reaktionssysteme zu analysieren, um für die Genauigkeit des Ergebnisses nicht relevante Reaktionen zu identifizieren und damit vernachlässigen zu können [18]. Eine Möglichkeit ist die Analyse der Reaktionspfade. Dabei werden Reaktionen, die einen geringen Beitrag an der Bildung einzelner Spezies leisten, eliminiert. Der Vergleich einer stöchiometrischen mit einer fetten vorgemischten CH₄-Verbrennung zeigt, dass je nach Luftverhältnis λ unterschiedliche Reaktionen dominant sind und damit unterschiedliche Reaktionspfade berücksichtigt werden müssen. Nur bei magerer Verbrennung unter Luftüberschuss geht die Methan-Verbrennung im Hauptpfad durch Formaldehyd (Abbildung 10). Herrscht Luftmangel rekombinieren sich die Methyl-Radikale weitgehend zu Ethen (C₂H₆) anstatt weiter zu Formaldehyd zu oxidieren. Erdgas-Motoren, die fett betrieben werden, zeigen dementsprechend auch um Größenordnungen geringere Formaldehydemissionen als mager betriebene.

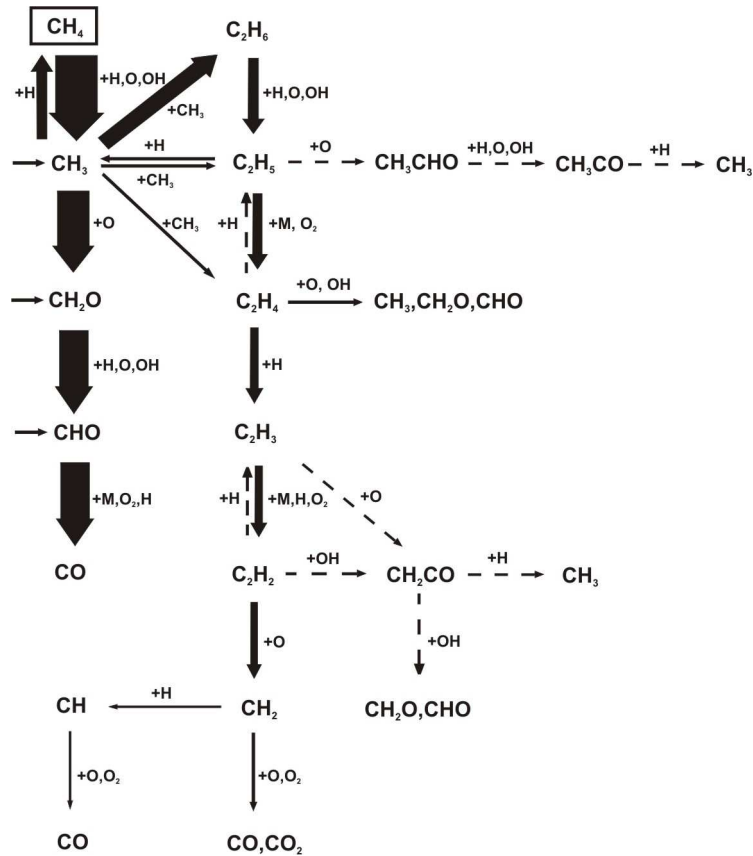


Abbildung 10: Reaktionspfad CH₄-Oxidation bei stöchiometrischer Verbrennung (aus [18])

Allerdings kann man auch unter stark vereinfachten Randbedingungen Rückschlüsse auf die Verbrennung im Motor ziehen. Bei der vollständigen reaktionskinetischen Analyse einer stationären laminaren Flamme [37] bei $\lambda = 1,12$ zeigt sich, dass HCHO schon sehr früh in der Flamme gebildet wird, die maximale Formaldehydkonzentration von 1300 ppm tritt vor der des CO auf. Es wird sehr schnell wieder verbraucht, die Konzentration fällt auf annähernd 0 noch bevor OH seinen Peak erreicht hat. Da Formaldehyd wie auch OH-Radikale laseroptisch gut erfasst und identifiziert werden können, wird das auch durch optische Messung von Formaldehyd und OH bestätigt [80] [81] [82]. Der Vergleich mit dem Temperaturverlauf zeigt, dass das Maximum der HCHO-Konzentration bei 1100 K liegt, und dass bei 1500 K kein HCHO mehr vorhanden ist. Daraus kann auch für die reale, turbulente Verbrennung im Motor geschlossen werden, dass, sobald Temperaturen von über 1100 K erreicht werden und ausreichend Radikale wie OH vorhanden sind, Formaldehyd rasch abgebaut wird und nicht als Verbrennungsprodukt übrigbleibt.

Einfachere Bedingungen herrschen zum Beispiel auch im Abgastrakt, und dort können realitätsnahe potenziell relevante Reaktionen berücksichtigt werden. Bezieht man den Einfluss von Stickoxiden [71] auf die Nachreaktionen im Abgas mittels eines reduzierten Reaktionsmechanismus von 26 Reaktionsgleichungen und 16 Spezies mit ein, zeigt sich, dass die Oxidation von Formaldehyd durch das Vorhandensein von NO (in der Untersuchung 500 ppm) begünstigt wird. Ist kein NO vorhanden, beginnt die Oxidation von HCHO über 900 K, wobei die Reaktionsraten mit steigendem λ leicht

abnehmen. Bei Sauerstoffüberschuss und Vorhandensein von NO beginnt eine HCHO-Oxidation bereits bei 750 K (bis 1100 K). Bei unterstöchiometrischen Bedingungen verringert NO die Oxidationsrate von HCHO, da es mit dem Formylradikal (HCO) zu CO und HNO reagiert, das stabiler ist als HCO.

2.2 Entstehung von Formaldehyd im Motor

In [83] wurden einzelne Mechanismen in Bezug auf ihren Beitrag zur Gesamtkohlenwasserstoffemission für Pkw-Ottomotoren abgeschätzt. Da Formaldehyd als leicht reagierendes Produkt unvollständiger Verbrennung dort auftreten muss, wo nicht- oder teiloxidierte Kohlenwasserstoffe auftreten, müssen dafür dieselben Mechanismen – wenn auch möglicherweise in anderer Gewichtung – verantwortlich sein. Demzufolge nehmen bei Motoren mit Benzin als Kraftstoff ca. 9% des Kraftstoffes nicht an der Hauptverbrennung teil. Durch Nachreaktionen außerhalb der Flammenfront und „Recycling“ (z.B. beim Blowby) werden diese Kohlenwasserstoffe aber soweit reduziert, dass am Motorausstritt (vor Katalysator) nur mehr 1,8% des Kraftstoffes als Kohlenwasserstoffe emittiert werden. Zu diesen Emissionen tragen bei:

Quelle	Anteil an den HC-Emissionen - flüssige Kraftstoffe	Anteil an den HC-Emissionen - gasförmige Kraftstoffe
Flammenverlöschen	5%	6%
Spalten	38%	58%
Ölfilm	16%	-
Ablagerungen	16%	25%
Flüssiger Kraftstoff	20%	-
Undichtigkeiten am Auslassventil	5%	11%

Tabelle 3: Innermotorische Quellen der HC-Emissionen bei Flüssigkraftstoffen (aus [83])

Da bei Motoren mit gasförmigen Kraftstoffen keine Emissionen von Effekten des flüssigen Kraftstoffes und fast keine Einflüsse des Ölfilms (siehe Kapitel 6.2) auftreten, verschieben sich die Gewichtungen unter Berücksichtigungen der Nachreaktionen, wie in Tabelle 3, dritte Spalte, dargestellt.

Die dominanten Bildungsmechanismen des Formaldehyds sind demnach die unvollständige Verbrennung beim Verlöschen von Flammen an der Wand in der Ladung, das Speichern und Teil-Oxidieren unverbrannten Kraftstoffes in Spalten und in Ablagerungen und Undichtigkeiten am Auslassventil. Diese Mechanismen können durch die Verbrennungsführung, durch die Gestaltung der Spaltgeometrien und durch die Steuerzeiten beeinflusst werden. Es wird davon ausgegangen, dass Undichtigkeiten am Auslassventil bei sorgfältig gewarteten Stationärmotoren eine untergeordnete Rolle spielen.

Neben diesen Simulationen gibt es auch Messungen aus dem Zylinder eines Zweitaktmotors, um die Entstehungsmechanismen zu untersuchen [84]. Verwendet

wurden unterschiedliche Entnahmeventile im Zylinderkopf, in der Zylinderbuchse etwa auf halbem Hub und nahe des Auslassventils des 2-Takt-Motors.

Im Zylinderkopf wurde ein großes Tellerventil entweder während der Verdichtung (nach Schließen des Auslassventils und Einblasung des Kraftstoffes bis kurz vor OT, aber nach der Zündung) oder der Expansion (nach Ende der Verbrennung bei 30°KW nach OT bis zum Öffnen des Auslassventils) geöffnet, und die entnommenen Gase wurden über 8 nicht unmittelbar aufeinanderfolgende Arbeitsspiele gesammelt und mittels FTIR analysiert. Dieses Ventil sollte über seine große Entnahmemenge eine für die gesamte Zylinderladung repräsentative Probe ziehen, auf Kosten der Beeinflussung der Verbrennung selbst. Alternativ dazu wurde an der selben Stelle ein kleineres Ventil verwendet, das nur Proben aus der unmittelbaren Umgebung des Ventils ansaugte, dies dafür bei jedem Arbeitstakt. Dadurch konnte ebenfalls ein für die Analyse ausreichender Massenstrom erreicht werden.

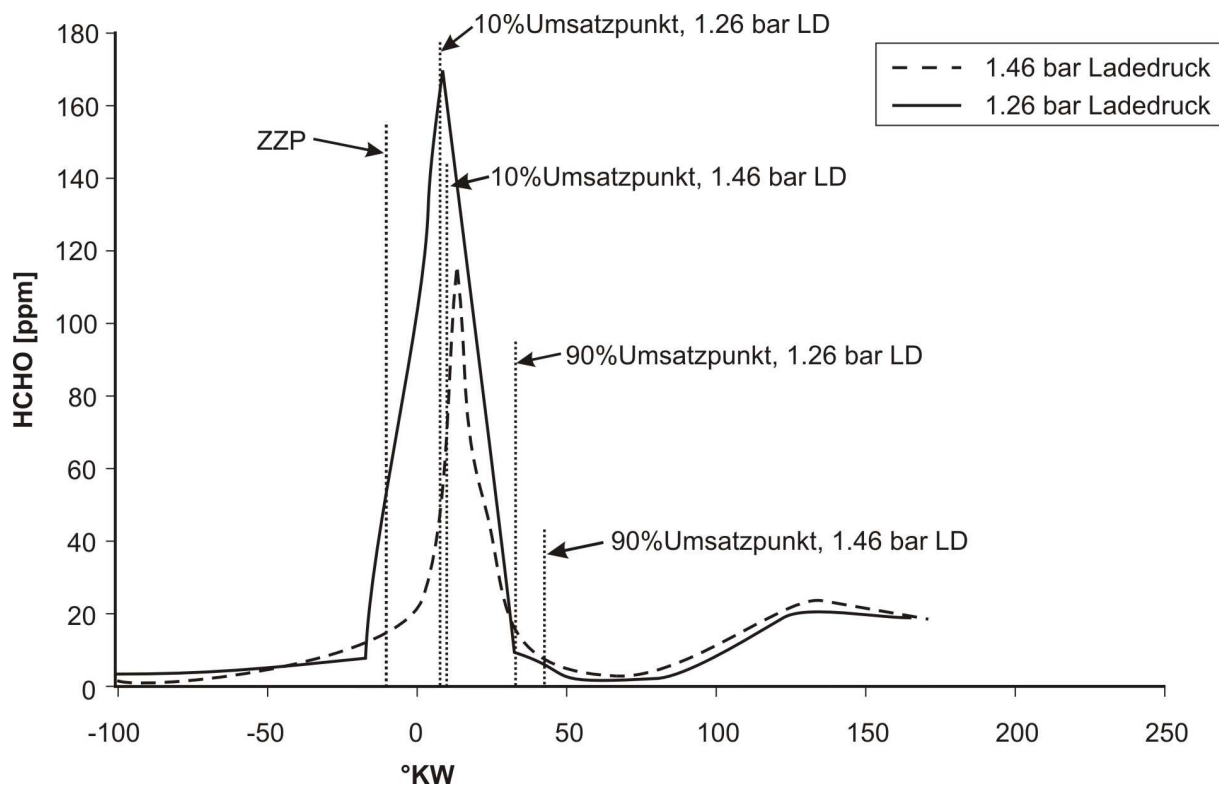


Abbildung 11: Formaldehydverlauf aus den Messungen des schnellen Entnahmeventils im Zylinderkopf bei zwei verschiedenen Lastpunkten (aus [84])

Abbildung 11 zeigt Ergebnisse des schnellen Entnahmeventils im Zylinderkopf über °KW für zwei verschiedene Ladedrücke. Bei beiden Messpunkten wurde bei ca. 10°KW vor OT gezündet. Bemerkenswert ist, dass bei 0,26 bar relativen Ladedrucks („26 kPag Boost“) die Formaldehydkonzentrationen bereits vor der Zündung stark ansteigen, also bereits Vorreaktionen in der Verdichtung stattfinden, wie auch in Kapitel 4 theoretisch hergeleitet wird. Interessant sind auch die Höhe und Lage des HCHO-Konzentrations-Maximums. Aufgrund der Größe (9,9 mm²) und der Öffnungsdauer (Minimum 5°KW) des Ventils kann nicht die Flammenfront selbst exakt aufgelöst werden, die Probe beinhaltet Zonen und Zeitpunkte vor, während und nach

der Flamme. Die gemessenen Maximalwerte der Konzentration sind daher Mittelwerte über einen breiten Flammenfrontbereich und damit um eine Größenordnung kleiner als aus reaktionskinetischen Berechnungen [37] zu erwarten wäre. In das Diagramm sind auch die aus dem Brennverlauf ermittelten 10%- und 90%-Umsatzpunkte eingezeichnet. Die Maxima der Formaldehydkonzentrationen liegen in beiden Fällen nach dem 10%-Umsatzpunkt. Die theoretische Berechnung des Flammenfortschritts zeigt, dass die Spitze der Formaldehydkonzentrationen an der Position des Entnahmeventils (ca. 19 cm von der Zündkerze) bereits deutlich vor der Ankunft der Flamme erreicht wird. Das bestätigt theoretische Überlegungen, dass Formaldehyd in Flammenvorreaktionen während der Kompression und im noch unverbrannten Gemisch gebildet wird. Das hier gebildete Formaldehyd wird allerdings, wie die Abbildung zeigt, durch die Flamme fast vollständig verbraucht. Nach dem 90%-Umsatzpunkt bzw. 50°KW fällt die HCHO-Konzentration auf unter 5 ppm. Allerdings steigt die HCHO-Konzentration danach während der Expansion wieder an, bis das Auslassventil öffnet. Diese späten Formaldehydanteile – vermutlich aus Spalten ausgeströmt – sind für die Abgasemissionen verantwortlich.

Weiters wurden an der Zylinderwand auf halbem Hub und im Auslassventil jeweils Druckventile verwendet, die so eingestellt waren, dass das obere Ventil öffnete, wenn im Expansionshub der Kolben das Ventil freigab und höherer Druck anlag als während der Verdichtung. Das Ventil im Auslass öffnete, wenn höherer Druck anlag als der Ansaugluftdruck, sodass es nur während des Ausschlebens geöffnet hatte.

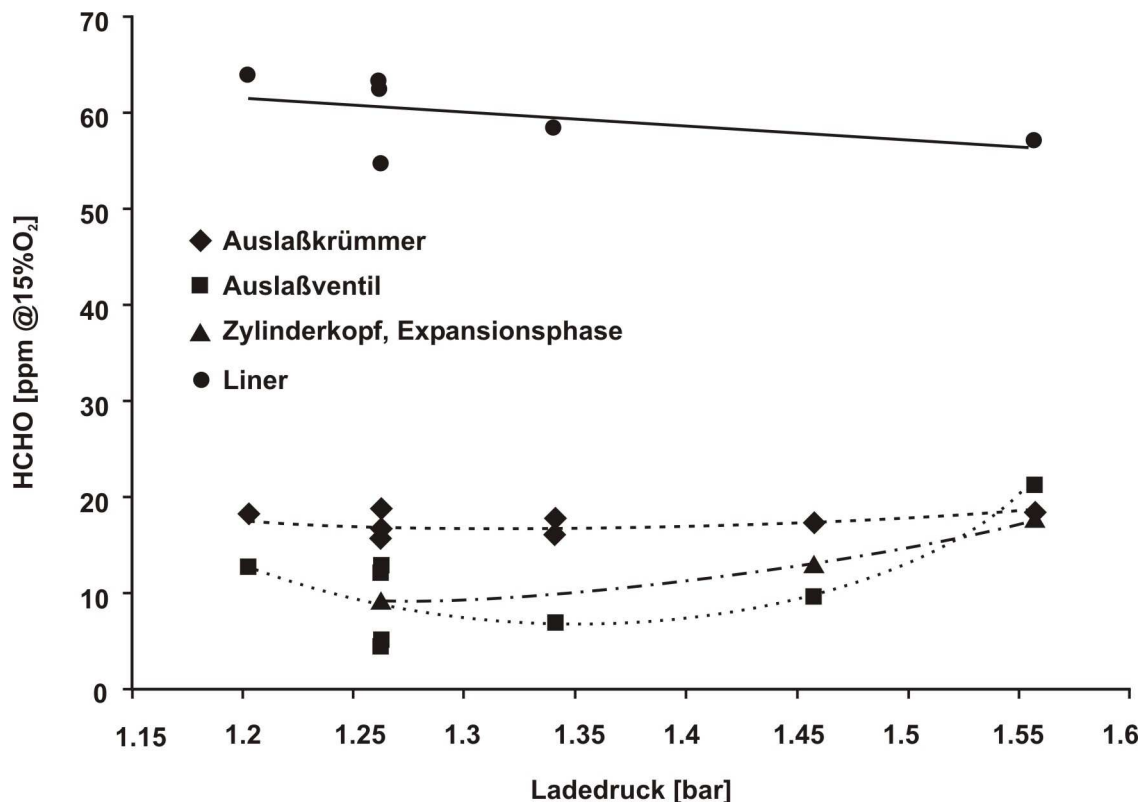


Abbildung 12: Vergleich der Formaldehydkonzentrationen verschiedener Messstellen im Zylinder und Abgastrakt (aus [84])

Abbildung 12 zeigt einen Vergleich der gemessenen Formaldehydkonzentrationen der verschiedenen Entnahmeventile und aus dem Abgasstrang. Auffallend ist dabei, dass die Messwerte aus dem Auslassventil, aus dem großen Entnahmeventil im Zylinderkopf während der Expansion und aus dem Auspuff - wenn auch teilweise mit Unterschieden um den Faktor 2 - weitgehend übereinstimmen. Die niedrigen Werte aus dem Auslassventil können damit erklärt werden, dass durch die Lage des Ventils abhängig vom Spülgefälle lokal eine Verdünnung mit Frischluft stattfinden kann, die das Ergebnis verfälscht. Auch zeigen die Werte, dass die Strömungsverhältnisse im Auslassventil die Abgasemissionen beeinflussen können, da in zwei von drei Fällen die durchschnittliche HCHO-Konzentration in der Zylinderladung („Zylinderkopf, Expansionsphase“) niedriger ist als die im Auspuff gemessene („Auslasskrümmer“), was darauf hindeutet, dass Zonen mit höherer HCHO-Konzentration bei diesen Lastpunkten bevorzugt in den Auspuff gelangen.

Das am Liner auf halbem Kolbenweg entnommene Gas aber zeigt Formaldehydkonzentrationen, die konstant um den Faktor 3 höher liegen als die anderen. Im Vergleich zur durchschnittlichen Zylinderladung liegen die Werte sogar 4-6 Mal höher. Dies ist ein klarer Hinweis auf die dominante Bedeutung des Feuersteg-Spaltes auf die Formaldehydbildung, da dieses Entnahmeventil weitgehend Proben aus der unmittelbaren Wandnähe, nachdem der Kolben diesen Bereich freigegeben hat, sammelt. Diese Probe repräsentiert daher den Feuerstegspalt und die aus dem Feuersteg ausgeströmten und sich an die Wand angelagerten Gasmassen.

In [85] wurden die Auswirkungen unterschiedlicher Kraftstoffe auf Menge und Zusammensetzung von Kohlenwasserstoffemissionen untersucht. Es konnte aufgrund der Verdampfungs- und Löslichkeitsunterschiede der gasförmigen und der flüssigen Kraftstoffe und der chemischen Eigenschaften der Stoffe abgeschätzt werden, wie groß die Einflüsse einzelner Entstehungsmechanismen sind. Berücksichtigt wurden das Flammenverlöschten an der Wand, das Zwischenspeichern im Ölfilm, der Einfluss des Verdampfens flüssiger Kraftstoffe und der Einfluss von Spalten. Die herausragend hohen Anteile an völlig unverbranntem Kraftstoff bei Methan – im Gegensatz zum ebenfalls gasförmigen Ethan – lassen darauf schließen, dass der dominante Mechanismus der Kohlenwasserstoffemissionsentstehung zunächst die Speicherung unverbrannten Kraftstoffes in Spalten und die nach dem Ausströmen in den noch heißen Brennraum sehr träge Nachreaktion von Methan aufgrund der sehr hohen Aktivierungsenergie der CH_4 -Oxidation (verglichen mit der C_2H_6 -Oxidation) ist.

Die Untersuchungen kommen also sowohl für Pkw-(Benzin)motoren als auch für 2-Takt-Gasmotoren zum Schluss, dass die meisten Formaldehyd-Emissionen aus dem Feuersteg stammen. Zu untersuchen ist jedoch, ob dies auch für 4-Takt-Gasmotoren im Magerbetrieb gilt.

3 Versuchsträger und Auswahl des Messverfahrens

3.1 Versuchsträger

Zur Untersuchung der Formaldehydbildungsmechanismen an Großgasmotoren standen Messungen am Kompetenzzentrum für umweltfreundliche Stationärmotoren LEC und bei GE Jenbacher sowie an GE Jenbacher-Motoren im Feld zur Verfügung.

Bei allen Motoren handelt es sich um stationäre Großgasmotoren mit Einzelhubräumen von 3 l bis 6 l, die mit Luftüberschuss betrieben werden, um ohne Abgasnachbehandlung Stickstoffoxid(NO_x)-Emissionen innerhalb der Grenzwerte der TA Luft zu halten.

Im Serieneinsatz werden diese Motoren als V-Motoren mit 12 bis 24 Zylinder in Blockheizkraftwerken eingesetzt und mit Erdgas, Gruben-, Deponie-, Klär- oder Biogasen sowie Sondergasen aus industriellen Prozessen betrieben.

Beide Motorenreihen können durch Variation der Kolben mit Verdichtungsverhältnissen von $\epsilon = 11,5$ bis $\epsilon = 13,5$ betrieben werden.

	BR4	
	Forschungsmotor	Serienmotor
Bohrung [mm]	145	
Hub [mm]	185	
Hubvolumen pro Zylinder [dm ³]	3,05	
Pleuellänge [mm]	320	
Verdichtungsverhältnis	11,8 -13,5	
Drehzahl [min ⁻¹]	1500/1800	
Anzahl Einlass-/Auslassventile	2/2	
Verbrennungskonzept	Vorkammer- oder Direktzündung	
Anzahl der Zylinder	1	12-20
Aufladung	Fremdaufladung	Abgasturboaufladung

Tabelle 4: Motordaten BR4 [86]

	BR6	
	Forschungsmotor	Serienmotor
Bohrung [mm]	190	
Hub [mm]	220	
Hubvolumen pro Zylinder [dm ³]	6,24	
Pleuellänge [mm]	425	

Verdichtungsverhältnis	11,5-13	
Drehzahl [min^{-1}]	1500	
Anzahl Einlass-/Auslassventile	2/2	
Verbrennungskonzept	Vorkammerzündung	
Anzahl der Zylinder	1	12-24
Aufladung	Fremdaufladung	Abgasturboaufladung

Tabelle 5: Motordaten BR6 [87]

An den Prüfständen ist Motorprüfstands-Standardmesstechnik im Einsatz, darüber hinaus steht auch Sondermesstechnik wie Fast-FID (Hochgeschwindigkeits-Flammen-Ionisations-Detektor zur kurbelwinkelaufgelösten Messung der Gesamtkohlenwasserstoffe) zur Verfügung.

3.2 Formaldehyd-Messtechnik

Formaldehyd als toxischer Stoff wird schon seit den 1970er Jahren untersucht, die meisten Veröffentlichungen beziehen sich allerdings auf Formaldehyd als Luftschadstoff in sehr geringen Konzentrationen, da zunächst Formaldehyd aus Holzspanplatten als Verursacher des „sick building syndrome“ bekannt wurde.

Wie für alle Messungen physikalischer Größen gilt, dass das Messverfahren der Messgröße, den zu erwartenden Messwerten und den Messbedingungen anzupassen ist. Messverfahren, die zur Innenraumimmissionsmessung mit Konzentrationen von nur wenigen ppb bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck und über eine Messdauer von mehreren Tagen bis Wochen geeignet sind, können nicht direkt für motorische Anwendungen bei zu erwartenden Konzentrationen von 0-100 ppm, bei Temperaturen von bis zu 1000°C und starken Druckschwankungen angewendet werden. Auch ist der Einfluss anderer Komponenten des Messgases zu berücksichtigen, um Messfehler zu vermeiden. Darüber hinaus besteht bei Abgasmessungen der Wunsch, die Messwerte mit möglichst kurzer Messdauer und möglichst geringer Auswertzeit ermitteln zu können. Diesem Ziel wird gegenüber dem Verlust an Genauigkeit hin und wieder Vorrang eingeräumt.

3.2.1 Indirekte Messmethoden zum Nachweis von HCHO

3.2.1.1 Gaschromatographie

Gaschromatographische Methoden zur direkten Messung von Formaldehyd scheitern daran, dass Formaldehyd mit dem bei der Gaschromatographie verwendeten Detektor – FID (Flammenionisationsdetektor) nicht detektiert werden kann, da FIDs nur Kohlenwasserstoffverbindungen ohne Sauerstoffbindungen erfassen. Möglichkeiten, Formaldehyd in einem Gaschromatographen zu messen, bestehen darin, dass man Formaldehyd mittels Katalysatoren zu detektierbaren Verbindungen reagieren lässt. In [88] war die detektierte Substanz, in die Formaldehyd umgewandelt wurde, Methan, ein Verfahren, das für Motoren mit Erdgasanteilen im Kraftstoff ungeeignet ist, da im

Abgas ein Vielfaches der Formaldehydkonzentrationen an Methan aus unverbranntem Kraftstoff vorhanden ist.

3.2.1.2 Flüssigkeitschromatographie

Sehr viele lang etablierte und stabile Messmethoden für Formaldehyd [1] beruhen auf dem Nachweis von HCHO, das in flüssiger oder fester Form angereichert wird und erst dann gemessen wird. Eine kontinuierliche Messung ist dabei nicht möglich, da das angereicherte Formaldehyd erst im Labor verarbeitet und gemessen werden kann. Die Detektionsgrenzen ergeben sich aus der Dauer und Menge der Probennahme.

Formaldehyd wird in Gaswaschflaschen oder beschichteten Kartuschen gesammelt, und im Labor dann mit photometrischen, chromatographischen oder Fluoreszenz-Methoden gemessen. Als ein sehr gebräuchliches Verfahren, das in der TA Luft [6] in der Form der VDI-Richtlinie 3862 Blatt 1 [89] bis Blatt 7 [95] für Abgasemissionen vorgeschrieben wird, ist das DNPH-HPLC-Verfahren [90] [91] [95] [96] herausgegriffen.

DNPH-HPLC (2,4-Dinitrophenylhydrazin-High Performance Liquid Chromatography) kann Konzentrationen von weniger als 1 ppb bis ungefähr 160 ppm nachweisen, und einzelne Aldehyde (Formaldehyd, Acetaldehyd (CH_3CHO), Propylaldehyd ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$), ...) und Ketone (Propanon (= Aceton $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$), 2-Butanon ($\text{CH}_3\text{-CO-C}_2\text{H}_5$), ...) getrennt bestimmen. Es gibt eine Querempfindlichkeit auf NO_2 und Wasser, die aber durch geeignete Probennahme reduziert werden kann.

Das Messgas wird konditioniert (gefiltert und beheizt) und durch eine gekühlte Gaswaschflasche (VDI 3862 Bl. 2 [90] bzw. Bl. 7 [95]) und/oder eine Kartusche (VDI 3862 Bl. 3 [91]) geleitet, die 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Lösung (Gaswaschflasche) oder auf festem Sorptionsmaterial (Kartusche) enthält. 2,4-Dinitrophenylhydrazin reagiert mit den jeweiligen Aldehyden bzw. Ketonen zu den entsprechenden Hydrazonen, die stabiler sind als die Aldehyde und Ketone und mehrere Tage bis zur Analyse gelagert werden können. Die Probennahme erfolgt typischerweise für 30 Minuten.

Nach VDI 3862 Blatt 7 wird der Absorptionslösung nach der Probennahme Tetrachlorkohlenstoff zugesetzt, um die Lagerfähigkeit insbesondere bei höheren Wassergehalten des Abgases zu verbessern. Die Methode mit der trockenen Kartusche (VDI 3862 Bl. 3 [91]) eignet sich für verdünnte Abgase mit niedrigeren HCHO-Konzentrationen.

Zur Analyse wird die Lösung aus der Gaswaschflasche bzw. der Kartusche in einem Hochleistungsflüssigchromatographen und einem UV-Detektor analysiert, wobei die einzelnen Hydrazone aufgrund ihrer Retentionszeit im Chromatographen identifiziert und über die Fläche unter dem charakteristischen Peak im Chromatogramm quantifiziert werden.

Die Querempfindlichkeit mit NO_2 ergibt sich aus der Reaktion von NO_2 mit der DNPH-Lösung, die schneller abläuft als die Reaktion mit den Aldehyden und Ketonen, und dabei das DNPH verbraucht. Daher werden Aldehyde, die nicht mehr zu Hydrazonen reagieren können, nicht detektiert. Wenn ein deutlicher Überschuss an DNPH vorhanden ist, der auch nach der Probennahme noch nachweisbar ist, sollte keine

Unterdetektion stattfinden. Weiters kann das Produkt der NO_2 -DNPH-Reaktion, das 2,4-Dinitrophenylazid, im Chromatogramm das Formaldehydsignal überlagern. Sind die chromatographischen Bedingungen optimiert, können die beiden Signale jedoch getrennt werden.

Die Querempfindlichkeit zu Wasser(dampf) ergibt sich aus der Tendenz der Hydrazone, mit Wasser auszukristallisieren, und damit in der Hochleistungsflüssigchromatographie nicht mehr aufzuscheinen. Werden sie in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, wird das verhindert.

Die Effizienz der Probennahme hängt von der Löslichkeit und Diffusion der gemessenen Komponente in das Lösungsmittel, dem Dampfdruck, der Temperatur, der Verweildauer, dem Volumenverhältnis zwischen Messgas und Lösungsmittel, dem Druckabfall und der Gleichmäßigkeit des Massenstroms ab. Um den Dampfdruck zu senken, wird daher die Gaswaschflasche mit Eis auf 0°C gekühlt. Unter idealen Bedingungen können bis zu 99% der Aldehyde und Ketone auf diese Weise gesammelt werden [96], die Genauigkeit des Gesamtverfahrens liegt dabei bei 10% - 15% bei gemessenen Konzentrationen von 0,05 ppm – 20 ppm.

3.2.2 Direkte Messmethoden zum Nachweis von HCHO

Da das DNPH-HPLC-Verfahren sehr zeitaufwändig sowohl in der Probennahme als auch in der Auswertung ist, sind Analysemethoden, die HCHO direkt in der Gasphase detektieren und quantifizieren, für die Untersuchungen an Motoren zu bevorzugen. Spektroskopische Methoden nutzen die Eigenschaft von chemischen Verbindungen, Licht in spezifischen Wellenlängenbereichen zu absorbieren. Aus der Luftgütemessung sind 3 Methoden bekannt: DOAS, TDLAS und FTIR.

3.2.2.1 DOAS

DOAS (Differential Optical Absorption Spectrometry) beruht auf der Absorption von UV- bzw. sichtbarem Licht. Die Differenzmessung des von der Lichtquelle emittierten und des nach der Messstrecke detektierten Lichtspektrums ergibt nach dem Beer-Lambert'schen Gesetz die Konzentration der gesuchten Komponente. Die Messstrecken müssen dabei, um geringe Konzentrationen nachweisen zu können, Hunderte Meter oder mehrere Kilometer lang sein, können aber mittels Spiegelsystemen auf einen kleineren Bauraum gefaltet werden. Im für HCHO relevanten UV-Spektralbereich mit einer Wellenlänge zwischen 300 nm und 350 nm, absorbiert aber zum Beispiel auch NO_2 , daher müssen diese Signale getrennt werden. Für die Messung von HCHO in der Atmosphäre ist DOAS ein weit verbreitetes System. Als Lichtquelle dienen je nach Anwendung das direkte Sonnenlicht, Xenon-UV-Lampen oder UV-Laser.

3.2.2.2 TDLAS

TDLAS (Tuneable Diode Laser Absorption Spectrometry) basiert auf demselben Messprinzip, allerdings wird mit einer durchstimmbaren Diode ein Laserstrahl mit auf die zu messende Komponente abgestimmter Wellenlänge erzeugt. Das Licht liegt dabei meistens im sichtbaren oder infraroten Wellenlängenbereich. Da nur eine

Wellenlänge emittiert und damit auch gemessen wird, braucht man zur Auswertung kein Spektrometer. TDLAS-Systeme können daher gleichzeitig nur eine Komponente messen, dies aber schon bei sehr niedrigen Konzentrationen und mit sehr kurzen Ansprech- und Messzeiten (5 ms).

3.2.2.3 FTIR

FTIR (Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie) misst ebenfalls die Extinktion, die durch das Durchleuchten eines Probengases auftritt. Durch die Anwendung eines Interferometers kann eine Intensitätsverteilung des Lichts erreicht werden, die als Interferogramm aufgezeichnet werden kann. Durch eine Fouriertransformation des Interferogramms kann auf die Intensität einzelner Wellenlängen umgerechnet werden. Mit einer Messung kann also im Gegensatz zu TDLAS ein Extinktionsspektrum und damit mehrere zu untersuchende Komponenten gleichzeitig erfasst werden. Allerdings ist die Messung langsamer und hat eine höhere Detektionsschwelle als TDLAS. Die effektive Länge der Messstrecke beträgt für den Messbereich oberhalb von 1 ppm 5 m. Die Schnelligkeit der Messung hängt einerseits von der Fülldauer der Messkammer ab, andererseits von der Geschwindigkeit der Auswertung. Mit heutigen Computersystemen ist damit schon eine Online-Auswertung mit Messfrequenzen bis zu 5 Hz möglich [97].

3.3 Auswahl des HCHO-Messsystems für Motorprüfstandsmessungen

Vergleichsmessungen im Luftgütebereich zwischen spektroskopischen und anderen Nachweismethoden [98 - 100] zeigten eine gute Übereinstimmung der spektroskopischen Methoden DOAS, FTIR und TDLAS untereinander mit mittleren Abweichungen bis zu 15% [98] bei Werten zwischen 3 ppb und 30 ppb, zwischen DOAS und FTIR [99] mit Abweichungen von maximal 11% zwischen 3 ppb und 40 ppb, und zwischen DOAS und FTIR in [100] von 5% bei Konzentrationen von 1,5 ppb bis 13 ppb. Die Unterschiede von DNPH-Kartuschen-Messungen zu den spektroskopischen Methoden lagen bei [98] bei -15%, bei [99] zwischen -32% und +24% (wobei Querempfindlichkeiten mit Ozon und Temperatureinflüsse auf die Probennahme der DNPH-Messung vermutet werden) und bei [100] von bis zu -25%. Bei allen Versuchsreihen wurden die größeren Unsicherheiten bei der DNPH-Methode aufgrund komplexeren und fehleranfälligeren Messverfahrens vermutet, es gibt allerdings speziell bei DOAS auch Unsicherheiten bezüglich der zur Messung notwendigen Spektren.

Für Messungen in Abgasen mit Konzentrationen im ppm-Bereich konnten keine veröffentlichten Vergleichsstudien gefunden werden, es wird aber davon ausgegangen, dass die Genauigkeit mit steigenden gemessenen Konzentrationen nicht abnimmt. Es ist daher im Vergleich der Messmethoden FTIR und DNPH-HPLC zu erwarten, dass die Methoden grundsätzlich ähnliche Genauigkeiten aufweisen, DNPH-HPLC aber wegen seiner Querempfindlichkeiten und Minderdetektionen aufgrund von motortypischen Abgasbestandteilen Nachteile zeigt. Auch ist die Anwendung von DNPH-HPLC im Messbetrieb deutlich fehleranfälliger als FTIR.

4 Einfluss der Verbrennungsführung auf die Formaldehydbildung

4.1 Verlöschen der Flamme in der Ladung

Bei vollständiger Verbrennung in der Flammenfront mit Temperaturen weit über 1500 K sollten keine signifikanten Mengen an Formaldehyd bestehen bleiben, die zu einer Abgasemission beitragen können. Nichtsdestotrotz hat die Verbrennungsführung – der Brennverlauf – großen Einfluss auf die Formaldehydemission. Zum einen kann es bei ungeeigneten Brennverläufen zum vorübergehenden, lokalen Verlöschen von Flammen in sehr turbulenten Bereichen kommen, wie es etwa beim Überströmen aus der Vorkammer auftreten könnte. Andererseits führt eine verschleppte Verbrennung dazu, dass in späten Verbrennungsphasen mit starker Expansion die Temperatur im Brennraum so rasch sinkt, dass die Wärmeentstehung bei der Verbrennung nicht mehr ausreicht, um die Flamme aufrecht zu erhalten.

Der Brennverlauf hat jedoch auch Auswirkungen auf Bereiche, die nicht von der Flamme erfasst werden. Temperatur- und Druckverläufe der unverbrannten Zone, zu der neben dem Restgas auch die Spaltvolumina gezählt werden müssen, sowie natürlich ihr Ausmass werden entscheidend vom Brennverlauf bestimmt.

Formaldehyd wird im Brennraum auch außerhalb der Flammenzonen gebildet. Zur Bildung von Formaldehyd aus Methan sind vergleichsweise geringe Temperaturen notwendig, die bei hochverdichtenden Motoren schon während der Kompression erreicht werden können.

[11] zitiert [101], die eine detaillierte reaktionskinetische Betrachtung der Verdichtung eines Bi-Fuel Motors durchführten, um den Einfluss des Formaldehyds auf den Zündverzögerung festzustellen. Für ein Verdichtungsverhältnis von 14,2 : 1 und ein Luftverhältnis von 1,67 (fuel-air equivalence ratio $\phi = 0,6$) errechneten sie für 10°vOT eine Konzentration von HCHO von 1 Vol%, das entsprach einer Umsetzung von 20% des vorhandenen Methans in Formaldehyd. Allerdings wurde das Formaldehyd in der folgenden Verbrennung sofort umgesetzt, 5°nOT war davon nichts mehr vorhanden.

4.2 Verlöschen der Flamme an der Wand

Zum Verlöschen der Flamme kommt es in Wandnähe (wall quenching) [102], wenn der Wärmestrom, der an die Wand verloren geht, bewirkt, dass die Temperatur in der Flamme soweit sinkt, dass die Oxidationsreaktionen nicht mehr weiterlaufen können.

Das Verlöschen der Flamme ist vor allem in Bezug auf die Emissionen an Gesamtkohlenwasserstoffen untersucht, die grundlegenden Überlegungen sind aber natürlich auch für die Formaldehydbildung als Untergruppe der unverbrannten Gesamtkohlenwasserstoffe gültig.

Kommt die Flamme in Wandnähe, bewirken die niedrigeren Temperaturen der Wand einen Wärmestrom, der eine Temperaturabsenkung in der Flammenfront bewirkt. Ist der Wärmestrom an die Wand groß genug, bewirkt er, dass die Flamme verlöscht. Die Entfernung des Flammenverlöschens zur Wand („quenching distance“ d_q) kann durch

einen Vergleich von Wärmefreisetzung in der Flamme mit dem Wärmeverlust an die Wand, berechnet werden. Für fremdgezündete Motoren ergeben sich daraus Werte von $d_q = 0,04$ bis $0,2$ mm [102].

Wie schon früher erläutert wurde, reagiert Formaldehyd bei ausreichend hohen Temperaturen auch außerhalb von Flammen und wird auch schon abgebaut, bevor die CO-Bildung ein Maximum erreicht hat. Findet daher nach dem Verlöschen der Flamme eine Wärmeübertragung von der verbrannten Zone in die unverbrannte Wandzone statt, oder kommt es zu Diffusion und aufgrund der Ladungsbewegung zu Konvektion, ist Formaldehyd eine der ersten Kohlenwasserstoffkomponenten, die zu CO und weiter zu CO₂ oxidieren.

In [102], [103] und [104] wurde durch Messungen nachgewiesen, dass unter für stöchiometrische bzw. leicht magere ($\phi = 0,9$) Pkw-Motoren normalen Bedingungen die Flamme sehr nahe an die Wand brennt. Kohlenwasserstoffe in der verbleibenden dünnen unverbrannten Schicht diffundieren sehr rasch (bis 40 °KW nOT bzw. innerhalb von 2 ms) in die heiße verbrannte Zone und oxidieren dort nach. Nur maximal 9-12% der Abgasemissionen an Kohlenwasserstoffen werden dort dem Flammenverlöschen an der Wand zugerechnet.

Eine Simulation [105], die Stofftransport durch Konvektion und die Kohlenwasserstoffreaktionen in Wandnähe durch einen einfachen Reaktionsmechanismus beschrieb, ergab zunächst um ca. 4-fach zu hohe Kohlenwasserstoff-Abgasemissionen. Durch Berücksichtigung der Diffusion fielen die Konzentrationen bis 60°KW nach OT auf Null. Durch einen Ansatz für Diffusion von Kraftstoff in den und aus dem Schmierölfilm und eine Berücksichtigung von Spaltenströmung konnten ähnliche Konzentrationsverläufe wie in [104] simuliert werden. Man kann also davon ausgehen, dass zwar die Flamme in Wandnähe verlöscht, die darauf folgende Diffusion jedoch unverbrannte Kraftstoffbestandteile rasch in die heißen Zonen transportiert und nachreagieren lässt.

In grundsätzlichen Untersuchungen von Reaktionen in Wandnähe anhand von laminaren, vorgemischten Strömungen senkrecht zu einer ebenen Fläche am Staupunkt [38] [39] [48] und in einer Gegenstrom-Diffusionsflamme [65] bzw. unter Berücksichtigung der katalytischen Eigenschaften der Wand [77] wurde gezeigt, dass das Flammenverlöschen stark von der Wandtemperatur, dem Luftverhältnis λ und der Strömungsgeschwindigkeit normal zur Wand abhängt. Es wurde auch gezeigt, dass ein einfacher Reaktionsmechanismus nicht mit ausreichender Genauigkeit den Ort des Flammenverlöschens vorhersagen kann. In [77] wurde darüber hinaus noch gezeigt, dass bei Wandtemperaturen bis 400°C der Abstand des Flammenverlöschens deutlich ansteigen kann, wenn die Oberfläche als Katalysator wirkt und der Verbrennungszone Radikale entzieht. Auch wenn der Großteil der gezeigten Ergebnisse für motorische Anwendungen wegen der großen Abstrahierung des Versuchsaufbaus nicht anwendbar ist, kann doch abgeleitet werden, dass die Formaldehydbildung an der Wand stark von λ abhängt, und bei stöchiometrischer Verbrennung ein Minimum hat, und sowohl bei magerem wie auch fettem Gemisch ansteigt. Ist die Temperatur (nahe der Wand) niedrig, reagieren CH₃-Radikale zu HCHO, das wegen zu niedriger Temperaturen nicht weiter zu CO reagiert. Vergleiche mit der Gleichgewichtskonzentration bei stöchiometrischer und magerer Verbrennung zeigen, dass in der Nähe (kalter) Wände

die HCHO-Konzentrationen um den Faktor 10^7 höher liegen können als im chemischen Gleichgewicht. Wegen der hohen Strömungsgeschwindigkeiten bei diesen Simulationen wurden Diffusionsvorgänge nach dem Verlöschen allerdings nicht berücksichtigt.

Es zeigt sich also, dass Formaldehyd, das durch das Flammenverlöschen in Wandnähe gebildet wird, in den höchsten Konzentrationen nur in unmittelbarer Wandnähe besteht, sofern es nicht ohnehin durch Diffusion in heißere Gebiete gelangt und weiterreagiert. Diese Zonen liegen auch strömungstechnisch in der Grenzschicht und werden daher teilweise nicht von Strömungsvorgängen erfasst, die diese Zonen aus dem Auslassventil transportieren würden [83]. Im nächsten Abschnitt wird näher darauf eingegangen.

4.3 Analyse der Messungen auf den Einfluss des Brennverlaufs auf die Formaldehydemissionen

In weiten Bereichen des Marktes ist die Einhaltung der Grenzwerte der TA Luft [6] gefordert, daher wird versuchstechnisch sehr oft die Emission von Stickoxiden von $\text{NO}_x = 500 \text{ mg/Nm}^3$ (Massenemission von 500 Milligramm je Kubikmeter Abgas im Normzustand von 273,15 K, 101,3 kPa umgerechnet auf einen Restsauerstoffgehalt von 5% O_2) als Regelgröße eingestellt. Im Weiteren werden daher, wenn es nicht anders angegeben ist, nur Messpunkte unter Vollast und bei einer NO_x -Emission von 500 mg/Nm^3 gezeigt.

Stickoxidemissionen sind wegen der Temperaturabhängigkeit der NO_x -Bildung ein erster Indikator für die bei der Verbrennung auftretenden Emissionen. Aus der Analyse der Formaldehydemissionen in Abhängigkeit von NO_x -Emissionen (Abbildung 13) lässt sich feststellen, dass es hier stark gegenläufige Tendenzen gibt, die auch aus anderen Untersuchungen bekannt sind. Für Messserien, bei denen ein weites Stickoxidemissions-Spektrum ermittelt wurde, wurden polynomische Regressionskurven eingezeichnet, die alle ein Bestimmtheitsmaß R^2 von 90% überschreiten. Somit bestätigen die in dieser Arbeit ermittelten Zusammenhänge die in der Literatur gezeigten Zusammenhänge (Abbildung 2, Abbildung 5) der hohen HCHO- bei niedrigen NO_x -Emissionen und umgekehrt.

Stickoxidemissionen treten als Folge hoher Temperaturen auf [106], die Bildungsrate thermischen NO steigt nach Zeldovich exponentiell mit der Temperatur. Signifikante NO_x -Bildung findet ab ca. 1700 K statt, ein Bereich, der in und nach der Flammenfront einer motorischen Verbrennung überschritten wird. In diesem Temperaturbereich findet ein starker Formaldehydabbau statt. Da die Bildung des Formaldehyds, dass schlussendlich zur Emission beiträgt, örtlich und zeitlich nicht in den Bereichen stattfindet, in denen Stickoxide gebildet werden, sind hohe Stickoxidemissionen nur als Hinweis auf ein höheres Temperaturniveau in formaldehydbildenden Bereichen zu sehen.

Einfluss der Verbrennungsführung auf die Formaldehydbildung

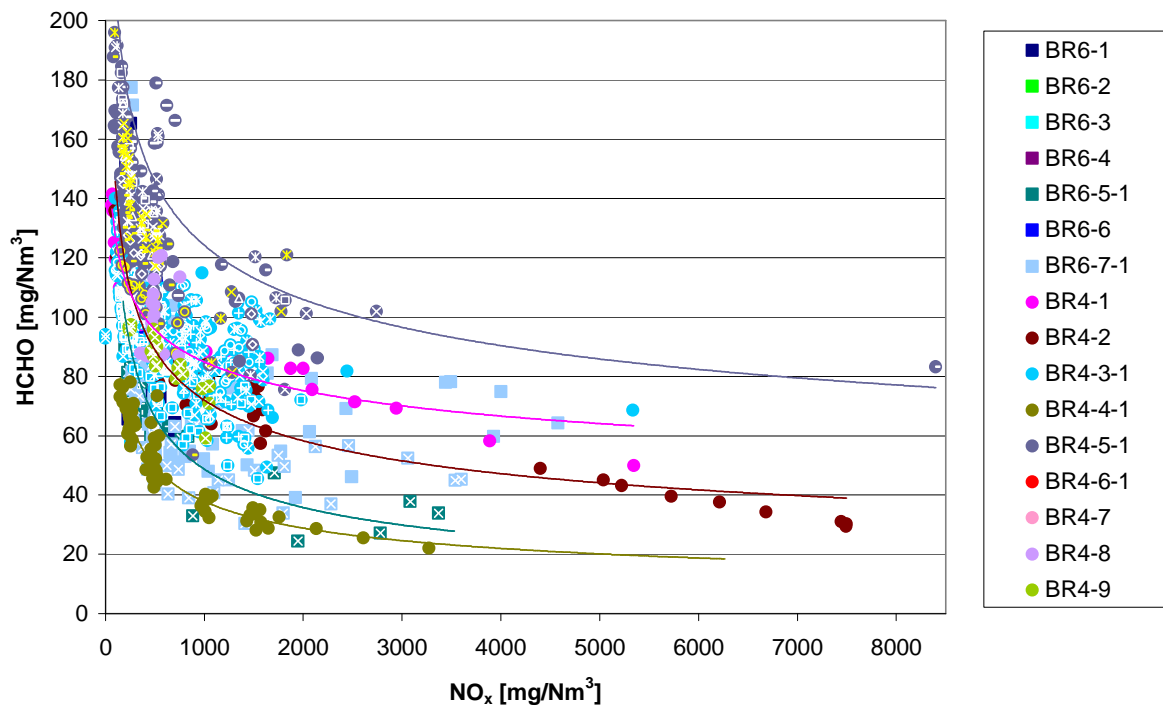


Abbildung 13: Formaldehydemissionen über Stickoxidemissionen (alle Messpunkte inklusive Niedriglast- und Hoch-NO_x-Emissionspunkte)

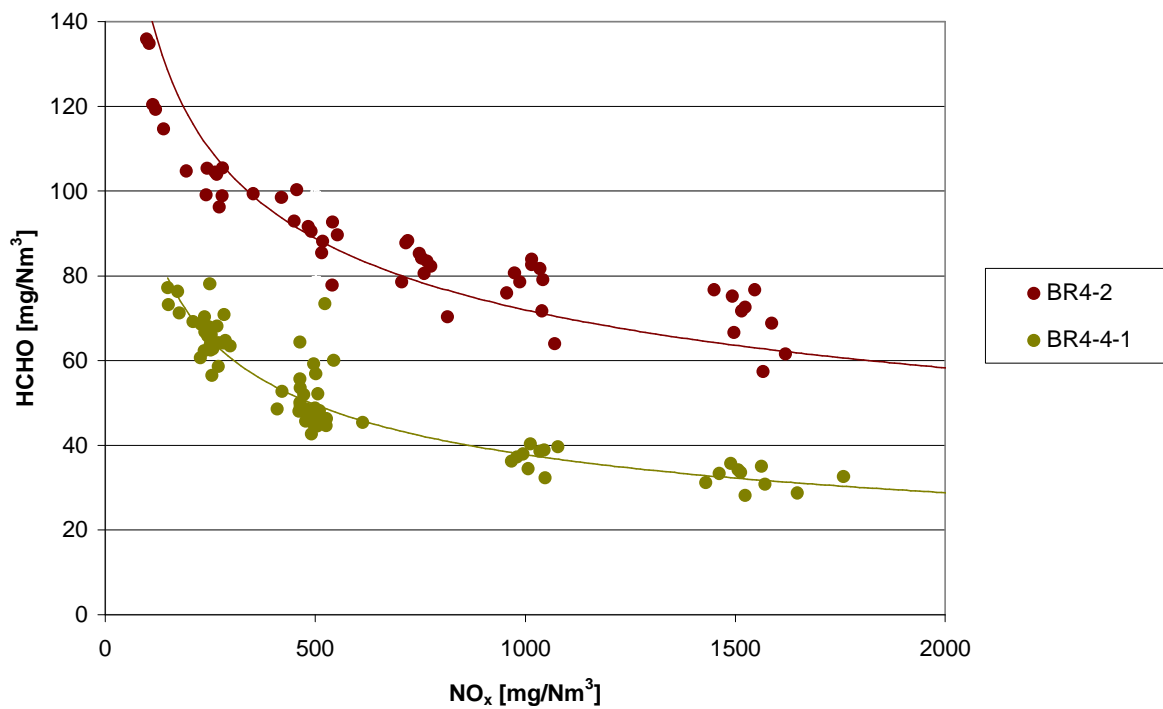


Abbildung 14: Formaldehydemissionen über Stickoxidemissionen für ausgewählte Messserien

Abbildung 14 zeigt einen Ausschnitt aus Abbildung 13 mit den Messserien BR4-2 und BR4-4-1. Im Detail sieht man, dass trotz des grundsätzlich stark vorhandenen inversen Zusammenhangs zwischen Formaldehyd- und Stickoxid-Emissionen für konstante NO_x ein weiter Bereich von HCHO-Emissionen erreichbar ist. Für eine NO_x -Emission von 500 mg/Nm^3 lassen sich für BR4-4-1 HCHO-Emissionen von 45 bis 75 mg/Nm^3 erzielen, das sind Unterschiede von $\pm 30\%$, bei der Messserie BR4-2 kommt man mit $65 - 85 \text{ mg/Nm}^3$ bei 1000 mg/Nm^3 auf $\pm 10\%$ und bei 1500 mg/Nm^3 auf $\pm 15\%$ erzielbarer Emissionen. Die zeigt, dass mit geeigneter Verbrennungsführung trotz konstanter Verbrennungsspitzentemperaturen und damit konstanter NO_x -Emissionen die Temperaturen in HCHO-relevanten Bereichen so weit variiert werden können, dass die Formaldehydemissionen signifikant verändert werden können. Eine rein makroskopische Analyse langsamer Messdaten wird hier nicht zum Ziel führen.

Ein ähnliches Bild ergibt sich aus der Analyse der Zündzeitpunkte (Abbildung 15). Während bei Baureihe-6-Messungen (quadratische Marker) die Formaldehydemissionen mit späten Zündzeitpunkten steigen, bleiben sie bei Baureihe-4-Messungen (kreisförmige Marker) wenig vom Zündzeitpunkt beeinflusst bzw. zeigen eine leicht fallende Tendenz mit späten Zündzeitpunkten. Ursache dafür ist ein Unterschied in den Verbrennungskonzepten der beiden Baureihen. Bei Magermotoren dieser Größe ist es notwendig, die Flammengeschwindigkeit so zu bemessen, dass in der zur Verfügung stehenden Zeit der gesamte Brennraum von der Flammenfront erreicht werden kann. Bei der Größe der Baureihe 6 sind dafür die Anforderungen an ein Zündkerzen-Zündsystem so groß, dass der Einsatz einer Vorkammer, in der fetteres Gemisch entzündet, in den Hauptbrennraum überströmt und damit die Hauptladung entzündet, deutliche Vorteile bringt. Für die kleineren Motoren der Baureihe 4 können sowohl Vorkammer- als auch Direktzünderkonzepte eingesetzt werden. Durch die unterschiedlichen Verbrennungskonzepte kann von Zündzeitpunkten nicht auf den Verbrennungsfortschritt und damit die Verbrennungslage geschlossen werden, die aber die Temperaturverläufe während und nach der Verbrennung entscheidend beeinflussen. Die Temperaturverläufe wiederum sind entscheidend für die Bildung und den Abbau von Formaldehyd.

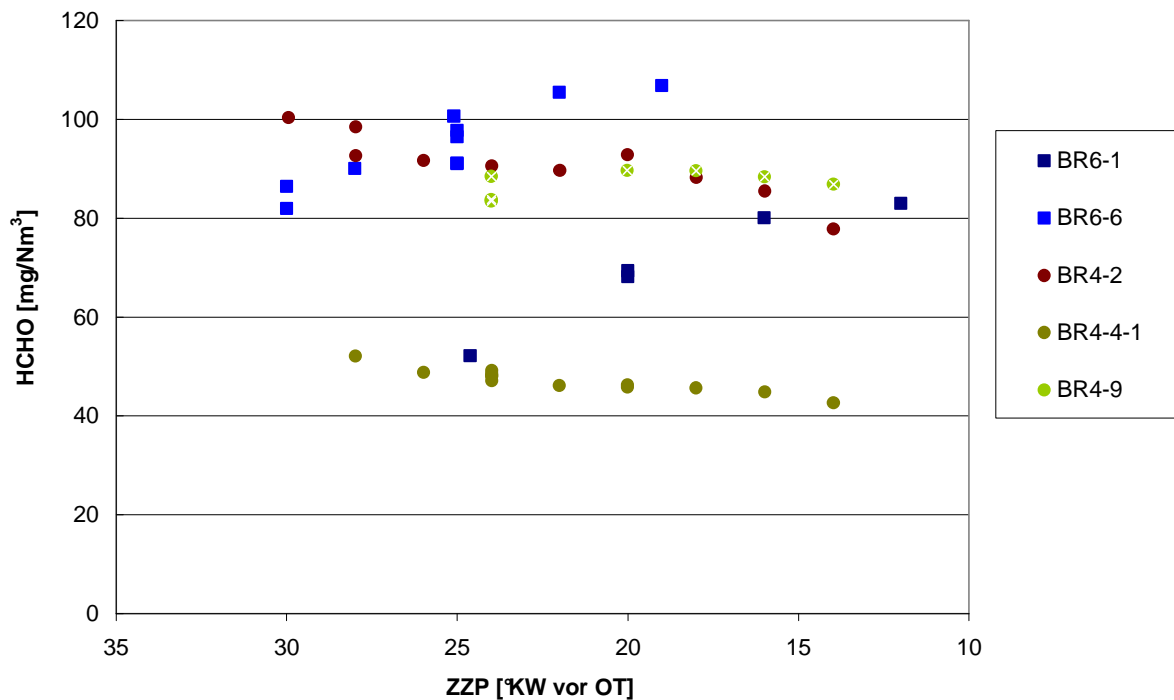


Abbildung 15: Formaldehydemissionen abhängig vom Zündzeitpunkt für ausgewählte Baureihe-4- und Baureihe-6-Motoren

Eine eingehende Analyse der Verbrennung mit der Ermittlung der Temperaturverläufe ist nur aus der Berechnung des Arbeitsprozesses [106][107] des Motors aus den schnellen Prüfstandsmessdaten möglich.

Bei den untersuchten Messungen wurden bei Einzylindermotoren der Zylinderdruck sowie gegebenenfalls der Vorkammerdruck und der Druck im Einlass- und Auslasskanal indiziert und mit einer Auflösung von 0,1°KW aufgezeichnet. Bei den Mehrzylindermotoren wurden weitgehend alle Zylinder indiziert, und im Niederdruckbereich mit 1°KW, im Hochdruckbereich mit 0,1°KW aufgezeichnet. Zur Auswertung wurden Mittelwerte über alle Zylinder herangezogen, da die Unterschiede zwischen einzelnen Zylindern signifikant sind, die Abgasanalyse-Messwerte jedoch nur über das gesamte Abgasvolumen zur Verfügung stehen. Für die Motorprozessrechnung wurden die am LEC zur Verfügung stehenden Programme „CATO“ und „CORA“ eingesetzt, die in den relevanten Parametern abgesehen von kleineren Abweichungen übereinstimmende Ergebnisse erzielten. Die Auswertung erfolgte mit einem 2-Zonen-Modell, das das Berechnungsgebiet in eine verbrannte und eine unverbrannte Zone teilt, da für die Formaldehydbildung die jeweiligen Temperaturen relevant sind und nicht ein Mittelwert über den gesamten Brennraum.

Einfluss der Verbrennungsführung auf die Formaldehydbildung

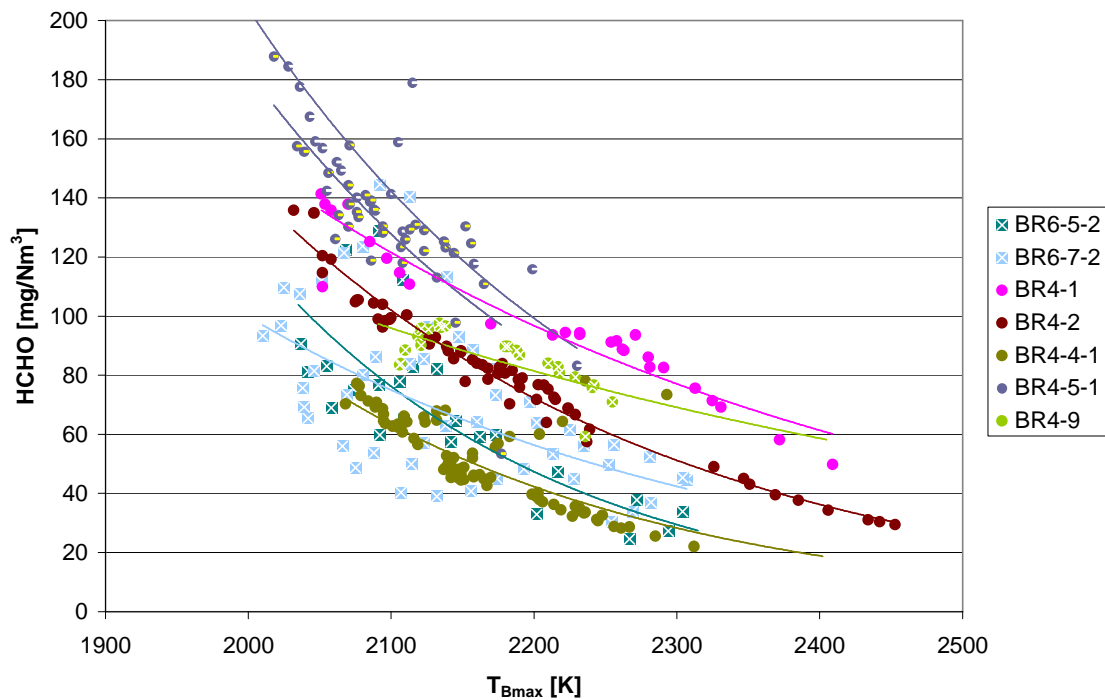


Abbildung 16: HCHO-Emissionen über der Verbrennungsspitzentemperatur, ausgewählte Messserien mit Last- und NO_x-Variationen

Abbildung 16 zeigt Formaldehydemissionen aufgetragen über der aus der Motorprozessrechnung ermittelten Spitztemperatur der verbrannten Zone. Die dargestellten Messwerte stammen aus Messserien, bei denen sowohl Last- als auch NO_x-Variationen vorgenommen wurden. Da die Stickoxidbildung mit steigender Verbrennungstemperatur einhergeht, korrespondiert diese Darstellung mit Abbildung 13. Hohe Spitztemperaturen bei der Verbrennung bewirken auch hohe Temperaturen in der Ausbrand- und Expansionsphase und fördern damit den Formaldehydabbau auch in Regionen unverbrannten Gemisches.

Die Maßnahme „Verbrennungsspitzentemperaturerhöhung“ zur Reduktion der Formaldehydemissionen wäre technisch vergleichsweise einfach umzusetzen (zum Beispiel durch eine Verringerung des Luftverhältnisses λ) und sehr effektiv in der Reduktion von Formaldehyd, ihr überwiegend negativer Einfluss auf die Stickoxidemission lässt eine Umsetzung aber nicht zu und muss daher immer als limitierender Faktor berücksichtigt werden.

Einfluss der Verbrennungsführung auf die Formaldehydbildung

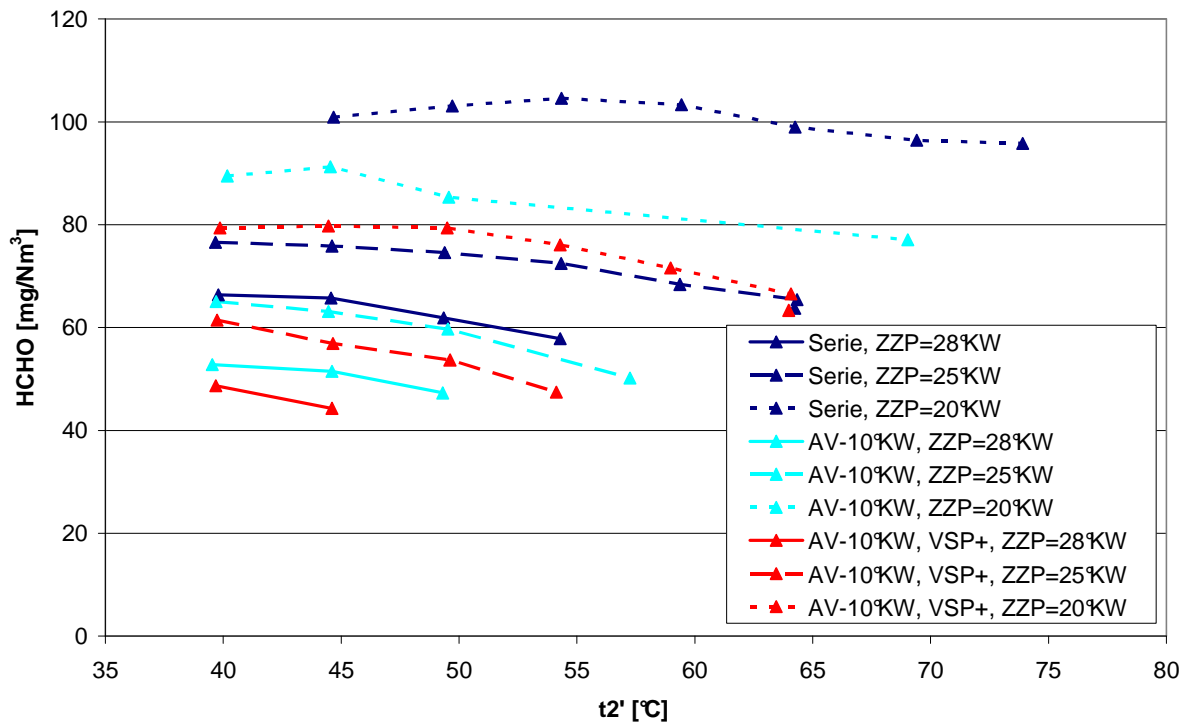


Abbildung 17: Gemessene Formaldehydemissionen bei Ansauglufttemperaturvariation; ZPP-Kurven mit unterschiedlichen Steuerzeiten, BR6

Das zeigt beispielsweise die Erhöhung der Ansauglufttemperatur. Zunächst können die HCHO-Emissionen reduziert werden. Die Maßnahmen, die notwendig sind, um die daraus resultierenden NO_x -Emissionen wieder zu verringern (das Anpassen von λ), verschlechtern jedoch die HCHO-Emissionen. Wenn die NO_x -Grenzwerte eingehalten werden, bewirkt die Erhöhung der Ansauglufttemperatur eine geringe Änderung der HCHO-Emissionen (Abbildung 17) um 5 – 15% pro 10°C Ansauglufttemperaturerhöhung. Der Gewinn an Formaldehydemissionen ist bei dieser Maßnahme ihrer Wirtschaftlichkeit im realen Motorbetrieb gegenüberzustellen.

Es können jedoch über den Temperatureinfluss HCHO-Emissionen verringert werden, ohne dass die Verbrennungsspitzen­temperatur verändert wird.

Einfluss der Verbrennungsführung auf die Formaldehydbildung

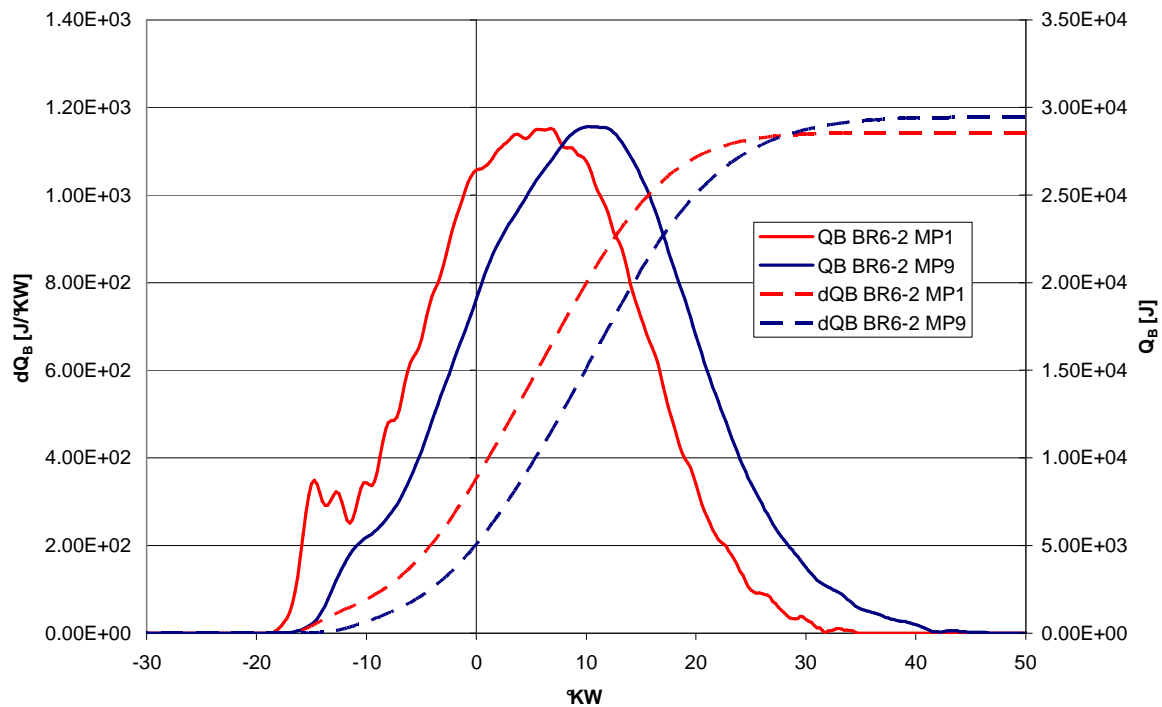


Abbildung 18: Brennverläufe zweier unterschiedlicher Messpunkte der Messserie BR6-2 mit sehr früher und sehr später Verbrennung

Abbildung 18 und Abbildung 19 zeigen Brenn- und Temperaturverläufe zweier Messpunkte der Messserie BR6-2, die jeweils bei Vollast und einem NO_x -Wert von 500 mg/Nm^3 gefahren wurden. Dabei wurden die Vorkammernmengen und damit die Energie variiert, mit der die Verbrennungsfackeln von der Vorkammer in den Hauptbrennraum strömen. Die Formaldehydemissionen betragen bei Messpunkt 1 $\text{HCHO}_{\text{MP1}} = 107 \text{ mg/Nm}^3$ und bei Messpunkt 9 $\text{HCHO}_{\text{MP9}} = 136 \text{ mg/Nm}^3$.

	HCHO [mg/Nm^3]	p_{me} [bar]	NO_x [mg/Nm^3]	λ [-]
MP1	106,6	20,2	508	1,96
MP2	106,5	20,2	528	1,95
MP3	107,0	20,2	512	1,95
MP4	110,3	20,2	511	1,94
MP5	110,3	20,2	514	1,94
MP6	114,6	20,2	514	1,92
MP7	121,1	20,2	515	1,90
MP8	129,4	20,2	511	1,87
MP9	135,6	20,2	525	1,84

Tabelle 6: Betriebsparameter der Messpunkte 1 - 9 der Messserie BR6-2

Zunächst fällt auf, dass für Messpunkt 9 eine um 3% höhere Brennstoffmenge notwendig ist, um dieselbe Leistung zu erzeugen (Summenbrennverlauf Q_B dargestellt strichliert zu Ende der Verbrennung bei 50°KW). Die geringe Überströmgeschwindigkeit bewirkt eine so langsame Verbrennung im Hauptbrennraum, dass der Hauptteil der Brennstoffumsetzung in einer sehr ineffizienten späten Verbrennungsphase stattfindet und ein Teil der zugeführten Energie in eine nicht nutzbare Erhöhung der Abgastemperatur fließt. Durch die Regelungsmaßnahmen, die notwendig sind, um die Stickoxidemissionen konstant zu halten – im Wesentlichen eine λ - und Ladedruckanpassung –, wird die Verbrennungsspitzen-temperatur (Abbildung 19) der verbrannten Zone T_b (durchgezogene Kurven) bei beiden Messpunkten annähernd konstant eingehalten, dieses Maximum wird jedoch bei Messpunkt 9 erst viel später erreicht und in der Ausbrandphase bleibt die verbrannte Zone weiterhin deutlich heißer als im Messpunkt 1. Die Temperatur der unverbrannten Zone T_f (strichlierte Kurven) erreicht bei Messpunkt 1 einen höheren Maximalwert und bleibt bis zum Öffnen des Auslassventils höher als bei Messpunkt 9.

Für den Formaldehydabbau wäre zu erwarten, dass hohe Temperaturen T_b in der Expansionsphase diesen beschleunigen würden, die Messwerte zeigen jedoch, dass der Messpunkt mit der späten Verbrennungslage eine um knapp 30% höhere Emission zeigt als der frühe Verbrennungspunkt. Relevant für die Formaldehydbildung sind hier nur die Temperaturverläufe der unverbrannten Zone T_f , die im besseren Messpunkt 1 durchgehend, wenn auch nur geringfügig, über denen des Messpunkt 9 liegen.

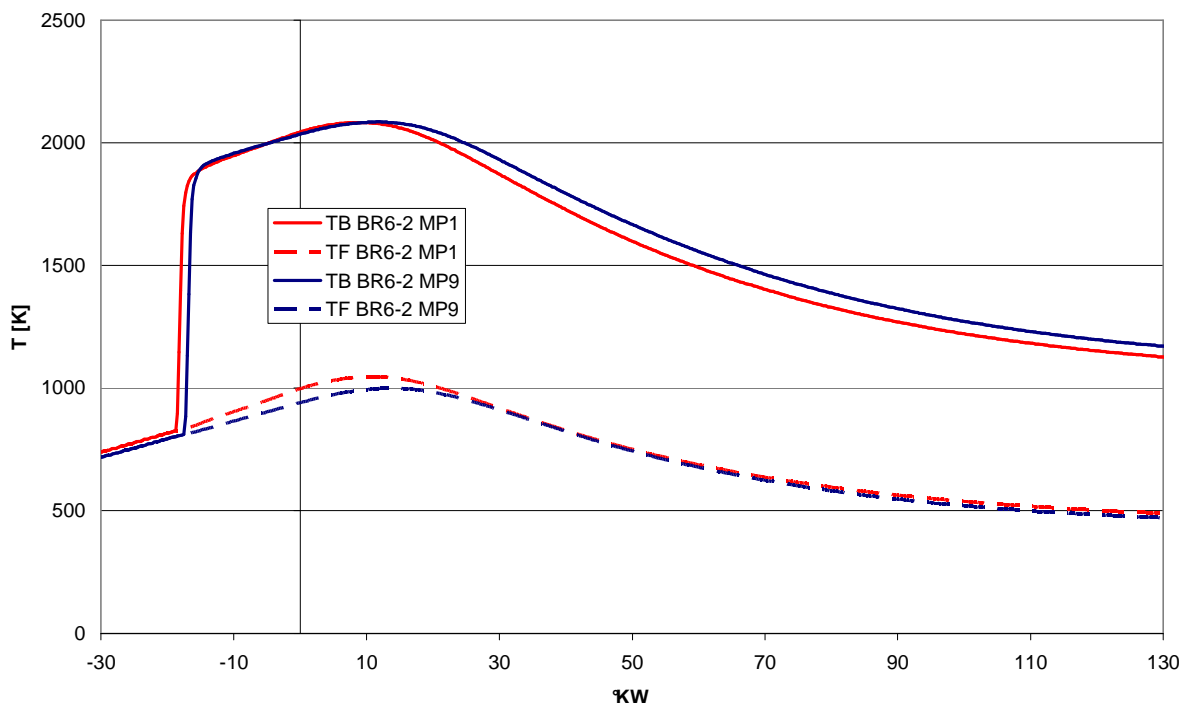


Abbildung 19: Temperaturverläufe (verbrannte – T_b – und unverbrannte – T_f – Zone) zweier unterschiedlicher Messpunkte der Messserie BR6-2 mit sehr früher und sehr später Verbrennung

Dass dies kein Messwertausreißer ist, zeigt Abbildung 20 mit den Ergebnissen der Maximaltemperaturen der verbrannten und unverbrannten Zone über den Formaldehydemissionen für die gesamte Vorkammergasdruckvariation. Die in Abbildung 18 und Abbildung 19 gezeigten Verläufe entsprechen dem niedrigsten bzw. höchsten HCHO-Wert. Die Maximaltemperaturen der verbrannten Zone T_b (rote Quadrate) bewegen sich aufgrund der NO_x -Limitierung in einem sehr schmalen Bereich zwischen 2082 K und 2091 K, die entsprechenden Temperaturen der unverbrannten Zone T_f (blaue Kreise) bewegen sich zwischen 999 K und 1049 K.

Die niedrigsten Formaldehyd-Emissionswerte ergeben sich bei maximalen Spitzentemperaturen der unverbrannten Zone, steigende Emissionen korrespondieren mit immer niedrigeren T_f -Werten. Nicht zu vernachlässigen ist auch der Druckeinfluss auf den Formaldehydabbau. In den untersuchten Messpunkten unterscheiden sich die Temperaturverläufe der unverbrannten Zone nicht nur im Spitzenwert, sondern auch im Zeitpunkt, zu dem dieser Spitzenwert erreicht wird. So erreicht im Messpunkt 1 die unverbrannte Zone bei $10,5^\circ\text{KW}$ ihren Spitzenwert, im Messpunkt 9 erst bei $13,25^\circ\text{KW}$. Zu diesem Zeitpunkt beträgt der Druck im Zylinder 161 bar bzw. 141 bar.

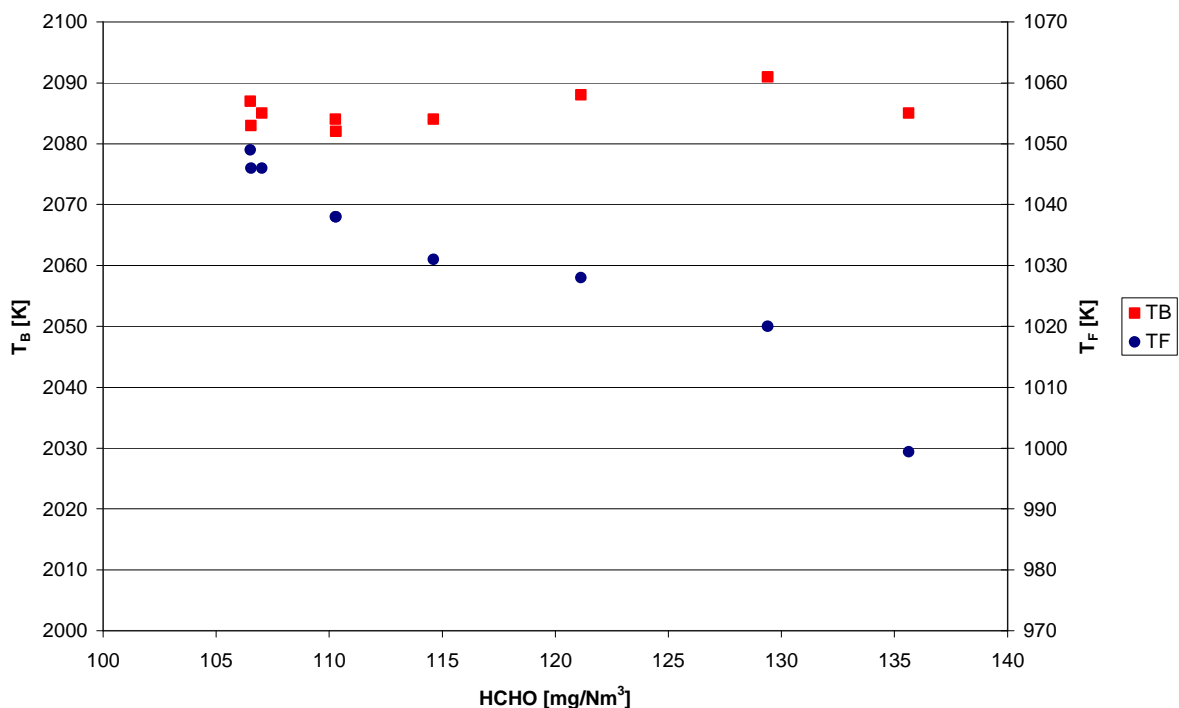


Abbildung 20: Temperaturen der verbrannten (T_b) und der unverbrannten (T_f) Zone in Abhängigkeit von den HCHO-Emissionen für die Vorkammerdruckvariation der Messserie BR6-2

4.4 Reaktionschemische Simulation

Wie in Kapitel 2 erläutert, ist bei langsamen Reaktionen zu berücksichtigen, dass sich die Umgebungsbedingungen rascher ändern können, als sich chemisches

Gleichgewicht einstellen kann. Die Formaldehydbildung unterliegt solchen Randbedingungen, da sich in der motorischen Verbrennung durch die Kolbenbewegung und die Verbrennung in der verbrannten Zone Druck und Temperatur in der unverbrannten Zone rasch ändern. Berücksichtigt man den zeitlichen Einfluss auf die Formaldehydbildung nicht und rechnet nur mit chemischem Gleichgewicht, erhält man HCHO-Emissionen, die viele Größenordnungen unter den gemessenen liegen.

Zur Analyse der chemischen Reaktionen wurde das Berechnungsmodul CHEMKIN (© Reaction Design) mit unterschiedlichen Reaktionsmechanismen eingesetzt. Aus den in Kapitel 2 untersuchten Reaktionsmechanismen wurden GRI-Mech [57], Konnov [63] und ein Reaktionsmechanismus, der in [71] vorgestellt und in [79] auf höhere Druckniveaus erweitert wurde, im Folgenden „Glarborg“ (nach dem korrespondierenden Autor) genannt, eingesetzt.

Chemkin ermöglicht die Analyse von unterschiedlichen thermodynamischen Systemen, für das Modell des Brennraumes wurde ein homogener geschlossener Reaktor gewählt, in dem die Temperatur- und Druckverläufe vorgegeben wurden, die aus der Prüfstandsmessung und Motorprozessrechnung übernommen bzw. abgeleitet wurden. Die thermodynamischen Daten stammen von [108].

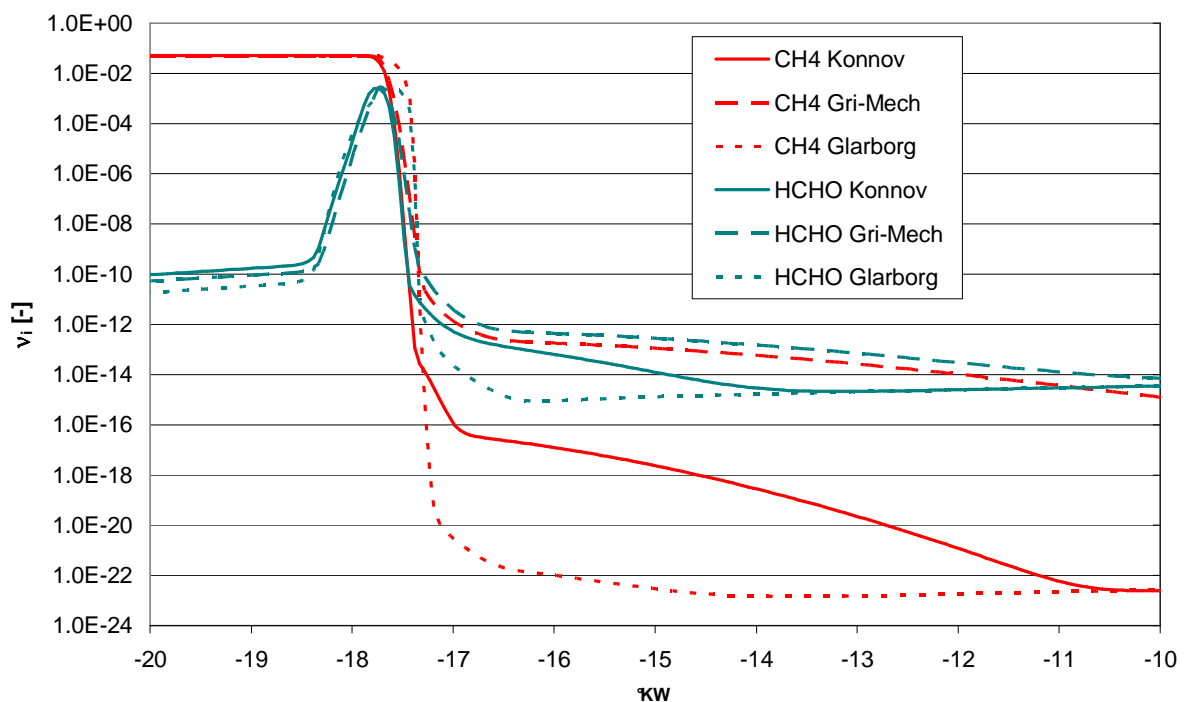


Abbildung 21: Simulierte Konzentrationsverläufe von CH₄ und HCHO in der verbrannten Zone des Messpunktes BR6-2 MP1

Die Berechnung der Konzentrationen mit allen drei Reaktionsschemata in der verbrannten Zone (Abbildung 21) mit der Vorgabe des Druckverlaufs aus der Prüfstandsmessung und des Temperaturverlaufs aus der errechneten Temperatur der verbrannten Zone ergibt eine Umsetzung des Methans sobald der Temperaturanstieg aus der Prozessrechnung anzeigt, dass die Verbrennung eingesetzt hat. Dies ist in

Abbildung 21 aufgrund der logarithmischen Skalierung allerdings nicht deutlich erkennbar. Mit der Umsetzung des Methans beginnt die Formaldehydbildung mit einem Anstieg der Konzentration innerhalb von $0,3^\circ\text{KW}$ und einen darauf folgenden Abbau innerhalb von ebenfalls $0,3^\circ\text{KW}$. Es stellt sich danach ein chemisches Gleichgewicht mit Formaldehydkonzentrationen in der Größenordnung von 10^{-15} Volumenanteilen ein. Mit dem Sinken von Temperatur und Druck bei der Expansion sinkt die HCHO-Konzentration bis auf 10^{-23} Volumenanteile. Damit zeigt auch die reaktionschemische Simulation, dass aus Bereichen, die an der Verbrennung teilnehmen, keine Abgasemission von Formaldehyd entstehen kann.

Bei der Berechnung der Formaldehydkonzentrationen sind sich alle drei Rechenverfahren weitgehend einig, das Niveau der Methankonzentrationen nach der Verbrennung ist jedoch bei GRI-Mech um mehrere Größenordnungen größer als bei den anderen zwei. Konnov und Glarborg zeigen zwar unterschiedliche Verläufe, sowohl bei Methan als auch bei Formaldehyd erreicht Glarborg deutlich schneller chemisches Gleichgewicht, aber sie erreichen beide sehr ähnliche Gleichgewichtskonzentrationen.

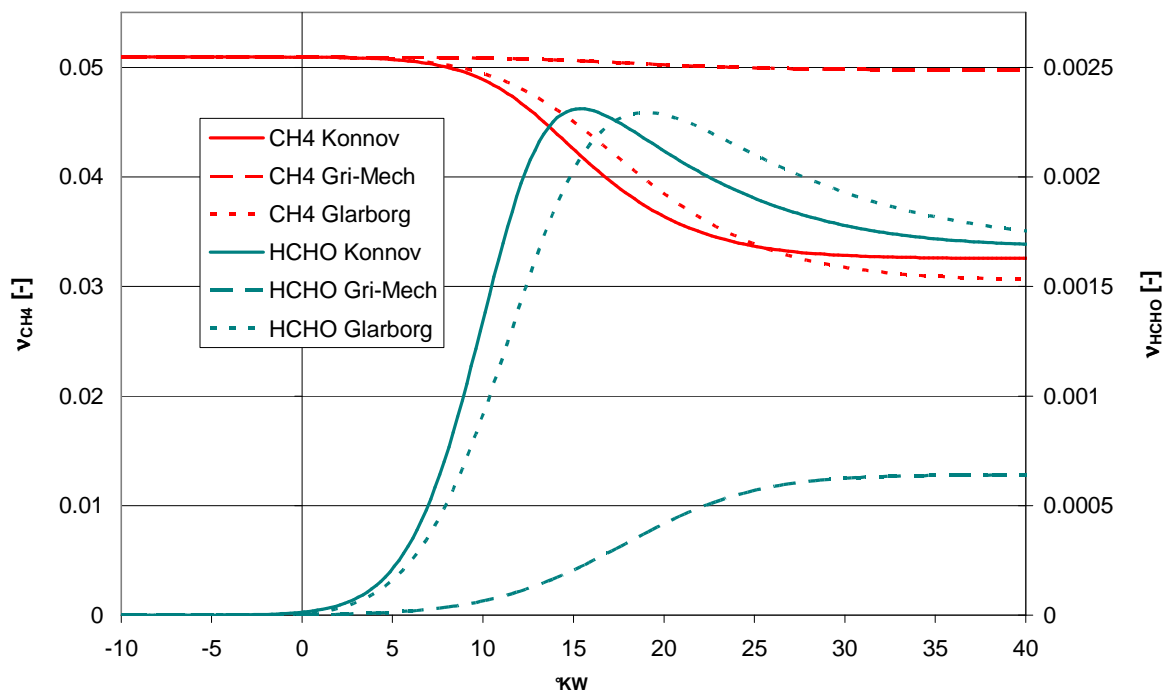


Abbildung 22: Reaktionschemische Simulation der unverbrannten Zone für den Messpunkt BR6-2 MP1: Verläufe von CH_4 und HCHO

Ergebnisse der Simulation der unverbrannten Zone des Messpunktes BR6-2 MP1 sind in Abbildung 22 dargestellt. Die Berechnungen mit Konnov und Glarborg zeigen, dass auch außerhalb der Flammezone eine Umsetzung des im Gemisch vorhandenen Methans stattfindet. Es zeigen sich wieder große Unterschiede zu den Bildungsrate, die mit GRI-Mech ermittelt werden. In GRI-Mech werden nur 2% des Methans der unverbrannten Zone bis zum Ende der Verbrennung umgesetzt, bei Konnov 36% und bei Glarborg 40%. Andererseits lässt GRI-Mech aus dem wenigen umgesetzten

Methan vergleichsweise viel in Formaldehyd umwandeln, die Konzentration bei 40°KW nach OT beträgt ca. ein Drittel der von Konnov oder Glarborg errechneten.

GRI-Mech ist ein populärer Reaktionsmechanismus, da er sehr viele Anwendungen der CH₄-Verbrennung nachbilden kann und seine vergleichsweise geringe Komplexität kurze Rechenzeiten erlaubt. Das Projekt, dem GRI-Mech entstammt, ist jedoch im Jahr 2000 ausgelaufen und es wurde seither keine weitere Forschungstätigkeit mehr aufgenommen. Die Autoren beschränken den Gültigkeitsbereich ihres Mechanismus auf 1000 – 2500 K und 100 pa bis 10 bar, sowie λ zwischen 0,1 und 5. Außerhalb dieses Geltungsbereiches wurde die geringe Übereinstimmung mit Messungen schon öfter nachgewiesen [52] [59] [62] [72] [73] [74] [75], wenngleich die stattdessen vorgeschlagenen Mechanismen oft nur in sehr spezifischen Anwendungen getestet und verifiziert wurden. Sowohl Konnov als auch Glarborg gingen von GRI-Mech aus und entwickelten ihren Reaktionsmechanismus weiter, um größere Anwendungsbereiche abzudecken.

Da die hier interessierenden Temperatur- und Druckbereiche außerhalb des GRI-Mech-Bereiches liegen, können die abweichenden Ergebnisse damit erklärt werden. Die Ergebnisse von Konnov und Glarborg stimmen, wie später gezeigt wird, umgerechnet auf Massenemissionen des gesamten Brennraumes sehr gut mit der Größenordnung der gemessenen Emissionen überein. Daher wurde auf die weitere Analyse mit GRI-Mech verzichtet.

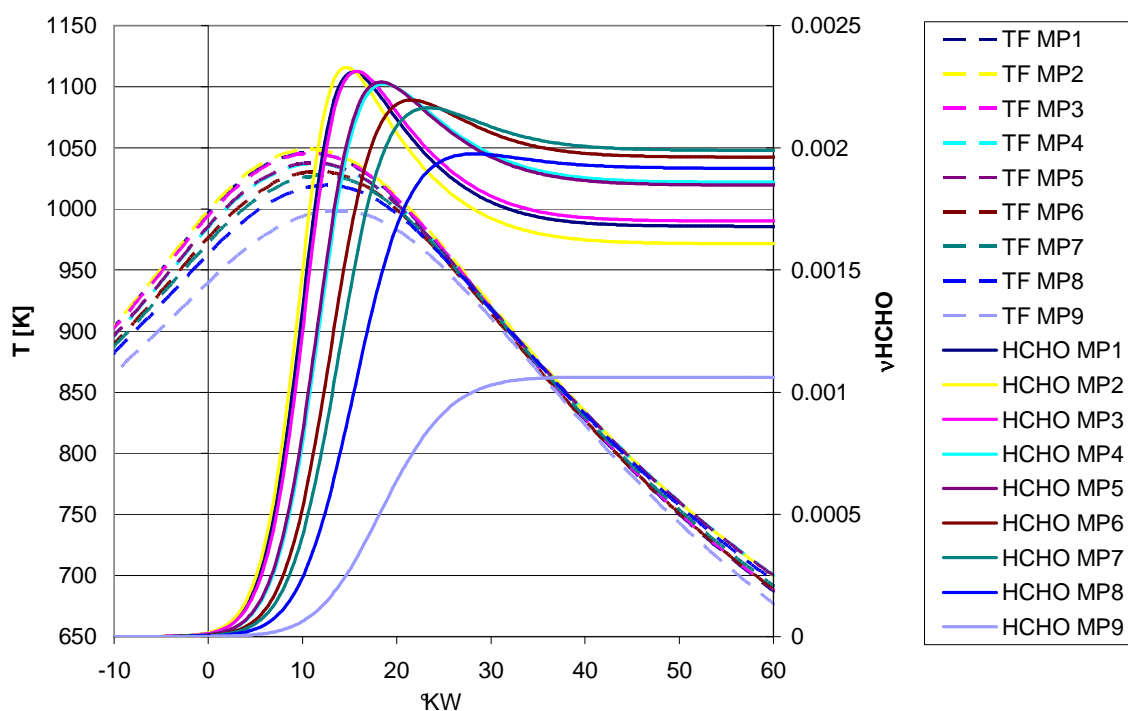


Abbildung 23: Temperatur- und mit Konnov errechnete Formaldehydkonzentrationsverläufe in der unverbrannten Zone für Vorkammergasvariationen der Serie MP6-2

Abbildung 23 zeigt die Gegenüberstellung der Temperaturverläufe der unverbrannten Zone aus der Vorkammergasvariation der Messserie BR6-2, die auch in Abbildung 20

dargestellt sind und der daraus simulierten Formaldehydkonzentrationen. Die Messpunkte MP1-MP3 liegen in ihren Temperaturspitzenwerten am höchsten und zeigen auch in der Simulation die höchsten absoluten Formaldehydmaxima. Da jedoch nicht nur die HCHO-Bildung, sondern auch sein Abbau durch höhere Temperaturen beschleunigt wird, liegen sie zu Ende der reaktiven Phase bei 50°KW – 60°KW am tiefsten aller Messpunkte mit Ausnahme des MP9. MP2 (gelb) zeigt darüber hinaus, dass in diesem Bereich Temperaturunterschiede von nur 4 K im Maximumwert zu Unterschieden in der Konzentration von ca. 5% führen können, dies wird auch in den Messwerten abgebildet. Bis zum MP7 bildet sich eine Temperatursenkung in erhöhten Konzentrationen ab, wie es auch die Emissionsmessungen vorgeben. MP8 und MP9 zeigen allerdings dann eine den Messungen entgegenlaufende Tendenz. Bei diesen Temperaturverläufen wird keine Formaldehydabbauphase mehr erreicht, da die Temperaturen (und auch Drücke) in dieser späten Ausbrandphase aufgrund der Kolbenbewegung so rasch fallen, dass die Reaktionen eingefroren werden. Da sie aber durch ihre geringen Spitzentemperaturen eine vorhergehende geringere Formaldehydbildung aufweisen, werden für das Ende der Formaldehydbildungsphase nur deutlich geringere Konzentrationen errechnet. Dies steht im deutlichen Widerspruch zu den gemessenen Formaldehydkonzentrationen.

Auch die Verwendung des Glarborg-Reaktionsmechanismus (Abbildung 24) ändert nichts an der Falscheinschätzung der Messpunkte 8 und 9.

Auch wenn Formaldehydbildung und -abbau langsamer simuliert werden als von Konnov, werden doch die sich am Ende einstellenden Konzentrationen von beiden Mechanismen sehr ähnlich errechnet, mit Ausnahme der Messpunkte MP4 und MP5, die Glarborg etwas höher rechnet als Konnov. Die HCHO-Bildung in den Messpunkten MP8 und MP9 erfolgt noch langsamer als bei Konnov und damit werden noch geringere endgültige Konzentrationen errechnet.

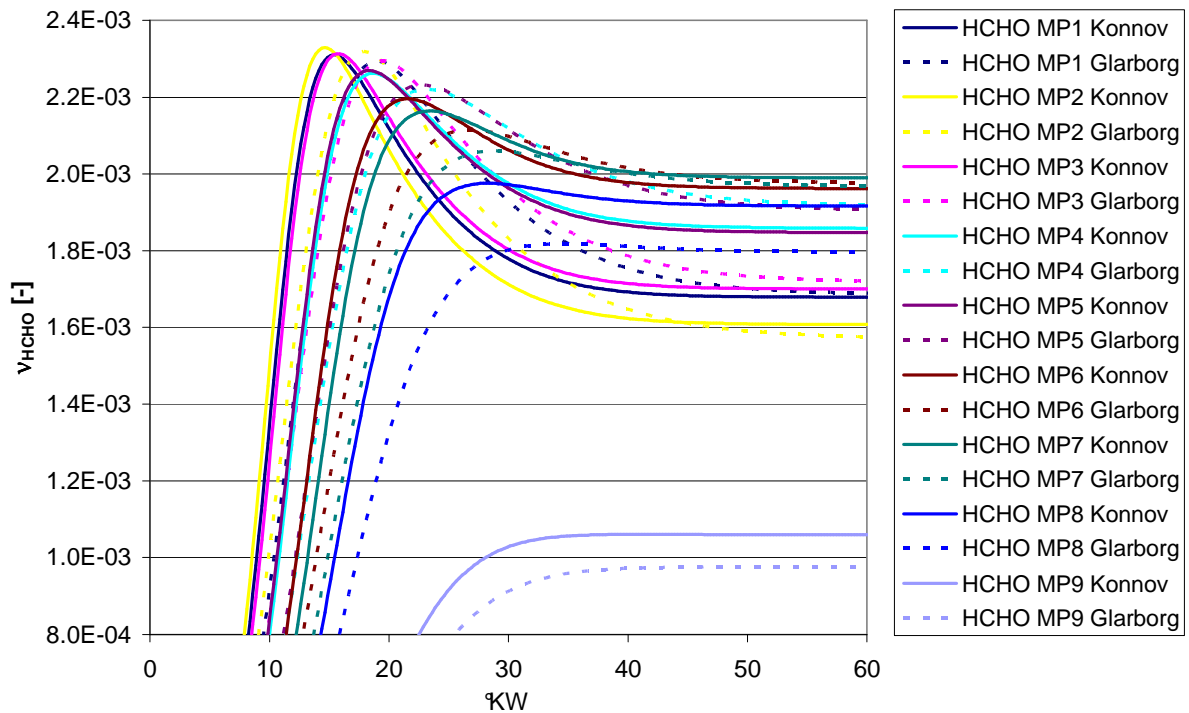


Abbildung 24: Formaldehydkonzentrationsverläufe errechnet mit Konnov (durchgezogen) und Glarborg (strichliert) in der unverbrannten Zone für Vorkammergasvariationen der Serie MP6-2

In Abbildung 25 und Abbildung 26 sind die aus den Reaktionssimulationen errechneten Konzentrationen an Formaldehyd in der unverbrannten Zone auf Gesamtemissionen hochgerechnet. Dafür wird angenommen, dass das in der unverbrannten Zone gebildete Formaldehyd sich bis zur Emissionsmessung mit der in der verbrannten Zone vorhandenen Masse mischt, das Formaldehyd sich also im Verhältnis des unverbrannten zum Gesamtvolumen verdünnt. Die Volumenverläufe der Zonen werden der Prozessrechnung entnommen, das Feuerstegvolumen der unverbrannten Zone zugeschlagen. Die so errechneten Konzentrationen von 30 – 40 ppm zu Expansionsende liegen etwas unter den im Prüfstandsversuch gemessenen Konzentrationen von 45 – 60 ppm, die in Abbildung 25 und Abbildung 26 durch quadratische Marker eingezeichnet sind. Sie zeigen aber – mit Ausnahme der Messpunkte 8 und 9 – dieselbe Tendenz. Die Simulationen mit dem Glarborg-Mechanismus liegen weiterhin etwas tiefer und können einzelne Übereinstimmung in den Messungen (Messpunkt 2 gegenüber 1 und 3, Messpunkte 4 und 5 gegenüber 6 und 7) nicht so gut abbilden wie Konnov.

Die größte Schwachstelle bildet die Erfassung der Messpunkte 8 und 9. Diese sind zwar extrem spät und für effizienten Motorbetrieb nicht relevant, zeigen aber die Schwachstellen der angewandten reaktionschemischen Simulation.

Einfluss der Verbrennungsführung auf die Formaldehydbildung

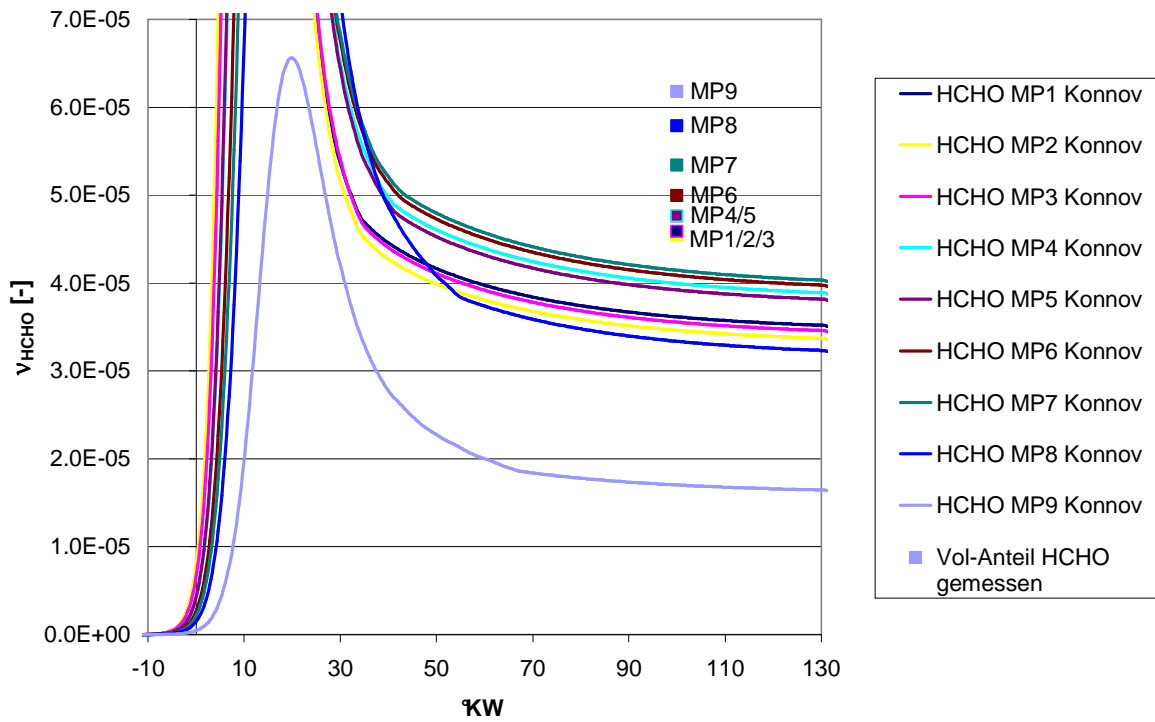


Abbildung 25: Auf das Gesamtvolumen umgerechnete HCHO-Emissionen aus der Reaktionssimulation Konnov verglichen mit Emissionsmessungen

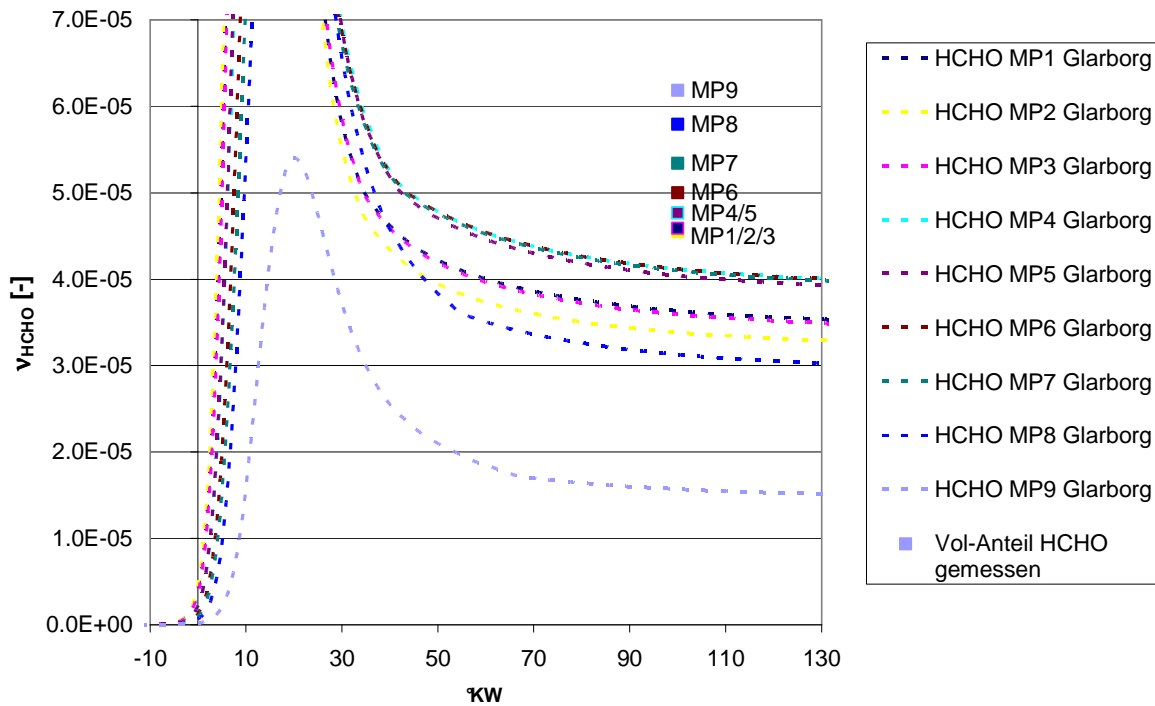


Abbildung 26: Auf das Gesamtvolumen umgerechnete HCHO-Emissionen aus der Reaktionssimulation Glarborg verglichen mit Emissionsmessungen

Die Unstimmigkeit liegt wohl im vorgegebenen Temperaturverlauf. Die Motorprozessrechnung ist kein mikroskopischer Blick in die Vorgänge im Brennraum. Im 2-Zonen-Modell wird eine Trennung in eine verbrannte und eine unverbrannte Zone angenommen, die durch die unendlich dünn angenommene Verbrennungszone getrennt werden. Innerhalb jeweils einer Zone wird eine mittlere Temperatur angesetzt, der Druck ist für beide Zonen derselbe, nämlich der gemessene Zylinderdruck. Der Wärme- und Massenübergang zwischen den Zonen wird durch Modelle simuliert.

Die Flammenfront ist jedoch endlich dick, die Kraftstoffumsetzung erfolgt mit Vor- und Nachreaktionen auch außerhalb der unmittelbaren Flammenfront. Würde der Kraftstoff ideal umgesetzt, ergäben sich für den Messpunkt BR6-2 MP1 eine Spitztemperatur $T_{\text{theor}} = 2152 \text{ K}$ gegenüber $T_b = 2083 \text{ K}$, für BR6-2 MP9 $T_{\text{theor}} = 2172 \text{ K}$ gegenüber $T_b = 2085 \text{ K}$. Wegen nicht idealer Kraftstoffumsetzung und Wandwärmeverlusten werden diese Temperaturen real nicht auftreten, darauf weist schon der Unterschied der theoretischen Temperaturen von 20 K zwischen beiden Messpunkten hin, während die T_b sich nur um 2 K unterscheiden. Sowohl in der verbrannten Zone wird sich eine Temperaturschichtung von unter T_{theor} bis zur Wandtemperatur mit dem Mittelwert T_b einstellen, wie auch für die unverbrannte Zone mit dem Mittelwert T_f .

Die Formaldehydbildung und sein Abbau werden jedoch in einer Übergangszone zwischen verbrannter und unverbrannter Zone stattfinden, da einerseits in der verbrannten Zone für die Formaldehydbildung zu hohe, in der unverbrannten Zone andererseits zu niedrige Temperaturen auftreten.

Für die Messpunkte 1 und 9 wurde eine Simulation unterschiedlicher Temperaturverläufe zwischen der Temperatur der verbrannten Zone T_b , der Temperatur der unverbrannten Zone T_f und der Wandtemperatur T_{LW} angestellt (Abbildung 27 und Abbildung 28). Für die verbrannte Zone konnte keine signifikante Formaldehydkonzentration festgestellt werden, der Konzentrationsanstieg und -abfall erfolgte innerhalb einer Rechenschrittweite. Für einen Temperaturverlauf, der zu 75% zwischen T_b und T_f lag (hellblaue Kurve „HCHO MP1 75% T_b - T_f “ in Abbildung 27) wie auch für die mittlere Temperatur zwischen T_b und T_f (hellblaue Kurve „HCHO MP1 50% T_b - T_f “) und die Temperatur auf 25% zwischen T_b und T_f (dunkelgrüne Kurve „HCHO MP1 25% T_b - T_f “) sind zwar mit sinkender Temperatur breitere Konzentrationspeaks zu erkennen, der HCHO-Abfall erfolgt aber so rasch, dass die verbleibenden Konzentrationen hochgerechnet im ppb-Bereich deutlich unter der Nachweisgrenze der Messgeräte bleiben. Der Übersichtlichkeit willen sind diese Kurven für den Messpunkt 9 (Abbildung 28) nicht mehr dargestellt.

Bewegt man sich mit dem Temperaturverlauf 10% von T_f in Richtung T_b (braune Kurve „HCHO MP1 10% T_b - T_f “ in Abbildung 27) liegt zu Reaktionsende die Konzentration auf einem Sechstel der T_f -Konzentration (fette, dunkelblaue Linie „HCHO MP1“), entfernt man sich nur 1% von T_f ergibt sich eine um 10% niedrigere HCHO-Konzentration.

Von der unverbrannten Zone bis zur Wandtemperatur steigen die Konzentrationen bei 1% Unterschied (schwarz, „HCHO MP1 1% T_f - T_{LW} “) noch um 7% an, stagnieren dann bis 5% (grau, „HCHO MP1 5% T_f - T_{LW} “), allerdings ergibt sich bei dieser Kurve keine Trendumkehr im Konzentrationsverlauf mehr, es findet kein signifikanter HCHO-Abbau

mehr statt. Dementsprechend erfolgt bei kälteren Temperaturverläufen auch nur mehr eine geringe HCHO-Bildung.

Im Vergleich zeigt die Auswertung des Messpunktes 9 (Abbildung 28) für die Temperaturverläufe zwischen T_f und T_b jeweils höhere Konzentrationen als bei Messpunkt 1: „10% T_b-T_f “ liegt um 144% höher als bei Messpunkt 1, „5% T_b-T_f “ um 110% und „1% T_b-T_f “ um 10% (Abbildung 29). Die gemessenen Konzentrationen liegen im Messpunkt 9 um 29% höher als im Messpunkt 1.

Da uns die Temperaturverteilung im Brennraum nicht bekannt ist, und während und nach der Verbrennung in der Nähe der Flammenfront auch nicht mit ausreichend hoher Genauigkeit mittels CFD-Simulation errechnet werden kann, kann nicht ermittelt werden, welche Anteile der unverbrannten Ladung jeweils mit welcher Temperatur vorliegen. Aufgrund obiger Berechnungen kann geschlossen werden, dass der Großteil der Formaldehydbildung in einer Zone stattfindet, die gegenüber der unverbrannten Zone eine um 1% bis 5% in Richtung Temperatur der verbrannten Zone (= ca. 10 K – 50 K) erhöhte Temperatur aufweist.

Die Formaldehydkonzentration stabilisiert sich bei frühen Verbrennungslagen ca. 10°KW, bei späten bereits 5°KW nach Verbrennungsende.

Nicht bei diesen Betrachtungen berücksichtigt sind Vorgänge, die sich aufgrund von Mischungen heißer und kalter Bereiche ergeben, wie sie auftreten, wenn unverbrannte Massen aus Spalten in die verbrannte Zone ausströmen.

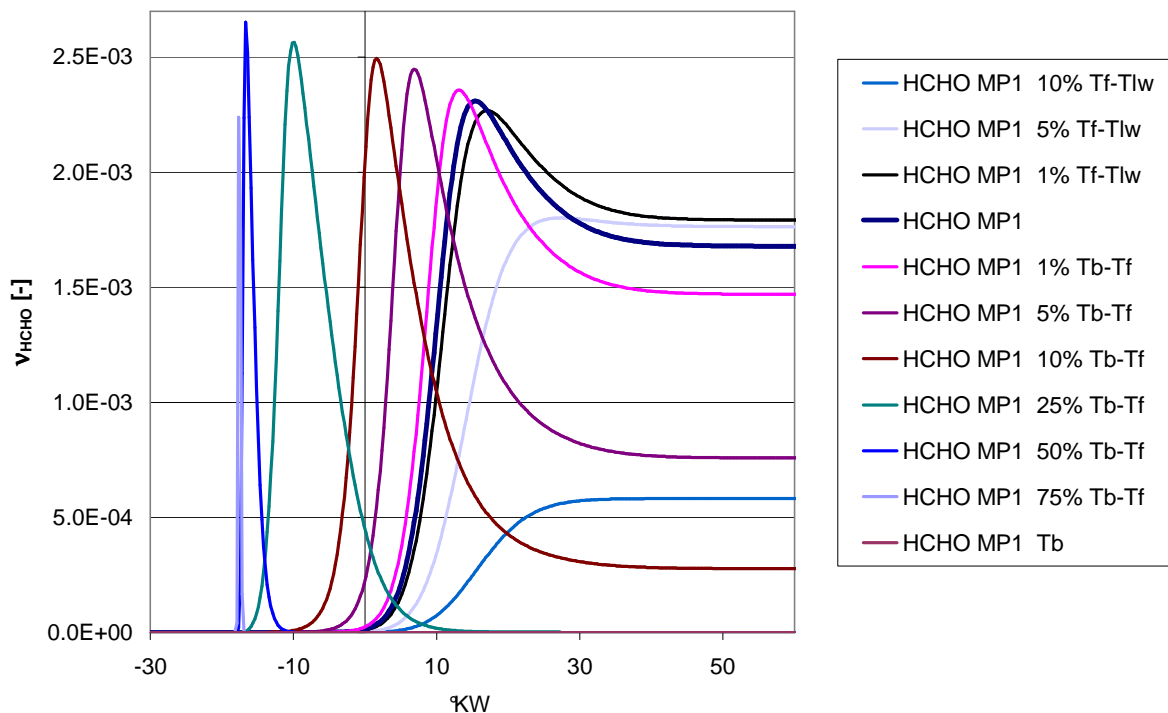


Abbildung 27: Messpunkt 1: Simulierte HCHO-Verläufe für Temperaturstufen zwischen T_b (Temperatur der verbrannten Zone) und T_{LW} (Temperatur der Liner-Wand)

Einfluss der Verbrennungsführung auf die Formaldehydbildung

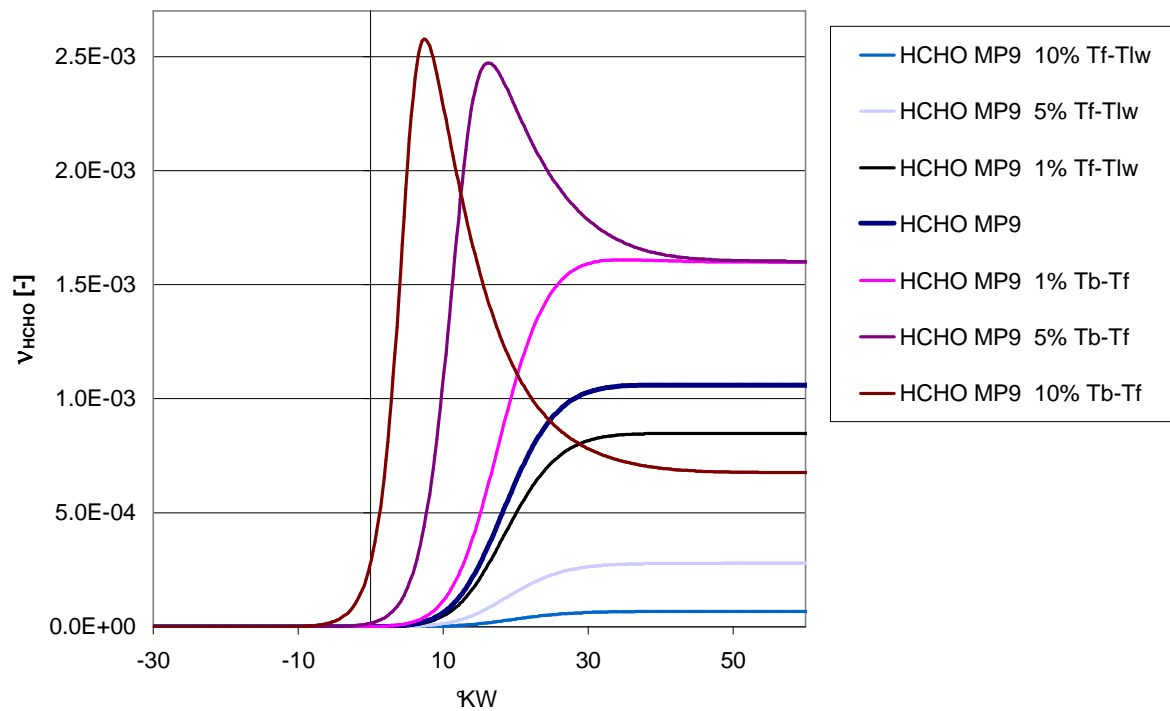


Abbildung 28: Messpunkt 9: Simulierte HCHO-Verläufe für Temperaturstufen zwischen T_b (Temperatur der verbrannten Zone) und T_{LW} (Temperatur der Liner-Wand)

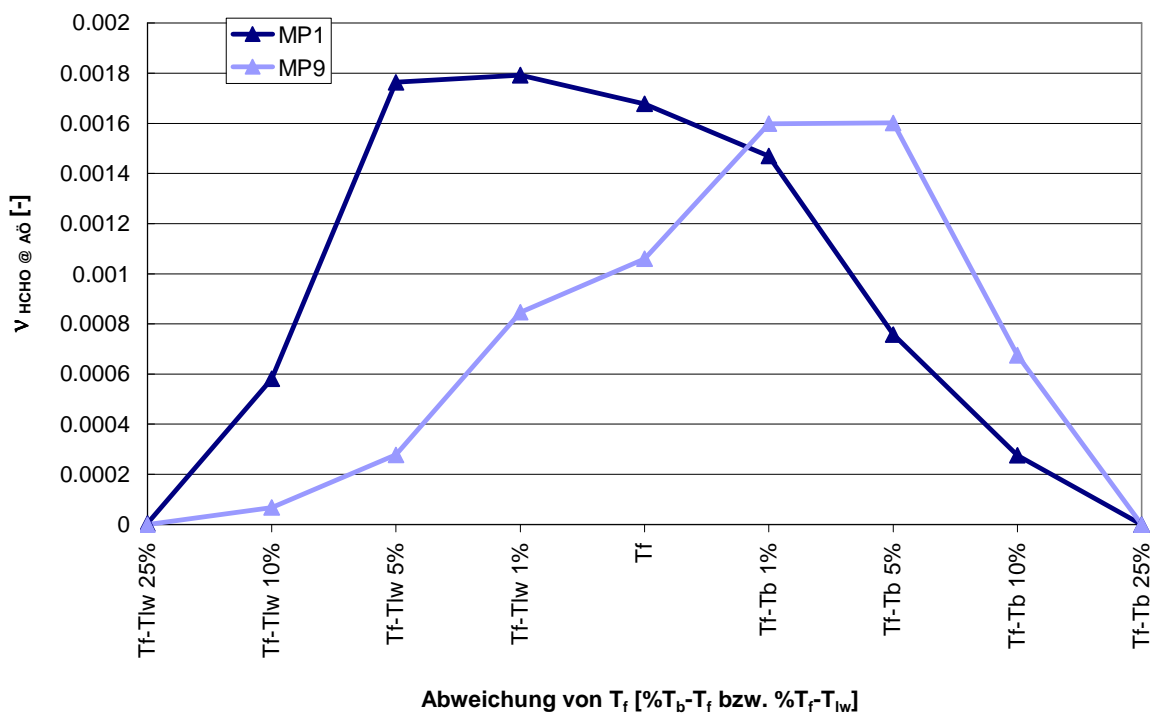


Abbildung 29: Errechnete HCHO-Emissionen zu Auslass-Öffnen für Temperaturstufen zwischen T_b und T_{LW} bei MP1 und MP9

4.5 Auswirkungen der Änderung der Verbrennungslage auf Formaldehydemissionen

Der Brennverlauf ergibt sich aus dem Start der Verbrennung, der durch den Zündzeitpunkt variiert werden kann, und dem weiteren Flammenfortschritt. Den Flammenfortschritt beeinflusst unter anderem das Luftverhältnis mit seinem Einfluss auf die laminare Flammengeschwindigkeit und die Turbulenz mit ihrem Einfluss auf den Flammenfortschritt. Die Turbulenz kann durch die Ladungsbewegung und die Form der Kolbenmulde beeinflusst werden, wie bei den Motoren der BR4, und bei Vorkammermotoren der BR6 durch den Impuls der aus der Vorkammer in den Hauptbrennraum überströmenden Zündfackeln. Der Verbrennungsschwerpunkt ergibt sich daher nicht zwangsläufig aus dem Zündzeitpunkt.

In Abbildung 30 sind für verschiedene Messserien der BR4 und der BR6 die Formaldehydemissionen den 50%-Umsatzpunkten gegenübergestellt. Zunächst fällt auf, dass großteils bei BR4-Messungen (kreisförmige Marker) die Schwerpunkte mit 8 - 17°KW später liegen als die der BR6-Messungen (quadratische Marker) mit 1 - 8°KW nach dem Zünd-OT. Hier zeigt sich der Vorteil der Vorkammer, die aufgrund ihrer höheren Temperaturen weniger Zündverzögerung verursacht. Die Gesamt-Verbrennungsdauer liegt jedoch bei BR6 deutlich höher als bei BR4 (Abbildung 31).

Interessant sind die Tendenzen der Schwerpunktslage auf die Formaldehydemissionen (Abbildung 30): während bei BR4 späte Schwerpunktslagen niedrigere Emissionen verursachen, können bei BR6 die Emissionen reduziert werden, wenn die Verbrennung früher liegt. Die Abklärung dieser Zusammenhänge wird dadurch erschwert, dass es kaum Schwerpunktslagenbereiche gibt, die von beiden Motortypen abgedeckt werden. Einzig ein Messpunkt der Serie BR6-5-1 in dunkelgrün zeigt eine sehr späte Schwerpunktslage, die eine fallende Tendenz auch bei BR6 bestätigen könnte, ein Messpunkt der Serie BR6-1 in dunkelblau mit diesem 50%-Umsatzpunkt zeigt aber weiterhin eine Emissionserhöhung gegenüber früheren Punkten.

Die Messserie BR4-4-1 in olivgrün hier und in weiterer Folge ist dabei getrennt zu betrachten, da es sich um die Messungen mit extrem reduzierten Feuerstegvolumina handelt.

Einfluss der Verbrennungsführung auf die Formaldehydbildung

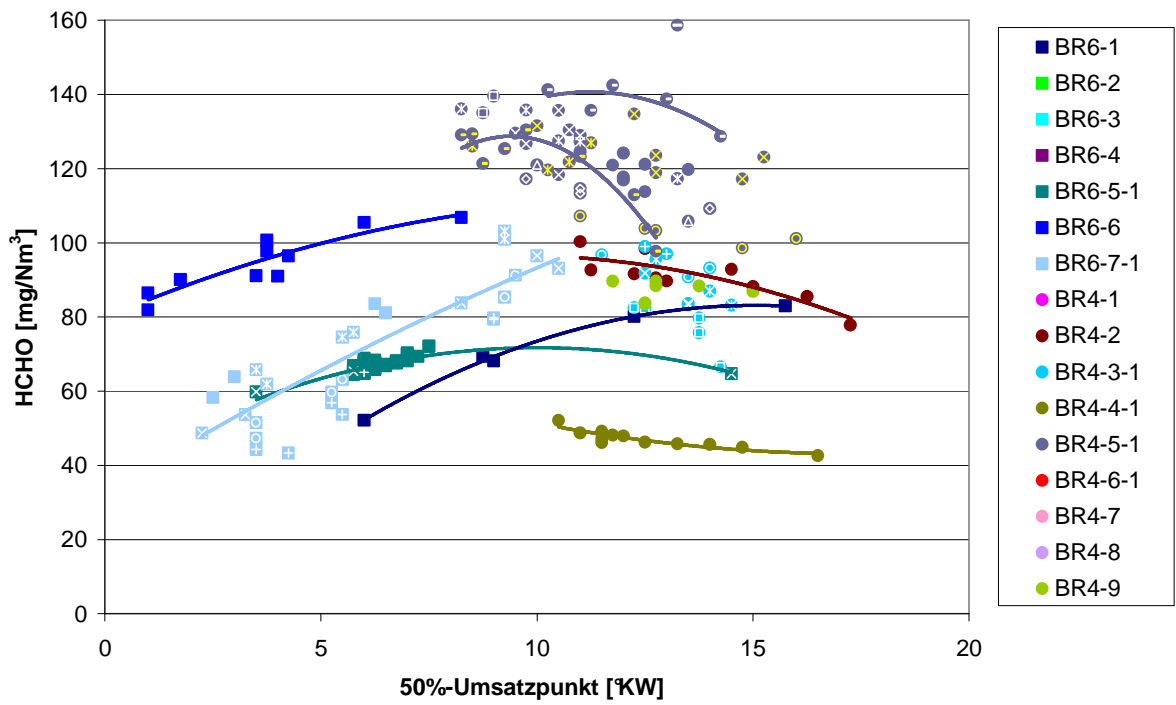


Abbildung 30: Formaldehydemissionen ausgewählter Messerien in Abhängigkeit des 50%-Umsatzpunktes

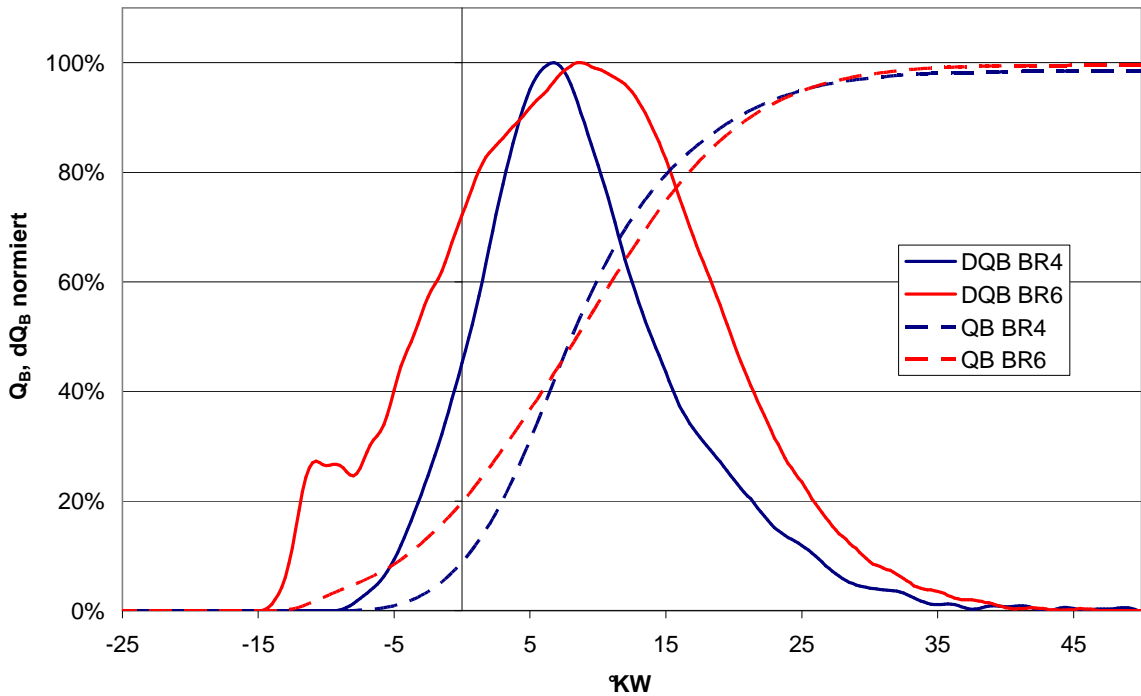


Abbildung 31: normierte Brennverläufe eines BR4- (blau) und BR6- (rot) Messpunktes mit Verbrennungsschwerpunkt bei 8,5°KW

Einfluss der Verbrennungsführung auf die Formaldehydbildung

		BR6-3 MP33	BR4-5-3 MP15
ZZP	[°KW vor OT]	20	24
λ	[-]	1,86	1,86
p_{me}	[bar]	19,8	20,1
NO_x	[mg/Nm ³]	517	465
HCHO	[mg/Nm ³]	106,6	136,1

Tabelle 7: Betriebsparameter der in Abbildung 31 dargestellten Messpunkte BR6-3 MP33 und BR4-5-3 MP15

In [109] wurde detailliert der Einfluss des Zündzeitpunktes auf die Kohlenwasserstoffemissionen eines Pkw-Motors untersucht und dieselbe Tendenz-Emissionsverringerung sowohl zu frühen als auch zu späten Schwerpunktslagen – ermittelt. Es wurden hier allerdings extrem späte Schwerpunktslagen von bis zu 70°KW nach OT untersucht, die dem Vorwärmen des Katalysators in den frühesten Phasen des FTP-75-Testzyklus dienen sollen. Der Autor führt die positiven Effekte einer späten Schwerpunktslage auf ein Zusammentreffen ausströmender Gasmassen aus dem Feuersteg mit der späten Flammenfront zurück, die weniger unverbranntes Gemisch im den Spalten zurücklässt. Die Vorteile einer frühen Schwerpunktslage sieht er in der längeren Zeitdauer, die für die Diffusion unverbrannten Kraftstoffes in heiße Bereiche und die dortigen Kohlenwasserstoffabbaureaktionen nach der Flammenfront bis zum Öffnen des Ventils zur Verfügung steht. In diesem Temperaturbereich kommen nach Flammendurchgang die Oxidationsreaktionen nicht zu Stillstand, sie sind aber deutlich verlangsamt. Sowohl Diffusions- als auch Reaktionsdauer liegen in der Größenordnung von 10 ms. Daher ergäbe sich ein Kohlenwasserstoff-Emissionsmaximum bei mittleren Schwerpunktslagen, wenn keiner der Effekte sich entfalten könne.

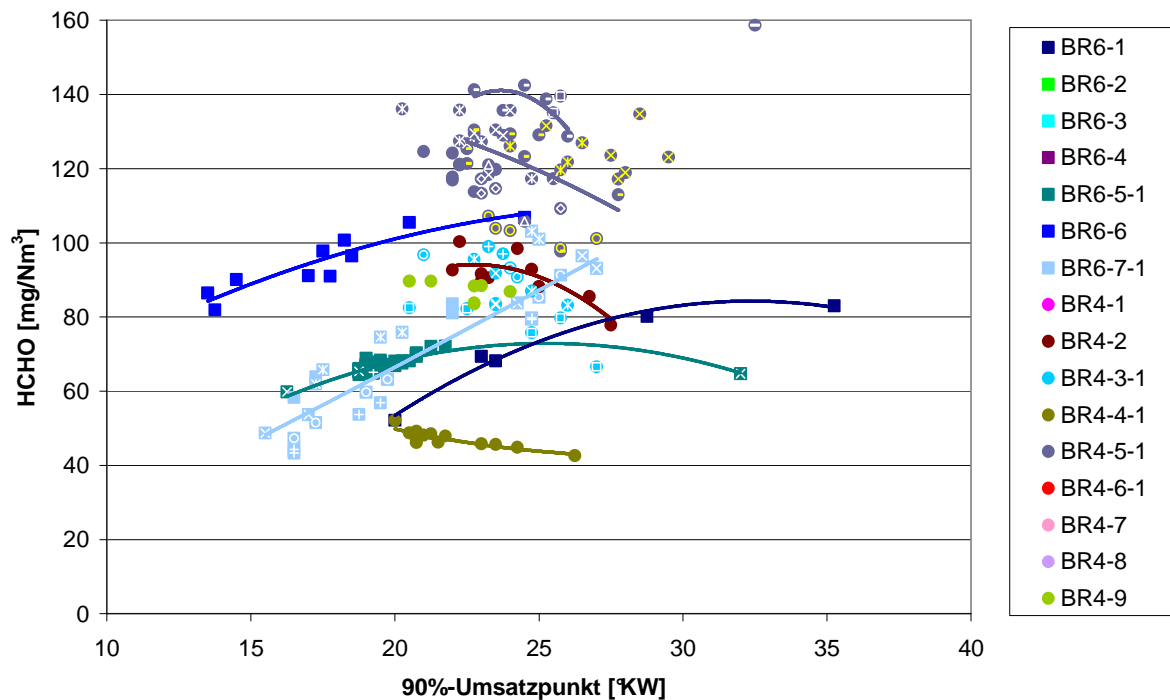


Abbildung 32: Formaldehydemissionen ausgewählter Messserien in Abhängigkeit des 50%-Umsatzpunktes

Daraus abgeleitet wäre das Verbrennungsende eher ein Kriterium als der Verbrennungsschwerpunkt. In Abbildung 32 sind die Messungen aus Abbildung 30 in Abhängigkeit vom 90%-Umsatzpunkt dargestellt. Die Auswirkungen der langsameren Verbrennung der BR6 gegenüber der BR4 sind hier zu sehen, die Zeitpunkte des Verbrennungsendes beider Motortypen unterscheiden sich nicht grundsätzlich voneinander. Damit kann kein gemeinsamer Mechanismus der Formaldehydbildung beider Motorkonzepte erstellt werden, in Kurbelwinkelbereichen des Verbrennungsendes, in denen die Formaldehydkonzentration bei BR6 ansteigt, fällt sie bei BR4.

In [109] wird die Zeit zwischen dem Verbrennungsende und dem Unterschreiten von 1500 K im Brennraum als Kriterium für den Umfang der Reaktionen nach der Flamme genannt. Unter 1500 K würden sowohl die Reaktionsraten zum chemischen Abbau als auch die Diffusionsraten aus den unverbrannten kalten in die heißen Zonen sinken.

Dementsprechend wurden die Längen dieser Zeitspanne für die untersuchten Messpunkte analysiert. Für BR4 (Abbildung 33) lässt sich eine globale Tendenz über alle Messserien zu geringeren HCHO-Emissionen bei längerer möglicher Nachreaktionsdauer erkennen.

Bei BR6 (Abbildung 34) lässt sich kein Zusammenhang zwischen zur Verfügung stehender Hochtemperatur-Zeitspanne und HCHO-Emissionen feststellen, bei einzelnen Messserien (z.B. BR6-1 in dunkelblau) ist sogar eine Steigerung der Emissionen mit längerer zur Verfügung stehender Zeitspanne zu erkennen.

Einfluss der Verbrennungsführung auf die Formaldehydbildung

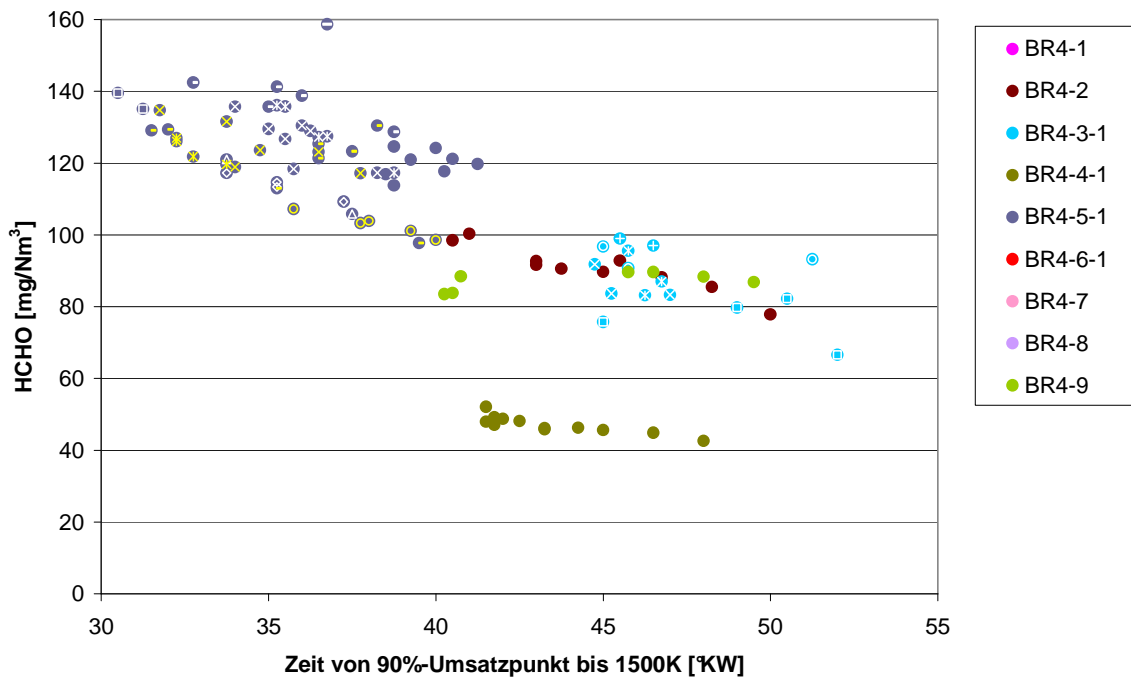


Abbildung 33: Formaldehydemissionen in Abhängigkeit der Zeitdauer zwischen Verbrennungsende (90% Umsatz) und dem Zeitpunkt, an dem die Brennraumtemperatur unter 1500 K fällt, BR4

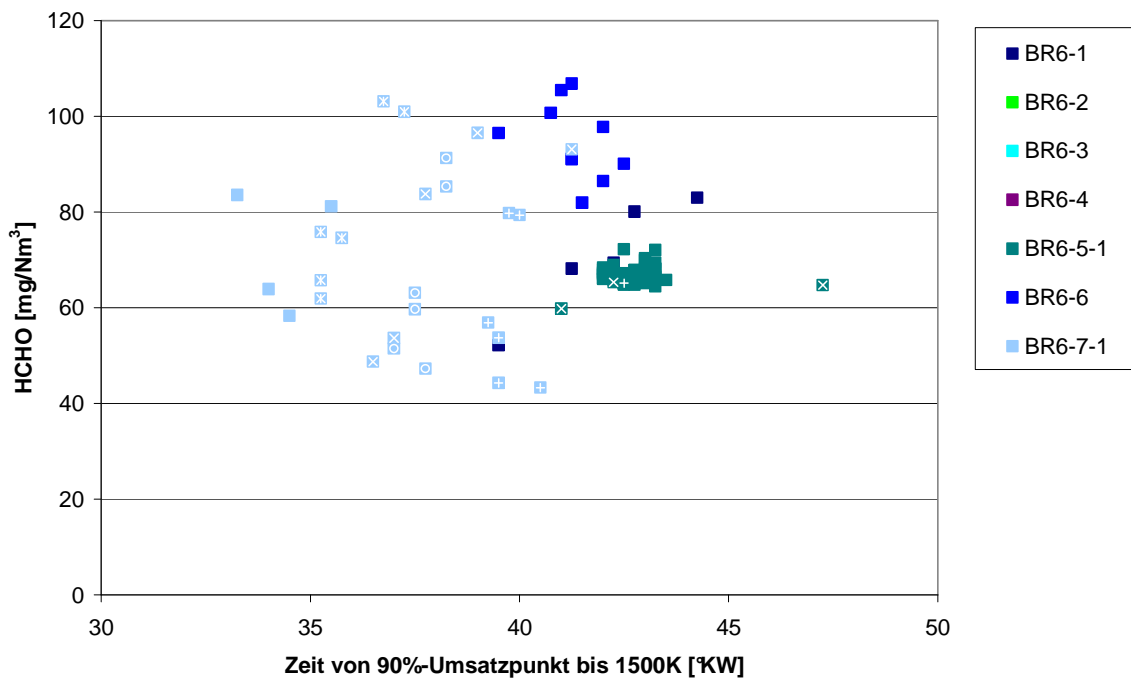


Abbildung 34: Formaldehydemissionen in Abhängigkeit der Zeitdauer zwischen Verbrennungsende (90% Umsatz) und dem Zeitpunkt, an dem die Brennraumtemperatur unter 1500 K fällt, BR6

Es ist daher zu schließen, dass die Formaldehydbildungs- und vor allem –abbau-
mechanismen bei BR4 und BR6 sehr unterschiedlich sind und die sehr ähnlichen
Emissionen letztlich auf einem Zufall beruhen. BR4 gehorcht denselben
Gesetzmäßigkeiten wie die in [109] für annähernd stöchiometrisch betriebene Pkw-
Motoren, dass eine lange, heiße für Nachreaktionen zur Verfügung stehende
Zeitspanne zum Abbau der aus dem Feuersteg ausströmenden unverbrannten
Kohlenwasserstoffe genauso positiv sein kann wie ein sehr spätes Verbrennungsende,
das im Flammendurchgang ausströmende Massen aus dem Feuersteg mitverbrennt.

BR6 auf der anderen Seite zeigt einen eindeutig positiven Trend bei frühen
Verbrennungslagen, der nicht mit einer langen Nachreaktionsphase korreliert werden
kann. Die frühen Verbrennungslagen der BR6 gehen jedoch mit höheren
Spitzentemperaturen der unverbrannten Zone einher, die sich positiv auf den HCHO-
Abbau auswirken.

In Abbildung 35 sind für drei verschiedene Motoren der BR6 Formaldehydemissionen
(quadratische Marker) über dem 50%-Umsatzpunkt dargestellt, und dazu die
entsprechenden Spitzentemperaturen der unverbrannten Zone T_{fmax} (Kreuze in der
entsprechenden Farbe). Bis zum 50%-Umsatzpunkt auf 11°KW nach OT korreliert ein
früher Verbrennungsschwerpunkt, der mit höheren Spitzentemperaturen der
unverbrannten Zone einhergeht, mit niedrigen Formaldehydemissionen. Danach fallen
jedoch die HCHO-Emissionen weiter, obwohl auch die Spitzentemperaturen weiter
abnehmen.

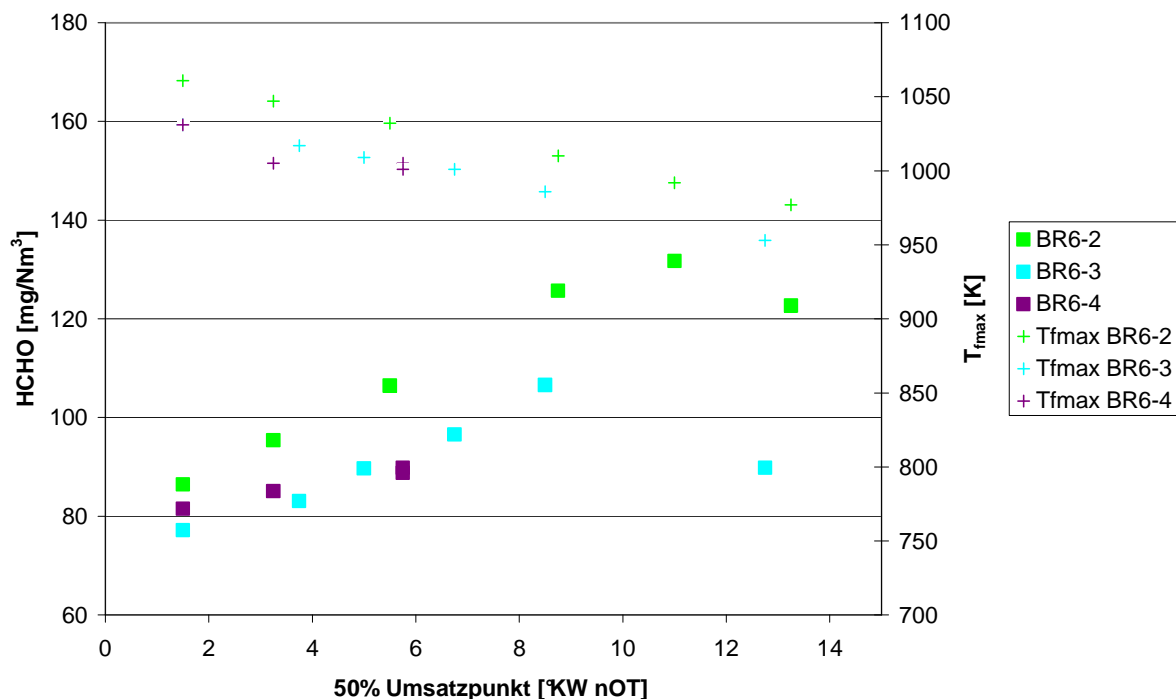


Abbildung 35: Formaldehydemissionen (quadratische Marker) und dazugehörige
Spitzentemperaturen der unverbrannten Zone (Kreuze) über 50%-Umsatzpunkt, BR6

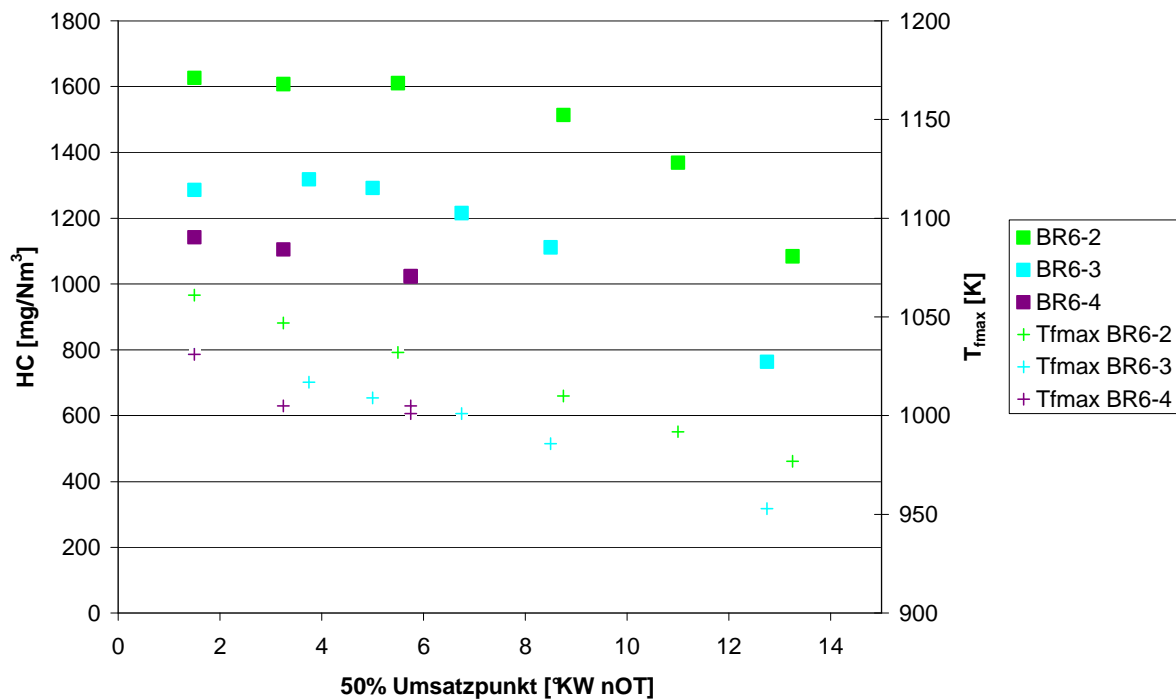


Abbildung 36: Gesamt-Kohlenwasserstoffemissionen (quadratische Marker) und dazugehörige Spitzentemperaturen der unverbrannten Zone (Kreuze) über 50%-Umsatzpunkt, BR6

Die Erklärung für letzteres Verhalten lässt sich in demselben Mechanismus finden, der auch bei BR4 und späten Verbrennungslagen zum Tragen kommt: Aus dem Feuersteg ausströmendes Gemisch verbrennt mit der spät eintreffenden Flammenfront. Den Beleg dafür findet man in der Analyse der HC-Messungen derselben Messserie (Abbildung 36). Für frühe Verbrennungsschwerpunkte sieht man im Gegensatz zu den HCHO-Emissionen keinen Einfluss der Verbrennungslage oder der Spitzentemperaturen der unverbrannten Zone auf die HC-Emissionen, die Temperaturen außerhalb der Flammenzone sind für die Einleitung einer Umsetzung des Methans zu niedrig. Zu späten Verbrennungslagen trifft aus den Spalten ausströmendes Gemisch auf die Flammenfront und wird dort umgesetzt, der Anteil unverbrannten Kraftstoffes damit reduziert.

Für die Optimierung des Wirkungsgrades und damit des Kraftstoffverbrauches ist ein positiver Einfluss einer frühen Verbrennungslage jedenfalls erwünscht, und dies kann bei BR6 mit ausreichend frühen Zündzeitpunkten realisiert werden.

4.6 Einfluss einer Leistungssteigerung

Für den Ausblick auf zukünftige Entwicklungen ist der Einfluss einer Mitteldrucksteigerung auf die Formaldehydemissionen interessant. Motorenbauer werden im Interesse der besseren Nutzung von Ressourcen immer bestrebt sein, die Leistung eines Motors zu steigern, sofern es die Bauteilfestigkeit erlaubt. Da naturgemäß weiterhin die Emissionsgrenzen einzuhalten sind, werden Maßnahmen ergriffen, die die Spitzentemperaturen begrenzen, um die NO_x-Bildung zu limitieren.

Die Motoren werden höher aufgeladen, um bei größerem Kraftstoffeintrag weiterhin bei konstantem oder steigendem Luftverhältnis betrieben zu werden. Eine höhere Aufladung mit insgesamt größerer Zylinderladungsmasse bewirkt selbst bei konstanten Spitzentemperaturen höhere mittlere Temperaturen und höhere Temperaturen in der frühen Expansionsphase. Es war daher zu erwarten, dass Leistungssteigerungen zu HCHO-Reduktionen führen würden.

Dies konnte auch durch Messungen bestätigt werden (Abbildung 37). Eine Steigerung des effektiven Mitteldrucks um 1 bar kann – unter Berücksichtigung aller Maßnahmen zur NO_x-Kontrolle – eine Formaldehydreduktion um 1,5% bewirken.

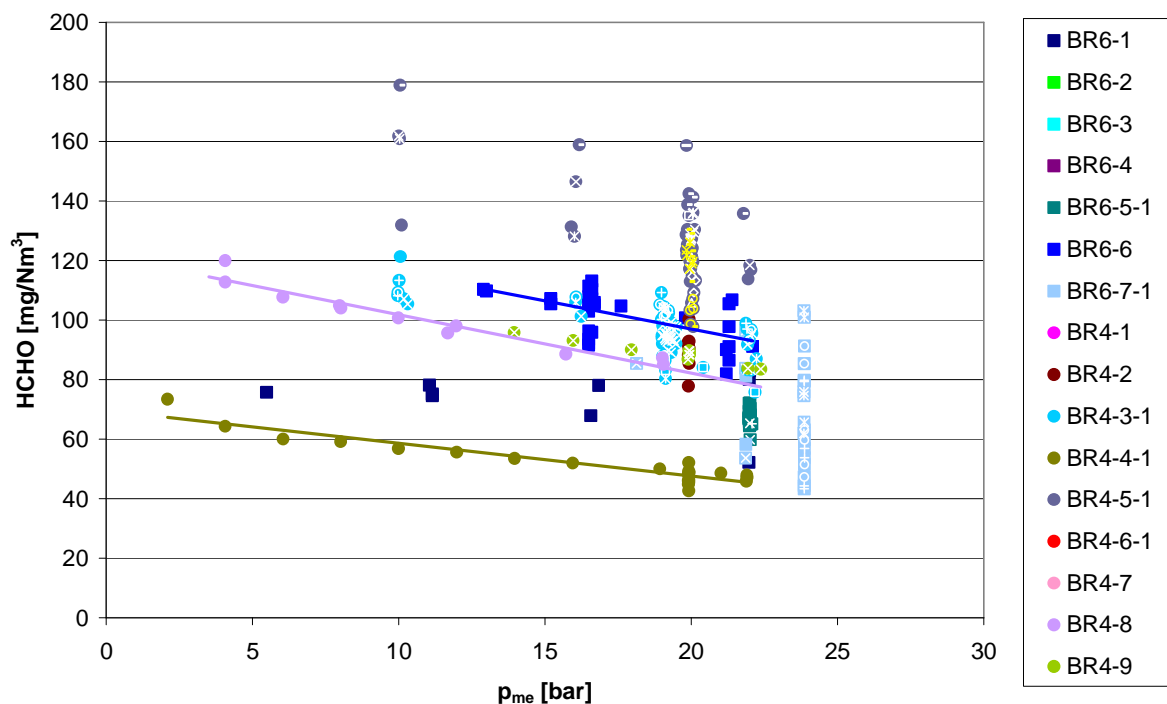


Abbildung 37: Formaldehydemissionen in Abhängigkeit vom effektiven Mitteldruck

Umgekehrt hat eine Erhöhung des Verdichtungsverhältnisses tendenziell negative Auswirkungen auf den Formaldehydabbau. Unter der Voraussetzung der konstanten Spitzentemperatur folgt aus einem höheren Verdichtungs-(und damit auch Expansions-)Verhältnis ein rascherer Temperaturabfall in der frühen Expansionsphase, der HCHO-Oxidationen frühzeitig stoppt. Dieser Effekt dürfte aber gegenüber anderen Einflüssen auf den Temperaturverlauf nach der Verbrennung so klein sein, dass er in Messungen nicht reproduziert werden konnte.

Global kann aus den Untersuchungen abgeleitet werden, dass annähernd alle Maßnahmen, die eine Verbesserung der Verbrennung im Hinblick auf den Wirkungsgrad bewirken, auch eine Reduktion der Formaldehydemissionen bewirken. Sowohl die Verringerung der Feuerstegmassen mit ihrer Reduzierung der nicht an der Verbrennung teilnehmenden Kraftstoffanteile, wie auch die Vorverlagerung des Verbrennungsschwerpunktes und die Leistungssteigerung bewirken letztlich sowohl einen verbesserten Wirkungsgrad wie auch eine verringerte Emission an HCHO. Einzig

die Tendenz in der BR4, in sehr späten Verbrennungslagen HCHO verstärkt abzubauen, hat motorisch hauptsächlich negative Auswirkungen. Nicht nur, dass Brennstoff, der so spät umgesetzt wird, nur mehr sehr wenig nutzbare Arbeit an der Kurbelwelle liefert, bewirken auch die hohen Abgastemperaturen starke Bauteilbelastungen am Abgaskrümmmer.

5 Einfluss der Entstehung von Formaldehyd in Spalten auf die Emissionen

Bisherige Untersuchungen ergeben, dass der Einfluss von Spalten in den untersuchten stöchiometrisch betriebenen PKW-Motoren und 2-Takt-Gasmotoren der dominante Mechanismus für die Bildung von Kohlenwasserstoffemissionen und damit von Formaldehyd ist.

Spalten haben im Vergleich zum Brennraum ein viel größeres Oberflächen-Volumen-Verhältnis, und diese Oberflächen sind während der Verbrennungsphase deutlich kälter als das Gas. Durch die Wärmeströme an die Oberflächen sind die Temperaturen in den Spalten deutlich niedriger als im übrigen Brennraum. Der Wandwärmeverlust und die niedrigen Temperaturen bewirken, dass Flammen in die Spalten nicht eindringen oder rasch verlöschen. Andererseits stehen die Spaltenvolumina aber in freier Verbindung mit dem Brennraum, sie enthalten also nach der Verdichtung dieselben Kraftstoff- und damit Kohlenwasserstoffkonzentrationen wie der Brennraum.

Analog zur quenching distance kann auch für Spalten der minimale Abstand zwischen zwei Wänden berechnet werden, in den noch eine Flamme eindringen kann. In [110] wurde errechnet, dass die Spaltgröße, in die eine Flamme nicht mehr eindringen kann, für fremdgezündete Motoren $d_q = 0,2$ bis 1 mm beträgt. Allerdings wurde in [111] nachgewiesen, dass durch eine Änderung der Spaltenbreite im Bereich um d_q die HC-Emissionen keine sprunghaften Änderungen zeigten. Es ist also zu vermuten, dass auch bei Spaltenbreiten unter d_q die Flamme zumindest teilweise in den Spalt eindringt oder Vorreaktionen im Spalt stattfinden.

Emissionsrelevante Spalten in Motoren sind Spalten um Ventile und Zündkerze, Spalten entlang der Zylinderkopfdichtung und die Spalten zwischen Kolben und Wand, besonders der Feuersteg und der Ringraum zwischen erstem und zweitem Kolbenring.

Das größte dieser Volumina mit je nach Konfiguration ca. 75% ist das Ringvolumen im Bereich Kolben und Kolbenringe. In [112] wurde gezeigt, dass dessen Anteil an den durch Spalten verursachten Kohlenwasserstoff-Emissionen ca. 80% beträgt, der Spalt entlang der Zylinderkopfdichtung trägt ca. 12% und die Spalten im Bereich der Zündkerze ca. 5% zu den Gesamtemissionen bei.

Den größten Anteil an Volumen und vor allem auch an Masse am Kolben-Ring-Spalt hat der Feuerstegspalt, da dieser direkt vom Brennraumdruck beaufschlagt wird. Der Spalt zwischen erstem und zweitem Kolbenring hat über die Drosselstelle des obersten Kolbenringes einen geringeren Druck und damit eine geringere Dichte, formaldehydbildende Reaktionen dürften wegen niedrigerer Temperaturen als im Feuerstegspalt ebenfalls nicht auftreten, er wird also im Weiteren als nicht relevant für die Formaldehydbildung vernachlässigt.

Da der Feuerstegspalt direkt mit dem Brennraum in Verbindung steht, hat das Gemisch dort dieselbe Zusammensetzung und denselben Druck wie der Brennraum. Wegen der großen Oberflächen zur Liner-Wand und zum Kolben, die deutlich niedrigere Temperaturen aufweisen als das Gas, ist der Wärmefluss sehr stark, und es wird angenommen, dass das Gemisch im Spalt sehr rasch nach dem Überströmen die

Temperatur der Wand (bzw. mittlere Temperatur von Liner-Wand und Kolben) annimmt [102] [83] [113] [114]. Dadurch ist die Dichte größer als im Brennraum und damit ist auch der Massenanteil des Gemisches im Spalt an der Gesamtmasse größer als es seinem Volumenanteil entsprechen würde.

Sowohl während der Verdichtung als auch während der Verbrennung wird unverbranntes Gemisch in diesen Spalt geschoben, die Flammenfront kann aber, wenn sie am Eingang zum Spalt eintrifft, nicht eindringen. Wenn nicht schon während der Verdichtung wegen hoher Drücke und Temperaturen in Vorreaktionen Formaldehyd gebildet wurde und entsprechend seines Massenanteils im Spalt vorhanden ist, wird es nun im Spalt gebildet, wenn die Flamme am Spalteingang verlischt. Ist die Zündkerze nicht in zentraler Position und die Flamme erreicht Teile des Spaltes zu einem Zeitpunkt, an dem der Spitzendruck der Verbrennung noch nicht erreicht ist, werden durch den folgenden Druckanstieg auch bereits verbrannte Gase in den Spalt geschoben, die bis Verbrennungsende im Spalt verbleiben.

5.1 Ausströmen aus dem Feuerstegspalt

Un- oder teilverbrannte Kraftstoffbestandteile sind erst dann für die Emissionen relevant, wenn sie den Zylinder in Richtung Auspuff verlassen.

Das un- bzw. teilverbrannte Gemisch in den Spalten beginnt in den Hauptbrennraum auszuströmen, sobald das Druckmaximum überschritten ist. Da dies während des Expansionshubes stattfindet, ist das Ausströmen des Gases aus dem Feuersteg von einer Abwärtsbewegung des Kolbens und damit des Ringraumes überlagert. Eine anschauliche Betrachtungsweise wurde in [113] gewählt, um die Strömungsverhältnisse des Ausströmens zu erklären. Dabei wird ein bewegtes Koordinatensystem gewählt, das sich mit dem Kolben mitbewegt. In diesem Koordinatensystem steht der Kolben still, die Zylinderwand bewegt sich (beim Expansionshub) nach oben (Abbildung 38).

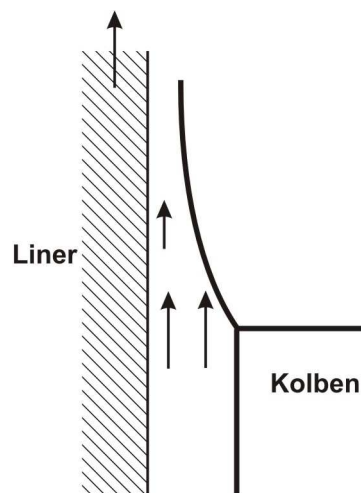


Abbildung 38: Ausströmen aus dem Feuerstegspalt beim Expansionshub (aus [113])

Die Ausströmgeschwindigkeit aus dem Spalt berechnet sich aus

$$u_0 = \frac{1}{\rho_C \cdot \pi \cdot B \cdot \delta_C} \cdot \frac{dm_C}{dt} \quad (5.1)$$

mit:

- u_0 Ausströmgeschwindigkeit
- m_C Masse des Gases im Spalt
- ρ_C Dichte des Gases im Spalt
- B Bohrung
- δ_C Breite des Spaltes

Unter der Annahme, dass kein Druckunterschied zwischen Spalt und Hauptbrennraum besteht, kann man Gl. (5.1) umformen zu:

$$\frac{u_0}{S_p} = \frac{1}{2 \cdot L \cdot \pi \cdot B \cdot \delta_C} \cdot \frac{V_{CR}}{p} \cdot \frac{1}{\rho} \frac{dp}{d\theta} \quad (5.2)$$

mit:

- S_p mittlere Kolbengeschwindigkeit
- L Hub
- V_{CR} Spaltvolumen

Damit können die Ausströmgeschwindigkeiten über dem Kolbenweg dargestellt werden (Abbildung 39). Durch die Verbrennung steigt der Druck im Brennraum auch nach dem OT noch an, das Gas strömt daher in der ersten Phase des Hubs noch in den Spalt und hat daher ein negatives Vorzeichen, erst später, wenn der Druck durch die Expansion wieder fällt, kommt es zu einem Ausströmen aus dem Spalt und damit zu einem positiven Vorzeichen der normalisierten Ausströmgeschwindigkeit.

Die Relativgeschwindigkeit zur Wand u'_0 zeigt Abbildung 39 Mitte. Daraus ist ersichtlich, dass während des Expansionshubes die Austrittsgeschwindigkeit relativ zur Wand immer negativ bleibt, die Austrittsgeschwindigkeit aus dem Spalt relativ zum Kolben also nie die Kolbengeschwindigkeit überschreitet. Die resultierende Geschwindigkeit an der Wand ist daher immer nach unten - weg von den Ventilen - gerichtet. Weiters kann berechnet werden, dass die Reynoldszahl unter 100, die Strömung also laminar bleibt. Die aus dem Spalt austretende Gasmasse wird demnach von Kolben entlang der Zylinderwand ausgebreitet und nach unten ausgedehnt. Dabei verringert sich die Dicke der abgelagerten Schicht.

Die chemische Auswirkung dieses Strömungsverhaltens ist, dass relativ kaltes un- bzw. teilverbranntes Gemisch in einer dünnen Schicht an der ebenso kalten Zylinderwand zu liegen kommt und sich damit nicht konvektiv mit den noch heißen Gasen der verbrannten Zone mischen und nachreagieren kann. Da der Großteil der Masse zu einem sehr frühen Zeitpunkt austritt (siehe Abbildung 39 unten), kommt es jedoch wie in der Betrachtung des Wandinflusses (Kapitel 4.2) beschrieben, zu Diffusionsvorgängen und (Teil-)Reaktionen.

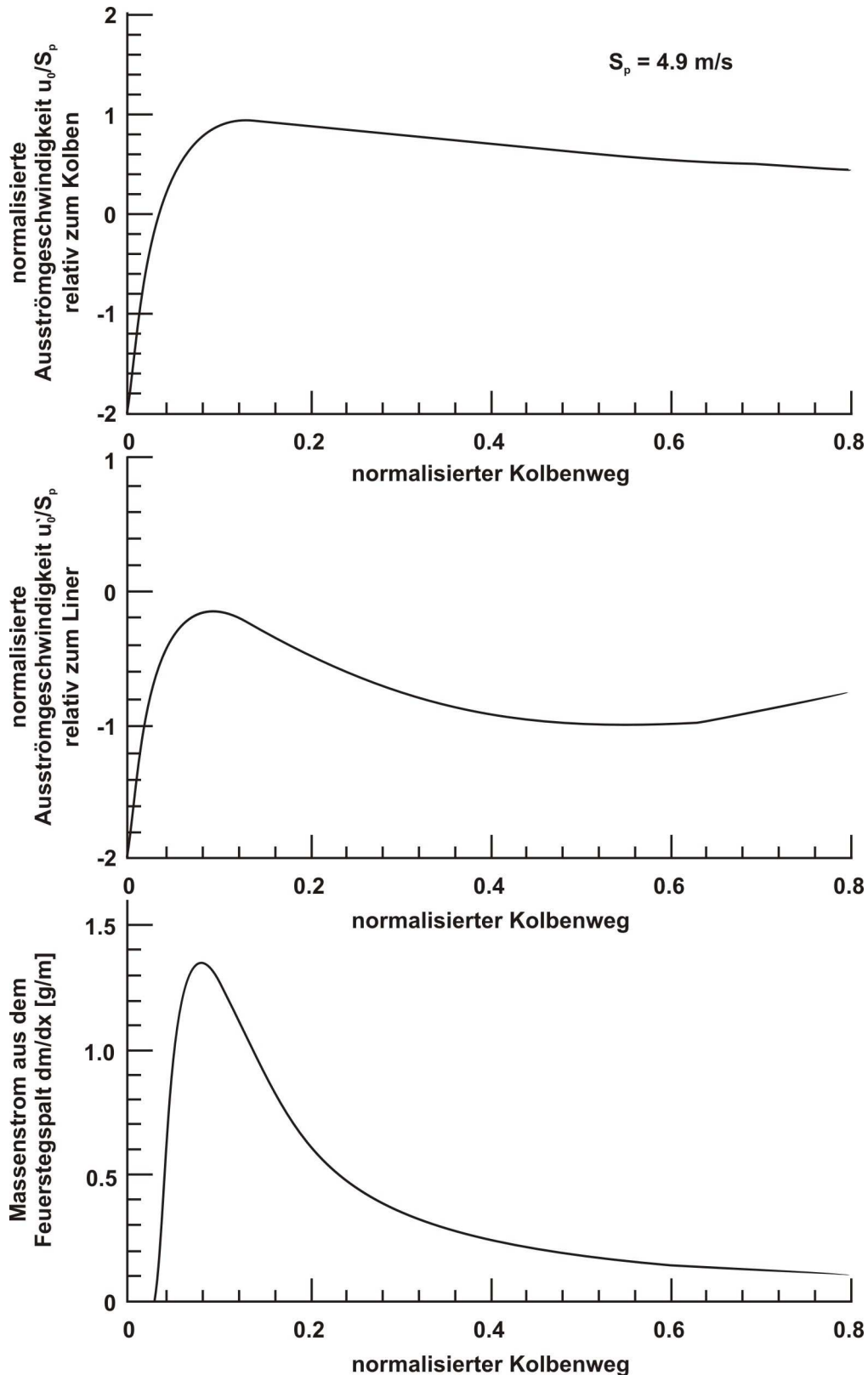


Abbildung 39: Ausströmgeschwindigkeit aus dem Spalt relativ zum Kolben (oben) bzw. relativ zur Zylinderwand (Mitte) normalisiert mit der mittleren Kolbengeschwindigkeit sowie Massenstrom aus dem Spalt (unten), aufgetragen über dem Kolbenweg normalisiert mit dem Hub (Relative Distance = 0 entspricht OT), aus [113]

Un- und teilverbrannte Kohlenwasserstoffe werden daher nur in einer ganz dünnen Grenzschicht entlang der Wand überleben, bzw. nur jener Teil der unverbrannten Masse, der sehr spät aus dem Feuersteg ausströmt, wenn Diffusion und Reaktionen im niedrigen Temperaturniveau nur mehr langsam ablaufen. Es ist daher anzunehmen, dass sich eine Änderung des Feuerstegvolumens nicht proportional auf die Emissionen am Auspuff auswirkt [115].

Im Gegensatz dazu wurde in [116] versucht, mittels zu diesem Zweck im Kolbenboden angebrachter Nuten, die einen Spalt simulieren sollten, den exakten Einfluss des Feuerstegspaltes zu quantifizieren. Dabei wurde eine Strahlströmung (jet) aus dem Ringspalt angenommen, die zu einer raschen Durchmischung der kalten unverbrannten Gase aus dem Spalt mit den heißen Gasen der verbrannten Zone führt. Da jedoch wie in [115] gezeigt die Strömungsverhältnisse beim Ausströmen aus diesen Nuten deutlich von denen des Feuerstegspaltes abweichen, sind die Ergebnisse der Kolbenboden-Spalten nicht direkt auf den Feuersteg übertragbar.

Doch auch diese Kohlenwasserstoffkonzentrationen, die nun an der Zylinderwand verbleiben, müssen nicht notwendigerweise als Abgasemissionen auftreten, da sie unter Umständen den Zylinder nicht verlassen und im nächsten Arbeitsspiel an der Verbrennung teilnehmen und oxidiert werden. Um den Anteil der den Zylinder verlassenden Kohlenwasserstoffkonzentrationen abschätzen zu können, müssen die Strömungssituationen während der Öffnungsdauer des Auslassventils analysiert werden.

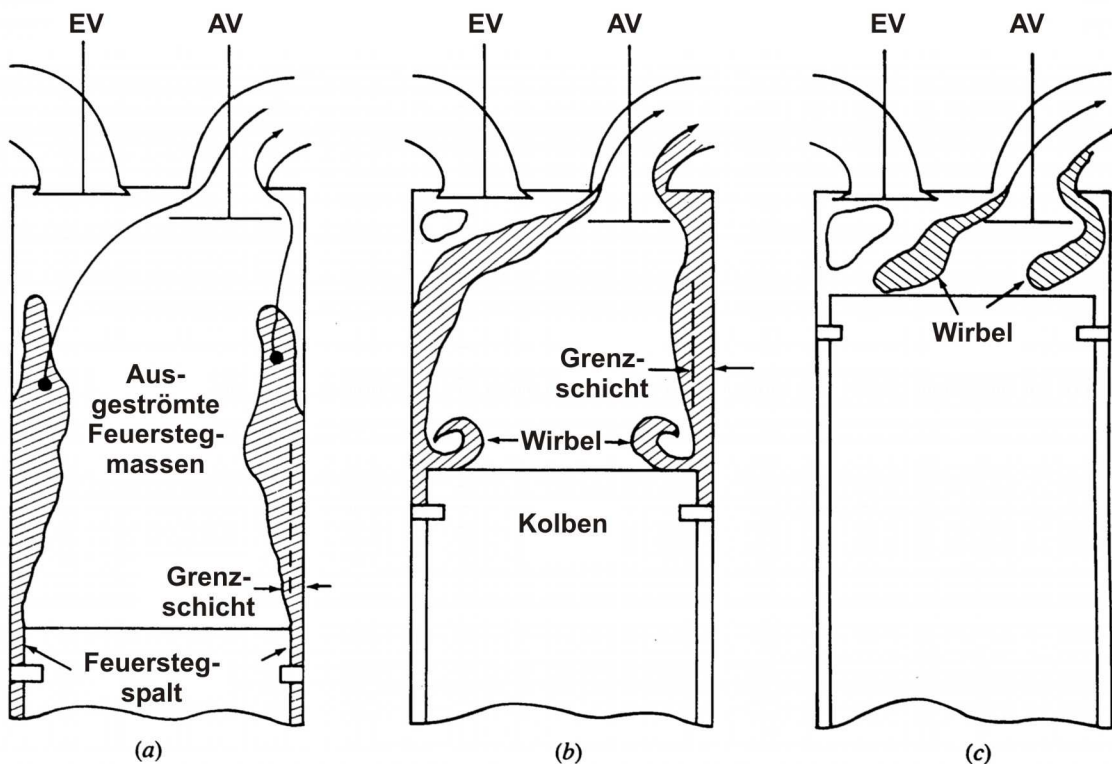


Abbildung 40: schematische Darstellung der Strömungsvorgänge beim Ausschleusen: (a) Auslassventil öffnet, (b) Ausströmen, (c) Auslassventil schließt (aus [102])

Während der Öffnungsphase des Auslassventils (Abbildung 40a), ist die Strömung um das Auslassventil wegen der Ventilöffnungsbewegung und des Druckausgleiches zwischen Zylinder und Auspuff turbulent und kann damit Teile der in der Grenzschicht der oberen Zylinderwände abgelegten unverbrannten Kohlenwasserstoffe mitnehmen. Diese Effekte konnten als Ausdünnung der thermischen Grenzschicht in Schlierenaufnahmen nachgewiesen werden [102]. Diese turbulente Strömung in der Zylinderkopfggend betrifft auch unverbrannte Kraftstoffanteile, die in den Spalten der Zylinderkopfdichtung und um Ventile und Zündkerzen abgelegt sein können. Mit zeitlich hochaufgelösten Fast-FID-Messungen nahe dem Auslassventil im Auspuff konnte auch nachgewiesen werden, dass unmittelbar nach Ventilöffnung hohe Konzentrationen an HC-Emissionen auftreten (siehe Abbildung 41). Es könnte sich dabei auch um Reste der HC-Emissionen des vorangegangenen Arbeitsspiels handeln, die sich dort während der Zeit des geschlossenen Auslassventils mangels Strömung bis zum nächsten Öffnen ablagern.

Während des Ausschlebens selbst (Abbildung 40b) haben sich Druck im Zylinder und Druck im Auspuff angeglichen, die Strömung aus dem Auslassventil wird stationärer, nimmt allerdings weiterhin in der Grenzschicht abgelagerte Regionen mit höheren HC-Konzentrationen mit, wenn auch in deutlich kleinerem Ausmaß als unmittelbar nach Öffnen des Ventils (Abbildung 41 von ca. 180°KW bis 290°KW).

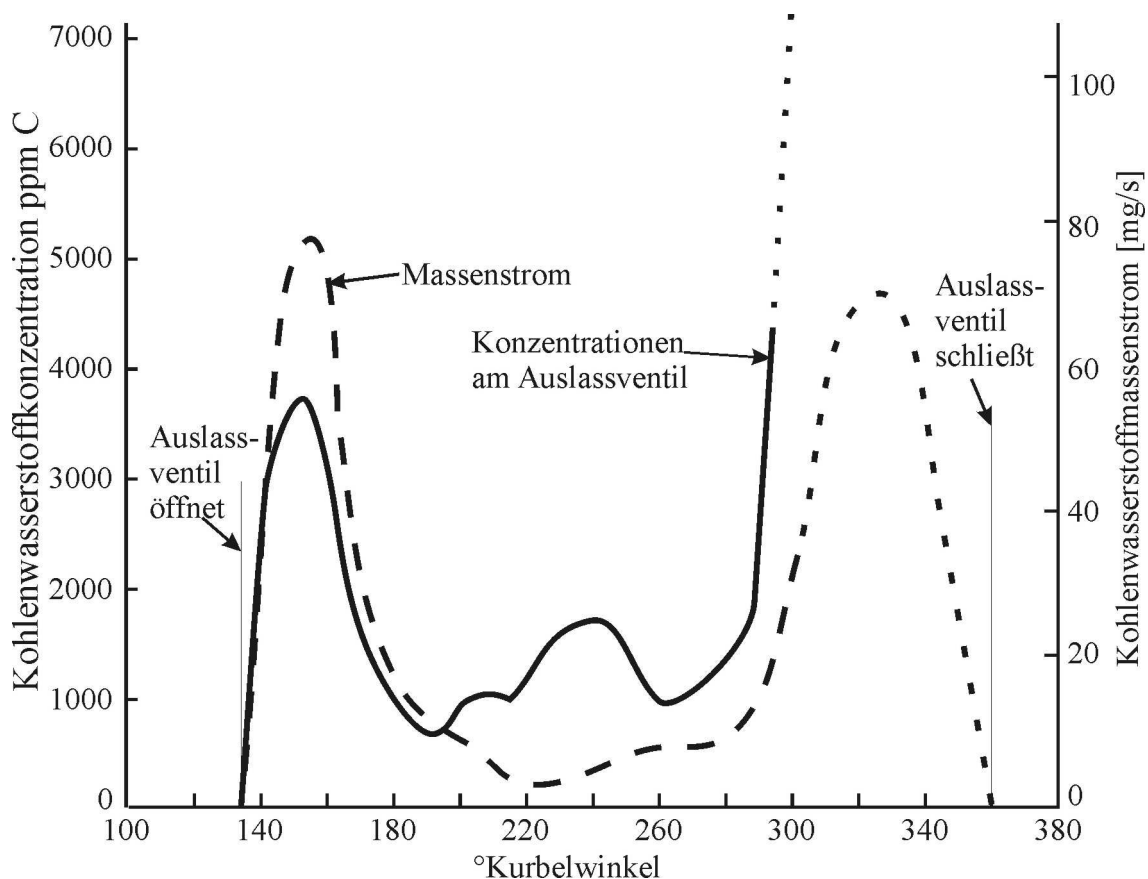


Abbildung 41: Verlauf der HC Konzentrationen und Massenströme am Auslassventil während des Ausschlebens (aus [102])

Interessant wird in dieser Phase der Wirbel, der sich durch die Aufwärtsbewegung des Kolbens an dessen Rand ausbildet (Abbildung 40b). Auch dieser Wirbel konnte experimentell nachgewiesen werden [102]. Er transportiert Gase aus der Grenzschicht in das Zentrum des Zylinders, und gegen Ende des Ausschlebens im OT kann er so zum Auslassventil zu liegen kommen, dass genau die aus der Grenzschicht stammenden Gase mit hohen HC-Konzentrationen durch das Auslassventil ausgeschoben werden (Abbildung 40c). So steigen die Konzentrationen gegen Ende der Auslassventilöffnungszeit wieder deutlich an (Abbildung 41 ab ca. 320°KW bis Auslassschluss). Die Konzentrationen, die später bei geschlossenem Auslassventil im Auslasskrümmer gemessen werden, sind deutlich höher als die durchschnittlichen über die Gesamtzyklen gemittelten Abgasemissionen, und sind ebenfalls auf die hohen Endkonzentrationen vor Auslassschluss zurückzuführen. Auch Teile der hohen Konzentrationen bei Auslassöffnen sind auf den Abtransport dieser Residuen des vorangegangenen Zyklus zurückzuführen.

Andererseits gelangt dieser Wirbel auf der Einlassseite nicht zum Auslassventil bzw. bewirkt er ein Totwassergebiet (Abbildung 40c), das HC-Emissionen im Zylinder zurückhält. So schätzt Heywood [102], dass abhängig vom Lastpunkt nur ca. die Hälfte bis zwei Drittel der mit Ende der Verbrennung im Zylinder vorhandenen un- und teilverbrannten Kohlenwasserstoffe den Zylinder verlassen, während nur ca. 5% der Gesamtabgasmenge im Zylinder verbleiben. Die im Zylinder nach Auslassschluss verbleibende HC-Konzentration sei ca. 10-mal größer als die mittlere emittierte Konzentration.

Die bisherigen Betrachtungen in diesem Abschnitt galten für die gesamten HC-Emissionen, nicht für Formaldehyd alleine. Da die durch die Spalten verursachten Emissionen hauptsächlich auf Transportphänomene und nicht auf chemische Vorgänge zurückzuführen sind, ist für die Differenzierung der Kohlenwasserstoffkomponenten nur ein Temperatureinfluss zu berücksichtigen. Da das Ausströmen des Gasgemisches aus dem Spalt während des Expansionshubes stattfindet, ändert sich die Temperatur im Hauptvolumen signifikant. Die untere Temperaturgrenze für eine Bildung von Formaldehyd in relevantem Ausmaß liegt bei 700 K, die Oxidation zu CO beginnt bei 900 K (unter Anwesenheit von NO darunter), die Weiteroxidation zu CO₂ bei 1000 K – 1100 K [71]. Temperaturverläufe im Brennraum sind stark abhängig von den Verbrennungsparametern, erreichen aber erst spät während des Ausschlebens Temperaturen unter 1000 K. Wird aus Spalten ausströmendes Gas mit Gas aus der verbrannten Zone vermischt, wird gebildetes Formaldehyd weiteroxidiert. Formaldehyd kann daher auch während des Ausschlebens nur in Zonen, in denen Temperaturen zwischen 700 K und 1100 K herrschen, bestehen bleiben, nicht aber in der ersten Hauptströmung durch das Auslassventil. Erst später während des Ausschleibevorgangs sind die Gastemperaturen so niedrig, dass im Brennraum Formaldehyd bestehen bleiben kann und in den Auspuff gelangt.

Es ist daher anzunehmen, dass nur ein Teil des während der Verbrennung und Expansion in den Spalten vorhandenen HCHO unoxidiert in den Auspuff gelangt. Die Mischung und Nachoxidation von Masse aus dem Feuersteg hängt stark von der Strömungssituation im Zylinder durch das Auslassventil und im Abgaskrümmer ab. Die Strömungsverhältnisse wiederum können - abhängig von Geometrie, Ladungswechsel,

Verbrennung und Lastpunkt – stark variieren, und bei ein und demselben Motor unter verschiedenen Bedingungen sehr unterschiedlich sein.

In [117] wurde die Oxidation während der Durchströmung des Auslassventils mittel eines Rohrströmungsansatzes simuliert, dem ein vorgeschriebenes Geschwindigkeitsprofil am Einlass und eine Mischung im Vorlaufbereich so vorgegeben wurde, dass im Auslasskrümmer gemessene HC-Konzentrationsverläufe erreicht wurden. Für die Oxidation wurde ein globaler Arrhenius-Ansatz für HC-Oxidation gewählt.

$$\frac{d[HC]}{dt} = -1,36 \cdot 10^{10} \cdot e^{\left(\frac{-31000}{R \cdot T}\right)} [HC] \cdot [O_2]^{0,25} \quad (5.3)$$

Dabei wurde in einem Vergleich mit der Strömung ohne Berücksichtigung der chemischen Reaktionen festgestellt, dass der dominante Einfluss auf das HC-Konzentrationsprofil (HC-Verlauf über °KW) die Strömungssituation und nicht die chemischen Reaktionen ist. Große Unterschiede in der Oxidationsrate wurden jedoch aufgrund unterschiedlicher Temperaturen am Auslass und nicht aufgrund unterschiedlicher Strömungsgeschwindigkeiten und Verweilzeiten erreicht.

In [118] wurde mit einem detaillierteren Reaktionsmechanismus untersucht, welche Kohlenwasserstoffverbindungen bei der Durchströmung des Auslassventils auftreten. Dabei musste auch berücksichtigt werden, dass bei dieser Strömung eine ausgeprägte Schichtung auftritt, sowohl zeitlich zwischen dem Öffnen des Auslassventils bis zu seinem Schließen, als auch örtlich in Form einer Grenzschicht und einer Kernströmung. Diese Schichtung bezieht sich sowohl auf die Konzentrationen der Kohlenwasserstoffkomponenten als auch auf die Temperaturen. Dieses Modell konnte allerdings in all seiner Komplexität die Nachreaktionen gerade für die Verbrennung mit Methan als Kraftstoff nur unzureichend nachbilden.

Unterschiedliche Betriebspunkte zeigen daher nicht nur wegen der Einflüsse der Parameter auf die Verbrennung sondern auch auf die Temperatur und die Strömungssituation am Auslass unterschiedliche HC-Emissionen im Auspuff.

In [119] wurde versucht, mittels der Modellierung der Strömung aus Spalten, der Mischung mit heißen verbrannten Gasen und der resultierenden Reaktionen, insbesondere der Oxidation von Methan unter Berücksichtigung der Einflüsse von NO_x, die Nachreaktionen von unverbrannten Kohlenwasserstoffen zu erfassen. Die Untersuchungen waren auf Motoren betrieben mit Erdgas und Erdgas-Wasserstoffgemische fokussiert. Die Autoren bezogen sich auf [116] und [115], die einander widersprechende Ansätze für die Strömung – einmal laminar an die Zylinderwand angelegt, einmal als Strahl in die Zylinderladung gerichtet – verwenden. Die Autoren erkennen zwar das laminare Modell von [116] als realitätsnäher an, es beinhaltet aber empirische Ansätze und ist rechenaufwändiger. Da es um Grundsatzuntersuchungen zur Beimischung von Wasserstoff ging, wählten sie das einfachere Modell mit turbulenter Ausströmung der Feuerstegmasse in die Zylinderladung. Die chemischen Reaktionen wurden als einstufiger Arrhenius-Ansatz mittels des GRI-Mech 3.0 Mechanismus berechnet. Dabei wurden die Reaktionen

stationär basierend auf Drücken und Temperaturen, die aus Zylinderdruckverläufen errechnet wurden, berechnet. Die Ergebnisse zeigen, dass ohne Berücksichtigung der Wärmefreisetzung durch die Nachreaktion die Temperatur der ausströmenden Gase sich der Temperatur der heißen Zone annähert. Wird die durch die Oxidation freiwerdende Energie mit berücksichtigt, steigt die Temperatur über die der heißen Zone an, und ermöglicht so eine fast vollständige Oxidation des noch vorhandenen Methans. Diese Nachreaktionen brechen erst ab, wenn die Temperatur der Zylinderladung durch die Expansion unter eine Schwelltemperatur abfällt. Der Zeitpunkt ($^{\circ}\text{KW}$), an dem diese Schwelltemperatur erreicht wird, wird von λ beeinflusst, es liegt der Reaktionsabbruch bei $\lambda = 1,1$ um 6°KW früher als bei $\lambda = 1,7$. Daraus ließe sich ableiten, dass bei steigendem λ die unverbrannten Kohlenwasserstoffe aus dem Mechanismus „Ausströmen aus dem Feuerstegspalt“ sinken müssten. Da Messungen aber zeigen, dass mit steigendem λ auch die Kohlenwasserstoffemissionen steigen, kann dies als weiterer Hinweis dafür gesehen werden, dass eine der Grundlagen des Modells - Strahlströmung aus dem Feuersteg - nicht mit der Realität übereinstimmt.

5.2 Feuerstegströmung an den untersuchten Motoren

Auch die untersuchten BR6-Motoren zeigen ähnliche Kohlenwasserstoff-Emissionsverläufe am Auslassventil wie Abbildung 41 von Heywood. Es ist also davon auszugehen, dass sich auch hier die Strömung aus dem Feuersteg laminar an den Liner anlegt und erst gegen Ende der Auslassventilöffnungsphase in einem Wirbel ausgeschoben wird.

Allerdings ist die zweite Konzentrationsspitze kurz vor dem Schließen des Auslassventils deutlich weniger ausgeprägt als die erste unmittelbar nach dem Öffnen des Auslassventils. Dieser zweite Anstieg kann aber anders als von Heywood durch ein Überströmen von Frischladung durch den Kurzschluss mit dem Einlassventil erklärt werden, insbesondere, da das Einlassventil zu dem Zeitpunkt öffnet, an dem der Konzentrationsverlauf steil nach oben knickt, und muss nicht mit der Feuerstegmassenströmung zusammenhängen.

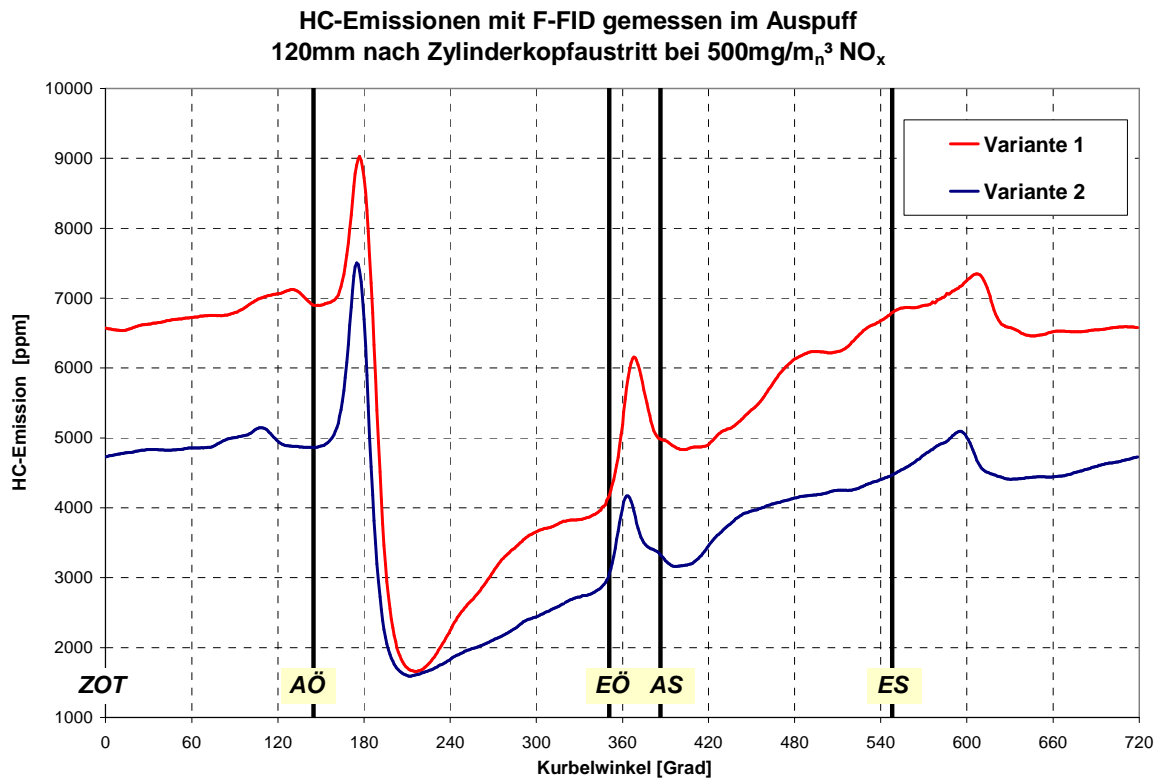


Abbildung 42: Kurbelwinkel-aufgelöste Kohlenwasserstoffmessungen in der Nähe des Auslassventils, BR6

Das Ausströmen der Feuerstegmasse kann durch den Vergleich der beiden Messungen in Abbildung 42 gefunden werden. Die Messungen unterscheiden sich in der Kolbengeometrie, Variante 1 hat ein deutlich größeres Feuerstegvolumen als Variante 2 und emittiert insgesamt deutlich höhere Konzentrationen an unverbrannten Kohlenwasserstoffen. Nach dem für beide Messungen annähernd identischen Minimum an HC-Konzentrationen bei ca. 215°KW steigen die Konzentrationen bis 350°KW für Variante 1 um 30% höher als bei Variante 2. Da zwischen den beiden Messungen außer der Kolbengeometrie keine signifikanten Unterschiede in anderen Betriebsparametern bestehen, ist davon auszugehen, dass die erhöhten Kohlenwasserstoffemissionen aus dem Feuersteg stammen und damit von 215°KW bis 350°KW ein Ausströmen von Feuerstegmasse aus dem Auslassventil beobachtet werden kann.

Eine genaue Quantifizierung des Speichereffektes der Feuerstegmassen im Zylinder ist wünschenswert. Die Geometrie von Feuersteg, Kolbenkrone, Quetschflächen und Ventilen sowie Kolbengeschwindigkeiten und Ventilhubkuren und Steuerzeiten beeinflussen maßgeblich die Feuerstegausströmung sowie die Strömung durch das Auslassventil.

Die beiden untersuchten Motoren zeigen in ihrer Grundkonfiguration ihrem Zündverfahren entsprechend höchst unterschiedliche Kolbenformen. Der kleinere direktzündende BR4-Motor hat zur Unterstützung der Verbrennung einen Drallkanal am Einlass der mit Hilfe einer ausgeprägten Kolbenmulde ausreichend Turbulenz für

die Verbrennung schaffen soll. Um weiterhin ein für die sichere Zündung notwendiges Verdichtungsverhältnis zu erhalten, bleiben ausgeprägte Quetschflächen bestehen, die nur einen geringen Kolbenspalt zum Zylinderkopf aufweisen. Die Vorkammer-gezündeten Motoren der BR6 erzielen mit der Überströmung aus der Vorkammer ausreichend Turbulenz für den sicheren Ausbrand, der Kolben ist daher flach oder dachförmig und weist auch im OT einen sehr großen Kolbenspalt auf.

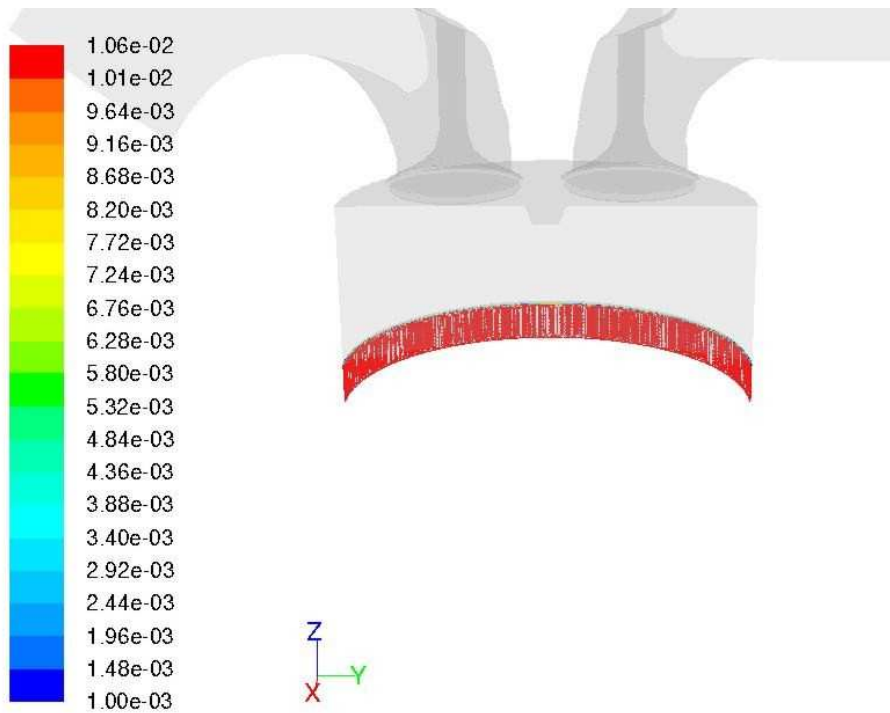
Um die Fragestellungen zur Ausströmung aus dem Feuersteg und durch das Auslassventil klären zu können, wurde für beide Motorenfamilien eine CFD-Simulation der Expansionsphase nach Verbrennungsende durchgeführt. Die Berechnung startet mit 50°KW nach Zünd-OT und wird mit Daten aus der Messung (Masse an Brennstoff und Luft, indizierte Druckverläufe und Temperaturen im Einlass- und Auslass-Kanal) und der Motorprozessrechnung (Temperatur im Brennraum) initialisiert. Zur Anwendung kam die Software „Fluent“ (© Ansys), das insbesondere im Überschallbereich, der zu Beginn der Auslassventilströmung auftritt, stabilere Rechenverfahren bietet als andere, motorenspezifischere CFD-Programme. Als Turbulenzmodell wurde „realizable k- ϵ “ gewählt, da sich dies in früheren Arbeiten [120] bei der Verifikation mit Transparentmotormessungen als das realitätsnächste anwendbare Turbulenzmodell bei der vorhandenen Rechenleistung herausgestellt hatte.

Im Feuersteg werden als Tracer Formaldehyd und Methan platziert, Methan in der Konzentration, in der es bei der Messung im Ansauggemisch des gemessenen Punktes auftritt, unter der Annahme, dass der Kraftstoff im Feuersteg unverbrannt bleibt (Abbildung 43 oben). Da Methan im Ladungswechsel auch durch das Einlassventil nachströmt, kann so ein Konzentrationsverlauf im Auslasskanal nachgebildet werden, andererseits aber auch für die Ausströmung die Unterscheidung zwischen Frischladung und Feuerstegmassen getroffen werden.

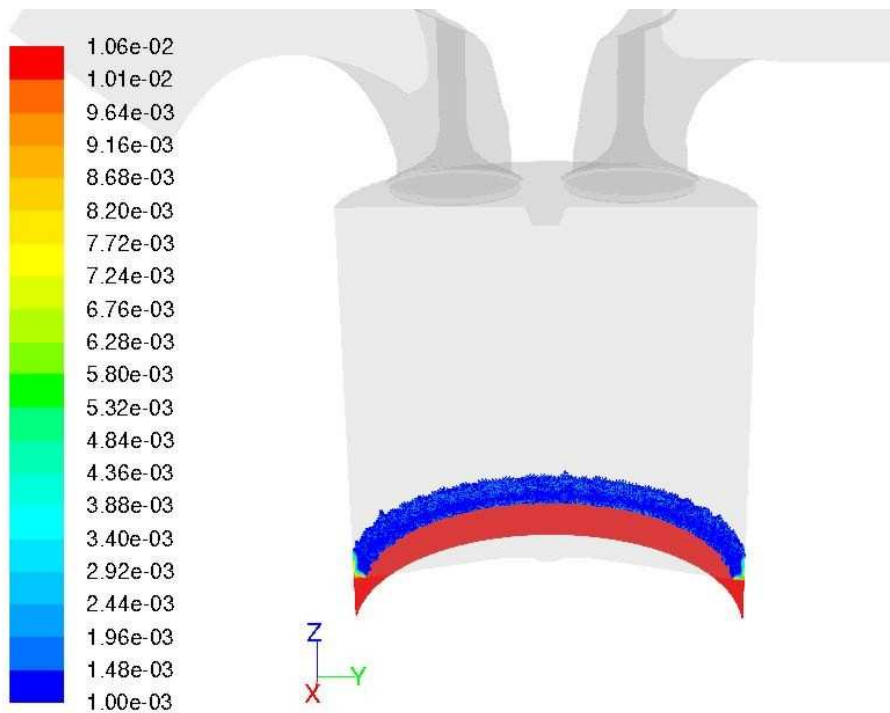
5.2.1 Ergebnisse vom BR6-Motor

Für BR6 kann wegen weitgehender Symmetrie ein Halbmodell verwendet werden, Einlass- und Auslasskanal werden mitmodelliert, die Vorkammer bleibt unberücksichtigt.

Einfluss der Entstehung von Formaldehyd in Spalten auf die Emissionen



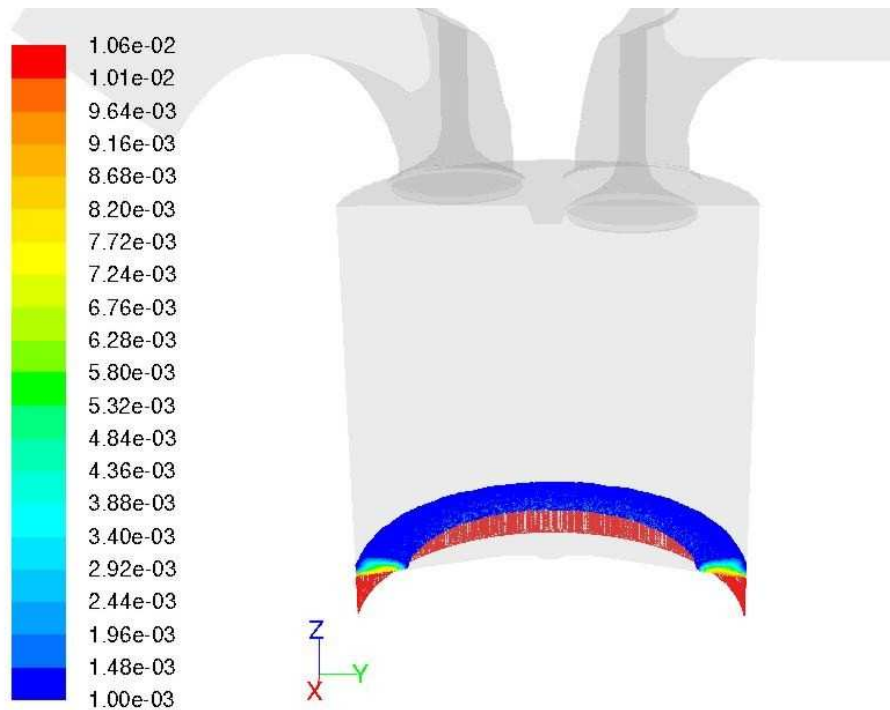
Contours of Mass fraction of ch2o (Time=0.0000e+00) Jan 11, 2010
Crank Angle=50.00(deg) ANSYS FLUENT 12.1 (3d, dp, pbns, dynamesh, spe, rke, transient)



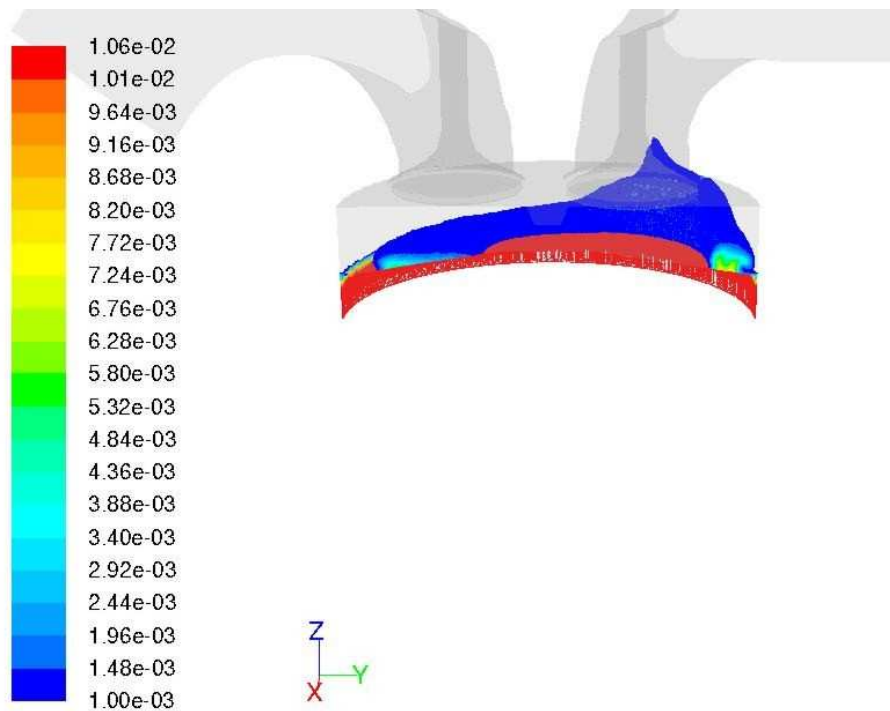
Contours of Mass fraction of ch2o (Time=6.6667e-03) Jan 11, 2010
Crank Angle=110.00(deg) ANSYS FLUENT 12.1 (3d, dp, pbns, dynamesh, spe, rke, transient)

Abbildung 43: Verteilung der Feuerstegmasse gekennzeichnet durch den Tracer „CH₂O“ bei der Initialisierung (oben) und bei 110°KW (unten) nach Zünd-OT, BR6

Einfluss der Entstehung von Formaldehyd in Spalten auf die Emissionen



Contours of Mass fraction of ch2o (Time=2.2222e-02) Jan 11, 2010
 Crank Angle=250.00(deg) ANSYS FLUENT 12.1 (3d, dp, pbns, dynamesh, spe, rke, transient)



Contours of Mass fraction of ch2o (Time=3.2444e-02) Jan 11, 2010
 Crank Angle=342.00(deg) ANSYS FLUENT 12.1 (3d, dp, pbns, dynamesh, spe, rke, transient)

Abbildung 44: Verteilung der Feuerstegmasse gekennzeichnet durch den Tracer „CH₂O“ bei 250°KW (oben) und 342°KW (unten) nach Zünd-OT, BR6

Abbildung 43 unten zeigt, dass die Ausströmung der nach Verbrennungsende im Feuersteg befindlichen Massen tatsächlich wie von Heywood postuliert laminar erfolgt und sich das unverbrannte Gemisch an Liner und Kolben anlegt. Allerdings bildet sich nach Öffnen des Auslassventils und nach der Umkehr des Kolbens bei dieser Motorkonfiguration kein Wirbel aus, die zuvor ausgeströmten Massen an der Zylinderwand lösen sich zwar ab, lagern sich aber am Kolbenrand an (Abbildung 44 oben). Zu beachten ist, dass zu diesem Zeitpunkt das Auslassventil bereits seit mehr als 100°KW geöffnet ist.

Eine voll ausgeprägte Strömung der ursprünglichen Feuerstegmassen durch das Auslassventil mit einem Ausströmwirbel zeigt sich tatsächlich erst kurz vor Schließen des Auslassventils, wie es für die gewählte cut-off-Konzentration von 10^{-3} (kleinere Konzentrationen werden nicht dargestellt) beispielsweise in Abbildung 44 unten gezeigt ist.

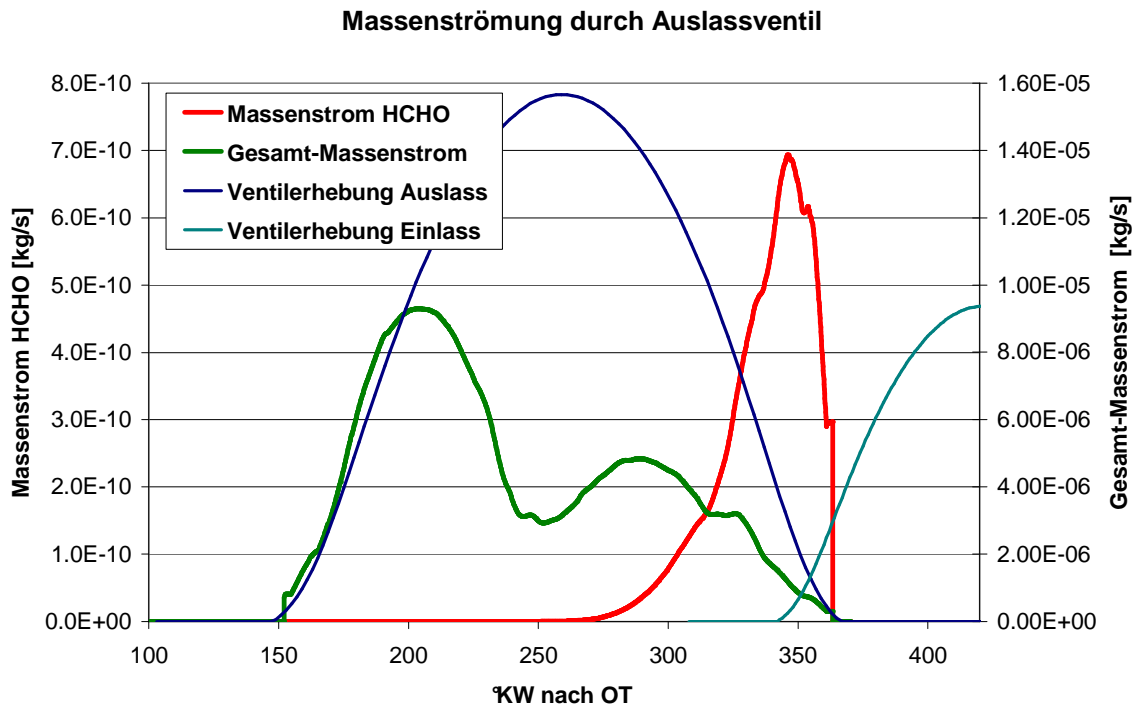


Abbildung 45: Verläufe der Gesamt- und Formaldehyd-Massenströme am Auslassventil aus der CFD-Simulation BR6

Allerdings strömen schon früher signifikante Massenströme mit geringeren Konzentrationen aus dem Auslassventil, wie Abbildung 45 zeigt. Das Maximum der Feuersteg-Ausströmung wird in dieser Konfiguration ca. 15°KW vor dem Schließen des Auslassventils erreicht. Zu diesem Zeitpunkt ist der Gesamtmassenstrom bereits sehr stark zurückgegangen, da der treibende Druckunterschied zwischen Zylinder und Auslasskanal schon sehr gering ist.

Im Vergleich zur Messung in Abbildung 42 steigen die Konzentrationsverläufe zwar um 60°KW später an, es bestehen jedoch auch deutliche Unterschiede in den Steuerzeiten

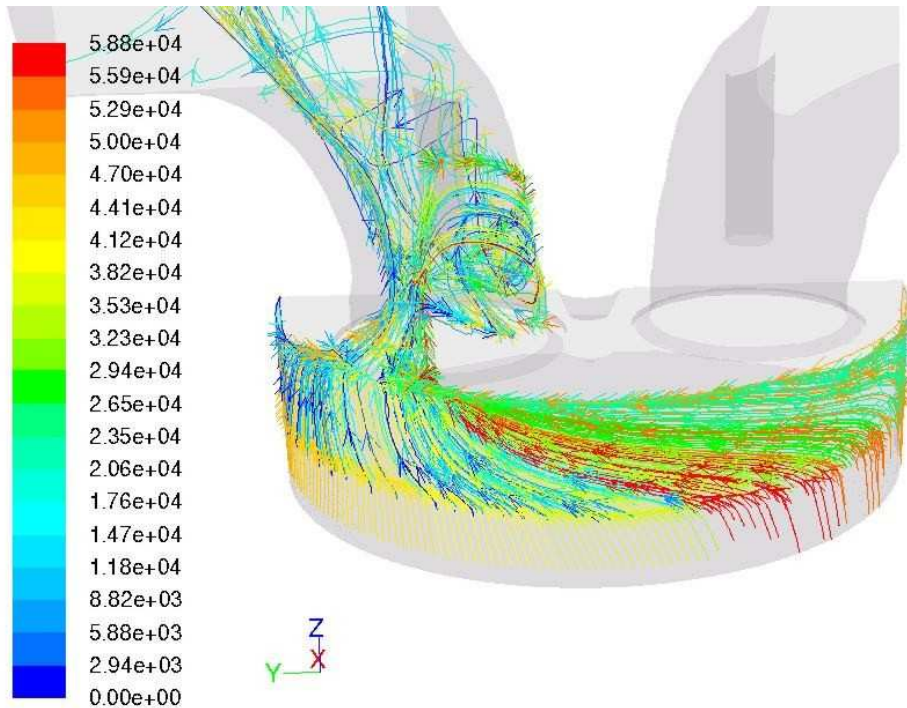
und Geometrien und somit auch gasdynamischen Effekten zwischen dem gemessenen und dem simulierten Motor. Weiters zeigt der gemessene Verlauf Konzentrationen an Kohlenwasserstoffen, während der simulierte Verlauf Massenanteile zeigt. Darüber hinaus sind in der Simulation nur Kohlenwasserstoffe aus dem Feuersteg gezeigt, während Emissionen aus unverbrannten Zonen oder anderen Spalten nicht aufgezeigt werden.

Unmittelbar bevor das Auslassventil schließt, ab 361°KW, zeigt sich im HCHO-Verlauf in Abbildung 45 ein Anstieg, der durch das Schließen des Auslassventils abgeschnitten wird. Eine Analyse dieses Vorganges zeigt der Vergleich der Strömungsfelder bevor das Einlassventil öffnet und nach dem Öffnen des Einlassventils (in dieser Darstellung rechts), wenn sich bereits eine Strömung durch den Ventilquerschnitt ausgebildet hat (Abbildung 46). In der oberen Abbildung sieht man die Strömung aus dem Feuersteg zu einem Zeitpunkt, an dem nur das Auslassventil geöffnet ist. Die Ausströmung durch das Auslassventil (links) saugt die Massen aus dem Feuerstegvolumen ab, der Massentransport erfolgt weitgehend laminar vom oberen Bereich des Feuerstegspaltes.

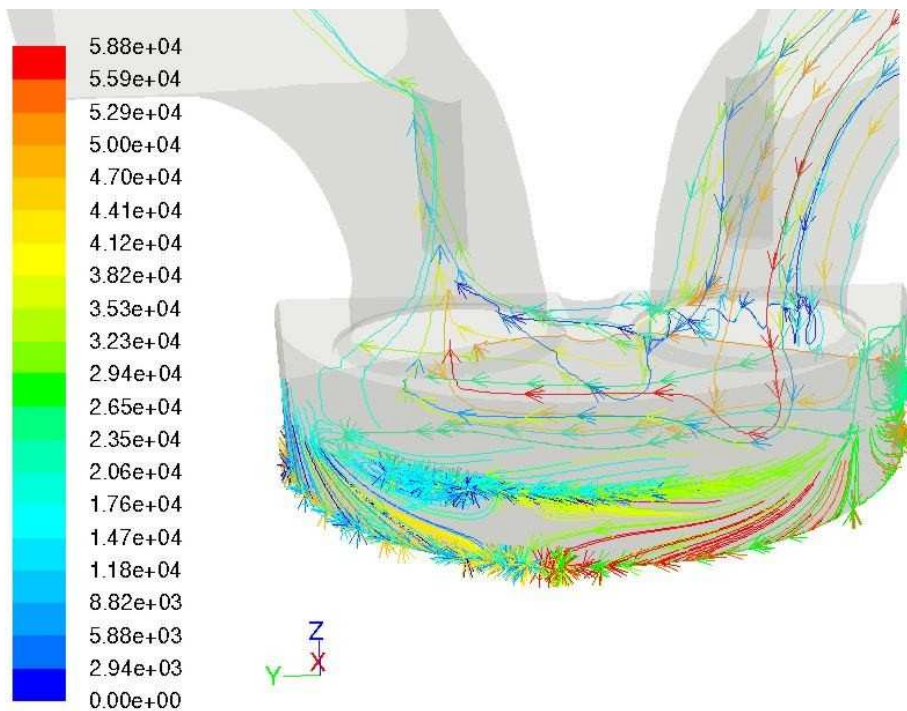
Sobald jedoch das Einlassventil geöffnet ist (Abbildung 46 unten), findet eine Einströmung von Frischgas in den Feuerstegspalt statt, insbesondere im ventilmahen Bereich. Diese Einströmung verdrängt Masse aus dem Feuerstegbereich unter den Einlassventilen und führt daher zu einem gesteigerten Ausströmen von Feuerstegmasse in Richtung und aus dem Auslassventil.

Es wurde eine zweite Simulation durchgeführt, bei der das Ventilspiel verringert wurde und damit die Ventilüberschneidung um fast 50°KW länger dauerte (Abbildung 47 unten). Das Ergebnis zeigt dann auch, dass zum Vergleichszeitpunkt 362°KW mehr Feuerstegmasse aus dem Feuerstegspalt verdrängt wurde als bei kürzerer Ventilüberschneidungsdauer (Abbildung 47 oben) und dass der Feuerstegspalt im Bereich um das Einlassventil zum Zeitpunkt AS kein unverbranntes Restgas mehr enthält (Abbildung 48).

Einfluss der Entstehung von Formaldehyd in Spalten auf die Emissionen



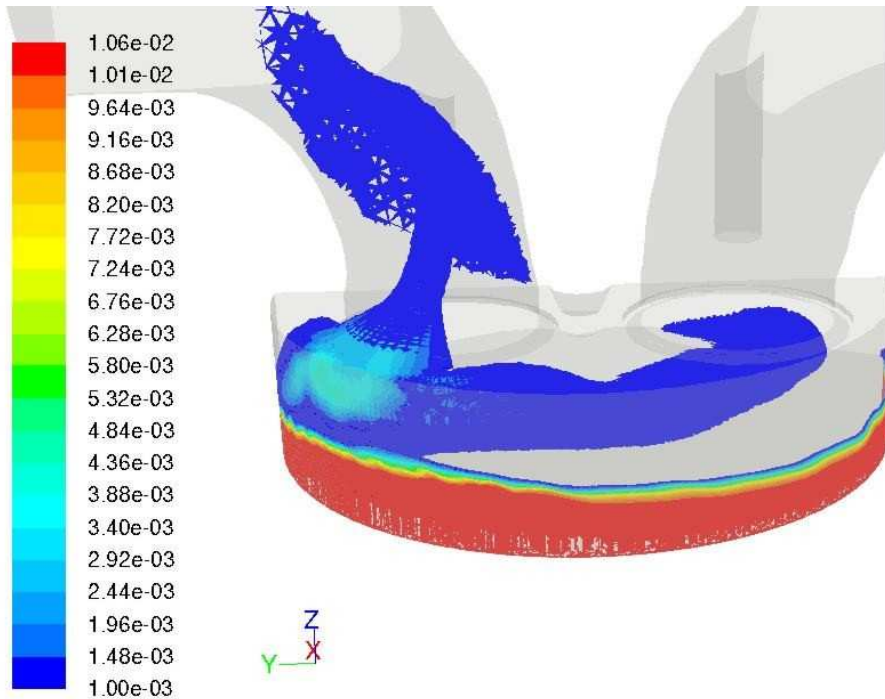
Pathlines Colored by Particle ID (Time=3.2444e-02) Jan 11, 2010
Crank Angle=342.00(deg) ANSYS FLUENT 12.1 (3d, dp, pbns, dynamesh, spe, rke, transient)



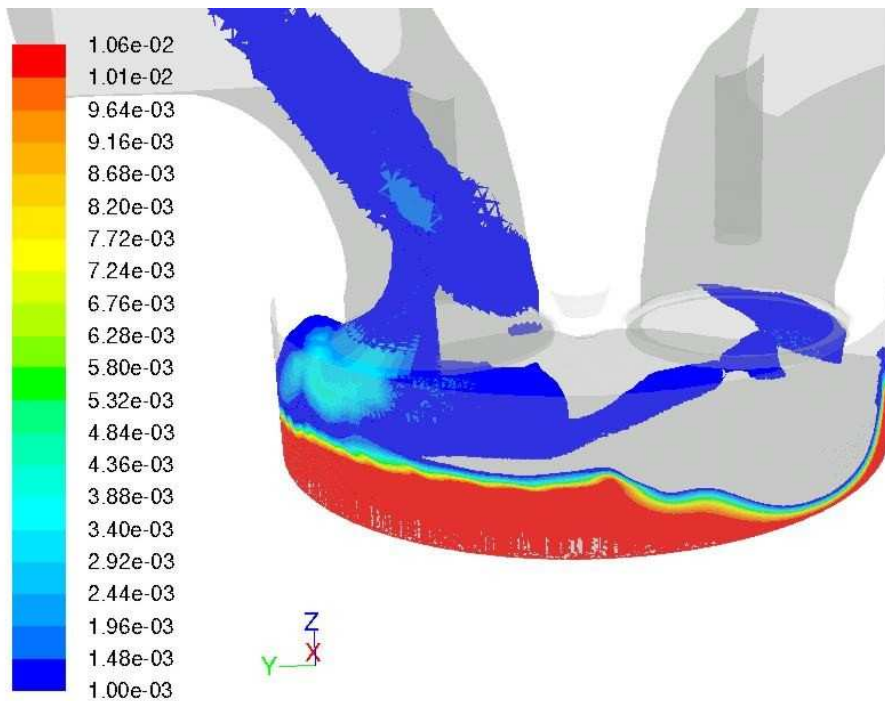
Pathlines Colored by Particle ID (Time=3.4667e-02) Jan 11, 2010
Crank Angle=362.00(deg) ANSYS FLUENT 12.1 (3d, dp, pbns, dynamesh, spe, rke, transient)

Abbildung 46: Strömungsfelder im Brennraum (Simulation) bei 342°KW (vor EÖ, oben) und 362°KW (nach EÖ, unten)

Einfluss der Entstehung von Formaldehyd in Spalten auf die Emissionen

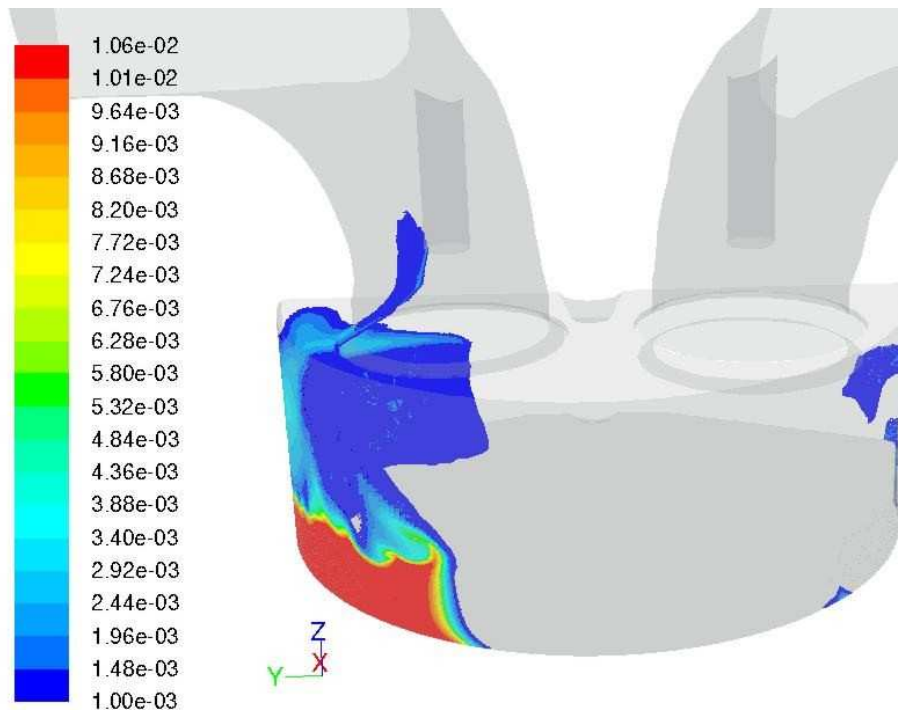


Contours of Mass fraction of ch2o (Time=3.4667e-02) Jan 11, 2010
Crank Angle=362.00(deg) ANSYS FLUENT 12.1 (3d, dp, pbns, dynamesh, spe, rke, transient)



Contours of Mass fraction of ch2o (Time=3.4667e-02) Jan 11, 2010
Crank Angle=362.00(deg) ANSYS FLUENT 12.1 (3d, dp, pbns, dynamesh, spe, rke, transient)

Abbildung 47: Konzentrationsverteilung von HCHO (repräsentativ für die ursprüngliche Feuerstegmasse) im Feuerstegspalt bei kurzer (oben) und langer (unten) Ventilüberschneidung



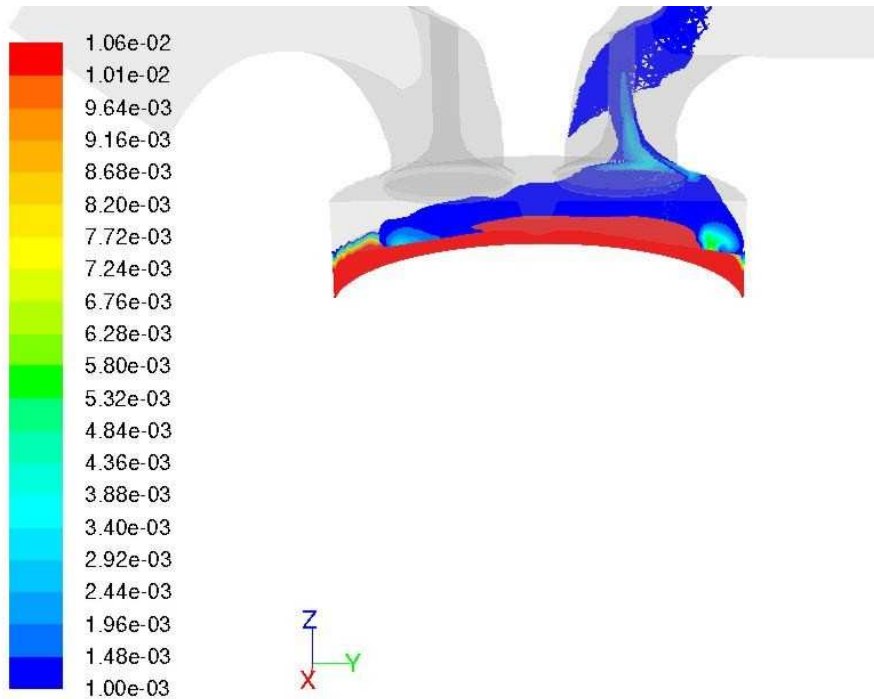
Contours of Mass fraction of ch2o (Time=3.8444e-02) Jan 11, 2010
 Crank Angle=396.00(deg) ANSYS FLUENT 12.1 (3d, dp, pbns, dynamesh, spe, rke, transient)

Abbildung 48: Konzentrationsverteilung von HCHO (repräsentativ für die ursprüngliche Feuerstegmasse) im Feuerstegspalt bei langer Ventilüberschneidung zu Auslass-Schließen

Demgegenüber hat das Überströmen von Frischladung vom Einlass- zum Auslassventil in der Konfiguration mit kurzer Ventilüberschneidung nur äußerst geringe Bedeutung. Verglichen wurden Konzentrationsverteilungen an HCHO mit denen an Methan. HCHO ist nur im Feuersteg als Tracer vorhanden, CH₄ jedoch sowohl im Feuersteg als auch in der Frischladung in jeweils derselben Konzentration, die sich aus dem Luftverhältnis des gegebenen Messpunktes ergibt (Abbildung 49). Da Formaldehyd mit einer deutlich geringeren Konzentration initialisiert wurde, ist für die Farbdarstellung der beiden Komponenten ein unterschiedlicher Maßstab gewählt. Gezeigt ist die Konzentrationsverteilung von Formaldehyd (Abbildung 49 oben) und Methan (Abbildung 49 unten) kurz vor Schließen des Auslassventils. Im rechten Teil des Brennraumes zeigt sich eine sehr ähnliche Konzentrationsverteilung bei beiden Komponenten, hier befindet sich der Hauptteil der Feuersteg-Ausströmung. Im linken Teil des Auslassventils sieht man in Abbildung 49 unten eine Kurzschlussströmung an Methan vom Einlassventil her, die jedoch sowohl in Konzentration als auch in Stärke deutlich kleiner ist als die Feuerstegströmung rechts.

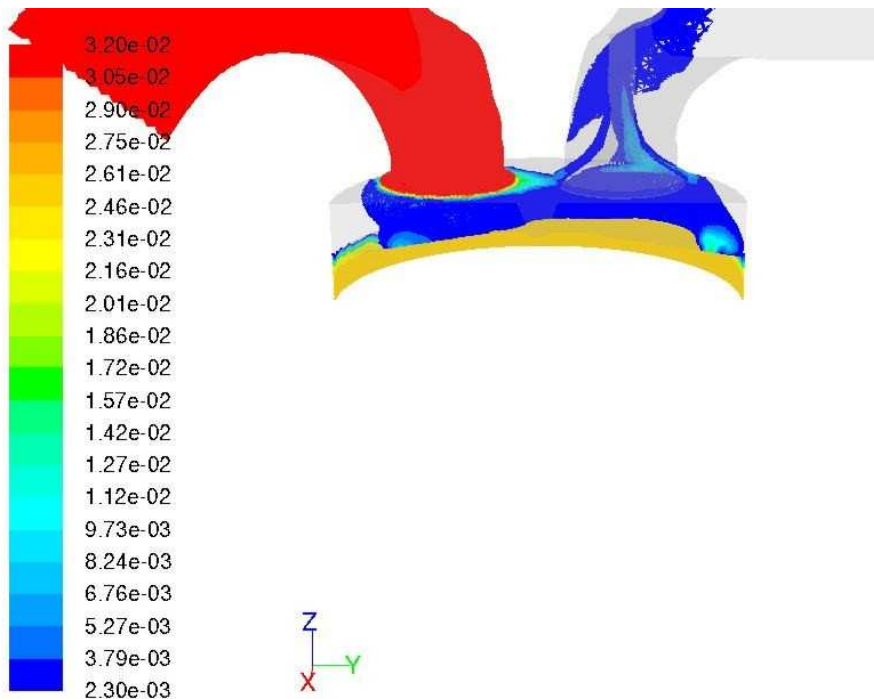
Bei kurzen Ventilüberschneidungszeiten ist der Konzentrationsanstieg von Kohlenwasserstoffen im Auspuff nach dem Öffnen des Einlassventils daher nicht direkt auf ein Überströmen von Frischladung in den Auspuff, sondern auf das Verdrängen von Feuerstegmasse aus dem Feuerstegspalt und darauf folgendes verstärktes Ausströmen auch in den Auspuff zurückzuführen.

Einfluss der Entstehung von Formaldehyd in Spalten auf die Emissionen



Contours of Mass fraction of ch2o (Time=3.4667e-02)
Crank Angle=362.00(deg)

Jan 11, 2010
ANSYS FLUENT 12.1 (3d, dp, pbns, dynamesh, spe, rke, transient)



Contours of Mass fraction of ch4 (Time=3.4667e-02)
Crank Angle=362.00(deg)

Jan 11, 2010
ANSYS FLUENT 12.1 (3d, dp, pbns, dynamesh, spe, rke, transient)

Abbildung 49: HCHO-Konzentration, repräsentativ für ursprüngliche Feuerstegmasse (oben) und CH₄-Konzentrationen repräsentativ für Frischladung und ursprüngliche Feuerstegmasse (unten), zum Zeitpunkt 362°KW, BR6

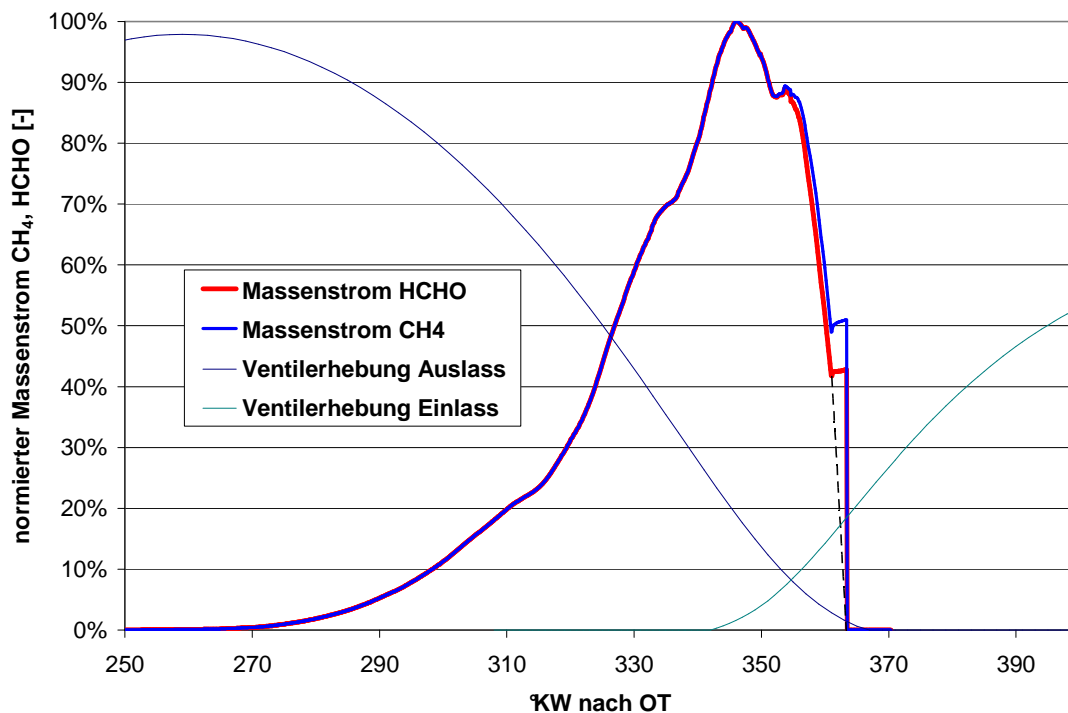


Abbildung 50: Vergleich der normierten Massenströme von HCHO (rot) und CH₄ (blau), repräsentativ für Feuersteg- respektive Feuersteg- und Frischladungsmassenströme durch das Auslassventil

In Abbildung 50 sind die normierten Massenstromverläufe durch das Auslassventil gezeigt. Die rote „HCHO“-Kurve gibt dabei die Massen, die aus dem Feuersteg stammen, an, die blaue „CH₄“-Kurve repräsentiert zusätzlich zu den Feuerstegmassen noch die Frischladung. Die Differenz beider Kurven muss also die im Kurzschluss überströmende Frischladung ergeben. Kurz nach Öffnen des Einlassventils beginnt die CH₄-Kurve von der HCHO-Kurve abzuweichen, der Unterschied bleibt sehr gering, bis der oben diskutierte Anstieg in den HCHO-Emissionen anzeigt, dass auch der Feuersteg mit Frischladung gespült wird. In dieser Konfiguration trägt das Überströmen von Frischladung zu einer Zusatzemission an unverbrannten Kohlenwasserstoffen um 1,5% der Feuerstegmasse bei, wie auch die Spülung des Feuerstegs, die aus dem Vergleich mit der hypothetischen strichlierten Kurve errechnete weitere 1,5% der Feuerstegmasse in den Auspuff strömen lässt.

Bei der Variante mit längerer Ventilüberschneidungsdauer wurde gegenüber der kurzen Ventilüberschneidung 65% mehr Masse aus dem Feuersteg in den Auspuff emittiert, bei kurzer Ventilüberschneidung strömen während der Öffnungsdauer des Auslassventils 28% der Masse, die sich zu 50°KW nach OT im Feuerstegspalt befand, in den Auspuff, bei langer Ventilüberschneidung sind es 46%.

Durch das Überströmen gelangen jedoch bei langer Ventilüberschneidungszeit vielfache Mengen an unverbrannten Kohlenwasserstoffen in den Auspuff, bei der gezeigten Simulation wurde durch den Kurzschluss das Zehnfache der Feuersteg-Emissionen erzielt. Da im Auspuff die Temperaturen für eine signifikante

Formaldehydbildung zu gering sind, wird damit der Formaldehyd-Anteil an den unverbrannten Kohlenwasserstoffkomponenten „verdünnt“.

5.2.2 Ergebnisse vom BR4-Motor

BR4 weicht mit seiner Kolbenmulde von der Symmetrieachse ab, daher wird mit einem Vollmodell gerechnet. Die großen Quetschflächen haben wegen ihres geringen Kolbenspaltes in der Nähe des OT starken Einfluss auf die Strömung aus dem Feuersteg zum Auslassventil. Die bei BR6 am Kolbenboden gelagerten ausgeströmten Feuerstegmassenpolster werden bei BR4 aufgrund der mangelnden Höhe im OT zum Auslassventil und in die Mulde gequetscht, was dazu führt, dass bei BR4 76% der Feuerstegmassen den Brennraum in Richtung Auslassventil verlassen, während es bei BR6 nur 28% waren.

In einem mit Abbildung 44 unten vergleichbaren Punkt (Abbildung 51) sieht man, dass bei BR4 die Feuerstegmassen bereits den halben Weg im Auslasskrümmer zurückgelegt haben während sie bei BR6 erst anfangen, in den Auslasskanal zu strömen.

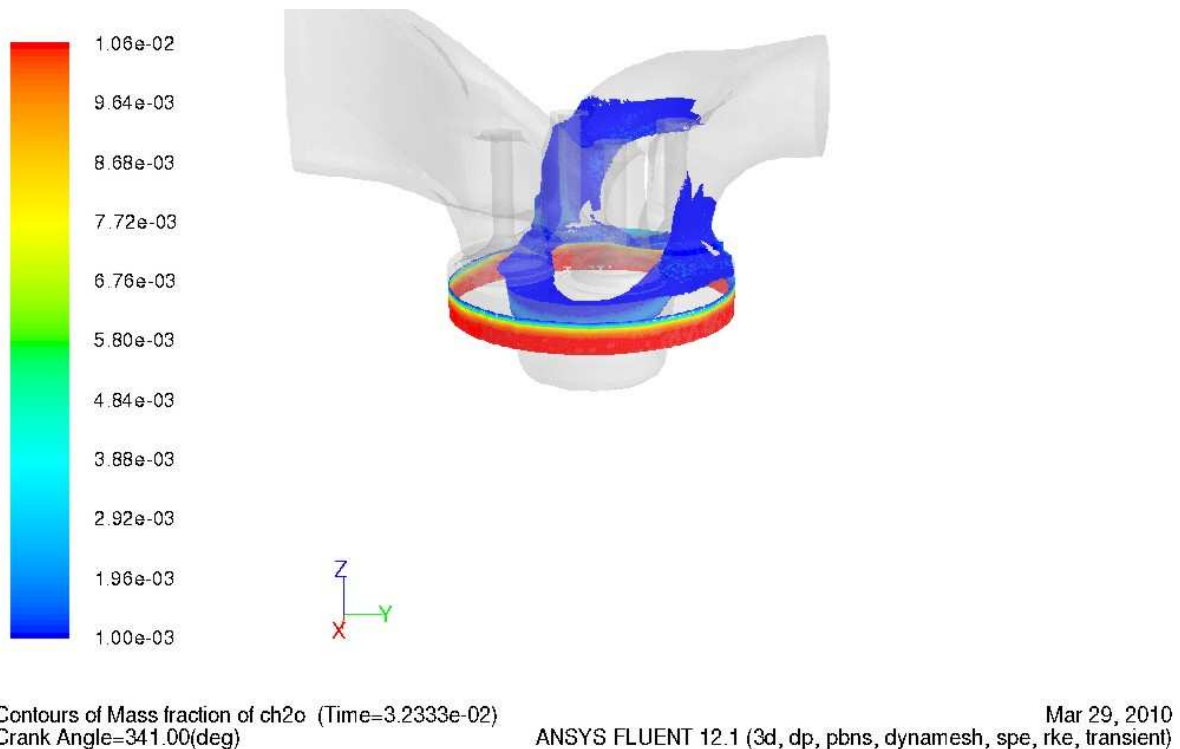


Abbildung 51: Verteilung der Feuerstegmasse gekennzeichnet durch den Tracer „CH₂O“ 341°KW nach Zünd-OT, BR4

Für BR4 wurden zwei verschiedene Kolbenvarianten untersucht, die sich durch große Unterschiede in den Feuersteghöhen auszeichnen. Der seriennahe Aluminiumkolben weist eine Feuersteghöhe von 18 mm auf, der experimentelle Stahlkolben nur 3 mm. Das Feuerstegspaltvolumen betrug beim Alukolben annähernd das Vierfache des Stahlkolbens.

Die Simulation ergab, dass sich die Strömung aus dem Feuerstegspalt trotz der unterschiedlichen Höhenverhältnisse nicht signifikant änderte, und daher die resultierenden Feuerstegmassenströme proportional zu den Feuerstegvolumina waren, wenn auch die Verläufe der Massenströme im Detail leichte Unterschiede aufwiesen (Abbildung 52).

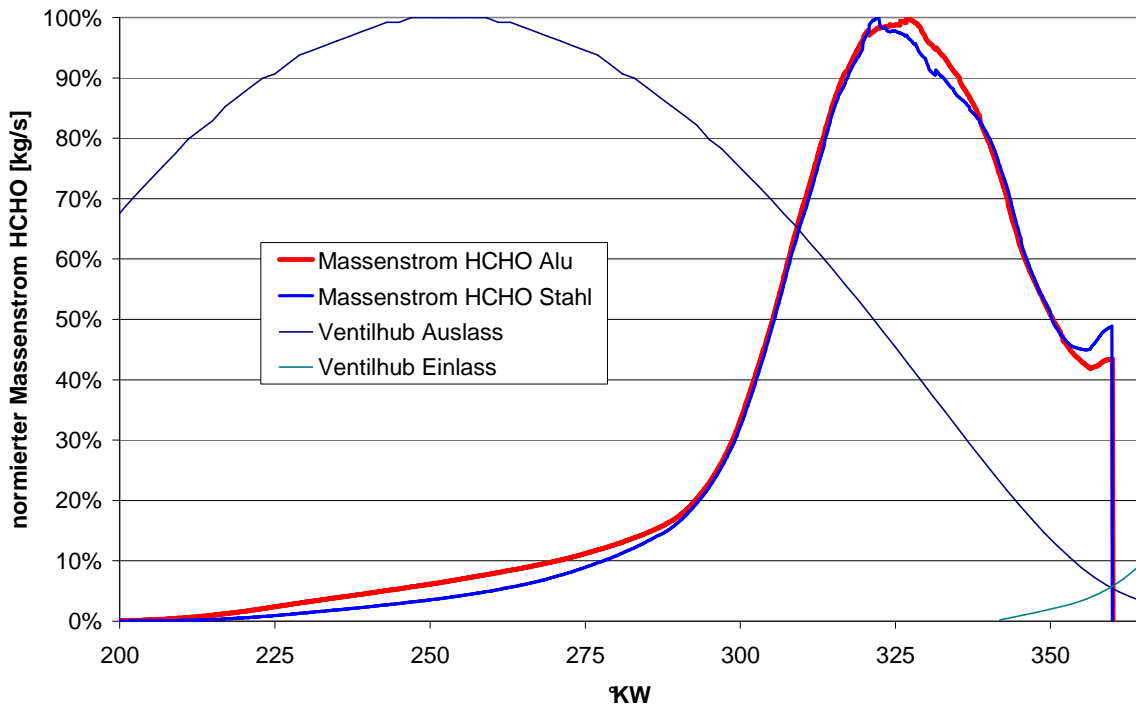


Abbildung 52: Vergleich der normierten Massenströme von HCHO repräsentativ für Feuerstegmassenströme durch das Auslassventil mit hohem Alu- (rot) und niedrigem Stahlkolbenfeuersteg, BR4

Darüber hinaus weist in beiden Konfigurationen die Zylinderkopfdichtung einen Spalt zum Zylinderkopf auf, der auch in eingebauter Lage mit einer Höhe von 0,1 mm bestehen bleibt. Da dieser Spalt in unmittelbarer Nähe zum Auslassventil liegt, strömen dort gelagerte Massen sofort nach Öffnen des Ventils in den Auslasskanal und werden emissionswirksam, während die Feuerstegmassen noch weit weg vom Auslassventil am Liner lagern (Abbildung 53). Dieser Zylinderkopfdichtungs-Spalt trägt zwar zum gesamten Spaltvolumen nur ein Viertel des Feuerstegspaltes bei, er erhöht aber die emittierten unverbrannten Massen um 50% (Abbildung 54).

Dieser frühe Emissionspeak unmittelbar nach Öffnen des Auslassventils wurde auch in der Messung mit dem schnellen FID in Abbildung 42 ab 165°KW abgebildet, auch dieser Motor dürfte daher signifikante Spaltvolumina in Auslassnähe aufweisen.

Durch das geringe Feuerstegvolumen beim Stahlkolben ist das Volumen des Zylinderkopfdichtungsspalts dort sogar in derselben Größenordnung wie der Feuerstegspalt und kann damit zur dominanten Formaldehyd- und Kohlenwasserstoffemissionsquelle werden. Zu untersuchen bleibt, ob dieser Spalt im

Einfluss der Entstehung von Formaldehyd in Spalten auf die Emissionen

Betrieb des Motors nicht durch Ablagerung verlegt wird, und ob Ablagerungen die Emissionen positiv oder negativ beeinflussen.

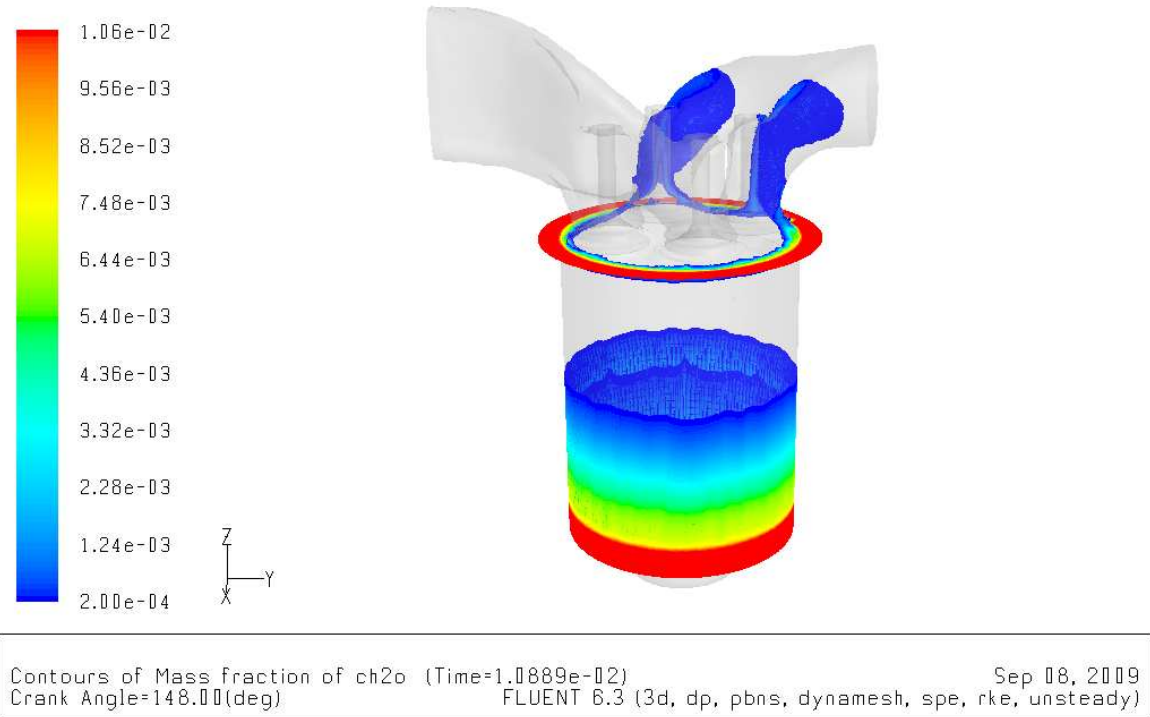


Abbildung 53: Verteilung der Feuersteg- und Zylinderkopfdichtungsspaltenmasse gekennzeichnet durch den Tracer „CH₂O“ 148°KW nach Zünd-OT, BR4

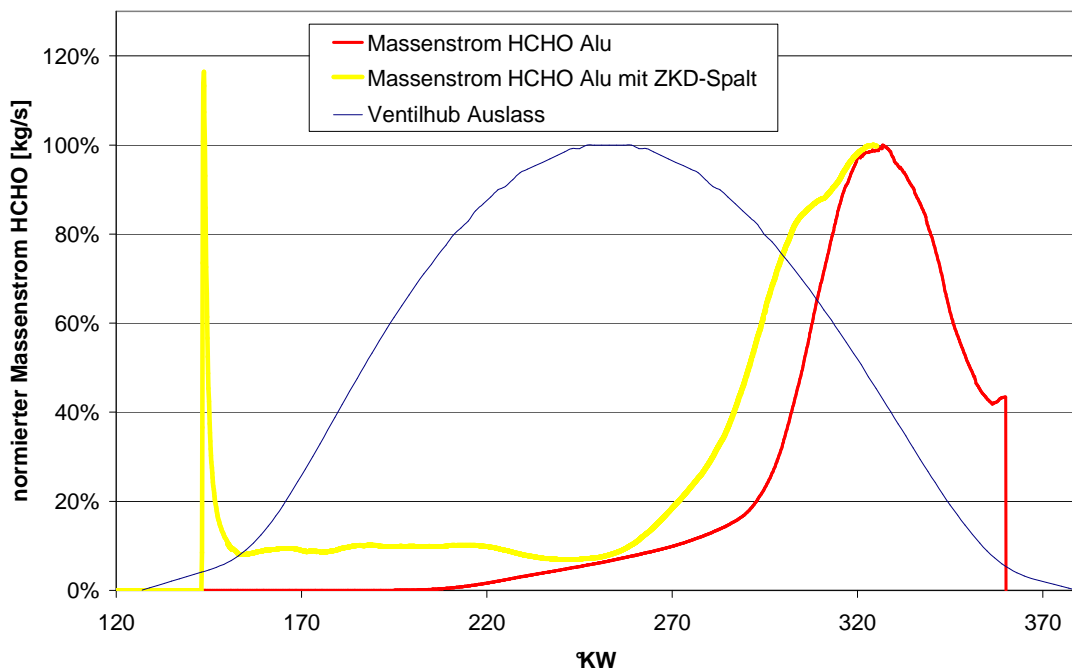


Abbildung 54: Vergleich der normierten Massenströme von HCHO repräsentativ für Spalten-Massenströme mit (gelb) und ohne (rot) Berücksichtigung des Zylinderkopfdichtungsspalt, BR4

5.3 Feuerstegvariationen im Versuch

Im vorigen Kapitel wurde gezeigt, dass einerseits die Masse, die sich zu Verbrennungsende im Feuersteg befand, abhängig von den Steuerzeiten und Kolbengeometrien zu 25% bis 75% in den Auspuff gelangte, andererseits weitere Spalten zur Emission mehr beitragen können, als ihr Volumenanteil beträgt, da sie näher zum Auslassventil liegen. Zur Verifikation des Einflusses der Spalten liegen Motorprüfstandsergebnisse vor. Sowohl für BR4 als auch für BR6 kamen unterschiedliche Kolben zum Einsatz, die sich teilweise signifikant in ihrem Feuerstegvolumen unterscheiden.

	[mm ²]	Feuersteg	ZK-Dichtung	gesamt	Reduktion
BR4	Alukolben	3202	854	4056	-60%
	Stahlkolben	876	766	1642	
BR6	Alukolben	8518	1136	9645	-53%
	Stahlkolben	4024	561	4585	

Tabelle 8: Feuersteg- und Zylinderkopfdichtungsvolumina für Kolbenvarianten der BR4 und BR6

Unter der Annahme, dass Formaldehydemissionen ausschließlich aus den Spaltvolumina stammen, müssten die HCHO-Messwerte vergleichbarer Punkte durch eine Spaltenreduktion im selben Ausmaß reduziert werden, wie die Volumina, das heißt, bei BR4 sind Reduktionen um 60%, bei BR6 um 53% zu erwarten. In Abbildung 55 sind Messergebnisse für BR4 und BR6 dargestellt, in denen vergleichbare Messpunkte durch konstante Last, NO_x-Emissionen und denselben Verbrennungsschwerpunkt herausgezeichnet sind.

Einfluss der Entstehung von Formaldehyd in Spalten auf die Emissionen

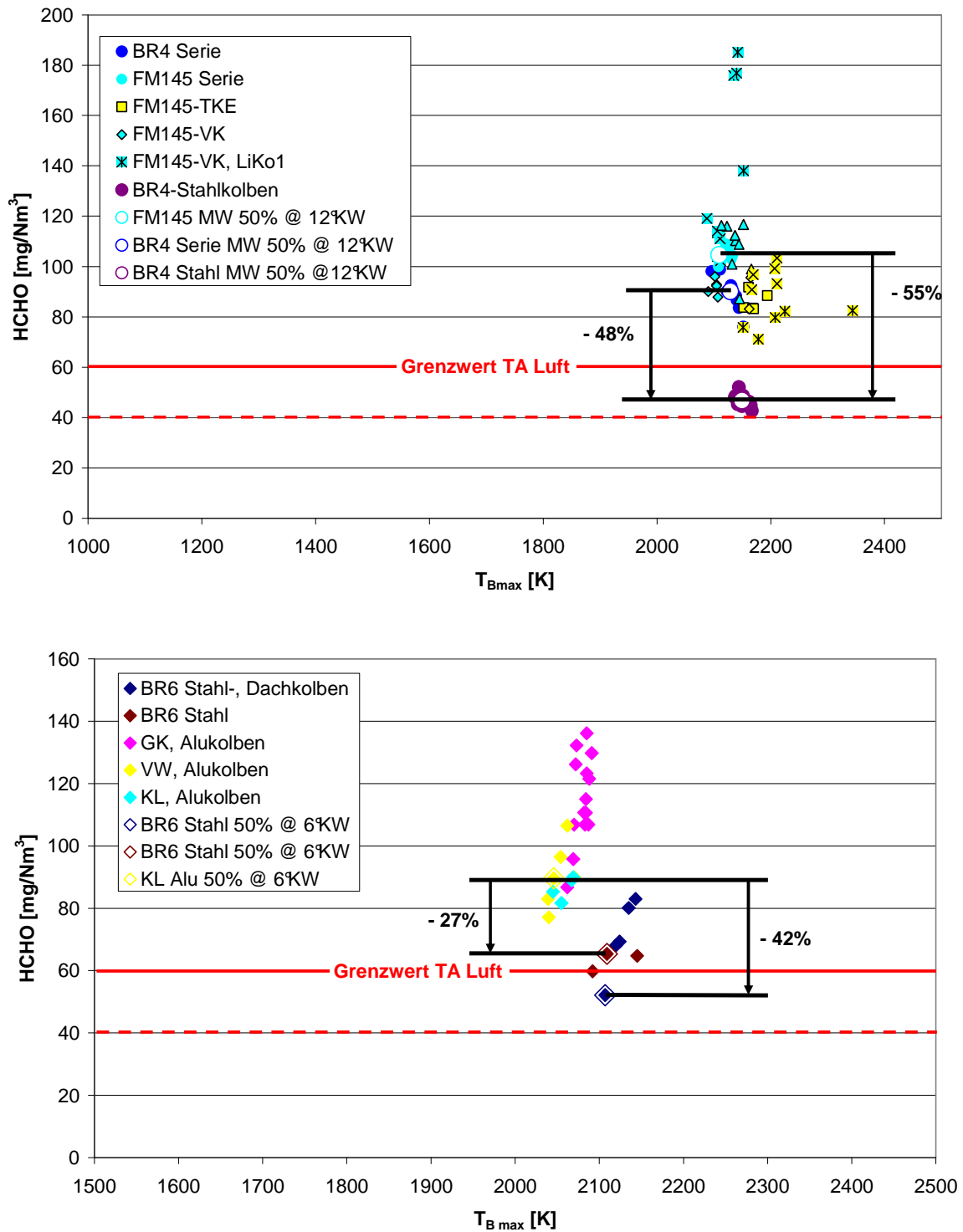


Abbildung 55: HCHO-Messwerte für Feuerstegvariationen für BR4 (oben) und BR6 (unten)

Für BR4 ergeben sich in den Messungen Reduktionen von 48% - 55%, für BR6 27% - 32%.

Einfluss der Entstehung von Formaldehyd in Spalten auf die Emissionen

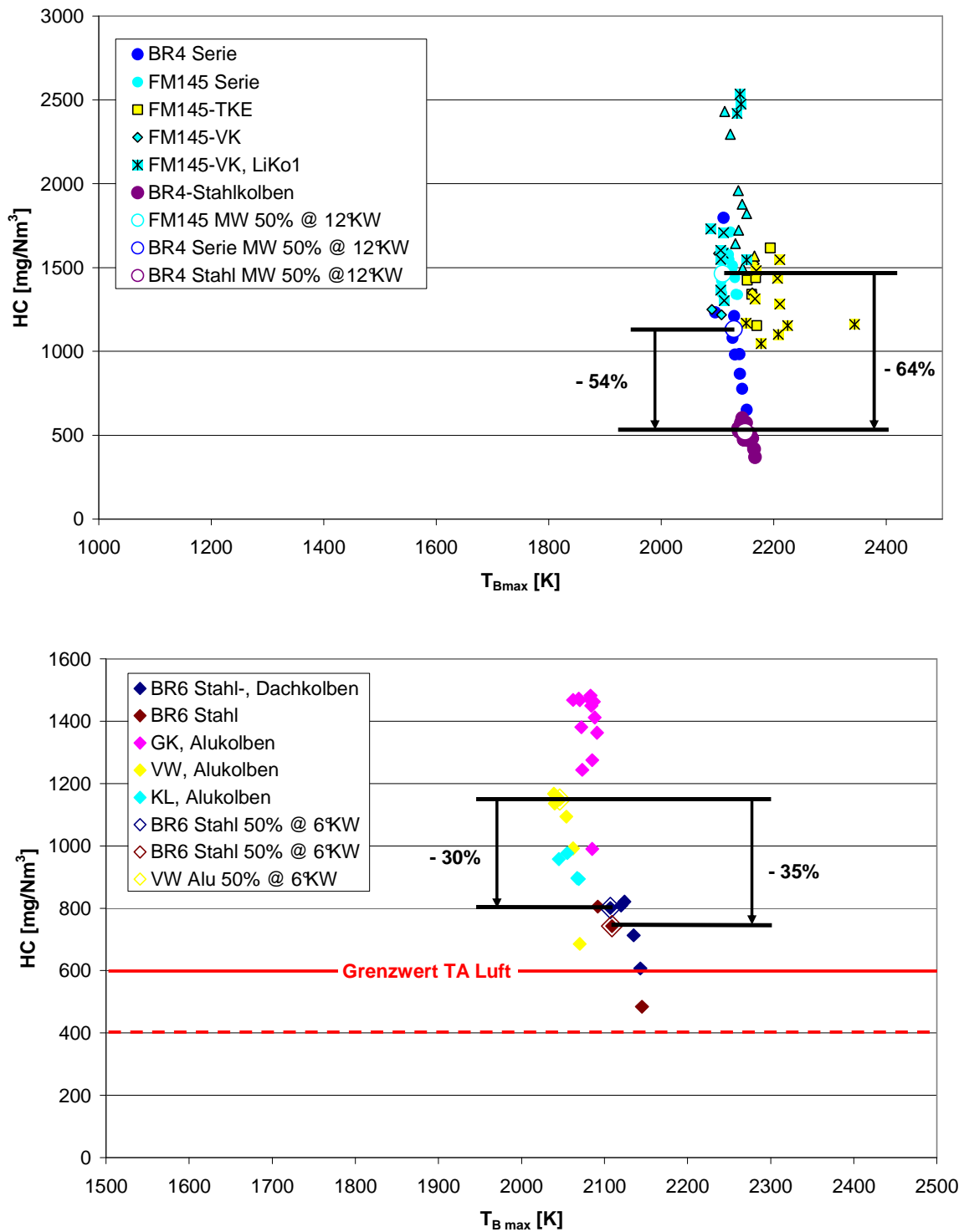


Abbildung 56: Gesamt-Kohlenwasserstoff-Messwerte für Feuerstegvariationen für BR4 (oben) und BR6 (unten)

Für die Gesamt-Kohlenwasserstoffe ergeben sich ähnliche Reduktionen durch die Verringerung der Feuerstegvolumina: Bei BR4 werden die HC-Emissionen um 54 bis 64% reduziert, bei BR6 um 30 – 35%.

	geometrisch	HC Reduktion	HCHO Reduktion
BR4	60%	54% -64%	48% - 55%
BR6	53%	30% - 35%	27% - 42%

Tabelle 9: Reduktionen an HC- und HCHO-Emissionen durch Verringerung der Feuerstegvolumina, BR4 und BR6

Die Reduktionen liegen damit unter Berücksichtigung der Messunsicherheiten für BR4 im erwarteten Bereich, bei BR6 um 10-25 Prozentpunkte niedriger als erwartet.

Dies kann mehrere Ursachen haben: Die angegebenen Volumina beziehen sich auf die geometrischen Maße des kalten Motors. Durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten und unter mechanischer Belastung können sich andere Volumenverhältnisse einstellen, die möglicherweise besser mit den Emissionswerten korrelieren. Neben dem Feuerstegspalt und dem Zylinderkopfdichtungsspalt befinden sich noch andere, hier nicht erfasste Spaltvolumina im Brennraum, im speziellen im Bereich der Vorkammer und der Zündkerze. Dadurch verringert sich die Reduktion des Spaltenvolumens durch die Stahlkolben.

Andererseits kann auch abseits von Spalten Formaldehyd entstehen, zum Beispiel durch Flammenverlöschten durch große Überströmgeschwindigkeiten aus der Vorkammer bei BR6.

Abgesehen davon sind die Unsicherheiten bei der Zuordnung „gleicher“ Messpunkte (obengenannte Punkte weisen trotz der untersuchten gleichen Parameter noch einige Unterschiede untereinander auf, wie exakte Brennstoffzusammensetzung und daraus folgender Brennverlauf, λ oder ϵ) nicht zu vernachlässigen.

Aus den Vergleichen der geometrischen und gemessenen Werte kann geschlossen werden, dass 50% - 80% (BR6) bzw. 80%-90% (BR4) der Formaldehydemissionen aus dem Feuersteg- und Zylinderkopfdichtungsspalt stammen, und durch eine Reduktion dieser Schadvolumina verringert werden können. Die korrespondiert durchaus mit den Werten von Kapitel 2.2, Tabelle 3, wo abgeleitet von einem Pkw-Motor 58% der HC-Emissionen auf Spalten zurückgeführt werden. Zeigt der Gasmotor weniger Einfluss von Ablagerungen und Ventilundichtigkeiten, die insgesamt für 36% der Emissionen verantwortlich gemacht werden, und dafür mehr Effekte des Flammenverlöschens, insbesondere beim Vorkammerzündverfahren der BR6, kann man die oben ermittelten Werte erreichen.

Da die beiden Motorfamilien aufgrund ihrer Kolbengeometrien deutlich unterschiedliche Ausströmraten der Feuerstegmassen aufweisen (75% bei BR4, 30% bei BR6), ist es auch nicht weiter verwunderlich, dass eine Reduktion der Feuerstegvolumina bei BR4 nachhaltigere Wirkung zeigt als bei BR6.

Unter allen im Weiteren untersuchten Maßnahmen ist die Feuerstegreduktion bei weitem die effizienteste in Bezug auf HCHO-Emissionen, und die mit geringstem Einfluss auf Stickoxidemissionen und Wirkungsgrad.

6 Einfluss von Steuerzeiten, Ölfilm und Ablagerungen, sowie Nachreaktionen im Auspuff auf die Formaldehydemission

6.1 Einfluss der Steuerzeiten auf die Formaldehydemission

Aus der CFD-Simulation ergab sich, dass eine Variation der Steuerzeiten dahingehend eingesetzt werden kann, dass das Auslassventil schließt, bevor der Großteil der Feuerstegmasse das Auslassventil erreicht. Darüber hinaus sollte eine möglichst geringe Ventilüberschneidungsdauer angestrebt werden, um das Verdrängen und Ausschleiben der verbleibenden Feuerstegmassen zu verhindern. Die hätte auch den Nebenaspekt, dass damit das Überströmen von Frischladung verhindert würde, das einerseits die Emission unverbrannter Kohlenwasserstoffe steigert und andererseits damit den Wirkungsgrad des eingebrachten Kraftstoffes verringert.

Zur Formaldehydreduktion müssen daher nicht überströmende Frischladungsanteile reduziert werden, sondern das Ausströmen von im Brennraum vorhandenen HCHO. Aus der Simulation ergibt ein früheres Schließen des Auslassventils deutliche Emissionsvorteile, und dies konnte auch in Messungen nachgewiesen werden.

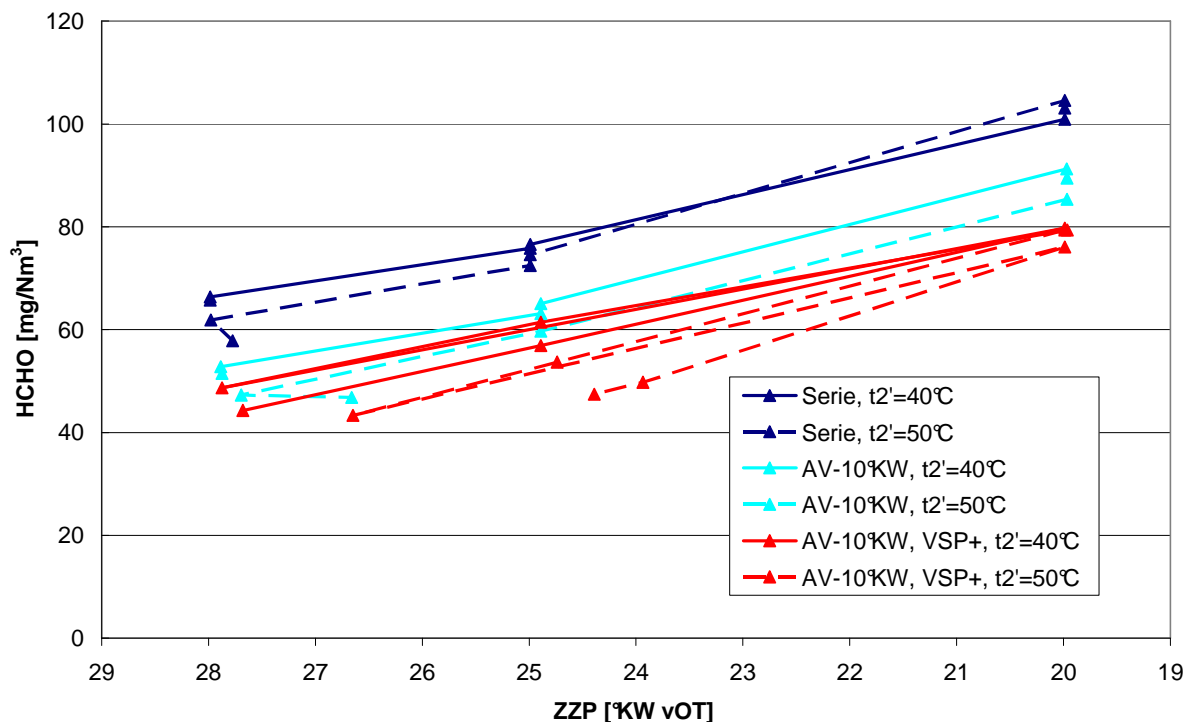


Abbildung 57: Gemessene Formaldehydemissionen bei Auslass-Steuerzeitvariation; Ansauglufttemperatur- und ZPP-Kennfeld, BR6

Abbildung 57 zeigt eine Messserie, bei der gegenüber der Basismessung (Werte in blau) zunächst die Auslassschließzeit um 10°KW nach früh verstellt wurde (cyan), und danach zusätzlich das Ventilspiel annähernd verdoppelt wurde (rot). Damit schließt das Auslassventil um weitere 4°KW früher. Durch die Vorverlegung der

Einfluss von Steuerzeiten, Ölfilm und Ablagerungen, sowie Nachreaktionen im Auspuff auf die Formaldehydemission

Ventilschließzeit konnten HCHO-Reduktionen um im Mittel 18%, mit der Erhöhung des Ventilspiels um weitere 9% erreicht werden.

Aus den Simulationen (5.2.1) war zu erwarten, dass durch diese Steuerzeitvariationen die Emissionen an Gesamt-Kohlenwasserstoffen (Abbildung 58), verursacht durch die Kurzschluss-Überströmung von Frischgas, noch deutlicher zurückgehen würden, als die Formaldehydemissionen. Das konnte bestätigt werden (Abbildung 58), die HC-Reduktion beträgt im Schnitt 25% bei Ventilschluss-Vorverlegung und weitere 20% bei der Erhöhung des Ventilspiels. Dieser Mehrgewinn gegenüber den Formaldehydemissionen ist auf die Reduktion des Methanschlupfes zurückzuführen.

Die Messung zeigte also, dass die Vorverlegung der Ventilschließzeit des Auslassventils die HCHO-Emission reduzieren kann, auch wenn sich dadurch die Strömungsverhältnisse beim Ladungswechsel ändern. Dies war bei der CFD-Simulation nicht berücksichtigt gewesen.

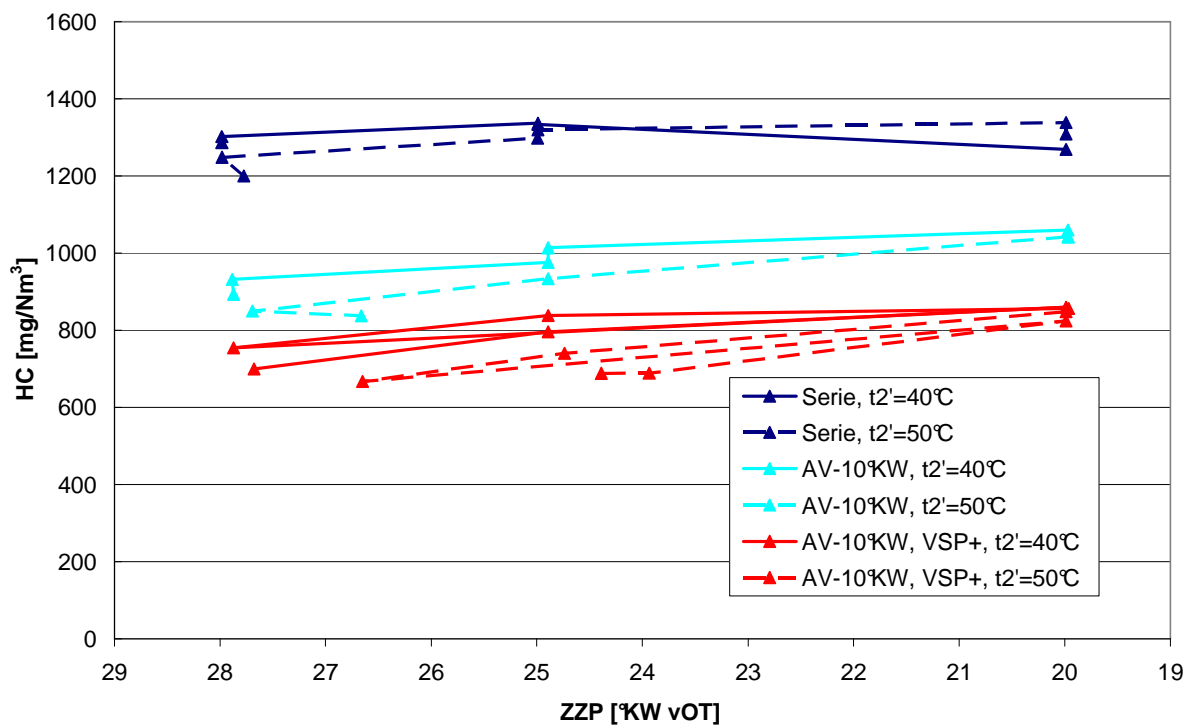


Abbildung 58: Gemessene Gesamt-Kohlenwasserstoffemissionen bei Auslass-Steuerzeitvariation; Ansauglufttemperatur- und ZPP-Kennfeld, BR6

6.2 Einfluss des Ölfilms auf die Formaldehydbildung

Von Motoren mit konventionellen flüssigen Kraftstoffen ist bekannt, dass es einen starken Einfluss von Ölfilm und Ablagerungen auf das Nichtverbrennen von Kraftstoff und damit auf Kohlenwasserstoffemissionen gibt [11] [102] [83]. Schmieröl lagert sich bei jedem Hub an den Zylinderwänden ab und bewirkt im Brennraum, dass sich flüssiger oder verdampfter gasförmiger Kraftstoff darin löst und damit der Verbrennung entgeht. Das Lösen von Substanzen in einer Flüssigkeit lässt sich mit dem Henry-Gesetz beschreiben [121] [122]:

$$k_{H,cp} = \frac{c_l}{p_{gas}} \quad (6.1)$$

Mit:

$k_{H,cp}$ Henry-Konstante

c_l Konzentration in der Lösung

p_{gas} Partialdruck der Substanz

Je höher der Partialdruck im Gas ist, desto höher ist auch die Konzentration der Substanz in der Flüssigkeit. Wenn im Motor am Ende der Kompressionsphase der Gesamtdruck und damit auch der Partialdruck sehr hoch ist, löst sich auch eine größere Menge an Kraftstoff im Ölfilm an der Wand.

Nach der Verbrennung ist im Brennraum weitgehend kein Kraftstoff mehr vorhanden, damit ist der Partialdruck auch bei weiterhin hohem Gesamtdruck verschwindend klein. Die Kraftstoffbestandteile, die im Schmierölfilm gelöst sind, beginnen sich nun nach dem Henry-Gesetz aus dem Öl zu lösen. Besonders im späteren Teil der Expansion, wenn auch der Gesamtdruck sinkt, können so signifikante Mengen unverbrannter Kohlenwasserstoffe in ein schon deutlich kälteres Gas freigegeben werden und dort nicht mehr nachreagieren.

Bei Messungen mit flüssigen Kraftstoffen wurden bei Vergleichen zwischen ölgeschmierten und ungeschmierten Zylinderwänden 10% - 25% [123] oder sogar bis zu 35% [124] der Kohlenwasserstoffemissionen dem Lösen im Öl zugeschrieben.

Allerdings sind gasförmige Kraftstoffe im Gegensatz zu flüssigen weitaus weniger in Schmieröl löslich [125] [126]. Die Henry-Konstante für Methan in Ölen ist nach [127]* deutlich geringer als die für andere Kohlenwasserstoffe. Unter der Annahme, dass der Ölfilm wegen seiner geringen Dicke die Temperatur der Wand (ca. 400 K-500 K) hat [128], ist die Henry-Konstante $k_{H,cp}$ für Methan in Öl ungefähr halb so groß wie für Ethan, ca. ein Viertel von Propan und nur ungefähr 10% - 15% der von Butan. Dementsprechend löst sich bei der Verwendung von Methan als Kraftstoff auch nur ein Bruchteil der Kraftstoffmasse im Ölfilm verglichen mit flüssigen Kraftstoffen. Vergleicht man weiters mit alkoholischen Kraftstoffen, ist zu berücksichtigen, dass diese sich weitaus leichter in Schmierölen lösen als aliphatische Kohlenwasserstoffe. Die Einflüsse des Ölfilms auf die HC- und Formaldehydbildung, die für Methanol als Kraftstoff abgeleitet werden [129], gelten daher in keinem Fall für Methan.

6.3 Einfluss von Ablagerungen auf die Formaldehydbildung

Ablagerungen können die Emissionen unverbrannter Kohlenwasserstoffe erhöhen, indem sie einerseits Spalten erzeugen und andererseits Kraftstoff an ihrer im Vergleich

* Es ist zu beachten, dass in [127] eine andere Definition der Henry-Konstante verwendet wird, die dem Kehrwert der hier verwendeten proportional ist.

Einfluss von Steuerzeiten, Ölfilm und Ablagerungen, sowie Nachreaktionen im Auspuff auf die Formaldehydemission

zur Zylinderwand großen Oberfläche anlagern oder sogar kurzzeitig chemisch binden. In [130] wurden Versuche mit unterschiedlichen Kraftstoffen einschließlich Methan vorgenommen. Die Versuchsträger waren dem Brennraum nachempfundene geschlossene Kammern, deren eine Seite durch im realen Motorbetrieb mit Ablagerungen versehene Zylinderköpfe mit stillgelegtem Ventiltrieb gebildet wurde. Die Ablagerungen bestanden dabei einerseits zu 18% aus Kohlenwasserstoffen, 12% oxidierten Kohlenwasserstoffen, 14% Ruß und 56% anorganischen Oxiden bei einer Ablagerungsdicke von 0,017 mm. Im zweiten Versuch lagen sie bei 23% Kohlenwasserstoffen, 28% oxidierten Kohlenwasserstoffen, 34% Ruß und 15% anorganischen Oxiden bei einer Ablagerungsdicke von bis zu 1 mm um das Einlassventil. Insbesondere bei der zweiten Versuchsanordnung wurde ein signifikanter Anstieg an HC-Emissionen in Form von Methan bei der Verwendung von Methan im Vergleich zu anderen Kraftstoffen festgestellt. Da die Versuche nicht im gefeuerten Betrieb durchgeführt wurden, wurde eine längere Einwirkdauer angewendet, um die schnellere Diffusion bei höheren Temperaturen zu simulieren. Die Einlagerung von Methan in den Ablagerungen wurde mit Mikro-Poren in der Größenordnung der Methan-Moleküle erklärt und mit der geringeren Viskosität des Methan, das eine schnellere Durchdringung der Ablagerungen als bei länger-kettigen Molekülen ermöglicht.

Einen großen Einfluss auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Ablagerungen und damit auf die Interaktion mit Methan bzw. Formaldehyd hat die Zusammensetzung des Schmieröls, pauschale Aussagen lassen sich daher ohne die genaue Kenntnis der Schmieröl- und Ablagerungszusammensetzung nicht treffen.

Bei längerer Betriebsdauer wäre aber auch zu erwarten, dass Spalten wie der Zylinderkopfdichtungsspalt und Teile des Feuerstegspaltes durch Ablagerungen kleiner werden und damit das schädliche Volumen zum Zwischenspeichern unverbrannten Brenngasanteile abnimmt.

Einfluss von Steuerzeiten, Ölfilm und Ablagerungen, sowie Nachreaktionen im Auspuff auf die Formaldehydemission

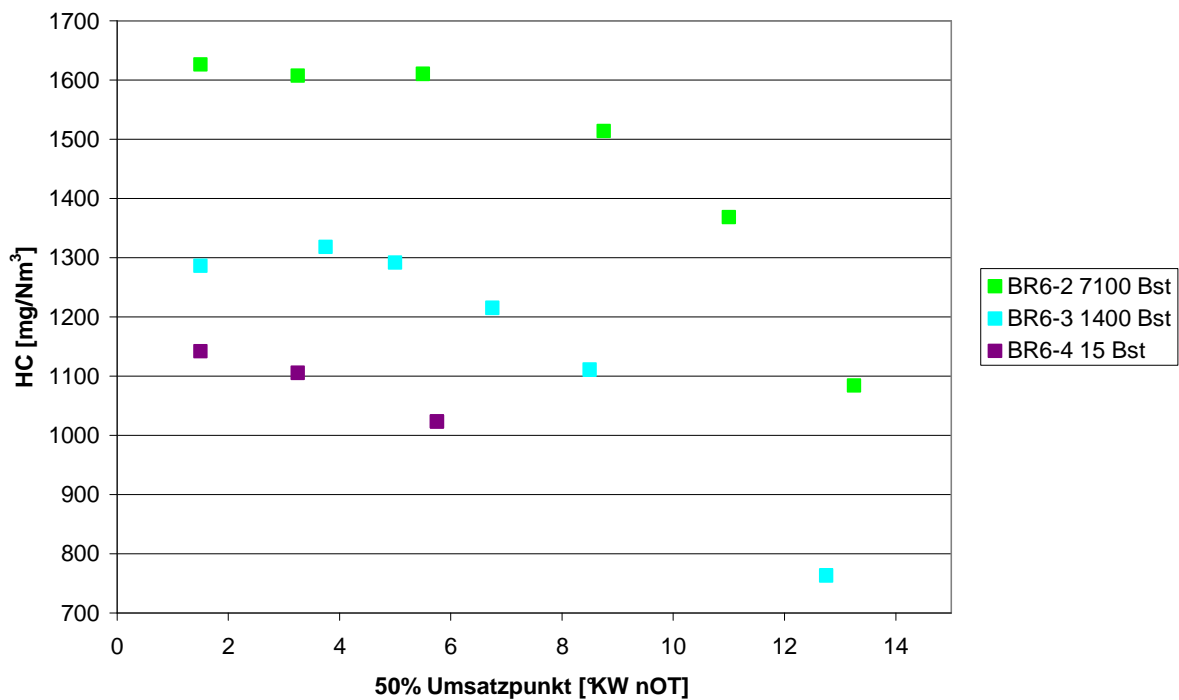


Abbildung 59: Gesamt-Kohlenwasserstoffemissionen von Motoren in unterschiedlichen Alterungsstadien, BR6

Die Erfahrung zeigt, dass sich Motoralterung in höheren Gesamt-Kohlenwasserstoffemissionen auswirkt (Abbildung 59), es wäre also davon auszugehen, dass die Ablagerungen porös und Methan-durchlässig sind, auch wenn sie Spaltvolumina ausfüllen. Dadurch würden sie ein Einlagern von Kraftstoff während der langen Kompressionsphase ermöglichen, die schnelle Diffusion nach der Verbrennung aus den Ablagerungen und Spalten jedoch behindern, die eine wesentliche Voraussetzung für die Nachreaktion von unverbrannten Kohlenwasserstoffen in heißen Zonen des Brennraumes ist.

Abbildung 59 zeigt die Gesamt-Kohlenwasserstoffemissionen dreier baugleicher Motoren, die unterschiedliche Alterungsstadien aufweisen. BR6-4 in violetten Markern zeigt die Emissionen eines neuen Motors mit 15 Betriebsstunden. BR6-3 in cyan war zu diesem Zeitpunkt 1700 Betriebsstunden im Einsatz, BR6-2 7100 Betriebsstunden. 1700 Betriebsstunden schlagen sich mit einer Steigerung der HC-Emissionen um 10% - 20% nieder, bei 7100 Betriebsstunden ist mit einer Steigerung der HC-Emissionen um 40% - 60% gegenüber dem Neuzustand zu rechnen.

Anders jedoch die Situation bei Formaldehyd (Abbildung 60). Der leicht gealterte Motor BR6-3 mit 1700 Betriebsstunden zeigt gleich gutes oder sogar leicht besseres HCHO-Emissionsverhalten im Vergleich zum neuen Motor BR6-4, und die Steigerung der HCHO-Emissionen bei noch älteren Motoren fällt mit 5% - 20% deutlich moderater aus als bei den Gesamt-Kohlenwasserstoffemissionen.

Einfluss von Steuerzeiten, Ölfilm und Ablagerungen, sowie Nachreaktionen im Auspuff auf die Formaldehydemission

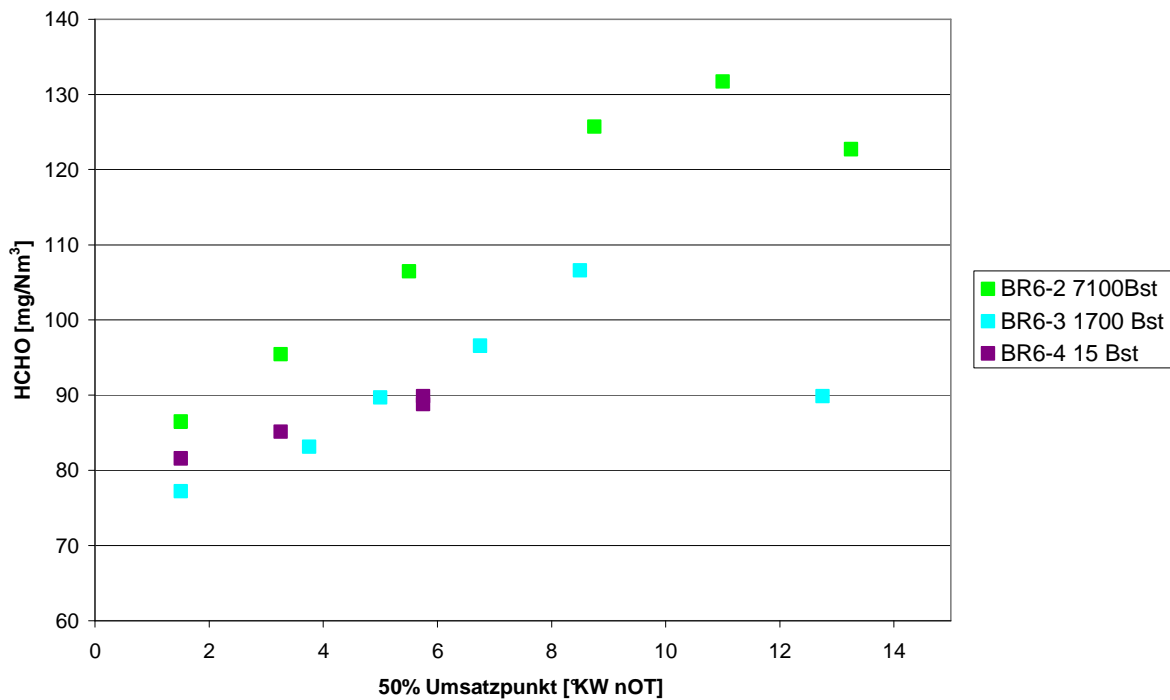


Abbildung 60: Formaldehydemissionen von Motoren in unterschiedlichen Alterungsstadien, BR6

Dies spricht gegen einen gesteigerten Speichermechanismus durch Ablagerungen. Formaldehydmoleküle unterscheiden sich in der Größe und Diffusion nur unwesentlich von Methan-Molekülen, der Effekt müsste sich daher bei beiden Substanzen proportional auswirken.

Die Analyse der Brennverläufe (Abbildung 61) zeigt, dass die Ablagerungen Auswirkungen auf die Kraftstoffumsetzung haben. Der neue Motor BR6-4 ohne Ablagerungen weist beim selben Verbrennungsschwerpunkt einen deutlich steileren Verbrennungsanstieg und -abfall auf als die Motoren mit Ablagerungen. Der neue Motor wird dafür auch mit einem um 2°KW späteren Zündzeitpunkt gefahren. Das daraus resultierende frühe Verbrennungsende beschleunigt den Formaldehydabbau. Die Motoren mit Ablagerungen würden mit diesem Brennverlauf höhere Verbrennungsspitzen Temperaturen und damit höhere NO_x-Emissionen erzielen, da aufgrund der Ablagerungen der Wandwärmeeübergang behindert wird und sich bei gleichen Kühlwassertemperaturen höhere brennraumseitige Wandtemperaturen an den Ablagerungen und damit auch im Brennraum einstellen. Die Motorregelung muss daher, um die Spitzentemperatur zu limitieren, das Luftverhältnis steigern, was zu niedrigeren Flammgeschwindigkeiten, langsameren Brennverläufen, schlechterem Ausbrand und höheren HC-Emissionen führt.

Einfluss von Steuerzeiten, Ölfilm und Ablagerungen, sowie Nachreaktionen im Auspuff auf die Formaldehydemission

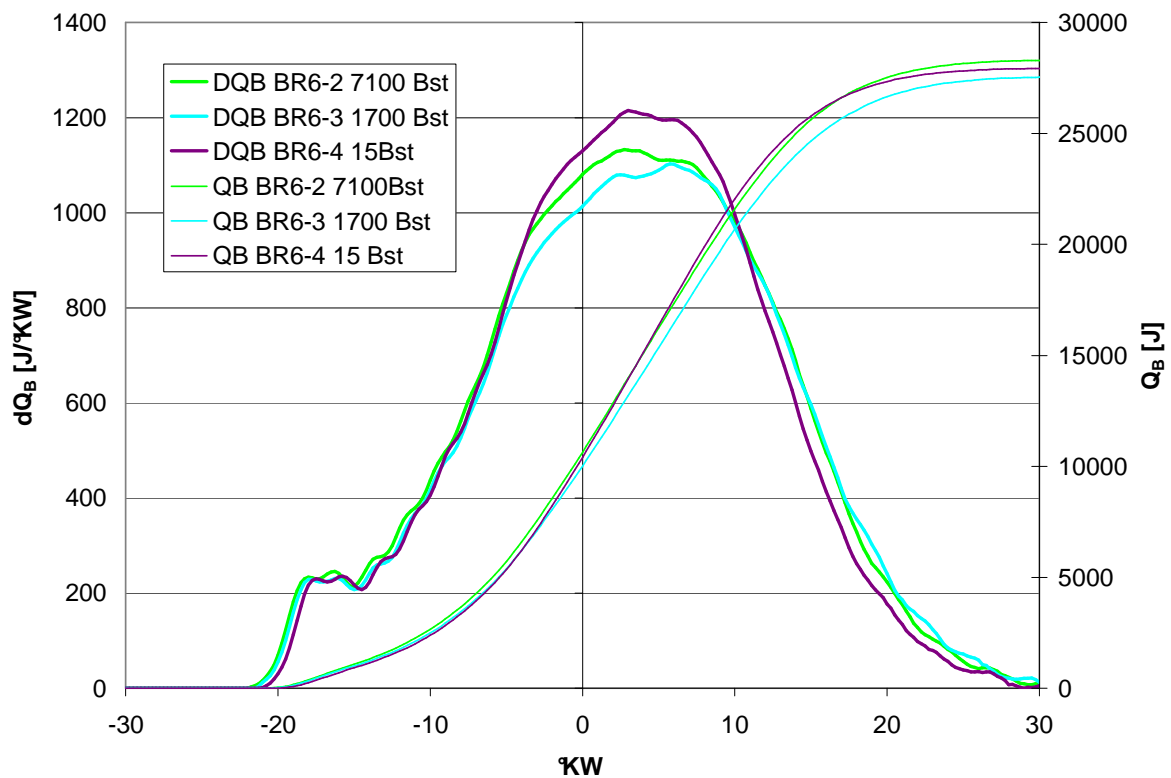


Abbildung 61: Brennverläufe von Motoren unterschiedlichen Alterungsgrades; Messpunkte mit 50%-Umsatzpunkt @3,5°KW nach OT, BR6

Aufgrund der höheren Temperaturen der unverbrannten Zone, Resultat der für ein höheres λ nötigen höheren Aufladung und des schlechteren Wandwärmeübergangs, sind die Auswirkungen auf den Formaldehydabbau trotz höheren λ deutlich geringer als auf den des Methan (Abbildung 62).

Ablagerungen wirken daher nicht vorrangig über direkte Speichermechanismen auf Methan oder Formaldehyd, sondern über den Umweg ihrer Einflüsse auf den Brennverlauf.

Einfluss von Steuerzeiten, Ölfilm und Ablagerungen, sowie Nachreaktionen im Auspuff auf die Formaldehydemission

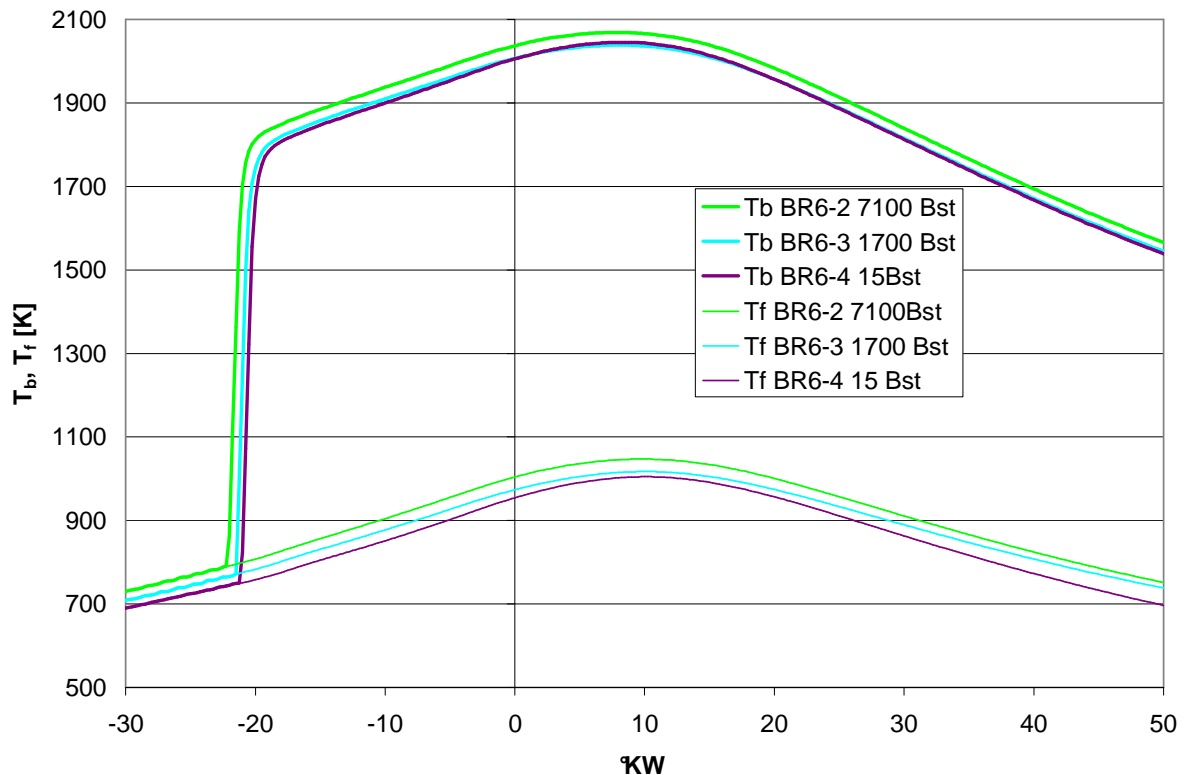


Abbildung 62: Temperaturverläufe von Motoren unterschiedlichen Alterungsgrades; Messpunkte mit 50%-Umsatzpunkt @3,5°KW nach OT, BR6

Das Emissionsverhalten bleibt grundsätzlich weiterhin typisch für einen BR6-Motor, zu frühen Verbrennungsschwerpunkten bilden sich vergleichsweise wenig HCHO-Emissionen, um im weiteren Verlauf anzusteigen, bis in sehr späten Verbrennungslagen das Ausströmen unverbrannter Massen aus den Spalten mit dem späten Eintreffen der Flammenfront zusammentrifft und damit Emissionen reduziert.

Darüber hinaus ist natürlich denkbar, dass sich die Alterung des Motors auch in Undichtigkeiten am Auslassventil niederschlägt. Das Ausströmen von Frischladung während des gesamten Zyklus durch ein undichtes Auslassventil würde sich in einer steigenden HC-Emission niederschlagen, die Formaldehydbildung aber nicht beeinflussen.

6.4 Nachreaktionen im Auspuff

Sobald nach der Verbrennung und Expansion im Zylinder das Auslassventil öffnet, findet eine Expansion in den Auspuff statt. Das Auslassventil ist aber nur einen Teil eines Arbeitszyklus geöffnet, während der Auspuffkrümmer die ganze Zeit über Wärme an die Umgebung abgeben kann. Die Temperatur im Auspuff ist daher deutlich niedriger als die im Brennraum. Unter Umständen könnte phasenweise ein Temperaturbereich erreicht werden, in dem Formaldehyd aus noch unverbranntem Kraftstoff gebildet wird, aber nicht zu CO weiterreagieren kann. Der unverbrannte Kraftstoff kann einerseits aus den unverbrannten Regionen der Spalten und Quetschzonen des Zylinders kommen, andererseits aber auch Kraftstoff sein, der

Einfluss von Steuerzeiten, Ölfilm und Ablagerungen, sowie Nachreaktionen im Auspuff auf die Formaldehydemission

während der Ventilüberschneidung direkt vom Einlassventil durch das Auslassventil weiter in den Auspuff strömt („Methanschlupf“). Auch durch ein temporär oder ständig undichtetes Auslassventil kann während der Verdichtung Kraftstoff aus dem Zylinder in den Auspuff gelangen [131].

Mit einer reaktionskinetischen Simulation des Auslasskanals wurde analysiert, ob bei den untersuchten Motoren Nachreaktionen im Auspuff möglich wären. Dafür wurden die Reaktionen im Abgas unmittelbar nach Öffnen des Auslassventils mittels Chemkin im Konnov-Mechanismus nachgebildet. Zu diesem Zeitpunkt treffen heiße Verbrennungsgase auf dort gelagerte Kohlenwasserstoffe und könnten Formaldehyd bilden. Es wurde angenommen, dass die Auslasstemperatur über einen Zeitraum von 30°KW (oder eine Strecke von 40 cm) gehalten werden kann. Bei einer Temperatur von 800 K im Auspuff wird während der Verweildauer der heißen Abgase im Auspuff ein Anteil von $2 \cdot 10^{-5}$ des Methans in Formaldehyd umgewandelt, bei 1000 K ist es ein Anteil von $4 \cdot 10^{-5}$, bei 1200 K $1 \cdot 10^{-3}$. Bei einer sehr hohen Gesamt-Emission an HC von 10.000 ppm trägt demnach die Umwandlung im Auspuff bei 800 K 0,2 ppm Formaldehyd zur Gesamtemission bei, bei 1000 K 0,4 ppm, erst bei 1200 K 10 ppm. Diese Temperatur erhält sich aber nicht über so lange Zeit oder eine so lange Strecke aufrecht, 30° nach dem Öffnen des Auslassventils sind die Temperaturen im Auslasskanal weitgehend unter 1000 K gesunken (Abbildung 63) und die HCHO-bildenden Reaktionen damit eingefroren. Die im Auspuff generierten HCHO-Emissionen sind daher maximal im Bereich von 1 ppm und können damit vernachlässigt werden.

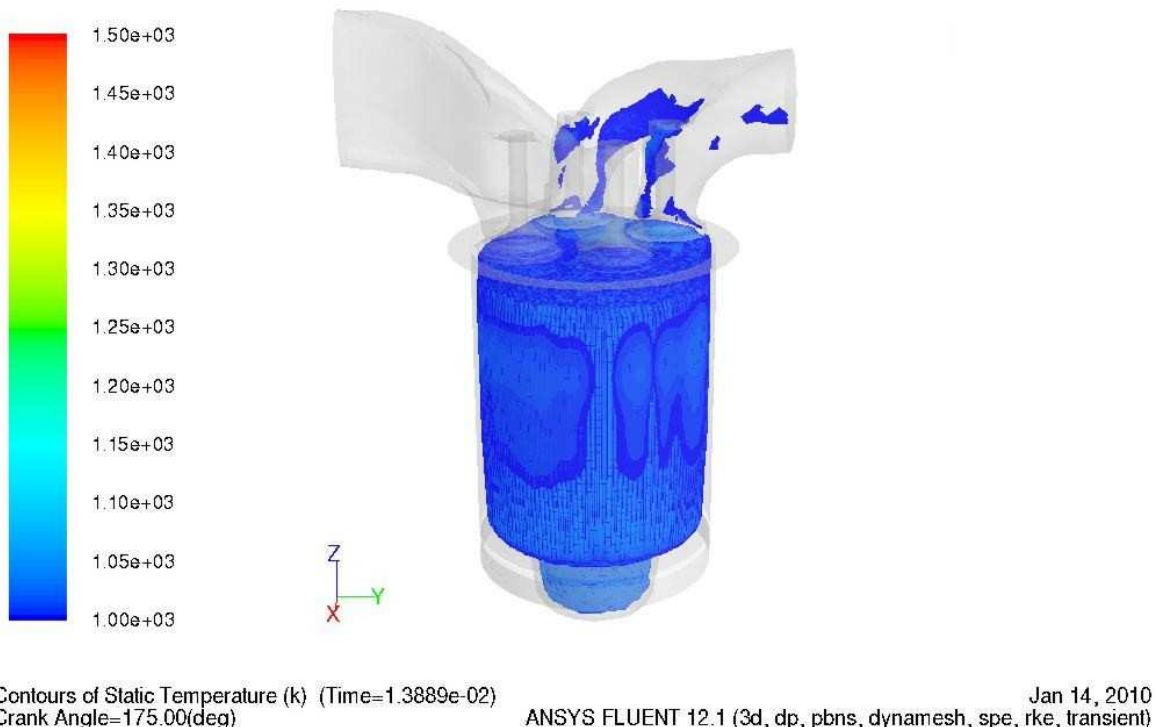


Abbildung 63: Zonen mit Temperaturen zwischen 1000 K und 1500 K 30°KW nach Öffnen des Auslassventils, BR4

7 Einfluss von Gasmischungen auf die Formaldehydemission

Gasmotoren werden nicht nur mit Erdgas mit einem hohen Anteil von Methan betrieben, sondern können auch sehr gut dazu eingesetzt werden, energiereiche Gasmischungen aus Deponien, Bergwerken, aus der Umwandlung biologischer Abfallstoffe aus der Landwirtschaft oder von Gasen, die in Fabrikationsprozessen anfallen, zu verwerten.

Diese Gasmischungen können neben Methan und längerkettigen Kohlenwasserstoffen, Kohlenmonoxid sowie Wasserstoff als Energielieferanten einen signifikanten Anteil an Inertgasen, hauptsächlich Kohlendioxid enthalten, sowie Spurengase wie Schwefeldioxid, die negative Auswirkungen auf eine Abgasnachbehandlung hätten. Daher ist es besonders bei Biogasen relevant, die Formaldehydemissionen niedrig zu halten, da eine katalytische Nachbehandlung nicht möglich wäre.

Umgekehrt beginnt die Oxidation mit einem Zerfall der längerkettigen Kohlenwasserstoffverbindungen schon bei deutlich niedrigeren Temperaturen als bei Methan und damit die Radikalbildung, die positive Auswirkung sowohl auf den Zündverzug als auch den späteren Formaldehydabbau hat. Auch von der Zumischung von Wasserstoff kann man sich ähnliche positive Effekte auf die Formaldehydreduktion erhoffen, da Wasserstoff deutlich niedrigere Zündenergien als Methan aufweist.

7.1 Methan-Wasserstoffgemische

Methan zeigt als symmetrisches Molekül, bei dem alle Wasserstoffatome an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, das nur Wasserstoffverbindungen aufweist (primäre Wasserstoffatome), sehr große Stabilität gegenüber einer Radikalbildung. Es ist daher sehr viel Energie nötig, eine Zündung einzuleiten, bzw. Methan zu oxidieren. Wasserstoff benötigt demgegenüber eine viel geringere Zündenergie, und kann mit seiner raschen OH-Radikalbildung die Verbrennung von Methan deutlich beschleunigen. Diese positiven Effekte auf den Zündverzug (und damit negativen auf die Klopfestigkeit) sollten in der Nachverbrennungsphase helfen, Methan und auch Formaldehyd aus dem Feuersteg vollständig zu oxidieren.

Auch in [119] wurde in Simulationen gezeigt, dass eine Zumischung von bis knapp 20% Wasserstoff die Nachreaktionstemperaturen von Methan signifikant senken würde und so zu einer Reduktion von unverbrannten Kraftstoffanteilen um 40 bis 50% führen würde.

Motorisch untersucht wurden am Forschungsmotor der BR4 Methan-Gasgemische, die zwischen 10 und 50 Volumenprozent Wasserstoff enthielten.

Wegen der hohen Flammenausbreitungsgeschwindigkeit von Wasserstoff liegen die Zündzeitpunkte abhängig vom Wasserstoffgehalt sehr viel später als bei reiner Methanverbrennung (Abbildung 64), respektive die Verbrennungsschwerpunkte sehr viel früher. In Abbildung 66 sind daher Messpunkte mit vergleichbaren Verbrennungsschwerpunkten (Abbildung 65) durch die gleichen Marker gekennzeichnet und mit Ausgleichskurven verbunden.

Einfluss von Gasmischungen auf die Formaldehydemission

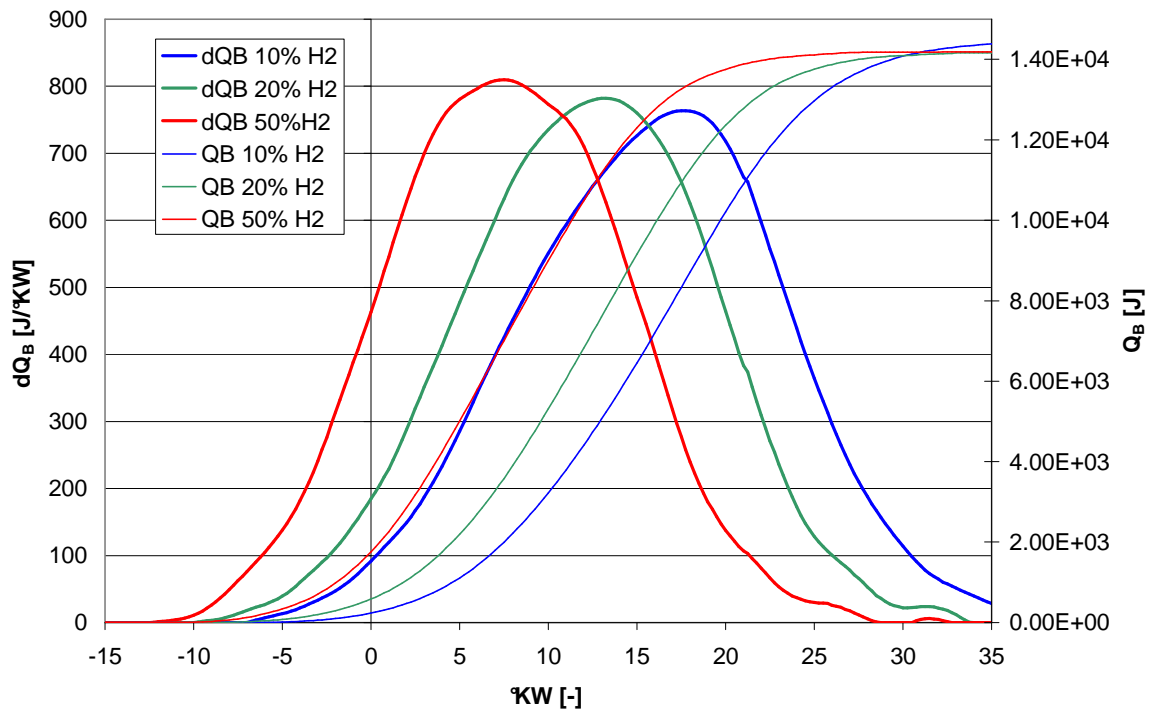


Abbildung 64: Brennverläufe von Messpunkten unterschiedlicher Wasserstoffzumischung zum Brenngas und gleichem Zündzeitpunkt ($16^\circ KW$ vOT), BR4

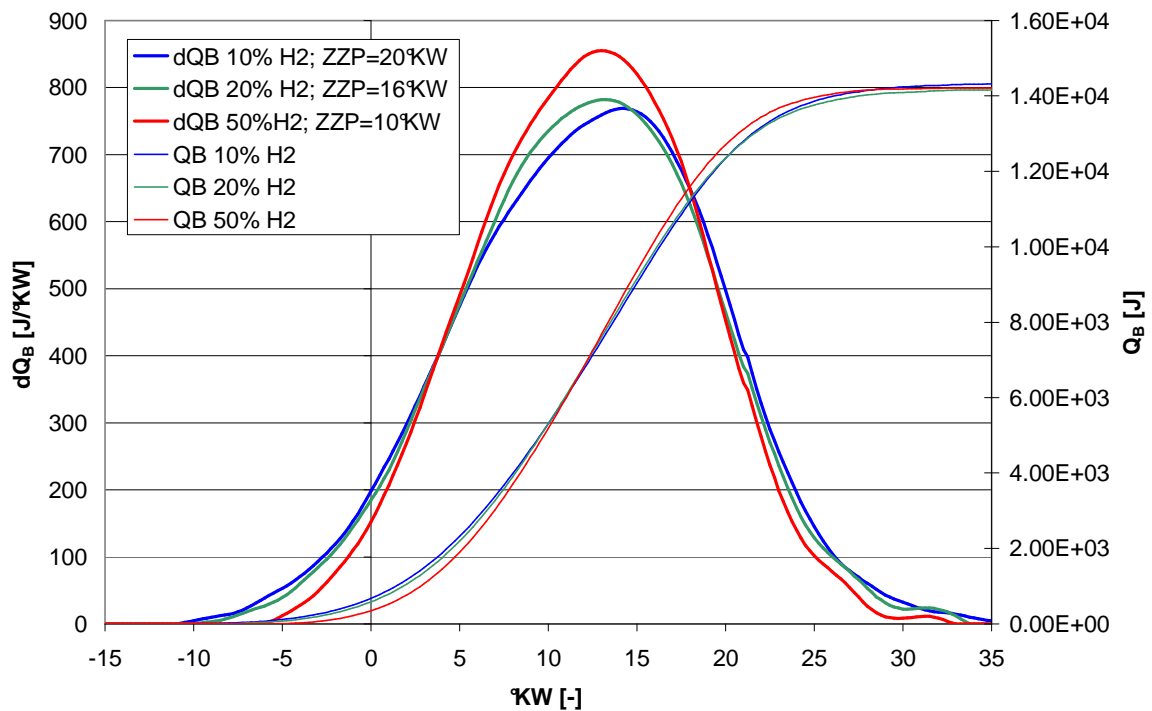


Abbildung 65: Brennverläufe von Messpunkten unterschiedlicher Wasserstoffzumischung zum Brenngas und gleicher Schwerpunktslage ($13^\circ KW$ nOT), BR4

Es sind bei vergleichbaren Punkten Formaldehydreduktionen erkennbar, allerdings nicht in dem Ausmaß wie erwartet. Bei einem Wasserstoffgehalt von 20% kann nur eine Verringerung von 0-5% der HCHO-Emissionen gemessen werden, eine Reduktion von maximal 30% der Emissionen ist bei einer Beimischung von 50% Wasserstoff zum Brenngas realisierbar.

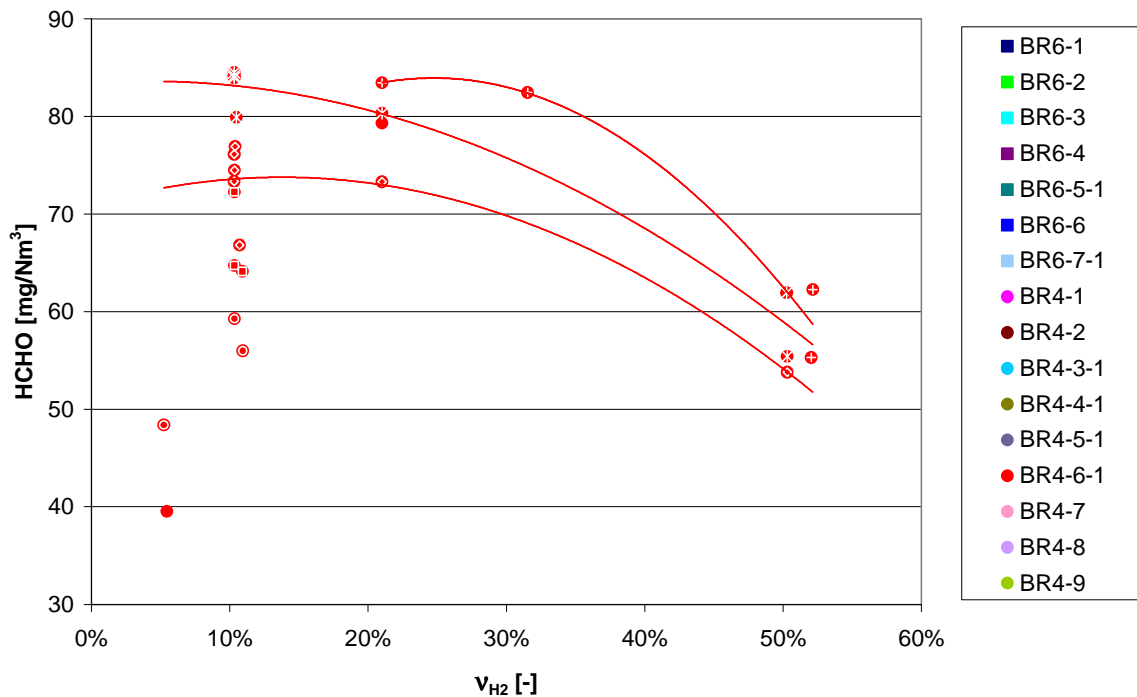


Abbildung 66: Formaldehydemissionen in Abhängigkeit vom Wasserstoffgehalt im Brenngas, BR4 (Messpunkte mit gleichen Verbrennungsschwerpunkten sind mit gleichen Markern gekennzeichnet)

Die großen Unterschiede zwischen dem theoretischen HCHO-Reduktionspotenzial von Wasserstoff und den gemessenen Emissionen liegen in der Ausströmung der unverbrannten Massen aus den Spalten. In [119] wird angenommen, dass die Ausströmung aus dem Feuersteg strahlförmig in die heißen Brennraumzonen erfolgt, wie in [116]. Es würde daher sofort eine Mischung der ausgeströmten unverbrannten Kohlenwasserstoffe und der heißen verbrannten Gase stattfinden. Die dominante Größe zum Methan- und Formaldehydabbau wäre die Reaktionsrate, die durch die Beimischung von Wasserstoff drastisch erhöht werden kann.

Wie in Kapitel 5.2 gezeigt, verläuft die Ausströmung jedoch laminar, es findet so gut wie keine Vermischung mit heißen, verbrannten Gasen statt. Der reaktionslimitierende Faktor ist damit die Diffusion der unverbrannten Methan- und Formaldehydmoleküle in die heißen Zonen. Der Diffusionskoeffizient von Wasserstoff ist jedoch um ein Vielfaches größer als der von Methan oder Formaldehyd. Wasserstoff diffundiert daher sehr viel rascher in die heißen Zonen als der restliche unverbrannte Kraftstoff und geht damit als Reaktionsbeschleuniger für die unverbrannten Kohlenwasserstoffe verloren. Der HCHO-abbauende Effekt kann daher nur in geringem Ausmaß wirksam werden.

7.2 Methan-Ethan-Propan-Gemische

Natürliches Erdgas beinhaltet je nach Herkunftsregion einen signifikanten Anteil längerkettiger gasförmiger Kohlenwasserstoffe. Während russisches Erdgas über 98% Vol-% Methan und unter 1 Vol-% Ethan, Propan, Butan etc. enthält, besteht Nordseegas zu unter 90 Vol-% aus Methan, und zu über 8 Vol-% aus Ethan, Propan und längerkettigen Alkanen. Die Qualität wird durch die Methanzahl angegeben, die ähnlich wie die Oktanzahl bei Benzin die Klopfestigkeit bzw. Zündwilligkeit beschreibt. Erdgase können Methanzahlen zwischen 70 und unter 100 aufweisen.

Ethan, Propan und längerkettige Kohlenwasserstoffe haben ähnliche Einflüsse auf den Reaktionsbeginn und den Zündverzug von Methanverbrennungen wie Wasserstoff. Die Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen ist deutlich schwächer als die zwischen Kohlenstoff- und Wasserstoffatom, daher kommt es zu Beginn der Verbrennung zur Bildung von Methyl-Radikalen, die die Reaktion in einer Kettenreaktion weitertragen. Anders als die Wasserstoffmoleküle sind Propanmoleküle deutlich größer als Methanmoleküle, ihre Diffusion erfolgt daher langsamer als die von Methan (und Formaldehyd), und sie gehen daher für die Reaktionen nach der Flamme nicht verloren. Der reaktionsfördernde Einfluss von Ethan und Propan sollte sich daher bei der Reduktion von Formaldehyd bemerkbar machen.

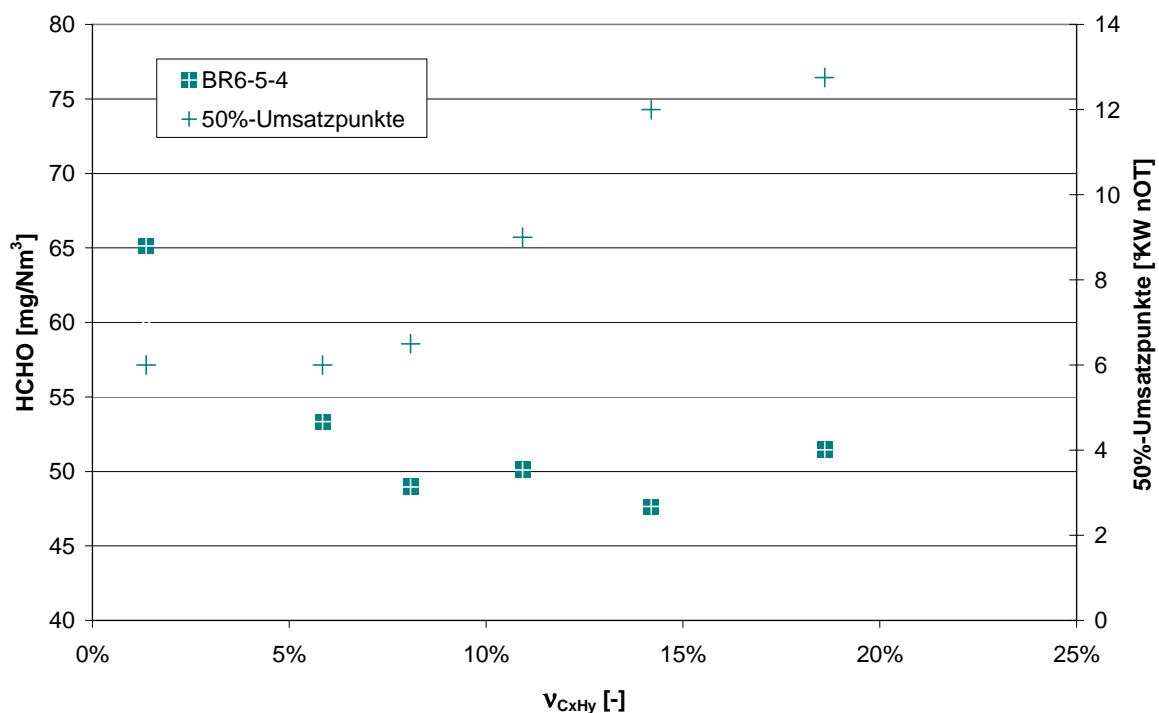


Abbildung 67: Formaldehydemissionen in Abhängigkeit der Anteile an längerkettigen Alkanen im Brenngas und die dazugehörigen Verbrennungsschwerpunkte, BR6

Messungen an einem Motor der BR6 mit unterschiedlichen Gasmischungen als Brenngas (Abbildung 67) zeigen, dass ab einem Anteil von 5,8% längerkettiger gasförmiger Alkane (C_2H_6 :0,9%, C_3H_8 : 4,7%, längerkettige Alkane in Spuren) die Formaldehydemission um ca. 20% sinkt. Danach stabilisiert sich die Emission auf

diesem Wert, eine Steigerung des Anteils längerkettiger Kohlewasserstoffe beeinflusst die Formaldehydkonzentration nicht signifikant. Allerdings ist dies darauf zurückzuführen, dass bei diesen hohen Konzentrationen an Propan die Klopfestigkeit des Kraftstoffes so stark abnimmt, dass der Zündzeitpunkt und damit auch die Verbrennung so spät erfolgen müssen, dass man in den Bereich der Verbrennungslagen kommt, in dem bei BR6 die Formaldehydemissionen ansteigen (siehe Kapitel 4.5). Auf den theoretisch möglichen Vorteil eines weiteren Formaldehydabbaus durch die Erhöhung der Konzentration an radikalspendenden längerkettigen Kohlenwasserstoffgase muss zugunsten der Klopfvermeidung daher verzichtet werden.

In diesem Zusammenhang wären Untersuchungen an BR4-Motoren aufschlussreich gewesen, die ja in späten Verbrennungslagen weniger HCHO emittieren als in frühen. Damit hätte sich der Effekt des höheren Propananteils im Gegensatz zur BR6 verstärkt. Diese Messungen standen leider nicht zur Verfügung.

7.3 Methan-Kohlendioxid(-Propan)-Gemische

Um Biogase aus der Vergärung von Klärschlamm oder Gülle im Prüfstandsbetrieb nachzubilden, werden Gemische aus Methan, Kohlendioxid und Propan eingesetzt. Der in Biogasen unvermeidliche hohe Anteil von CO₂ wirkt im Motor als Inertgas. Wenn es in dieser Funktion auch keinen direkten Einfluss auf HCHO-Bildung oder -Abbau hat, hat es deutliche Auswirkungen auf den Brennverlauf insgesamt, der dadurch verlangsamt wird. Nach Anpassung des Zündzeitpunktes ergeben sich jedoch nur geringe Auswirkungen auf die Formaldehydbildung, bzw. dieselben Auswirkungen, wie sie ein aus anderen Gründen langsamer Verbrennungsverlauf auch auf die HCHO-Emission hat.

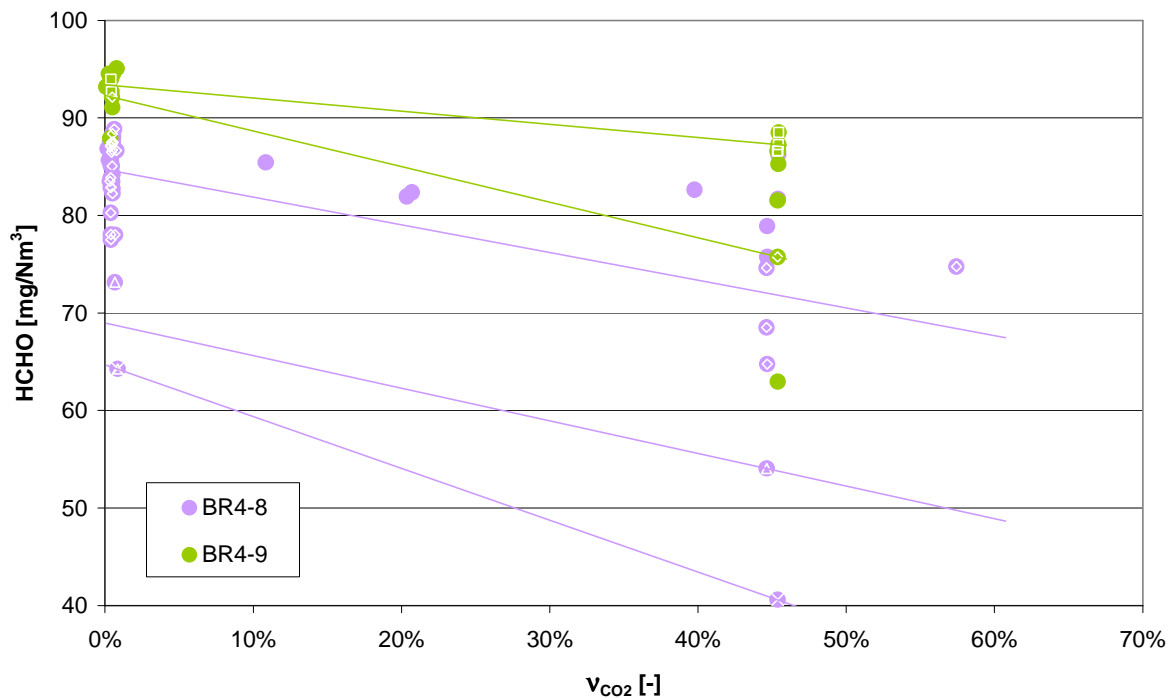


Abbildung 68: Formaldehydemissionen in Abhängigkeit vom CO₂-Gehalt im Brenngas, BR4 (Messpunkten mit gleichen Verbrennungsschwerpunkten sind mit gleichen Markern gekennzeichnet)

In Abbildung 68 sind Ergebnisse von Formaldehydmessungen an BR4 mit verschiedenen Konzentrationen an Kohlendioxid im Brenngas gezeigt. Messpunkte mit gleichen Verbrennungsschwerpunkten sind mit gleichen Markern gekennzeichnet und durch Ausgleichsgeraden verbunden. Man sieht eine deutliche Tendenz zu niedrigeren HCHO-Emissionen bei höheren CO₂-Konzentrationen, doch das ist nicht ursächlich auf eine Wirkung des CO₂ auf den Formaldehydbildungsprozess zu erklären, sondern durch den Brennverlauf. CO₂ verlangsamt den Brennverlauf derart, dass Punkte höherer CO₂-Konzentrationen ein späteres Verbrennungsende zeigen, auch wenn sie denselben Verbrennungsschwerpunkt haben. BR4-Motoren zeigen allein aus dem Brennverlauf bei spätem Verbrennungsende eine Reduktion von Formaldehyd (siehe Kapitel 4.5).

8 Resümee

Wegen seiner potenziell krebsbildenden Wirkung ist Formaldehyd eine zu beachtende Abgaskomponente von Motoren, die mit Kohlenwasserstoffen betrieben werden. Kraftstoffe mit kurzkettigen Verbindungen wie Methan oder Methanol sind dabei im Nachteil, jedoch ist Formaldehyd bei allen Kraftstoffen das anteilmäßig bedeutendste Aldehyd.

In Motoren mit Abgasnachbehandlung wird es zu einem Großteil im Katalysator reduziert, aber auch in Gasmotoren ohne Abgasnachbehandlung besteht Potenzial zur Formaldehydreduktion gegenüber dem heutigen Stand. Diese Motoren sind oft über den aktuellen Emissionsgrenzen der TA Luft von 60 mg/Nm^3 . Bisherige Studien zeigten wenige Möglichkeiten, mit innermotorischen Maßnahmen Formaldehyd zu reduzieren, ohne Einbußen beim Wirkungsgrad oder bei der Einhaltung der NO_x -Grenzwerte hinnehmen zu müssen.

Es konnte gezeigt werden, dass Formaldehydemissionen für die untersuchten Motoren ihre Quellen vorrangig in Spalten im Brennraum haben, daher kann die Reduktion von Spaltvolumina die Emission verringern. Dabei muss zwischen direktgezündeten Motoren mit Kolbenmulde und Vorkammer-Motoren unterschieden werden.

Für direktgezündete Motoren sind wegen der großen Kolbenmulde, der sich daraus ergebenden Quetschflächen mit niedrigem Kolbenspalt zum Zylinderkopf im OT und der sich daraus ausbildenden Auslassströmung nur sehr geringe Speichereffekte der Feuerstegmassen im Brennraum erzielbar. Die Simulationen ergaben, dass 75% der Feuerstegmassen den Brennraum durch das Auslassventil verließen. Die Analyse der Brennverläufe ergab auch, dass in sehr späten Verbrennungslagen deutlich weniger HCHO emittiert wurde als mit früheren Verbrennungsschwerpunkten. Dies wird erreicht, da die sehr spät am Liner eintreffenden Flammenfronten weiter in den dann schon größere Höhe aufweisenden Quetschspalt eindringen können. Auch sind zum Zeitpunkt des Flammeneintreffens am Feuerstegspalt schon größere Feuerstegmassen ausgetreten und können mitverbrannt werden, als wenn die Flamme früher eintreffen würde. BR4-Motoren verhalten sich damit so wie konventionelle Pkw-Ottomotoren oder auch die im FVV-Vorhaben getesteten kleineren stationären Gasmotoren. Eine Reduktion der HCHO-Emissionen ist daher vorrangig über eine Verkleinerung des Feuerstegvolumens (und der Quetschflächen) möglich, Brennverfahrensanpassungen durch späte Verbrennung verbieten sich, da die Nachteile in der Wirkungsgradverschlechterung unakzeptabel sind. Bei einer Vorverlegung der Verbrennung ist nicht mit einer Verringerung der HCHO-Emissionen zu rechnen, da der Großteil des gebildeten Formaldehyds aus dem Feuersteg stammt.

In BR6-Motoren mit Vorkammerzündung kann jedoch durch die auch im OT vorhandenen großen Abstände zwischen Kolben und Auslassventil ein Großteil der Feuerstegmassen im Brennraum zwischengespeichert und im nächsten Verbrennungszyklus verbrannt werden, da nur 30% der Feuerstegmassen ihren Weg in den Auspuff finden. Da die gemessenen Abgasemissionen der BR6 annähernd gleiches Niveau wie BR4-Motoren erreichen, müssen hier noch andere Quellen als der Feuersteg für HCHO-Bildung relevant sein. Auf die Volumenanteile der Spalten im Brennraum kann es nicht

zurückzuführen sein, da das Spaltvolumen bei BR6-Alukolben im OT zwar mit 1,7% des Brennraumvolumens größer ist als das der BR4-Alukolben mit 1,5% (Stahlkolben: 0,8% gegenüber 0,6%), dies jedoch nur einen Faktor 1,1 bzw. 1,3 erklären kann. Betrachtet man den eigentlich relevanten Anteil der Spalten zu Verbrennungsende – im Mittel bei 25°KW nach OT – liegt der Spaltanteil von BR4-Alukolben mit 0,9% des Brennraumvolumens höher als der der BR6 mit 0,6% (Stahlkolben: 0,4% zu 0,3%).

Daher ist davon auszugehen, dass bei BR6 neben der Bildung von Formaldehyd aus dem Feuersteg auch andere Mechanismen einen signifikanten Beitrag leisten. Der positive Einfluss früher Verbrennungslagen lässt darauf schließen, dass bei den Vorkammer-gezündeten Motoren bei sehr langer oder später Verbrennung auch Effekte des Flammenverlöschens in der Ladung bzw. verstärkten Flammenverlöschens an der Wand auftreten, die zur Formaldehydbildung beitragen. Dies ist insofern interessant, da hier nur Messpunkte mit NO_x -Emissionen von 500 mg/Nm^3 betrachtet wurden, bei denen frühe Verbrennungslagen höhere Luftverhältnisse verlangen. Höhere λ gehen im Allgemeinen mit höheren HCHO-Emissionen einher. Auch die Messungen zur Vorkammervariation bestätigten, dass Messpunkte mit höherer turbulenter Ausbreitungsgeschwindigkeit aber auch höherem λ geringere Formaldehydemissionen aufwiesen.

Im Gegensatz zu BR4 kann man daher von Maßnahmen zur Verbesserung der Verbrennung auch deutliche Verbesserungen der Formaldehydsituation erwarten. Darunter fallen alle Maßnahmen, die die Verbrennung beschleunigen und einen schnellen, stabilen Ausbrand bis an den Liner ermöglichen.

Es kann aber auch nicht ausgeschlossen werden, dass Spalten abseits des Feuerstegs zur Formaldehydbildung beitragen, die nicht vom hohen Kolbenabstand zum Zylinderkopf beeinflusst werden. Nach einer Reduktion des Feuerstegspaltes zeigte sich, dass der Spalt in der Zylinderkopfdichtung beinahe das Volumen des Feuerstegspaltes erreichen konnte. Da er wegen seiner Nähe zum Auslassventil aber in vollem Ausmaß zur Formaldehydemission beiträgt, sind seine Auswirkungen sogar schädlicher.

So gilt auch für BR6 als primäres Reduktionspotenzial, alle Spaltvolumina zu verringern, die Reduktionen werden sich aber nicht proportional auf die Emissionen auswirken.

Maßnahmen zur Erhöhung der Temperaturen im Brennraum wirken sich zwar grundsätzlich positiv auf den Formaldehydabbau aus, ihre Auswirkungen auf NO_x -Emissionen sind allerdings immer zu berücksichtigen. Die Erhöhung der Ansauglufttemperatur bringt in Summe positive Effekte, aber ihre Auswirkungen auf die HCHO-Emissionen bleiben klein.

Da im Auspuff aus Methan keine signifikanten Mengen Formaldehyd gebildet werden, verringert eine Reduktion des Methanschlupfs während der Ventilüberschneidung als solche Formaldehydemissionen nicht weiter. Die Verringerung der Ventilüberschneidung kann jedoch HCHO aus dem Feuersteg daran hindern, den Brennraum zu verlassen, und damit dennoch positive Effekte auf die Formaldehydemissionen haben.

Es zeigte sich, dass Einflüsse auf den Betrieb des Motors wie die Zusammensetzung des Brenngases oder die Alterung des Motors hauptsächlich über ihren Einfluss auf den Brennverlauf Auswirkungen auf die Formaldehydemissionen haben. Die Zumischung reaktiverer Komponenten zum Brenngas wie Propan kann zwar den Formaldehydabbau beschleunigen, die Herabsetzung der Klopfestigkeit erlaubt aber nicht ihren Einsatz bei extrem frühen, formaldehydmindernden Verbrennungslagen. Wasserstoff kann nur in geringem Maß den Formaldehydabbau fördern, da es im relevanten Bereich zu schnell aus der Zone unverbrannten Gemisches in die verbrannte Zone diffundiert.

Insgesamt ist mit den untersuchten Motoren ein Betrieb bei Formaldehydemissionen von 30 – 40 mg/Nm³ unter Einhaltung der NO_x-Grenzwerte erreichbar, Werte von 1 mg/Nm³, wie sie in der TA Luft vorgesehen sind, falls Formaldehyd als krebserregender Stoff eingestuft wird, sind jedoch mit innermotorischen Maßnahmen allein nicht zu erreichen.

9 Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1: Strukturformel von Formaldehyd	1
Abbildung 2: Formaldehydemissionen über Stickoxidemissionen für mit modernen Einblasesystemen nachgerüstete Großgasmotoren, Auswahl (aus [13]).....	9
Abbildung 3: Gesamt-Kohlenwasserstoffemissionen über Stickoxidemissionen für mit modernen Einblasesystemen nachgerüstete Großgasmotoren, Auswahl (aus [13]).....	9
Abbildung 4: FVV-Vorhaben Formaldehyd-Wirkmechanismen: Brennverläufe der Drallvariation bei $p_{mi} = 15$ bar, ZYP 340°KW, $NO_x = 500$ mg/Nm ³ (aus [14]).....	10
Abbildung 5: FVV-Vorhaben Formaldehyd-Wirkmechanismen: Formaldehyd- und Stickoxidemissionen bei Variation der Kühlwassertemperatur (aus [14])	11
Abbildung 6: FVV-Vorhaben Formaldehyd-Wirkmechanismen: Basismessungen Motor 1; von o. nach u.: a) Formaldehyd-, b) Gesamtkohlenwasserstoff-, c) Stickoxidemissionen, d) effektiver Wirkungsgrad in Abhängigkeit von Zündzeitpunkt, Saugrohrdruck (abs.) und Verbrennungsluftverhältnis (aus [14]).....	12
Abbildung 7: FVV-Vorhaben Formaldehyd-Wirkmechanismen: Vergleich Standardkolben – erhöhter Feuersteg; Formaldehyd- und Gesamtkohlenwasserstoffemissionen für $NO_x = 250/500$ mg/Nm ³ (aus [14])	13
Abbildung 8: Formaldehydemissionen über Kraftstoff-Luftverhältnis ϕ (aus [17]).....	14
Abbildung 9: Formaldehydemissionen über Zündzeitpunkt (aus [17])	15
Abbildung 10: Reaktionspfad CH ₄ -Oxidation bei stöchiometrischer Verbrennung (aus [18]).....	21
Abbildung 11: Formaldehydverlauf aus den Messungen des schnellen Entnahmeventils im Zylinderkopf bei zwei verschiedenen Lastpunkten (aus [84])	23
Abbildung 12: Vergleich der Formaldehydkonzentrationen verschiedener Messstellen im Zylinder und Abgastrakt (aus [84]).....	24
Abbildung 13: Formaldehydemissionen über Stickoxidemissionen (alle Messpunkte inklusive Niedriglast- und Hoch- NO_x -Emissionspunkte).....	34
Abbildung 14: Formaldehydemissionen über Stickoxidemissionen für ausgewählte Messserien	34
Abbildung 15: Formaldehydemissionen abhängig vom Zündzeitpunkt für ausgewählte Baureihe-4- und Baureihe-6-Motoren	36
Abbildung 16: HCHO-Emissionen über der Verbrennungsspitzen temperatur, ausgewählte Messserien mit Last- und NO_x -Variationen	37
Abbildung 17: Gemessene Formaldehydemissionen bei Ansauglufttemperaturvariation; ZYP-Kurven mit unterschiedlichen Steuerzeiten, BR6	38
Abbildung 18: Brennverläufe zweier unterschiedlicher Messpunkte der Messserie BR6-2 mit sehr früher und sehr später Verbrennung.....	39

Abbildung 19: Temperaturverläufe (verbrannte – T_b – und unverbrannte – T_f – Zone) zweier unterschiedlicher Messpunkte der Messserie BR6-2 mit sehr früher und sehr später Verbrennung	40
Abbildung 20: Temperaturen der verbrannten (T_b) und der unverbrannten (T_f) Zone in Abhängigkeit von den HCHO-Emissionen für die Vorkammerdruckvariation der Messserie BR6-2	41
Abbildung 21: Simulierte Konzentrationsverläufe von CH_4 und HCHO in der verbrannten Zone des Messpunktes BR6-2 MP1	42
Abbildung 22: Reaktionsschemische Simulation der unverbrannten Zone für den Messpunkt BR6-2 MP1: Verläufe von CH_4 und HCHO	43
Abbildung 23: Temperatur- und mit Konnov errechnete Formaldehydkonzentrationsverläufe in der unverbrannten Zone für Vorkammergasvariationen der Serie MP6-2.....	44
Abbildung 24: Formaldehydkonzentrationsverläufe errechnet mit Konnov (durchgezogen) und Glarborg (strichliert) in der unverbrannten Zone für Vorkammergasvariationen der Serie MP6-2	46
Abbildung 25: Auf das Gesamtvolumen umgerechnete HCHO-Emissionen aus der Reaktionssimulation Konnov verglichen mit Emissionsmessungen	47
Abbildung 26: Auf das Gesamtvolumen umgerechnete HCHO-Emissionen aus der Reaktionssimulation Glarborg verglichen mit Emissionsmessungen	47
Abbildung 27: Messpunkt 1: Simulierte HCHO-Verläufe für Temperaturstufen zwischen T_b (Temperatur der verbrannten Zone) und T_{LW} (Temperatur der Liner-Wand).....	49
Abbildung 28: Messpunkt 9: Simulierte HCHO-Verläufe für Temperaturstufen zwischen T_b (Temperatur der verbrannten Zone) und T_{LW} (Temperatur der Liner-Wand).....	50
Abbildung 29: Errechnete HCHO-Emissionen zu Auslass-Öffnen für Temperaturstufen zwischen T_b und T_{LW} bei MP1 und MP9.....	50
Abbildung 30: Formaldehydemissionen ausgewählter Messserien in Abhängigkeit des 50%-Umsatzpunktes.....	52
Abbildung 31: normierte Brennverläufe eines BR4- (blau) und BR6- (rot) Messpunktes mit Verbrennungsschwerpunkt bei $8,5^\circ KW$	52
Abbildung 32: Formaldehydemissionen ausgewählter Messserien in Abhängigkeit des 50%-Umsatzpunktes.....	54
Abbildung 33: Formaldehydemissionen in Abhängigkeit der Zeitdauer zwischen Verbrennungsende (90% Umsatz) und dem Zeitpunkt, an dem die Brennraumtemperatur unter 1500 K fällt, BR4.....	55
Abbildung 34: Formaldehydemissionen in Abhängigkeit der Zeitdauer zwischen Verbrennungsende (90% Umsatz) und dem Zeitpunkt, an dem die Brennraumtemperatur unter 1500 K fällt, BR6.....	55

Abbildung 35: Formaldehydemissionen (quadratische Marker) und dazugehörige Spitzentemperaturen der unverbrannten Zone (Kreuze) über 50%-Umsatzpunkt, BR6 .	56
Abbildung 36: Gesamt-Kohlenwasserstoffemissionen (quadratische Marker) und dazugehörige Spitzentemperaturen der unverbrannten Zone (Kreuze) über 50%-Umsatzpunkt, BR6	57
Abbildung 37: Formaldehydemissionen in Abhängigkeit vom effektiven Mitteldruck.....	58
Abbildung 38: Ausströmen aus dem Feuerstegspalt beim Expansionshub (aus [113]) ..	61
Abbildung 39: Ausströmgeschwindigkeit aus dem Spalt relativ zum Kolben (oben) bzw. relativ zur Zylinderwand (Mitte) normalisiert mit der mittleren Kolbengeschwindigkeit sowie Massenstrom aus dem Spalt (unten), aufgetragen über dem Kolbenweg normalisiert mit dem Hub (Relative Distance = 0 entspricht OT), aus [113].....	63
Abbildung 40: schematische Darstellung der Strömungsvorgänge beim Ausschieben: (a) Auslassventil öffnet, (b) Ausströmen, (c) Auslassventil schließt (aus [102]).....	64
Abbildung 41: Verlauf der HC Konzentrationen und Massenströme am Auslassventil während des Ausschubens (aus [102])	65
Abbildung 42: Kurbelwinkel-aufgelöste Kohlenwasserstoffmessungen in der Nähe des Auslassventils, BR6.....	69
Abbildung 43: Verteilung der Feuerstegmasse gekennzeichnet durch den Tracer „CH ₂ O“ bei der Initialisierung (oben) und bei 110°KW (unten) nach Zünd-OT, BR6	71
Abbildung 44: Verteilung der Feuerstegmasse gekennzeichnet durch den Tracer „CH ₂ O“ bei 250°KW (oben) und 342°KW (unten) nach Zünd-OT, BR6	72
Abbildung 45: Verläufe der Gesamt- und Formaldehyd-Massenströme am Auslassventil aus der CFD-Simulation BR6	73
Abbildung 46: Strömungsfelder im Brennraum (Simulation) bei 342°KW (vor EÖ, oben) und 362°KW (nach EÖ, unten)	75
Abbildung 47: Konzentrationsverteilung von HCHO (repräsentativ für die ursprüngliche Feuerstegmasse) im Feuerstegspalt bei kurzer (oben) und langer (unten) Ventilüberschneidung.....	76
Abbildung 48: Konzentrationsverteilung von HCHO (repräsentativ für die ursprüngliche Feuerstegmasse) im Feuerstegspalt bei langer Ventilüberschneidung zu Auslass-Schließen	77
Abbildung 49: HCHO-Konzentration, repräsentativ für ursprüngliche Feuerstegmasse (oben) und CH ₄ -Konzentrationen repräsentativ für Frischladung und ursprüngliche Feuerstegmasse (unten), zum Zeitpunkt 362°KW, BR6	78
Abbildung 50: Vergleich der normierten Massenströme von HCHO (rot) und CH ₄ (blau), repräsentativ für Feuersteg- respektive Feuersteg- und Frischladungsmassenströme durch das Auslassventil	79
Abbildung 51: Verteilung der Feuerstegmasse gekennzeichnet durch den Tracer „CH ₂ O“ 341°KW nach Zünd-OT, BR4.....	80

Abbildung 52: Vergleich der normierten Massenströme von HCHO repräsentativ für Feuerstegmassenströme durch das Auslassventil mit hohem Alu- (rot) und niedrigem Stahlkolbenfeuersteg, BR4	81
Abbildung 53: Verteilung der Feuersteg- und Zylinderkopfdichtungsspaltenmasse gekennzeichnet durch den Tracer „CH ₂ O“ 148°KW nach Zünd-OT, BR4	82
Abbildung 54: Vergleich der normierten Massenströme von HCHO repräsentativ für Spalten-Massenströme mit (gelb) und ohne (rot) Berücksichtigung des Zylinderkopfdichtungsspalt, BR4	82
Abbildung 55: HCHO-Messwerte für Feuerstegvariationen für BR4 (oben) und BR6 (unten)	84
Abbildung 56: Gesamt-Kohlenwasserstoff-Messwerte für Feuerstegvariationen für BR4 (oben) und BR6 (unten)	85
Abbildung 57: Gemessene Formaldehydemissionen bei Auslass-Steuerzeitvariation; Ansauglufttemperatur- und ZZP-Kennfeld, BR6	87
Abbildung 58: Gemessene Gesamt-Kohlenwasserstoffemissionen bei Auslass-Steuerzeitvariation; Ansauglufttemperatur- und ZZP-Kennfeld, BR6.....	88
Abbildung 59: Gesamt-Kohlenwasserstoffemissionen von Motoren in unterschiedlichen Alterungsstadien, BR6	91
Abbildung 60: Formaldehydemissionen von Motoren in unterschiedlichen Alterungsstadien, BR6	92
Abbildung 61: Brennverläufe von Motoren unterschiedlichen Alterungsgrades; Messpunkte mit 50%-Umsatzpunkt @3,5°KW nach OT, BR6	93
Abbildung 62: Temperaturverläufe von Motoren unterschiedlichen Alterungsgrades; Messpunkte mit 50%-Umsatzpunkt @3,5°KW nach OT, BR6	94
Abbildung 63: Zonen mit Temperaturen zwischen 1000 K und 1500 K 30°KW nach Öffnen des Auslassventils, BR4	95
Abbildung 64: Brennverläufe von Messpunkten unterschiedlicher Wasserstoffzumischung zum Brenngas und gleichem Zündzeitpunkt (16°KW vOT), BR4.....	97
Abbildung 65: Brennverläufe von Messpunkten unterschiedlicher Wasserstoffzumischung zum Brenngas und gleicher Schwerpunktslage (13°KW nOT), BR4	97
Abbildung 66: Formaldehydemissionen in Abhängigkeit vom Wasserstoffgehalt im Brenngas, BR4 (Messpunkte mit gleichen Verbrennungsschwerpunkten sind mit gleichen Markern gekennzeichnet)	98
Abbildung 67: Formaldehydemissionen in Abhängigkeit der Anteile an längerkettigen Alkanen im Brenngas und die dazugehörigen Verbrennungsschwerpunkte, BR6	99
Abbildung 68: Formaldehydemissionen in Abhängigkeit vom CO ₂ -Gehalt im Brenngas, BR4 (Messpunkten mit gleichen Verbrennungsschwerpunkten sind mit gleichen Markern gekennzeichnet).....	101

10 Literaturverweise

- [1] Giehring, Sebastian: Aufbau und Einsatz eines Formaldehyd-Meßsystems zur kontinuierlichen Bestimmung von Immissionskonzentrationen, Dissertation, Hamburg, 1999
- [2] Bundesinstitut für Risikobewertung: Toxikologische Bewertung von Formaldehyd, Stellungnahme des BfR Nr. 023/2006 vom 30. März 2006
- [3] IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volume 88, Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert-Butoxypropan-2-ol, Lyon, 2006
- [4] EPA 40 CFR Part 86—Control of Emissions from New and In-Use Highway Vehicles and Engines; online unter http://www.access.gpo.gov/nara/cfr/waisidx_09/40cfr86_09.html
- [5] EPA 40 CFR Part 63 - National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants for Source Categories - Subpart ZZZZ National Emission Standard for Hazardous Air Pollutants for Stationary Reciprocating Internal Combustion Engines; online unter http://www.access.gpo.gov/nara/cfr/waisidx_09/40cfr63d_09.html
- [6] Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft), Gemeinsames Ministerialblatt vom 30. Juli 2002 (GMBL 2002, Heft 25 – 29, S. 511 – 605), 2002
- [7] Schneider, Bernhard: Ergebnisse der Anlagenüberwachung – Formaldehydmissionen von Biogasmotoren, Koordinierungsstelle Nachwachsende Rohstoffe des Ministeriums für Landwirtschaft und Umwelt Sachsen-Anhalt, KoNaRo-Fachgespräch "Biogas-Schwerpunkt: Formaldehyd", 26.11.2009, Bernburg (http://www.sachsen-anhalt.de/LPSA/fileadmin/Elementbibliothek/Bibliothek_Politik_und_Verwaltung/Bibliothek_LLFG/dokumente/KoNaRo/veranstaltungsbeitraege/FG_09_11_26/Dr_Schneider_PPTminimizer_.pdf)
- [8] Neumann, Torsten: Technische Verfahren zur Minderung von Formaldehydmissionen, Koordinierungsstelle Nachwachsende Rohstoffe des Ministeriums für Landwirtschaft und Umwelt Sachsen-Anhalt, KoNaRo-Fachgespräch "Biogas-Schwerpunkt: Formaldehyd", 26.11.2009, Bernburg (http://www.sachsen-anhalt.de/LPSA/fileadmin/Elementbibliothek/Bibliothek_Politik_und_Verwaltung/Bibliothek_LLFG/dokumente/KoNaRo/veranstaltungsbeitraege/FG_09_11_26/Neumann_PP Tminimizer_.pdf)
- [9] Shareef Günseli Sagun, Ferry Kathy R., Gundappa Mahesh, Leatherwood Chad A, Ogle Larry D., Campbell Lisa M.: Measurement of Air Toxic Emissions from Natural Gas-Fired Internal Combustion Engines at Natural Gas Transmission and Storage Facilities Volume 1, The Gas Research Institute GRI-96/0009.1, 1996
- [10] Shareef Günseli Sagun, Ferry Kathy R., Gundappa Mahesh, Leatherwood Chad A, Ogle Larry D., Campbell Lisa M.: Measurement of Air Toxic Emissions from Natural

Gas-Fired Internal Combustion Engines at Natural Gas Transmission and Storage Facilities Volume 2: Appendices, The Gas Research Institute GRI-96/0009.2, 1996

[11] Mitchell Charles E, Olsen Daniel B.: Formaldehyde Formation in Large Bore Natural Gas Engines Part 1: Formation Mechanics; Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, Band 122, Oktober 2000, Seiten 603-610

[12] Olsen Daniel B., Mitchell Charles E.: Formaldehyde Formation in Large Bore Natural Gas Engines Part 2: Factors Affecting Measured CH₂O; Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, Band 122, Oktober 2000, Seiten 611-616

[13] Advanced Engine Technologies Corporation: Carbon Pollutant Emission and Engine Performance Trade-Offs vs NO_x Emissions for Reciprocating Internal Combustion Engines Fitted with Enhanced Mixing Combustion Technologies Utilized in Gas Transmission Service, Projektabschlussbericht für die INGAA-Foundation (Interstate Natural Gas Association of America), 2004

[14] Bauer M., Wachtmeister G.: Formaldehyd – Wirkmechanismen, Bericht zum Forschungsvorhaben, FVV-Vorhaben 918, Heft R547, 2008

[15] Aschmann Volker, Kissel Rainer, Gronauer Andreas: Abgas- und Leistungsverhalten biogasbetriebener BHKW an Praxisanlagen, Agricultural Engineering Research Nr. 12, Seiten 46-52, 2006

[16] Gamer, Peter: Aktivitäten des Freistaates Sachsen zur Minderung von Formaldehydemissionen, , Koordinierungsstelle Nachwachsende Rohstoffe des Ministeriums für Landwirtschaft und Umwelt Sachsen-Anhalt, KoNaRo-Fachgespräch "Biogas-Schwerpunkt: Formaldehyd", 26.11.2009, Bernburg, (http://www.sachsen-anhalt.de/LPSA/fileadmin/Elementbibliothek/Bibliothek_Politik_und_Verwaltung/Bibliothek_LLFG/dokumente/KoNaRo/veranstaltungsbeitraege/FG_09_11_26/Gamer_mit_Lin k__PPTminimizer_.pdf)

[17] Crawford John G., Wallace James S.: Engine Operating Parameter Effects on the Speciated Aldehyde and Ketone Emissions From a Natural Gas Fuelled Engine, SAE 952500, 1995

[18] Warnatz Jürgen, Maas Ulrich, Dibble Robert W.: Reaction Mechanisms in: Combustion, Springer-Verlag, Berlin, 2006, Seiten 603- 610

[19] Kado Norman Y., Okamoto Robert A., Kuzmicky Paul A., Kobayashi Reiko, Ayala Alberto, Gebel Michael E., Rieger Paul L., Maddox Christine, Zafonte Leo: Emissions of Toxic Pollutants from Compressed Natural Gas and Low Sulfur Diesel-Fueled Heavy-Duty Transit Buses Tested over Multiple Driving Cycles, Environmental Science and Technology, Band 39, Heft 19, Seiten 7638 -7649, 2005

[20] Lanni Thomas, Frank Brian P., Tang Shida, Rosenblatt Deborah, Lowell Dana: Performance and Emissions Evaluation of Compressed Natural Gas and Clean Diesel Buses at New York City's Metropolitan Transit Authority, SAE 2003-01-0300, 2003

- [21] Ayala Alberto, Kado Norman, Okamoto Robert, Gebel Michael, Rieger Paul, Kobayashi Reiko, Kuzmicky Paul: CNG and Diesel Transit Bus Emissions in Review, 9th Diesel Engine Emissions Reduction Conference, August 24 – 28, 2003, Newport, Rhode Island, 2003
- [22] Melendez M., Taylor J., Zuboy J., Wayne W.S., Smith D.: Emission Testing of Washington Metropolitan Area Transit Authority (WMATA) Natural Gas and Diesel Transit Buses, Report für U.S. Department of Energy, 2005
- [23] Lev-On Miriam, LeTavec Chuck, Uihlein Jim, Kimura Ken, Alleman Teresa L., Lawson Douglas R., Vertin Keith, Gautam Mridul, Thompson Gregory J., Wayne W. Scott, Clark Nigel, Okamoto Robert, Rieger Paul, Yee Gary, Zielinska Barbara, Sagebiel John, Chatterjee Sougato, Hallstrom Kevin: Speciation of Organic Compounds from the Exhaust of Trucks and Buses: Effect of Fuel and After-treatment on Vehicle Emission Profiles, SAE 2002-01-2873, 2002
- [24] Kado Norman, Ayala Alberto, Okamoto Robert: Size-segregated PM Emissions from Diesel with After-Treatment and from CNG-fueled Transit Buses, 2003 American Association for Aerosol Research Annual Conference, October 20-24, 2003, Anaheim
- [25] Ayala Alberto, Gebel Michael E., Okamoto Robert A., Rieger Paul L., Kado Norman Y., Cotter Cherie, Verma Namita: Oxidation Catalyst Effect on CNG Transit Bus Emissions, 13th CRC On-Road Vehicle Emissions Workshop, April 7 - 9, 2003, San Diego, California
- [26] Ayala Alberto, Kado Norman, Okamoto Robert, Gebel Michael, Rieger Paul, Kobayashi Reiko, Kuzmicky Paul: CNG and Diesel Transit Bus Emissions in Review, 9th Diesel Engine Emissions Reduction Conference, August 24 - 28, 2003, Newport, Rhode Island
- [27] Nylund Nils-Olof, Erkkilä Kimmo, Lappi Maija, Ikonen Markku: Transit Bus Emission Study: Comparison of Emissions from Diesel and Natural Gas Buses, Research Report PRO3/P5150/04, VTT Technical Research Centre of Finland, 2004
- [28] Corrêa Sérgio M., Arbilla Graciela: Formaldehyde and acetaldehyde associated with the use of natural gas as a fuel for light vehicles, Atmospheric Environment Band 39, Heft 25, Seiten 4513-4518, 2005
- [29] Dean Anthony M., Johnson Ron L., Steiner Don C.: Shock-Tube Studies of Formaldehyde Oxidation, Combustion and Flame, Band 37, Seiten 41-62, 1980
- [30] Veyret Bernard, Lesclaux Robert: Absolute rate constants for the reactions of the formyl radical HCO with oxygen and nitric oxide from 298 to 503 K, Journal of Physical Chemistry, Band 85, Heft 13, Seiten 1918 – 1922, 1981
- [31] Veyret Bernard, Rayez Jean Claude, Lesclaux Robert: Mechanism of the photooxidation of formaldehyde studied by flash photolysis of formaldehyde-oxygen-nitric oxide mixtures, Journal of Physical Chemistry, Band 86 Heft 17, Seiten 3424 – 3430, 1982

- [32] Westbrook Charles K., Dryer, Frederick L.: Chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion, Progress in Energy and Combustion Science Band 10, Heft 1, Seiten 1-57, 1984
- [33] Timonen Raimo S., Ratajczak Emil, Gutman David, Wagner Albert F.: The addition and dissociation reaction atomic hydrogen + carbon monoxide \leftrightarrow oxomethyl. 2. Experimental studies and comparison with theory, Journal of Physical Chemistry, Band 91, Heft 20, Seiten 5325 – 5332, 1987
- [34] Timonen Raimo S., Ratajczak Emil, Gutman David: Kinetics of the reactions of the formyl radical with oxygen, nitrogen dioxide, chlorine, and bromine, Journal of Physical Chemistry, Band 92, Heft 3, Seiten 651 – 655, 1988
- [35] Choudhury Tarun K., Sanders W. A., Lin M. C.: A Shock Tube and Modeling Study of the $\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O}$ Reaction at High Temperatures, Journal of Physical Chemistry, Band 93, Seiten 5143-5147, 1989
- [36] Peters Norbert, Rogg Bernd: Reduced kinetic mechanisms for applications in combustion systems, Springer-Verlag, Berlin, 1993
- [37] Ruy, C.: Zur Reaktionskinetik bei der Erdgas/Methan-Verbrennung im Hinblick auf das Zwischenprodukt Formaldehyd, Gas Wärme International, Band 43, Heft 3, Seiten 102-109, 1994
- [38] Vlachos D. G., Schmidt L. D., Aris R.: Ignition and Extinction of Flames near Surfaces: Combustion of CH_4 in Air, American Institute of Chemical Engineers (AIChE) Journal Band 40, Nr. 6, Seiten 1005-1017, 1994
- [39] Vlachos D. G., Schmidt L. D., Aris R.: Products in methane combustion near surfaces, American Institute of Chemical Engineers (AIChE) Journal Band 40, Nr. 6, Seiten 1018-1025, 1994
- [40] Glarborg P., Kubel D., Kristensen P. G., Hansen J., Dam-Johansen K.: Interactions of CO , NO_x and H_2O Under Post-Flame Conditions, Combustion Science and Technology, Band 110, Heft 1, Seiten 461 – 485, 1995
- [41] Hjuler Klaus, Glarborg J Peter, Dam-Johansen Kim: Mutually Promoted Thermal Oxidation of Nitric Oxide and Organic Compounds, Industrial Engineering and Chemistry Research Band 34, Seiten 1882-1888, 1995
- [42] Tyndall Geoffrey S., Orlando John J., Calvert Jack G.: Upper Limit for the Rate Coefficient for the Reaction $\text{HO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HONO} + \text{O}_2$, Environmental Science and Technology, Band 29, Heft 1, Seiten 202 – 206, 1995
- [43] Guo Yili, Smith Sean C., Moore C. Bradley, Melius Carl F.: Kinetics and Product Branching Ratios for the Reaction $\text{HCO} + \text{NO}_2$, Journal Physical Chemistry, Band 99 Heft 19, Seiten 7473 – 7481, 1995
- [44] Prabhu Srinivasa K., Bhat Rohit K., Miller David L. , Cernansky Nicholas P.: 1-Pentene oxidation and its interaction with nitric oxide in the low and negative

- temperature coefficient regions, *Combustion and Flame*, Band 104, Heft 4, Seiten 377-390, 1996
- [45] Bromly J. H., Barnes F. J., Muris S., You X., Haynes B. S.: Kinetic and Thermodynamic Sensitivity Analysis of the NO-Sensitized Oxidation of Methane, *Combustion Science and Technology*, Volume 115, Issue 4 - 6 June 1996, pages 259 - 296
- [46] Marinov N. M., Pitz W. J., Westbrook C. K., Castaldi M. J., Senkan S. M.: Modeling of Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation in Premixed Methane and Ethane Flames, *Combustion Science and Technology*, Band 116, Heft 1, Seiten 211 - 287, 1996
- [47] Kristensen Per G., Glarborg Peter, Dam-Johansen Kim: Nitrogen chemistry during burnout in fuel-staged combustion, *Combustion and Flame*, Band 107, Heft 3, Seiten 211-222, 1996
- [48] Egolfopoulos F. N., Zhang H., Zhang Z.: Wall effects on the propagation and extinction of steady, strained, laminar premixed flames, *Combustion and Flame*, Band 109, Hefte 1-2, Seiten 237-252, 1997
- [49] Ziauddin M., Balakrishna A., Vlachos D. G., Schmidt L. D.: Ignition of methane flames in oxygen near inert surfaces: Effects of composition, pressure, preheat, and residence time, *Combustion and Flame*, Band 110, Heft 3, Seiten 377-391, 1997
- [50] Park Y.K., Vlachos D.G.: Kinetically driven instabilities and selectivities in methane oxidation, *AIChE Journal* Band 43, Heft 8, Seiten 2083 - 2095, 1997
- [51] Kalamatianos S., Park Y. K., Vlachos D. G.: Two-parameter continuation algorithms for sensitivity analysis, parametric dependence, reduced mechanisms, and stability criteria of ignition and extinction, *Combustion and Flame*, Band 112, Hefte 1-2, Seiten 45-61, 1998
- [52] Eiteneer B., Yu C.-L., Goldenberg M., Frenklach M.: Determination of Rate Coefficients for Reactions of Formaldehyde Pyrolysis and Oxidation in the Gas Phase, *Journal of Physical Chemistry A*, Band 102, Heft 27, Seiten 5196 -5205, 1998
- [53] Glarborg Peter, Alzueta Maria U., Dam-Johansen Kim, Miller James A.: Kinetic Modeling of Hydrocarbon/Nitric Oxide Interactions in a Flow Reactor, *Combustion and Flame*, Band 115, Hefte 1-2, Seiten 1-27, 1998
- [54] Friedrichs Gernot, Davidson David F., Hanson Ronald K.: Direct measurements of the reaction $H + CH_2O \rightarrow H_2 + HCO$ behind shock waves by means of Vis-UV detection of formaldehyde, *International Journal of Chemical Kinetics*, Band 34, Heft 6, Seiten 374 - 386, 1998
- [55] Rim Kwang Taeg, Hershberger John F.: Product Branching Ratios of the $HCO + NO_2$ Reaction, *Journal of Physical Chemistry A*, Band 102, Heft 29, Seiten 5898 -5902, 1998

- [56] Abd-Alla G. H., Soliman H. A., Badr O. A., Abd-Rabbo M. F.: A Comprehensive Chemical Kinetic Investigation of the Combustion Processes of Lean Mixtures of Methane and Air, SAE 1999-01-3483, 1999
- [57] Smith Gregory P., Golden David M., Frenklach Michael, Moriarty Nigel W., Eiteneer Boris, Goldenberg Mikhail, Bowman C. Thomas, Hanson Ronald K., Song Soonho, Gardiner William C. Jr., Lissianski Vitali V., Qin Zhiwei, http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/, 1999
- [58] Petersen E.L., Davidson D.F., Hanson R.K.: Kinetics modeling of shock-induced ignition in low-dilution CH₄/O₂ mixtures at high pressures and intermediate temperatures, *Combustion and Flame*, Band 117, Seiten 272–290, 1999
- [59] Hidaka Yoshiaki, Sato Kazutaka, Henmi Yusuke, Tanaka Hiroya, Inami Koji: Shock-Tube and Modeling Study of Methane Pyrolysis and Oxidation, *Combustion and Flame*, Band 118, Seiten 340–358, 1999
- [60] Mueller, M.A., Yetter, R.A., Dryer, F.L.: Flow reactor studies and kinetic modeling of the H₂/O₂/NO_x and CO/H₂O/O₂/NO_x reactions, *International Journal of Chemical Kinetics*, Band 31, Heft 10, Seiten 705-724, 1999
- [61] Nesbitt F. L., Gleason J.F., Stief L.J.: Temperature Dependence of the Rate Constant for the Reaction $\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$ at $T = 200\text{--}398\text{ K}$, *Journal of Physical Chemistry A*, Band 103, Heft 16, Seiten 3038 -3043, 1999
- [62] Michael J. V., Kumaran S. S., Su M.-C.: Rate Constants for $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{O}$ at High Temperature and Evidence for $\text{H}_2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{HO}_2$, *Journal of Physical Chemistry A*, Band 103, Heft 30, Seiten 5942 -5948, 1999
- [63] Konnov, A.A.: Detailed reaction mechanism for small hydrocarbons combustion. Release 0.5, <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/>, 2000
- [64] Meyer St., Temps F.: An FTIR product study of the reaction between HCO and NO₂, *International Journal of Chemical Kinetics*, Band 32, Heft 3, Seiten 136 – 145, 2000
- [65] Gummalla M., Vlachos D. G., Delichatsios M. A.: Bifurcations and structure of surface interacting methane–air diffusion flames, *Combustion and Flame*, Band 120, Heft 3, Seiten 333-345, 2000
- [66] Glarborg, P., Kristensen, P.G., Dam-Johansen, K., Alzueta, M.U., Millera, A., Bilbao, R.: Nitric oxide reduction by non-hydrocarbon fuels. Implications for reburning with gasification gases, *Energy and Fuels*, Band 14, Heft 4, Seiten 828-838, 2000
- [67] Hughes K.J., Turányi T., Clague A., Pilling M.J.: Development and testing of a comprehensive chemical mechanism for the oxidation of methane, *Int.J.Chem.Kinet.*, Band 33, Seiten 513-538, 2001

- [68] DeSain J.D., Jusinski L.E., Ho A.D., Taatjes C.A.: Temperature dependence and deuterium kinetic isotope effects in the HCO (DCO)+O₂ reaction between 296 and 673 K, *Chemical Physics Letters*, Band 347, Hefte 1-3, Seiten 79-86, 2001
- [69] Friedrichs G., Herbon J.T., Davidson D.F., Hanson R.K.: Quantitative detection of HCO behind shock waves: The thermal decomposition of HCO, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Band 4, Seiten 5778 – 5788, 2002
- [70] Khalil E.B, Karim G.A.: A Kinetic Investigation of the Role of changes in the Composition of Natural Gas in Engine Applications, *Transactions of the ASME*, Band 124, Seiten 404-411, 2002
- [71] Glarborg P., Alzueta M.U., Kjærgaard K., Dam-Johansen K.: Oxidation of formaldehyde and its interaction with nitric oxide in a flow reactor; *Combustion and Flame*, Band 132, 2003, Seiten 629–638
- [72] Simmie John M.: Detailed chemical kinetic models for the combustion of hydrocarbon fuels, *Progress in Energy and Combustion Science* Band 29, Heft 6, Seiten 599-634, 2003
- [73] Konnov A.A., Zhu J.N., Bromly J.H., Zhang D.K.: Non-Catalytic Partial Oxidation of Methane over a Wide Temperature Range, *Proceedings of the European Combustion Meeting*, 2003
- [74] Huang J., Hill P. G., Bushe W. K., Munshi S. R.: Shock-tube study of methane ignition under engine-relevant conditions: experiments and modelling, *Combustion and Flame*, Band 136, Hefte 1-2, Seiten 25-42, 2004
- [75] Zeuch T.: Reaktionskinetik von Verbrennungsprozessen in der Gasphase: Spektroskopische Untersuchungen der Geschwindigkeit, Reaktionsprodukte und Mechanismen von Elementarreaktionen und die Modellierung der Oxidation von Kohlenwasserstoffen mit detaillierten Reaktionsmechanismen, *Dissertation*, Göttingen, 2004
- [76] Xie HB, Ding YH, Sun CC.: Theoretical study on the reaction mechanism of vinyl radical with formaldehyde, *Journal of Physical Chemistry A.*, Band 109, Heft 37, Seiten 8419-8423, 2005
- [77] Kim K.T., Lee D.H., Kwon S.: Effects of thermal and chemical surface-flame interaction on flame quenching, *Combustion and Flame*, Band 146, Hefte 1-2, Seiten 19-28, 2006
- [78] Friedrichs Gernot: Reaktionskinetik, *Nachrichten aus der Chemie* 54, 2006
- [79] Rasmussen Christian Lund, Rasmussen Anja Egede, Glarborg Peter: Sensitizing effects of NO_x on CH₄ oxidation at high pressure, *Combustion and Flame*, Band 154, Seiten 529–545, 2008
- [80] Böckle Stefan, Kazenwadel Jan, Kunzelmann Thomas, Shin Dong-Il, Schulz Christof, Wolfrum Jürgen: Simultaneous single-shot laser-based imaging of

- formaldehyde, OH and temperature in turbulent flames, Proceedings of the Combustion Institute Band 28, 2000
- [81] Richter Mattias, Collin Robert, Nygren Jenny, Aldén Marcus, Hildingsson Leif, Johansson Bengt: Studies of the Combustion Process with Simultaneous Formaldehyde and OH PLIF in a Direct-Injected HCCI Engine, JSME International Journal Series B Vol. 48, No. 4 Special Issue on Advanced Combustion Technology in Internal Combustion Engines Seiten 701-707, 2006
- [82] Medwell, Paul R., Kalt, Peter A. M., Dally, Bassam B.: Simultaneous imaging of OH, formaldehyde, and temperature of turbulent nonpremixed jet flames in a heated and diluted coflow, Combustion and Flame, Band 148 Hefte 1-2, Seiten 48-61, 2006
- [83] Cheng Wai K., Hamrin Douglas, Heywood John B., Hochgreb Simone, Min Kyoungdoug, Norris Michael: An Overview of Hydrocarbon Emissions Mechanisms in Spark- Ignition Engines, SAE-Paper 932708, 1993
- [84] Olsen D. B., Holden J. C., Hutcherson G. C., Willson B. D.: Formaldehyde Characterization Utilizing In-Cylinder Sampling in a Large Bore Natural Gas Engine, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, Band 123, Heft 3, Seiten 669-676, 2001
- [85] Kaiser Edward W., Siegl Walter O., Henig Yitshak I., Anderson Richard W., Trinker Frederick H.: Effect of Fuel Structure on Emissions from a Spark-Ignited Engine, Environmental Science & Technology, Band 25, Nr. 12, 1991, Seiten 2005-2012, 1991
- [86] Grillenberger Markus: Einfluss der Brennraumgeometrie auf die Verbrennung in einem direktgezündeten Großgasmotor, Diplomarbeit, Technische Universität Graz, 2009
- [87] Schneßl Eduard: Alternatives Vorkammerbrennverfahren für Großgasmotoren, Dissertation, Technische Universität Graz, 2007
- [88] Bergmann K., Schneider W.: Gas chromatographic method to determine formaldehyde traces in automobile exhaust gases, Chromatographia, Band 15, Heft 10, Seiten 631-634, 1982
- [89] Messen aliphatischer Aldehyde (C1 bis C3) nach dem MBTH-Verfahren, Verein Deutscher Ingenieure, VDI 3827 Blatt 1, 1990
- [90] Messen aliphatischer und aromatischer Aldehyde und Ketone nach dem DNPH-Verfahren Gaswaschflaschen-Methode, Verein Deutscher Ingenieure, VDI 3827 Blatt 2, 2000
- [91] Messen aliphatischer und aromatischer Aldehyde und Ketonen nach dem DNPH-Verfahren - Kartuschen-Methode, Verein Deutscher Ingenieure, VDI 3827 Blatt 3, 2000
- [92] Messen von Formaldehyd nach dem AHMT-Verfahren, Verein Deutscher Ingenieure, VDI 3827 Blatt 4, 2001

- [93] Messen gasförmiger Emissionen - Messen niederer Aldehyde insbesondere Acrolein nach dem 2-HMP-Verfahren - GC-Methode, Verein Deutscher Ingenieure, VDI 3827 Blatt 5, 2004
- [94] Messen gasförmiger Emissionen - Messen von Formaldehyd nach dem Acetylaceton-Verfahren, Verein Deutscher Ingenieure, VDI 3827 Blatt 6, 2004
- [95] Messen aliphatischer und aromatischer Aldehyde und Ketone nach dem DNPH-Verfahren Gaswaschflaschen/Tetrachlorkohlenstoff-Methode, Verein Deutscher Ingenieure, VDI 3827 Blatt 7, 2004
- [96] Yacoub Y.: Method procedures for sampling aldehyde and ketone using 2,4-dinitrophenylhydrazine—a review, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Band 213, Heft 5, Seiten 503-517, 1999
- [97] Multigas2030HS Datenblatt, <http://www.mksinst.com/docs/UR/2030hsds.pdf>
- [98] Lawson D. R., Biermann H. W., Tuazon E. C., Winer A. M., Mackay G. I., Schiff H. I., Kok G. L., Dasgupta P. K., Fung K.: Formaldehyde Measurement Methods Evaluation and Ambient Concentrations During the Carbonaceous Species Methods Comparison Study, Aerosol Science and Technology, Band 12 Heft 1, Seiten 64 – 76, 1990
- [99] Grutter M., Flores E., Andraca-Ayala G., Baez A.: Formaldehyde levels in downtown Mexico City during 2003, Atmospheric Environment Band 39, Seiten 1027–1034, 1995
- [100] Hak C., Pundt I., Trick S., Kern C., Platt U., Dommen J., Ordonez C., Prevot A. S. H., Junkermann W., Astorga-Llorens C., Larsen B. R., Mellqvist J., Strandberg A., Yu Y., Galle B., Kleffmann J., Lörzer J. C., Braathen G. O., Volkamer R.: Intercomparison of four different in-situ techniques for ambient formaldehyde measurements in urban air, Atmospheric Chemistry and Physics, Band 5, Seiten 2881–2900, 2005
- [101] Karim G. A., Ito K., Abraham M., Jensen L.: An Examination of the Role of Formaldehyde in the Ignition Processes of Dual Fuel Engine; SAE Paper 912367, 1991
- [102] Heywood John B.: Internal Combustion Engine Fundamentals, Mc-Graw-Hill, 1988, Kapitel 11: Pollutant Formation and Control, Seiten 567 -667
- [103] LoRusso J.A., J. A., Kaiser, E. W., and Lavoie, G. A.: Quench Layer Contribution to Exhaust Hydrocarbons from a Spark-Ignited Engine, Combustion Science and Technology, Band 25, Seiten 121 – 125, 1981
- [104] LoRusso, J. A., Kaiser, E. W., and Lavoie, G. A.: In-Cylinder Measurements of Wall Layer Hydrocarbons in a Spark Ignited Engine, Combustion Science and Technology, Band 33, Seiten 75 – 112, 1983

- [105] Shyy Wie, Adamson T.C. Jr: Analysis of Hydrocarbon Emissions from Conventional Spark-Ignition Engines, *Combustion Science and Technology*, Band 33, Seiten 245-260, 1983
- [106] Merker Günter P., Schwarz Christian: Grundlagen Verbrennungsmotoren, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 4. Auflage, 2009
- [107] Pischinger Rudolf, Klell Manfred, Sams Theodor: Thermodynamik der Verbrennungskraftmaschine, Springer Wien, 3. Auflage, 2009
- [108] Burcat, A. and McBride, B. "1997 Ideal Gas Thermodynamic Data for Combustion and Air-Pollution Use" Technion Aerospace Engineering (TAE) Report # 804 June 1997
- [109] James A. Eng: The Effect of Spark Retard on Engine-out Hydrocarbon Emissions, SAE 2005-01-3867, Power Train & Fluid Systems Conference and Exhibition San Antonio, Texas, USA, 2005
- [110] Lavoie, G.A.: Correlations of Combustion Data for SI Engine Calculations – Laminar Flame Speed, Quench Distance and Global Reaction Rates, SAE Paper 780229, 1978
- [111] Adamczyk, A.A.: Hydrocarbon Emissions from an Annular Crevice: Effects of Spark/Insert Position, Equivalence Ratio and Pressure, *Combustion Science and Technology* Band 64, Seiten 263-276, 1989
- [112] Adamczyk A.A., Kaiser E.W. Lavoie G.A.: A Combustion Bomb Study of the Hydrocarbon Emissions from Engine Crevices, *Combustion Science and Technology*, Band 33, Seiten 261-277, 1983
- [113] Min Kyoungdoug, Cheng Wai K., Heywood John B.: The Effects of Crevices on the Engine-Out Hydrocarbon Emissions in SI Engines, SAE-Paper 940306, 1994
- [114] Jensen T. K., Schramm J.: A Three-Zone Heat Release Model for Combustion Analysis in a Natural Gas SI Engine--Effects of Crevices and Cyclic Variations on UHC Emissions, SAE-Paper 2000-01-2802, 2000
- [115] Min K., Cheng W.K.: Oxidation of the Piston Crevice Hydrocarbon During the Expansion Process in a Spark Ignition Engine, *Combustion Science and Technology*, Band 106, Heft 4-6, Seiten 307-326, 1995
- [116] Saika T., Korematsu K., Kono M.: Effects of a Ring Crevice on Hydrocarbon Emission from Spark Ignition Engines, *Combustion Science and Technology*, Band 108, Heft 4 - 6, Seiten 279 - 295, 1995
- [117] Caton, J.A., Heywood, J.B., Mendillo J.V.: Hydrocarbon oxidation in a Spark Ignition Engine Exhaust Port, *Combustion Science and Technology*, Band 37, Seiten 153-169, 1984

- [118] Wu Kuo-Chun, Hochgreb Simone: Chemical kinetic simulation of hydrocarbon oxidation through the exhaust port of a spark ignition engine, *Combustion and Flame*, Band 107, Heft 4, Seiten 383-400, 1996
- [119] Jensen, T.K., Schramm J.: The Role of Post Flame Oxidation on the UHC Emission for Combustion of Natural Gas and Hydrogen Containing Fuels, SAE Paper, JSAE 20030294, SAE 2003-01-1775, 2003
- [120] Heindl René: Auslegung und Untersuchung eines Gemischbildungssystems für ein motorisches H₂-DI Diffusionsbrennverfahren, Dissertation, Technische Universität Graz, 2010
- [121] K.Korematsu: Effects of Fuel Absorbed in Oil Film on Unburned Hydrocarbon Emissions from Spark Ignition Engines (Numerical Model of Dynamic Process of Fuel Absorption and Desorption), *JSME International Journal, Series II*, Band 33, No.3, 1990
- [122] K.Korematsu, S.Takahashi: Effects of Fuel Absorbed in Oil Film on Unburned Hydrocarbon Emission from Spark Ignition Engines (Influence of Oil Added on Piston Crown on Total Hydrocarbon Concentration in Exhaust Gas), *JSME International Journal, Series II*, Band 34, No.3, 1991
- [123] Gatellier B., Trapy J., Herrier D., Quelin J.M., Galliot F.: Hydrocarbon Emissions of SI Engines as Influenced by Fuel Absorption-Desorption in Oil Films, SAE Paper 920095, 1992
- [124] Ishizawa, S. and Takagi, Y.: A Study of HC Emission from a Spark Ignition Engine (The Influence of Fuel Absorbed into Cylinder Lubricating Oil Film), *Japan Society of Mechanical Engineers (JSME) International Journal*, Band 30, Nr. 260, 1987
- [125] Kaiser E.W., Lorusso J.A., Lavoie G.A. Adamczyk, A.A.: The effect of Oil Layers on the Hydrocarbon Emissions from Spark-Ignited Engines, *Combustion Science and Technology* Band 28, Seiten 69-73, 1982
- [126] Adamczyk A.A., Kach R.A.: The Effect of Oil Layers on Hydrocarbon Emissions_ Low Solubility Oils, *Combustion Science and Technology* Band 36, Seiten 227-234, 1984
- [127] Chappelow III C.C., Prausnitz J.M.: Solubilities of Gases in High-Boiling Hydrocarbon Solvents, *AIChE Journal* Band 20, Nr. 6, Seiten 1097-1104, 1974
- [128] Carrier G., Fendell F.: Cyclic Absorption/Desorption of Gas in a Liquid Wall Film, *Combustion Science and Technology* Band 25, Seiten 9-19, 1981
- [129] Adamczyk, A.A., Rothschild W.G., Kaiser E.W.: The effect of Fuel and Oil Structure on Hydrocarbon Emissions from Oil Layers during Closed Vessel Combustion, *Combustion Science and Technology* Band 44, Seiten 113-124, 1985

[130] Adamczyk, A.A., Kach, R.A.: The Effect of Engine Deposit Layers on Hydrocarbon Emissions from Closed Vessel Combustion, *Combustion Science and Technology*, Band 47, Seiten 193-212, 1986

[131] Meernik, P. and Alkidas, A.: Impact of Exhaust Valve Leakage on Engine-Out Hydrocarbons, SAE Paper 932752, 1993