

Masterarbeit

**EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN
AN NO_x-SPEICHERKATALYSATOREN BEI
EINEM PKW-DIESELMOTOR**

Verfasser

Matthias Brandecker, BSc

**Eingereicht am Institut für Verbrennungskraftmaschinen
und Thermodynamik der Technischen Universität Graz**

Vorstand: Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Helmut Eichlseder

Betreuer:

Dipl.-Ing. Klaus Hadl

Dipl.-Ing. Dr.techn. Eberhard Schutting

Graz, 10.10.2013



Eidesstattliche Erklärung

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

Matthias Brandecker

Graz am 10.10.2013

Vorwort

Diese Masterarbeit entstand im Rahmen des COMET¹ K2-Forschungsprogramms „K2-Mobility“ am Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik (IVT) an der TU Graz in Zusammenarbeit mit der AVL List GmbH.

An dieser Stelle möchte ich mich bei dem Leiter des IVT und Begutachter dieser Arbeit, Univ.-Prof. Dr. Helmut Eichlseder dafür bedanken, dass ich meine Masterarbeit an diesem Institut absolvieren durfte.

Besonderen Dank bin ich meinem Betreuer Dipl.-Ing Klaus Hadl verpflichtet, der mich während meiner gesamten Arbeit am IVT tatkräftig unterstützte.

Auch bei Dipl.-Ing. Dr.techn. Eberhard Schutting möchte ich mich für die fachliche Hilfeleistung sehr herzlich bedanken.

Weiters gilt mein Dank Herrn Kurt Leopold für die ausgezeichnete Zusammenarbeit am Motorprüfstand und seine Unterstützung bei der Durchführung der Versuche.

Von seitens der AVL möchte ich mich bei Dipl.-Ing. Dr.techn. Albert Beichtbuchner für die sehr gute Zusammenarbeit und den fachlichen Beistand bedanken.

¹ COMET – Competence Centers for Excellent Technologies

Kurzfassung

In der vorliegenden Masterarbeit wurden experimentelle Untersuchungen an einem Abgasnachbehandlungssystem für Diesel PKW auf Basis eines NO_x-Speicherkatalysators durchgeführt.

Im ersten Teil der Arbeit wurden verschiedene Speicher-katalysatoren (LNTs) miteinander verglichen, um herauszufinden welche Katalysator-technologie sich am besten für die Einhaltung von zukünftigen Emissionsgesetzen eignet. Dabei stellte sich heraus, dass die für die „Real Driving Emissions“ (RDE) optimierten LNTs aufgrund ihrer besseren Speicherfähigkeit bei hohen Temperaturen, einen deutlich höheren NO_x-Umsatz erzielen, als die Katalysatoren, die für EU6 ausgelegt sind. Weiters konnte eine Technologieverbesserung der RDE-Katalysatoren im Niedertemperaturbereich beobachtet werden, die insbesondere das Purgungsverhalten positiv beeinflusst. Bei den EU6-LNTs wurde eine Verbesserung des Oxidationsvermögens von Modelljahr 2011 auf Modelljahr 2012 festgestellt. Diese Erkenntnisse konnten durch verschiedene Emissionierungszyklen verifiziert und bestätigt werden. Ferner zeigten die Ergebnisse der Fahrzyklen, dass NO_x-Speicher-katalysatoren bis zum mittleren Fahrzeugsegment und vermutlich auch darüber hinaus, sinnvoll eingesetzt werden können und auch in hochdynamischen Zyklen sehr gute Konvertierungsraten erreichen, sodass mit ihnen zukünftige Emissionsgrenzwerte durchaus einhaltbar sind.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde ein DeNO_x-System appliziert, welches die Stickoxide mittels intermittierender HC-Einspritzung reduziert und ergänzend zur NO_x-Speicherung den Betriebsbereich des Speicher-katalysators bei hohen Temperaturen erweitert. Bei diesem System wird Diesel in das Abgasrohr direkt vor dem Speicher-katalysator eingespritzt. Durch die intermittierende Einspritzung bilden sich im Katalysator chemische Zwischenprodukte, die auch bei hohen Temperaturen Stickoxide reduzieren können. Eine große Herausforderung, beim Aufbau dieses Systems, war die Gleichverteilung des eingespritzten Kraftstoffs über dem Katalysatorquerschnitt. Es wurden fünf stationäre Betriebspunkte untersucht, wobei sich herausstellte, dass die optimale Einspritzfrequenz zwischen 0,5 Hz und 2 Hz liegt. Die Menge des eingespritzten Diesels kann je nach gewünschter NO_x-Reduktion und zulässigem Mehrverbrauch variiert werden. Eine Erhöhung des Einspritzdruckes wirkt sich dabei positiv auf den Verbrauch aus. Auch im dynamischen Betrieb wurde dieses System getestet, wobei es beim Einschalten teilweise zur Bildung von Lachgas (N₂O) kam. Einen großen Einfluss auf die Effizienz dieses DeNO_x-Systems hatte auch die Verweilzeit des Abgas-Kraftstoff-Gemisches im Katalysator. Folglich konnte bei niedrigen Raumgeschwindigkeiten ein wesentlich besserer NO_x-Umsatz mit niedrigerem HC-Schlupf erreicht werden.

Abstract

Within this master thesis experimental investigations of an exhaust aftertreatment-system for diesel-engines based on a NO_x-storage-catalyst were carried out.

In the first part of this work, different storage-catalysts were compared with each other, to find out which one is best suitable for the compliance of future emission laws. The new RDE (Real Driving Emissions) catalysts obtained at high temperatures a better DeNO_x-efficiency than the EU6-catalysts. In the low temperature range a technology-improvement, which positively influences the purging-behavior of the RDE catalysts, could be observed. Also the EU6-catalysts could improve their oxidation-ability from model year 2011 to model year 2012. These outcomes could be verified and confirmed by different driving cycles. Furthermore the results of the driving cycles showed that storage-catalysts can be applied appropriately up to the middle vehicle segment and reach also very good conversion rates in high dynamic cycles, so that with them future emission limits are adhareable.

In the second part of this work an alternative DeNO_x-System, which reduces NO_x by means of intermittent HC-injection, was constructed as a supplement to the storage catalyst for operating points with high temperatures. With this system, diesel is injected into the exhaust gas directly in front of the storage-catalyst. By the intermittent injection of diesel, chemical intermediates are built in the catalyst, which can reduce NO_x also at high temperatures. A great challenge with the construction of this system was to get a good distribution of the injected fuel over the whole catalyst cross-section. Within these experiments five stationary operating points were investigated. It turned out, that the optimal injection frequency is in a range of 0.5 Hz to 2 Hz. The amount of the injected diesel can be varied according to the desired NO_x-reduction and the allowed fuel consumption. As well a rise of the injection pressure led to a lower fuel consumption. Also the dynamic behavior of this system was investigated, thereby N₂O was built during the start-up. A big influence on the effectiveness of this DeNO_x-System also had the sojourn time of the exhaustgas-fuel-mixture in the catalyst. Therefore a substantially better NO_x-reduction and lower HC-slip could be reached with lower space velocities.

INHALTSVERZEICHNIS

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG.....	III
VORWORT.....	V
KURZFASSUNG.....	VII
ABSTRACT.....	VIII
INHALTSVERZEICHNIS.....	IX
FORMELZEICHEN.....	XI
1 EINLEITUNG	1
2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN	3
2.1 SCHADSTOFFBILDUNG IM VERBRENNUNGSMOTOR	3
2.1.1 Kohlenmonoxid (CO).....	4
2.1.2 Unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC).....	5
2.1.3 Partikel- und Rußemissionen.....	5
2.1.4 Stickoxide (NO _x).....	6
2.2 GESETZLICHE LIMITIERUNG DER SCHADSTOFFEMISSIONEN	9
2.3 NO _x -ABGASNACHBEHANDLUNG	10
2.3.1 Funktionsweise eines Katalysators.....	10
2.3.2 SCR-Katalysator.....	14
2.3.3 NO _x -Speicherkatalysator.....	17
3 PRÜFSTANDSAUFBAU	23
3.1 MOTOR.....	23
3.2 MESSTECHNIK.....	25
3.2.1 FTIR.....	25
3.2.2 CEB.....	25
3.2.3 H-Sense.....	25
3.2.4 Breitband-Lambdasonde.....	26
3.3 VERSUCHSAUFBAU.....	26
4 LNT-CHARAKTERISIERUNG.....	27
4.1 VERWENDETE NO _x -SPEICHERKATALYSATOREN	27
4.2 UNTERSUCHTE BETRIEBSPUNKTE.....	28
4.3 UNTERSUCHUNGEN AM PRÜFSTAND	28
4.3.1 Synchronisation von CEB und FTIR.....	29
4.3.2 Konditionierung.....	29
4.3.3 Speicher-Tests	30
4.3.4 Purging-Tests.....	42
4.3.5 Lean/Rich-Cycles.....	51
4.3.6 Kaltstart-Test.....	55
4.3.7 Entschwefelung.....	58
4.4 DISKUSSION DER CHARAKTERISIERUNGSERGEBNISSE	59
5 LNT EMISSIONIERUNGSZYKLEN	61
5.1 VERSUCHSAUFBAU	61
5.2 SIMULIERTE FAHRZEUGE	62
5.3 BERÜCKSICHTIGUNG DES HUBRAUMES.....	62
5.4 VERSUCHSERGEBNISSE	62
5.4.1 Artemis130-Zyklen.....	64
5.4.2 NEDC-Zyklen.....	72
5.4.3 Kraftstoffmeherverbrauch.....	80
6 DIAIR.....	83
6.1 FUNKTIONSWEISE.....	83
6.2 DIAIR-VERSUCHSAUFBAU	84
6.2.1 Injektor.....	85

6.2.2	<i>Abgasstrang</i>	86
6.2.3	<i>Druckversorgung und Ansteuerung des Injektors</i>	86
6.3	EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN	88
6.3.1	<i>Gleichverteilung</i>	88
6.3.2	<i>Stationäre Messpunkte</i>	89
6.3.3	<i>On/Off-Schaltung</i>	100
6.3.4	<i>Dynamischer Betrieb</i>	102
6.3.5	<i>Potentiale</i>	106
6.4	ANALYSE DER CHEMISCHEN REAKTIONEN IM LNT	109
6.4.1	<i>Bildung von teiloxidierten HC und Oberflächennitraten</i>	109
6.4.2	<i>Bildung von Zwischenprodukten</i>	109
6.4.3	<i>Hydrolysereaktionen der Zwischenprodukte</i>	110
6.4.4	<i>Selektive Reduktion der Stickoxide</i>	111
7	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	113
7.1	LNT-CARAKTERISIERUNG	113
7.2	LNT-EMISSIONIERUNGSZYKLEN	113
7.3	DiAIR	114
	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	116
	TABELLENVERZEICHNIS	119
	LITERATURVERZEICHNIS	120
	ANHANG	122
A.	TESTZYKLEN	122
B.	SPEICHERTESTS ALLER UNTERSUCHTEN LNTs UND BETRIEBSPUNKTE.....	123
C.	CO- UND HC-KONVERTIERUNG	125
D.	PURGING-TESTS	127
E.	MOTORKENNFELDER	129
F.	ARTEMIS130-ZYKLUS	131
G.	NEDC	135
H.	DATENBLATT DES DiAIR- INJEKTORS	139
I.	DiAIR VERGLEICH 20/40 BAR EINSPRITZDRUCK	142

Formelzeichen

Lateinische Formelzeichen

d	m	Durchmesser
h	J/kg	spezifische Enthalpie
H	J	Enthalpie
l	m	Länge
m	kg oder mol	Masse
\dot{m}	kg/s	Massenstrom
M	g/mol	molare Masse
M_d	Nm	Drehmoment
n	(k)mol	Stoffmenge, Molzahl
n	min ⁻¹	Drehzahl
p	bar, Pa	Druck
p_i	bar	indizierter Mitteldruck
p_e	bar	Effektiver Mitteldruck
P	(k)W	Leistung
R	J/(kgK)	spezifische Gaskonstante
T	°C	Celsius-Temperatur
V	m ³	Volumen
y	m	Koordinate
z	m	Koordinate

Griechische Formelzeichen

η	–	Wirkungsgrad
η_{DeNO_x}	–	DeNO _x -Wirkungsgrad
λ	–	Luftverhältnis, Luftzahl
ρ	kg/m ³	Dichte
τ	s	Zeit

Operatoren und Bezeichnungen

d	vollständiges Differential
Π	Produkt
Σ	Summe
Δ	Differenz zweier Größen
\cdot	zeitliche Ableitung
“	Zoll

Abkürzungen

AGR	Abgasrückführung
Artemis	Assessment and Reliability of Transport Emission Models and Inventory Systems
BP	Betriebspunkt
BMEP	Brake Mean Effective Pressure (Effektiver Mitteldruck)
CF	Compliance Factor
chem.	chemisch
DC	Dutycycle
DiAIR	Diesel NO _x Aftertreatment by Adsorbed Intermediate Reductants
DPF	Diesel Partikel Filter
DS	Downstream
EO	Engine out
EU	Europäische Union
f	Einspritzfrequenz DiAIR
FP	Fuel Penalty
ges	gesamt
ggf	gegebenenfalls
HD-AGR	Hochdruck-Abgasrückführung
Kat.	Katalysator
kum.	kumuliert
konst.	konstant
LNT	Lean NO _x Trap
max	maximal
min	minimal
NEDC	New European Driving Cycle
NEFZ	Neuer Europäischer Fahrzyklus
ND-AGR	Niederdruck-Abgasrückführung
NMHC	Nicht Methan Kohlenwasserstoffe
NSC	NO _x Storage Catalyst
NSR	NO _x storage and reduction
PKW	Personenkraftwagen
RDE	Real Driving Emissions
RG	Raumgeschwindigkeit
SCR	Selektive katalytische Reduktion
sog	sogenannt
TP	Tail Pipe
US	Upstream
WLTC	Worldwide Light-Duty Test Cycle

1 Einleitung

Der Dieselmotor weist aufgrund seiner Verbrennung bei Luftüberschuss und hohem Druck im Vergleich zum Benzinmotor einen deutlichen Effizienzvorteil auf. Der daraus resultierende geringere Kraftstoffverbrauch und auch die niedrigere Mineralölsteuer auf Diesel führten in den letzten Jahren zu einem starken Anstieg der Diesel-PKW Neuzulassungen in Europa. Auch die Autohersteller nutzen den Dieselmotor immer mehr, um ihren Flottenverbrauch zu senken und so die bindenden CO₂-Grenzwerte einhalten zu können. Der Marktanteil von Diesel-PKW in Europa liegt bereits in der Größenordnung von 50 % und es gibt kaum noch Autohersteller, die keine Dieselmotoren anbieten [1].

Das Erzielen von niedrigen Schadstoffgrenzwerten ist hingegen bei Dieselmotoren eine große technische Herausforderung. Zur Einhaltung von zukünftigen Abgasgrenzwerten ist eine Kombination aus innermotorischen Maßnahmen und verschiedenen Abgasnachbehandlungskonzepten notwendig. Besonders die Nachbehandlung von Stickoxiden (NO_x) stellt hier eine Schlüsselherausforderung dar. Die Verwendung von Abgasrückführung (AGR) kann zwar die Bildung der Stickoxide sehr effektiv reduzieren, führt jedoch zu einer Erhöhung von Verbrauch, Ruß-, CO- und HC-Emissionen. Durch diesen Zielkonflikt gewinnen NO_x-Nachbehandlungssysteme immer mehr an Bedeutung und sind unabdingbar für zukünftige Emissionsstandards. Gegenwärtig gelten das SCR-System und der NO_x-Speicherkatalysator als vielversprechendste Methoden zur Einhaltung zukünftiger NO_x-Grenzwerte.

Im Rahmen dieser Masterarbeit wurde ein NO_x-Abgasnachbehandlungssystem auf Basis eines Speicherkatalysators für zukünftige Abgasvorschriften ausgelegt. Dazu wurden im ersten Teil der Arbeit verschiedene Speicherkatalysatoren getestet und auf Speicherfähigkeit, Purging-Verhalten und Oxidationsfähigkeit untersucht. Des Weiteren wurden der Einfluss von Alterung und die erzielten Fortschritte der Katalysator-Technologie untersucht. Die Ergebnisse dieser Tests erlauben eine Aussage darüber, welche Katalysator-Technologie sich am besten für zukünftige Abgasnachbehandlungssysteme eignet.

Ab 2017 wird voraussichtlich für die EU6 Emissionsgesetzgebung ein neuer, dynamischerer Testzyklus (WLTC²) verwendet und zusätzlich werden die Emissionen im realen Fahrbetrieb (RDE) mit einem PEMS³ gemessen. Demzufolge werden dann nicht nur Betriebspunkte mit geringer Last, wie beim NEDC⁴, überprüft, sondern das gesamte Betriebskennfeld des Verbrennungsmotors ist für die Abgasmessung relevant. Die Artemis130⁵-Zyklen gelten als repräsentativ für die Real Driving Emissions und wurden daher mit verschiedenen Fahrzeugen und den untersuchten LNTs am Prüfstand gefahren. Die Ergebnisse der Zyklen geben Aufschluss darüber, bis zu welcher Fahrzeugklasse ein Speicherkatalysator sinnvoll eingesetzt

² WLTC – Worldwide Light-Duty Test Cycle

³ PEMS – Portable Emission Measurement System

⁴ NEDC – New European Driving Cycle

⁵ ARTEMIS – Assessment and Reliability of Transport Emission Models and Inventory Systems

werden kann, um zukünftige Emissionsgrenzwerte einzuhalten.

Der Einsatz von realitätsnahen Fahrzyklen hat zur Konsequenz, dass auch Betriebspunkte mit hoher Last und Drehzahl auf minimalen Verbrauch und möglichst geringe NO_x -Emissionen optimiert werden müssen. Bei hoher Last ist nur sehr wenig bis gar keine Abgasrückführung möglich, folglich können hier die NO_x -Emissionen innermotorisch kaum reduziert werden. Zudem sind die Temperaturen und der Abgasmassenstrom bei hoher Last ebenfalls sehr hoch, was zu einem schlechten Speicherverhalten des NO_x -Speicher-katalysators führt.

Demzufolge war das Ziel des zweiten Teiles dieser Arbeit, zusätzlich zum Speicher-katalysator, ein alternatives NO_x -Nachbehandlungssystem zu applizieren. Es sollte für Lastbereiche in denen die NO_x -Einspeicherung nicht mehr hinreichend funktioniert ein DiAIR-System kalibriert werden. Bei diesem System wird Diesel in das Abgasrohr direkt vor dem Speicher-katalysator eingespritzt. Durch die intermittierende Einspritzung bilden sich im Katalysator chemische Zwischenprodukte, die auch bei hohen Temperaturen Stickoxide reduzieren können. Dieses Phänomen wurde bei Untersuchungen an einem NO_x -Speicher-katalysator von Breen u. a. [2] zufällig entdeckt und ist bis jetzt noch nicht vollständig erforscht.

Nach dem Aufbau des DiAIR-Systems am Motorprüfstand wurden zahlreiche Versuche mit verschiedenen Lastpunkten und Einspritzparametern durchgeführt. Dadurch sollte herausgefunden werden, wie effektiv mit diesem System Stickoxide reduziert werden können und mit welchem Verbrauchs-nachteil dabei zu rechnen ist.

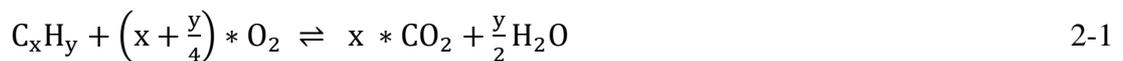
Im letzten Kapitel werden die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen diskutiert und die Einsatzmöglichkeiten von Speicher-katalysatoren sowie eines DiAIR-Systems im Diesel-PKW erörtert.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel wird das notwendige Grundwissen bezüglich Abgasnachbehandlung im Diesel-PKW vermittelt. Es wird zuerst die Entstehung von Schadstoffen im Motor erklärt und anschließend näher auf die Abgasnachbehandlung und die gesetzlichen Rahmenbedingungen eingegangen. Basierend auf dem Thema dieser Arbeit wird vorrangig die Entstehung und die Nachbehandlung von Stickoxidemissionen erläutert.

2.1 Schadstoffbildung im Verbrennungsmotor

Sowohl Diesel- als auch Ottokraftstoffe bestehen aus Kohlenwasserstoffen und können mit der Summenformel C_xH_y beschrieben werden. Aus Formel 2-1 ist ersichtlich, dass bei einer idealen stöchiometrischen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen nur Kohlendioxid (CO_2) und Wasserdampf (H_2O) entstehen.



Der Stickstoff, der sich in der Luft befindet, nimmt dabei an keiner Reaktion teil. Bei der realen motorischen Verbrennung entstehen zusätzliche, zum Teil umweltschädliche, Nebenprodukte. Die Wichtigsten dieser Schadstoffe sind Kohlenmonoxid (CO), Stickoxide (NO_x), unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC) und Russ. Die Konzentration dieser Verbrennungsprodukte hängt maßgeblich vom globalen Luftverhältnis (λ) ab und ist in Abbildung 2-1 dargestellt [3].

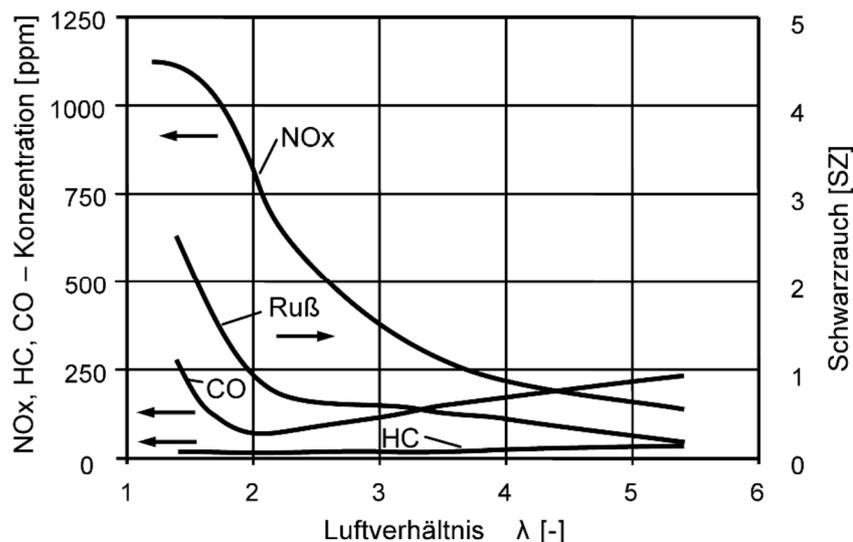


Abbildung 2-1: Schadstoffbildung im Dieselmotor abhängig von λ [3]

Bei steigendem Lambda nimmt die Verbrennungstemperatur und somit auch die Bildung von NO_x und Ruß ab. Die HC- und CO-Emissionen steigen hingegen bei höherem Lambda an.

In Abbildung 2-2 ist die Zusammensetzung der Rohemissionen eines Dieselmotors grafisch dargestellt. Die angegebenen Werte stellen lediglich die Größenordnungen dar und können je nach Motor und Betriebspunkt variieren. Es ist zu erkennen, dass die oben beschriebenen Schadstoffe nur einen sehr kleinen Volumenanteil des Abgases ausmachen. Aufgrund ihres Gefährdungspotenzials für Mensch und Umwelt sind die gesetzlichen Grenzwerte dieser Schadstoffe jedoch sehr niedrig und können ohne Abgasnachbehandlung nicht eingehalten werden.

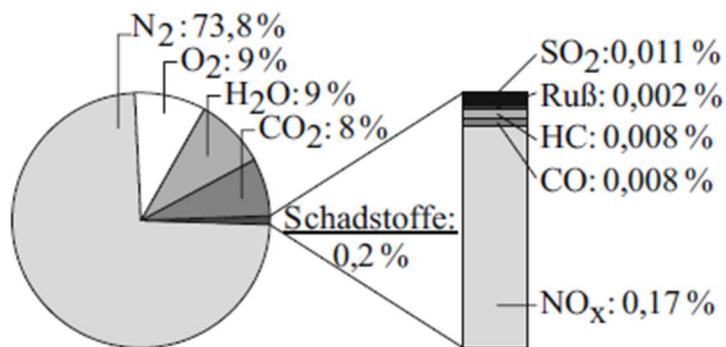


Abbildung 2-2 Dieselmotor-Rohemissionen in Volumenprozent [4]

2.1.1 Kohlenmonoxid (CO)

Kohlenmonoxid ist farb- und geruchlos und gilt als hoch giftig. Nach dem Einatmen geht CO eine sehr starke Bindung mit Hämoglobin⁶ ein und reichert sich in Form von COHb im Blut an, wodurch die Sauerstoffsättigung vermindert wird. Dies führt zu einer Sauerstoffunterversorgung von lebenswichtigen Organen wie zum Beispiel Gehirn und Herz [5].

CO entsteht bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen als ein Zwischenprodukt der Oxidation und tritt typischerweise bei Luftmangel auf. Bei überstöchiometrischem Betrieb ($\lambda > 1$), wie er bei Dieselmotoren üblich ist, kann CO theoretisch vollständig zu CO_2 oxidiert werden. Durch den Dieseleinspritzstrahl entstehen jedoch lokale Zonen mit Luftmangel und CO bleibt bei hohen Temperaturen als stabiles Produkt erhalten. Zusätzlich entsteht CO aus unvollständiger Verbrennung, die durch Auslöschung der Flamme im wandnahen Bereich zustande kommt (flame quenching) [4].

⁶ Hb ist ein sauerstofftransportierendes Protein der roten Blutkörperchen

2.1.2 Unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC)

Kohlenwasserstoffe können sich in Kombination mit Stickoxiden unter Sonneneinstrahlung zu schleimhautreizenden Verbindungen umwandeln, die maßgeblich die Entstehung von Sommersmog begünstigen. Zusätzlich gibt es einige HC-Verbindungen, die krebserregende Eigenschaften aufweisen, diese bestehen vorwiegend aus polyzyklischen Aromaten (PAH) [5].

Bei der Verbrennung von C_xH_y -Brennstoffen wie Diesel stammen die HC-Emissionen aus Zonen, die nicht oder nur teilweise von der Verbrennung erfasst werden. Diese Kohlenwasserstoffe bestehen aus einer Vielzahl verschiedener Komponenten, die entweder vollständig unverbrannt oder schon teiloxidiert sind. Die Zusammensetzung der HC ist gegenwärtig in Europa noch nicht relevant für die Einhaltung der Emissionsgrenzwerte, da vom Gesetzgeber allein die Summe aller HC-Emissionen beschränkt wird. In der amerikanischen Abgasgesetzgebung ist hingegen auch die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe von Bedeutung, wobei NMHC⁷ und HCHO⁸ limitiert werden. Die wichtigsten Quellen für HC-Emissionen im Dieselmotor sind nachfolgend aufgelistet [4]:

- der äußere Rand des Einspritzstrahlstrahls, da hier die Gemischzusammensetzung außerhalb des Zündbereichs liegt (zu mager),
- der innere Spray-Bereich, da hier die Gemischzusammensetzung zu fett ist,
- Löschen der Diffusionsflamme durch raschen Druck- und Temperaturabfall während der Expansion,
- an der Wand angelagerter Brennstoff verdunstet wegen zu niedriger Temperaturen nur langsam und wird nicht vollständig oxidiert,
- „Nachspritzer“ durch erneutes Öffnen der Düsennadel nach Einspritzende. Daraus resultieren extrem große Brennstofftropfen, die nur langsam verdunsten und verbrennen können,
- Ausdampfen von unverbranntem Brennstoff aus dem Sacklochvolumen der Einspritzdüse gegen Ende der Verbrennung,
- Ausgasen von Brennstoff durch Injektorleckage insbesondere nach dem Abstellen des Motors und anschließendem Kaltstart.

2.1.3 Partikel- und Rußemissionen

Bei der Entstehung von Ruß handelt es sich um einen sehr komplexen reaktionskinetischen Prozess, auf den viele Parameter Einfluss haben. Den Ausgangspunkt für die Rußbildung stellt Ethin (C_2H_2) dar, welches durch Pyrolyse des eingespritzten Kraftstoffes entsteht. Durch Additionsreaktionen von Ethin bilden sich immer größer werdende polyzyklische Aromate, welche durch Koagulation⁹ zu räumlich gekrümmten Rußkeimen wachsen. Die Rußkeime

⁷ NMHC – Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe

⁸ HCHO – Formaldehyd

⁹ Koagulation – Zusammenstoß und Verbindung mit anderen Teilchen

wachsen weiter an zu Rußpartikeln mit einem Durchmesser von 50 bis 100 nm. Neben Ruß setzen sich die Partikelemissionen auch noch aus weiteren Bestandteilen zusammen, die in Abbildung 2-3 dargestellt sind. Für den Menschen haben Partikelemissionen besonders gesundheitsschädliche Auswirkungen, da Rußpartikel Träger von krebserregenden Stoffen sind und die feinen Partikel von den Atmungsorganen nicht vollständig abgeschieden werden können. Die Partikelgröße wird durch den PM¹⁰-Standard angegeben. PM10 beschreibt zum Beispiel Partikel, deren aerodynamischer Durchmesser kleiner als 10 µm ist [5].

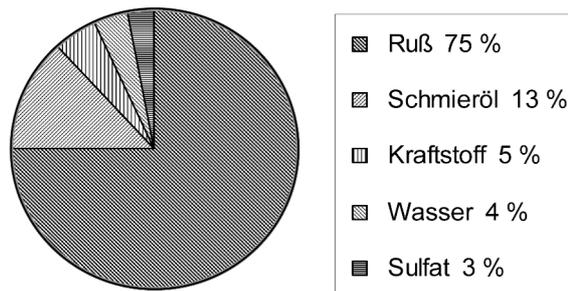


Abbildung 2-3: typische Partikelzusammensetzung im Diesel Abgas [3]

2.1.4 Stickoxide (NO_x)

Im Gegensatz zur idealen Verbrennung nimmt bei der realen Verbrennung auch der Stickstoff aus der Luft an den Reaktionen teil und bildet Stickoxide. NO_x gelten als äußerst gesundheits- und umweltschädlich. NO wird bei längerem Verweilen unter atmosphärischen Bedingungen fast vollständig zu NO₂ oxidiert. NO₂ ist ein hochgiftiges Reizgas, das zur Beeinträchtigung der Lungenfunktion und sogar zu Lungenödemen führen kann. Stickstoffdioxid trägt außerdem zu einem Großteil der Ozonbildung in der Troposphäre bei (siehe Formel 2-2, 2-3).



Unter UV-Einstrahlung wird durch Fotolyse von NO₂ ein O-Atom abgespalten. Dieses reagiert mit Hilfe eines Stoßpartners (M) zu Ozon (O₃). Letzteres führt zu einer erhöhten Ozon-Konzentration, die auch als Sommersmog bekannt ist [5].

Bei der Verbrennung im Motor entstehen hauptsächlich Stickstoffmonoxid (NO) und geringe Mengen an Stickstoffdioxid (NO₂). Stickoxide können während der Verbrennung auf vier verschiedene Arten gebildet werden, die nachfolgend erklärt sind.

¹⁰ PM – Particulate Matter

Thermisches NO:

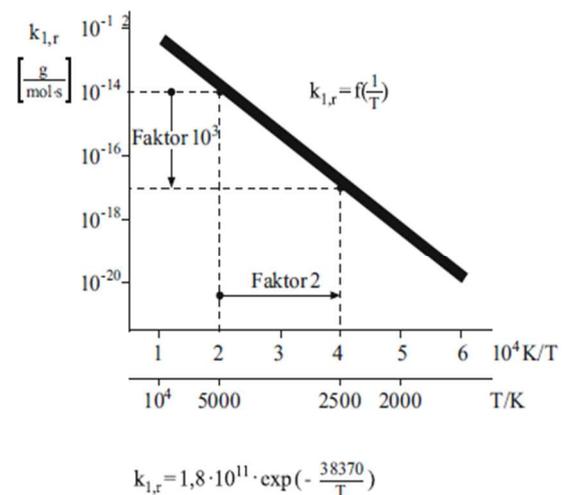
Die thermische NO-Bildung wurde erstmals von Zeldovich beschrieben und läuft während der Verbrennung hinter der Flammenfront ab. Der erweiterte Zeldovich-Mechanismus besteht aus drei Elementarreaktionen:



$k_{1/2/3}$ sind experimentell zu ermittelnde Geschwindigkeitskonstanten. Obwohl dieser Reaktionsmechanismus bereits sehr lang untersucht wird, gibt es noch immer Unklarheit über die Wahl der Geschwindigkeitskonstanten. In der Literatur werden hierfür unterschiedliche Werte angegeben, die in Abbildung 2.4a aufgelistet sind. Man kann an den Geschwindigkeitskonstanten erkennen, dass die erste Reaktion (Formel 2-2) sehr viel langsamer abläuft als die restlichen Reaktionen. Diese Reaktion stellt somit den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in der NO-Bildung dar. In Abbildung 2-4b ist der Verlauf der geschwindigkeitsbestimmenden Konstante k_1 über der Temperatur dargestellt. Man kann sehen, dass eine Verdopplung der Temperatur die thermische NO-Bildung um den Faktor 10^3 steigert und somit sehr stark von der Temperatur abhängig ist, woraus sich der Name „Thermisches NO“ ableitet [4].

Reaktion /	$k_{i,r}$ [cm ³ /mol s]	Autor
k_1	$1,8 \cdot 10^{14} \exp\left[-\frac{38.400}{T}\right]$	Baulch et al. (1991)
	$0,544 \cdot 10^{14} T^{0,3} \exp\left[-\frac{38.020}{T}\right]$	GRI-MECH 3.0 (2000)
	$0,76 \cdot 10^{14} \exp\left[-\frac{38.000}{T}\right]$	Heywood (1988)
	$4,93 \cdot 10^{13} T^{0,0472} \exp\left[-\frac{38.061}{T}\right]$	Pattas (1973)
k_2	$6,4 \cdot 10^9 T \exp\left[-\frac{3.150}{T}\right]$	Baulch et al. (1969)
	$9,0 \cdot 10^9 T \exp\left[-\frac{3.280}{T}\right]$	GRI-MECH 3.0 (2000)
	$1,48 \cdot 10^8 T^{1,5} \exp\left[-\frac{2.860}{T}\right]$	Pattas (1973)
k_3	$3,0 \cdot 10^{13}$	Baulch et al. (1991)
	$3,36 \cdot 10^{13} \exp\left[-\frac{195}{T}\right]$	GRI-MECH 3.0 (2000)
	$4,1 \cdot 10^{13}$	Heywood (1988)
	$4,22 \cdot 10^{13}$	Pattas (1973)

(a)



(b)

Abbildung 2-4: Geschwindigkeitskonstanten für Zeldovich-Mechanismus [4]

Promptes NO:

Die Bildung von Prompt-NO findet direkt in der Flammenfront statt und läuft wesentlich komplexer ab als die Bildung von thermischem NO. Dieser Prozess ist eng verbunden mit der Entstehung des CH-Radikals, das in vielfältiger Weise reagieren kann. Erstmals beschrieben wurde diese NO-Bildung von Fenimore 1979, der die Reaktion von CH mit N₂ zu HCN¹¹ als entscheidenden Reaktionspfad darstellte (Formel 2-5).



Diese Reaktion läuft aufgrund der relativ niedrigen Aktivierungsenergie bereits ab einer Temperatur von 1000 K ab. HCN reagiert anschließend auf verschiedenen Wegen über die Zwischenprodukte NCO, NCN und NH zu NO. Für diese Reaktionen gibt es in der Literatur verschiedene Ansätze, der genaue Ablauf der Prompt-NO Bildung konnte jedoch bis heute nicht vollständig entschlüsselt werden [4].

Über N₂O-Mechanismus erzeugtes NO:

Bei einem mageren Brennstoff-Luft-Gemisch wird die Bildung von CH und somit auch die Entstehung von Prompt-NO zurückgedrängt und durch die niedrigeren Temperaturen auch die Bildung von thermischen NO verhindert. Hier ist der N₂O-Mechanismus zur NO-Bildung von großer Bedeutung. Dieser Reaktionsmechanismus läuft mit einem aus der Reaktion hervorgehenden Stoßpartner (M) ab, der die Aktivierungsenergie deutlich absenkt (siehe Formel 2-6 und 2-7).



Diese Reaktionen laufen bevorzugt bei hohem Druck ab. Daher ist der N₂O-Mechanismus, besonders bei modernen Dieselmotoren mit hohen Spitzendrücken, von großer Bedeutung [4].

Umwandlung von Brennstoff-Stickstoff in NO:

Durch die vorher beschriebenen Reaktionsmechanismen wird auch der im Brennstoff befindliche Stickstoff zu NO_x umgewandelt. Da Diesel praktisch keinen gebundenen Stickstoff enthält, spielt dieser Mechanismus bei der dieselmotorischen Verbrennung de facto keine Rolle.

¹¹ HCN – Cyanwasserstoff bzw. Blausäure

2.2 Gesetzliche Limitierung der Schadstoffemissionen

Wie bereits vorher beschrieben wurde, haben die bei der motorischen Verbrennung entstehenden Schadstoffe erhebliche negative Auswirkung auf die Umwelt und die menschliche Gesundheit. Folglich wird die Emission dieser Schadstoffe vom Gesetzgeber limitiert. Anfang der 1970er Jahre gab es die ersten Abgasvorschriften für Dieselmotoren in den USA und wenig später auch in Japan und Europa. Ein Abgastest gibt eine quantitative Aussage über die emittierten Schadstoffe eines Motors. Dazu wird das Fahrzeug am Rollenprüfstand mit standardisierten Fahrzyklen betrieben, um repräsentative Ergebnisse zu erhalten. Da sich das Fahrverhalten in Europa von dem in den USA oder Japan unterscheidet, wurden verschiedene Zyklen für die Abgasmessung entwickelt. Eine Darstellung dieser unterschiedlichen Fahrzyklen befindet sich in Anhang A. In den nachfolgenden Tabellen ist die Entwicklung der Grenzwerte für die limitierten Schadstoffe in Europa und den USA aufgelistet [4].

Tabelle 2-1: Abgasgrenzwerte für PKW in der EU [6]

Abgasnorm	Typprüfung, gültig ab	Diesel PKW						Otto PKW					
		CO	HC	NO _x	HC + NO _x	PM	PN	CO	HC	NO _x	HC + NO _x	PM	PN
		[g/km]	[g/km]	[g/km]	[g/km]	[g/km]	[-]	[g/km]	[g/km]	[g/km]	[g/km]	[g/km]	[-]
Euro 1	1.7.1992	3.16	-	-	1.13	0.18	-	3.16	-	-	1.13	-	-
Euro 2	1.1.1996	1	-	-	0.7	0.08	-	2.2	-	-	0.5	-	-
Euro 2 ^a	1.1.1996	1	-	-	0.9	0.1	-						
Euro 3	1.1.2000	0.64	-	0.5	0.56	0.05	-	2.3	0.2	0.15	-	-	-
Euro 4	1.1.2005	0.5	-	0.25	0.3	0.025	-	1	0.1	0.08	-	-	-
Euro 5a	1.9.2009	0.5	-	0.18	0.23	0.005	-	1	0.1	0.06	-	0.005	-
Euro 5b	1.9.2011	0.5	-	0.18	0.23	0.005	6x10 ¹¹						
Euro 6	1.9.2014	0.5	-	0.08	0.17	0.005	6x10 ¹¹	1	0.1	0.06	-	0.005	6x10 ¹¹

² für Diesel direkteinspritzer Motoren

a ohne Partikelanzahl, PN

b mit Partikelanzahl, PN

Tabelle 2-2: Abgasgrenzwerte Tier2 für PKW in Nordamerika [6]

Abgasnorm	Emissionlimits bei 50.000 miles / 5 Jahre						Emissionlimits bei 120.000 miles (Lebensdauer)					
	CO	NMOG	NO _x	NMOG+NO _x	PM	HCHO	CO	NMOG	NO _x	NMOG+NO _x	PM	HCHO
	[g/mi]	[g/mi]	[g/mi]	[g/mi]	[g/mi]	[g/mi]	[g/mi]	[g/mi]	[g/mi]	[g/mi]	[g/mi]	[g/mi]
Bin 11	5	0.19	0.6	0.79	-	0.022	7.3	0.28	0.9	1.18	0.12	0.032
Bin 10	3.4	0.125	0.4	0.525	-	0.015	4.2	0.56	0.6	1.16	0.08	0.018
Bin 9	3.4	0.075	0.2	0.275	-	0.015	4.2	0.09	0.3	0.39	0.06	0.018
Bin 8	3.4	0.1	0.14	0.24	-	0.015	4.2	0.125	0.2	0.325	0.02	0.018
Bin 7	3.4	0.075	0.11	0.185	-	0.015	4.2	0.09	0.15	0.24	0.02	0.018
Bin 6	3.4	0.075	0.08	0.155	-	0.015	4.2	0.09	0.1	0.19	0.01	0.018
Bin 5	3.4	0.075	0.05	0.125	-	0.015	4.2	0.09	0.07	0.16	0.01	0.018
Bin 4	-	-	-	-	-	-	2.1	0.07	0.04	0.11	0.01	0.011
Bin 3	-	-	-	-	-	-	2.1	0.055	0.03	0.085	0.01	0.011
Bin 2	-	-	-	-	-	-	2.1	0.01	0.02	0.03	0.01	0.004
Bin 1	-	-	-	-	-	-	0	0	0	0	0	0

Tabelle 2-3: Abgasgrenzwerte für PKW in Kalifornien [6]

Abgasnorm	Emissionlimits bei 50.000 miles / 5 Jahre						Emissionlimits bei 120.000 miles / 11 Jahre					
	CO	NMOG	NO _x	NMOG+NO _x	PM	HCHO	CO	NMOG	NO _x	NMOG+NO _x	PM	HCHO
	[g/mi]	[g/mi]	[g/mi]	[g/mi]	[g/mi]	[g/mi]	[g/mi]	[g/mi]	[g/mi]	[g/mi]	[g/mi]	[g/mi]
LEV	3.4	0.075	0.05	0.125	-	0.015	4.2	0.09	0.07	0.16	0.01	0.018
ULEV	1.7	0.04	0.05	0.09	-	0.008	2.1	0.055	0.07	0.125	0.01	0.011
SULEV	-	-	-	-	-	-	1	0.01	0.02	0.03	0.01	0.004
ZEV	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

2.3 NO_x-Abgasnachbehandlung

Um die Schadstoffemissionen bei der Verbrennung zu verringern, gibt es eine Vielzahl an innermotorischen Möglichkeiten, die im Wesentlichen aus Verbesserungen des Brennverfahrens bestehen. Dabei ist das Ziel, ein möglichst homogenes Gemisch aus Luft und Kraftstoff zu erreichen. Dies wird unter anderem durch Optimierung von Brennraumgeometrie, Einspritzsystem und Einlasskanäle realisiert. Eine weitere, besonders wirksame Maßnahme ist der Einsatz von Abgasrückführung (AGR). Das rückgeführte Abgas führt zu einem erhöhten Inertgasanteil im Brennraum und somit zu einer Absenkung der Verbrennungstemperatur. Eine niedrige Verbrennungstemperatur verhindert die Bildung von thermischem NO und führt somit zu einer starken Absenkung der NO_x-Emissionen.

Aufgrund der immer strenger werdenden Abgasgesetze reichen innermotorische Maßnahmen nicht mehr aus, um die geforderten Grenzwerte einzuhalten. Folglich ist es notwendig, die Schadstoffe durch eine außermotorische Nachbehandlung zu reduzieren. Für diese Nachbehandlung gibt es verschiedene Systeme, die größtenteils auf der Katalysator-Technologie basieren.

Nachfolgend wird die Funktionsweise eines Katalysators erklärt und anschließend die verschiedenen Methoden zur Nachbehandlung von Stickoxiden beim Dieselmotor beschrieben.

2.3.1 Funktionsweise eines Katalysators

Damit eine chemische Reaktion ablaufen kann, ist eine bestimmte Aktivierungsenergie notwendig. Diese Aktivierungsenergie ist oft sehr hoch, sodass viele Reaktionen ohne Zugabe eines Katalysators nur sehr langsam oder überhaupt nicht ablaufen. Die Wirkungsweise eines Katalysators besteht darin, dass er einen alternativen Reaktionsweg mit niedrigerer Aktivierungsenergie bereitstellt und somit den Ablauf von chemischen Reaktionen stark beschleunigt. Dabei werden Barrieren mit hoher Aktivierungsenergie umgangen und über ein Zwischenprodukt das Endprodukt gebildet, ersichtlich in Abbildung 2.5. Das chemische Gleichgewicht wird dabei nicht beeinflusst sondern nur die Reaktionsgeschwindigkeit. Als Katalysator werden hauptsächlich Edelmetalle wie Platin (Pt), Rhodium (Rh) und Palladium (Pd) verwendet. Jedes dieser Katalysator-Materialien weist eine bestimmte Selektivität auf, wodurch nur eine bestimmte Reaktion des Ausgangsstoffes beschleunigt wird. Rhodium zum Beispiel beschleunigt vorrangig die Reduktion von NO zu Stickstoff [5].

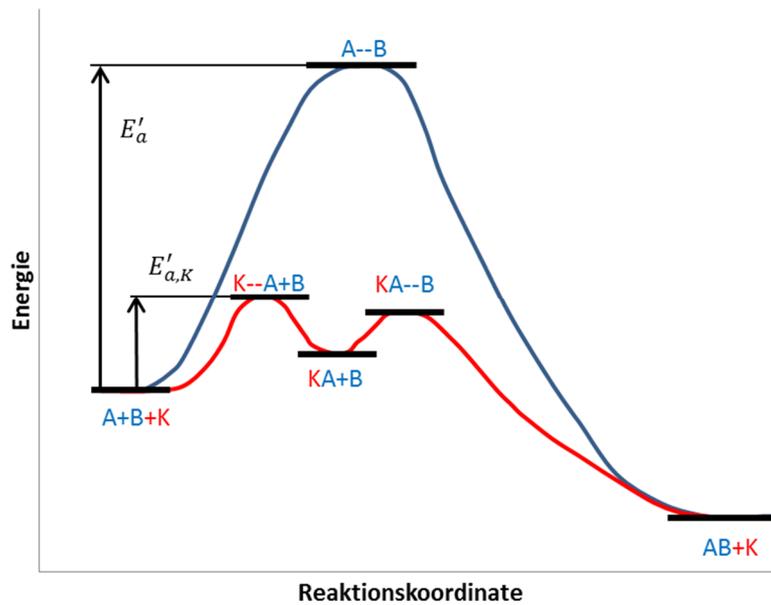


Abbildung 2-5: Absenkung der Aktivierungsenergie mit Katalysator [7]

Der in Abbildung 2-5 dargestellten Reaktionsverlauf ist exotherm, da die Gesamtenergie nach der Reaktion niedriger ist als zuvor und somit Energie freigesetzt wird. Der Unterschied zwischen exothermer und endothermer Reaktion ist aus Abbildung 2-6 ersichtlich. Bei einer exothermen Reaktion wird Energie freigesetzt, wohingegen bei einer endothermen Reaktion Energie zugeführt werden muss.

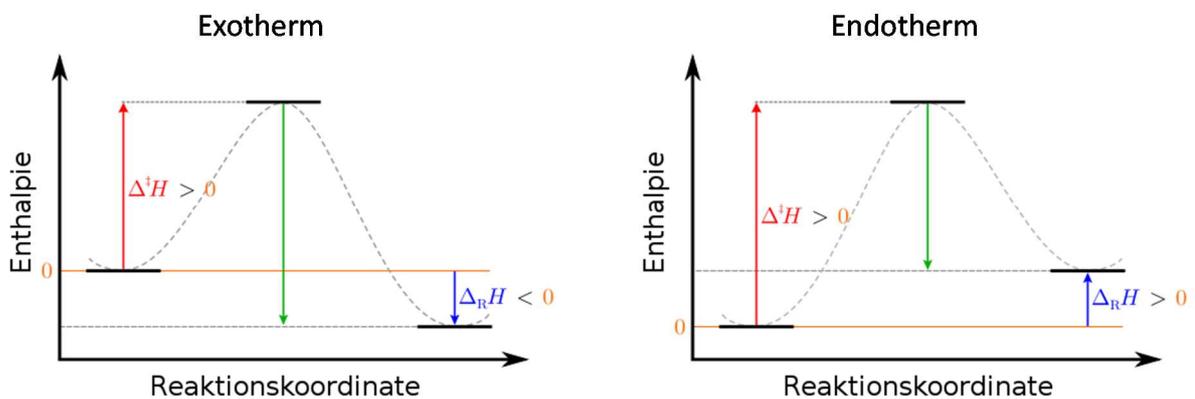


Abbildung 2-6: Exotherme und endotherme Reaktion [8]

Bei der heterogenen Katalyse erfolgen die Reaktionen an der Phasengrenze zwischen Abgas und festem Katalysator, weshalb die Oberfläche eines Abgaskatalysators möglichst groß sein soll. Um eine große Oberfläche zu erhalten, ist ein Katalysator wabenförmig aufgebaut und zusätzlich mit einem Washcoat beschichtet. Der Washcoat vergrößert die Oberfläche und nimmt die katalytisch aktiven Edelmetalle in Form von Partikeln auf. Der Washcoat besteht meistens aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) und das Trägermaterial aus Keramik oder Metall. Metall-Katalysatoren haben den Vorteil, dass sich das Trägermaterial beim Motorstart

wesentlich schneller erhitzt und weniger empfindlich gegen Erschütterung ist als bei Keramik-Katalysatoren. Ferner sind Metallträger hitzebeständiger und können dünnwandiger ausgeführt werden als Keramikträger. Für den Keramik-Katalysator sprechen hingegen der günstigere Anschaffungspreis und eine einfachere Rückgewinnung der Edelmetalle aus dem Trägermaterial. In Abbildung 2-7 ist der schematische Aufbau eines Abgaskatalysators für PKW dargestellt.

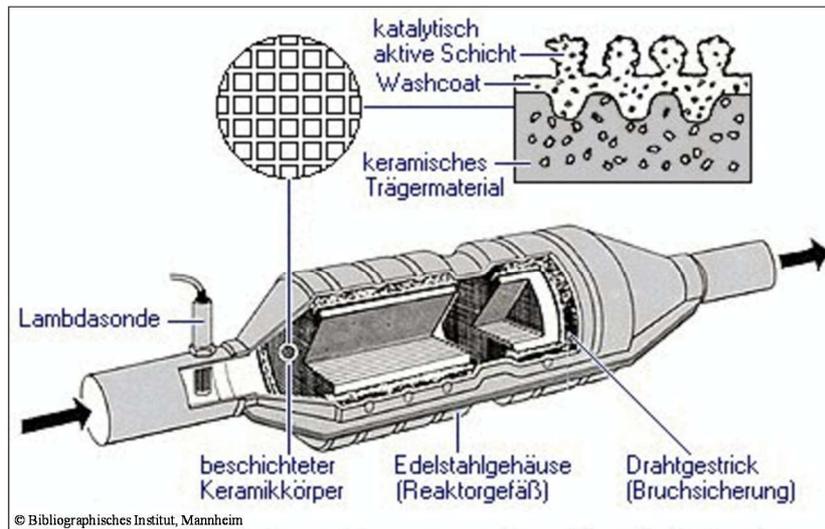


Abbildung 2-7: Schematischer Aufbau eines Abgaskatalysators

Je dichter die Zellen sind desto größer ist die geometrische Oberfläche. Eine höhere Zelldichte führt jedoch auch zur Verringerung des freien Querschnitts und somit zu einer Erhöhung des Abgasgedrucks. Um eine hohe Zelldichte bei geringem Strömungswiderstand realisieren zu können, müssen die Zellwände unter Berücksichtigung der thermischen und mechanischen Festigkeit möglichst dünn ausgeführt werden [5].

Im Kanal des Katalysators unterscheidet man zwischen Gasphase, Strömungsgrenzschicht, Katalysatoroberfläche und Washcoat-Pore. Der Ablauf der heterogenen Katalyse ist von einer Vielzahl an chemischen und physikalischen Vorgängen abhängig, die nachfolgend aufgelistet und in Abbildung 2-8 grafisch dargestellt sind:

1. Transport der Schadstoffe durch die Grenzschicht (Wandfilmdiffusion),
2. Transport der Schadstoffe in die Poren der aktiven Katalysatoroberfläche (Porendiffusion),
3. Chemisorption¹² einer oder mehrerer Reaktionspartner an den katalytisch aktiven Zentren der Oberfläche,

¹² Chemisorption ist eine spezielle Form der Adsorption, bei der das Adsorbat durch starke chemische Bindungen an das Substrat gebunden wird [34].

4. Reaktion an der katalytischen Oberfläche zwischen den chemisorbierten Reaktionspartnern,
5. Desorption der Reaktionsprodukte von der Katalysatoroberfläche,
6. Transport der Produkte aus den Poren (Porendiffusion),
7. Transport der Produkte aus der Grenzschicht zurück in die Gasströmung (Wandfilmdiffusion).

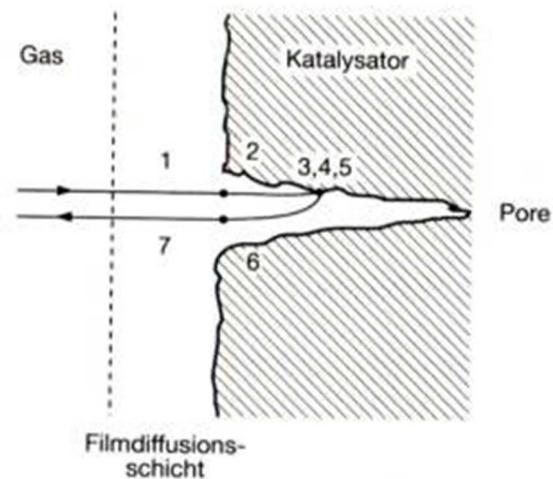


Abbildung 2-8: Ablauf der heterogenen Katalyse [9]

Die oben beschriebenen Vorgänge bestimmen die Umsatzrate im Katalysator. Je nach Temperaturbereich bestimmt ein anderer Prozess die Geschwindigkeit der Katalyse (siehe Abbildung 2-9). Bei niedrigen Temperaturen ist die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Reaktionskinetik abhängig (A-B). Bei steigender Temperatur ist zuerst die Porendiffusion (B-C) und später die Wandfilmdiffusion (über C) der limitierende Prozess [7].

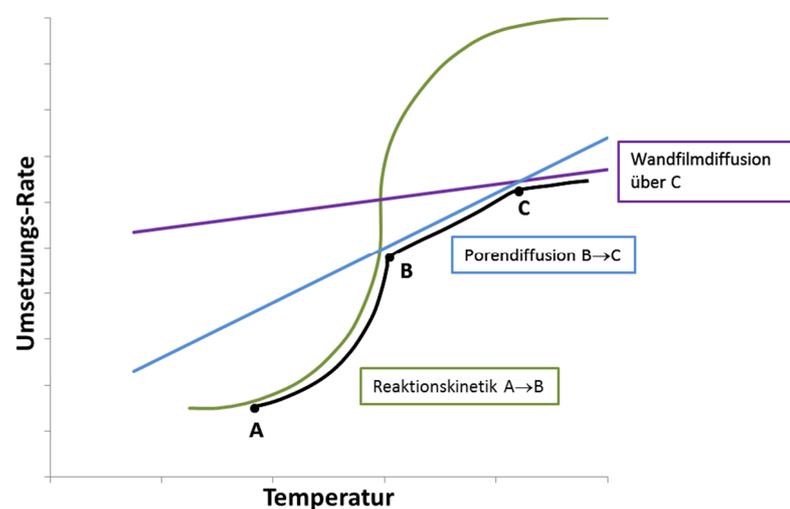


Abbildung 2-9: limitierende Prozesse der heterogenen Katalyse [7]

2.3.2 SCR-Katalysator

Die Stickoxide im Abgas befinden sich in einem metastabilen Zustand. Das bedeutet, dass für die Rückreaktion zu N_2 und O_2 eine hohe Aktivierungsenergie notwendig ist, obwohl das chemische Gleichgewicht eindeutig auf dieser Seite liegt. Diese Aktivierungsenergie kann auch katalytisch nicht so weit abgesenkt werden, dass die NO_x in der notwendigen Geschwindigkeit von selbst zerfallen. Demnach brauchen die Stickoxide einen zusätzlichen Reaktionspartner, um über einen anderen Reaktionsweg reduziert werden zu können. Die im Abgas vorhandenen CO und HC eignen sich sehr gut als Reduktionsmittel und werden beim Ottomotor im Dreiwege-Katalysator auch dazu verwendet. Dieselmotoren werden jedoch überstöchiometrisch betrieben, weshalb die HC und CO durch den großen Sauerstoffüberschuss im Abgas vorrangig mit O_2 und nicht mit den Stickoxiden reagieren. Gegenwärtig gibt es auch keine ausreichend selektiven Katalysatoren, die das verhindern könnten. Es existieren allerdings Katalysatoren die auf andere Reduktionsmittel wie Ammoniak (NH_3) selektiv wirken. Demzufolge wird zur Oxidation von NH_3 , trotz Luftüberschuss, fast ausschließlich der Sauerstoff der Stickoxide verwendet. Dieses Prinzip wird „Selektive Katalytische Reduktion“ genannt und ist eine sehr effektive Methode, NO_x im Abgas zu reduzieren [5].

Für die mobile Anwendung des SCR-Verfahrens im PKW ist ein Transport von Ammoniak aus sicherheitstechnischen Gründen nicht möglich. Deshalb werden hier ungefährliche Substanzen verwendet, aus denen sich je nach Bedarf NH_3 freisetzen lässt. Bewährt hat sich dazu eine wässrige Harnstofflösung, die aus 32,5 % Harnstoff besteht und als „AdBlue“ verkauft wird. Diese wird in einem separaten Tank mitgeführt und in den Abgasstrang vor dem Katalysator eingespritzt, ersichtlich in Abbildung 2-10.

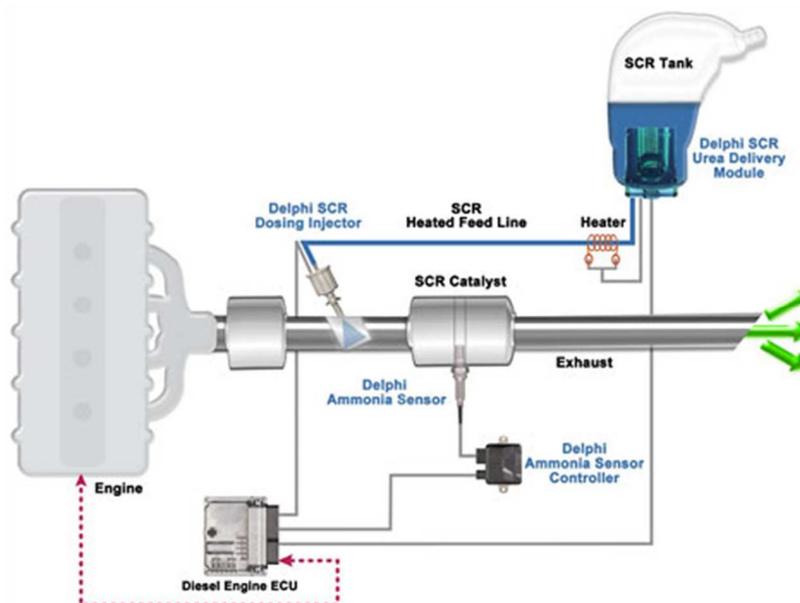


Abbildung 2-10: SCR-Schema [10]

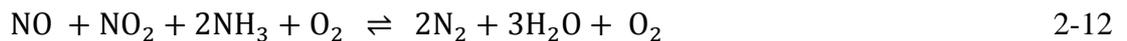
Die Einspritzung erfolgt mit einem Druck von 5–10 bar bei einer Taktfrequenz in der Größenordnung von 1 Hz. Im heißen Abgas verdampft der Wasseranteil und der Harnstoff vermischt sich mit dem Abgas. Anschließend erfolgt die Freisetzung von NH_3 aus dem Harnstoff $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$ in zwei Stufen. Oberhalb einer Temperatur von 150°C wird durch Thermolyse ein NH_3 -Molekül abgespalten (Formel 2-10).



Das verbleibende Molekül (HNCO – Isocyanensäure) ist sehr reaktiv und reagiert mittels einer Hydrolysereaktion ebenfalls zu NH_3 (Formel 2-11).



Die Reaktion des freigesetzten Ammoniaks mit den Stickoxiden erfolgt anschließend im SCR-Katalysator, dessen aktive Schicht meist aus Vanadiumoxid oder Kupfer- bzw. Eisen-Zeolith¹³ besteht. In Formel 2-12 und 2-13 sind die SCR-Reaktionen dargestellt, bei denen die Stickoxide mithilfe von NH_3 und O_2 zu Stickstoff und Wasser reduziert werden.



Die Geschwindigkeit dieser Reaktionen hängt im Wesentlichen von folgenden Faktoren ab:

- Temperatur des Katalysators,
- NO_x -Konzentration,
- Zusammensetzung der Stickoxide (NO_2/NO).

Abbildung 2-11 zeigt den möglichen NO_x -Umsatz eines SCR-Systems in Abhängigkeit von Temperatur und NO_2/NO -Verhältnis. Mit SCR kann über einen breiten Temperaturbereich ein NO_x -Umsatz von über 90 % erreicht werden.

¹³ Zeolithe sind komplexe Gitterstrukturen, die aus Aluminiumsilikaten aufgebaut sind

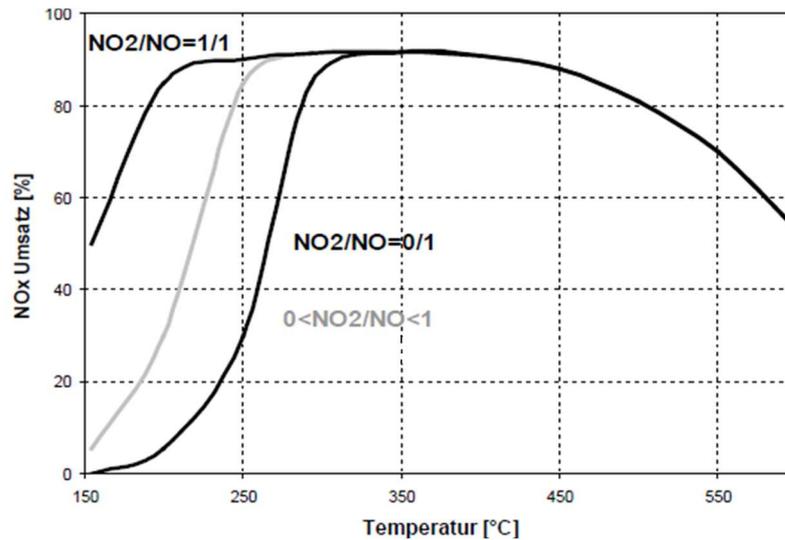


Abbildung 2-11: typischer NO_x-Umsatz bei SCR [5]

Als Nachteil kann jedoch der komplexe und teure Systemaufbau gewertet werden. Die Dosiereinheit und ein zusätzlicher Tank für das Reduktionsmittel müssen im PKW untergebracht werden. Um die Bedienfreundlichkeit für den Fahrer zu gewährleisten, muss der Tank so groß ausgeführt werden, dass eine Befüllung beim Service durchgeführt werden kann und für ein ganzes Serviceintervall ausreicht. Ferner muss bei der Auslegung der Dosiereinheit und des Tanks berücksichtigt werden, dass die Harnstofflösung bereits bei -1°C gefriert, wodurch ein Heizsystem notwendig ist. Bei der Einspritzung muss darauf geachtet werden, dass der Sprühstrahl den gesamten Querschnitt des Katalysators erfasst und sich der Harnstoff möglichst gut mit dem Abgas vermischt. Ansonsten führt eine ungleichmäßige Verteilung zu schlechten NO_x-Umsatzraten und zu einem erhöhten NH₃-Schlupf. Wegen der toxischen Wirkung von Ammoniak muss dem SCR ein Platin-Katalysator nachgeschaltet werden, der das überflüssige NH₃ oxidiert, siehe Formel 2-14.



Um die Ablagerung von Harnstoffkristallen an kalten Zonen zu vermeiden, wird das SCR-System normalerweise erst ab Erreichen einer Temperatur von 200°C gestartet. Diese Temperatur kann bei innerstädtischen Anwendungen nur durch eine aktive Anhebung der Abgastemperatur erreicht werden [5].

2.3.3 NO_x-Speicherkatalysator

Da im praktischen Teil dieser Arbeit verschiedene NO_x-Speicherkatalysatoren untersucht und miteinander verglichen wurden, wird in diesem Kapitel näher auf die Grundlagen und die Eigenschaften von Speicherkatalysatoren eingegangen.

2.3.3.1 Grundlagen

Der NO_x-Speicherkatalysator wird auch NSC (NO_x Storage Catalyst) oder LNT (Lean NO_x Trap) genannt. Wie schon vorher beschrieben, können Stickoxide bei Luftüberschuss im Katalysator nicht ohne zusätzliches Reduktionsmittel reduziert werden. Eine Möglichkeit dies zu Umgehen besteht darin, die NO_x während des Mager-Betriebs im Katalysator zu speichern. Dazu wurden eigene Katalysator-Systeme entwickelt, die neben den katalytisch wirkenden Edelmetallen eine zusätzliche Speicherkomponente besitzen. Als Speichermaterial kommen bestimmte Alkali- und Erdalkaliverbindungen in Frage, wobei Barium (Ba) besonders gute Speichereigenschaften aufweist. Da der LNT nur eine bestimmte Menge an NO₂ speichern kann, muss zur Regeneration der Motor kurzzeitig unterstöchiometrisch betrieben werden. Dabei werden die Stickoxide wieder freigesetzt und reagieren mit den im Abgas vorhandenen Reduktionsmitteln (CO, HC, H₂) zu Stickstoff. Der Ablauf des Speichervorgangs ist in Abbildung 2-1 schematisch dargestellt.

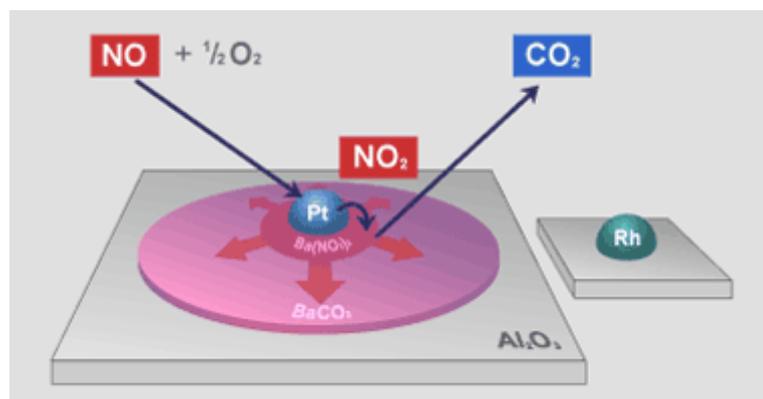
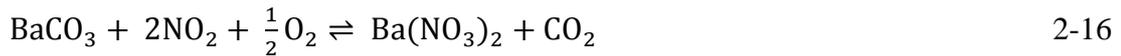


Abbildung 2-12: Speicherprinzip eines LNT [11]

Da im Abgas Luftüberschuss herrscht, wird zuerst das NO an der Edelmetallbeschichtung zu NO₂ oxidiert (Formel 2-15).



Das Adsorbermaterial Barium kann im Katalysator als BaO, BaOH₂ und BaCO₃ vorliegen. Bei Anwesenheit von CO₂ und H₂O wird schon bei niedrigen Temperaturen BaCO₃ gebildet, weshalb unter realen Bedingungen von Bariumcarbonat (BaCO₃) als Speicherkomponente ausgegangen werden kann. Die Speicherung von NO₂ in Form von Bariumnitrat [Ba(NO₃)₂] ist in Formel 2-16 dargestellt [12].



Diese Speicherung findet an der Oberfläche der Bariumcluster statt, die eine poröse Struktur aufweisen. Das eingespeicherte Bariumnitrat hat ein wesentlich größeres molares Volumen als das vorliegende Bariumcarbonat, wodurch sich die Poren des Bariumclusters verengen und ein weiteres Eindringen von NO_2 in den Kern behindert wird, ersichtlich in Abbildung 2-13a. Folglich wird die NO_2 -Sorption mit zunehmender Beladung langsamer und es entsteht eine dichte Nitratschicht an der Außenseite des Clusters. Der Kern des Bariumclusters bleibt hingegen inaktiv und kann keine Stickoxide speichern. Dieses Speicherverhalten wird Shrinking-Core-Modell genannt und ist in Abbildung 2-13b schematisch dargestellt.

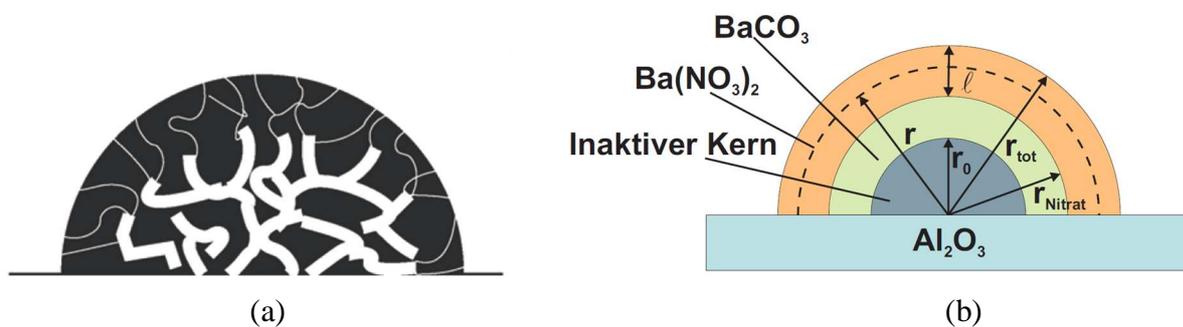


Abbildung 2-13: Shrinking-Core-Ansatz [12]

Bei den meisten Speicherkatalysatoren ist zusätzlich noch die Speicherkomponente Cer (Ce) auf dem Washcoat angebracht. Cer kann während des Mager-Betriebs Sauerstoff einspeichern und diesen in der Fett-Phase wieder freigeben (Formel 2-17). Dementsprechend ergibt sich auch in der fetten Regenerationsphase im Katalysator ein annähernd stöchiometrisches Gemisch.



Bei zunehmender NO_x -Beladung nimmt die Fähigkeit des Katalysators, weitere Stickoxide am Barium zu binden, ab. Demzufolge kann nur mehr ein Teil der Stickoxide gespeichert werden und der LNT muss nach Erreichen des maximal zulässigen NO_x -Schlupfes regeneriert werden. Der NO_x -Schlupf des LNT kann entweder durch ein modellbasiertes Verfahren berechnet oder mithilfe einer NO_x -Sonde, jeweils vor und nach dem LNT, gemessen werden [3].

Die Regeneration des LNT (auch Purging genannt) erfolgt durch kurzzeitigen Fett-Betrieb des Motors. Der Ablauf des Purging-Vorgangs ist in Abbildung 2-14 grafisch dargestellt.

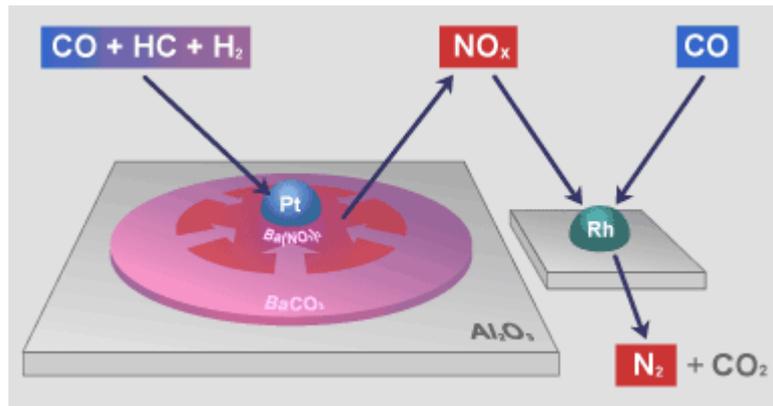
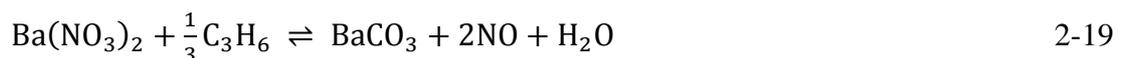
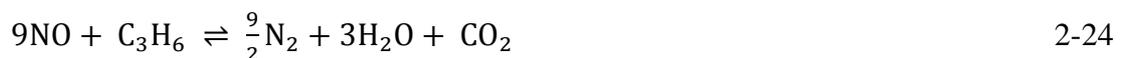


Abbildung 2-14:Regeneration eines LNT [11]

Durch den unterstöchiometrischen Betrieb des Motors befindet sich sehr viel CO, HC und H₂ im Abgas. Diese dienen als Reduktionsmittel und können gemäß folgenden Reaktionen die Stickoxide wieder aus dem Bariumnitrat auslagern:



Anschließend erfolgt die Reduktion der freigesetzten Stickoxide am Rhodium:



Neben der Einspeicherung von NO_x werden im Mager-Betrieb auch CO und HC mithilfe des reichlich vorhandenen Sauerstoffs im Speicherkatalysator oxidiert. Dank der Sauerstoffeinspeicherung am Cer ist auch während der Fett-Phase genug O₂ im Katalysator vorhanden, um das eventuell überschüssige Reduktionsmittel (HC, CO, H₂) zu oxidieren. Somit können auch während der Regenerationsphase nahezu alle Schadstoffe beseitigt werden.

2.3.3.2 Katalysatorvergiftung

Im Kraftstoff und im Schmieröl sind Schwefelverbindungen vorhanden, die bei der Verbrennung zu Schwefeldioxid (SO₂) oxidieren. Ein Problem des LNT besteht darin, dass am Barium nicht nur Stickoxide sondern auch Schwefeloxide gespeichert werden (siehe

Formel 2-25, 2-26). Barium besitzt eine höhere Affinität zu Sulfaten als zu Stickoxiden, weshalb die Sulfate bei der Regeneration nicht entfernt werden können. Demzufolge steigt die gespeicherte Schwefelmenge weiter an und es bleiben immer weniger Speicherplätze für Stickoxide über (Abbildung 2-15) [3].

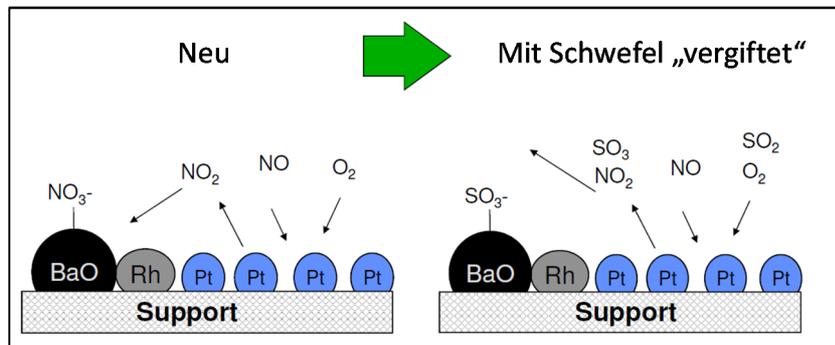


Abbildung 2-15: Schwefelvergiftung [13]



Selbst wenn der Kraftstoff nur einen Schwefelgehalt von 10 ppm aufweist, ist nach einer Fahrstrecke von 500-2500 km eine Entschwefelung notwendig. Um das Barium wieder vom Schwefel zu befreien, muss der LNT für einige Minuten durch pulsierenden Fett-Betrieb auf über 600°C erhitzt werden.

2.3.3.3 Alterung

Bei der Desulfatisierung oder der Partikelfilterregeneration dürfen die Temperaturen im Katalysator 650°C nicht überschreiten, da es sonst zu einer starken Alterung des LNT kommt. Bei Temperaturen über 650°C gehen die Aktivkomponenten des Katalysators Bindungen untereinander oder mit dem Washcoat ein, wodurch weniger NO zu NO₂ oxidiert und somit auch weniger NO₂ eingespeichert werden können (siehe Abbildung 2-16) [5].

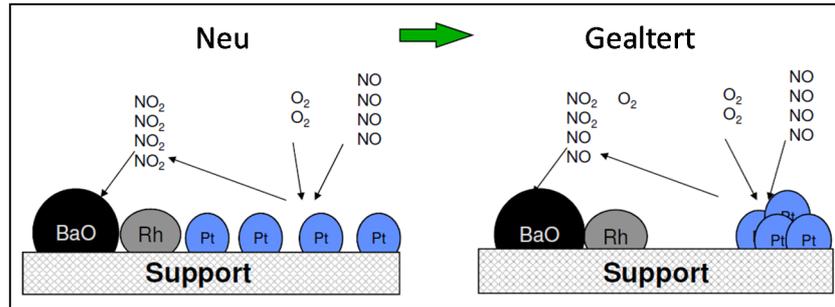


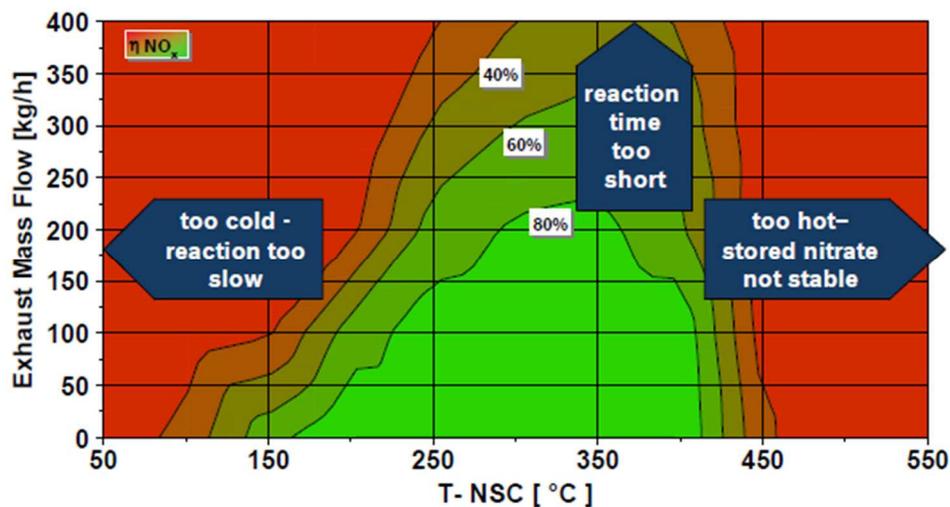
Abbildung 2-16: LNT-Alterung [13]

2.3.3.4 Betriebsbereich

Abbildung 2-17 zeigt die erreichbaren DeNO_x-Wirkungsgrade eines LNT in Abhängigkeit von Temperatur und Abgasmassenstrom. Wie schon beim SCR-System können auch hier im Temperaturbereich von 200 - 400°C bis zu 90 % der Stickoxide reduziert werden. Bei niedrigen Temperaturen laufen die Reaktionen zu langsam ab und bei zu hohen Temperaturen sind die gespeicherten Nitrats nicht mehr stabil, weshalb hier der DeNO_x-Wirkungsgrad drastisch absinkt. Über 400°C erreicht ein SCR-System eine deutlich bessere NO_x-Reduktion, wohingegen bei Temperaturen unter 200°C der LNT leichte Vorteile aufweist. Auch der Abgasmassenstrom hat erheblichen Einfluss auf den DeNO_x-Wirkungsgrad. Durch die kürzere Verweilzeit im LNT bei höherem Massenstrom reicht die Zeit nicht aus, um alle Stickoxide zu speichern. Als Maß für die Verweilzeit (τ) wird die sog. Raumgeschwindigkeit (RG) verwendet (siehe Formel 2-27) [14].

$$RG = \frac{\dot{V}_{Abgas}}{V_{Katalysator}} = \frac{1}{\tau} \quad [h^{-1}] \quad 2-27$$

Die RG ist das Verhältnis zwischen Abgasmassenstrom und Katalysatorvolumen und stellt somit den Kehrwert der Verweilzeit dar.

Abbildung 2-17. Typische DeNO_x-Wirkungsgrade mit LNT [15]

Der Vorteil eines LNT im Vergleich zu SCR liegt im deutlich geringeren Systemaufwand. Es sind kein zusätzlicher Tank und keine Dosiereinheit notwendig. Auch die Betriebskosten der regelmäßigen Betankung von Harnstofflösung fallen hier weg. Demgegenüber steht der Kraftstoffmehrverbrauch des LNT-Systems. Durch Drosselung und eine zusätzliche Nacheinspritzung im Fett-Betrieb verschlechtert sich der Wirkungsgrad und der Kraftstoffverbrauch steigt kurzzeitig stark an. Über einen gesamten Fahrzyklus ergibt sich dabei je nach Motor ein Mehrverbrauch von 2 bis 5 %.

Für kleine Diesel-PKW, bei denen aus Kosten- und Platzgründen kein SCR-System verbaut werden kann (Packaging), ist ein Speicherkatalysator eine sehr gute Möglichkeit, Stickoxidemissionen zu reduzieren.

3 Prüfstandsaufbau

In diesem Kapitel wird der Versuchsaufbau beschrieben, der für die durchgeführten Untersuchungen verwendet wurde.

Alle Versuche dieser Arbeit wurden auf einem Motorprüfstand an der TU-Graz durchgeführt. In Abbildung 3.1 ist die Prüfstandzelle, in der sich der Motor inklusive Leistungsbremse sowie die gesamte Messtechnik und Konditioniereinheit befinden, ersichtlich.

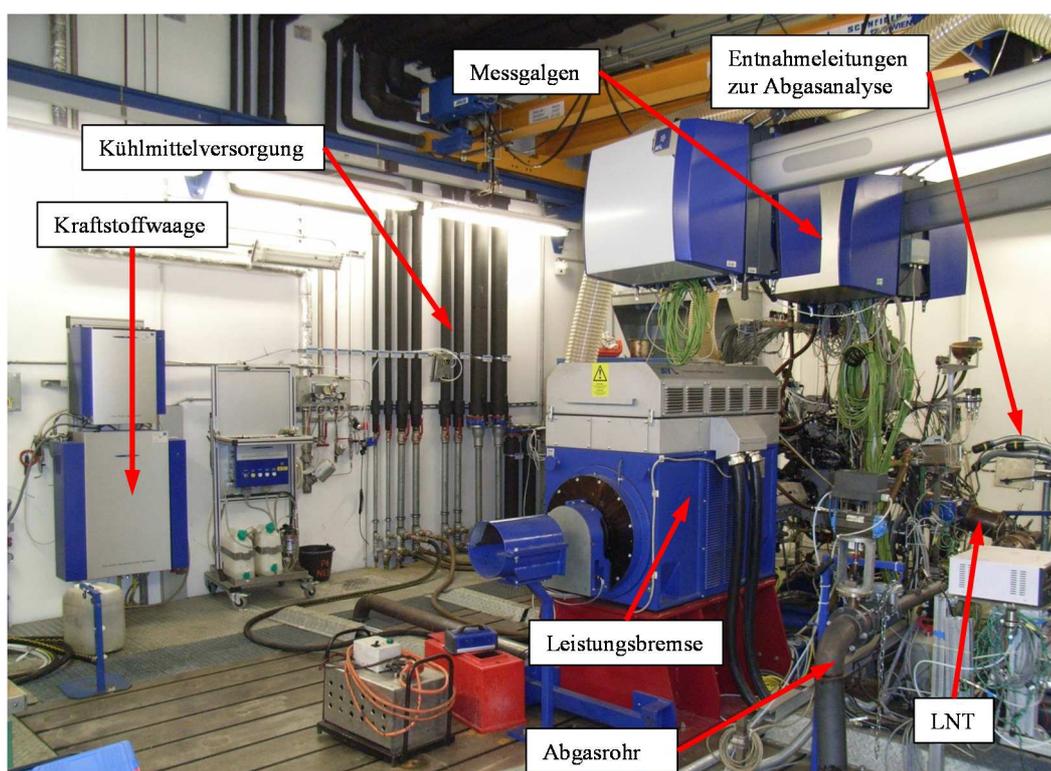


Abbildung 3-1: Ansicht des Motorprüfstands

3.1 Motor

Als Versuchsmotor diente ein modifizierter 5-Zylinder Vollmotor des Fahrzeugherstellers *Volvo*. Der Motor besitzt eine Abgasturboaufladung mit variabler Turbinengeometrie und verfügt sowohl über Hochdruck-AGR als auch Niederdruck-AGR, ersichtlich in Abbildung 3-2. Nach dem Turbolader wurde der jeweils zu vermessende LNT in den Abgasstrang eingebaut. Vor der Entnahmestelle für ND-AGR befindet sich ein Diesel-Partikelfilter, der unter anderem eine Verschmutzung des AGR-Kühlers und Kompressors verhindert. Die Ventilsteuerung erfolgt mit einer doppelten, obenliegenden Nockenwelle, die mittels Zahnriemen angetrieben wird. In der nachfolgenden Tabelle sind die wichtigsten technischen Daten des Versuchsträgers zusammengefasst.

Tabelle 3-1: Technische Daten des Motors

Hersteller:	Volvo	
Bezeichnung:	I5D	
Type:	TCI 4-Takt	
Zylinderanordnung:	Reihe	
Nennleistung:	151 kW	bei: 4000 min ⁻¹
Drehmoment:	Max: 420 Nm	Drehzahlbereich: 1500 - 3250 min ⁻¹
Drehzahl:	Min: 550 min ⁻¹	Max: 4800 min ⁻¹
Zylinderanzahl:	5	
Hubvolumen:	2,4 dm ³	
Hubraummaße:	Bohrung: 81 mm	Hub: 93,15 mm
Verdichtungsverhältnis:	16,5:1	
Ventiltrieb:	4 Ventile, DOHC ¹⁴ , Zahnriemen	

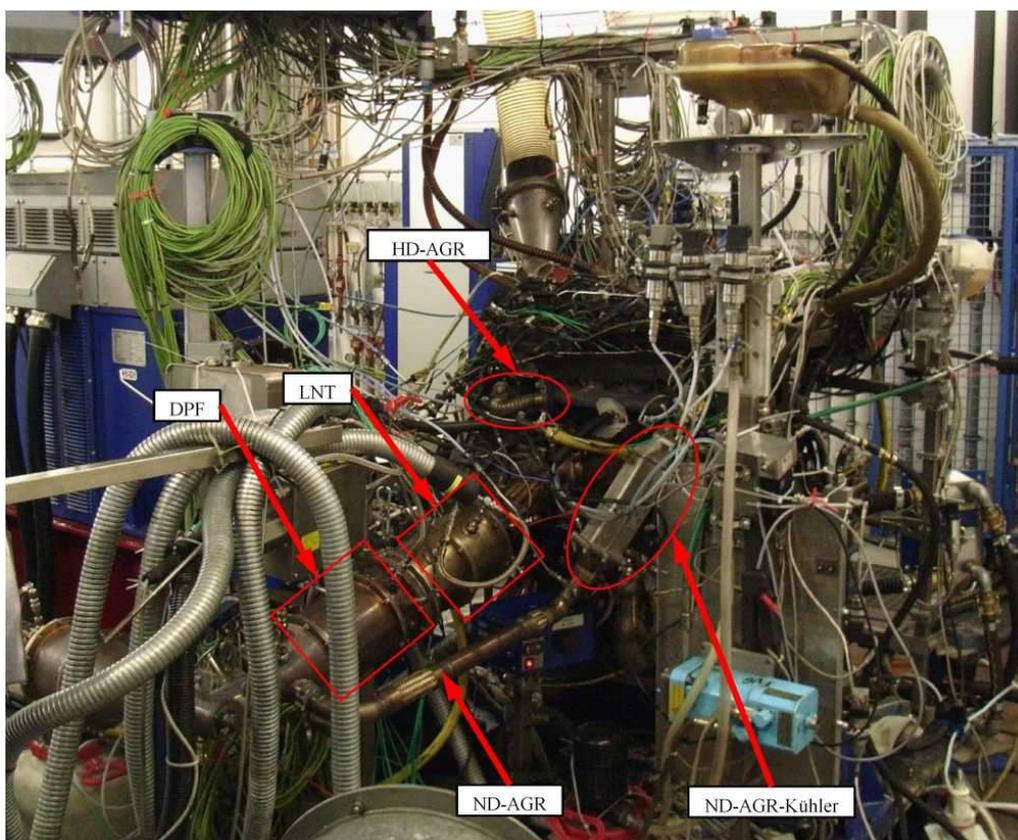


Abbildung 3-2: Ansicht der Abgasanlage

¹⁴ DOHC – Double Overhead Camshaft

3.2 Messtechnik

Für die durchgeführten Versuche war vorrangig die Analyse der Abgase von Bedeutung, weshalb hier ausschließlich auf die Emissionsmesstechnik eingegangen wird. Die Abgaszusammensetzung wurde jeweils vor und nach dem LNT gemessen, wodurch eine Aussage darüber getroffen werden konnte, in welchem Maß der Katalysator die Schadstoffemissionen verringert. Nachfolgend sind die wichtigsten Abgasanalysegeräte angeführt und kurz erklärt.

3.2.1 FTIR

Das FTIR funktioniert nach dem Prinzip der Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie und kann eine Vielzahl an unterschiedlichen Abgaskomponenten messen. Die Messung basiert auf der unterschiedlichen Absorption von Infrarotlicht durch die verschiedenen Abgaskomponenten. Aus dem Infrarot-Spektrum kann mittels spezieller Auswertmethoden die Konzentration der einzelnen Gaskomponenten berechnet werden. Das verwendete Messgerät stammt von der Firma *AVL-List* und kann folgende Abgasbestandteile detektieren [16] [3]: CO, CO₂, COS, H₂O, SO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, C₄H₆, C₄H₈, NC₅, NC₈, NO, NO₂, N₂O, HNCO, HCN, CH₃OH, C₂H₅OH, HCHO, CH₃CHO, HCOOH.

3.2.2 CEB

Die CEB (Combustion-Emission-Bench) verfügt über verschiedene Analysatoren, die nur bestimmte Komponenten des Abgases erfassen. Folglich kann die CEB weniger Komponenten gleichzeitig messen. Für die Versuche wurde ein Messgerät der Firma *AVL-List* verwendet, welches folgende Abgaskomponenten messen konnte [17]:

- CO und CO₂ mit NDIR¹⁵-Analysator,
- THC mit FID¹⁶,
- NO und NO_x, mit CLD¹⁷,
- O₂ mit Paramagnetischem-Analysator.

3.2.3 H-Sense

Da beim Fett-Betrieb des Motors hohe H₂-Konzentrationen im Abgas erwartet wurden, wurden zusätzlich zu CEB und FTIR zwei H₂-Analysatoren zur Abgasanalyse verwendet. Jeweils ein Analysator vor und nach dem LNT sollte eine H₂-Bilanz über den NO_x-Speicherkatalysator ermöglichen. Ein H₂-Analysator arbeitet nach dem Prinzip der Sektorfeld-Massenspektrometrie und ist dafür optimiert, Wasserstoff sehr genau zu detektieren [18]. Für diese Versuche wurden zwei Messgeräte der Firma *V&F Industries* verwendet.

¹⁵ NDIR - Nicht-dispersive Infrarotabsorption

¹⁶ FID - Flammenionisationsdetektor

¹⁷ CLD - Chemilumineszenzdetektor

3.2.4 Breitband-Lambdasonde

Im Vergleich zu einer Sprungsonde kann die Breitbandsonde nicht nur zwischen fett und mager unterscheiden, sondern den Restsauerstoffgehalt im Abgas stufenlos messen. Diese Sonden können in einem Bereich von $\lambda = 0,7$ bis $\lambda = \infty$ das Luftverhältnis sehr genau bestimmen.

3.3 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau für die LNT-Charakterisierung ist in Abbildung 3-3 schematisch dargestellt. Der jeweils zu vermessende Speicherkatalysator wird zwischen Turbolader und DPF in den Abgasstrang eingebaut.

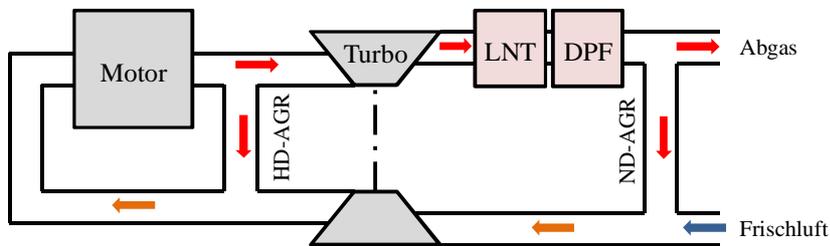


Abbildung 3-3: Versuchsaufbau für LNT Charakterisierung

Abbildung 3-4 zeigt die Anordnung der Messgeräte für die Untersuchungen der Speicherkatalysatoren. Es befinden sich eine Lambda-Sonde, ein H₂-Sensor und Entnahmestellen für CEB und FTIR jeweils vor und nach dem LNT. Zusätzlich sind auch Temperatur- und Druckmessstellen im Abgasstrang eingebaut.

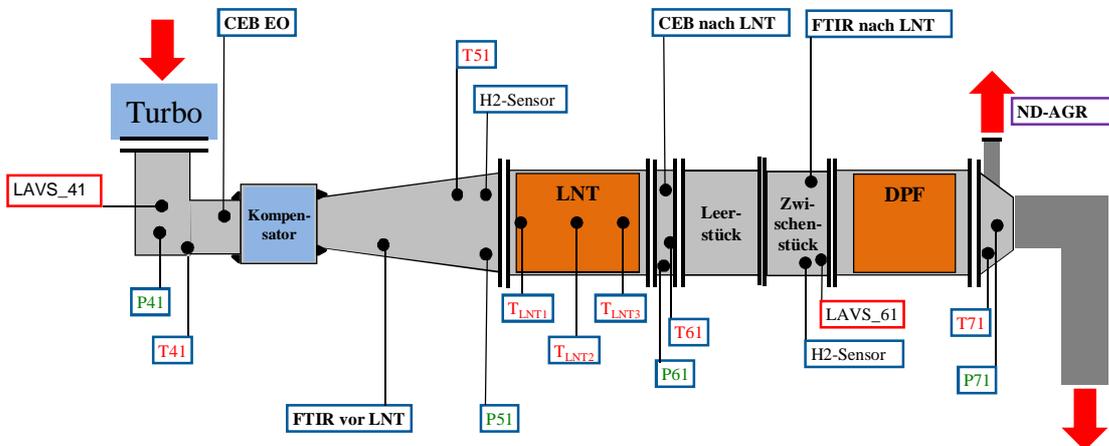


Abbildung 3-4: Messaufbau

4 LNT-Charakterisierung

In diesem Kapitel wird die Vorgehensweise der durchgeführten LNT-Charakterisierung beschrieben. Diese Untersuchungen sollen Aufschluss darüber geben, mit welcher Katalysator-Technologie zukünftige Abgasgrenzwerte erreicht werden können.

Zuerst werden die verwendeten Katalysatoren und die getesteten Betriebspunkte definiert, anschließend wird näher auf die durchgeführten Versuche eingegangen und abschließend die Ergebnisse der Untersuchungen dargestellt und diskutiert.

4.1 Verwendete NO_x-Speicher-katalysatoren

In Tabelle 4.1 sind die untersuchten NO_x-Speicher-katalysatoren aufgelistet. Die Katalysatoren besitzen eine Beschichtung aus Platin, Palladium und Rhodium. Alle diese Edelmetalle wirken katalytisch, wobei Rhodium besonders gut zur Reduktion von Stickstoffmonoxid (NO) geeignet ist [6]. Das Katalysatorsubstrat weist jeweils eine Zelldichte von 400 cpsi¹⁸ und eine Wanddicke von 4,3 mil¹⁹ auf.

Tabelle 4-1: verwendete NO_x-Speicher-katalysatoren

Name	Interne Nr.	Typ	Beschichtung	Substrat
EU6 MY 11	DEA 733	NSC	Pt/Pd/Rh	400 cpsi – 4,3 mil
EU6 MY 12	DEA 752	NSC	Pt/Pd/Rh	400 cpsi – 4,3 mil
RDE neu	DEA 756	NSC	Pt/Pd/Rh	400 cpsi – 4,3 mil
RDE gealtert	DEA 758	NSC	Pt/Pd/Rh	400 cpsi – 4,3 mil

Die LNTs mit der Bezeichnung EU6 MY11²⁰ bzw. MY12 sind für den Niedertemperaturbereich ausgelegt und stammen aus dem Jahr 2011 bzw. 2012. Da im NEDC vorwiegend Bereiche mit niedrigen Temperaturen gefahren werden, sind diese Katalysatoren entsprechend für diesen Temperaturbereich optimiert.

Die beiden RDE-Katalysatoren sind für realitätsnahe Fahrzyklen (z.B. Artemis) ausgelegt. Solch ein Zyklus wird voraussichtlich mit der Einführung von EU6b ab 2017 gesetzlich vorgeschrieben. Zusätzlich werden die Emissionen mobil während der Fahrt gemessen [19]. Folglich sind die RDE-Speicher-katalysatoren auch für hohe Temperaturen, wie sie im realen Betrieb erreicht werden, optimiert.

¹⁸ cpsi – cells per square inch (6 cpsi entsprechen 52 Zellen pro cm²)

¹⁹ 1 mil – 1/1000 Zoll (4,3 mil entsprechen ca. 0,011mm)

²⁰ MY – Model year

Um den Einfluss der thermischen Alterung auf die Speicherfähigkeit eines Katalysators zu untersuchen, wurde einer der RDE-Katalysatoren vor den Versuchen in einem Ofen thermisch gealtert. Abgesehen von der Alterung sind die RDE-Katalysatoren jedoch ident.

4.2 Untersuchte Betriebspunkte

Damit die Speicherfähigkeit, der zu untersuchenden Katalysatoren, bei unterschiedlichen Temperaturen und Raumgeschwindigkeiten bestimmt werden konnte, wurden neun verschiedene Betriebspunkte ausgewählt. Diese Betriebspunkte sind in Abbildung 4-1 im Motorkennfeld dargestellt. Da sich die Entnahmestelle für ND-AGR nach dem LNT befindet, ist der Gesamtmassenstrom (mf_{total}) über den LNT die Summe aus Abgasmassenstrom und AGR-Massenstrom. Es wurden drei Punkte mit niedrigem Massenstrom und somit niedriger Raumgeschwindigkeit (BP 1, 2 und 3) und drei Punkte mit mittlerer RG (BP 4, 5 und 6) ausgewählt. Hier sollten die Katalysatoren die größten Speicherkapazitäten aufweisen. Zusätzlich wurden drei Punkte mit hoher Last und somit hoher Temperatur und RG ausgewählt. Bei den Versuchen in diesem Bereich war mit einem sehr schlechten Speicherverhalten zu rechnen, sie sollten jedoch zeigen, welche Verbesserungen sich im Hochtemperaturbereich durch die Entwicklung von RDE-Katalysatoren ergeben haben.

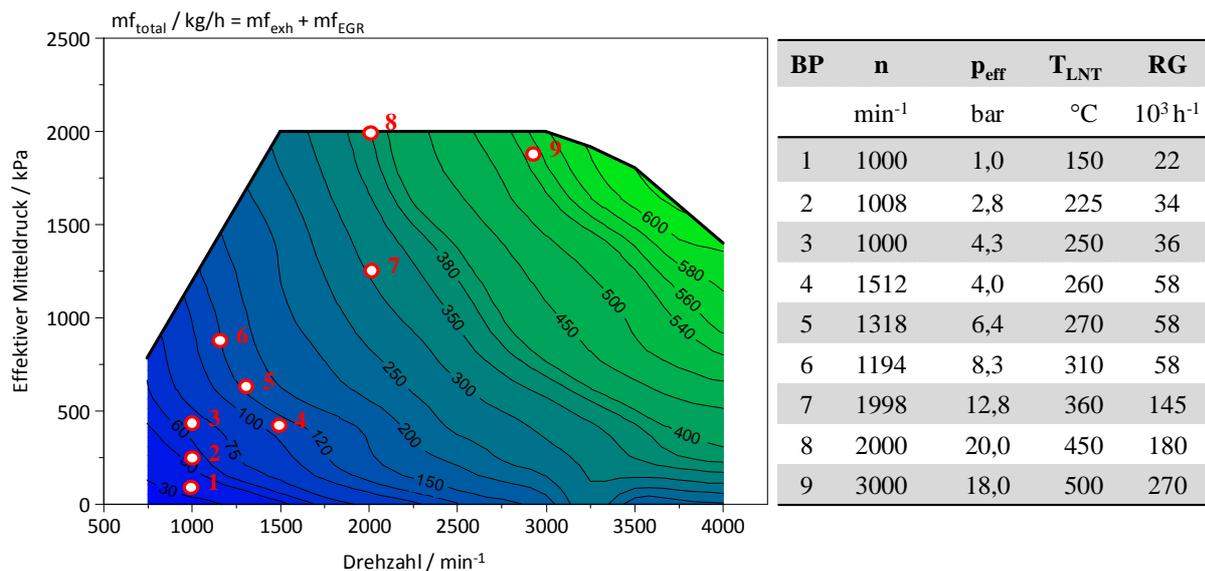


Abbildung 4-1: Betriebspunkte für LNT-Charakterisierung

4.3 Untersuchungen am Prüfstand

In diesem Unterkapitel wird näher auf die durchgeführten Versuche der LNT-Charakterisierung eingegangen. Zuerst wird die Vorgehensweise bei den verschiedenen Tests erklärt, anschließend werden die erhaltenen Ergebnisse dargestellt und diskutiert.

4.3.1 Synchronisation von CEB und FTIR

Wie bereits in Kapitel 3 erwähnt, wurde die Abgaszusammensetzung mit Hilfe von CEB und FTIR gemessen. Da es sich hierbei um völlig unterschiedliche Abgasanalysatoren handelt und auch die Abgasleitungen zu den Messgeräten unterschiedlich lang sind, mussten zuerst beide Geräte synchronisiert werden. Dazu wurden CEB und FTIR an die gleiche Entnahmestelle im Abgasstrang angeschlossen und mit dem Motor eine Lastrampe gefahren, die in Abbildung 4-2 ersichtlich ist. Aus den aufgezeichneten Messergebnissen konnten nun die Verzugszeiten zwischen CEB und FTIR gemessen werden. Da sich in der CEB verschiedene Analysatoren befinden, musste die Verzugszeit für jede Abgaskomponente einzeln gemessen werden. Diese Verzugszeiten wurden anschließend in die Software *AVL Concerto* übernommen, welche zur Auswertung der Messergebnisse verwendet wurde.

In Abbildung 4-2 sind CEB und FTIR bereits synchronisiert und es ist zu erkennen, dass bei allen Messwerten beide Kurven annähernd deckungsgleich sind. Die Abweichungen bei NO_2 sind auf einen Messfehler der CEB zurückzuführen. Um eine ausreichende Genauigkeit über das gesamte Messprogramm zu gewährleisten, mussten beide Messgeräte täglich kalibriert werden.

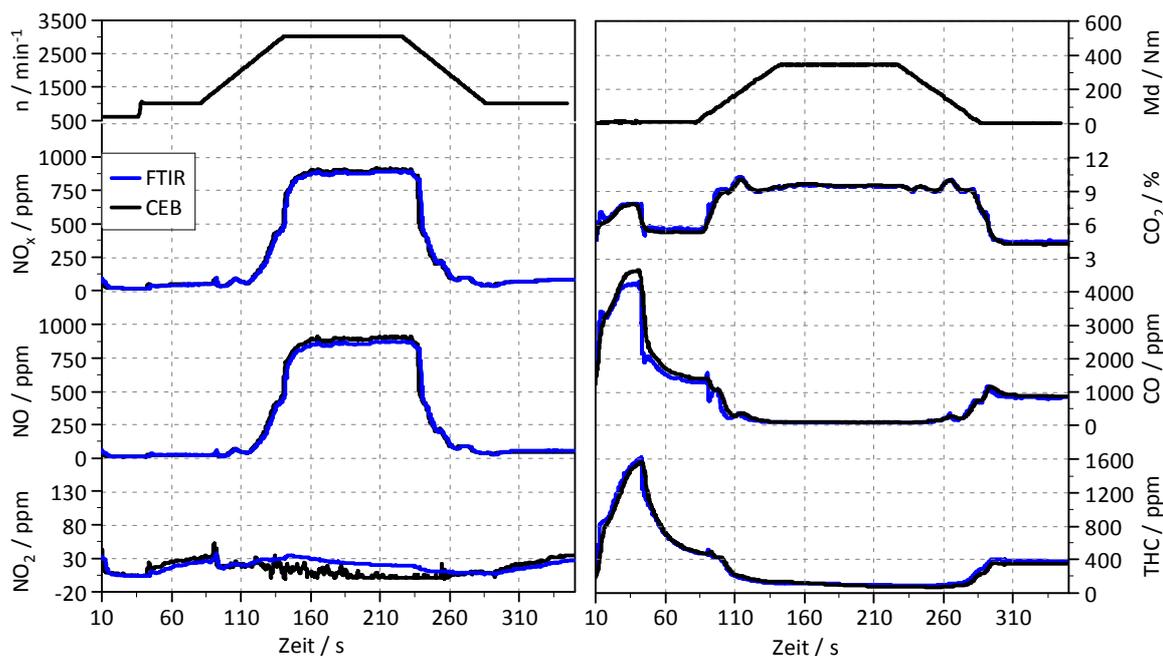


Abbildung 4-2: Synchronisation von CEB und FTIR

4.3.2 Konditionierung

Um die Masse der eingespeicherten Stickoxide genau bestimmen zu können, musste sichergestellt werden, dass der LNT bei Beginn jedes Tests komplett leer war. Aus diesem Grund wurde der Motor vor jedem Versuch abwechselnd für 15 Sekunden fett und 10 Sekunden mager betrieben, ersichtlich in Abbildung 4-3. Bei dem dargestellten

Konditionierungsvorgang ist bereits während der zweiten Fett-Phase eine Lambda-Kreuzung erkennbar, folglich ist der LNT ab diesem Zeitpunkt vollständig entleert. Nach 150 Sekunden in diesem Betriebsmodus wird der Motor nach der Fett-Phase sofort abgestellt, um ein Einspeichern von Stickoxiden zu verhindern.

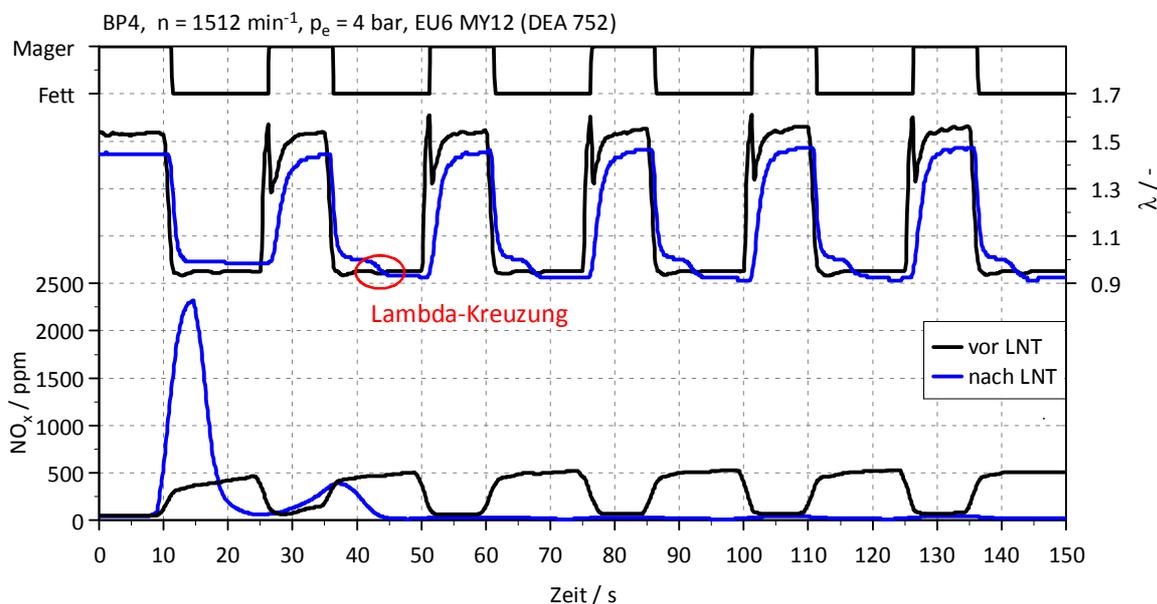


Abbildung 4-3: LNT-Konditionierung

4.3.3 Speicher-Tests

Bei diesen Versuchen wurde das Speicherverhalten der verschiedenen Katalysatoren bei unterschiedlichen Temperaturen und Raumgeschwindigkeiten untersucht.

Notwendige Berechnungen:

Für die Durchführung der Speichertests wurde die CEB vor dem LNT angebracht und das FTIR an die Entnahmestelle nach dem LNT angeschlossen, wobei beide Geräte die Abgaszusammensetzung in Mol-Anteilen (v_i / ppm) messen. Da für die Charakterisierung die Masse der gespeicherten Stickoxide von Interesse war, musste diese erst berechnet werden. Formel 4-1 zeigt die Berechnung des NO_x-Massenstroms.

$$\dot{m}_{NO_x} = \frac{\dot{m}_{Abgas}}{M_{Abgas}} * (v_{NO} * M_{NO} + v_{NO_2} * M_{NO_2}) \quad [\text{g/s}] \quad 4-1$$

Die Molmassen der einzelnen Komponenten sind hier aufgelistet:

$$M_{NO} = 30 \text{ kg/kMol}$$

$$M_{NO_2} = 46 \text{ kg/kMol}$$

$$M_{Abgas} = 28,96 \text{ kg/kMol}$$

Wie schon im Unterkapitel 2.1 beschrieben besteht das Abgas eines Dieselmotors größtenteils aus Luft und die Schadstoffe nehmen nur einen verschwindend geringen Anteil ein. In Folge dessen wird für die molare Masse des Abgases der gleiche Wert wie für Luft angenommen.

Zur Berechnung der eingespeicherten NO_x -Masse musste die Massenstromdifferenz zwischen CEB und FTIR über die Zeit integriert werden (siehe Formel 4-2).

$$\text{NO}_x\text{-gespeichert} = \int_0^t (\dot{m}_{\text{NO}_x \text{ FTIR}} - \dot{m}_{\text{NO}_x \text{ CEB}}) dt \quad [\text{g}] \quad 4-2$$

Zusätzlich wurde noch der NO_x -Schlupf berechnet, welcher angibt, wie viel Prozent der Stickoxide, die in den LNT gelangen, den LNT wieder verlassen (siehe Formel 4-3).

$$\text{NO}_x\text{-Schlupf} = \frac{\dot{m}_{\text{NO}_x \text{ FTIR}}}{\dot{m}_{\text{NO}_x \text{ CEB}}} [\%] \quad 4-3$$

Die Berechnung der Massenströme für CO und THC erfolgte analog dazu.

Vorgehensweise bei den Speichertests:

Durch den Fett-Betrieb während des Konditioniervorgangs entstehen im LNT sehr hohe Temperaturen. Folglich musste der Motor nach der Konditionierung geschleppt werden, um den Katalysator auf die gewünschte Temperatur abzukühlen. Bei Motorstillstand wurde anschließend solange gewartet, bis die Temperatur über die gesamte LNT-Länge annähernd konstant war. Daraufhin wurde der Motor wieder gestartet, der gewählte Betriebspunkt angefahren und mit dem Speichertest begonnen. Dieser Ablauf ist in Abbildung 4-4 skizziert.



Abbildung 4-4: Ablauf eines Speichertests

In Abbildung 4-5 ist am Beispiel des EU6 Speicherkatalysators MY 12 der Speichertest bei Betriebspunkt (BP) 2 dargestellt. Die Speichertests wurden erst abgebrochen, wenn ein NO_x -Schlupf von 50 % erreicht wurde. Bei Betriebspunkt 2 wurden 50 % Schlupf erst nach einer Stunde erreicht, da die EO- NO_x -Emissionen sehr gering sind und der LNT aufgrund der niedrigen Temperatur eine hohe Speicherkapazität aufweist.

Da die Entnahme für ND-AGR nach dem LNT erfolgt, gelangen bei steigendem NO_x -Schlupf auch mehr Stickoxide in den Motor und somit steigen die NO_x -Emissionen des Motors (EO) leicht an²¹. Je länger eingespeichert wird, desto höher wird der NO_x -Schlupf, weshalb auch die kumulierte DeNO_x -Effizienz sinkt.

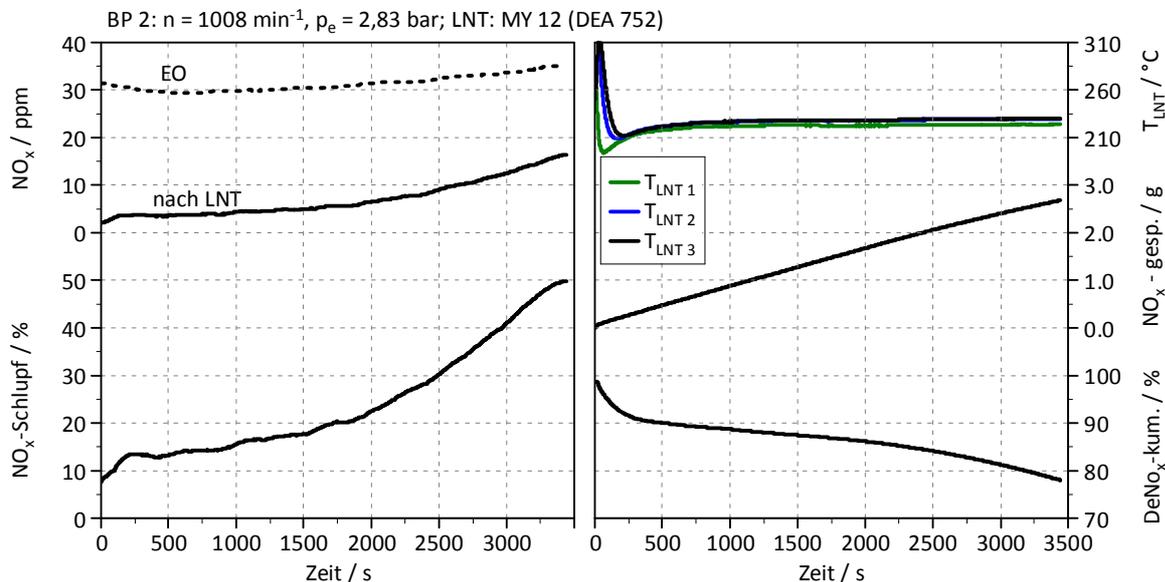


Abbildung 4-5: Speichertest EU6 MY12 / BP 2

Vergleich der verschiedenen Betriebspunkte:

In Abbildung 4-6 sind die Speichertests bei allen Betriebspunkten für den EU6 MY12 LNT zusammengefasst. Der NO_x -Schlupf ist in Abhängigkeit der eingespeicherten NO_x -Masse aufgetragen, folglich ist eine flache Kurve ein Indiz für eine gute Speicherkapazität des LNT. Die Zusammenfassungen aller Betriebspunkte der restlichen Katalysatoren befinden sich in Anhang B.

Der NO_x -Schlupf ist stark von der Raumgeschwindigkeit abhängig, ersichtlich durch den Vergleich von BP 3 und BP 4. Bei beiden Punkten ist die Temperatur in etwa gleich hoch, doch wegen der höheren RG bei BP 4 ist hier der Schlupf deutlich höher.

Neben RG und Temperatur wird das Speichervermögen des LNT auch vom CO- und HC-Anteil im Abgas bestimmt. Aus diesem Grund kann bei BP 6 mehr NO_x gespeichert werden als bei BP 4, obwohl beide Betriebspunkte annähernd die gleiche Temperatur und RG aufweisen. Durch die Reaktion der Stickoxide mit CO und HC wird die Nitratbildung behindert und der NO_x -Schlupf steigt. Dieser Vorgang wird nachfolgend bei den Messungen im LNT noch genauer erklärt.

Bei BP 9 beträgt der NO_x -Schlupf aufgrund der hohen Temperatur und RG schon von Anfang an über 60 %. Folglich können nur sehr wenige Stickoxide gespeichert werden.

²¹ Untersuchungen am IVT lassen vermuten, dass NO_x , die der motorischen Verbrennung zugeführt werden, den Motor wieder unverändert verlassen.

Bei Temperaturen unter 200 °C kann NO nur teilweise zu NO₂ oxidiert werden. Demzufolge kann auch bei BP 1 trotz der niedrigen Raumgeschwindigkeit nur wenig NO_x eingespeichert werden.

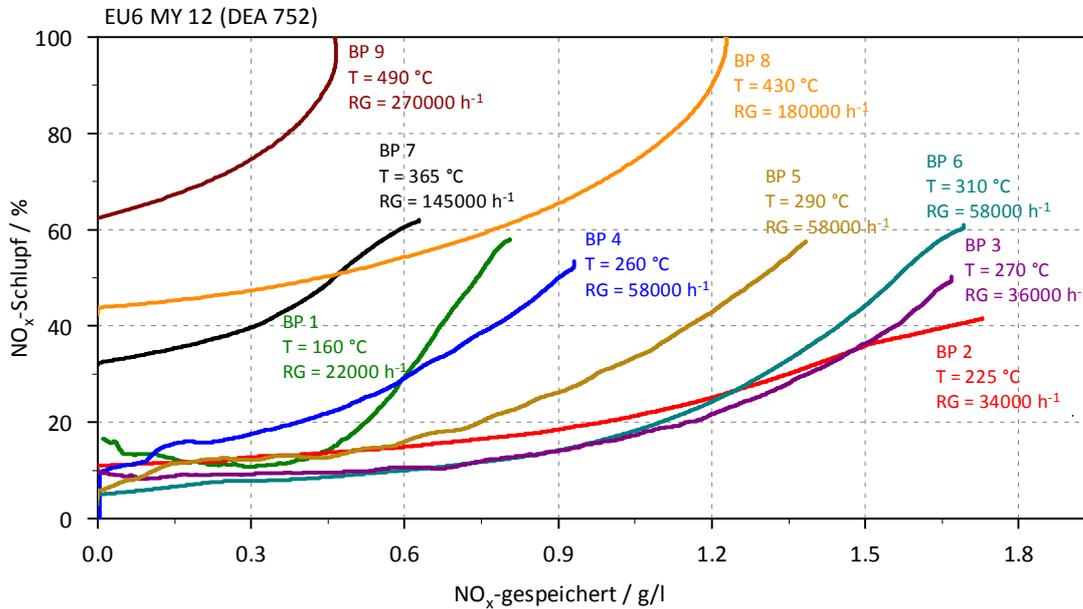


Abbildung 4-6: Speichertests DEA 752 / alle BP

Vergleich der verschiedenen Speicherkatalysatoren:

In Abbildung 4-7 wird die Speicherfähigkeit der vier untersuchten Katalysatoren bei niedrigen Temperaturen verglichen, wobei der NO_x-Schlupf jeweils über der gespeicherten NO_x-Masse aufgetragen ist.

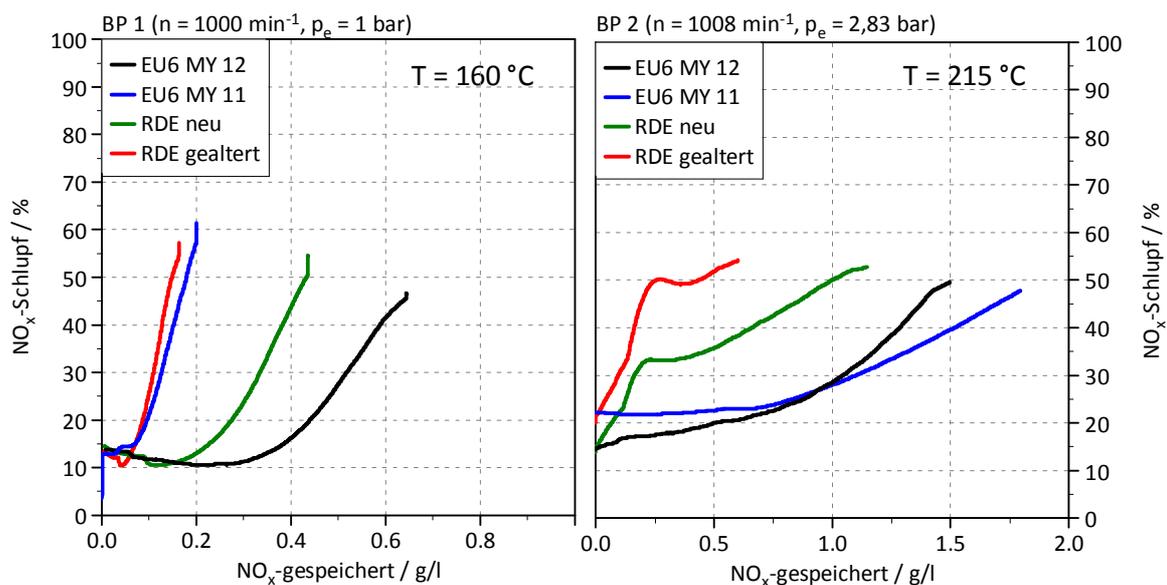


Abbildung 4-7: LNT-Vergleich bei niedrigen Temperaturen

Bei niedrigen Temperaturen erzielt der EU6 MY12 das beste Ergebnis. Er weist bei 160 °C den geringsten NO_x-Schlupf und das größte Speichervermögen auf.

Es ist zu erkennen, dass sich die Alterung insbesondere bei niedrigen Temperaturen stark auf die Speicherfähigkeit auswirkt. Der gealterte RDE Katalysator hat bei 215 °C den höchsten NO_x-Schlupf und kann auch bei 160 °C nur wenig Stickoxide einspeichern. Die beiden EU6 LNTs erreichen bei 215 °C das beste Resultat und haben bei gleicher Speichermenge nur etwa halb so viel Schlupf wie der neue RDE-LNT.

Aus Abbildung 4-8 ist ersichtlich, dass auch im mittleren Temperaturbereich der gealterte LNT ein deutlich schlechteres Speicherverhalten aufweist als die restlichen Katalysatoren. Der EU6 MY11 erreicht in diesem Temperaturbereich den niedrigsten NO_x-Schlupf.

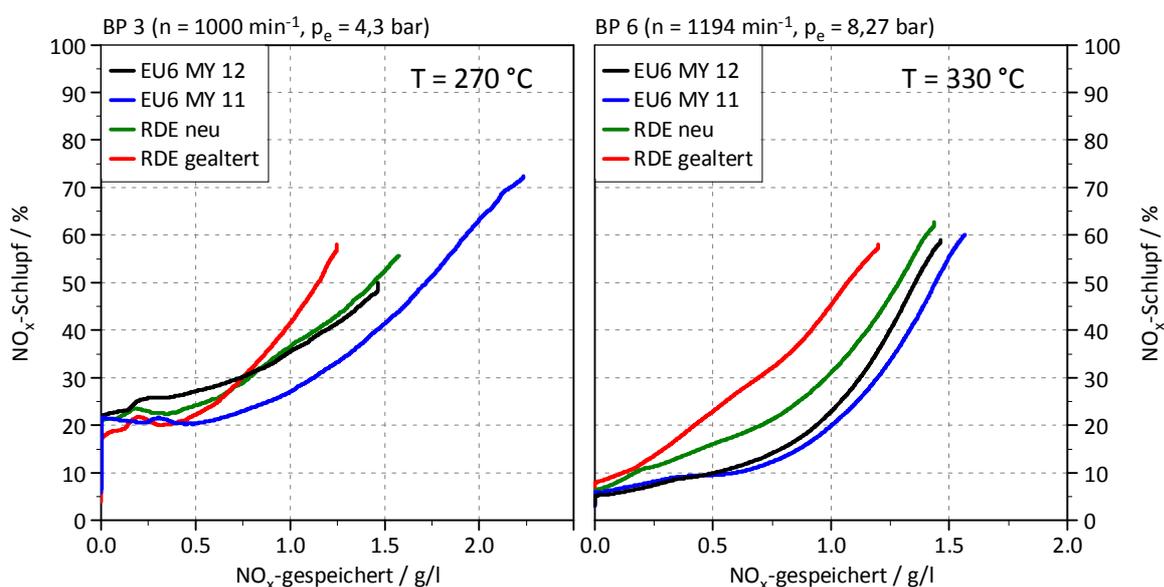


Abbildung 4-8: LNT-Vergleich bei mittleren Temperaturen

Bei hohen Temperaturen werden die Vorteile des neuen RDE Speicher-katalysators deutlich sichtbar. Er erzielt bei 365 °C und 450 °C über den gesamten Bereich den geringsten NO_x-Schlupf, ersichtlich in Abbildung 4-9.

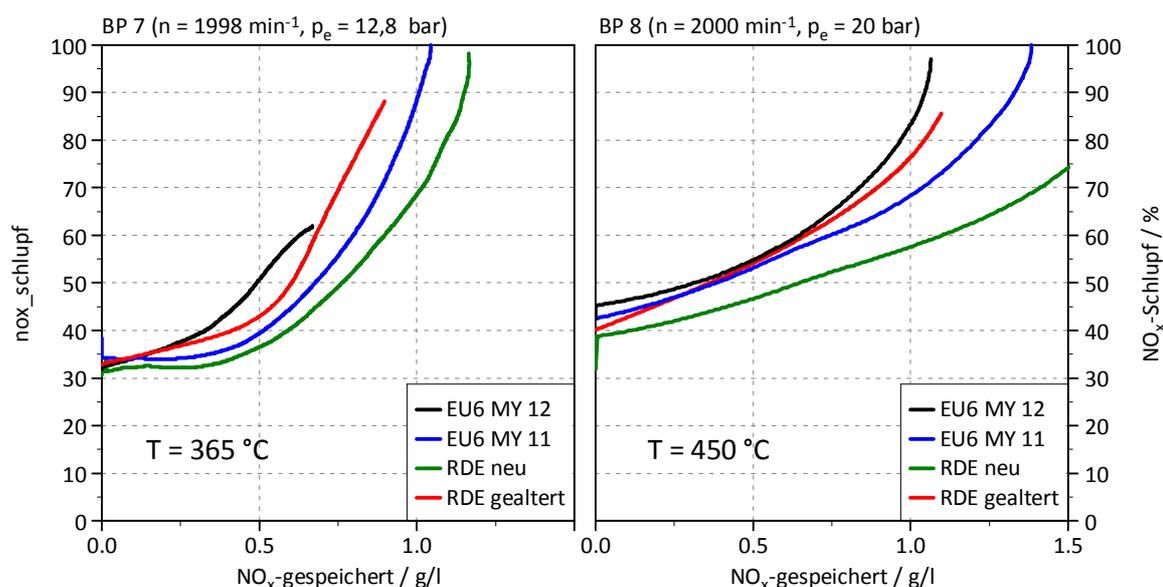


Abbildung 4-9: LNT-Vergleich bei hohen Temperaturen

In Abbildung 4-10 sind die Ergebnisse der Speichertests aller Katalysatoren zusammengefasst. Dabei ist die gespeicherte NO_x-Menge bei 50 % Schlupf in Gramm pro Liter LNT-Volumen über der LNT-Temperatur aufgetragen. Es ist gut zu erkennen, dass das Speichervermögen aller untersuchten Katalysatoren bei Temperaturen unter 200 °C sehr gering ist. Das ist darauf zurückzuführen, dass unter 200 °C die Oxidation von NO zu NO₂ nur sehr langsam erfolgt. Diese Oxidation ist jedoch notwendig, da nur NO₂ als Nitrat im LNT gespeichert werden kann. Ab ca. 400 °C werden die Nitrats instabil und auch das chemische Gleichgewicht von NO₂ und NO verschiebt sich auf die Seite von NO. Folglich sinkt auch bei sehr hohen Temperaturen das Speichervermögen [5]. Das Temperaturfenster, in dem ein LNT optimal funktioniert, ist somit sehr klein und liegt zwischen 200 °C und 350 °C.

Die Alterung wirkt sich insbesondere bei niedrigen Temperaturen negativ auf das Oxidationsvermögen des Katalysators aus. Folglich kann der gealterte RDE-LNT im Niedertemperaturbereich nicht alle NO zu NO₂ oxidieren und erreicht dadurch eine erheblich niedrigere Speicherkapazität als der neue RDE-LNT. Bei Temperaturen über 350 °C hat der neue RDE-Katalysator ein wesentlich höheres Speichervermögen als die restlichen LNTs.

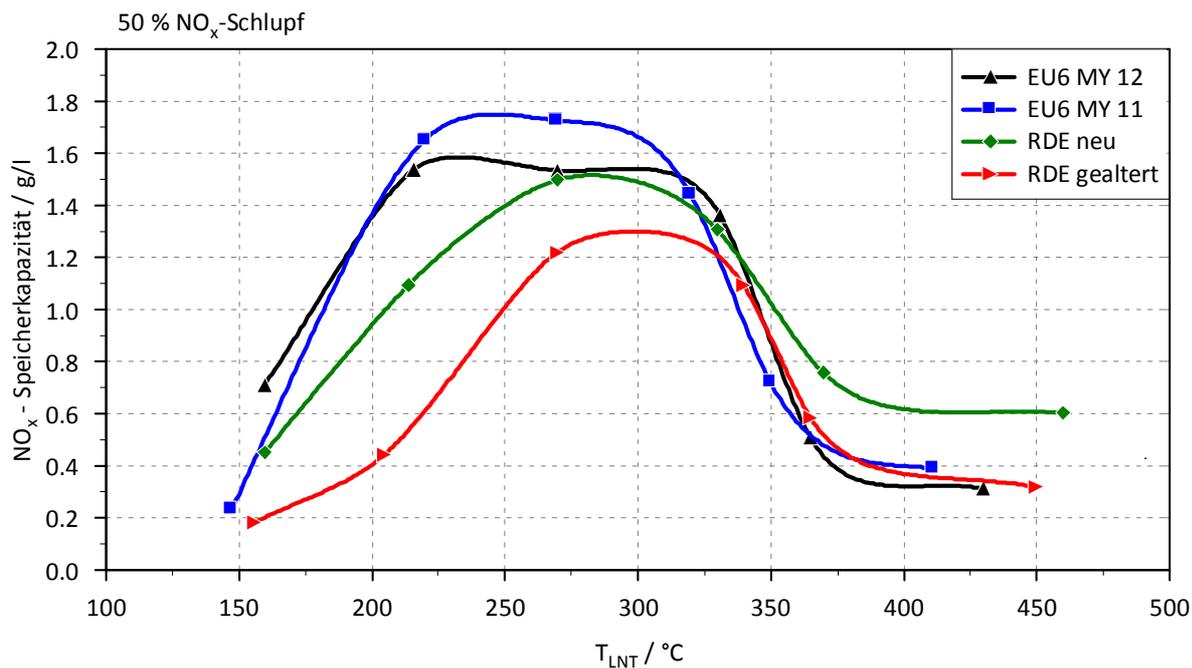


Abbildung 4-10: Ergebnis der Speichertests

Die durchgeführten Speichertests gaben auch Aufschluss über die CO-Konvertierung der Speicherkatalysatoren bei verschiedenen Temperaturen und Beladungszuständen. Dazu wurde die CO-Konvertierung über der LNT-Temperatur aufgetragen, ersichtlich in Abbildung 4-11. Die strichlierte Linie wurde jeweils bei 20 % und die durchgezogene Linie bei 50 % NO_x-Schlupf aufgenommen. Aus dem Diagramm ist zu erkennen, dass die untersuchten Katalysatoren über den gesamten Temperaturbereich nahezu 100 % des CO zu CO₂ oxidieren. Lediglich der gealterte RDE-LNT kann unter 200 °C nicht das gesamte Kohlenmonoxid konvertieren, wobei die Konvertierung bei leerem LNT besser ist als bei hoher NO_x-Beladung. Dieser Konvertierungsabfall bei niedrigen Temperaturen ist auf den negativen Einfluss der Alterung auf das Oxidationsvermögen zurückzuführen.

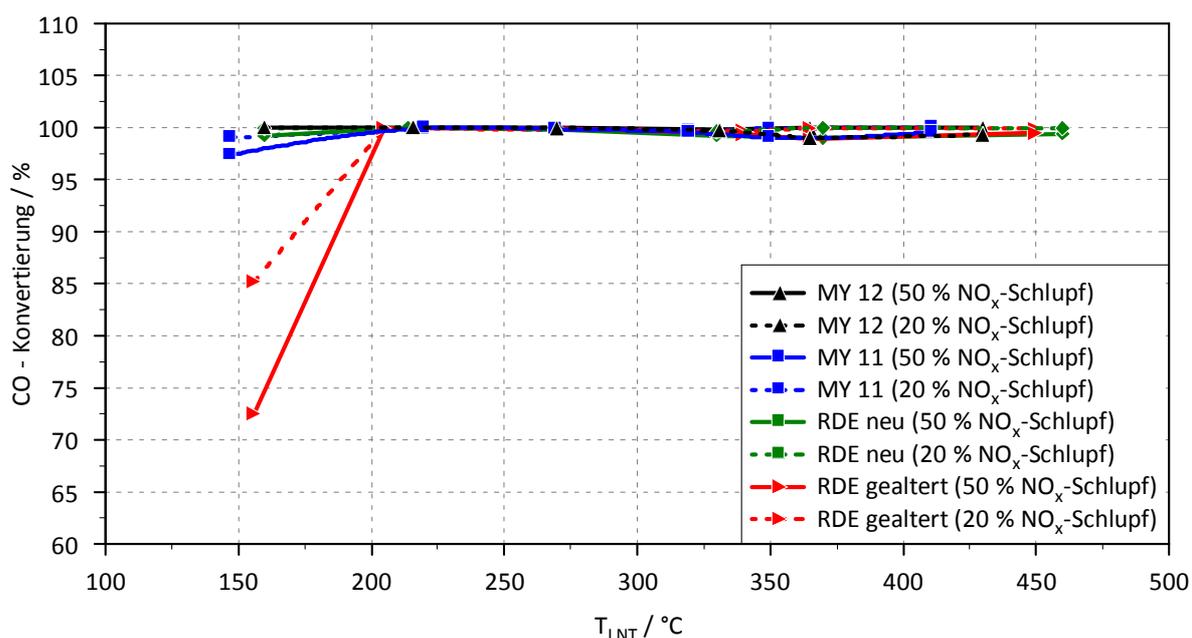


Abbildung 4-11: CO-Konvertierung über LNT-Temperatur

Die THC²²-Konvertierung in Abhängigkeit der LNT-Temperatur ist in Abbildung 4-12 dargestellt. Im mittleren Temperaturbereich zwischen 220 °C und 320 °C verhalten sich alle Katalysatoren gleich und erreichen eine THC-Konvertierung von ca. 95 %. Auch der Beladungszustand des LNT hat nur geringen Einfluss auf die Oxidation der Kohlenwasserstoffe, weshalb die 20 % und die 50 % Schlupflinien in diesem Bereich annähernd deckungsgleich sind.

Bei Temperaturen über 320 °C ist ein Einfluss des NO_x-Beladungszustands auf das Oxidationsvermögen erkennbar. Bei geringer Beladung (20 % Schlupf) steigt die THC-Konvertierung mit der Temperatur leicht an, wobei hier der EU6 MY12 annähernd 100 % erreicht. Bei 50 % NO_x-Schlupf sinkt die THC-Konvertierung um etwa 5 % im Vergleich zu 20 % NO_x-Schlupf. Die großen Unterschiede in der THC-Konvertierung bei Temperaturen über 320 °C sind auf das niedrige HC-Niveau bei Betriebspunkten mit hoher Last zurückzuführen. Da die Konvertierungsrate auf die Ausgangswerte bezogen ist, haben bei niedrigem Ausgangsniveau kleine Messabweichungen eine große Auswirkung auf die Konvertierungsrate.

Im Temperaturbereich unter 220 °C sind der EU6 MY11 und der gealterte RDE-Katalysator in der THC-Konvertierung deutlich schlechter. In diesem Bereich hat eine höhere NO_x-Beladung negativen Einfluss auf das Oxidationsverhalten. Die Alterung führt zu einer Abnahme der Oxidationsfähigkeit bei niedrigen Temperaturen, weshalb der gealterte RDE-LNT unter 220 °C eine deutlich schlechtere THC-Konvertierung aufweist als der neue RDE-Katalysator. Bei sehr hohen und sehr niedrigen Temperaturen ist bei den EU6-Katalysatoren

²² THC – total hydro carbons

eine Verbesserung der Oxidationsfähigkeit von MY11 auf MY12 erkennbar.

Zusammengefasst ergibt sich durch die neueren Technologien eine deutliche Verbesserung des Oxidationsverhaltens, wodurch der neue RDE und der EU6 MY12 Katalysator über den gesamten Temperaturbereich die höchste THC-Konvertierung erzielen.

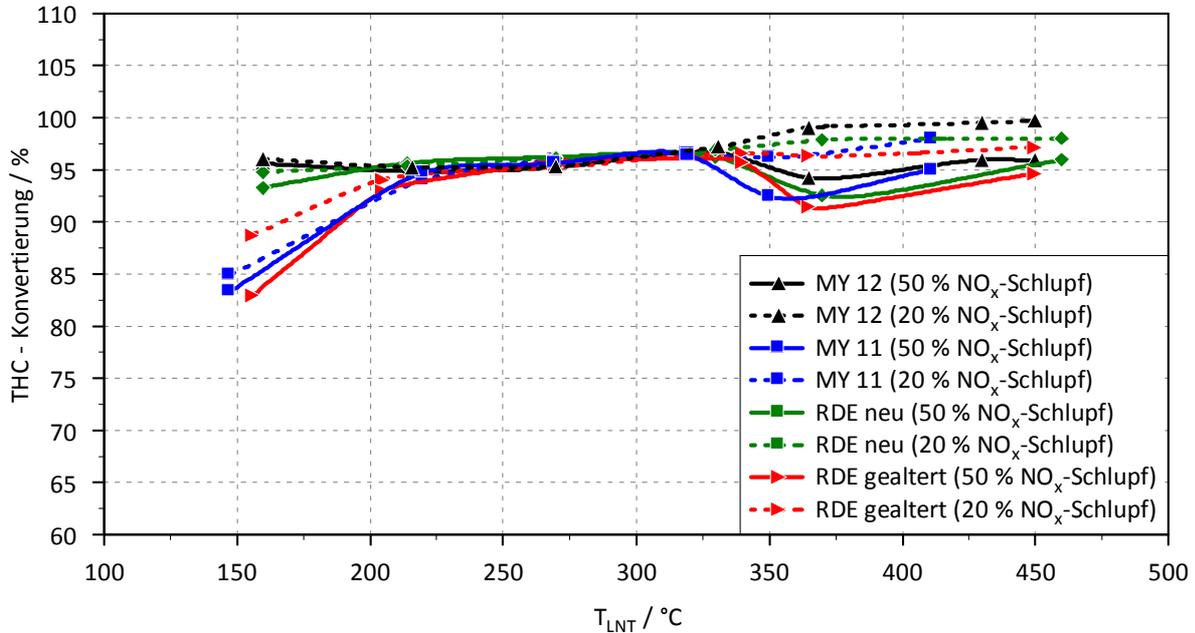


Abbildung 4-12: THC-Konvertierung über LNT-Temperatur

Messungen im LNT:

Die Messungen im Speicherkatalysator geben Aufschluss darüber, wie sich die verschiedenen Abgaskomponenten während des Speichervorgangs im LNT verhalten. Für diese Versuche wurde die Abgassonde des FTIR zuerst nach dem LNT positioniert und die Zeit gemessen, bis ein NO_x-Schlupf von 50 % erreicht wurde. Anschließend wurde das FTIR aufeinanderfolgend an den Messstellen im LNT angebracht (siehe Abbildung 4-13) und jeweils ein Speichertest mit der vorher aufgenommenen Zeitdauer durchgeführt. Hinsichtlich des großen Zeitaufwands dieser Versuche wurden diese nur für die Betriebspunkte 4 und 6 durchgeführt.

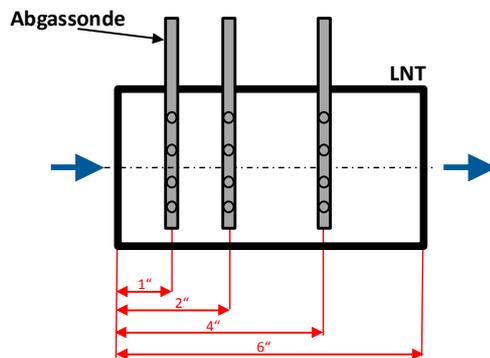
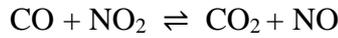


Abbildung 4-13: Messungen im LNT

In Abbildung 4-14 ist die Zusammensetzung der Stickoxide im Katalysator über der LNT-Länge bei 50 % Schlupf abgebildet. Da im vorderen Teil des LNT noch sehr viel CO vorhanden ist (siehe Abbildung 4-15), reagiert das Kohlenmonoxid nach Formel 4-4 mit NO_2 zu NO und CO_2 . Folglich werden bei BP 4 während der ersten 2“ im LNT annähernd alle NO_2 zu NO umgewandelt.



4-4

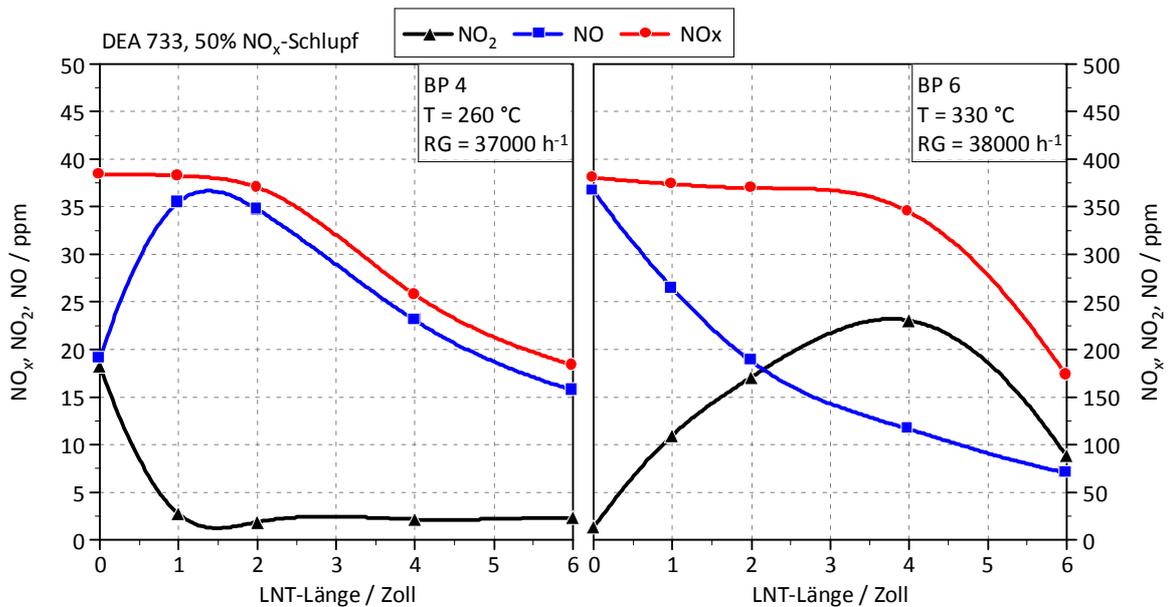


Abbildung 4-14: Stickoxid-Konzentration über LNT-Länge

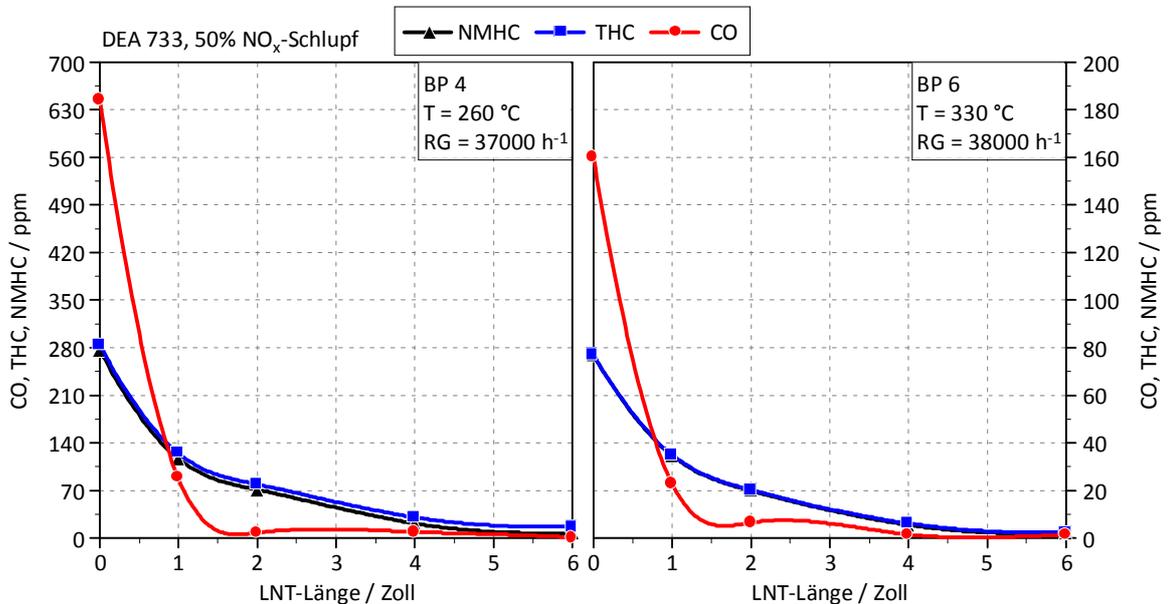


Abbildung 4-15: CO, THC und NMHC über LNT-Länge

Der Speichervorgang im LNT ist in Abbildung 4-16 schematisch dargestellt. Solange HC und CO im Katalysator vorhanden sind, reagiert NO_2 mit diesen zu NO. Am Platin reagiert NO zu NO_2 , welches zum Teil (abhängig von Temperatur und RG) am Barium gespeichert wird. Erst wenn im LNT nur mehr geringe Mengen an CO und HC vorhanden sind, können die NO_2 am Barium eingelagert oder mit der Abgassonde gemessen werden.

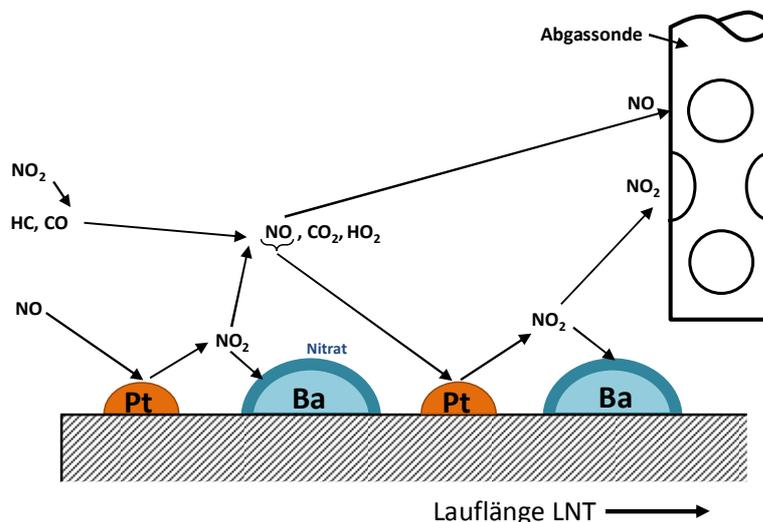
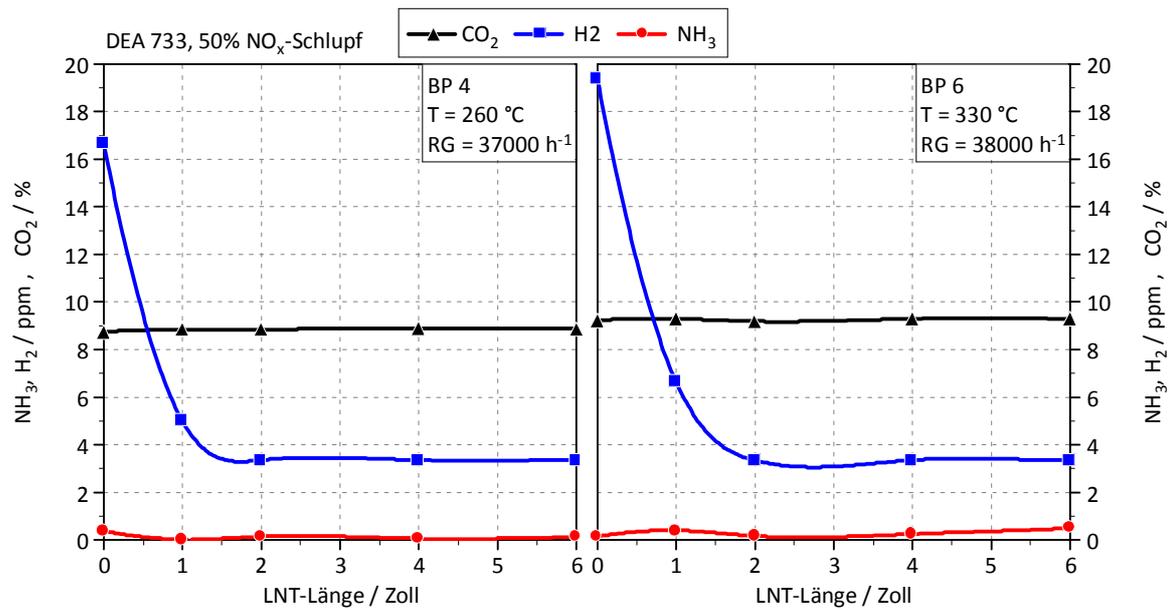


Abbildung 4-16: Speichervorgang im LNT

Wie aus Abbildung 4-14 und Abbildung 4-15 erkennbar, sind bei BP 6 wesentlich mehr NO_x und weniger CO vorhanden als bei BP 4. Folglich werden nur wenige NO_2 laut Formel 4-4 zu NO umgewandelt und ein Großteil der NO_2 kann als Nitrat gespeichert werden. Das ist der Grund, weshalb die Katalysatoren bei BP 6 eine deutlich höhere NO_x -Speicherkapazität erreichen als bei BP 4, obwohl beide Betriebspunkte ähnliche Temperatur und Raumgeschwindigkeit aufweisen.

Der Verlauf von NH_3 , H_2 und CO_2 ist in Abbildung 4-17 ersichtlich. Ein Großteil des Wasserstoffs wird gleich am Eintritt des LNT oxidiert und die CO_2 Konzentration steigt aufgrund der Oxidationsreaktionen über der gesamten LNT-Länge leicht an. Die Bildung von Ammoniak ist während des Einspeichervorgangs vernachlässigbar gering.

In Abbildung 4-18 sind die CO- und THC-Konvertierung bei BP 4 über der LNT-Länge aufgetragen. Es ist ersichtlich, dass CO gleich im vordersten Teil des Katalysators konvertiert wird und bereits nach 1“ ein Großteil des Kohlenmonoxids zu Kohlendioxid oxidiert wurde. Die Konvertierung der Kohlenwasserstoffe weist ein ähnliches Verhalten auf, wobei die Kurve deutlich flacher ist und auch im mittleren und hinteren Teil des Katalysators noch HC oxidiert wird. Dieses Verhalten ist auf die katalytische Beschichtung der untersuchten Speicherkatalysatoren zurückzuführen, die so aufgebaut ist, dass besonders im vorderen Teil des Katalysators die Oxidation von CO stark beschleunigt wird.

Abbildung 4-17: CO₂, H₂ und NH₃ über LNT-Länge

Der Verlauf der CO-Konvertierung über die LNT-Länge ist bei allen Katalysatoren annähernd gleich. Lediglich der EU6-MY11 erzielt nach 1“ eine etwas schlechtere Konvertierung als die restlichen LNTs. Die HC-Oxidation erfolgt bei den RDE-Katalysatoren schneller und bereits nach 2“ wird eine HC-Konvertierungsrate von knapp 90 % erreicht. Bei den EU6-LNTs sind erst nach 4“ 90 % der HC oxidiert. Wie schon bei den vorigen Untersuchungen ist auch hier eine Verbesserung des Oxidationsverhaltens von MY11 auf MY12 zu erkennen.

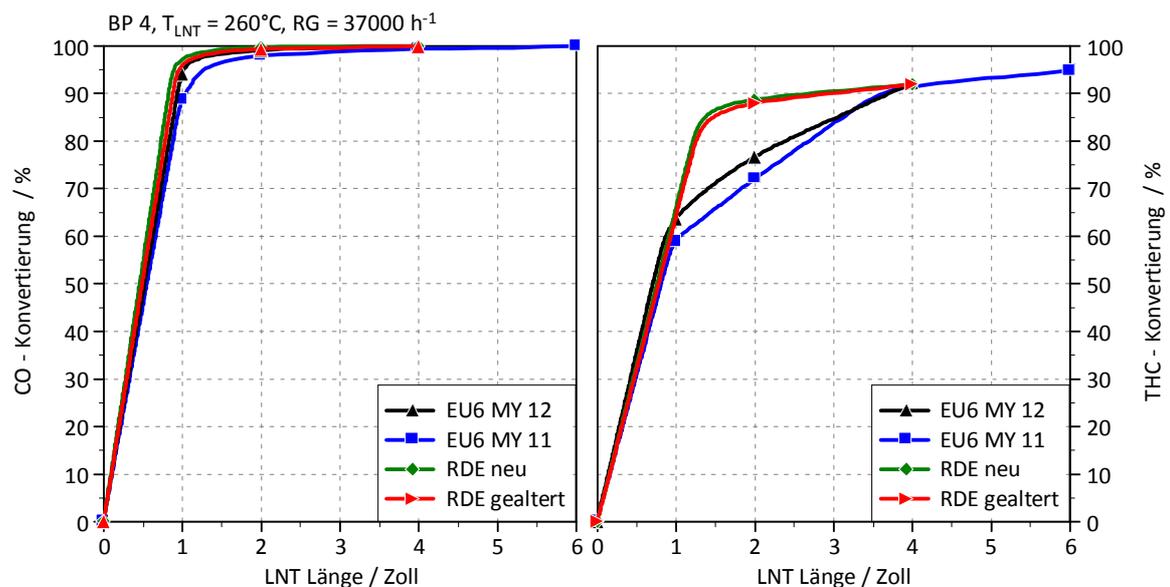


Abbildung 4-18: CO- und HC-Konvertierung über LNT-Länge

4.3.4 Purging-Tests

Da der NO_x -Schlupf mit steigender Beladung des Speicherkatalysators ansteigt, muss der LNT nach Erreichen des maximal zulässigen Schlupfs regeneriert (gepurgt) werden. Bei diesem Vorgang werden die eingespeicherten Stickoxide mit Hilfe eines unterstöchiometrischen Abgasgemisches wieder freigesetzt und reduziert. Der dafür notwendige Fett-Betrieb wird innermotorisch durch eine Kombination aus Absenkung der Luftmasse, Erhöhung der AGR-Rate und einer zusätzlichen Nacheinspritzung realisiert. Das hat jedoch erhebliche Auswirkungen auf die Abgastemperatur sowie auf Ruß- und Geräuschemissionen. Demzufolge ergibt sich die Fett-Kalibrierung des Motors als eine sehr komplexe Aufgabe, auf die hier nicht näher eingegangen wird.

Da die Purgingphase entscheidend für die Effizienz eines LNT-Systems ist, ist es von großer Bedeutung diesen Vorgang zu verstehen, um ihn verbessern zu können.

In Abbildung 4-19 ist das Reaktionsschema des Purgingvorgangs grafisch dargestellt, wobei die Größe der Pfeile der Relevanz der Reaktionen entspricht. Zusammenfassend kann dieser Vorgang wie folgt beschrieben werden: Die gespeicherten Stickoxide werden mit Hilfe der Reduktionsmittel CO und H_2 freigesetzt. Die Reduktion der NO_x zu N_2 erfolgt mit CO , H_2 , HC und dem im LNT produzierten NH_3 . Erst wenn keine Nitrate mehr vorhanden sind, ist auch H_2 und NH_3 messbar, da diese nicht mehr zur NO_x -Reduktion verbraucht werden.

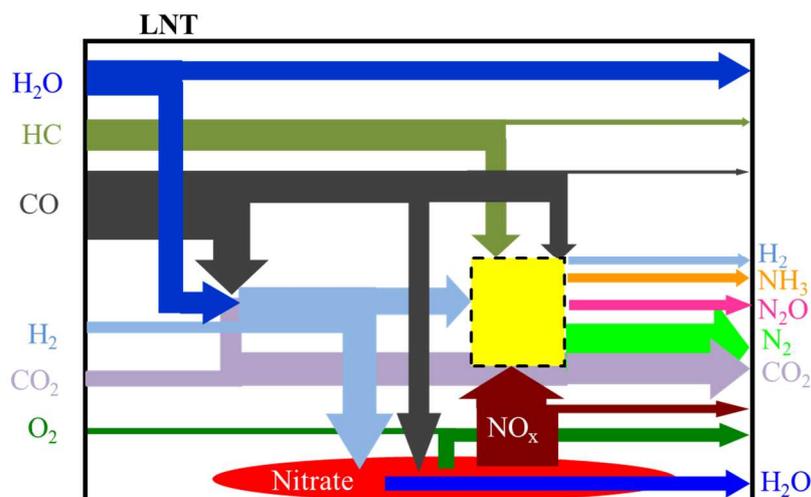


Abbildung 4-19: Reaktionsschema Purging

Neben den oben beschriebenen Hauptreaktionen findet noch eine Vielzahl an Nebenreaktionen im LNT statt. Diese Reaktionen betreffen hauptsächlich Zwischenprodukte, die aus dem Reduktionsmittel und den gespeicherten Nitraten gebildet werden [2] [20] [21].

Um herauszufinden, wie die Hauptreaktionen im LNT ablaufen, wurden wie schon zuvor bei den Speichertests, Messungen im Katalysator durchgeführt. Dazu wurde der LNT zuerst beladen, bis der NO_x -Schlupf 50 % erreichte und anschließend der Motor für 30 Sekunden fett betrieben. Die Abgaszusammensetzung wurde jeweils vor und nach dem LNT sowie an drei Messstellen im LNT gemessen (Abbildung 4-13). Diese Tests wurden für die

Betriebspunkte 4 und 6 durchgeführt. Die nachfolgenden Reaktionsabläufe wurden mithilfe von Messergebnissen und Literatur ausgearbeitet und stellen nur Thesen dar.

In Abbildung 4-21 sind die Ergebnisse des Purgings-Tests bei BP 4 dargestellt. Um festzustellen, wann der LNT leer ist, werden die λ -Werte vor und nach dem LNT verglichen. Da beim Purgung während der Auslagerung der Nitrate auch Sauerstoff freigesetzt wird, ist λ nach dem LNT höher als vor dem LNT. Ist der LNT jedoch leer, werden keine Nitrate und somit auch kein O_2 mehr freigesetzt, weshalb der λ -Wert nach dem LNT wieder sinkt. Da die Lambdasonde querempfindlich auf H_2 ist und zu diesem Zeitpunkt nach dem LNT viel Wasserstoff vorhanden ist, wird der λ -Wert verfälscht, wodurch nach dem LNT ein kleinerer Wert gemessen wird als vor dem LNT. Richtigerweise müssen beide Lambdawerte nach der Lambdakreuzung gleich sein. Bei BP 4 tritt diese λ -Kreuzung nach ca. 27 Sekunden auf und ist in Abbildung 4-21 mit einem Cursor markiert. Auch die Messung der Stickoxide bestätigt, dass der LNT nach 27 Sekunden leer ist, da genau ab diesem Zeitpunkt kein NO mehr freigesetzt wird.

Zu Beginn des Purgingsvorgangs kommt es infolge der Umschaltung auf Fett-Betrieb zu einer starken HC-Spitze, weswegen nach Gleichung 4-15 kurzzeitig viele NO freigesetzt werden (Desorptionspeak). Die NO_2 -Konzentrationen sind bei diesem Betriebspunkt vernachlässigbar gering, da infolge des hohen CO -Anteils während des Purgings fast das gesamte NO_2 zu NO umgewandelt wird (siehe Formel 4-30).

Aus Abbildung 4-20 ist ersichtlich, dass bei den vorherrschenden Temperaturen im LNT das Wassergasgleichgewicht deutlich auf der Seite von H_2 und CO_2 liegt. Folglich wird aus einem Großteil des CO und H_2O im Abgas durch die Wassergas-Shift-Reaktion (Formel 4-23) H_2 und CO_2 gebildet.

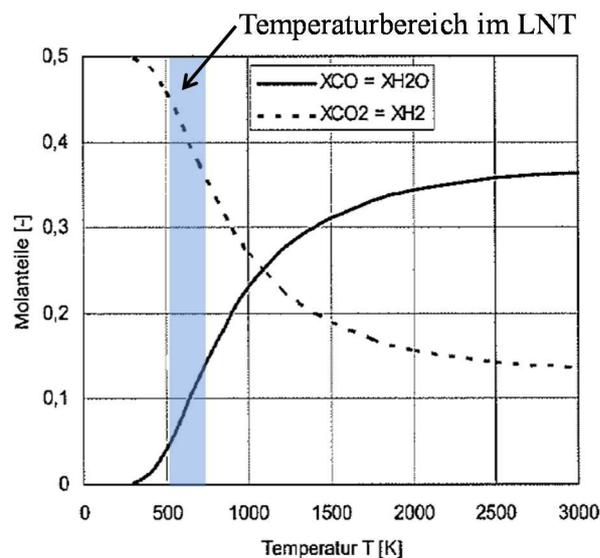


Abbildung 4-20: Gleichgewicht der WGS-Reaktion [22]

H₂ ist im LNT aber immer erst dann messbar, wenn in dem jeweiligen Bereich keine gespeicherten Nitrate mehr vorhanden sind, da der Wasserstoff ansonsten zur Auslagerung und Reduktion der Stickoxide verbraucht wird (siehe Formel 4-14 und 4-18). Wasserstoff nimmt noch an einer Vielzahl anderer Reaktionen teil und bildet unter anderem laut Gleichung 4-27 und 4-28 Ammoniak aus Stickstoff und Stickoxiden. Durch diese Reaktionen mit H₂ kommt es zu einem starken Anstieg der H₂O-Konzentration am Anfang der Fett-Phase. Die Stickoxide werden neben HC und H₂ auch von CO freigesetzt und reduziert (ersichtlich in Formel 4-16, 4-17 und 4-19). Wobei Wasserstoff ein wesentlich effektiveres Reduktionsmittel darstellt als HC oder CO [20].

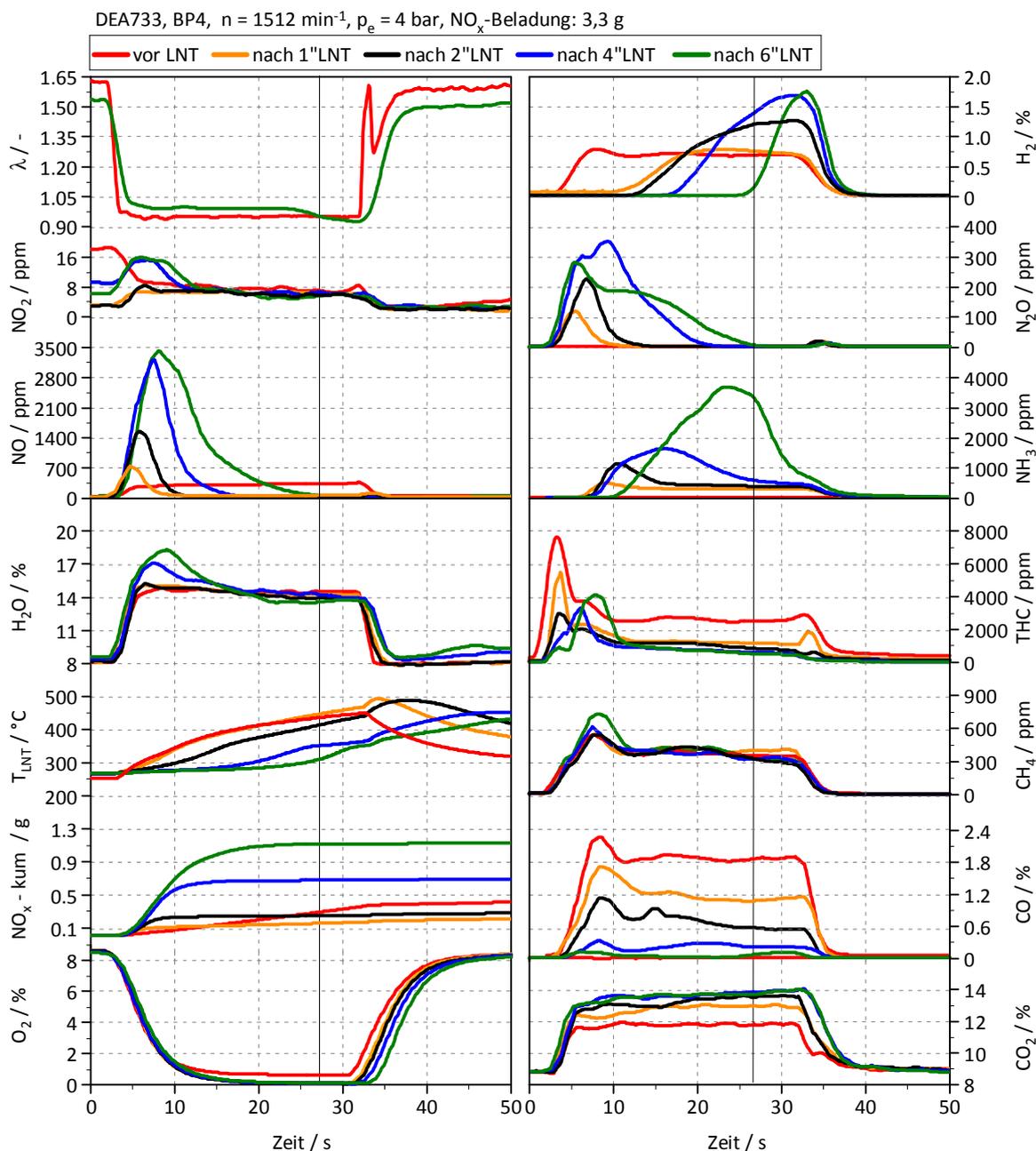


Abbildung 4-21: Purging-Test BP 4

Neben der gewünschten Reduktion von NO zu N₂, reagiert Stickstoffmonoxid mit CO auch zu N₂O²³ und NH₃. Wann welche Reaktion abläuft, ist vom NO/CO-Verhältnis abhängig, bei NO/CO < 1 wird NH₃ und bei NO/CO >1 wird N₂O gebildet.

Aufgrund der hohen CO-Konzentration vor dem Katalysator (NO/CO < 1) werden die ca. 400 ppm NO_x, die der Motor während des Fett-Betriebs emittiert, gleich am Eintritt des Katalysators gemäß Gleichung 4-26 zu NH₃ umgewandelt.

In Abbildung 4-21 ist zu erkennen, dass am Anfang der Purgingphase durch die Freisetzung der Nitrate viel NO vorhanden ist und somit nach Gleichung 4-24 vorrangig N₂O produziert wird. Sobald in einem Bereich des LNT das NO/CO-Verhältnis unter eins sinkt, wird dort auch kein N₂O mehr produziert.

Wenn NO/CO kleiner eins ist, bildet NO mit dem noch reichlich vorhandenen CO nach Gleichung 4-26 Ammoniak. Nach dem Abklingen der NO-Spitze, wenn in den jeweiligen LNT-Bereichen kein NO zur NH₃-Bildung mehr vorhanden ist, wird weiterhin eine konstante Menge von ca. 400 ppm Ammoniak gemessen. Diese wird, wie vorher beschrieben, aus den EO-NO gebildet.

Das im Fett-Betrieb produzierte CH₄ kann aufgrund seiner stabilen Molekülstruktur nicht oxidiert werden und durchströmt den LNT in nahezu unveränderter Konzentration. Nur bei Betriebspunkten mit hoher Last und somit hoher Temperatur konnte CH₄ teilweise oxidiert werden.

Am Ende des Purgingvorgangs, beim Umschalten von fett auf mager, ist eine weitere kleine N₂O-Spitze erkennbar. Diese entsteht durch die Oxidation von adsorbierten Isocyanaten oder Ammoniak-basierenden Zwischenprodukten [2] [21].

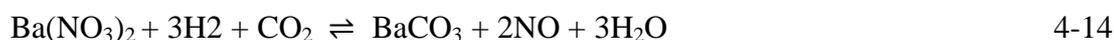
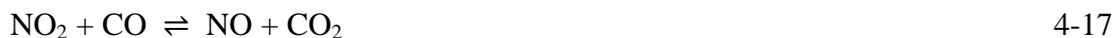
In Summe verlassen während des Purgingvorgangs 1,12 g NO_x den LNT. Zuvor wurde der Speicherkatalysator mit 3,3 g Stickoxiden beladen, das entspricht einer DeNO_x-Effizienz von 66 %. Ein Großteil der NO_x-Emissionen wird dabei gleich zu Beginn des Purgings, unter anderem aufgrund des großen HC-peaks bei der Umschaltung freigesetzt. Durch eine Optimierung des Umschaltvorganges von mager auf fett und eine geringere Vorbeladung des LNTs könnte demzufolge eine wesentlich bessere DeNO_x-Effizienz erzielt werden.

Reaktionsgleichungen:

Oxidationsreaktionen am Edelmetallkatalysator:



²³ N₂O – Lachgas

NO_x-Speicherung am Bariumkarbonat:Sauerstoff Speicherung bzw. Freisetzung am Ceroxid:NO_x-Auslagerung vom Bariumnitrat:NO_x-Reduktion:• *Hauptreaktionen*• *Nebenreaktionen*

In Abbildung 4-22 ist die Abgaszusammensetzung zum Zeitpunkt der Lambda-Kreuzung über der LNT-Länge dargestellt. Da der LNT ab diesem Zeitpunkt leer ist, werden keine Stickoxide mehr ausgelagert und die vom Motor emittierten NO werden bereits nach 1“ im LNT durch das fette Abgasgemisch reduziert. Im hinteren Teil des LNT wird nach Formel 4-28 aus H₂ Ammoniak gebildet. Durch die Oxidation von CO und HC steigt der CO₂- und sinkt der O₂-Anteil über die LNT-Länge.

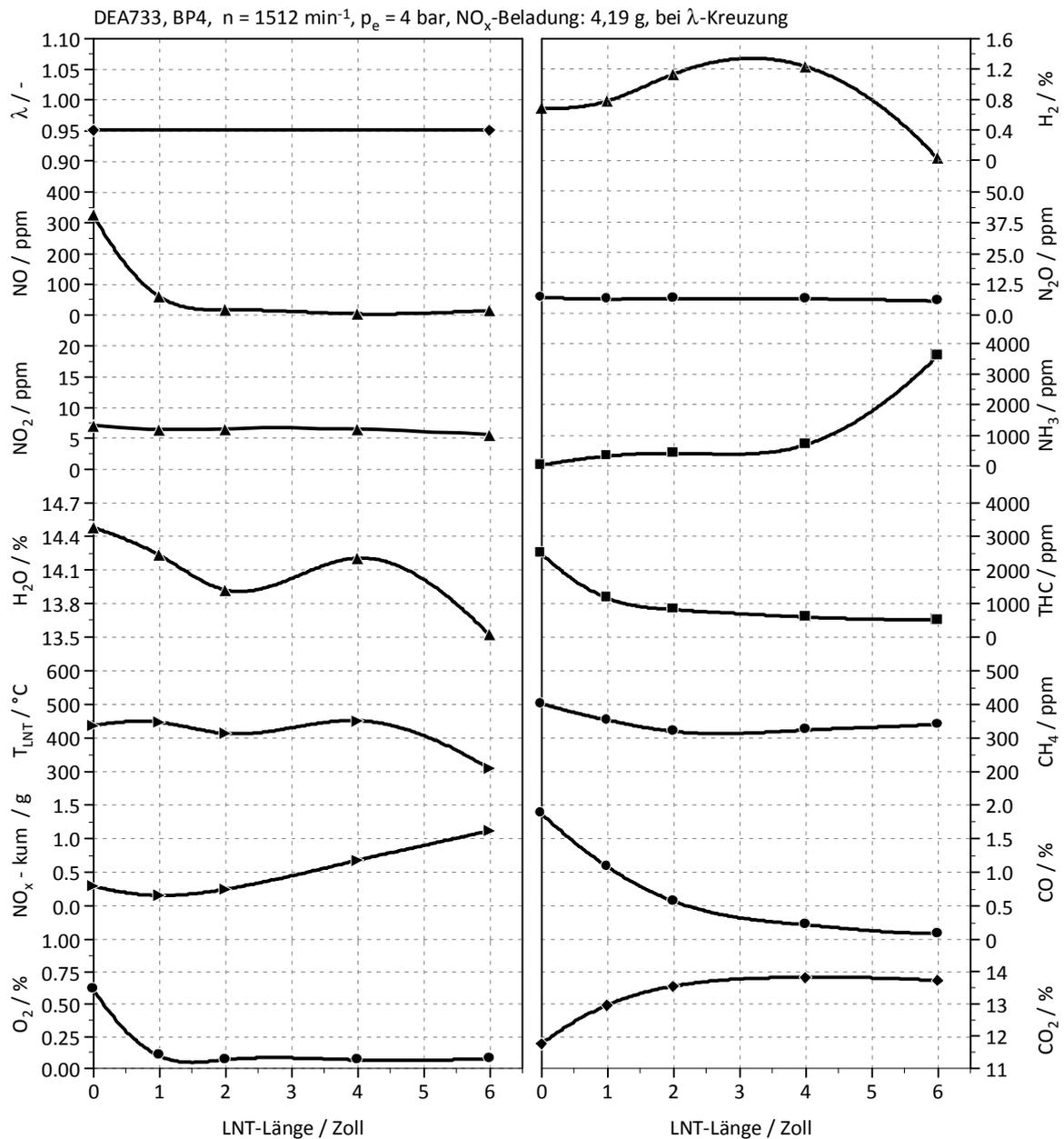


Abbildung 4-22: Purgung BP 4 bei Lambda-Kreuzung

In Abbildung 4-23 sind die Messergebnisse des Purging-Tests bei BP 6 ersichtlich. Während des Purgingvorgangs finden die gleichen Reaktionsabläufe, die zuvor bei BP 4 beschrieben wurden, statt.

Bei diesem Betriebspunkt kann jedoch der Speicherkatalysator bis zu einem Schlupf von 50 % wesentlich mehr Stickoxide einspeichern als bei BP 4. Wie schon bei den Speichertests beschrieben, führen die niedrigen CO- und HC-Emissionen bei BP 6 zu einem höheren Speichervermögen des LNT. Folglich reicht die Purgingdauer von 30 Sekunden nicht aus, um den LNT vollständig zu entleeren. Ersichtlich ist das an der fehlenden λ -Kreuzung während des Fett-Betriebs.

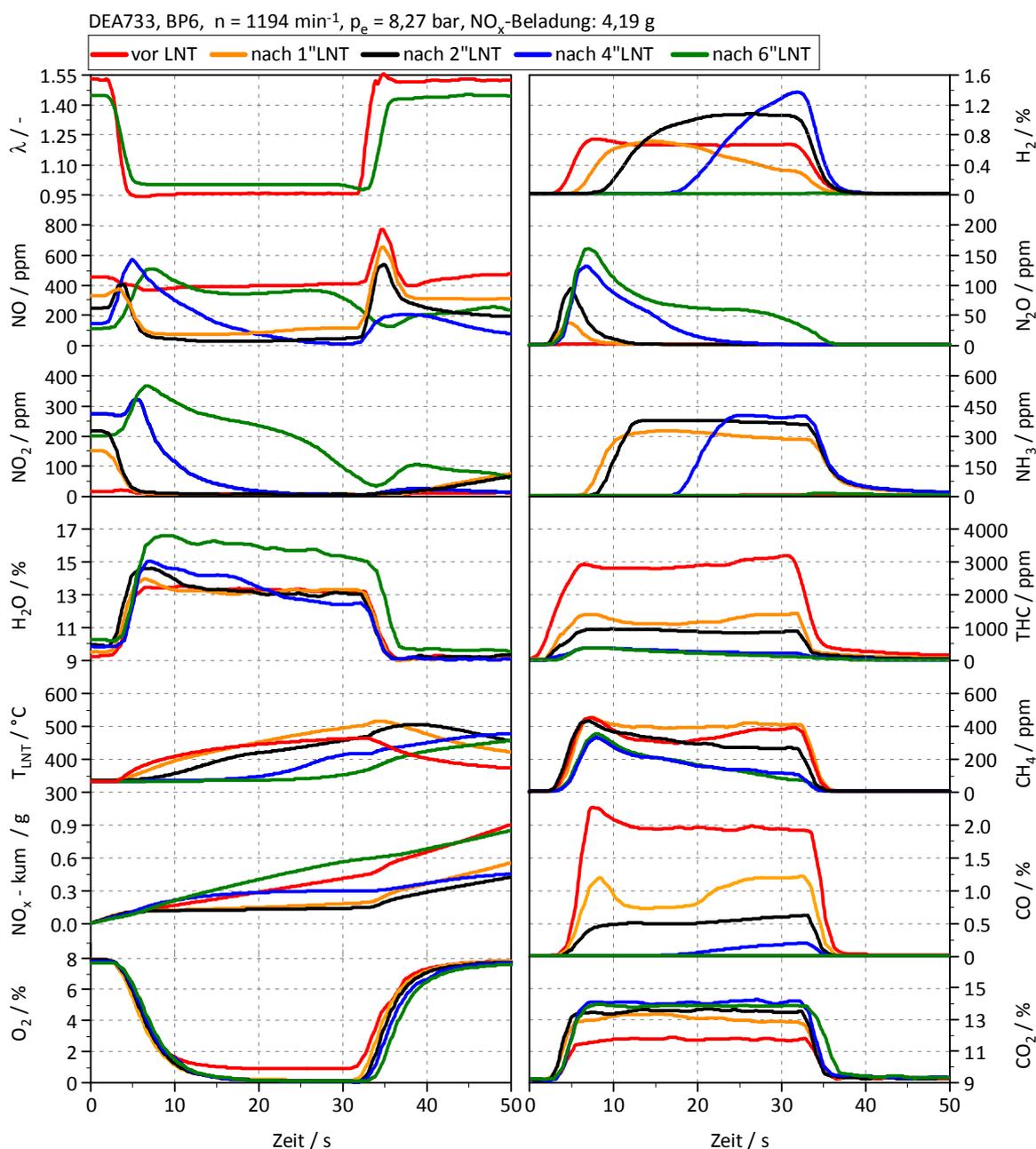


Abbildung 4-23: Purging-Test BP 6

Wie in Abbildung 4-23 zu erkennen ist, wird der LNT bis zu einer Länge von 4“ noch vollständig regeneriert, wodurch hier nach Sekunde 20 keine Stickoxide mehr messbar sind. Ab diesem Zeitpunkt steigt auch die H₂-Konzentration bei 4“ an, da dann der Wasserstoff nicht mehr zur NO_x-Auslagerung und Reduktion verbraucht wird.

Wie bei BP 4 produziert der Motor auch bei diesem Betriebspunkt während des Purgings ca. 400 ppm NO, welche im vordersten Teil des Katalysators auf Grund des niedrigen NO/CO-Verhältnisses zu NH₃ umgewandelt werden (Formel 4-26).

Da der Wasserstoff während des gesamten Purgingvorgangs zur NO_x-Regeneration benötigt wird, ist eine Ammoniakbildung nur aus NO möglich (Formel 4-26) und folglich bei 400 ppm begrenzt.

Gleich wie H₂ ist auch Ammoniak erst dann messbar, wenn letzterer im jeweiligen LNT-Bereich nicht mehr zur NO_x-Reduktion (Formel 4-21 und 4-22) verbraucht wird. Folglich ist nach 6“ kein Wasserstoff und Ammoniak messbar, da diese zur Freisetzung und Reduktion der NO_x verbraucht werden, die im hinteren Drittel des LNT noch gespeichert sind.

Da im hinteren Teil des LNT während des gesamten Purgingvorgangs NO freigesetzt wird (NO/CO > 1), wird auch bis zu Ende des Purgings N₂O gebildet (Formel 4-24).

CH₄, welches beim Fett-Betrieb gebildet wird, kann aufgrund der etwas höheren Temperatur als bei BP 4, bei diesem Betriebspunkt teilweise abgebaut werden.

Da bei diesem Betriebspunkt die Mager/Fett-Umschaltung wesentlich besser funktioniert als bei BP 4, werden aufgrund des geringeren Desorptionspeaks während der Purgingphase nur 0,6 g NO_x vom LNT emittiert, wobei zuvor 4,19 g eingespeichert wurden. Demzufolge ergibt sich eine deutlich bessere DeNO_x-Effizienz von 86 %.

Ein Vergleich der Purgingtests aller untersuchten Katalysatoren ist in Abbildung 4-24 ersichtlich. Die LNTs wurden jeweils bis 50 % NO_x-Schlupf beladen und anschließend für 30 Sekunden gepurgt.

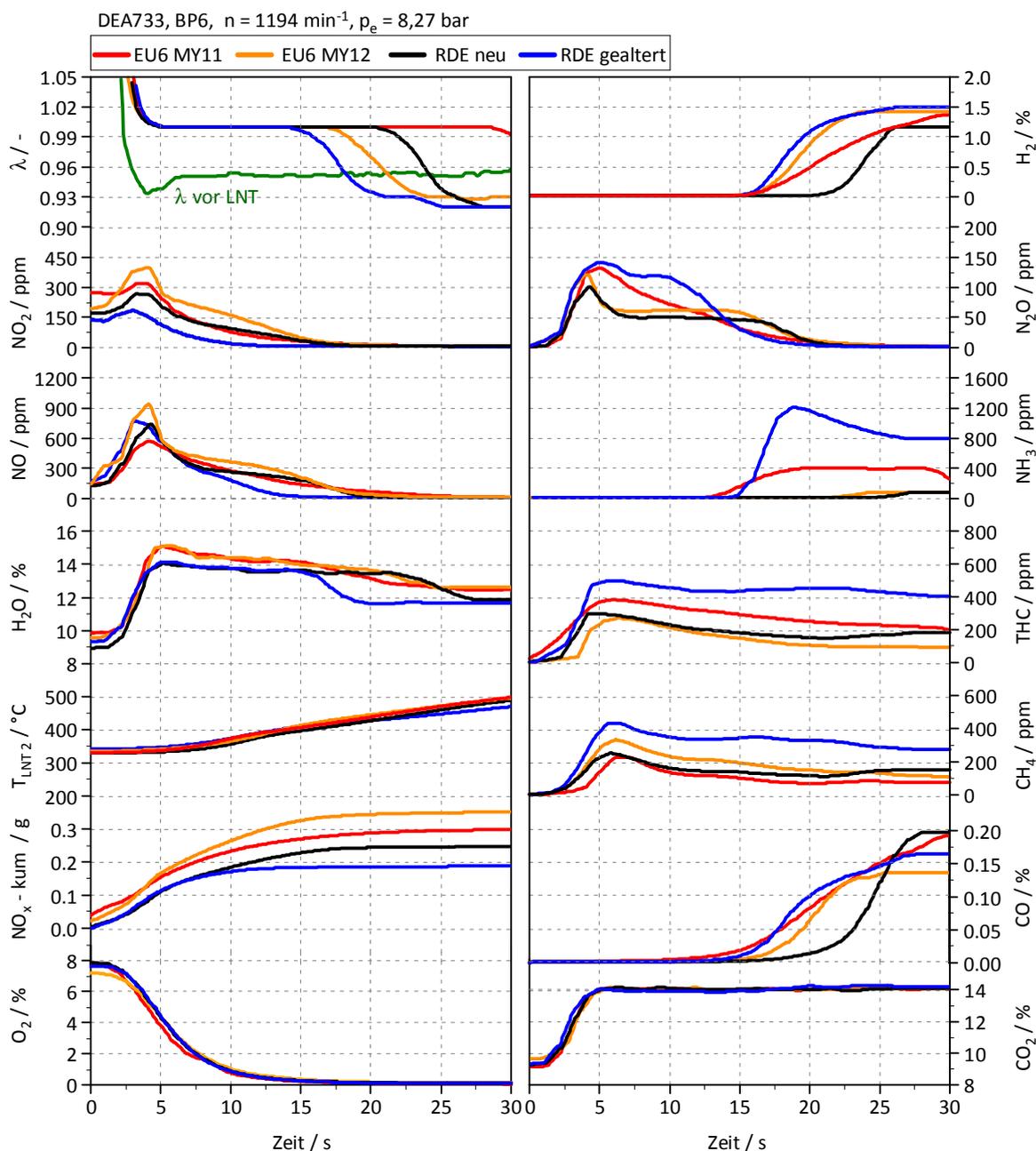


Abbildung 4-24: Purgungsvergleich alle LNTs bei BP 6

Der gealterte RDE ist bereits nach 18 s leer (Lambda-Kreuzung) da er zuvor bis zu 50 % Schlupf wesentlich weniger Stickoxide speichern konnte, als die anderen LNTs (siehe auch Abbildung 4-8). Bei dem EU6 MY11 handelt es sich um einen 6“ Katalysator, weshalb die 30 Sekunden nicht ausreichen, um ihn vollständig zu entleeren (keine Lambda-Kreuzung). Die Abgaszusammensetzung wurde jedoch bei allen LNTs nach 4“ gemessen, um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

Aufgrund der schlechten Oxidationsfähigkeit des gealterten RDE-Katalysators sind die NH_3 , N_2O , THC sowie CH_4 Emissionen deutlich höher als bei den restlichen LNTs. Wie schon bei

den vorigen Untersuchungen ist auch hier eine Verbesserung des Oxidationsvermögens von MY11 auf MY12 erkennbar, wodurch der neuere LNT wesentlich weniger HC, CO und NH₃ emittiert. Die geringsten NH₃ und N₂O Emissionen weist der neue RDE LNT auf.

Ein Vergleich der Purgingtests aller Katalysatorstechnologien bei Betriebspunkt 4 befindet sich in Anhang D.

4.3.5 Lean/Rich-Cycles

Bei einem Lean/Rich-Cycle werden aufeinanderfolgend mehrere Mager- und Fett-Phasen gefahren. Dabei werden im Mager-Betrieb Stickoxide im LNT gespeichert, die dann während der kurzen Fett-Phase reduziert werden. Nach einer gewissen Einschwingzeit befindet sich der Katalysator im stabilen Gleichgewicht und somit geben diese Tests Aufschluss darüber, welche DeNO_x-Effizienz im realen Betrieb erreicht werden kann. Für eine gute Stickoxidreduktion ist nicht nur eine hohe Speicherkapazität, sondern auch eine möglichst effektive Regeneration des LNT notwendig. Einen großen Einfluss auf die Effizienz hat das zeitliche Verhältnis zwischen Mager- und Fett-Phase.

In Abbildung 4-25 sind als Beispiel zwei verschiedene Zyklen bei Betriebspunkt 5 dargestellt. Bei einer Mager-Phase von 150 Sekunden und einer Fett-Phase von fünf Sekunden stellt sich kein stabiler Zustand ein. Durch die lange Speicherphase wird viel NO_x gespeichert, welches zu Beginn der Fett-Phase freigesetzt wird, aber nicht vollständig reduziert werden kann. Dadurch entsteht bei jeder Umschaltung auf Fett-Betrieb eine hohe NO_x Spitze. Die kurze Fett-Phase von nur fünf Sekunden führt dazu, dass der LNT nie vollständig entleert werden kann und der Katalysator immer voller wird. Wie schon vorher beschrieben, führt eine steigende Beladung zu einem höheren Schlupf, wodurch die NO_x-Spitzen immer höher werden. Folglich wird bei diesem L/R-Verhältnis nie ein stabiler Zustand erreicht. Bei dem Test mit einem Mager/Fett-Verhältnis von 40/10 ist ersichtlich, dass die NO_x-Spitzen nach dem LNT rasch kleiner werden und schon nach ca. 300 Sekunden konstant bei 25 ppm bleiben. Durch die kürzere Mager-Phase werden weniger Stickoxide eingespeichert weshalb die NO_x-Spitzen bei Beginn der Fett-Phase viel kleiner sind. Dank der längeren Regenerationsphasen wird der LNT jedes Mal vollständig entleert und besitzt somit im Mager-Betrieb wieder die volle Speicherkapazität. Demzufolge ergibt sich hier im stabilen Bereich eine deutlich bessere DeNO_x-Effizienz von ca. 80 %. Die häufigeren und länger dauernden Fett-Phasen bedingen natürlich einen wesentlich höheren Kraftstoffmehrverbrauch von 6,8 % im Vergleich zu 1,2 %. [23].

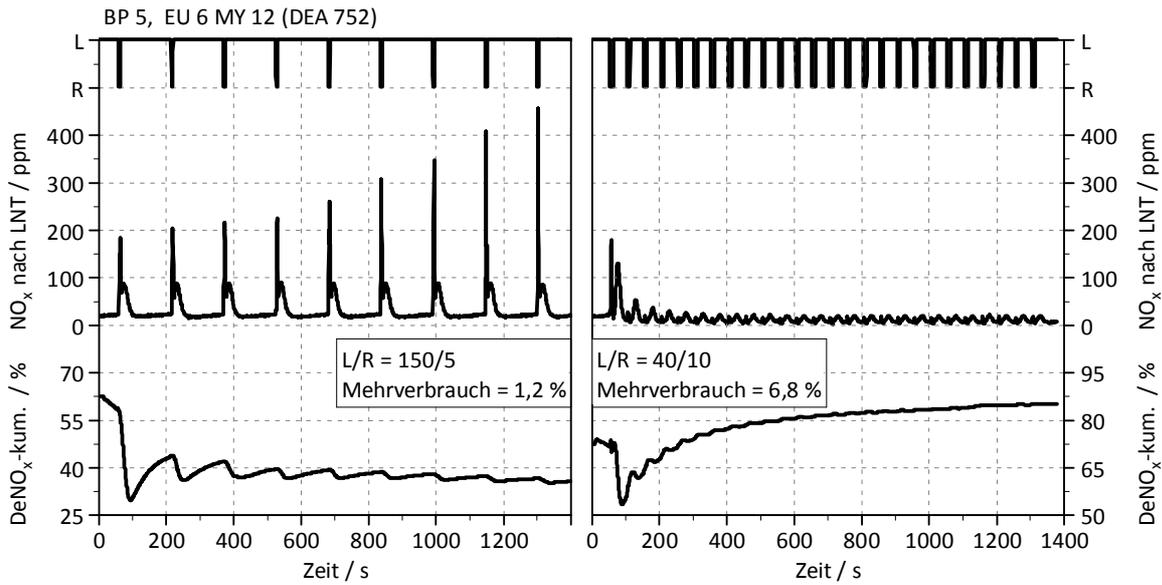


Abbildung 4-25: Vergleich L/R-cycles BP 5

Abbildung 4-26 zeigt die DeNO_x-Effizienz der ausgewählten Betriebspunkte bei verschiedenen L/R-Verhältnissen. Bei kleineren L/R-Verhältnissen steigt aufgrund des größeren Fettanteils die Temperatur im Katalysator. Wie schon bei den Speichertests festgestellt wurde, führt das zu einer Verschlechterung der Speicherkapazität. Durch ein kleineres L/R-Verhältnis sinkt aber auch die NO_x-Spitze bei der Umschaltung auf fett und der LNT kann bei jedem Purging vollständig entleert werden. Diese Vorteile überwiegen und es ergibt sich bei allen Betriebspunkten eine steigende DeNO_x-Effizienz mit sinkendem L/R-Verhältnis.

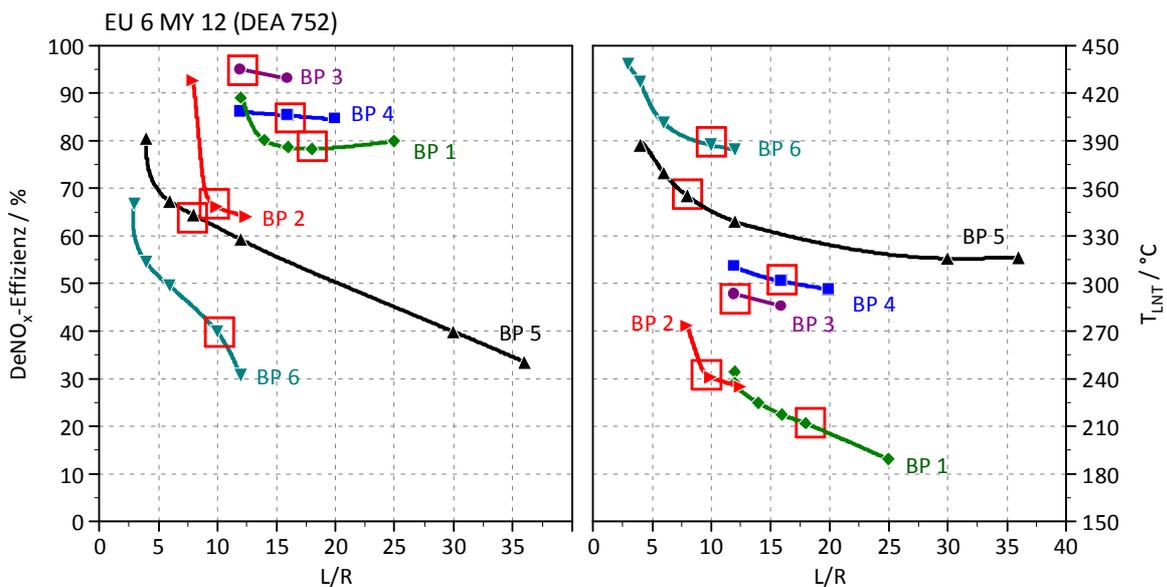


Abbildung 4-26: LR-Cycles, Vergleich Betriebspunkte

Für eine möglichst hohe Stickoxidreduktion ist somit ein niedriges L/R-Verhältnis notwendig. Dies führt zu einem Zielkonflikt zwischen NO_x -Reduktion und Mehrverbrauch, der in Abbildung 4-27 am Beispiel von Betriebspunkt 5 dargestellt ist.

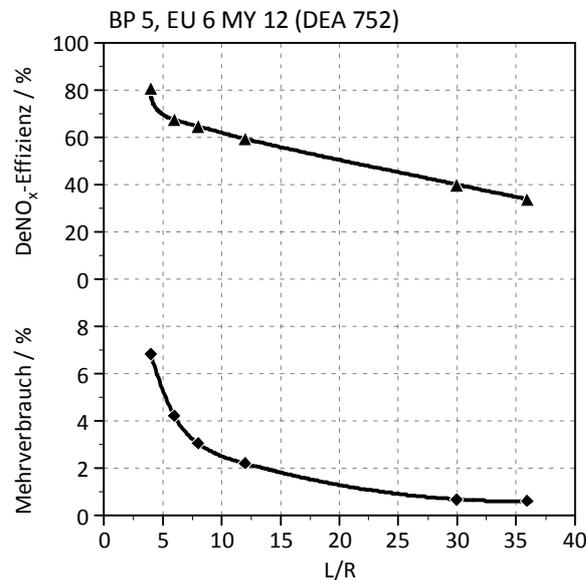


Abbildung 4-27: DeNO_x, Mehrverbrauch Zielkonflikt

Ein niedriges L/R-Verhältnis führt zu einer hohen DeNO_x-Effizienz aber auch zu einem höheren Kraftstoffverbrauch. Folglich muss abhängig von der notwendigen NO_x -Reduktion und des zulässigen Mehrverbrauchs ein passendes L/R-Verhältnis gewählt werden. Die für die jeweiligen Betriebspunkte ausgewählten L/R-Verhältnisse sind in Abbildung 4-26 rot umrahmt.

Damit die verschiedenen Speicherkatalysatoren miteinander verglichen werden können, wurde für jeden Betriebspunkt ein L/R-Konfiguration ausgewählt, mit der alle LNTs untersucht wurden. Für diesen Versuch wurden die LNTs bei dem jeweiligen Betriebspunkt für 1800 Sekunden im L/R-Modus betrieben. Um Einflüsse von Einschwingvorgängen zu eliminieren und sicherzugehen, dass sich der Katalysator im Gleichgewichtszustand befindet, wurden die Messergebnisse nur über die letzten drei Zyklen gemittelt (siehe Abbildung 4-28).

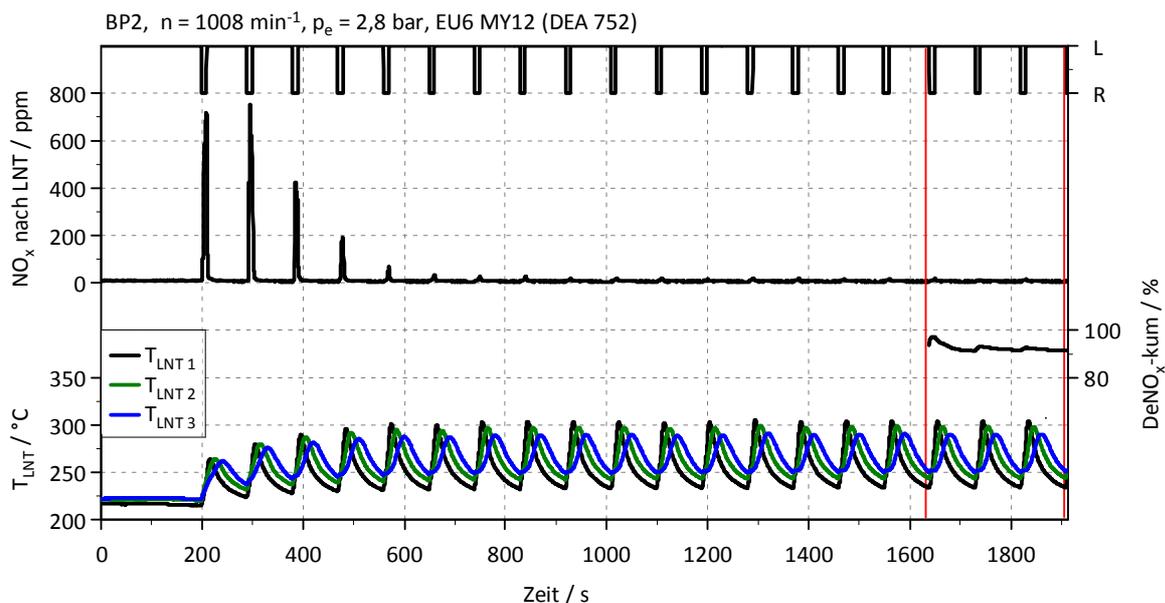
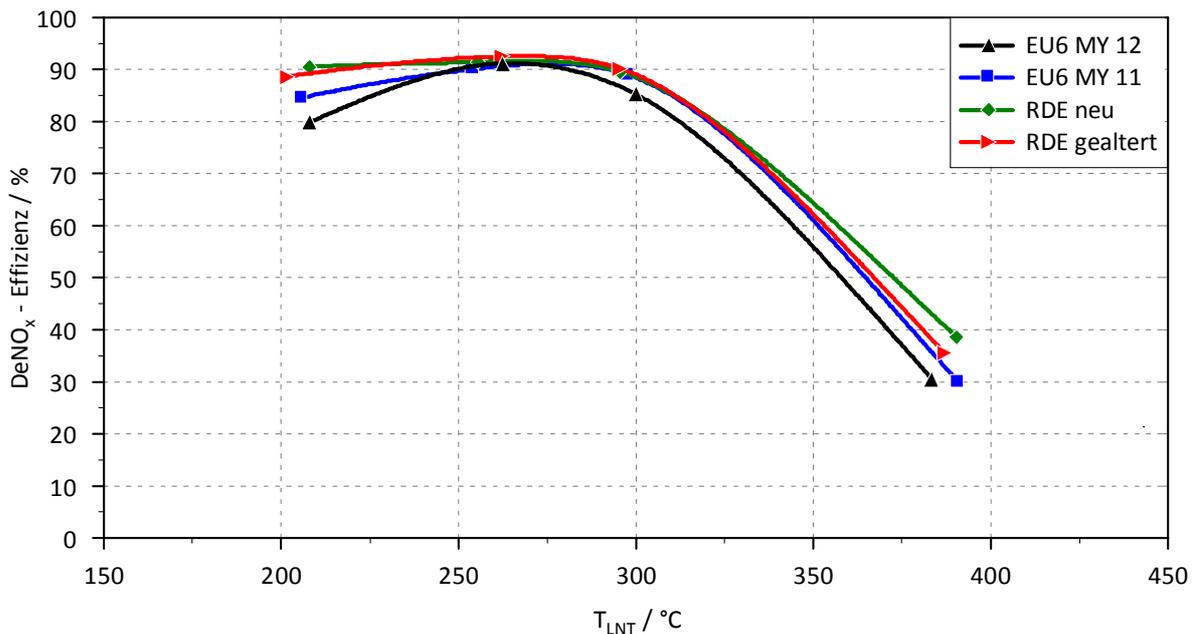


Abbildung 4-28: Messvorgang L/R-Cycles

In Abbildung 4-29 sind die DeNO_x-Ergebnisse der untersuchten LNTs über der Temperatur dargestellt. Die beiden RDE-Katalysatoren erreichen über den gesamten Temperaturbereich die höchste DeNO_x-Effizienz. Besonders bei niedrigen Temperaturen sind sie hier deutlich besser, obwohl sie im Niedertemperaturbereich bei den Speichertests schlechter abgeschnitten haben als die EU6 LNTs. Bei hohen Temperaturen waren die RDE-Katalysatoren bereits bei den Speichertests am besten und weisen auch hier die höchste DeNO_x-Effizienz auf. Daraus lässt sich schließen, dass durch eine Technologieverbesserung das Purging-Verhalten der RDE Katalysatoren bei niedrigen Temperaturen stark verbessert wurde. Die Alterung wirkt sich im L/R-Betrieb deutlich weniger aus als bei den Speichertests und hat nur bei hohen Temperaturen Einfluss auf die NO_x-Reduktion. Das schlechteste DeNO_x-Ergebnis über den gesamten Temperaturbereich erzielte der EU6 MY12 LNT.

Abbildung 4-29: L/R, Ergebnisse DeNO_x

4.3.6 Kaltstart-Test

Bei diesem Test wurde der Einfluss des Beladungszustandes des LNT auf die CO- bzw. HC-Konvertierung sowie auf das NO_x-Speicherverhalten beim Kaltstart untersucht. Dazu wurde der Motor im kalten Zustand gestartet und für 1500 Sekunden bei $n = 1000 \text{ min}^{-1}$ und einem Drehmoment von 53 Nm betrieben. Anschließend wurden Drehzahl und Last auf 2300 min^{-1} und 230 Nm erhöht. Die Emissionen nach dem LNT wurden dabei von Beginn an aufgenommen, um die Konvertierungsraten von CO, HC und NO_x während der Warmlaufphase zu bestimmen. Dieser Kaltstarttest wurde mit und ohne Vorbeladung des LNTs durchgeführt und ist in Abbildung 4-30 dargestellt. Die Katalysatortemperatur ist nach dem Start noch sehr niedrig, eine Vorbeladung des LNT wirkt sich während der ersten 800 Sekunden besonders negativ auf die Reduktion von CO und HC aus. Nach dem roten Cursor, wenn der LNT 210 °C erreicht hat, werden CO und HC unabhängig von NO_x-Beladung fast vollständig reduziert. Über den ganzen Test gesehen ergibt sich durch die Vorbeladung des LNT eine Verschlechterung der kumulierten Konvertierungsrate um 20 % bei Co und 9 % bei THC.

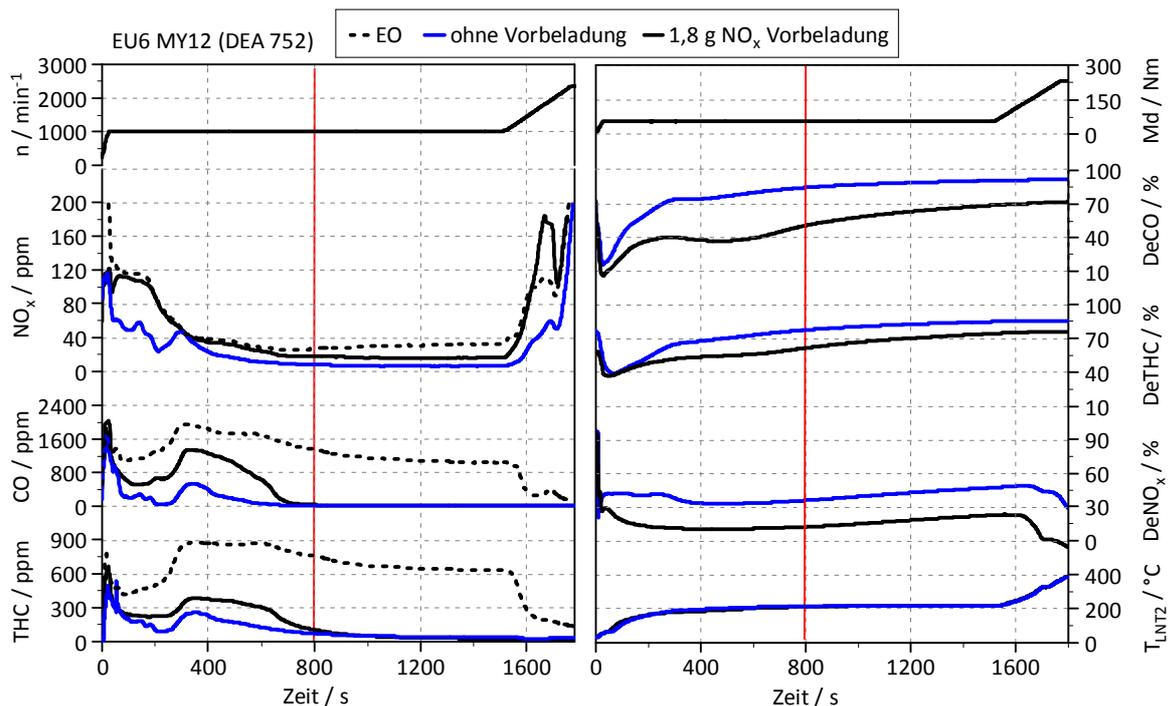


Abbildung 4-30: Kaltstart-Test mit und ohne Vorbeladung

Bei dem Test mit Vorbeladung wird ein Teil der vorher eingespeicherten Stickoxide freigesetzt, da aufgrund des Lastanstieges bei 1500 s das Luftverhältnis kurzzeitig abgesenkt wird. Diese NO_x können aufgrund der niedrigen LNT-Temperatur nicht eingespeichert werden und führen zum Absinken der kumulierten DeNO_x-Effizienz auf 0 %. Ohne Vorbeladung können hingegen, über den gesamten Kaltstarttest kumuliert, 30 % der Stickoxide eingespeichert werden.

Zusätzlich wurde bei dem Test ohne Vorbeladung auch eine Messung nach 2“ im LNT durchgeführt. Dabei ist zu erkennen, dass CO während der ersten Hälfte des Kaltstarttests fast ausschließlich im hinteren Teil des Katalysators oxidiert wird (siehe Abbildung 4-31). Mit steigender LNT-Temperatur wird jedoch immer mehr CO in den ersten 2“ des LNT konvertiert. Dieses Verhalten lässt sich dadurch erklären, dass der vordere Teil des Katalysators länger braucht um warm zu werden. Wie in Abbildung 4-32 ersichtlich, steigen die Temperaturen im LNT durch die Oxidationsreaktionen an, T_{LNT1}²⁴ erreicht jedoch erst nach ca. 1000 Sekunden 200 °C.

Auffällig ist ein gleichzeitiger Anstieg von CO, HC und NO_x zwischen 200 und 600 Sekunden. Aus Abbildung 4-31 ist ersichtlich, dass in diesem Zeitraum T_{LNT2} im Vergleich zu T_{LNT3} nur gering ansteigt und eine markante Differenz zwischen beiden Temperaturen vorliegt. Daraus lässt sich schließen, dass der Emissionsanstieg zwischen 200 und 600 Sekunden vermutlich mit Verdampfungseffekten von eingelagertem H₂O im LNT zusammenhängt. Die genaue Ursache dieses Emissionsanstiegs konnte jedoch nicht herausgefunden werden.

²⁴ Die Position der Temperaturmessstellen im LNT ist in Abbildung 3-4 ersichtlich

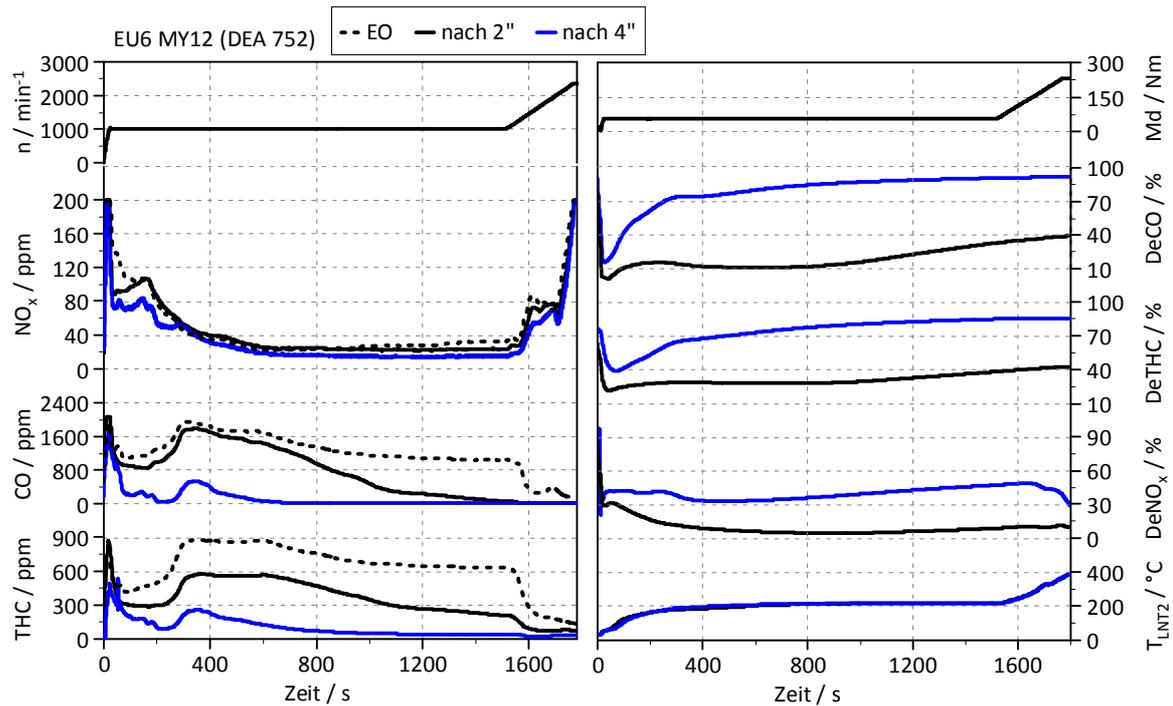


Abbildung 4-31: Ligth-off-Test nach 2'' und 4''

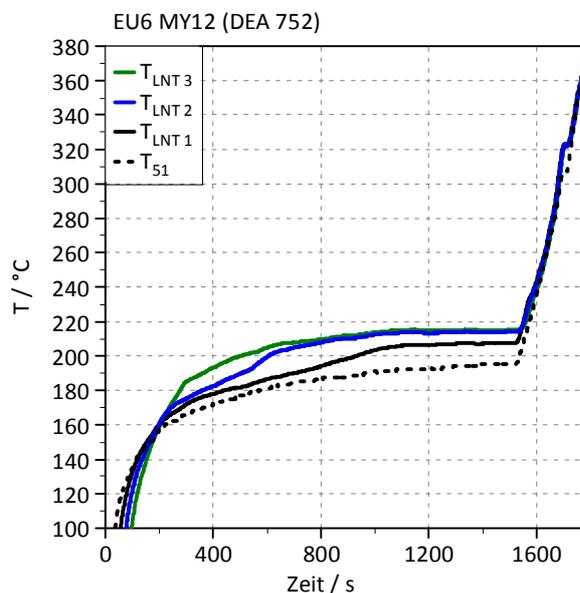


Abbildung 4-32: Temperaturverlauf bei Kaltstarttest

Diese Untersuchungen zeigten, dass eine Vorbeladung des LNT die CO-, HC- sowie die NO_x-Konvertierung in der Warmlaufphase enorm verschlechtert. Im realen Betrieb ist es demzufolge vorteilhaft, wenn der LNT vor dem Abstellen des Motors regeneriert wird. Zusätzlich könnte eine optimierte Warmlaufkalibrierung, die für eine schnellere Erwärmung des LNT sorgt, die CO- und HC-Emissionen beim Kaltstart deutlich absenken.

4.3.7 Entschwefelung

Wie schon in den Grundlagen beschrieben, werden mit der Zeit die Speicherplätze im LNT durch den im Kraftstoff befindlichen Schwefel besetzt. Folglich mussten während der Versuchsphase die Katalysatoren mehrmals entschwefelt werden. Es wurde jeweils nach 50 kg verbrauchtem Diesel ein Entschwefelungsvorgang durchgeführt, um eine Katalysatorvergiftung zu vermeiden. In Abbildung 4-33 ist der Verlauf einer Desulfatisierung dargestellt. Dabei wurde der Motor bei einer Drehzahl von $n = 2000 \text{ min}^{-1}$ und einem effektiven Mitteldruck von $p_e = 5 \text{ bar}$ abwechselnd fett und mager betrieben. Das Verhältnis von fett zu mager betrug dabei 6/4 Sekunden. Es musste ein Temperaturfenster zwischen 600°C und 650°C eingehalten werden, damit sich das Schwefeldioxid vom Barium lösen konnte. Nach 15 Minuten in diesem Betriebszustand war der Katalysator vollständig von Schwefel befreit und der Entschwefelungsvorgang konnte beendet werden.

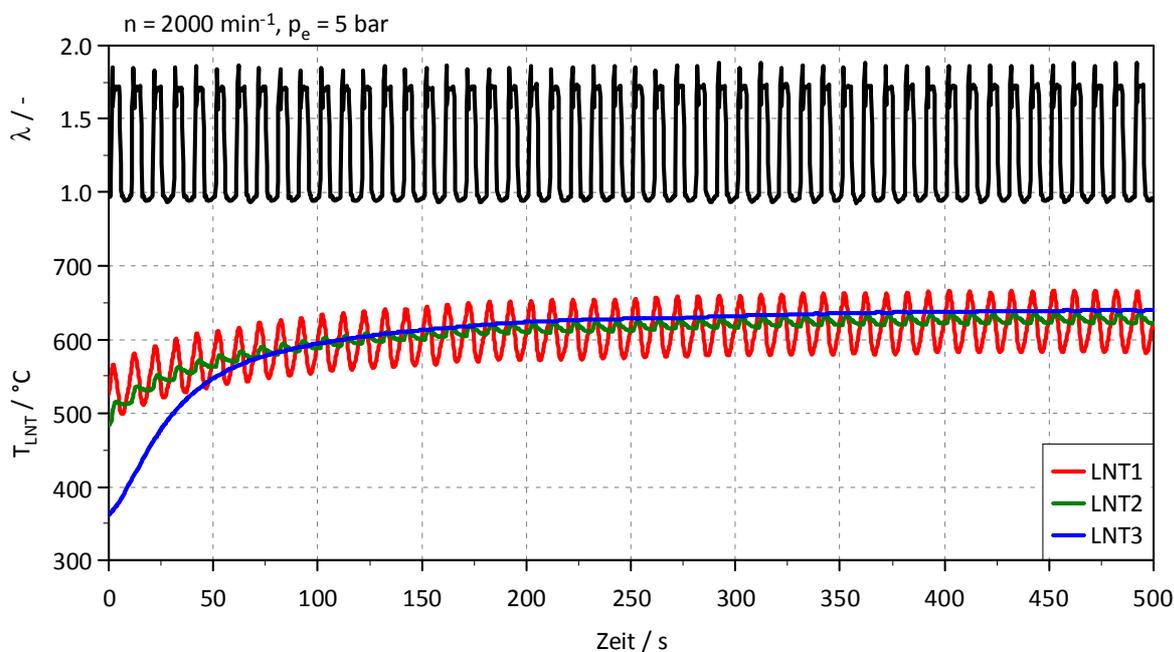


Abbildung 4-33: Entschwefelungsvorgang

In Abbildung 4-34 werden die Referenzmessungen, die vor und nach dem Entschwefeln durchgeführt wurden, verglichen. Es ist deutlich erkennbar, dass bei dem Speichertest nach der Desulfatisierung der NO_x -Schlupf niedriger ist und somit die Entschwefelung erfolgreich war.

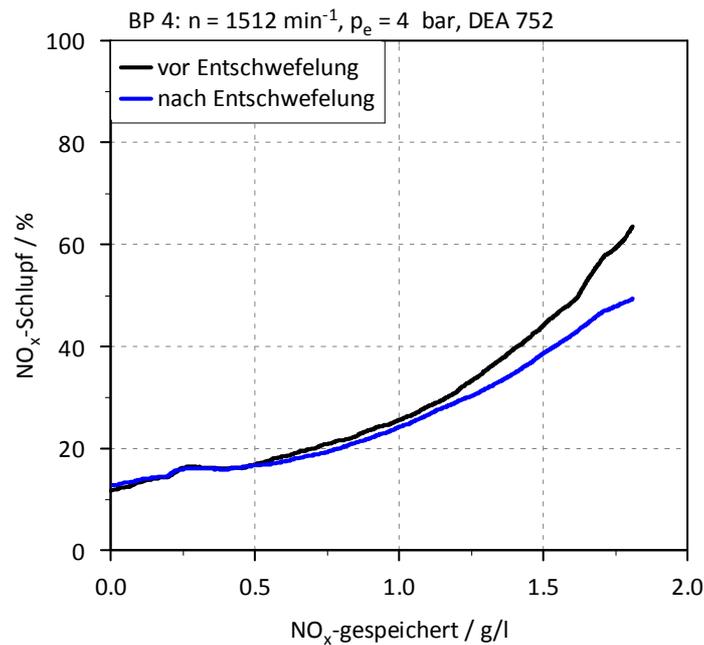


Abbildung 4-34: Speichertest vor und nach dem Entschwefeln

4.4 Diskussion der Charakterisierungs-Ergebnisse

Bei den Speichertests wurden die NO_x-Speicherfähigkeit sowie die CO- und HC-Konvertierung der jeweiligen Katalysatoren untersucht. Durch den Vergleich dieser Messungen stellte sich heraus, dass durch die neue RDE-Technologie die Speicherfähigkeit im Hochtemperaturbereich erheblich verbessert wurde. Bei niedrigen Temperaturen haben die RDE-Katalysatoren eine geringere Speicherkapazität als die EU6-LNTs. Aufgrund einer Weiterentwicklung der Katalysatortechnologie konnte jedoch das Purging-Verhalten im Niedertemperaturbereich verbessert werden, sodass die RDE-LNTs im L/R-Betrieb auch in diesem Temperaturbereich ein besseres DeNO_x-Ergebnis als die EU6-Katalysatoren erzielten.

Weiters konnte eine Verbesserung der Oxidationsfähigkeit von EU6 MY11 auf EU6 MY12 festgestellt werden. Bei den L/R-Cycles erreichte der MY12 jedoch eine geringere NO_x-Konvertierung als der MY11.

Der Vergleich der beiden RDE LNTs zeigte deutlich den Einfluss von thermischer Alterung. Die Alterung führt zu einer Abnahme der Oxidationsfähigkeit, die sich insbesondere bei sehr niedrigen Temperaturen stark auf die Speicherkapazität des LNTs auswirkt. Dagegen sind die Auswirkungen der Alterung im Temperaturbereich um 350°C eher gering (siehe Abbildung 4-35).

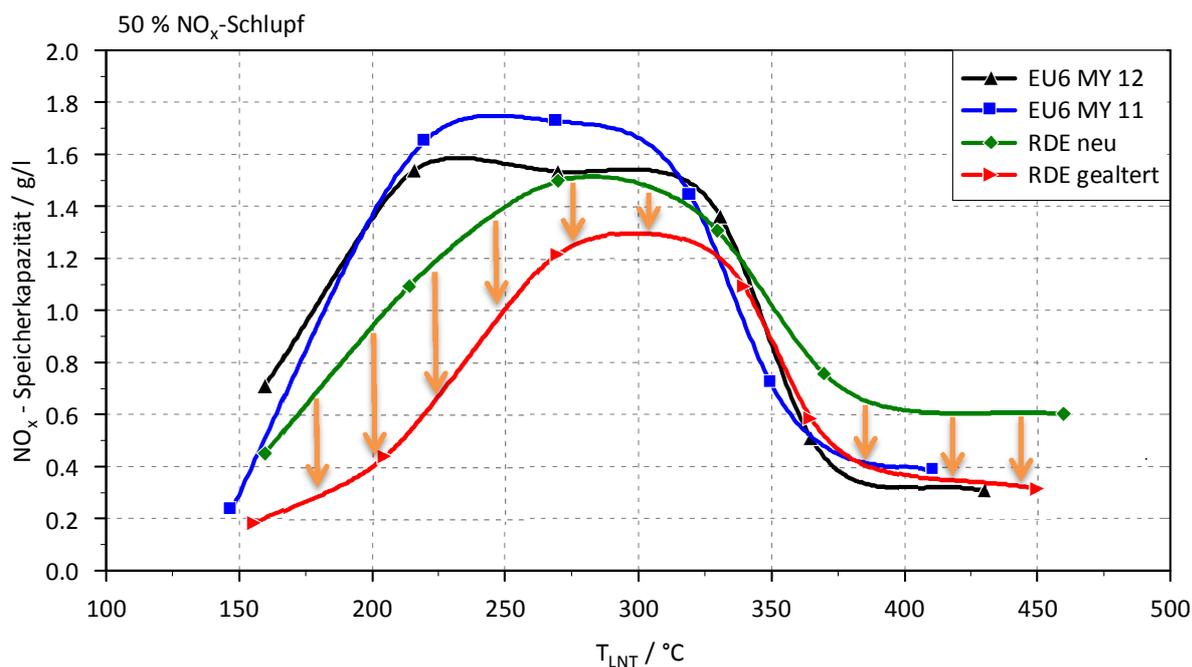


Abbildung 4-35: Einfluss der Alterung bei RDE-LNTs

Auch im L/R-Betrieb sind die Auswirkungen der Alterung auf die NO_x-Reduktion nur gering, weshalb hier der gealterte RDE-Katalysator über den gesamten Temperaturbereich besser abschneidet als die beiden EU6-Katalysatoren.

Ferner zeigten die Untersuchungen, dass der NO_x-Beladungszustand bei niedrigen Temperaturen Einfluss auf das Oxidationsvermögen des LNT hat und sich die CO- bzw. HC-Konvertierung durch eine Vorbeladung des LNT beim Kaltstart deutlich verschlechtert.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sich durch die neue RDE-Technologie moderate Verbesserungen ergeben haben, die besonders bei hohen Temperaturen deutliche Vorteile bringen. Für hochdynamische Fahrzyklen wie den WLTC sind solche Speicherkatalysatoren dadurch besser geeignet als die EU6 LNTs.

5 LNT Emissionierungszyklen

Anknüpfend an die stationären Charakterisierungstests wurden NEDC- bzw. Artemis130²⁵-Zyklen am Prüfstand mit verschiedenen Fahrzeugen und den gleichen Katalysatoren, wie in Tabelle 4-1 ersichtlich, gefahren. Ziel dieser Untersuchungen war es, Aussagen darüber zu treffen, bis zu welcher Fahrzeugklasse ein LNT unter Berücksichtigung zukünftiger Emissionsvorschriften (Euro6b) sinnvoll eingesetzt werden kann. Die Artemis130-Zyklen gelten als repräsentativ für die real driving emissions (RDE), die möglicherweise ab 2017 in Kraft treten, siehe Kapitel 1.

5.1 Versuchsaufbau

Um bei den Zyklen akzeptable Versuchsergebnisse zu erlangen, kamen 6“ Speicherkatalysatoren zum Einsatz. Bei der Technologie EU6 MY12 sowie den beiden RDE-Katalysatoren stand jeweils nur ein 4“ Katalysator zur Verfügung, weshalb ein weiterer 4“ LNT (RDE neu) anschließend an genannte Katalysatoren verbaut wurde. Bei Letzterem wurden die Emissionen nach 2“ gemessen, wodurch in Summe wiederum die gewünschten 6“ an Speicherlänge²⁶ zur Verfügung standen, ersichtlich aus Abbildung 5-1.

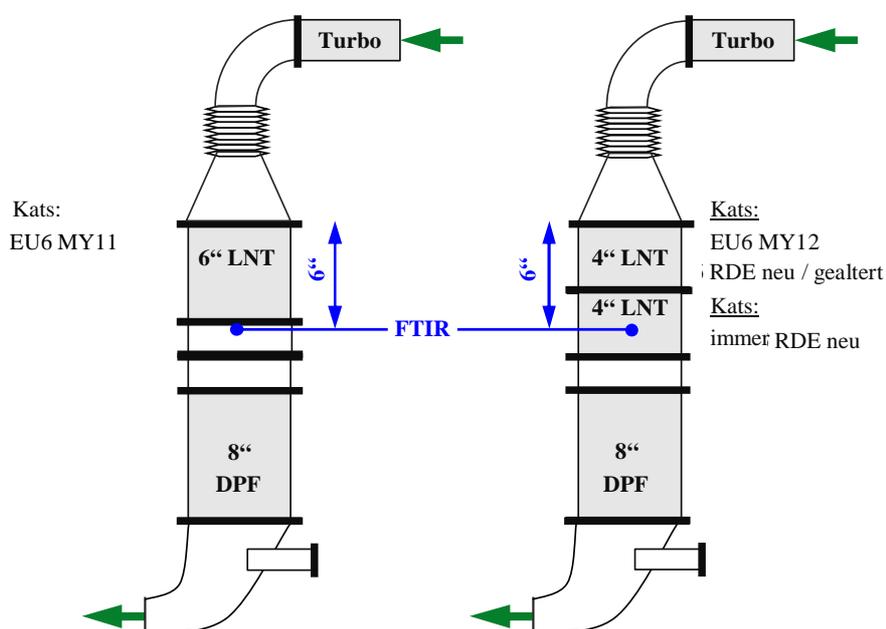


Abbildung 5-1: Versuchsaufbau für NEDC und Artemis130

²⁵ Artemis130 – in diesem Zyklus wird unter anderem eine Autobahnfahrt bei 130 km/h simuliert

²⁶ Bei einer Länge von 6“ entspricht das Katalysatorvolumen genau dem Hubvolumen des Motors (2,4 dm³)

5.2 Simulierte Fahrzeuge

Aus Tabelle 5-1 sind die am Motorprüfstand abgebildeten Fahrzeuge ersichtlich. Es handelt sich dabei um jeweils ein Auto des B-, C- und D-Segments. Die Zyklen wurden allesamt von der *AVL List GmbH* berechnet und in weiterer Folge zur Verfügung gestellt. Bei dem Fahrzeug VW GolfEVO handelt es sich um ein Modell mit reduzierten Fahrwiderständen im Vergleich zum bereits in Serie befindlichen VW Golf.

Tabelle 5-1: simulierte Fahrzeuge

Fahrzeugklasse	Fahrzeug	Hubraum	Getriebe
B-Segment	VW GolfEVO	1,46L	Manual Transmission (MT)
C-Segment	VW Golf	1,46L	Manual Transmission (MT)
D-Segment	Volvo S80	2,40L	Automatic Transmission (AT)

5.3 Berücksichtigung des Hubraumes

Um alle drei Fahrzeuge mit ein und demselben Motor darstellen zu können, wurde der simulierte n/BMEP^{27} -Verlauf aller drei Modelle übernommen. Folglich war die real gemessene Leistung des 2,4Liter Dieselmotors bei den Modellen des B- und C-Segments um den Faktor $2,4/1,46$ größer als gewünscht. Die kumulierten Emissionen wurden anschließend mit diesem Faktor dividiert, ebenso wie der Kraftstoffverbrauch, ersichtlich aus Formel 5-1.

$$x_{\text{Golf bzw. GolfEVO}} = x_{\text{Volvo}} \frac{1,46}{2,4} \quad 5-1$$

Auch wenn bei genannter Vorgehensweise mit Abweichungen vom realen Fahrzeugbetrieb zu rechnen ist, beispielsweise durch die verringerte Reibung infolge niedrigerer Zylinderanzahl, so ist sie doch hinreichend genau, um Aussagen über den Einsatz eines NO_x -Speicherkatalysators in der jeweiligen Fahrzeugklasse zu treffen.

5.4 Versuchsergebnisse

Wie bereits erwähnt, unterscheiden sich die n/M -Verläufe des VW Golf und VW GolfEVO lediglich durch unterschiedliche Fahrwiderstände, was sich in einem unterschiedlichen Drehmoment widerspiegelt. Die Drehzahlverläufe sind hingegen völlig ident, erkennbar aus Abbildung 5-2.

²⁷ BMEP – Brake Mean Effective Pressure (effektiver Mitteldruck)

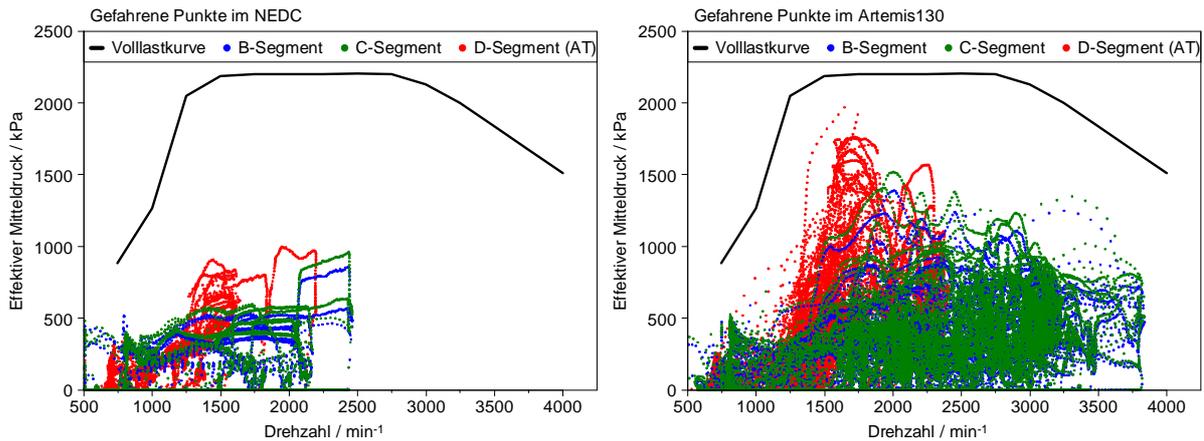


Abbildung 5-2: Gefahrene Betriebspunkte Im NEDC und Artemis130

Der Artemis130-Zyklus, als Repräsentant für RDE-Zyklen, deckt einen weiten Bereich des Motorkennfelds ab, wohingegen das Niveau des NEDC extrem niederlastig ist. Bei den Artemis130-Zyklen handelte es sich um Warmstarttests, die NEDCs werden konventionell kalt gestartet. Ferner ist gut zu erkennen, dass das Fahrzeug des C-Segments im Artemis130-Zyklus deutlich höherlastiger, dafür mit niedrigerer Drehzahl betrieben wird. Dies ist darauf zurückzuführen, dass für manuelle Getriebe das Einsetzen des 6. Ganges in besagtem Zyklus nicht gestattet ist, bei Automatikgetrieben hingegen eine solche Einschränkung nicht vorliegt.

Bereits an dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Applikation des Motors lediglich bis zu Betriebspunkten bei 3000 min⁻¹ mit AGR bedatet war, ersichtlich aus Abbildung 5-3. Bei höheren Drehzahlen sind die NO_x-Emissionen entsprechend hoch, bedingt durch den hohen Massenstrom die Konvertierungsrate allerdings gering. Eine Applikation mit Abgasrückführung wäre hier vorteilhaft, hätte aber höhere Rußemissionen zur Folge, was im realen Fahrbetrieb zu verkürzten Regenerationsintervallen des Partikelfilters führt. Letzteres korreliert mit einem höheren Kraftstoffverbrauch. Weitere Kennfelder der Applikation, wie beispielsweise Emissionen oder VTG²⁸-Position sind Anhang E zu entnehmen.

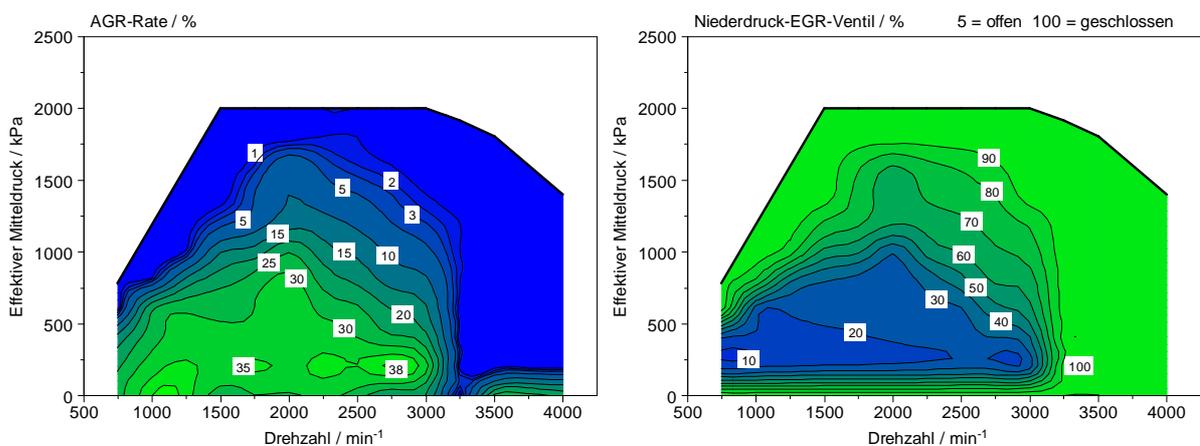


Abbildung 5-3: Kennfeld der AGR-Rate und der Niederdruck-EGR-Ventil Position

²⁸ VTG – Variable Turbinengeometrie

5.4.1 Artemis130-Zyklen

Der Artemis130-Zyklus besteht aus den drei Teilen, Stadt, Überland und Autobahn, welche unmittelbar hintereinander gefahren werden. Das Geschwindigkeitsprofil sowie die Emissionen vor dem LNT (Upstream / US) und nach dem LNT (Downstream / DS) sind in Abbildung 5-4 zu erkennen. Um brauchbare Emissionsergebnisse zu erhalten wurde der LNT zwölf Mal regeneriert (gepurgt). Gerade im Autobahnteil ist eine oftmalige Regeneration des LNTs erforderlich. Gut zu erkennen sind der massive Temperaturanstieg während des Purgens, sowie der dortige NO_x -Desorptionspeak. Des Weiteren kommt es während des Purgens zu erhöhten CO- und HC-Emissionen, wobei insbesondere die CH_4 -Emissionen als kritisch zu betrachten sind.

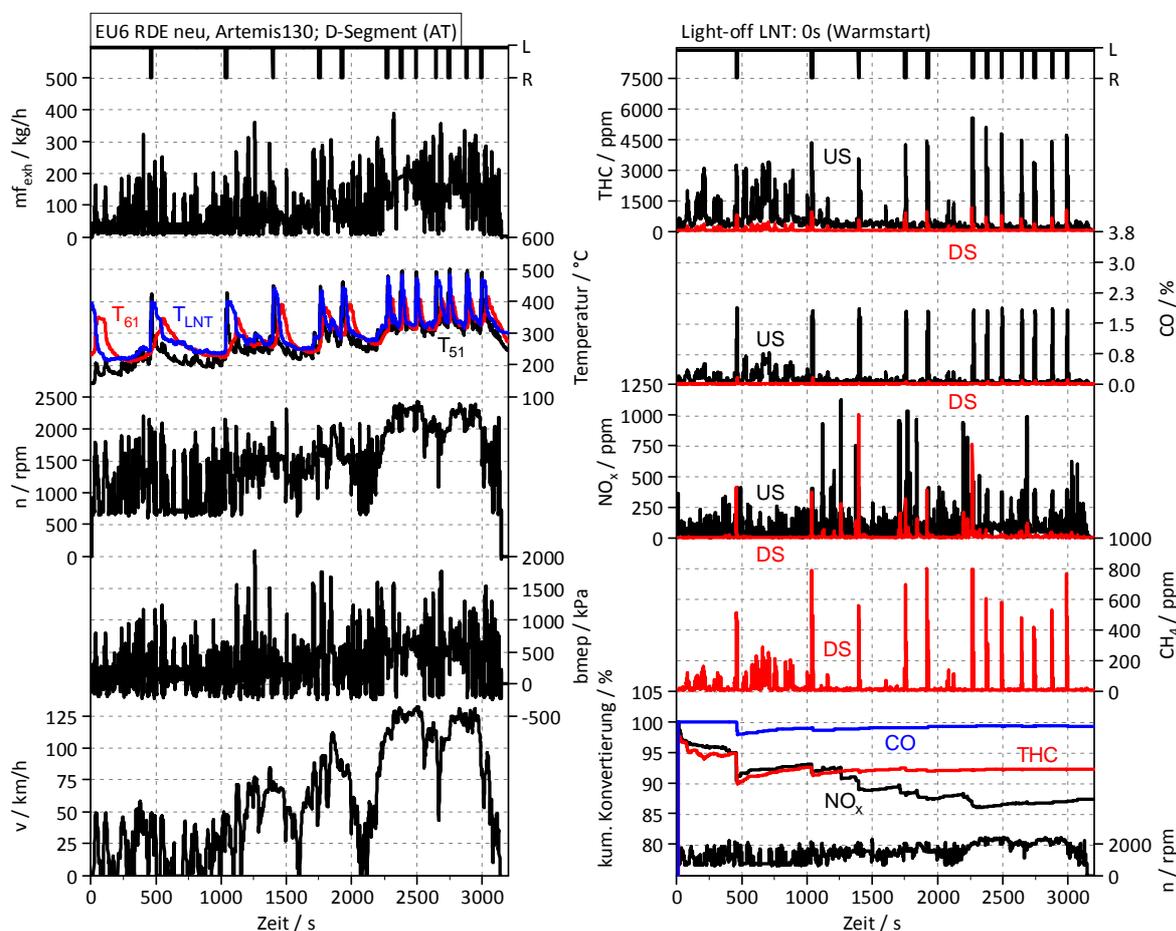


Abbildung 5-4: Artemis130 Übersicht

Die hohen Beschleunigungen im Zyklus und die dafür unzureichende Fett-Kalibrierung erforderten während des Purgens eine Konstantfahrt bei 2000 min^{-1} und 5 bar. Folglich wurde bei jedem Purgung-Vorgang, abweichend vom Zyklus der Betriebspunkt $2000 \text{ min}^{-1} / 5 \text{ bar}$ angefahren, ersichtlich aus Abbildung 5-5. Dauer und Zeit des Purgens waren für alle Katalysatoren ident, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten (einheitlicher Mehrverbrauch). Abhängig vom Katalysator, war in einigen Fällen das gewählte Regenerationsintervall (immer

12 s) zu lange. Folglich war der Katalysator bereits lange vor dem Ende der Purging-Phase leer, was an der Lambda-Kreuzung eindeutig zu erkennen ist. Ein adäquates Ende der Regeneration würde neben verbesserten Emissionen auch zu einer verringerten Fuel Penalty führen.

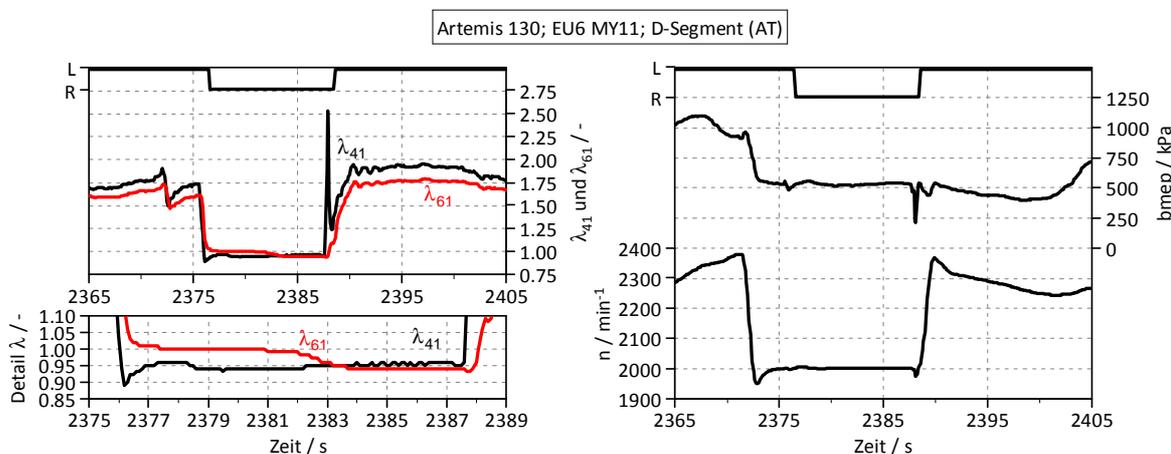


Abbildung 5-5: Konstantfahrt während des Purgens im Artemis130-Zyklus

In Abbildung 5-6 sind die kumulierten Emissionen für das Fahrzeug des D-Segments ersichtlich. Die gute Reproduzierbarkeit der US-Emissionen erlaubt einen qualitativ hochwertigen Vergleich der unterschiedlichen Katalysatortechnologien. Nicht nur die EO-Emissionen, sondern auch die TP-Emissionen steigen vorwiegend während dem Regenerationsbetrieb an. Insbesondere die Technologie MY11 sowie der gealterte RDE-Katalysator weisen einen massiven Anstieg der CO_{DS} -Emissionen in besagtem Betrieb auf. Primär ist dies auf eine reduzierte Wassergasreaktion (Formel 4-23) sowie auf das geringe Oxidationsverhalten am Ende der LNT-Regeneration zurückzuführen. Die während der Fettverbrennung vom Motor emittierten HC-Emissionen werden je nach Katalysatortechnologie oxidiert, wobei es zu einem massiven CH_4 -Anstieg kommt. Der neue RDE-Katalysator erzielt die mit Abstand höchste NO_x -Konvertierung, die Ergebnisse des gealterten LNTs befinden sich noch immer auf Niveau der anderen Technologien. Ein Blick auf die Lachgasemissionen verdeutlicht, dass die neuesten Technologien auch hier massive Vorteile aufweisen. Die NH_3 -Emissionen könnten durch einen rechtzeitigen Abbruch des Purgens drastisch gesenkt werden (Lambda-Kreuzung).

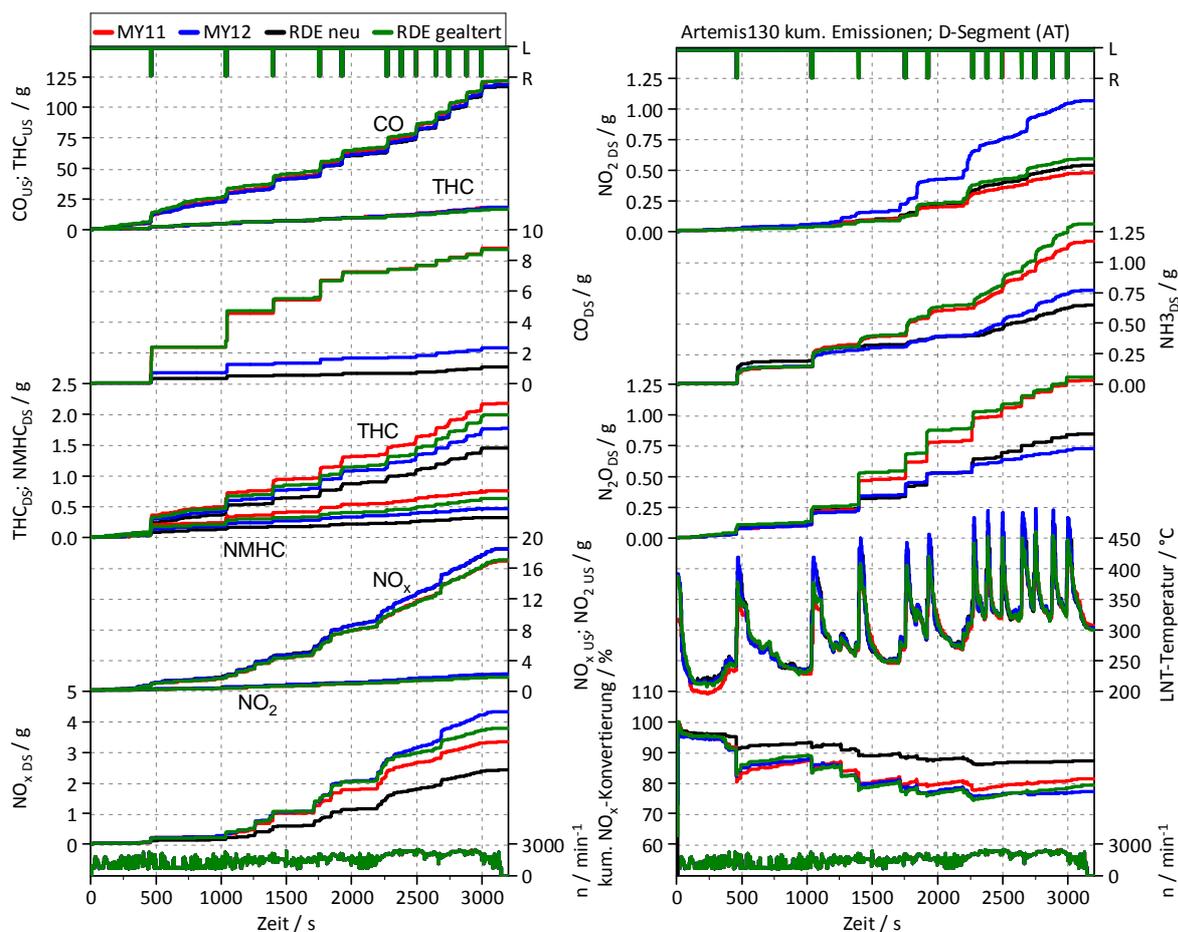


Abbildung 5-6: kumulierte Emissionen Artemis130-Zyklus

Die Diagramme der kumulierten Emissionen für die anderen beiden Fahrzeuge sind dem Anhang F zu entnehmen. Auch dort sind die Verläufe ähnlich.

Fahrzeugvergleich:

In Abbildung 5-7 sind die kumulierten Emissionen für die drei unterschiedlichen Fahrzeuge mit gleicher Katalysatortechnologie ersichtlich. Auffallend ist, dass das D-Segment-Fahrzeug die mit Abstand niedrigsten Emissionen aufweist. Bereits die EO-Werte sind auf deutlich niedrigerem Niveau. Wie zuvor erwähnt ist bei Handschaltgetrieben die Verwendung des sechsten Ganges untersagt, weshalb die simulierten Fahrzeuge des B- und C-Segments mit deutlich höherer Drehzahl betrieben werden. Durch die erwähnte fehlende AGR-Bedatung bei hohen Drehzahlen sind die NO_x-EO Werte entsprechend hoch. Insbesondere im Autobahnteil werden Drehzahlen größer als 3000 min⁻¹ erreicht und die NO_x-EO Emissionen sind dementsprechend hoch. Aufgrund der großen Massenströme können diese durch den Katalysator nur bedingt reduziert werden. Bei dem Fahrzeug des D-Segmentes wird der bedatete AGR-Bereich nur sehr selten verlassen, wodurch sich folglich niedrigere NO_x-EO Werte ergeben. Durch die hochlastige Betriebsweise in Verbindung mit niedrigeren

Drehzahlen ist auch die Temperatur im LNT deutlich höher.

Des Weiteren ist zu erkennen, dass die TP-Werte der CO- und HC-Emissionen primär während der Purgephassen ansteigen. Dort steigen sie insbesondere gegen Ende des Purgings stark an. Das ist zum Einen darauf zurückzuführen, dass der LNT in manchen Fällen zu lange gepurgt wurde und die CO- und HC-Emissionen durch das geringe Sauerstoffangebot nicht mehr reduziert werden können. Zusätzlich wird bei der Auslagerung der Stickoxide Sauerstoff frei, der besagte Emissionen entsprechend aufoxidiert (siehe Formel 4-6 und 4-7). Werden keine NO_x mehr ausgelagert (gegen Ende der Regeneration) verblasst dieser Effekt natürlich entsprechend.

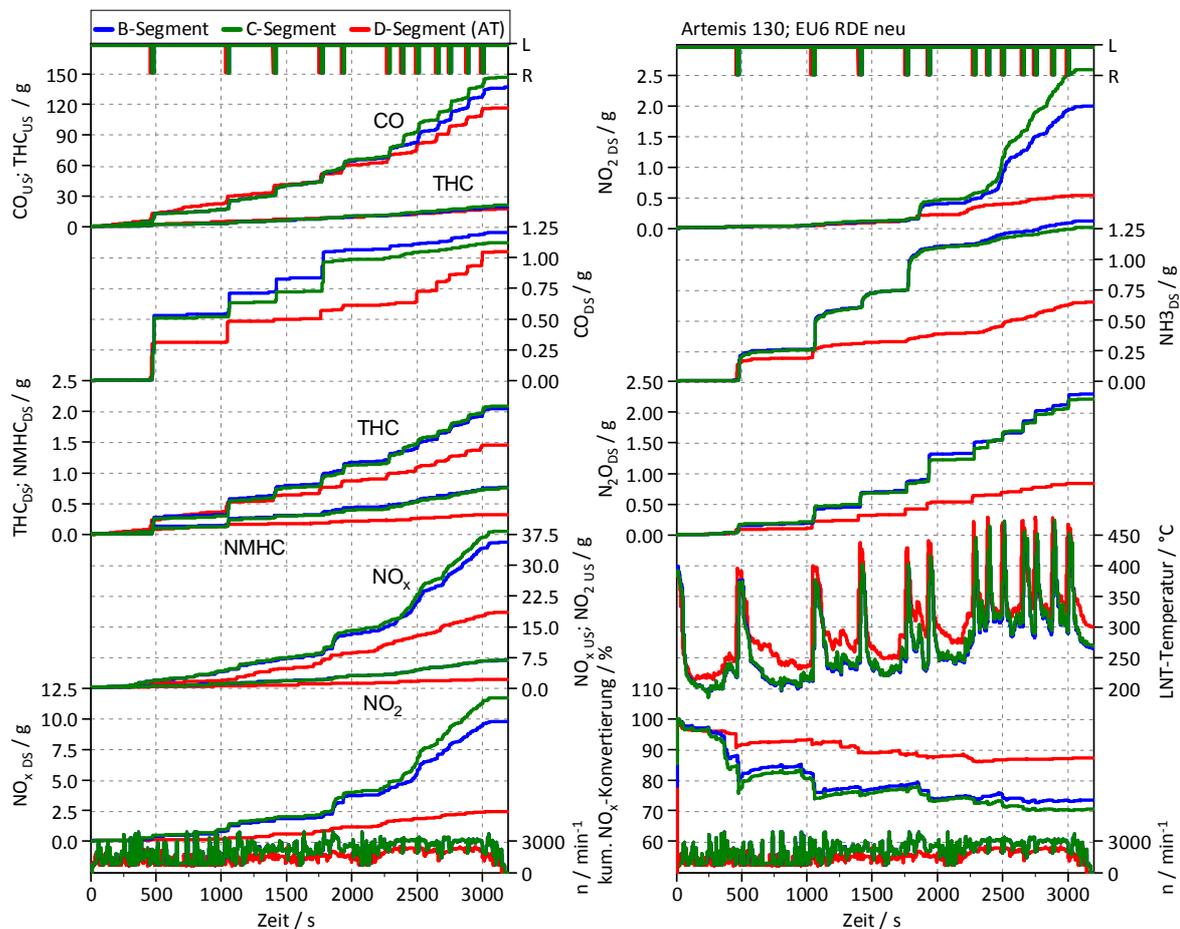


Abbildung 5-7: Fahrzeugvergleich im Artemis130-Zyklus mit RDE neu

Zusätzlich werden die CO-Emissionen durch das Auftreten der Wassergasreaktion verringert, das Gleichgewicht verschiebt sich abhängig von der Temperatur (siehe Abbildung 4-20). Je höher der Beladungszustand des LNT bis zum Zeitpunkt der Regeneration ist, desto höher ist der Desorptionspeak und dementsprechend mehr Sauerstoff, der anschließend wieder mit CO und HC umgesetzt wird, wird freigesetzt. Im Autobahnteil ist der Beladungszustand des LNT's im Fahrzeug des B- und C-Segments aufgrund oben genannter Effekte besonders hoch, der NO_x -Desorptionspeak entsprechend hoch und folglich der CO- und HC-Peak gering.

Überdies sei auf die Bedeutung des Temperatureinflusses hingewiesen, in Abhängigkeit dessen gewisse Reaktionen bevorzugt ablaufen. Das Temperatur-Histogramm in Abbildung 5-8 zeigt den Anteil der mittleren LNT-Temperatur in Prozent. Durch die höherlastige Betriebsweise des D-Segment Fahrzeugs, in Verbindung mit niedrigeren Drehzahlen, ist die Temperatur am Speicherkatalysator deutlich höher. Auch der geringere Leistungsbedarf zwischen B- und C-Segment-Fahrzeug ist ersichtlich, da sich dies (bei identer Drehzahlenforderung) in niedrigeren Temperaturen widerspiegelt. Ebenso ist der Abfall der kumulierten NO_x -Konvertierung zu erkennen, der durch den Desorptionspeak begründet ist. Beim Fahrzeug des D-Segments wurde im Autobahnteil derart oft gepurgt, sodass dieser Effekt nicht mehr zu erkennen ist. Folglich wäre es hier möglich gewesen weniger oft zu regenerieren und somit den Kraftstoffmehrerverbrauch zu verringern.

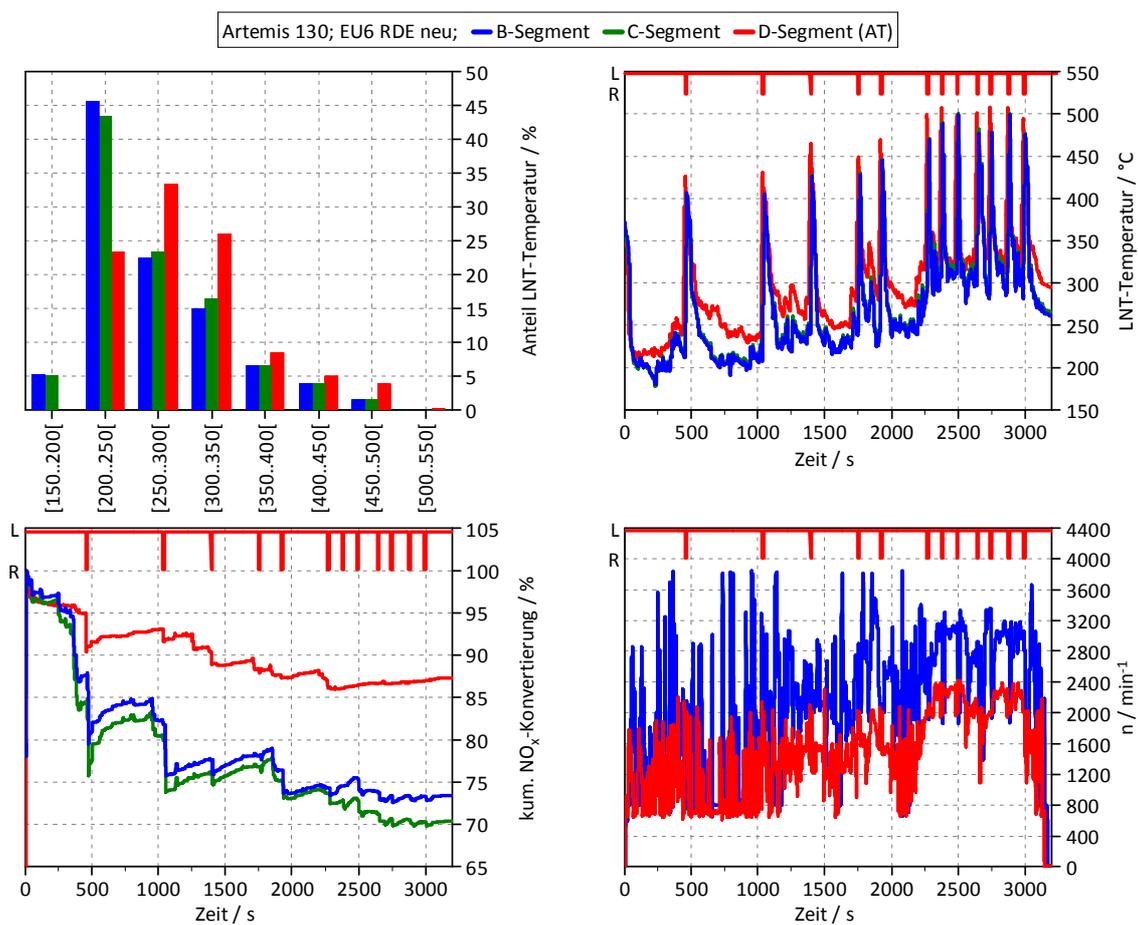


Abbildung 5-8: Temperatureinfluss auf NO_x -Konvertierung

Emissionsergebnisse:

Aktuell ist davon auszugehen, dass im Falle der Einführung von RDE-Zyklen (Gesetzgebung EU6b ab 2017) keine weitere Verschärfung der aktuellen EU6-Emissionsgrenzwerte beschlossen wird. Die Grenzwerte sollten dann im gesamten Kennfeld erfüllbar sein, wobei beispielsweise für den Artemis130-Zyklus ein sogenannter „Compliance Factor“, kurz CF, definiert wird, mit dem der Grenzwert zu multiplizieren ist. Letzterer Wert muss entsprechend

eingehalten werden. Auf Grund der hochlastigen Betriebsweise im Artemis130-Zyklus ist der erlaubte Grenzwert für NO_x -Emissionen vergleichsweise hoch, siehe Tabelle 5-2. Gleichzeitig wird der Summengrenzwert für NO_x +THC-Emissionen nur moderat erhöht, dies kommt einer Verringerung der THC-Emissionen gleich. Ebenso bleibt der Grenzwert für die CO-Emissionen gleich.

Tabelle 5-2: Emissionsgrenzwerte

	NEDC mg/km	Compliance Factor RDE* mg/km	RDE* mg/km
NO_x +THC	170	1.2	204
NO_x	80	2	160
CO	500	1	500

*Szenario für EU6b

Die Emissionsergebnisse für das Fahrzeug des D-Segments sind für alle vier Katalysatorstechnologien in Abbildung 5-9 dargestellt.

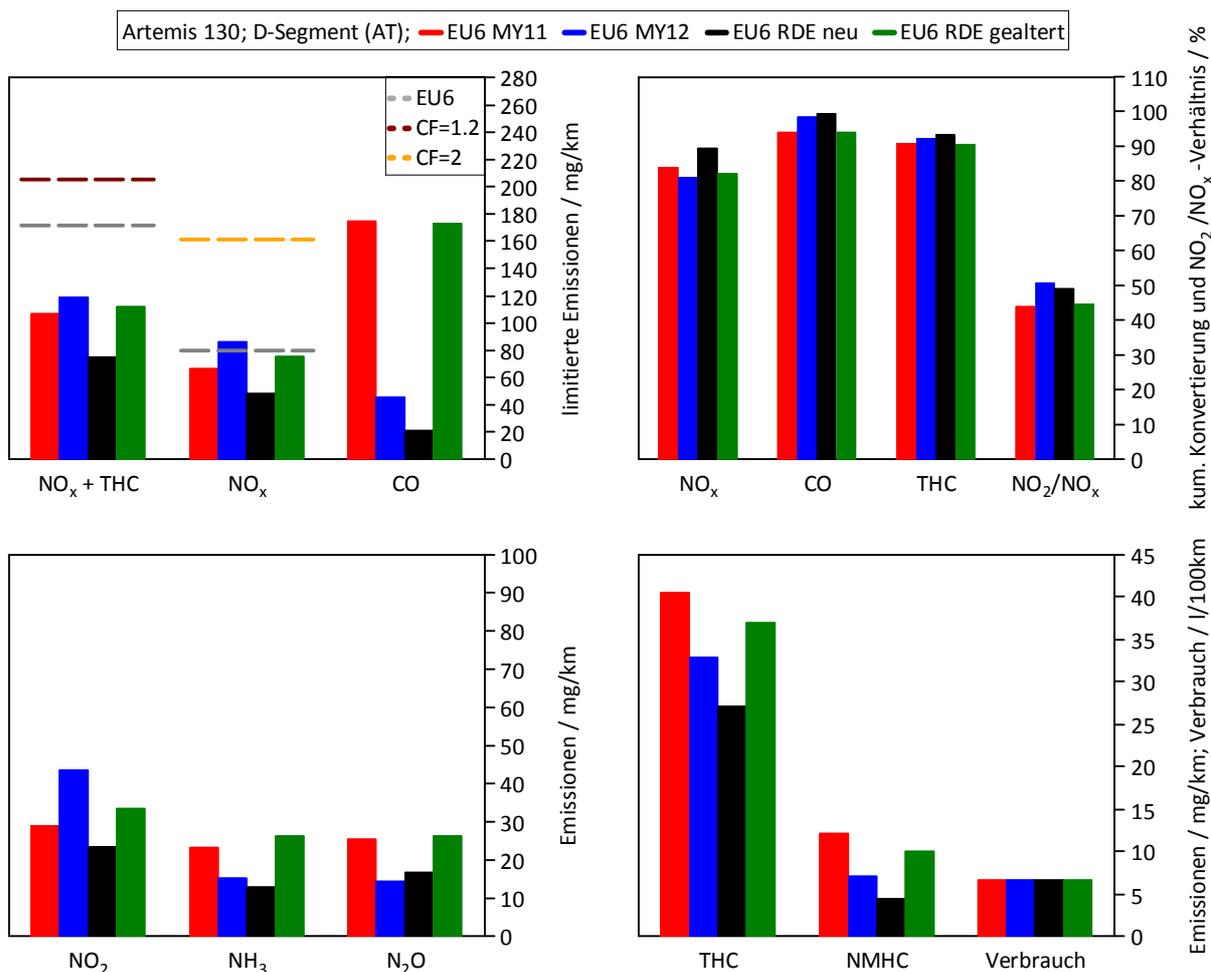


Abbildung 5-9: Emissionsergebnisse D-Segment

Das Limit der CO-Emissionen wird deutlich unterboten, weshalb hier kein Grenzwert dargestellt ist. Letztere gelten für diesen Zyklus dementsprechend als unkritisch. Die neue RDE-Technologie zeigt niedrigste Werte, auch der gealterte RDE-Katalysator ist annähernd auf gleichem Niveau wie die beiden anderen Technologien. Das EU6-Limit aus NO_x+THC kann mit allen LNT's eingehalten werden, auch ohne Berücksichtigung des CFs.

Mit allen Technologien werden NO_x-Konvertierungsraten von über 80% erreicht, der Vorteil des RDE-Katalysators ist auf die gute Speicherfähigkeit bei hohen Temperaturen zurückzuführen (siehe Temperaturhistogramm in Abbildung 5-8) Die CO- und HC-Konvertierung ist, wie aus den stationären Tests in Kapitel 4 bereits zu erkennen war, für den neuen RDE-Katalysator am höchsten, dicht gefolgt von der EU6 MY12 Technologie.

Eine weitere Reduzierung der NO_x-Emissionen wäre durch den Einsatz eines passiv betriebenen SCR möglich. Das hierfür benötigte Reduktionsmittel NH₃ ist durch dessen Produktion im Regenerationsbetrieb vorhanden, das NO₂/NO_x-Verhältnis günstig, wenngleich die NO₂ primär auf den NO₂-Desorptionspeak (siehe Abbildung 5-7) zurückzuführen sind. Genau um diesen Desorptionspeak wirksam zu reduzieren wäre ein solcher passiver SCR vorteilhaft, beispielsweise in der Form eines SDPFs²⁹. Bekräftigt wird dessen Einsatz durch die Notwendigkeit eines CUCs³⁰, da das stechend riechende NH₃ nicht emittiert werden soll, wenngleich aktuell noch kein Grenzwert vorgegeben ist.

Nicht zu vernachlässigen sind überdies die hohen Methan- sowie Lachgasemissionen, die mit einem CO₂-Äquivalent von 25 bzw. 298 zu einem höheren Treibhauspotential der Abgase führen. Die Methan- und Lachgasmoleküle sind extrem stabil und können mit heutigen Abgasnachbehandlungstechnologien nicht wirksam reduziert werden.

Die Emissionsergebnisse für die Fahrzeuge des B- und C-Segments befinden sich im Anhang F. Durch den AGR-freien Betrieb bei hohen Drehzahlen sind die NO_x-Ergebnisse deutlich schlechter, die EU6-Summengrenzwerte aus NO_x+THC können für die neue RDE-Technologie dennoch auch ohne CF eingehalten werden. Bei den restlichen Technologien ist letztere Einhaltung mit einem CF von 1.2 überall möglich. Ein CF von 2 für die NO_x-Emissionen des höherlastigen C-Segment-Fahrzeugs wird außer bei der neuen RDE-Technologie überall geringfügig überschritten, könnte jedoch durch eine lokal veränderte Kalibrierung (stellenweise AGR-Zugabe) eingehalten werden.

²⁹ SDPF – beschichteter Partikelfilter

³⁰ CUC – Clean up catalyst

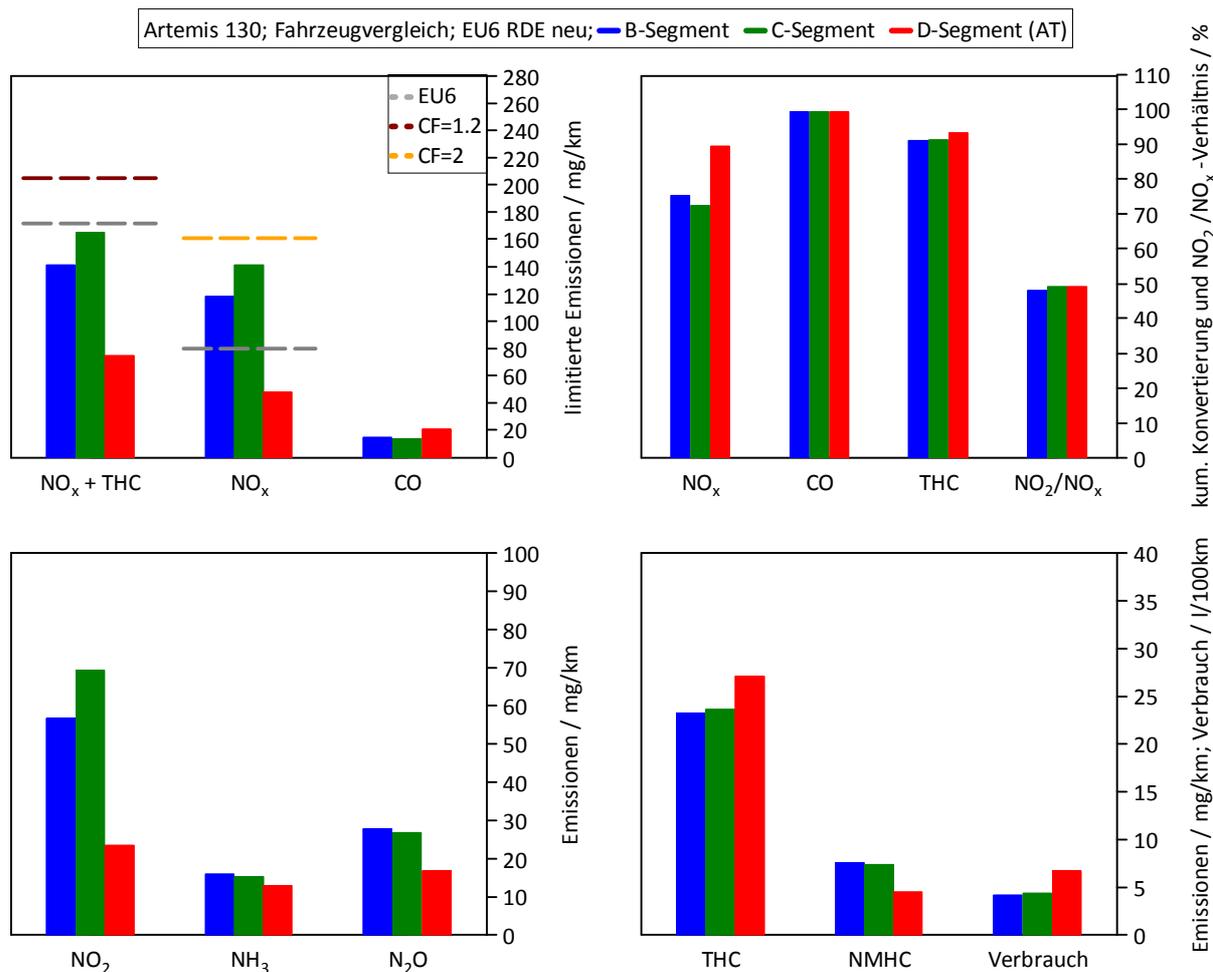


Abbildung 5-10: Emissionsergebnisse RDE neu

Übersichtshalber sind die Ergebnisse des neuen RDE-Katalysators in Abbildung 5-10 dargestellt. Mit dieser Technologie wird der EU6-Summengrenzwert aus $\text{NO}_x + \text{THC}$ für alle Fahrzeuge sogar ohne CF eingehalten, lediglich für die NO_x -Grenzwerte ist ein CF erforderlich. Dies ist auf vorher beschriebene Effekte zurückzuführen. Beachtlich sind die niedrigsten CO-Emissionen, der EU6-Grenzwert liegt hierbei bei 500 mg/km. Ein Blick auf die NH_3 -Emissionen zeigt, dass der LNT während der Purgephasen offensichtlich öfters „überpurgt“, also bereits leer war. Aus den N_2O -Emissionen ist der offensichtlich höhere NO_x -Beladungszustand des B- und C-Segment Fahrzeugs zu erkennen, da N_2O primär zu Beginn der Regeneration (Auslagerung der NO_x) gebildet wird.

In Anhang F sind die Ergebnisse für den Mittelwert der Katalysatorstechnologien für das jeweilige Fahrzeug dargestellt.

5.4.2 NEDC-Zyklen

Im Vergleich zum Artemis130-Zyklus wird der NEDC kalt gestartet, die CO- und THC-Emissionen sind folglich insbesondere bis zum Katalysator-LightOff entsprechend hoch, zu erkennen in Abbildung 5-11. In diesem Zyklus wird nur an einer Stelle ein Doppelpurger von jeweils 8 s durchgeführt. Zu erkennen ist dies am Anstieg der Emissionen sowie der Temperatur.

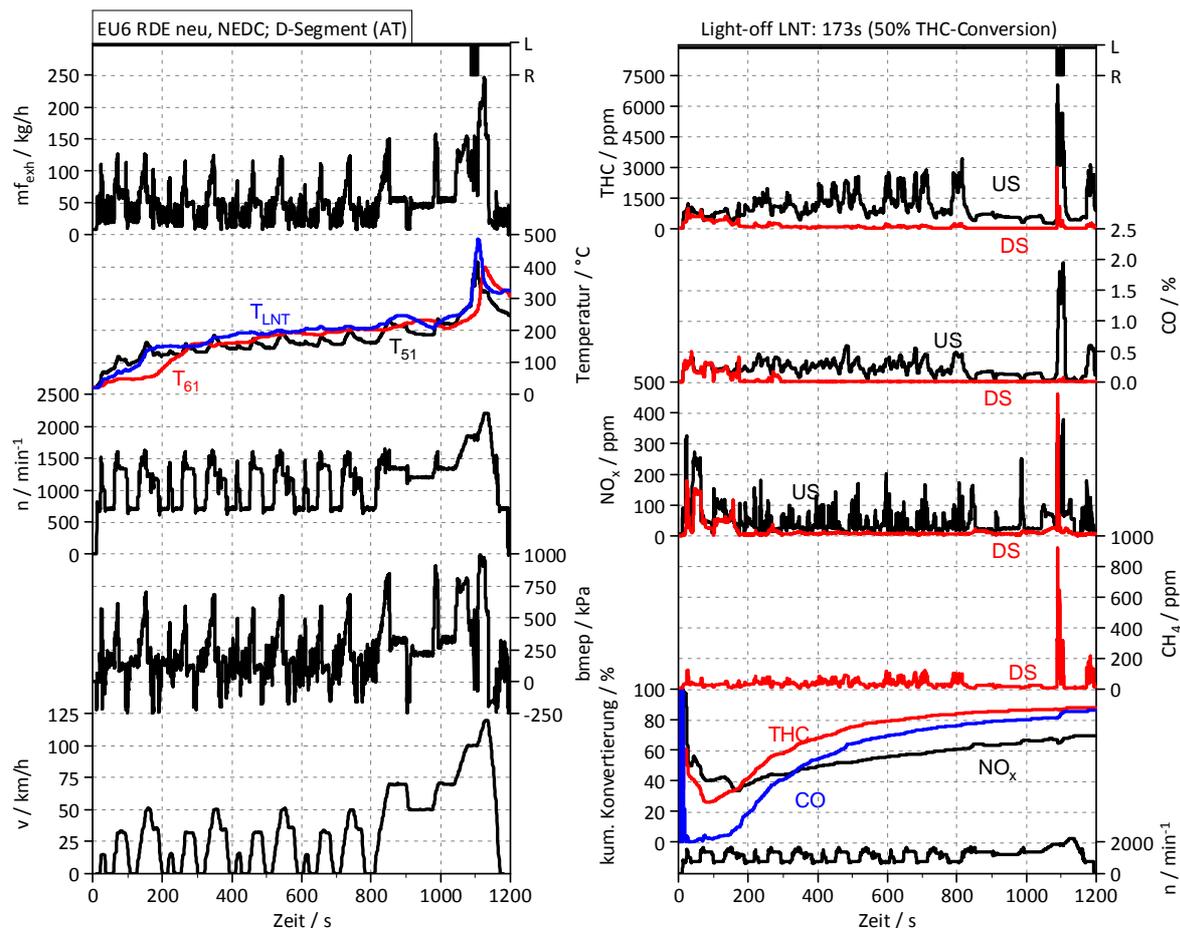


Abbildung 5-11: NEDC Übersicht

Durch die niederlastige Betriebsweise ist keine Modifikation des Zyklus beim Purgen erforderlich. Es konnte somit überall der reale Betrieb abgebildet werden. Das Purgengevent ist exemplarisch für das Fahrzeug des D-Segments in Abbildung 5-12 ersichtlich. Neben der guten Stabilität der Fettverbrennung (Reproduzierbarkeit der EO-Werte) ist der deutlich niedrigere NO_x -Desorptionspeak der neuen Technologien zu erkennen. Des Weiteren sind die höheren CO- und THC-Emissionen der älteren Katalysatoren gut ersichtlich. Aufgrund des schlechteren Oxidationsvermögens der älteren Technologien, erfolgt die Oxidation von CO (Formel 5-2) nur in sehr geringem Maße und ein enormer CO-Peak tritt auf.



5-2

Die THC-Emissionen könnten vermutlich durch eine modifizierte Umschaltung deutlich verringert werden. Auch die Bildung von N_2O zu Beginn des Purgens sowie die NH_3 -Entstehung gegen Ende hin sind ersichtlich. Überdies ist der Anteil der NO am NO_x -Desorptionsspeak überragend. Die in Kapitel 4 diskutierten Technologiefortschritte sind also auch hier deutlich erkennbar.

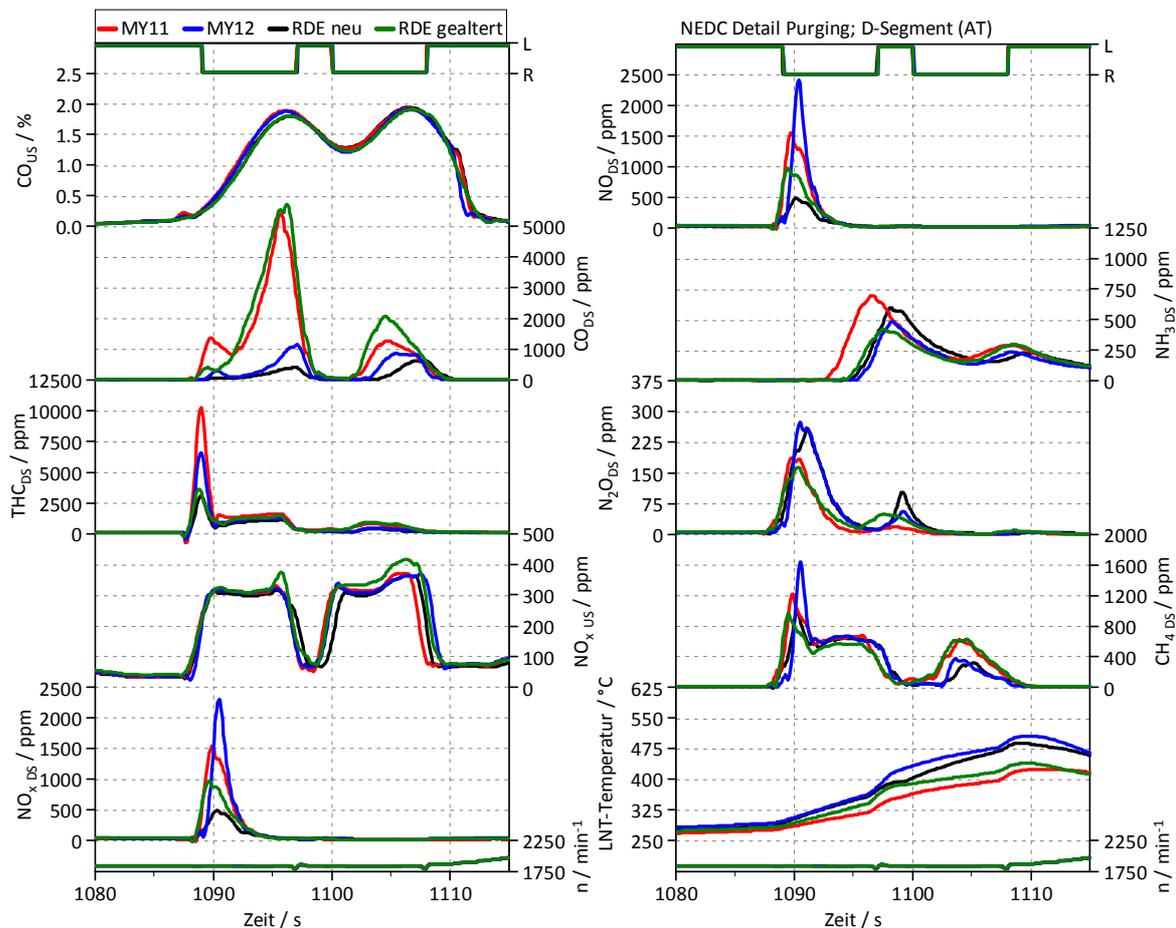


Abbildung 5-12: NEDC Detail Purging

Ein Vergleich der Katalysatorstechnologien für den NEDC des D-Segment-Fahrzeugs macht deutlich, dass die Kaltstartemissionen einen erheblichen Einfluss auf das Emissionsergebnis haben, siehe Abbildung 5-13. Bis zum Katalysator-LightOff werden die CO - und THC -Emissionen nur in geringstem Maße gespeichert. Die Kalteinspeicherung der NO_x führt hingegen zu einer guten Stickoxidreduktion auch während dem Warmlauf. Der Vorteil der RDE -Technologien zeigt sich hier in der guten NO_x -Kalteinspeicherung, die bemerkenswerter Weise auch beim gealterten Katalysator erhalten bleibt. Erst im warmen Betriebsmodus (LNT-LightOff bei 173s) werden die Vorteile des neuen RDE -Katalysators deutlich. Nach dem LightOff werden die CO und THC wirksam oxidiert, sodass bis zum Purging defacto kein Anstieg der Emissionen zu verzeichnen ist. Das gute Purgingverhalten der neueren Technologien ist ebenso zu erkennen wie, der dortige NH_3 - und N_2O -Anstieg.

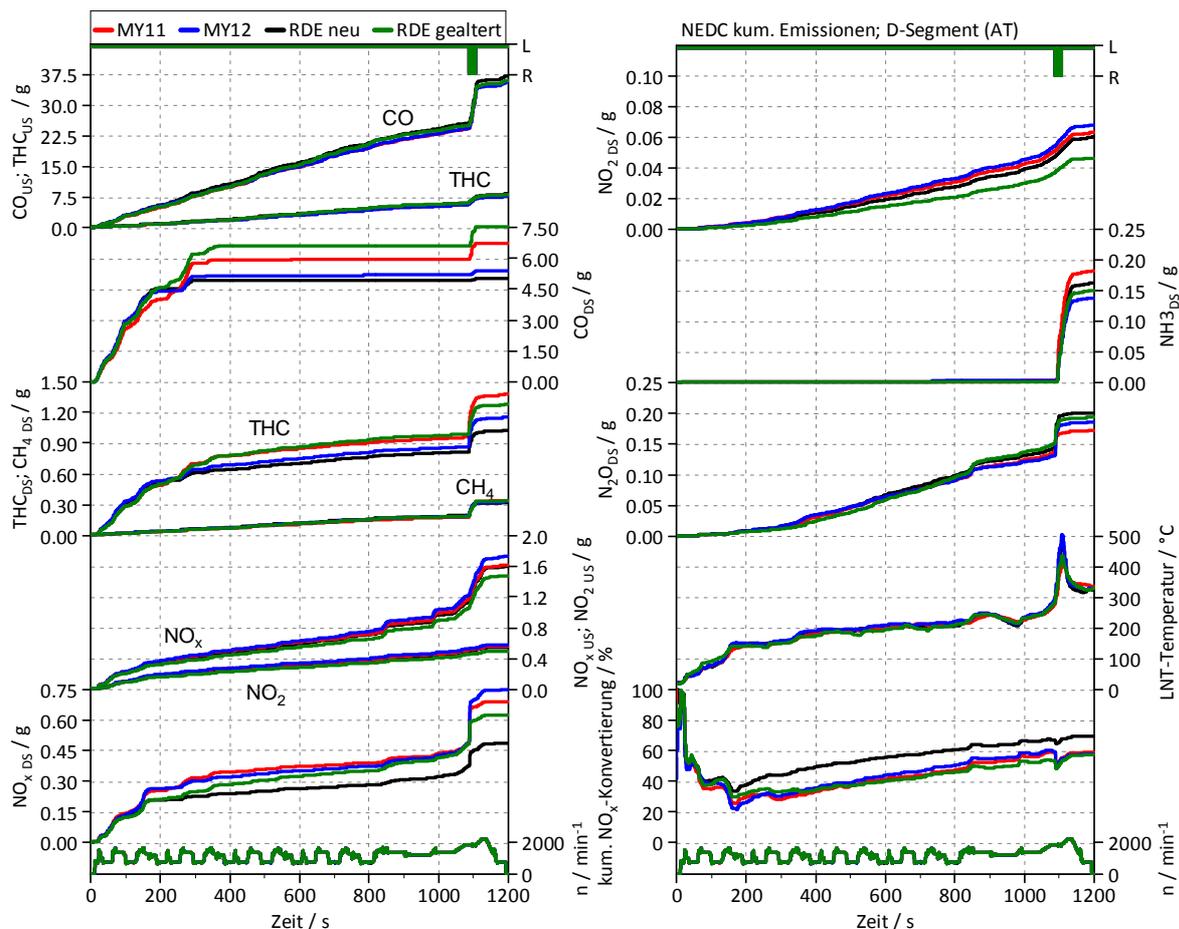


Abbildung 5-13: kumulierte Emissionen des D-Segment-Fahrzeugs

In Anhang G befinden sich wiederum die Verläufe für die Fahrzeuge des B- und C-Segments. Durch die mit geringerem Fahrzeuggewicht abnehmende Drehmomentanforderung findet der Katalysator-LightOff bei den kleineren Fahrzeugen erst deutlich später statt, wodurch sich die relativ hohen CO- und HC-Emissionen erklären lassen. Eine Änderung der Warmlaufkalibrierung wäre nötig, um hier bessere Ergebnisse zu erzielen. Exemplarisch ist in Abbildung 5-14 diesbezüglich das Kaltstartverhalten des B-Segment-Fahrzeugs dargestellt.

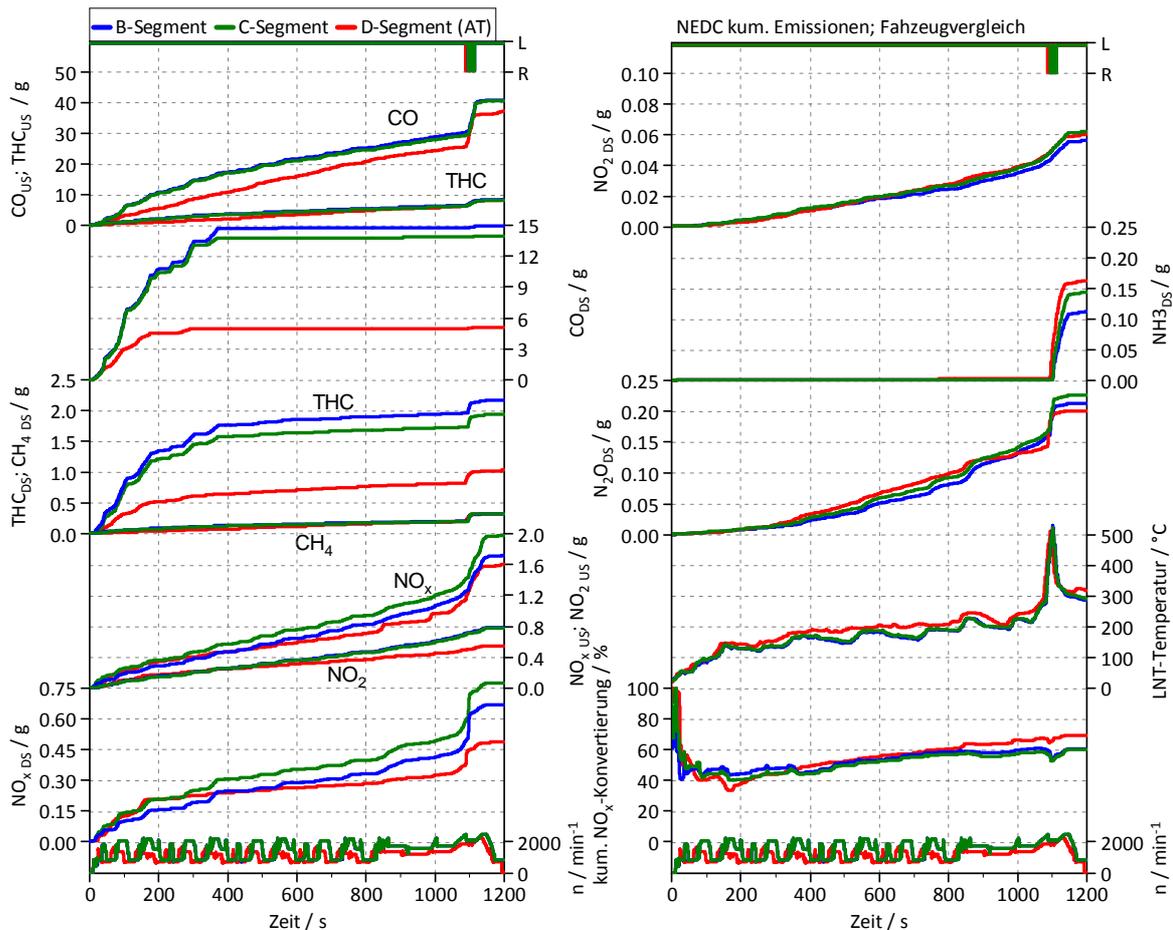


Abbildung 5-14: kumulierte Emissionen des B-Segment-Fahrzeugs

Bis zum Erreichen des LightOffs werden keine THC- und CO reduziert. Der frühere Beginn der CO-Konvertierung bei den Technologien MY12 und RDE neu kann durch den Fortschritt im Oxidationsverhalten begründet werden.

Fahrzeugvergleich:

Im Temperaturhistogramm in Abbildung 5-15 ist der oben beschriebene Effekt zu erkennen. Je kleiner das Fahrzeug ist, desto später ist der Katalysator-LightOff. Zudem wird auch in niederlastigen Kennfeldbereichen gefahren, was die HC- und CO-Emissionen zusätzlich erhöht. Ebenfalls ist die deutlich höhere Drehzahlspur bei den Fahrzeugen des B- und C-Segments zu erkennen, das D-Segment-Fahrzeug mit Automatikgetriebe fährt hingegen etwas höherlastiger (siehe Abbildung gefahrene Punkte im NEDC und Artemis130). Die NO_x -Konvertierung bei letzterem Fahrzeug ist durch den höheren Temperaturbereich deutlich besser.

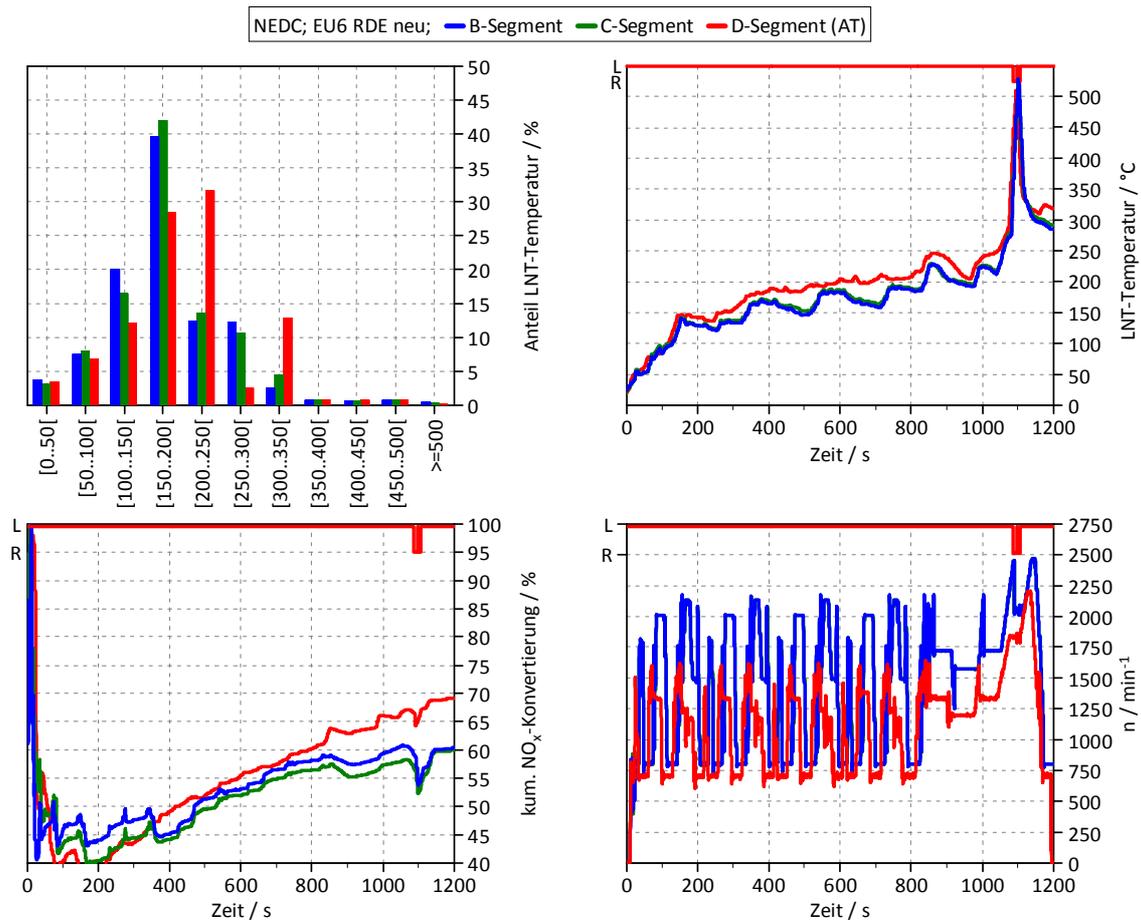


Abbildung 5-15: Temperatureinfluss auf NO_x-Konvertierung im NEDC

Die beschriebenen Effekte sind in Abbildung 5-16 nochmals dargestellt. Insbesondere die EO-Emissionen von CO und HC sind beim schweren D-Segment-Fahrzeug deutlich niedriger.

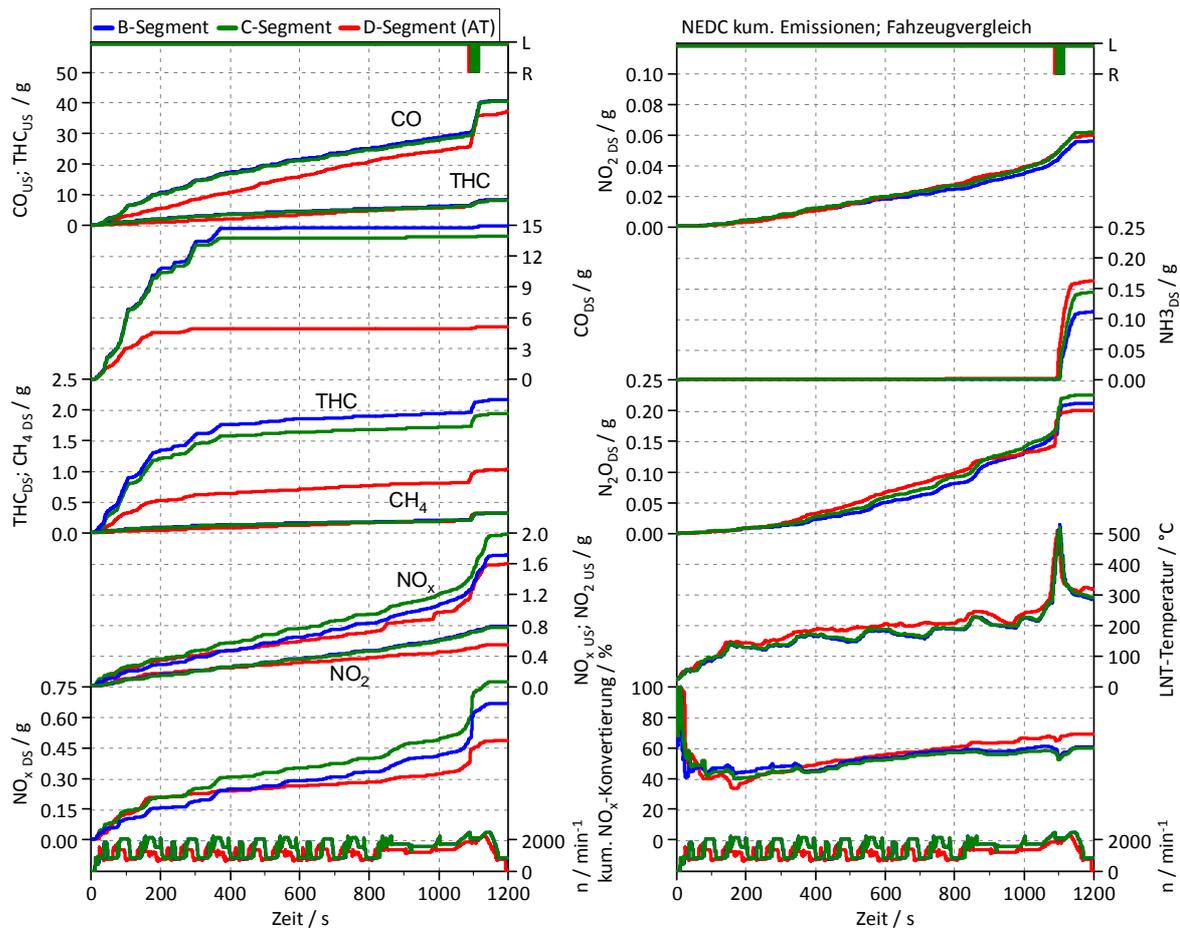


Abbildung 5-16: Fahrzeugvergleich im NEDC mit RDE neu

Emissionsergebnisse:

Analog zu den Artemis130-Zyklen werden nun die Emissionsergebnisse dargestellt. Für das Fahrzeug des D-Segments sind in Abbildung 5-17 wiederum alle Technologien miteinander verglichen. Bedingt durch den Kaltstart sind hierbei nicht die NO_x -Emissionen sondern die THC- sowie CO-Emissionen als kritisch zu betrachten. Auch hier ist wiederum zu erkennen, dass der neue RDE Katalysator die mit Abstand besten Ergebnisse erzielt. Durch die erwähnte frühere CO-Konvertierung bei den Technologien RDE neu sowie MY12 können die CO-Grenzwerte eingehalten werden. Auch die THC-Emissionen sind bei diesen Katalysatoren am geringsten. Beeindruckend ist, dass mit allen Technologien der NO_x -Grenzwert deutlich unterboten werden konnte. Der Summengrenzwert aus $\text{NO}_x + \text{THC}$ kann bei fast allen Technologien ebenso unterschritten werden.

Obwohl die CO- und THC-Konvertierung verglichen mit den Artemis130-Zyklen etwas schlechter sind, werden überall Konvertierungsraten von weit über 80 Prozent erreicht. Durch eine Änderung der Warmlaufkalibrierung sollten die CO-Emissionen deutlich abgesenkt werden können. Eine weitere Möglichkeit wären leichte Heizmaßnahmen, die allerdings aufgrund des Verbrauchnachteils als kritisch zu bezeichnen sind. Für die N_2O - und NH_3 -Emissionen gilt gleiches, wie bereits bei den Artemis130-Zyklen beschrieben wurde.

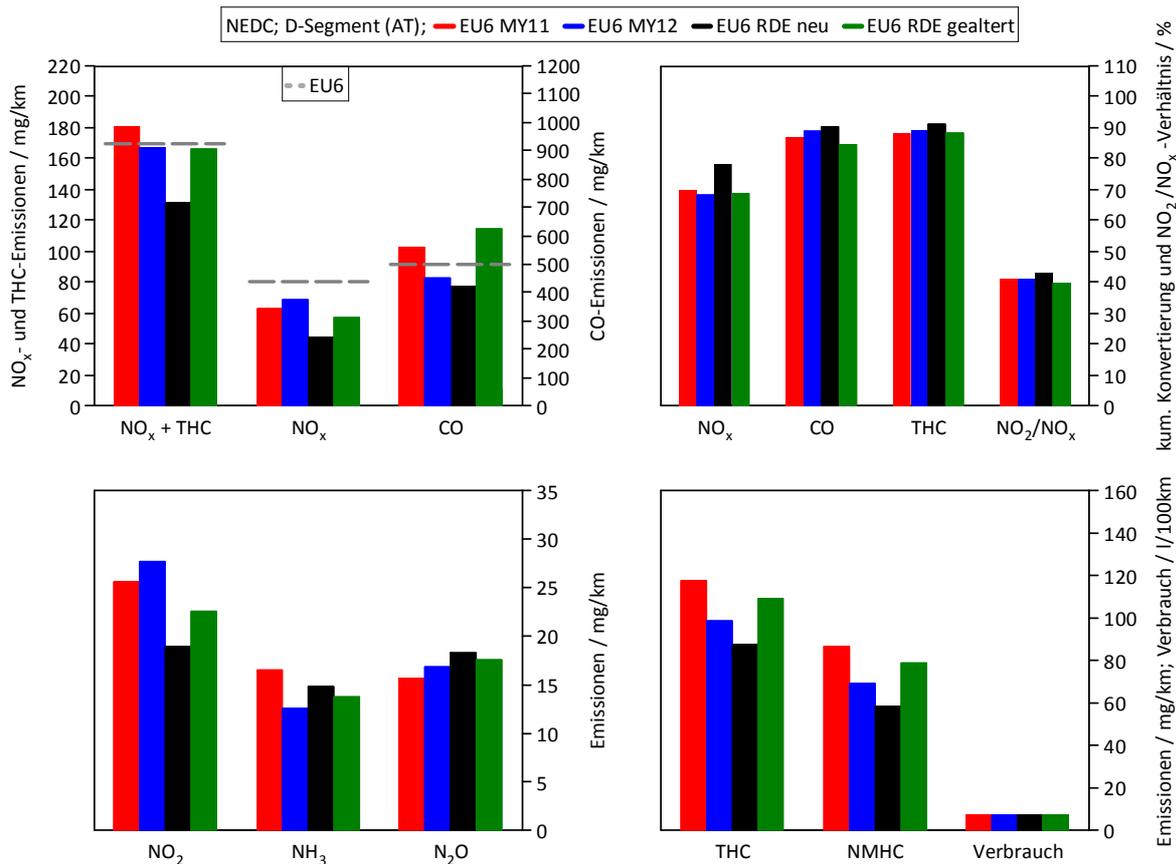


Abbildung 5-17: Emissionsergebnisse NEDC, D-Segment

In Anhang G sind wiederum die Ergebnisse für die anderen beiden Fahrzeuge mit allen Technologien ersichtlich. Die niederlastigere Betriebsweise, bedingt durch das niedrigere Fahrzeuggewicht, führen zu höheren CO- und HC-Emissionen (Katalysator LightOff). Der Großteil dieser Emissionen entsteht, wie erwähnt, im Warmlauf, sodass hier eine Veränderung der Kalibrierung Abhilfe bringen würde. Sowohl für das Fahrzeug des B- als auch des C-Segments werden die CO-Emissionen bei keiner Katalysator-Technologie eingehalten. In Abbildung 5-18 sind die Emissionsergebnisse für den neuen RDE-Katalysator aufgelistet. Die NO_x-Emissionen sind bei dem B-Segment verglichen mit dem C-Segment-Fahrzeug geringer. Letztere Stickoxidemissionen liegen allerdings auf dem Niveau des D-Segment-Fahrzeugs, erklärbar durch die höheren Drehzahlen, in Verbindung mit einer niedrigeren LNT-Temperatur und somit geringeren Konvertierungsrate. Die deutlich höheren THC-Emissionen der leichteren Fahrzeuge führen dazu, dass der Summenwert aus NO_x+THC bei diesen Fahrzeugen höher liegt als beim D-Segment-Fahrzeug. Die Menge an gebildetem Methan ist bei allen Fahrzeugen annähernd gleich, primär ist dessen Entstehung auf das Purgen zurückzuführen. Die N₂O- und NH₃-Emissionen sind ebenso dem Purge-Event zuzuordnen.

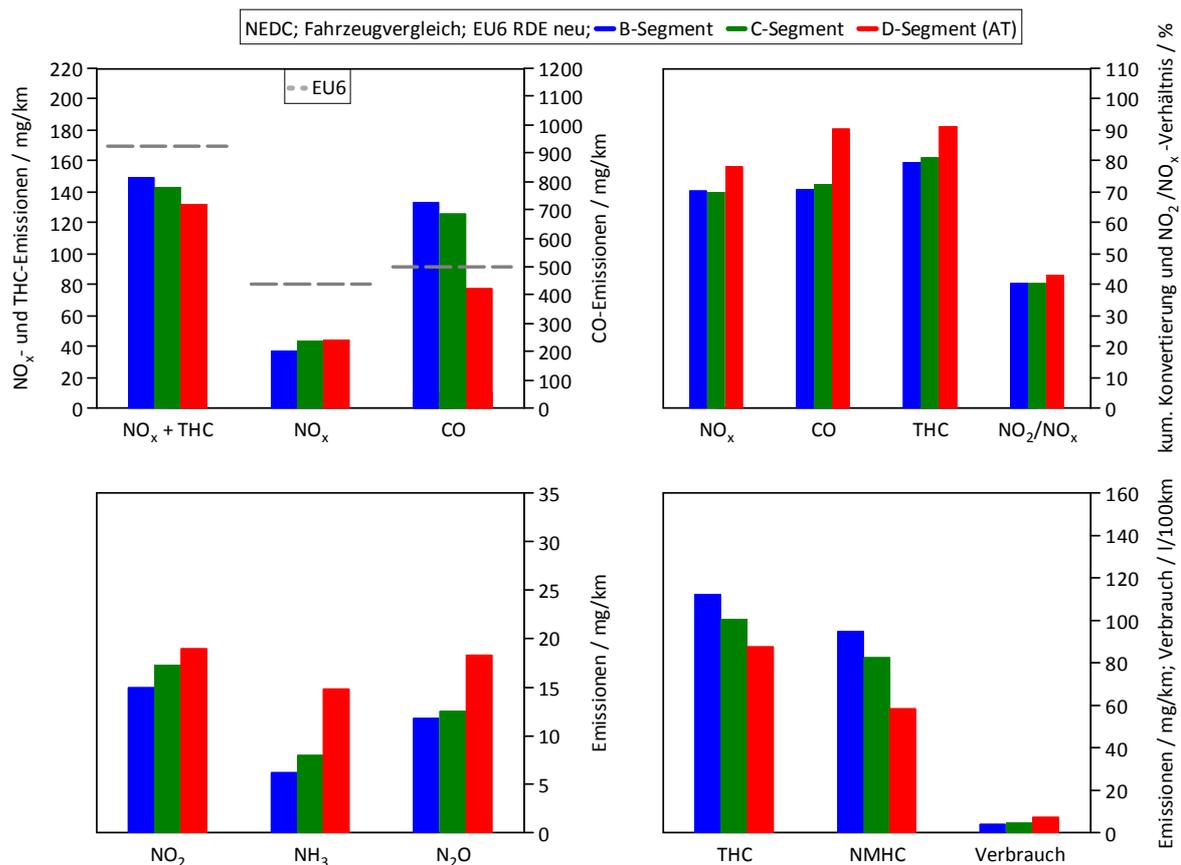


Abbildung 5-18: Fahrzeugvergleich NEDC, RDE neu

Im Anhang G ist wiederum der Mittelwert aller Katalysatorstechnologien für die jeweiligen Fahrzeuge ersichtlich. An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, dass die Ergebnisse durch eine angepasste Warmlaufkalibrierung massiv verbessert werden könnten, sodass die Einhaltung der Emissionsgrenzwerte im NEDC durchaus bewältigbar ist.

Um nochmals auf das deutlich unterschiedliche Temperaturniveau zwischen den beiden Zyklen hinzuweisen, sind in Abbildung 5-19 die Temperaturverläufe für das Fahrzeug des D-Segments dargestellt.

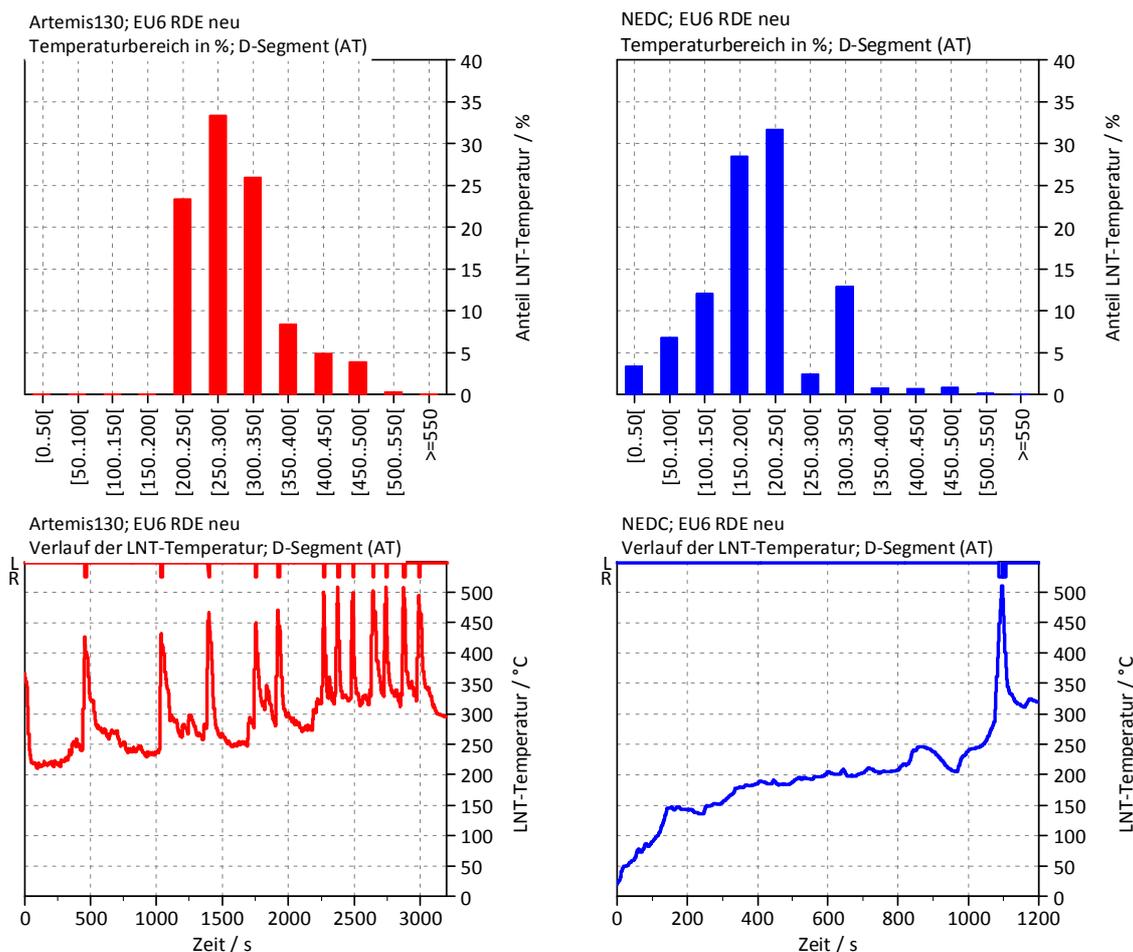


Abbildung 5-19: Vergleich Artemis130 und NEDC

5.4.3 Kraftstoffmehrverbrauch

Durch die Regeneration des Speicherkats (Fettverbrennung) entsteht ein Mehrverbrauch. Dieser soll selbstverständlich möglichst niedrig gehalten werden, um zum einen eine hohe Kundenzufriedenheit und zum anderen niedrige CO₂-Emissionen zu garantieren. In Abbildung 5-20 sind die Mehrverbräuche im NEDC- bzw. Artemis130-Zyklus dargestellt. Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass im Artemis130-Zyklus alle Purging-Events bei Konstantfahrt von 2000 min⁻¹ und 5 bar getätigt wurden. Des Weiteren ist gerade beim Kraftstoffverbrauch für die simulierten Fahrzeuge des B- und C-Segementes mit Abweichungen zu rechnen (Reibung). Im NEDC beträgt der Mehrverbrauch weniger als drei Prozent, was als durchaus moderat anzusehen ist. Letzterer liegt allerdings auch im Artemis130-Zyklus bei unter fünf Prozent, was auch hier durchaus akzeptabel ist. Der vergleichsweise geringe Verbrauch im Artemis130-Zyklus ist zum einen auf den Kaltstart des Motors im NEDC und zum anderen auf den besseren Wirkungsgrad bei höherer Last zurückzuführen. Betrachtet man die CO₂-Äquivalenz, so wird deutlich, dass sich die CO₂-Emissionen durch den Ausstoß von Methan bzw. Lachgas noch zusätzlich verschlechtern. Gerade deswegen ist der Ausstoß von N₂O (CO₂-Äquivalent von 298) und Methan (Äquivalent von 25) so weit als möglich zu verhindern.

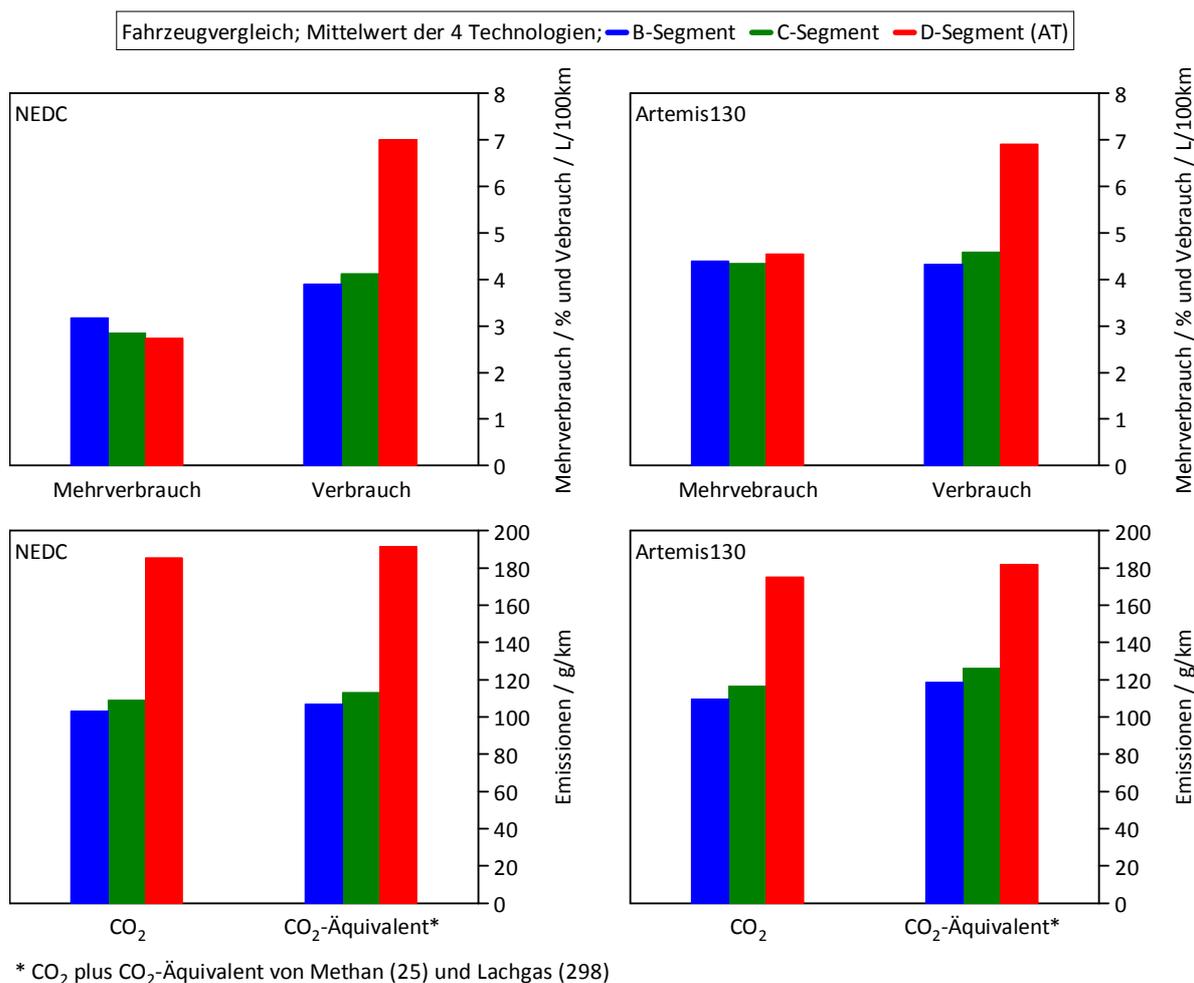


Abbildung 5-20: Mehrverbrauch bei den Zyklen

Zusammenfassung der Ergebnisse:

In diesem Kapitel konnte eindrucksvoll gezeigt werden, dass NO_x-Speicherkatalysatoren auch in hochdynamischen Zyklen beeindruckende Konvertierungsraten erreichen, sodass mit ihnen auch zukünftige Emissionsvorschriften durchaus einhaltbar sind. Insbesondere die hervorragenden Ergebnisse im Artemis130-Zyklus zeigen, dass ein LNT auch in sogenannten RDE-Zyklen bestehen kann und bis zum mittleren Fahrzeugsegment und sogar darüber hinaus sinnvoll eingesetzt werden kann.

Wenngleich bei den Ergebnissen für die simulierten Fahrzeuge des B- und C-Segments mit Abweichungen zu rechnen ist, so zeigen die Ergebnisse doch deutlich, dass der Speicherkatalysator für den Einsatz in diesen Fahrzeugbereichen hervorragend geeignet ist. Da der Einsatz des sechsten Ganges bei Handschaltgetrieben im Artemis130-Zyklus nicht gestattet ist, wäre eine Zugabe von AGR bei Handschaltern auch bei hohen Drehzahlen sinnvoll, was allerdings zu verstärkter Rußbildung und folglich kürzeren Regenerationsintervallen des DPFs führen würde.

Eine veränderte Warmlaufkalibrierung im NEDC wäre gerade für die leichteren Fahrzeuge

vorteilhaft, da ein Großteil der CO- und THC-Emissionen bis zum Erreichen des Katalysator-LightOffs entstehen. Auch über moderate Heizmaßnahmen kann nachgedacht werden.

Die aus Kapitel 4 gewonnenen Erkenntnisse über Speicherfähigkeit, Oxidationsverhalten, etc. konnten in diesem Kapitel verifiziert und bestätigt werden.

Der neue RDE-Katalysator konnte nicht nur in den warmen Artemis130-Zyklen überzeugen, sondern auch in den kaltgestarteten NEDCs. Durch seine ausgezeichnete Oxidationsfähigkeit können die CO- und THC-Emissionen auch im Warmlauf auf moderatem Niveau gehalten werden. Zudem zeigte sich, dass beide RDE-Katalysatoren über eine gute NO_x-Kalteinspeicherung verfügen. Auf Letztere hat die Alterung offensichtlich weniger Einfluss wie auf die Oxidationsfähigkeit, da der gealterte RDE-Katalysator deutlich schlechter oxidiert. Insbesondere die CO-Emissionen können von dem neuen RDE-Katalysator und dem LNT der Technologie MY12 bereits früher oxidiert werden, als bei den anderen Technologien. Dennoch liegen die Emissionsergebnisse des gealterten RDE LNTs in Summe durchaus auf dem Niveau der anderen Technologien.

Die kompakte LNT-Technologie ist folglich in vielen Fahrzeugsegmenten auch in RDE-Zyklen durchaus konkurrenzfähig zu einem aufwendigen SCR-System. Darüber hinaus konnte der Kraftstoffmehrverbrauch in den hier untersuchten Zyklen unter drei Prozent (NEDC) bzw. fünf Prozent (Artemis130) gehalten werden.

Die Bildung von N₂O kann durch geeignete Purgingzeitpunkte sowie niedrigere LNT-Beladungszustände verringert werden, was nicht zuletzt aufgrund des hohen CO₂-Äquivalents von Lachgas von Bedeutung ist. Das gebildete NH₃ könnte für den Einsatz eines passiven SCR (z.B. SDPF) verwendet werden, wodurch sich die Emissionsergebnisse zusätzlich verbessern würden. Bei Einsatz eines beschichteten DPF (cDPF) ist von einer weiteren Reduzierung der CO- und THC-Emissionen auszugehen.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die LNT-Technologie auch bei zukünftigen Emissionsvorschriften durchaus wettbewerbsfähig ist und eine kompakte Lösung zur NO_x-Abgasnachbehandlung bietet.

6 DiAIR

Aus den Ergebnissen der LNT-Charakterisierung ist ersichtlich, dass für die Stickoxidreduktion bei hohen Temperaturen und hohen Raumgeschwindigkeiten noch beträchtliches Verbesserungspotential besteht. Damit zukünftige NO_x -Grenzwerte eingehalten werden können, wird jedoch auch in hohen Lastbereichen eine effektive Nachbehandlung der Stickoxide notwendig sein. Demzufolge wurde versucht, als Ergänzung zur NO_x -Einspeicherung ein DiAIR-System einzusetzen, welches den Betriebsbereich des LNT bei hohen Temperaturen erweitert.

In diesem Kapitel wird zuerst auf die Funktionsweise von DiAIR eingegangen und anschließend der Versuchsaufbau und die durchgeführten Messungen näher beschrieben.

6.1 Funktionsweise

DiAIR ist die Abkürzung für **D**iesel NO_x -**A**ftertreatment by **A**dsorbed **I**ntermediate **R**eductants. Bei diesem System werden die Stickoxide mit Hilfe von chemischen Zwischenprodukten reduziert, die durch teiloxidierte HC und adsorbierte NO_x im Speicherkatalysator gebildet werden. Dazu müssen genügend Kohlenwasserstoffe im Abgas vorhanden sein, die mit den Oberflächennitraten im Katalysator Zwischenprodukte bilden. Diese Zwischenprodukte reagieren selektiv mit den Stickoxiden und können auch bei hohen Temperaturen NO_x zu N_2 umwandeln [24].

Entdeckt wurde dieser Mechanismus bei der Entwicklung eines NSR³¹-Systems. Hier wurde festgestellt, dass jeweils bei der Umschaltung von mager auf fett und umgekehrt kurzzeitig große Mengen an NO_x reduziert werden. Dieses Phänomen tritt auch bei hohen Temperaturen und Raumgeschwindigkeiten auf, wo keine Stickoxide eingespeichert werden können [2].

Um diesen Mechanismus zur NO_x -Reduktion zu nutzen, ist ein ständiger Wechsel zwischen Fett- und Mager-Phasen notwendig. Die Umschaltung auf Fett kann innermotorisch durch eine zusätzliche Nacheinspritzung in Kombination mit weiteren innermotorischen Maßnahmen realisiert werden, wozu jedoch eine präzise Regelung von Einspritzzeit, AGR-Rate und Luftmasse notwendig ist, um eine stabile Verbrennung zu gewährleisten. Der Umschaltvorgang zwischen fett und mager dauert demzufolge mehr als eine Sekunde, weshalb ein hochfrequenter Wechsel zwischen fett und mager innermotorisch nicht möglich ist. Ferner ist die Höhe der HC-Amplitude, die durch eine Nacheinspritzung erzeugt werden kann, begrenzt [25].

Eine weitere Möglichkeit ein unterstöchiometrisches Abgas zu erzeugen, besteht darin, die notwendigen Kohlenwasserstoffe durch eine Dieseleinspritzung ins Abgas zur Verfügung zu stellen. Dazu muss ein Injektor direkt vor dem LNT angebracht werden (siehe Abbildung 6-1)

³¹ NSR - NO_x storage and reduction

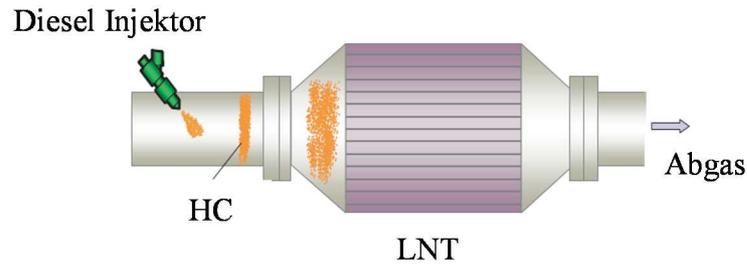


Abbildung 6-1: DiAIR-Schema [24]

Mit Hilfe dieses zusätzlichen Injektors kann die Höhe und Frequenz der HC-Amplitude beliebig variiert werden, ohne die Verbrennung im Motor zu beeinflussen. Die Einspritzmenge des Injektors muss groß genug sein, dass die eingespritzten HC am Katalysator nicht vollständig oxidieren. Eine hohe HC-Amplitude führt zur gewünschten Teiloxidation der Kohlenwasserstoffe, die dann mit den Oberflächennitrat- Zwischenprodukte bilden [25]. Eine große Einspritzmenge erhöht natürlich auch den Kraftstoffverbrauch und kann zu hohem HC-Schlupf führen. Folglich ist es notwendig eine optimale Einstellung für Einspritzfrequenz und Einspritzmenge zu finden, um diese Nachteile in Grenzen zu halten.

6.2 DiAIR Versuchsaufbau

In diesem Kapitel werden der Prüfstands-aufbau und die dazu notwendigen Komponenten beschrieben. Ferner wird auf die Ansteuerung des DiAIR-Systems eingegangen.

Die Versuche mit dem DiAIR System wurden größtenteils mit der gleichen Prüfstandkonfiguration und der gleichen Messtechnik wie die LNT-Versuche durchgeführt. Damit ein vollständiges DiAIR-System dargestellt werden konnte, mussten jedoch einige Modifikationen am Abgasstrang vorgenommen werden.

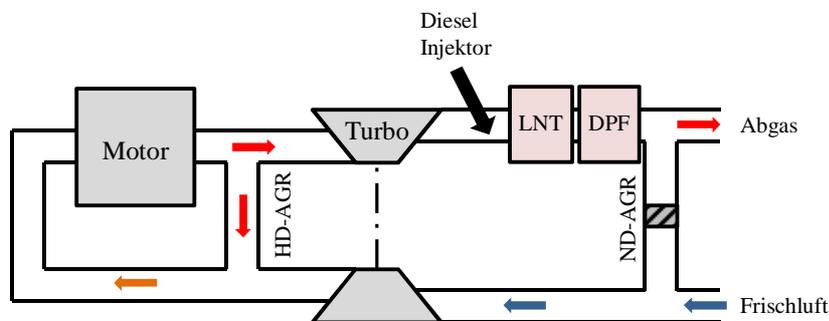


Abbildung 6-2: Abgasstrang DiAIR

6.2.1 Injektor

Um eine Dieseleinspritzung vor dem LNT zu realisieren, musste zwischen Turbolader und LNT ein Dieselinjektor angebracht werden (siehe Abbildung 6-2). Dazu wurde eine Serienhochdruckeinspritzdüse der Firma *Robert Bosch GmbH* verwendet. Abbildung 6-3 zeigt ein Bild und die wichtigsten Eigenschaften des eingesetzten Injektors. Ein vollständiges Datenblatt befindet sich in Anhang H.

	Injektor Typ:	Bosch HDEV 5.1
	Seriennummer:	0 261 500 076
	Gesamtlänge:	87 mm
	Max. Durchfluss:	25 cm ³ /s (bei 100 bar)
	Betriebsdruck:	4 – 150 bar
	Max. Betriebstemp.:	200°C
	Sauter-Durchmesser:	15 µm (bei 100 bar)

Abbildung 6-3: Technische Daten des Injektors (Herstellerangaben)

Da diese Einspritzdüse serienmäßig nur für Benzin vorgesehen ist und der genaue Sprühwinkel nicht bekannt war, wurde dieser experimentell ermittelt. Dazu wurde der Injektor auf einem Gestell, senkrecht über einem Auffangbehälter befestigt und manuell für eine bestimmte Zeit angesteuert. In Abbildung 6-4 ist zu sehen, wie das Spraybild auf einem Karton aufgezeichnet wird. Dieser Versuch wurde mit verschiedenen Einspritzdrücken durchgeführt.

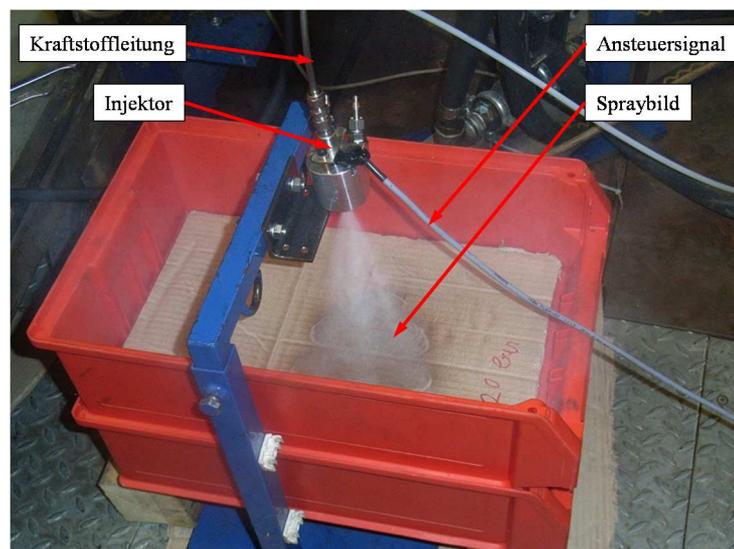


Abbildung 6-4: Aufnahme des Sprühwinkels

Aus dem Abstand des Injektors zum Karton und dem Radius des Sprühbildes konnte nun der Sprühwinkel berechnet werden, welcher zur Konstruktion des Abgassystems herangezogen wurde. Der Injektor musste so im Abgasstrang positioniert werden, dass er nicht die Wand des Abgasrohres besprüht und eine möglichst gute Gleichverteilung des eingespritzten Diesels über dem LNT-Querschnitt gewährleistet (siehe Abbildung 6-5a).

6.2.2 Abgasstrang

Das fertige Abgasrohr inklusive Injektor ist in Abbildung 6-5b ersichtlich. Die Aufnahme für das Injektorgehäuse wurde auf einen Übergangskonus geschweisst. Dieser Konus passt den Durchmesser des Abgasrohres auf den LNT-Durchmesser an und soll für eine Homogenisierung des eingespritzten Diesels im Abgas sorgen. Ein Kompensator verhindert die Schwingungsübertragung vom Motor auf das Abgassystem.

Das Injektorgehäuse ist mit Kühlwasseranschlüssen versehen, um eine Überhitzung des Injektors während des Betriebs zu vermeiden. Die Kühlung wurde über einen externen Kühlkreislauf mit eigenem Kühlwasserbehälter und separater Kühlmittelpumpe dargestellt.

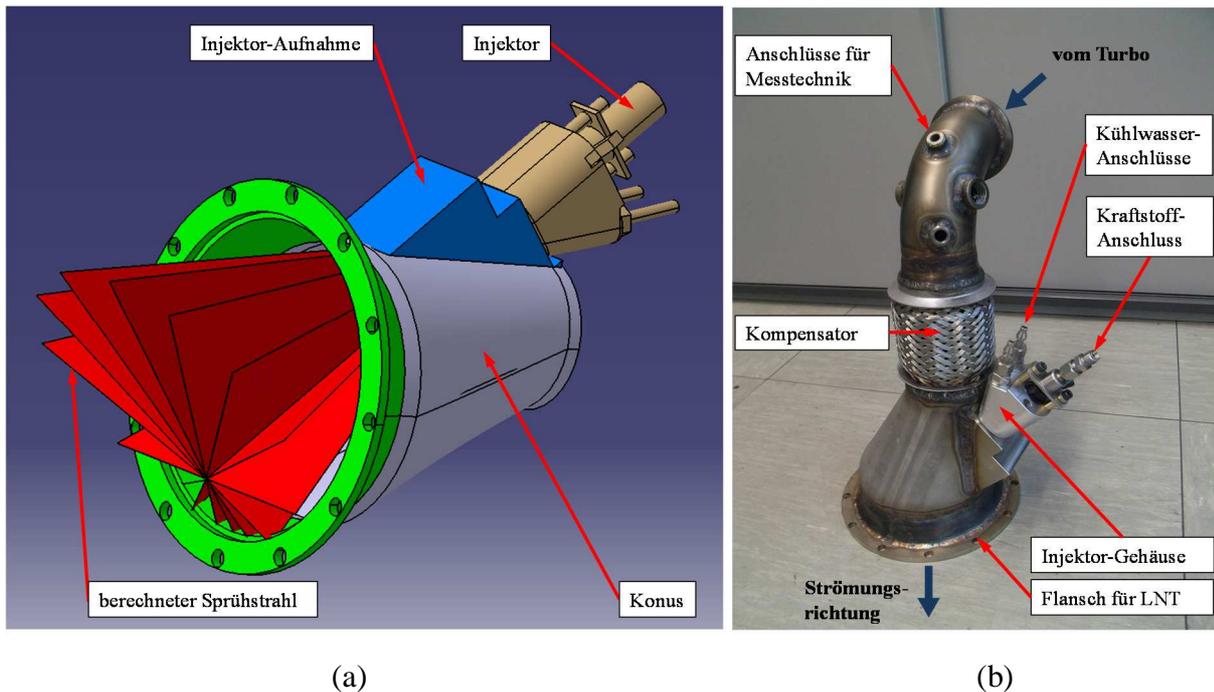


Abbildung 6-5: Konstruktion Abgasstrang

6.2.3 Druckversorgung und Ansteuerung des Injektors

Zur Kraftstoffversorgung des Injektors wurde eine eigene Pumpe bereitgestellt, die den Diesel komprimiert und über eine Druckleitung dem Injektor zuführt. Der Diesel wurde direkt von der Kraftstoffzuleitung des Motors abgezweigt, wodurch es möglich war den Verbrauch des DiAIR-Systems über die Kraftstoffwaage zu messen. Über einen manuellen Druckregler konnte der Druck per Hand eingestellt werden. Um während des Betriebs den Druck im

DiAIR-System aufzeichnen zu können, wurde in der Druckleitung ein Drucksensor angebracht. Zusätzlich verfügte die Pumpe über ein pneumatisches Sicherheitsventil, durch welches der Druckaufbau jederzeit unterbrochen werden konnte.

Die Ansteuerung des Injektors erfolgte über ein zusätzliches Steuergerät der Firma *Robert Bosch GmbH*. Dieses wurde über die Prüfstands-Software *AVL PUMA Open* angesteuert und konnte somit von der Prüfstandswarte aus bedient werden. Der Ausgang des Steuergeräts war direkt mit dem Injektor verbunden und lieferte das Signal zum Öffnen und Schließen. Der Aufbau der Druckversorgung und des Steuergeräts ist in Abbildung 6-6 ersichtlich.

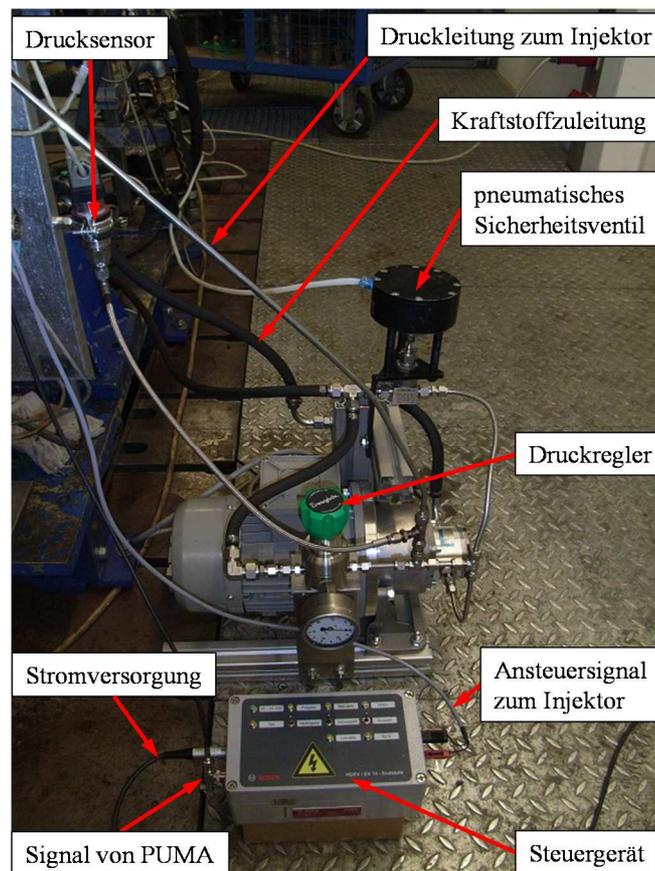


Abbildung 6-6: DIAIR-Druckversorgung

Über das Steuergerät konnte die Einspritzfrequenz und die Öffnungszeit des Injektors eingestellt werden. Die Öffnungszeit wird durch den sogenannten Duty-Cycle (DC) bestimmt. Der DC gibt an, wie viel Prozent einer Periodendauer der Injektor geöffnet ist. So bedeuten zum Beispiel 25 % DC bei einer Einspritzfrequenz von 1 Hz, dass der Injektor jede Sekunde für 0,25 Sekunden öffnet. Bei einer Frequenz von 2 Hz öffnet er jede halbe Sekunde für 0,125 s (siehe Abbildung 5-7). Die eingespritzte Kraftstoffmenge über eine bestimmte Zeitdauer bleibt jedoch gleich. Theoretisch ist die Kraftstoffmenge somit unabhängig von der Einspritzfrequenz und wird nur von DC und Einspritzdruck beeinflusst. Die Versuche zeigten, dass diese Annahme auch in der Praxis zutrifft, da die Öffnungs- und Schließdauer des Injektors nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Einspritzmenge hatten.

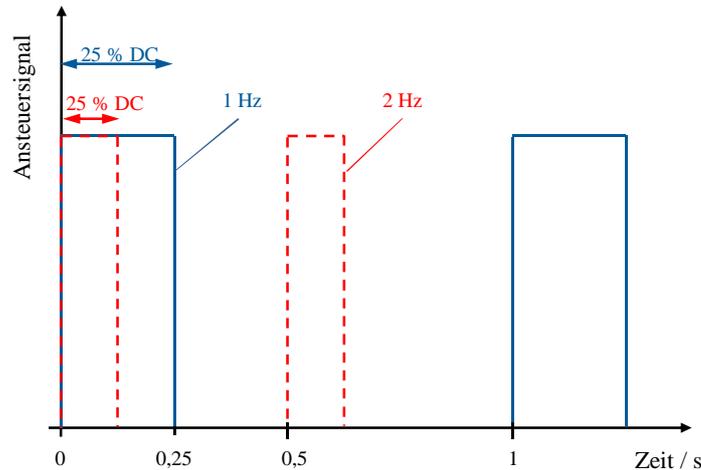


Abbildung 6-7: Ansteuersignal

6.3 Experimentelle Untersuchungen

In diesem Kapitel werden die durchgeführten Untersuchungen des aufgebauten DiAIR-Systems am Motorprüfstand beschrieben und deren Ergebnisse dargestellt.

6.3.1 Gleichverteilung

Um die Gleichverteilung des eingespritzten Kraftstoffs unter Einfluss der vorherrschenden Strömungsverhältnissen im Abgasrohr zu überprüfen, wurden Strähnenmessungen durchgeführt. Dazu wurde eine verstellbare Abgassonde nach dem Katalysator im Abgasrohr montiert. Diese Sonde sollte die, durch den eingespritzten Diesel, verursachten HC-Emissionen messen. In 1 cm Schritten wurde der HC-Konzentrationsverlauf in horizontaler und vertikaler Richtung über den LNT-Querschnitt aufgenommen. Die Position 0 cm stellt dabei jeweils die LNT-Mitte dar. In Abbildung 6-8 ist ersichtlich, dass bei Originalposition des Injektors die HC-Konzentration in horizontaler Ebene auf einer Seite sehr hoch ist. Dies ist auf die Strömungsverhältnisse zurückzuführen, die mitunter durch eine 90°-Umlenkung des Abgasrohres unmittelbar vor dem DiAIR-Injektor hervorgerufen werden. Um dem entgegenzuwirken wurde der Injektor 90° um die senkrechte Achse gedreht, wodurch annähernd eine Normalverteilung im horizontalen Konzentrationsverlauf erreicht wurde.

Ferner ist aus Abbildung 6-8 zu erkennen, dass nur ein geringer Teil des eingespritzten Kraftstoffs die untere Hälfte des Abgasrohres erreicht. Durch die Drehung des Injektors konnte der Einspritzstrahl etwas tiefer in den Abgasstrom eindringen und auch die vertikale Verteilung verbesserte sich geringfügig.

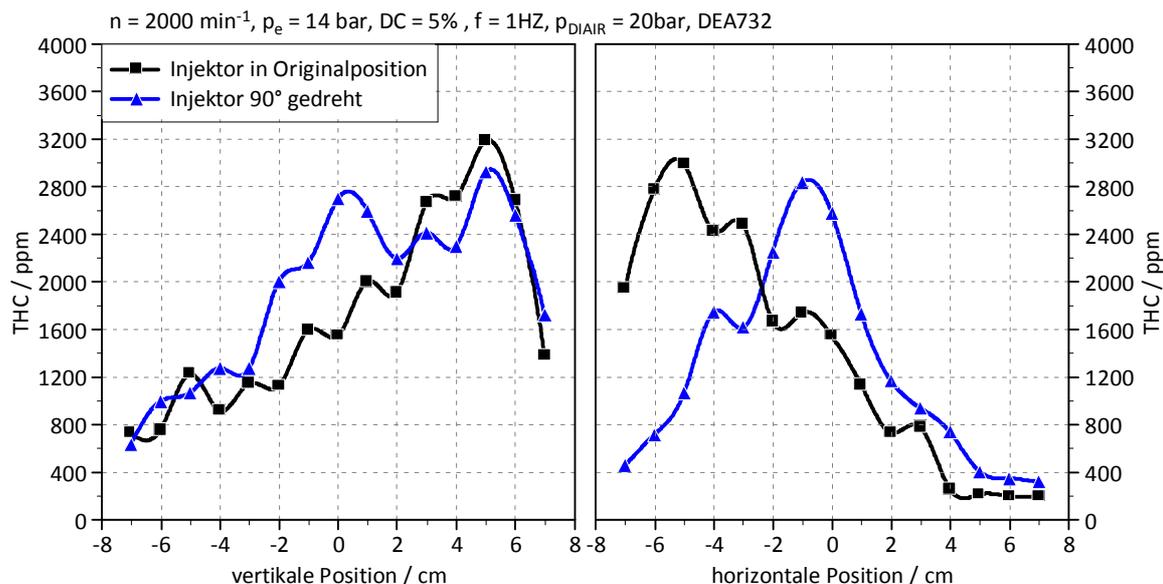


Abbildung 6-8: THC-Verteilung über LNT-Querschnitt

Trotz Drehung der Einspritzdüse wird der Diesel sehr unregelmäßig über dem Abgasrohrquerschnitt verteilt, weshalb in die Randbereiche des Katalysators nur sehr wenig Kraftstoff gelangt. **Daher wurde für alle DiAIR-Versuche die Abgaszusammensetzung nach dem LNT nicht über den gesamten Querschnitt gemessen, sondern nur durch eine Strähnenmessung in der LNT-Mitte.**

6.3.2 Stationäre Messpunkte

DiAIR wird in den Hochlastbereichen des Betriebskennfeldes als Ergänzung zur NO_x -Speicherung eingesetzt. Folglich wurden in diesem Bereich fünf Betriebspunkte ausgewählt, für die das DiAIR-System kalibriert werden sollte (siehe Abbildung 6-9).

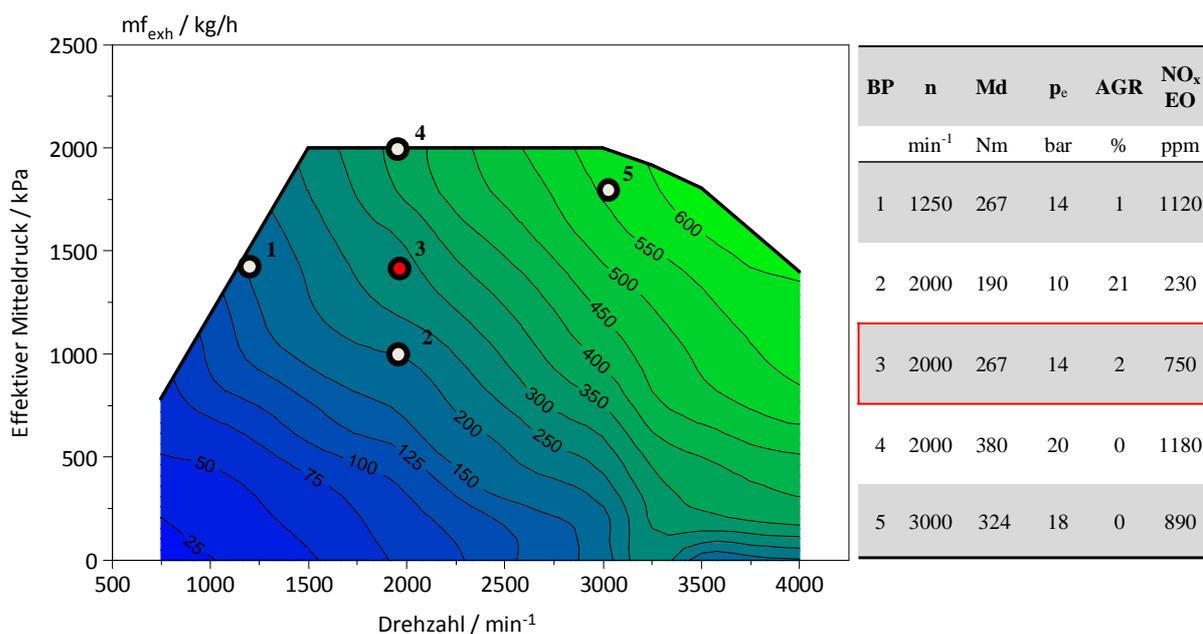


Abbildung 6-9: stationäre Messpunkte für DiAIR

Bei diesen Betriebspunkten wurde DiAIR jeweils mit einem 4“ und einem 6“ LNT untersucht. Weiterführend wird am Beispiel von Betriebspunkt 3 (2000 min⁻¹, 14 bar) die Vorgehensweise der DiAIR-Kalibrierung am 6“-LNT beschrieben.

Zuerst mussten die optimalen Einstellungen für Frequenz und Dutycycle der Kraftstoffeinspritzung experimentell ermittelt werden. Dabei wurden folgende Ziele angestrebt:

- Hohe NO_x-Reduktion,
- Niedriger THC-Schlupf,
- Geringer Mehrverbrauch,
- Moderate Temperaturen im LNT (max. 650°C).

Festgelegte Größen:

Damit die Ergebnisse der DiAIR-Versuche besser bewerten werden konnten, wurden einige neue Größen eingeführt:

- FP ist die Abkürzung für Fuel Penalty und steht für den Dieselmehrverbrauch, der durch das DiAIR-System verursacht wird (Formel 6-1).

$$FP = \frac{\dot{m}_{\text{Diesel mit DiAIR}} - \dot{m}_{\text{Diesel ohne DiAIR}}}{\dot{m}_{\text{Diesel ohne DiAIR}}} \quad [\%] \quad 6-1$$

- Die DeNO_x-Effizienz gibt an, um wie viel Prozent der NO_x-Anteil im Abgas durch das DiAIR-System gesenkt wird (Formel 6-2).

$$\text{DeNO}_x\text{-Effizienz} = \frac{NO_{xEO} - NO_{x\text{ nach LNT}}}{NO_{xEO}} \quad [\%] \quad 6-2$$

- Die DiAIR-Effizienz ist das Verhältnis von reduzierten NO_x zum FP und ist somit ein Maß dafür, wie effizient mit dem eingespritzten Diesel Stickoxide reduziert werden (Formel 6-3).

$$\text{DiAIR-Effizienz} = \frac{NO_{xEO} - NO_{x\text{ nach LNT}}}{FP} \quad \left[\frac{\text{ppm NO}_x}{FP} \right] \quad 6-3$$

Frequenz-Variation:

Um in Erfahrung zu bringen, in welchem Frequenzbereich die NO_x -Reduktion mittels DiAIR funktioniert, wurde vorab eine Frequenzvariation durchgeführt. Es wurde ein DC von 4 % und ein Einspritzdruck von 20 bar gewählt und über alle Messungen konstant gehalten. Die Frequenz wurde schrittweise von 0,5 Hz auf 30 Hz erhöht. Bei jeder Messung wurde nach dem Einschalten des DiAIR-Systems ca. 35 Sekunden gewartet bis alle Einschwingvorgänge abgeschlossen waren, um dann einen stationären Messpunkt aufzunehmen zu können (siehe Abbildung 6-10).

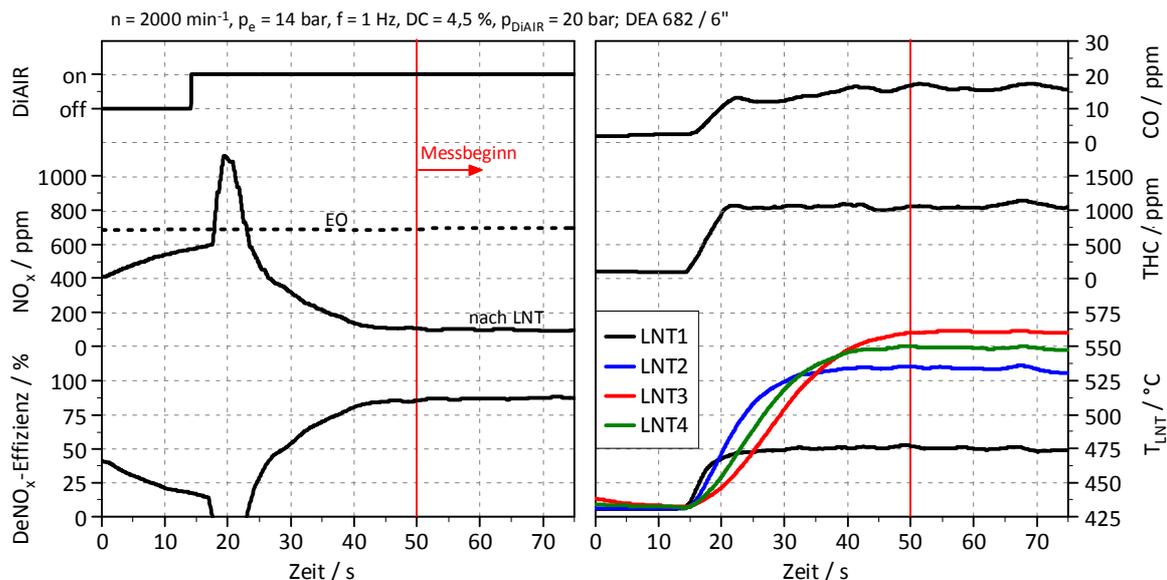


Abbildung 6-10: Einschwingvorgänge bei der DiAIR-Aktivierung

Abbildung 6-11 zeigt, dass die NO_x -Reduktion nur bei niedrigen Frequenzen funktioniert. Bei Einspritzfrequenzen über 10 Hz findet so gut wie keine Reduktion von Stickoxiden statt und die De NO_x -Effizienz geht gegen Null. Das ist darauf zurückzuführen, dass durch eine hochfrequente HC-Einspritzung der notwendige intermittierende Effekt verloren geht. In Abbildung 6-12 ist erkennbar, dass bereits bei 5 Hz die Einspritzimpulse verschwimmen und Lambda nach dem LNT einen konstanten Wert einnimmt. Der LNT wird somit nicht intermittierend sondern immer mit einer konstanten Menge an HC versorgt, folglich funktioniert hier das DiAIR-Prinzip nicht mehr und der LNT oxidiert die eingespritzten Kohlenwasserstoffe wie ein DOC. Das bestätigen auch die Messungen, die einen Anstieg von CO_2 sowie die Abnahme von THC und O_2 bei steigender Frequenz zeigen.

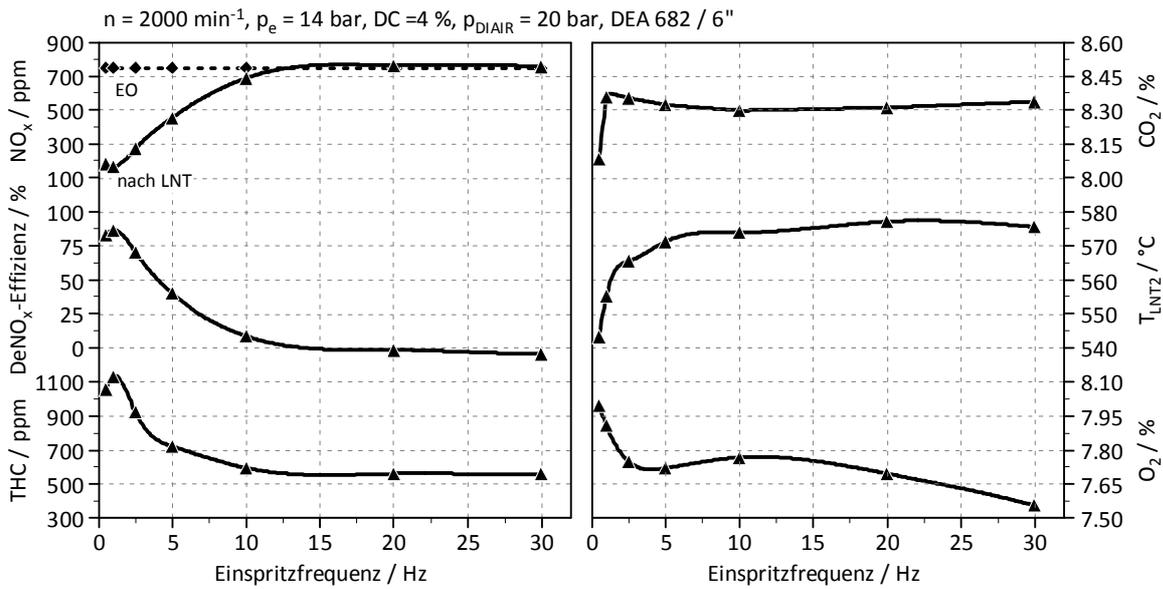


Abbildung 6-11: DiAIR Frequenz-Variation

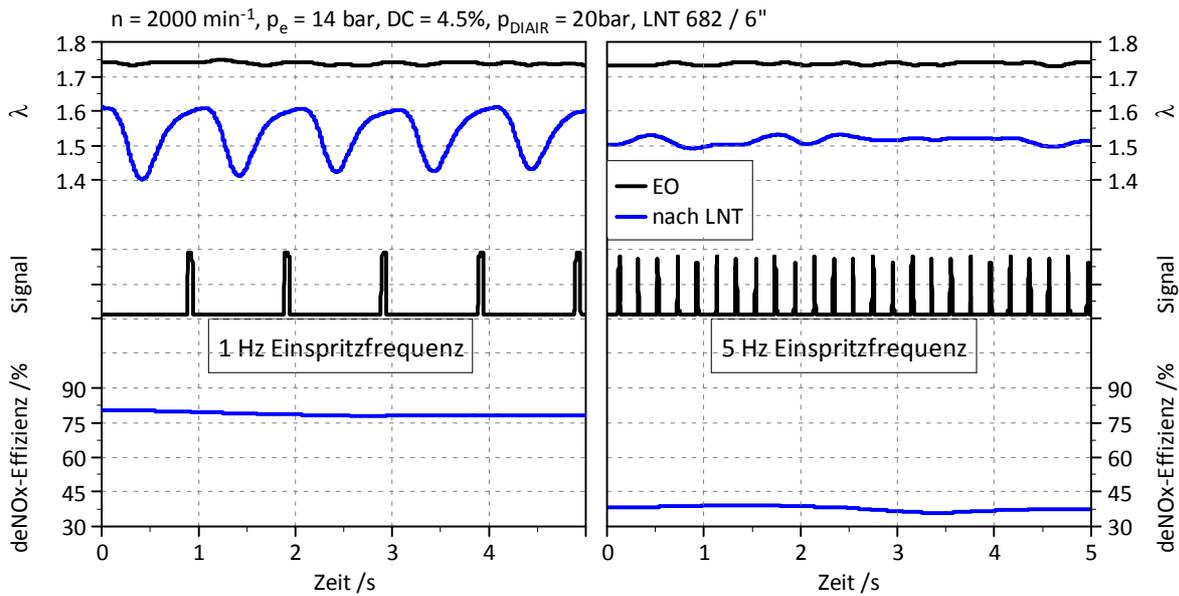


Abbildung 6-12: Vergleich 1 Hz und 5 Hz Einspritzfrequenz

Auch die Temperatur im LNT steigt bei Frequenzerhöhung stark an, da die Oxidation von Kohlenwasserstoffen eine exotherme Reaktion ist. Der Temperaturverlauf über die Katalysatorlänge ist in Abbildung 6-13 dargestellt. Der größte Temperaturanstieg erfolgt im vorderen Teil des LNT, wo die Kohlenwasserstoffe aufbereitet und Zwischenprodukte gebildet werden. Die NO_x-Reduktion erfolgt erst im hinteren Teil des LNT und führt nur zu einer geringen Temperaturerhöhung. Es ist deutlich erkennbar, dass die Temperatur im Katalysator bei hohen Frequenzen stärker ansteigt, da hier mehr HC vollständig oxidiert wird.

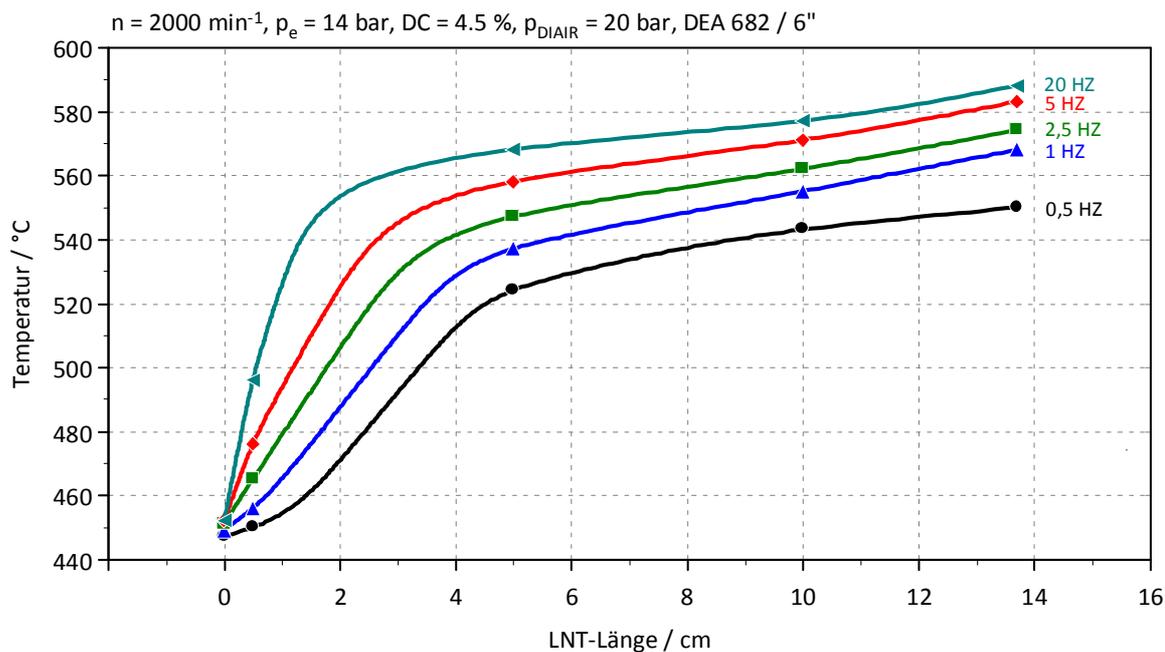


Abbildung 6-13: Temperaturverlauf über LNT-Länge

Damit NO_x im LNT reduziert werden können, muss die HC-Amplitude groß genug sein, dass eine vollständige Oxidation des eingespritzten Diesels am LNT-Eintritt verhindert wird. Die teiloxidierten HC bilden dann Zwischenprodukte, die im hinteren Teil des LNT mit den Stickoxiden reagieren und diese zu N_2 umwandeln [25]. Wie die Messungen zeigen, funktioniert das nur im Bereich zwischen 0,5 Hz und 2,5 Hz, da bei höherer Einspritzfrequenz der intermittierende Effekt verloren geht. Die weiteren Versuche wurden demzufolge im erwähnten Frequenzbereich durchgeführt.

DC-Variation:

Zur Bestimmung des optimalen Duty-Cycles, wurde dieser für die folgenden Untersuchungen bei gleichbleibender Einspritzfrequenz variiert. Ausgehend von den Ergebnissen der vorigen Messungen wurden eine Einspritzfrequenz von 1 Hz und ein Druck von 20 bar gewählt. Der DC wurde solange schrittweise erhöht, bis der THC-Schlupf 1200 ppm überschritt.

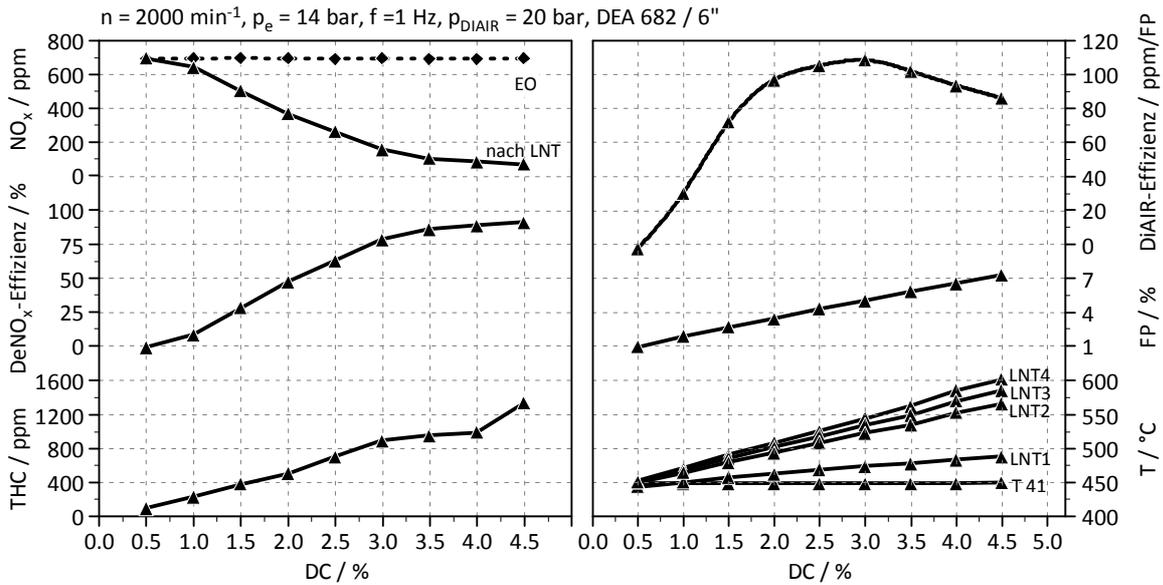


Abbildung 6-14: DiAIR DC-Variation

In Abbildung 6-14 ist erkennbar, dass die DeNO_x-Effizienz mit steigendem DC am Anfang stark zunimmt. Ab einem DC von 3,5 % steigt diese jedoch nur mehr minimal und die DiAIR-Effizienz nimmt ab. Die höchste DiAIR-Effizienz wird bei 3 % DC erreicht.

Der FP ist bei konstantem Einspritzdruck nur von der Injektoröffnungszeit abhängig und steigt somit linear mit dem DC an. Auch der THC-Schlupf steigt annähernd linear und überschreitet bei 4,5 % DC das festgelegte Maximum von 1200 ppm.

In Abbildung 6-15 sind die Temperaturmessstellen im LNT skizziert. Die Temperaturen im LNT steigen linear mit Erhöhung des DC, wobei wieder ein starker Temperaturanstieg im vorderen Teil des Katalysators zwischen LNT1 und LNT2 auffällt. Dieser kommt, wie schon vorher erwähnt, durch die Oxidation des eingespritzten Kraftstoffs zustande. Im hinteren Bereich des LNT, wo die NO_x-Reduktion stattfindet, ist nur mehr ein geringer Temperaturanstieg erkennbar.

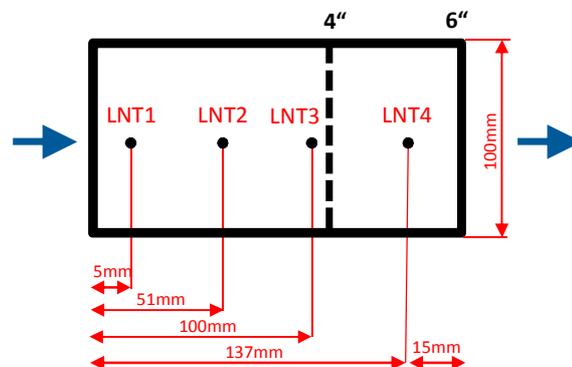


Abbildung 6-15: Temperaturmessstellen im LNT

Abbildung 6-16 zeigt das Trade-Off-Verhalten zwischen NO_x -Schlupf und HC-Schlupf bei steigendem FP. Unter 2 % FP erfolgt keine merkbare NO_x -Reduktion, da der eingespritzte Kraftstoff benötigt wird, um im Katalysator geeignete Bedingungen herzustellen. Im blauen Bereich zwischen 2 % und 5 % FP besteht ein linearer Zusammenhang zwischen NO_x -Reduktion und FP. Bei steigendem FP nimmt der NO_x -Schlupf ab und der HC-Schlupf sowie die Temperatur im LNT steigen an. Ferner kommt es in diesem Bereich zur Bildung von Lachgas (N_2O). Die besten Ergebnisse konnten im grünen Bereich bei 5 % bis 6,5 % FP erzielt werden, wo annähernd 90 % der Stickoxide reduziert werden. Im roten Bereich stagniert die NO_x -Reduktion und der HC-Schlupf beginnt stark zu steigen. Folglich ist bei diesem Betriebspunkt eine Erhöhung des FP über 6,5 % nicht sinnvoll, da der zusätzlich eingespritzte Kraftstoff nicht mehr zur Stickoxidreduktion genutzt werden kann (HC-waste).

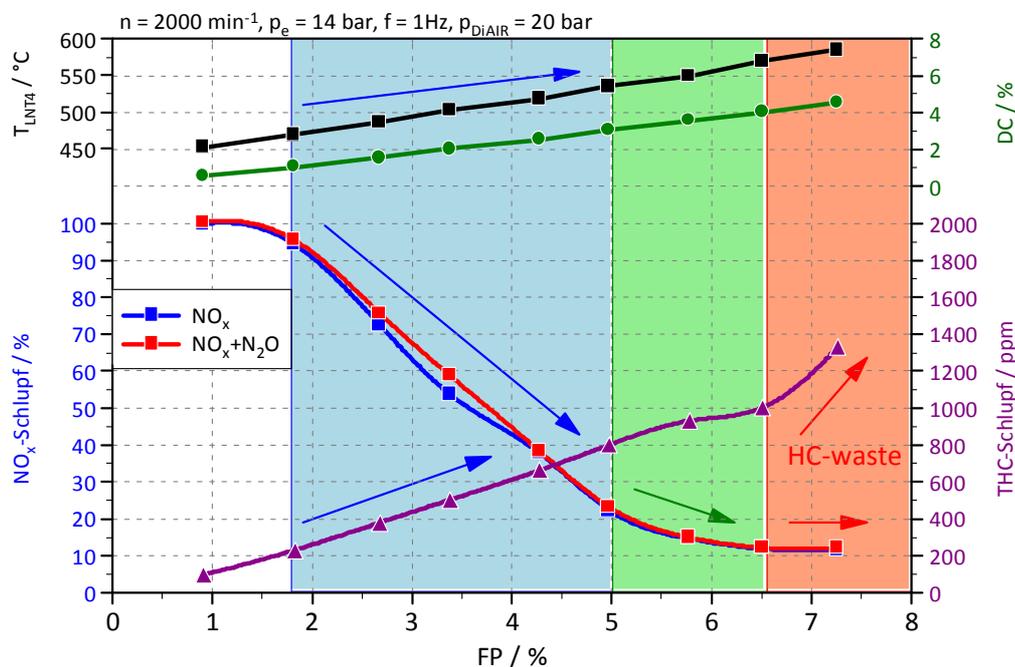


Abbildung 6-16: NO_x – HC-Trade-Off

DiAIR-Kennfeld:

Eine Variation des Duty-Cycles wurde anschließend für verschiedene Frequenzen im Bereich von 0,5 Hz bis 2,5 Hz durchgeführt, um ein vollständiges Kennfeld aufnehmen zu können.

Aus dem Kennfeld in Abbildung 6-17 ist zu entnehmen, dass eine maximale DiAIR-Effizienz bei 1,5 Hz und 4,2 % FP erreicht wird. Bei dieser Konfiguration werden jedoch nur 65 % der Stickoxide reduziert. Eine maximale NO_x -Reduktion von über 90 % wird bei 1,1 Hz und 7,5 % Mehrverbrauch erreicht, wobei hier die DiAIR-Effizienz deutlich schlechter ist. Folglich muss hier ein Kompromiss zwischen DeNO_x -Effizienz und Kraftstoffmehrverbrauch eingegangen werden. Für diesen Betriebspunkt wurden als Einspritzparameter 1 Hz und 4,5 % DC gewählt. Dabei erreicht das DiAIR-System eine Stickoxidreduktion von 88 % bei einem Mehrverbrauch von 6,5 % und 904 ppm THC-Schlupf.

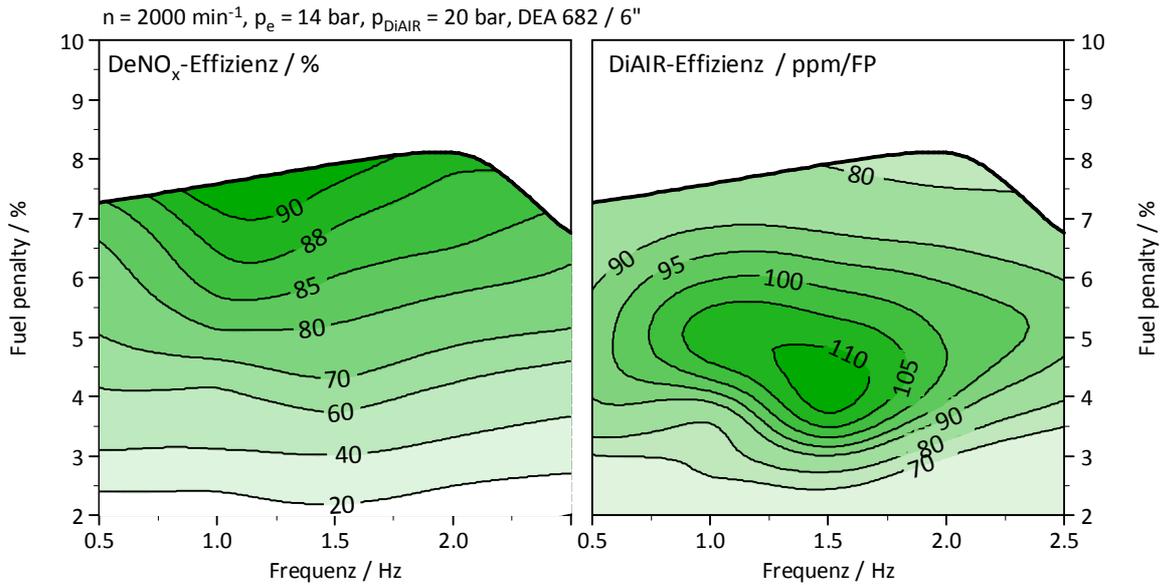


Abbildung 6-17: DiAIR-Kennfeld

Vergleich von 4“ und 6“ LNT:

Hier werden die Ergebnisse der DiAIR-Untersuchungen mit 4“ und 6“ Katalysator bei BP 3 miteinander verglichen. Die Tests wurden jeweils mit 1 Hz und 20 bar Einspritzdruck durchgeführt. In Abbildung 6-18 ist zu erkennen, dass der 6“ LNT bei gleichem DC eine deutlich höhere DeNO_x-Effizienz erreicht als der 4“ LNT. Auch die DiAIR-Effizienz ist beim 6“ LNT höher, wodurch bei einem DC von 3 % fast doppelt so viele Stickoxide pro % Mehrverbrauch reduziert werden als beim 4“ LNT. Das liegt daran, dass die Stickoxidreduktion erst sehr weit hinten im Katalysator stattfindet. Der vordere Teil des LNT wird dazu benötigt, den eingespritzten Kraftstoff aufzubereiten und die notwendigen Zwischenprodukte zu bilden. Durch diese Oxidationsreaktionen kommt es in den ersten 4“ zu einer Abnahme von O₂ und einem Anstieg der CO₂. Nach 4“ sind noch viele Kohlenwasserstoffe übrig (HC-left), die erst im hinteren Drittel des LNT mit den NO_x reagieren.

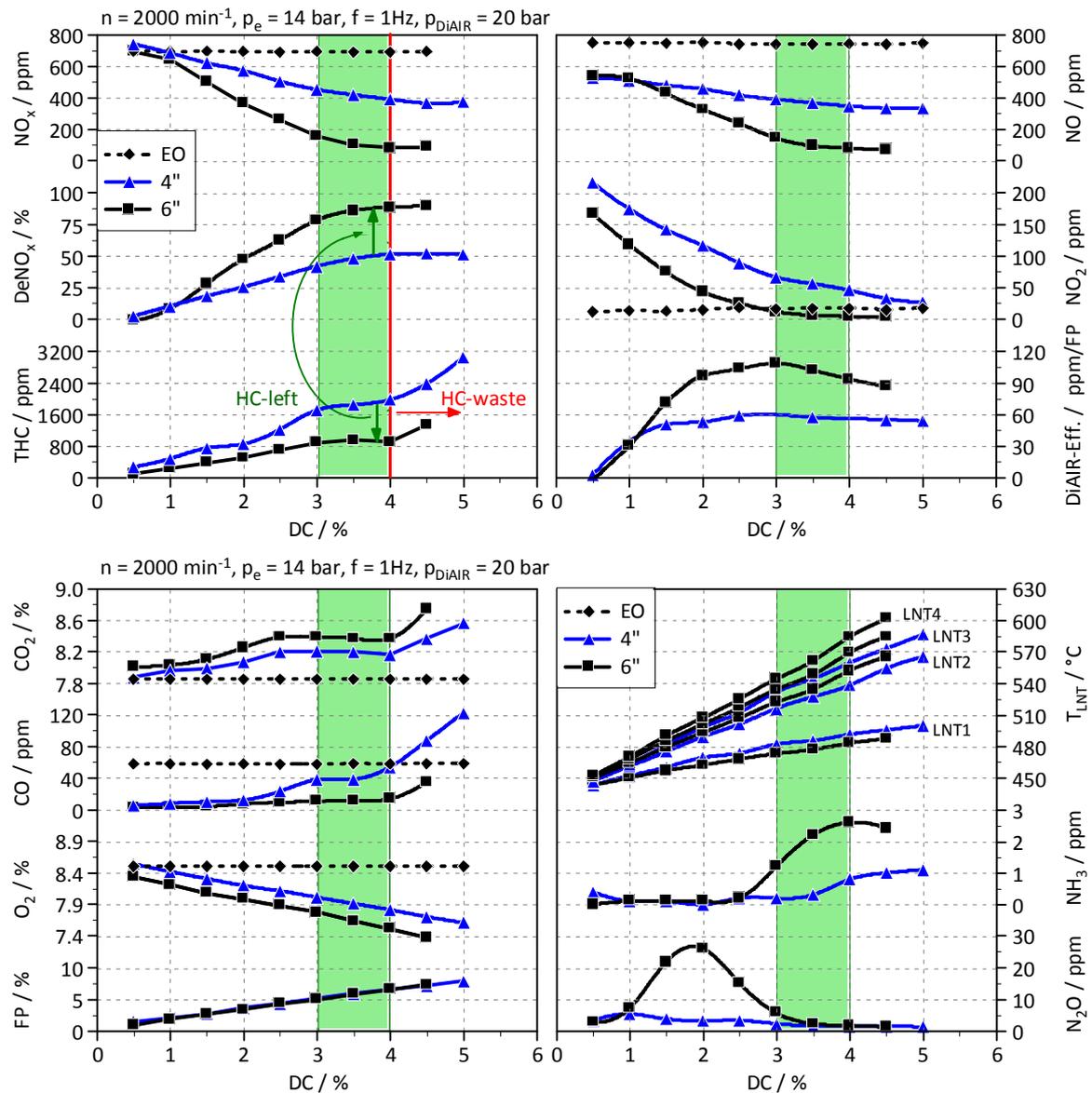


Abbildung 6-18: Vergleich 4“ und 6“ LNT

Bei 4 % DC stagniert die DeNO_x-Effizienz sowohl beim 4“ als auch bei 6“ LNT und eine weitere Erhöhung der Einspritzmenge führt zu einem starken Anstieg des HC-Schlupfes (HC-waste). Auch die CO-Konzentration nach 4“ steigt bei hohem DC deutlich an, da durch die Wassergasreaktion Kohlenmonoxid gebildet wird (siehe Formel 4-23). Zwischen 4“ und 6“ wird jedoch ein Großteil dieser CO wieder reduziert.

Nach dem Austritt vom Motor (EO) bestehen die Stickoxide im Abgas fast ausschließlich aus Stickstoffmonoxid. Bei niedrigen DC können NO_x nicht reduziert werden und der LNT oxidiert lediglich die NO am Platin zu NO₂. Zwischen 4“ und 6“, wo ein Großteil der NO_x-Reduktion stattfindet, kommt es auch zur Bildung von NO₂ und NH₃. Ähnlich wie beim Purgungsvorgang reagieren auch hier die Stickoxide nicht ausschließlich zu N₂, sondern bilden abhängig vom NO/CO-Verhältnis auch N₂O und NH₃ (siehe Formel 4-24 und 4-26). Folglich gibt es nur einen kleinen Bereich (grüner Bereich zw. 3 und 4 % DC) in dem kein N₂O auftritt und eine gute NO_x-Reduktion bei akzeptablem HC-Schlupf und FP erreicht wird.

Ergebnisse aller stationären Messpunkte:

Durch Variation von Einspritzfrequenz und Duty-Cycle wurden für alle stationären Betriebspunkte die optimalen Einstellungen der Einspritzparameter ermittelt, in Tabelle 6-1 sind diese aufgelistet.

Tabelle 6-1: Ergebnisse der DiAIR-Kalibrierung

Betriebspunkt	1	2	3	4	5
min ⁻¹ / bar	1250 / 14	2000 / 10	2000 / 14	2000 / 20	3000 / 18
Frequenz / Hz	1	1	1	2	2
Dutycycle / %	4	2,5	4,5	3	3

Bei höherer Last und Drehzahl steigt auch der Abgasmassenstrom, wodurch sich die optimale Einspritzfrequenz erhöhte. Daher wurde für Betriebspunkt 4 und 5 eine Frequenz von 2 Hz gewählt. Für die anderen Betriebspunkte ergab sich 1 Hz als ideale Einspritzfrequenz.

Die Wahl des DC stellt einen Kompromiss zwischen NO_x-Reduktion, Kraftstoffmeherverbrauch und HC-Schlupf dar. Bei Erhöhung des DC musste auch darauf geachtet werden, dass eine Temperatur von 650 °C nicht überschritten wird, um eine Beschädigung bzw. thermisches Altern des LNT zu vermeiden. Aus diesem Grund konnte bei den Betriebspunkten mit hoher Last (BP 4 und BP 5) der DC nicht über 3 % gesteigert werden.

In Tabelle 6-2 sind die Ergebnisse aller stationären Betriebspunkte dargestellt, die mit den ausgewählten Einspritzparametern erreicht werden konnten.

Tabelle 6-2: Ergebnisse aller stationären Messpunkte

BP	4“ LNT			6“ LNT		
	Fuel-Penalty	THC-Schlupf	NO _x -Reduktion	Fuel-Penalty	THC-Schlupf	NO _x -Reduktion
min ⁻¹ / bar	%	ppm	%	%	ppm	%
1250 / 14	5,4	1785	46	5,3	900	90
2000 / 10	5	1485	74	5	750	93
2000 / 14	6,5	1786	46	6,5	904	88
2000 / 20	3,6	1582	30	3,6	955	63
3000 / 18	3,2	1015	9	2	600	23

Mit dem 6“ LNT wurden für Betriebspunkt 1 bis 3 sehr gute Ergebnisse erzielt, wobei hier eine NO_x -Reduktion von 88 % bis 94 % erreicht wurde. Bei Betriebspunkt 4 und 5 war die DeNO_x -Effizienz durch die maximal zulässige Temperatur im LNT begrenzt und erreichte nur 63 % bzw. 23 %. Der THC-Schlupf lag bei allen Betriebspunkten im Bereich von 600 ppm bis 955 ppm.

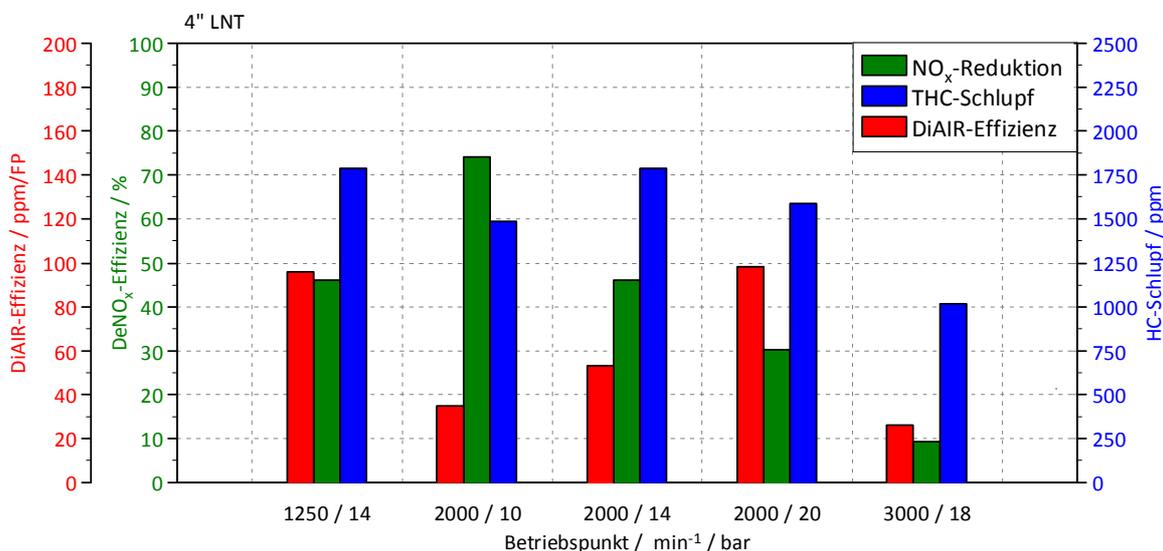


Abbildung 6-19: Ergebnisse mit 4“ LNT

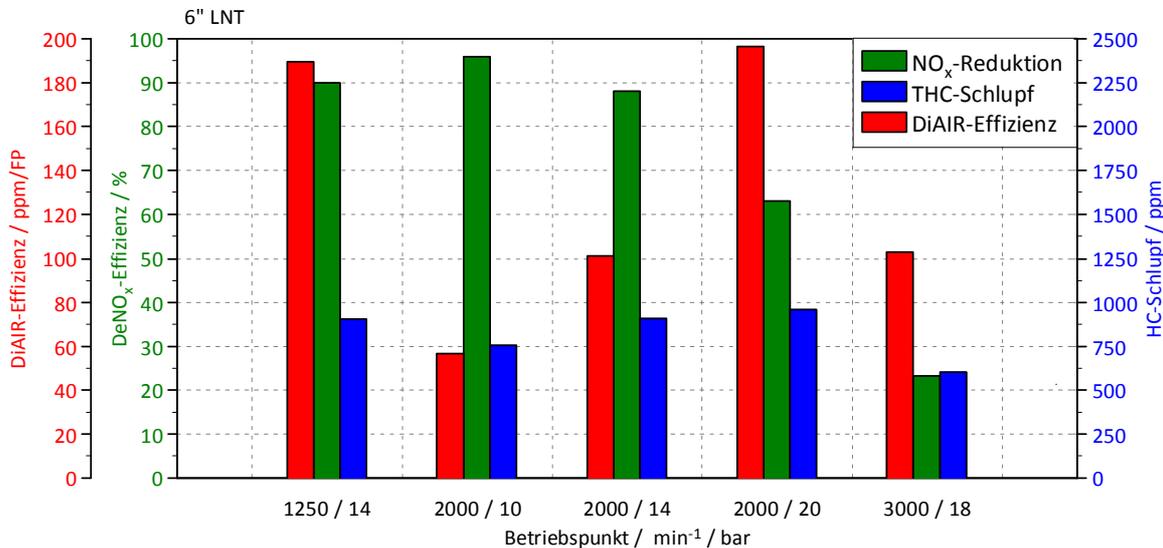


Abbildung 6-20: Ergebnisse mit 6“ LNT

Bei den Versuchen mit dem 4“ Katalysator waren die Ergebnisse deutlich schlechter. Nach 4“ ist bei allen Betriebspunkten noch sehr viel HC vorhanden, ersichtlich in Abbildung 6-19. Bei dem 6“ LNT ist der HC-Schlupf deutlich geringer und die NO_x -Reduktion sowie die DiAIR-Effizienz höher (Abbildung 6-20). Die DiAIR-Effizienz ist bei allen BP beim 6“ LNT annähernd doppelt so groß wie beim 4“ LNT. Daraus lässt sich schließen, dass die

Aufbereitung der eingespritzten Kohlenwasserstoffe einen großen Teil des Katalysators in Anspruch nimmt und die Reduktion der Stickoxide nur in einem kleinen Bereich sehr weit hinten im LNT erfolgt. Demnach sind für ein gut funktionierendes DiAIR-System entsprechend lange Katalysatoren notwendig. Auch ein langer und dünner LNT (Cigar-shape) könnte im Vergleich zu einem Katalysator mit gleichem Volumen und größerem Durchmesser eine bessere NO_x -Reduktion erzielen.

In Abbildung 6-21 sind die Ergebnisse der stationären Messpunkte im Motorkennfeld aufgetragen. Durch die Kombination von DiAIR und der NO_x -Speicherung bei niedrigen Lasten kann über den ganzen Betriebsbereich eine gute NO_x -Konvertierung erzielt werden.

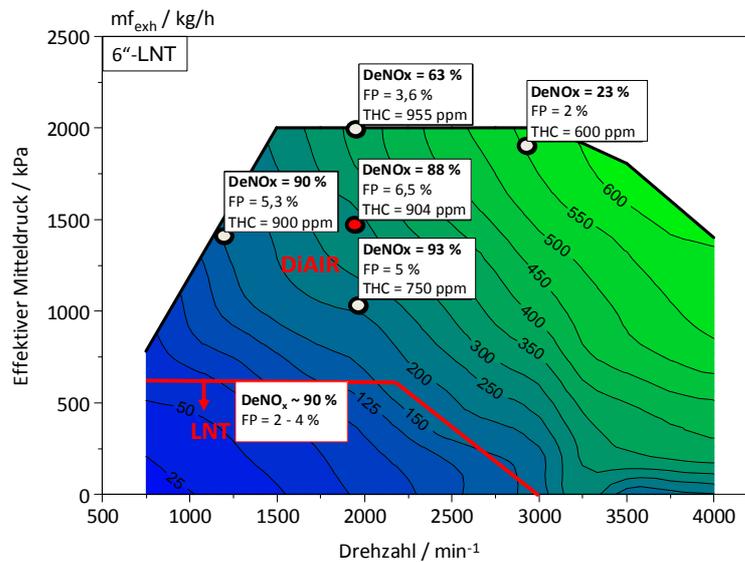


Abbildung 6-21: DeNO_x-Ergebnisse aufgetragen im Motorkennfeld

6.3.3 On/Off-Schaltung

Da das DiAIR-System nur in bestimmten Bereichen des Motorkennfeldes verwendet wird, muss es in einem Testzyklus mehrmals ein- und ausgeschaltet werden. Um herauszufinden, welchen Einfluss die Ein- und Ausschaltvorgänge auf die Abgaszusammensetzung haben, wurde das DiAIR-System im On/Off-Betrieb getestet. Dazu wurde bei Betriebspunkt 3 die Dieseleinspritzung vor dem LNT mehrmals für 60 Sekunden aktiviert und anschließend wieder für 45 Sekunden ausgeschaltet.

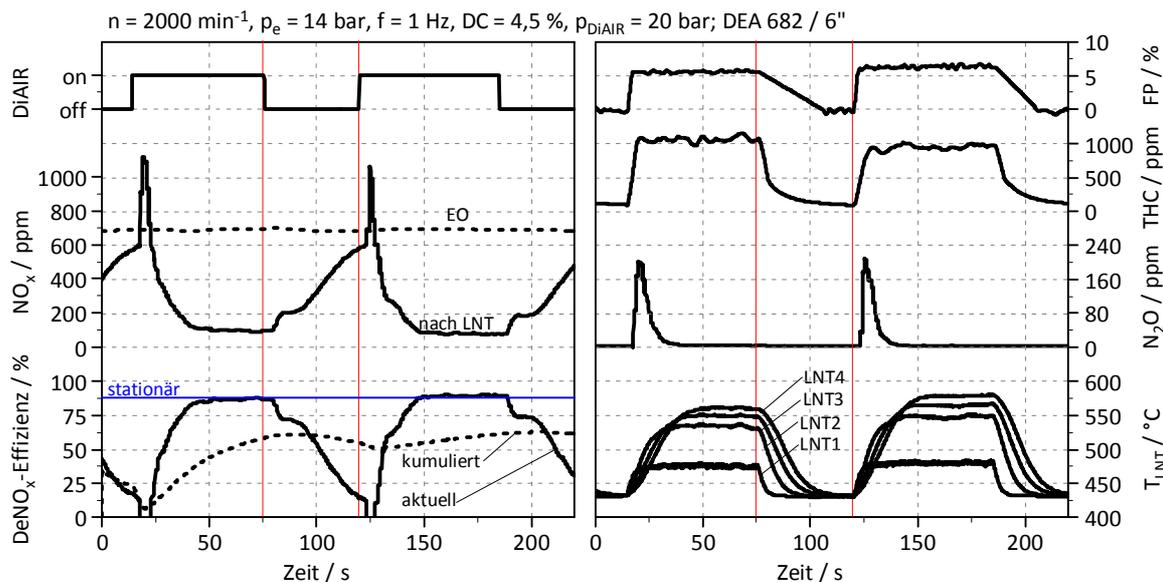


Abbildung 6-22: DiAIR On/Off-Schaltung

In Abbildung 6-22 ist ersichtlich, dass der LNT bei Betrieb ohne DiAIR (Bereich zwischen den roten Cursor) eine Temperatur von über 430 °C hat und hier dadurch nur wenig NO_x einspeichern kann. Die aktuelle DeNO_x-Effizienz sinkt nach dem Abschalten von DiAIR sehr schnell und beträgt schon nach 40 Sekunden nur mehr 15 %. Die kumulierte DeNO_x-Effizienz ist durch die gepunktete Linie dargestellt und erreicht ein Maximum von ca. 60 %. Nach dem Einschalten des DiAIR-Systems werden die gespeicherten Stickoxide schlagartig freigesetzt. Dieser große NO_x-Schwall kann nicht vollständig durch die eingespritzten HC reduziert werden, weshalb kurzzeitig eine NO_x-Spitze von über 1000 ppm nach dem LNT auftritt. Folglich dauert es nach dem Einschalten eine gewisse Zeit, bis die maximale DeNO_x-Effizienz, die bei den stationären Messpunkten ermittelt wurde (blaue Linie), erreicht wird.

Der langsame Abfall des Fuel Penalty nach dem Abschalten von DiAIR ist auf die Messgeschwindigkeit der Kraftstoffwaage zurückzuführen und gibt nicht die Realität wieder. Der Mehrverbrauch müsste sofort nach dem Abschalten auf null sinken.

Weiters wurden bei jedem Einschaltvorgang beträchtliche Mengen an N₂O gemessen. Die N₂O Spitzen erreichen ca. 200 ppm und treten zeitgleich mit den NO_x-Spitzen auf. Daraus lässt sich schließen, dass auf Grund des hohen NO/CO-Verhältnisses, ähnlich wie beim Purgen, ein Teil des vom LNT freigesetzten NO zu N₂O umgewandelt wird (siehe Formel 4-24)

Im realen Betrieb ist es daher von Vorteil, wenn der Katalysator bei der DiAIR-Aktivierung möglichst wenige Stickoxide gespeichert hat. So kann ein großer NO_x-Durchbruch und die Bildung von N₂O vermieden werden.

6.3.4 Dynamischer Betrieb

Nach den Versuchen bei stationären Betriebspunkten wurde das DiAIR-System auch im dynamischen Betrieb untersucht. Um eine reale Fahrt im Straßenverkehr zu simulieren, wurden aufeinanderfolgend drei Lastrampen gefahren, bei denen der Motor für einige Sekunden annähernd bei Volllast betrieben wurde. Der genaue Verlauf des effektiven Mitteldrucks und der Drehzahl ist Abbildung 6-23 zu entnehmen. Diese Versuche wurden mit und ohne DiAIR durchgeführt, um zu erörtern welche Vorteile das DiAIR-System im dynamischen Betrieb bringt. Die Ansteuerung des Injektors wurde über *AVL PUMA Open* so programmiert, dass die Einspritzung erst beginnt wenn $p_e > 9$ bar ist und die Temperatur im LNT mindestens 350 °C beträgt. So wurde sichergestellt, dass DiAIR nur im dafür vorgesehenen Betriebsbereich verwendet wird.

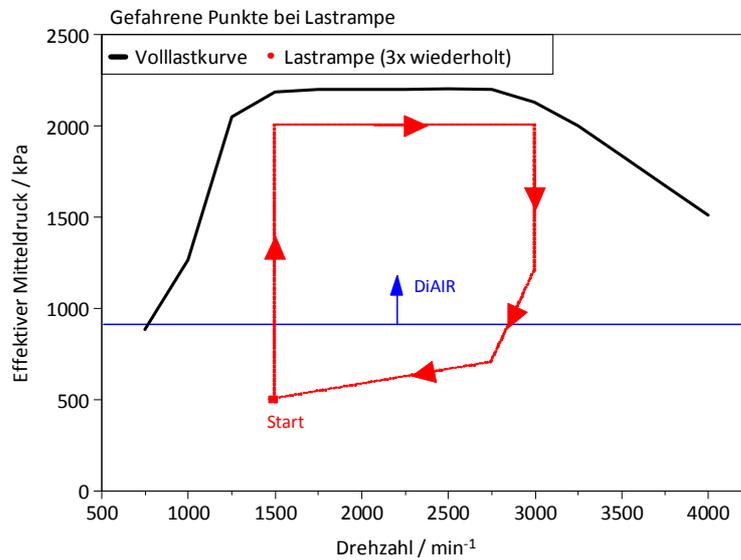


Abbildung 6-23: Darstellung der Lastrampe

Lastrampen mit leerem LNT:

Für diesen Versuch wurde der Speicherkatalysator vor dem Testbeginn, durch eine längere Purgingsphase, vollständig entleert. Wie in Abbildung 6-24 erkennbar ist, sind bei der ersten Lastrampe die NO_x Emissionen mit DiAIR, nur geringfügig niedriger als ohne DiAIR. Das liegt daran, dass zu Beginn die LNT-Temperatur noch sehr niedrig ist und somit die Sickeroxid-speicherung noch gut funktioniert. Bei der zweiten und dritten Lastrampe ergeben sich jedoch deutliche Vorteile bei Verwendung von DiAIR, da hier aufgrund der höheren Temperaturen nur mehr geringe Mengen an NO_x eingespeichert werden können. Nach drei Lastrampen beträgt die kumulierte DeNO_x -Effizienz mit DiAIR 43 %, im Vergleich zu 9 % ohne DiAIR. Somit wurden durch die Dieseleinspritzung vor dem LNT ca. 4 g weniger Stickoxide emittiert.

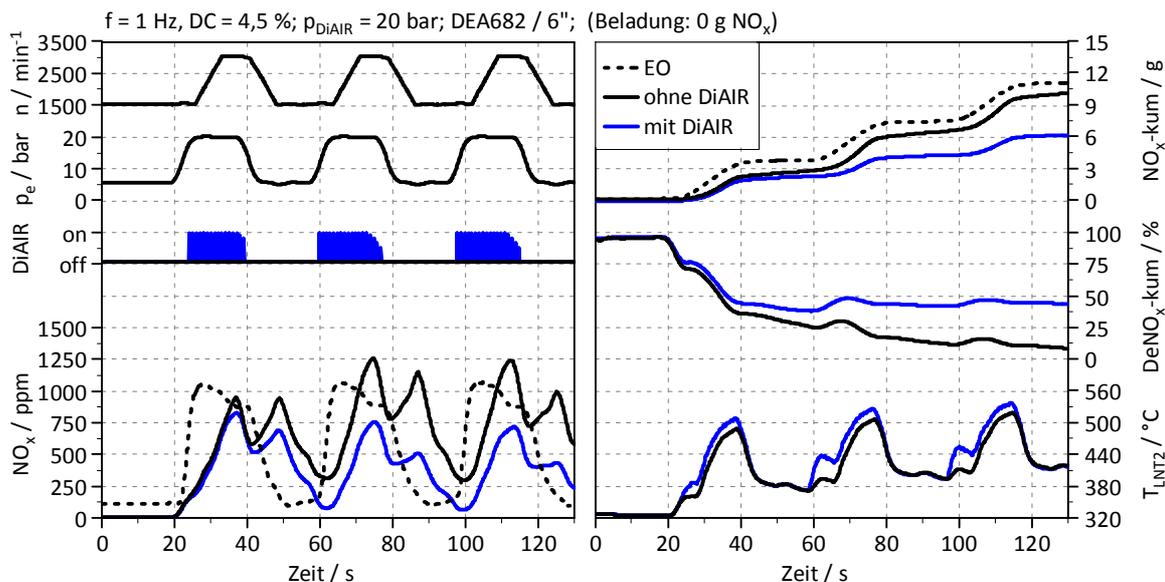


Abbildung 6-24: Lastrampen mit leerem LNT, 1

Die Verwendung von DiAIR bringt jedoch auch einige Nachteile mit sich. Wie schon bei den vorigen Messungen, tritt auch hier beim Einschalten des DiAIR-Systems N_2O auf. Ferner ist in Abbildung 6-25 ersichtlich, dass durch die Dieseleinspritzung ein hoher THC-Schlupf entsteht, wodurch nach drei Lastrampen insgesamt über 8 g Kohlenwasserstoffe emittiert wurden und ein Mehrverbrauch von 3,2 % entsteht. Auf die Oxidation von Kohlenmonoxid hat DiAIR keinen Einfluss, da sowohl mit als auch ohne DiAIR de facto kein CO den Katalysator verlässt.

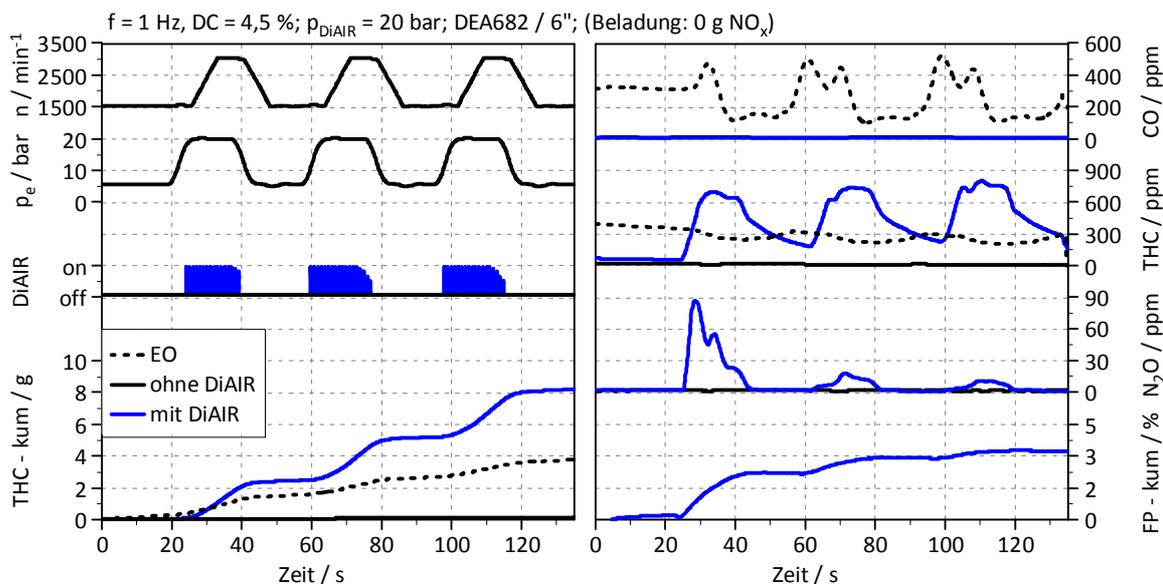


Abbildung 6-25: Lastrampe mit leerem LNT, 2

Lastrampen mit beladenem LNT:

Um herauszufinden, welchen Einfluss eine Vorbeladung auf die Stickoxidreduktion im dynamischen Betrieb mit DiAIR hat, wurde der LNT vor diesem Versuch mit 3 g NO_x beladen.

In Abbildung 6-26 ist ersichtlich, dass die NO_x-Emissionen bei der ersten Lastrampe deutlich höher sind als beim vorigen Test mit leerem LNT. Aufgrund des raschen Lastanstiegs wird das Luftverhältnis kurzzeitig abgesenkt und dadurch ein Teil der vorher eingespeicherten Stickoxide freigesetzt. In Folge ergibt sich während der ersten Lastrampe eine negative DeNO_x-Effizienz. Erst bei der zweiten Lastrampe bringt DiAIR deutliche Vorteile und führt zu einer positiven DeNO_x-Effizienz. Nach drei Lastrampen werden bei der Verwendung von DiAIR in Summe 3,4 g weniger NO_x emittiert, was einer Reduktion von 28 % entspricht.

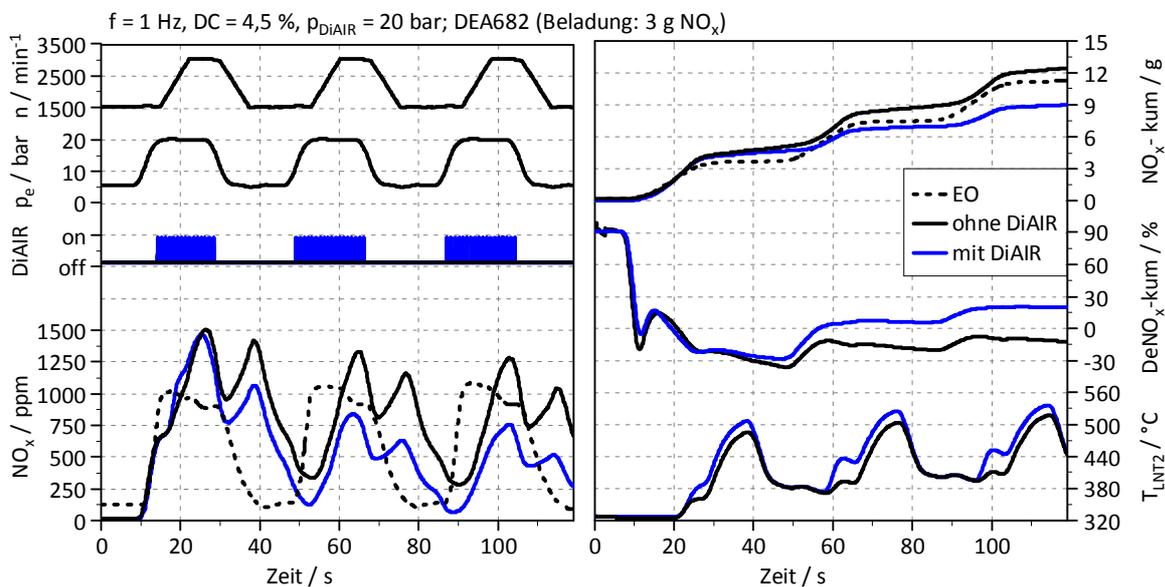


Abbildung 6-26: Lastrampen mit beladenem LNT

Die Vorbeladung des Speicherkatalysators hat demzufolge einen negativen Einfluss auf die DeNO_x-Leistung des DiAIR-Systems. Im Vergleich zum dynamischen Betrieb ohne DiAIR ergeben sich aber sowohl mit als auch ohne Vorbeladung eindeutige Vorteile in der Stickoxidreduktion.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 6-3 und Abbildung 6-27 dargestellt. Bei den Versuchen mit leerem LNT wurde nach den drei Lastanstiegen in Summe eine Reduktion der Stickoxidemissionen von 40 % erreicht. Bei 3 g Vorbeladung ergab sich nach 3 Lastrampen eine Absenkung der NO_x-Emissionen um 28 % bei Verwendung von DiAIR.

Beim Test mit 3 g Vorbeladung wurden mit DiAIR ca. 3 g mehr NO_x freigesetzt als beim Test ohne Vorbeladung. Daraus kann man schließen, dass der LNT nach den 3 Lastrampen mit DiAIR wieder leer ist. Folglich ergibt sich auch die Möglichkeit, anstelle des innermotorischen Fettbetriebs den LNT nach längerer Einspeicherphase durch mehrere DiAIR Einspritzungen zu regenerieren.

Tabelle 6-3. Ergebnisse im dynamischen Betrieb

3 Lastrampen	FP-kum.	NO _x -Reduktion	NO _x -kum. EO	NO _x -kum. mit DiAIR	NO _x -kum. ohne DiAIR
Vorbeladung	%	%	g	g	g
0 g	3,4	40	11,1	6,1	10
3 g	3,4	28	11,1	8,95	12,4

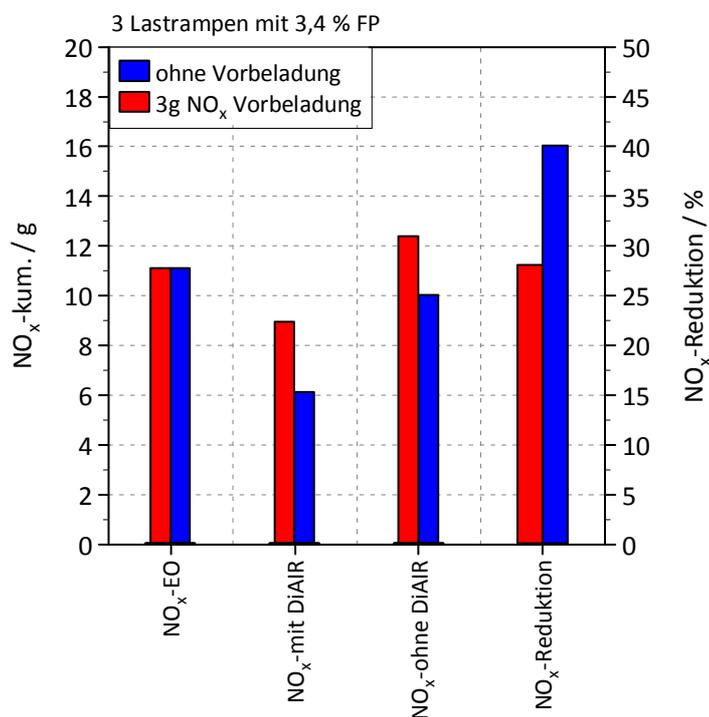


Abbildung 6-27: Ergebnisse im Dynamischen Betrieb

Eine große Herausforderung im dynamischen Betrieb des DiAIR-Systems stellen die N₂O Emissionen dar. Da im LNT beim DiAIR-Start sehr viel NO freigesetzt wird, welches nicht vollständig reduziert werden kann, kommt es zur Lachgasbildung. Sowohl bei den On/Off-Versuchen als auch bei den Lastrampen traten N₂O-Spitzen von bis zu 200 ppm auf. Wie schon im vorigen Kapitel erwähnt, ist Lachgas bei Temperaturen unter 500 °C sehr stabil und besitzt sehr hohes Treibhauspotential. Um die N₂O-Bildung zu unterbinden, dürfte das DiAir-System nur eingeschaltet werden, wenn im LNT keine NO_x gespeichert sind.

6.3.5 Potentiale

Nachfolgend werden die Potentiale des DiAIR-Systems untersucht. Die durchgeführten Messungen geben Aufschluss darüber wie die NO_x -Reduktion durch Erhöhung des Einspritzdruckes und der AGR-Rate verbessert werden kann.

Variation der Raumgeschwindigkeit:

Um den Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf die De NO_x -Effizienz genauer zu untersuchen, wurde diese schrittweise abgesenkt und dabei jeweils eine Messung durchgeführt.

Bei den DiAIR-Versuchen wurde der Motor mit Hochdruck-AGR betrieben, folglich sinkt mit steigendem AGR-Volumenstrom der Volumenstrom durch den LNT und damit auch die Raumgeschwindigkeit. Durch erhöhen der AGR-Rate wurde so die RG am 4“ LNT schrittweise abgesenkt. Dieser Versuch wurden mit 1 Hz, 3,5 % DC und 20 bar Einspritzdruck durchgeführt.

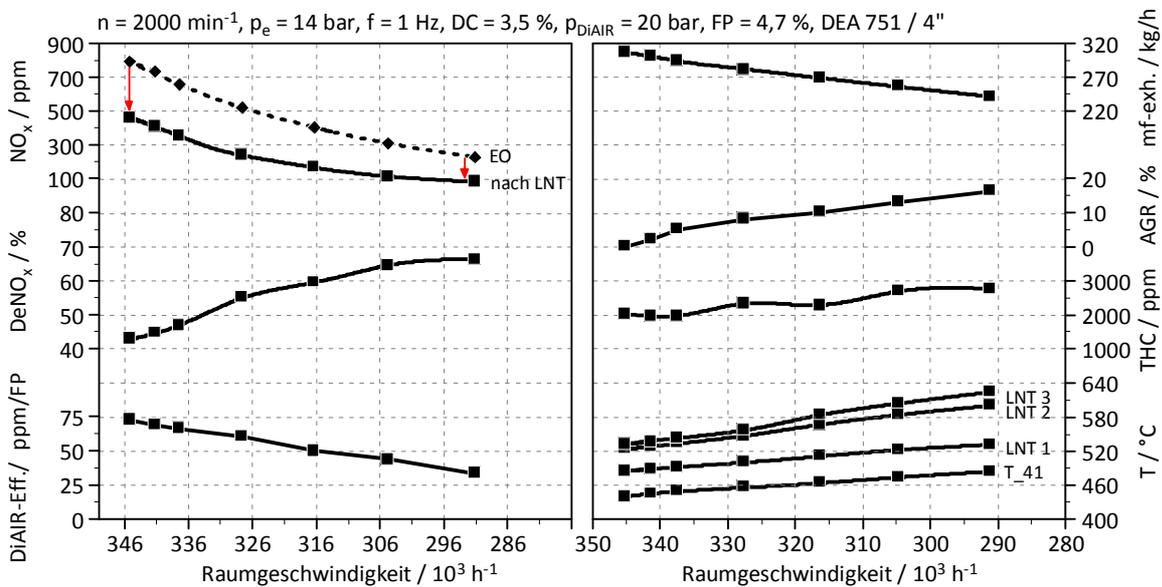


Abbildung 6-28: AGR-Variation

Wie in Abbildung 6-28 zu sehen ist, wurde die AGR-Rate bis auf 16 % erhöht und somit die Raumgeschwindigkeit von 345000 h^{-1} auf ca. 290000 h^{-1} abgesenkt. Ferner führt die Erhöhung der AGR-Rate zu niedrigeren Verbrennungstemperaturen im Motor und sorgt somit für geringere NO_x -Emissionen des Motors. Aufgrund des niedrigeren NO_x -Ausgangsniveaus und der geringeren Raumgeschwindigkeit, konnten so durch Erhöhung der AGR-Rate die Stickoxidemissionen nach dem LNT von 500 ppm auf 100 ppm gesenkt werden. Auch die De NO_x -Effizienz stieg von 45 % auf 66 % an. Durch die geringere Raumgeschwindigkeit hat der eingespritzte Kraftstoff im Katalysator länger Zeit um zu oxidieren und Zwischenprodukte zu bilden, weshalb auch die Temperaturen im LNT steigen. Die höhere Abgastemperatur vor dem LNT (T₄₁) begünstigt ebenfalls die Aufbereitung der Kohlenwasserstoffe im LNT.

Der steigende THC-Schlupf ist darauf zurückzuführen, dass bei gleichbleibender

Einspritzmenge der Abgasmassenstrom durch AGR abgesenkt wird. Somit erhöht sich die THC-Konzentration im Abgas vor dem LNT, wodurch auch der THC-Schlupf steigt. Zusätzlich sind auch die HC-Emissionen des Motors bei höherer AGR-Rate höher. Die DiAIR-Effizienz sinkt mit steigendem AGR, da durch das niedrigere NO_x -Ausgangsniveau bei gleichem FP weniger Stickoxide reduziert werden (rote Pfeile).

In Abbildung 6-28 werden die Ergebnisse der Messungen bei 2 % und 16 % AGR miteinander verglichen. Durch die Erhöhung der AGR-Rate von 2 % auf 16 % konnte bei gleichbleibender DeNO_x -Effizienz der FP von 8 % auf 3,5 % abgesenkt werden.

Die Erhöhung der AGR-Rate führt zu folgenden Effekten, die die Funktion des DiAIR-Systems positiv beeinflussen:

- Geringerer Abgasvolumenstrom \rightarrow geringere Raumgeschwindigkeit,
- Weniger Stickoxide vom Motor \rightarrow weniger Reduktionsmittel (Kraftstoff) notwendig,
- Höhere Abgastemperaturen \rightarrow schnellere Aufbereitung des eingespritzten Kraftstoffs.

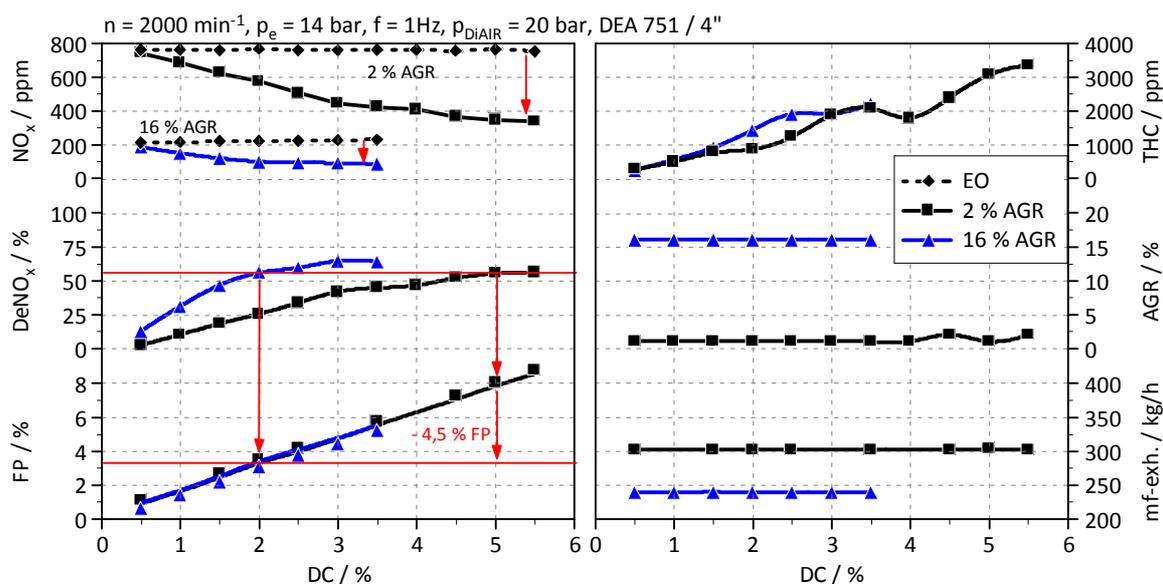


Abbildung 6-29: Vergleich DiAIR mit 2 % und 16 % AGR

Erhöhung des Einspritzdrucks:

Im folgenden Versuch wurde das DiAIR-System mit 40 bar Einspritzdruck betrieben, um den Einfluss einer Druckerhöhung auf die Reduktion der Stickoxide im LNT zu untersuchen. In Abbildung 6-30 sind diese Ergebnisse gemeinsam mit den Ergebnissen der vorigen Messungen bei 20 bar dargestellt.

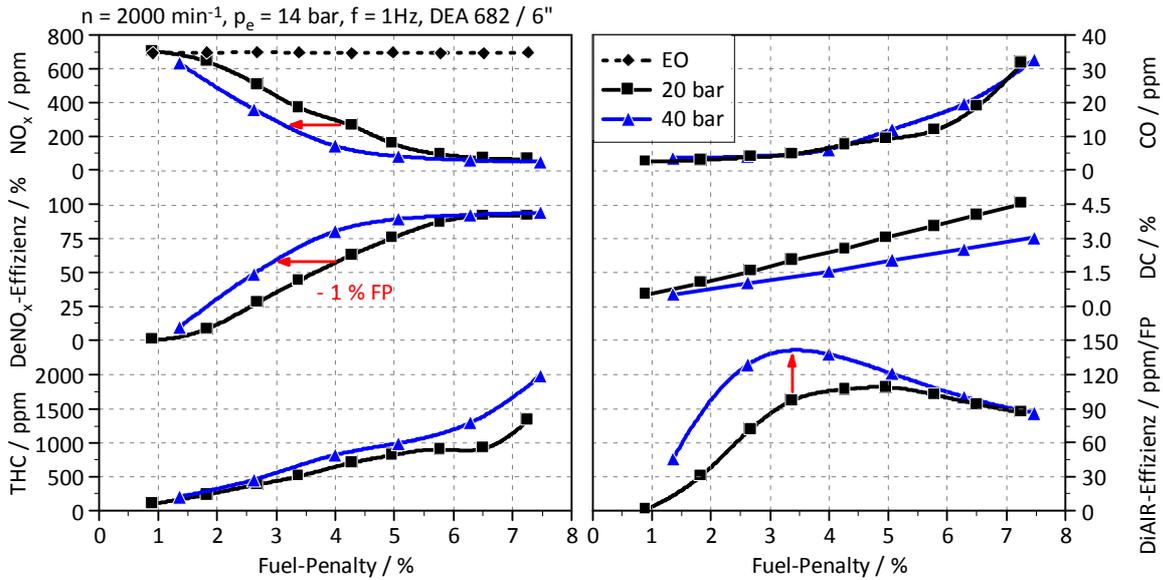


Abbildung 6-30: Vergleich 20 bar, 40 bar

Durch den höheren Einspritzdruck ist die DiAIR-Effizienz bei niedrigen FP deutlich höher. Folglich ist in diesem Bereich bei gleicher DeNO_x-Effizienz eine Absenkung des FP um 1% möglich.

Bei FP über 6 % ist die DiAIR-Effizienz annähernd gleich und es wird sowohl mit 20 bar als auch mit 40 bar eine maximale NO_x-Konvertierung von 92 % erreicht.

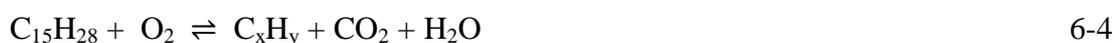
Eine Einspritzdruckerhöhung führt demnach zu einem geringeren Kraftstoffverbrauch, hat aber keinen Einfluss auf die maximal erreichbare NO_x-Konvertierung. Der Verbrauchsvorteil bei höherem Einspritzdruck ist auf die bessere Zerstäubung des Kraftstoffes und die dadurch resultierende bessere Vermischung mit dem Abgas zurückzuführen.

6.4 Analyse der chemischen Reaktionen im LNT

In diesem Kapitel wird näher auf die Abläufe im Katalysator, bei der Verwendung von DiAIR, eingegangen. Es wurde versucht die Bildung der Zwischenprodukte und die anschließende Reduktion der Stickoxide im LNT durch chemische Reaktionsgleichungen darzustellen. Die verwendeten Reaktionsgleichungen wurden mit Hilfe von Messdaten und der angegebenen Literatur erarbeitet und stellen nur Thesen dar, die keine Atombilanz erlauben. Die Grafiken sollen veranschaulichen in welchem Bereich des Katalysators die jeweiligen Reaktionen ablaufen.

6.4.1 Bildung von teiloxidierten HC und Oberflächennitrat

Wie schon in Unterkapitel 6.1 beschrieben, oxidieren die eingespritzten HC am Anfang des Katalysators nicht vollständig, sondern nur zum Teil (Abbildung 6-31):



C_xH_y teiloxiderter Kohlenwasserstoff

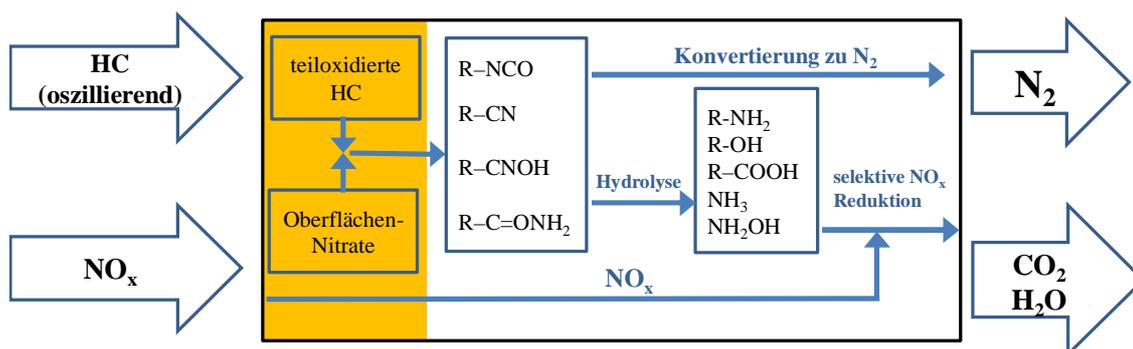


Abbildung 6-31: Teiloxidation

Oberflächennitrate entstehen durch Reaktionen von Bariumoxid (BaO) mit den Stickoxiden aus dem Abgas:



6.4.2 Bildung von Zwischenprodukten

Die teiloxidierten Kohlenwasserstoffe reagieren mit den Oberflächennitrat zu folgenden Zwischenprodukten, die aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehen (Abbildung 6-32):



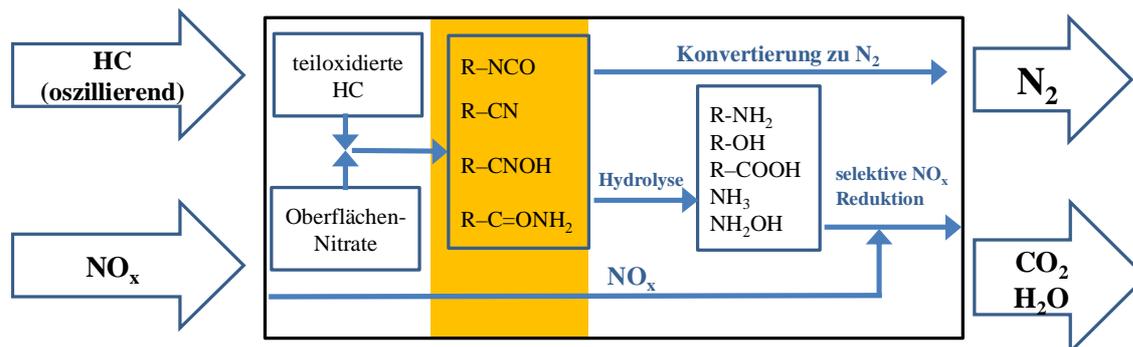


Abbildung 6-32: Bildung von Zwischenprodukten

6.4.3 Hydrolysereaktionen der Zwischenprodukte

Bei der Verbrennung im Motor und durch die Teiloxidation des eingespritzten Diesels (siehe Formel 6-4) entsteht H_2O , welches wegen der hohen Temperaturen im Katalysator mit den Zwischenprodukten reagiert, ersichtlich in Abbildung 6-33.

Cyanide werden durch Hydrolyse in Carbonsäuren und Ammoniak umgewandelt:



Isocyanate werden durch Hydrolyse zu Amiden und CO_2 umgewandelt:



Carbonsäure-Amide werden in Carbonsäure und Ammoniak umgewandelt:



Carbonsäure-Amide werden durch Reaktionen mit Aminen zu NH_3 und N-Substituierte Carbonsäure-Amiden umgewandelt:



Oxime werden durch Hydrolyse in Hydroxyl-Amine und Ketone umgewandelt:



Die Hydroxyl-Amine zerfallen bei $T > 70^\circ\text{C}$ und Anwesenheit von O_2 zu Ammoniak, Stickstoff und Wasser:

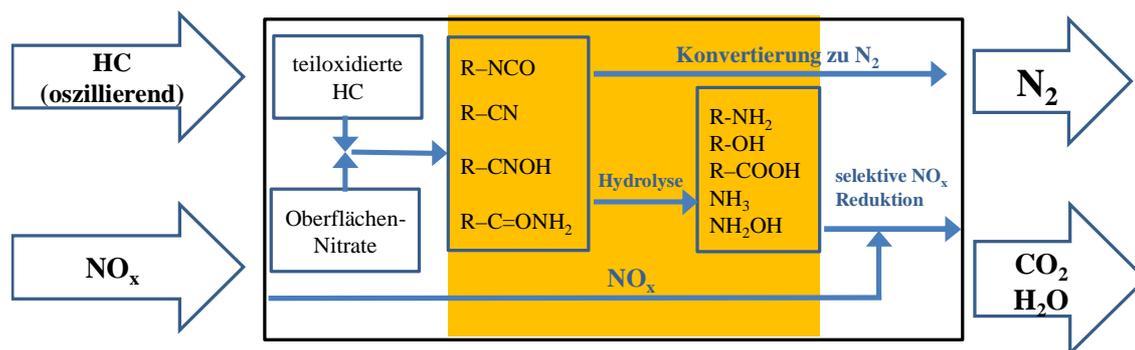


Abbildung 6-33: Hydrolysereaktionen

6.4.4 Selektive Reduktion der Stickoxide

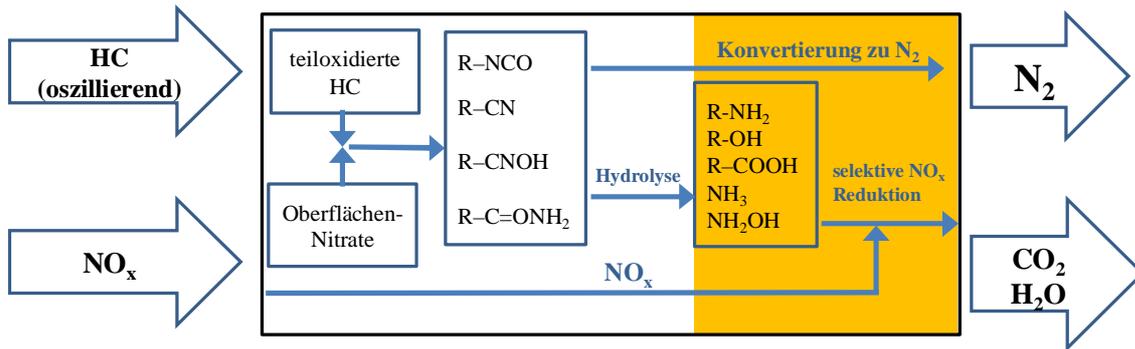
Im hinteren Teil des Katalysators werden die Stickoxide mit Hilfe von Ammoniak und Isocyanaten zu Stickstoff umgewandelt (Abbildung 6-34). Der Ammoniak stammt dabei aus den Hydrolyse-Reaktionen der Zwischenprodukte

Selektive NO_x -Reduktion durch Ammoniak:



Selektive NO_x -Reduktion durch Isocyanate:



Abbildung 6-34: NO_x-Reduktion

Alle hier beschriebenen Reaktionsabläufe wurden mit Hilfe der folgenden Literaturquellen ausgearbeitet: [25] [2] [26] [24] [27] [28] [29] [20]

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Masterarbeit wurden experimentelle Untersuchungen an verschiedenen NO_x -Speicherkatalysatoren (LNTs) bei stationären Betriebspunkten sowie bei verschiedenen Fahrzyklen durchgeführt und deren Ergebnisse miteinander verglichen. Weiterführend wurde als Ergänzung zur NO_x -Speicherung ein DiAIR-System aufgebaut und dessen Potentiale untersucht und erörtert.

7.1 LNT-Charakterisierung

Bei der LNT-Charakterisierung wurden zwei EU6-Katalysatoren (MY11 und MY12) und zwei RDE-Katalysatoren (neu und gealtert) auf Speicherfähigkeit, CO- bzw. HC-Oxidationsvermögen und Purgungsverhalten untersucht. Durch den Vergleich der Messergebnisse konnte festgestellt werden, dass der neue RDE-LNT bei hohen Temperaturen eine deutlich höhere Speicherkapazität aufweist als die anderen Katalysatoren. Bei niedrigen Temperaturen können hingegen die EU6-Katalysatoren mehr Stickoxide einspeichern. Durch Weiterentwicklung der Katalysatortechnologie wurde allerdings das Purging-Verhalten der RDE-LNTs im Niedertemperaturbereich stark verbessert, sodass diese im L/R-Betrieb auch in diesem Temperaturbereich eine höhere NO_x -Reduktion erzielen als die Speicherkatalysatoren mit der EU6-Technologie. Bei der EU6-Technologie konnte eine Verbesserung in der Oxidationsfähigkeit von MY11 auf MY12 ermittelt werden. Die NO_x -Speicherfähigkeit ist jedoch bei beiden EU6-LNTs über den gesamten Temperaturbereich annähernd gleich.

Im Vergleich der beiden RDE-Katalysatoren zeigte sich, dass die Alterung zu einer Abnahme des Oxidationsvermögens im Niedertemperaturbereich führt, die sich negativ auf die NO_x -Speicherkapazität auswirkt. Bei den L/R-Cycles konnten hingegen nur geringe Auswirkungen der Alterung auf die NO_x -Reduktion beobachtet werden.

Ferner ergaben die Untersuchungen, dass der NO_x -Beladungszustand bei niedrigen Temperaturen starken Einfluss auf das Oxidationsvermögen des LNT hat und sich die CO- bzw. HC-Konvertierung durch eine Vorbeladung des LNT beim Kaltstart deutlich verschlechtert.

Zusammengefasst führt die neue RDE-Technologie zu Verbesserungen, die besonders bei hohen Temperaturen Vorteile bringen. Für hochdynamische Fahrzyklen wie zum Beispiel den WLTC sind solche Speicherkatalysatoren dadurch besser geeignet als die EU6 LNTs.

7.2 LNT Emissionierungszyklen

Die Ergebnisse der Fahrzyklen zeigen, dass NO_x -Speicherkatalysatoren auch in hochdynamischen Zyklen beeindruckende Konvertierungsraten erreichen, sodass mit ihnen auch zukünftige Emissionsvorschriften durchaus einhaltbar sind. Insbesondere die hervorragenden Ergebnisse im Artemis130-Zyklus zeigen, dass ein LNT auch in sogenannten RDE-Zyklen bestehen und auch bis zum mittleren Fahrzeugsegment sinnvoll eingesetzt

werden kann.

Die aus der LNT Charakterisierung gewonnenen Erkenntnisse über Speicherfähigkeit, Oxidationsverhalten, etc. konnten durch die Fahrzyklen verifiziert und bestätigt werden.

Der neue RDE-Katalysator konnte nicht nur in den warmen Artemis130-Zyklen überzeugen, sondern auch in den kaltgestarteten NEDCs. Durch seine ausgezeichnete Oxidationsfähigkeit können die CO- und THC-Emissionen auch in den kalten NEDCs auf moderatem Niveau gehalten werden. Zudem zeigte sich, dass der gealterte RDE-Katalysator trotz seiner schlechteren Oxidationsfähigkeit über eine gleich gute NO_x-Kalteinspeicherung verfügt wie der neue RDE LNT. Insbesondere die CO-Emissionen können von dem neuen RDE-Katalysator und dem LNT der Technologie MY12 bereits früher oxidiert werden als bei den anderen Technologien. Dennoch liegen die Emissionsergebnisse des gealterten RDE LNTs in Summe durchaus auf dem Niveau der anderen Technologien.

Die kompakte LNT-Technologie ist folglich in vielen Fahrzeugsegmenten auch in RDE-Zyklen durchaus konkurrenzfähig zu einem aufwendigen SCR-System. Zudem konnte der Kraftstoffmeherverbrauch in den hier untersuchten Zyklen unter 3 Prozent (NEDC) bzw. 5 Prozent (Artemis130) gehalten werden.

Die Bildung von N₂O kann durch geeignete Purgingzeitpunkte sowie niedrigere LNT-Beladungszustände verringert werden, was nicht zuletzt aufgrund des hohen CO₂-Äquivalents von Lachgas von Bedeutung ist. Das gebildete NH₃ könnte für den Einsatz eines passiven SCR (z.B. SDPF) verwendet werden, wodurch sich die Emissionsergebnisse zusätzlich verbessern würden. Bei Einsatz eines beschichteten DPF (cDPF) ist zudem von einer weiteren Reduzierung der CO- und THC-Emissionen auszugehen.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die LNT-Technologie auch bei zukünftigen Emissionsvorschriften wettbewerbsfähig ist und eine kompakte Lösung zur NO_x-Abgasnachbehandlung bietet.

7.3 DiAIR

Als Ergänzung zur NO_x-Speicherung wurde für hohe Lastbereiche ein DiAIR-System aufgebaut und konfiguriert. Beim diesem System wird Diesel in das Abgasrohr direkt vor dem Speicherkatalysator eingespritzt. Durch die intermittierende Einspritzung bilden sich im Katalysator chemische Zwischenprodukte, die auch bei hohen Temperaturen Stickoxide reduzieren können. Eine große Herausforderung, bei der Konstruktion dieses Systems, stellte die Gleichverteilung des eingespritzten Kraftstoffs über den Katalysatorquerschnitt dar.

Das DiAIR-System wurde in Kombination mit einem 4“ und einem 6“ LNT untersucht. Die Messungen zeigten, dass die NO_x-Reduktion nur bei Einspritzfrequenzen zwischen 0,5 Hz und 2 Hz funktioniert, da bei höheren Frequenzen der notwendige intermittierende Effekt verloren geht.

Bei den stationären Messpunkten konnten NO_x-Konvertierungsraten von bis zu 94 % erreicht werden, wobei die Ergebnisse mit dem 4“ Katalysator bei allen Betriebspunkten deutlich schlechter waren. Das ist darauf zurückzuführen, dass die Aufbereitung des Kraftstoffes und

die Bildung von Zwischenprodukten sehr viel Zeit in Anspruch nehmen und die NO_x-Reduktion erst weit hinten im Katalysator stattfindet. Folglich ist ein 4“ LNT zu kurz um hohe Konvertierungsraten zu erzielen und ein längerer und dünnerer LNT (Cigar-shape) würde zu einer besseren NO_x-Reduktion sowie zu geringerem HC-Schlupf führen.

Auch im dynamischen Betrieb konnte mit DiAIR eine deutliche Reduktion der Stickoxidemissionen erzielt werden. Dabei stellte sich heraus, dass der Speicherkatalysator bei der Aktivierung von DiAIR möglichst leer sein soll, da sonst die gespeicherten Stickoxide schlagartig freigesetzt werden und es zur Bildung von Lachgas kommt.

Der Mehrverbrauch des DiAIR-Systems lag bei allen untersuchten Betriebspunkten im Bereich von 2 % bis 6,5 %. Die Untersuchungen zeigten jedoch, dass durch eine Erhöhung des Einspritzdruckes und eine höhere AGR-Rate der Verbrauch erheblich gesenkt werden kann.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass das DiAIR-System in Kombination mit einem Speicherkatalysator eine wirkungsvolle und kompakte Lösung zum Erreichen zukünftiger Emissionsgrenzwerte darstellt. Zusätzlich könnte der DiAIR-Injektor auch im unteren Kennfeldbereich zum Purgen und Entschwefeln des LNT genutzt werden. Anstelle einer innermotorisch erzeugten Fett-Phase, erfolgt dann die LNT-Regeneration mithilfe einer Dieseleinspritzung ins Abgas. Folglich könnte ein Fett-Betrieb, der den Wirkungsgrad verschlechtert und zu Ölverdünnung führt, vermieden werden. Im Vergleich zu einem SCR-System, muss bei dieser Kombination aus LNT und DiAIR kein zusätzliches Betriebsmittel im PKW mitgeführt werden. Daraus folgt eine erhebliche Platz- und Kostenersparnis, die besonders bei Kleinfahrzeugen mit geringem Platzangebot einen entscheidenden Vorteil darstellt. Für eine Serienanwendung von DiAIR sind jedoch noch weitere Untersuchungen und Entwicklungsschritte notwendig, um die Nachteile wie Mehrverbrauch und HC-Schlupf in den Griff zu bekommen.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Schadstoffbildung im Dieselmotor abhängig von λ [3].....3

Abbildung 2-2 Dieselmotor-Rohemissionen in Volumenprozent [4].....4

Abbildung 2-3: typische Partikelzusammensetzung im Diesel Abgas [3].....6

Abbildung 2-4: Geschwindigkeitskonstanten für Zeldovich-Mechanismus [4].....7

Abbildung 2-5: Absenkung der Aktivierungsenergie mit Katalysator [7]..... 11

Abbildung 2-6: Exotherme und endotherme Reaktion [8]..... 11

Abbildung 2-7: Schematischer Aufbau eines Abgaskatalysators 12

Abbildung 2-8: Ablauf der heterogenen Katalyse [9]..... 13

Abbildung 2-9: limitierende Prozesse der heterogenen Katalyse [7]..... 13

Abbildung 2-10: SCR-Schema [10]..... 14

Abbildung 2-11: typischer NO_x -Umsatz bei SCR [5]..... 16

Abbildung 2-12: Speicherprinzip eines LNT [11] 17

Abbildung 2-13: Shrinking-Core-Ansatz [12]..... 18

Abbildung 2-14:Regeneration eines LNT [11]..... 19

Abbildung 2-15: Schwefelvergiftung [13] 20

Abbildung 2-16: LNT-Alterung [13] 21

Abbildung 2-17. Typische DeNO_x -Wirkungsgrade mit LNT [15]..... 21

Abbildung 3-1: Ansicht des Motorprüfstands 23

Abbildung 3-2: Ansicht der Abgasanlage 24

Abbildung 3-3: Versuchsaufbau für LNT Charakterisierung 26

Abbildung 3-4: Messaufbau 26

Abbildung 4-1: Betriebspunkte für LNT-Charakterisierung 28

Abbildung 4-2: Synchronisation von CEB und FTIR..... 29

Abbildung 4-3: LNT-Konditionierung 30

Abbildung 4-4: Ablauf eines Speichertests 31

Abbildung 4-5: Speichertest EU6 MY12 / BP 2..... 32

Abbildung 4-6: Speichertests DEA 752 / alle BP 33

Abbildung 4-7: LNT-Vergleich bei niedrigen Temperaturen 33

Abbildung 4-8: LNT-Vergleich bei mittleren Temperaturen 34

Abbildung 4-9: LNT-Vergleich bei hohen Temperaturen..... 35

Abbildung 4-10: Ergebnis der Speichertests 36

Abbildung 4-11: CO-Konvertierung über LNT-Temperatur..... 37

Abbildung 4-12: THC-Konvertierung über LNT-Temperatur 38

Abbildung 4-13: Messungen im LNT 38

Abbildung 4-14: Stickoxid-Konzentration über LNT-Länge 39

Abbildung 4-15: CO, THC und NMHC über LNT-Länge..... 39

Abbildung 4-16: Speichervorgang im LNT..... 40

Abbildung 4-17: CO_2 , H_2 und NH_3 über LNT-Länge..... 41

Abbildung 4-18: CO- und HC-Konvertierung über LNT-Länge..... 41

Abbildung 4-19: Reaktionsschema Purging 42

Abbildung 4-20: Gleichgewicht der WGS-Reaktion [22]..... 43

Abbildung 4-21: Purging-Test BP 4 44

Abbildung 4-22: Purging BP4 bei Lambda-Kreuzung	47
Abbildung 4-23: Purging-Test BP 6.....	48
Abbildung 4-24: Purgingvergleich alle LNTs bei BP 6	50
Abbildung 4-25: Vergleich L/R-cycles BP 5	52
Abbildung 4-26: LR-Cycles, Vergleich Betriebspunkte.....	52
Abbildung 4-27: DeNO _x , Mehrverbrauch Zielkonflikt	53
Abbildung 4-28: Messvorgang L/R-Cycles	54
Abbildung 4-29: L/R, Ergebnisse DeNO _x	55
Abbildung 4-30: Kaltstart-Test mit und ohne Vorbeladung	56
Abbildung 4-31: Ligth-off-Test nach 2“ und 4“	57
Abbildung 4-32: Temperaturverlauf bei Kaltstarttest.....	57
Abbildung 4-33: Entschwefelungsvorgang.....	58
Abbildung 4-34: Speichertest vor und nach dem Entschwefeln	59
Abbildung 4-35: Einfluss der Alterung bei RDE-LNTs.....	60
Abbildung 5-1: Versuchsaufbau für NEDC und Artemis130	61
Abbildung 5-2: Gefahrene Betriebspunkte Im NEDC und Artemis130.....	63
Abbildung 5-3: Kennfeld der AGR-Rate und der Niederdruck-EGR-Ventil Position.....	63
Abbildung 5-4: Artemis130 Übersicht	64
Abbildung 5-5: Konstantfahrt während des Purgens im Artemis130-Zyklus.....	65
Abbildung 5-6: kumulierte Emissionen Artemis130-Zyklus	66
Abbildung 5-7: Fahrzeugvergleich im Artemis130-Zyklus mit RDE neu.....	67
Abbildung 5-8: Temperatureinfluss auf NO _x -Konvertierung	68
Abbildung 5-9: Emissionsergebnisse D-Segment	69
Abbildung 5-10: Emissionsergebnisse RDE neu	71
Abbildung 5-11: NEDC Übersicht	72
Abbildung 5-12: NEDC Detail Purging.....	73
Abbildung 5-13: kumulierte Emissionen des D-Segment-Fahrzeugs	74
Abbildung 5-14: kumulierte Emissionen des B-Segment-Fahrzeugs.....	75
Abbildung 5-15: Temperatureinfluss auf NO _x -Konvertierung im NEDC.....	76
Abbildung 5-16: Fahrzeugvergleich im NEDC mit RDE neu	77
Abbildung 5-17: Emissionsergebnisse NEDC, D-Segment	78
Abbildung 5-18: Fahrzeugvergleich NEDC, RDE neu	79
Abbildung 5-19: Vergleich Artemis130 und NEDC	80
Abbildung 5-20: Mehrverbrauch bei den Zyklen.....	81
Abbildung 6-1: DiAIR-Schema [24]	84
Abbildung 6-2: Abgasstrang DiAIR.....	84
Abbildung 6-3: Technische Daten des Injektors (Herstellerangaben).....	85
Abbildung 6-4: Aufnahme des Sprühwinkels	85
Abbildung 6-5: Konstruktion Abgasstrang	86
Abbildung 6-6: DIAIR-Druckversorgung.....	87
Abbildung 6-7: Ansteuersignal	88
Abbildung 6-8: THC-Verteilung über LNT-Querschnitt.....	89
Abbildung 6-9: stationäre Messpunkte für DiAIR	89

Abbildung 6-10: Einschwingvorgänge bei der DiAIR-Aktivierung.....	91
Abbildung 6-11: DiAIR Frequenz-Variation.....	92
Abbildung 6-12: Vergleich 1 Hz und 5 Hz Einspritzfrequenz	92
Abbildung 6-13: Temperaturverlauf über LNT-Länge	93
Abbildung 6-14: DiAIR DC-Variation	94
Abbildung 6-15: Temperaturmessstellen im LNT	94
Abbildung 6-16: NO _x – HC-Trade-Off	95
Abbildung 6-17: DiAIR-Kennfeld	96
Abbildung 6-18: Vergleich 4“ und 6“ LNT.....	97
Abbildung 6-19: Ergebnisse mit 4“ LNT	99
Abbildung 6-20: Ergebnisse mit 6“ LNT	99
Abbildung 6-21: DeNO _x -Ergebnisse aufgetragen im Motorkennfeld	100
Abbildung 6-22: DiAIR On/Off-Schaltung.....	101
Abbildung 6-23: Darstellung der Lastrampe	102
Abbildung 6-24: Lastrampen mit leerem LNT, 1	103
Abbildung 6-25: Lastrampe mit leerem LNT, 2.....	103
Abbildung 6-26: Lastrampen mit beladenem LNT.....	104
Abbildung 6-27: Ergebnisse im Dynamischen Betrieb.....	105
Abbildung 6-28: AGR-Variation	106
Abbildung 6-29: Vergleich DiAIR mit 2 % und 16 % AGR.....	107
Abbildung 6-30: Vergleich 20 bar, 40 bar.....	108
Abbildung 6-31: Teiloxidation	109
Abbildung 6-32: Bildung von Zwischenprodukten	110
Abbildung 6-33: Hydrolysereaktionen.....	111
Abbildung 6-34: NO _x -Reduktion.....	112
Abbildung 0-1: verschiedene Abgastestzyklen für PKW.....	122
Abbildung 0-2: Speichertests DEA 733 / alle BP.....	123
Abbildung 0-3: Speichertests DEA 752 / alle BP.....	123
Abbildung 0-4: Speichertests DEA 758 / alle BP	124
Abbildung 0-5: Speichertests DEA 756 / alle BP.....	124
Abbildung 0-6: CO- und THC-Konvertierung über LNT-Länge (DEA 752/733/758)	125
Abbildung 0-7: CO- und THC-Konvertierung über LNT-Länge (DEA 756).....	126
Abbildung 0-8: Abgaszusammensetzung über LNT-Länge nach 30 s Purgung	127
Abbildung 0-9: Purgungsvergleich alle LNTs bei BP 4.....	128
Abbildung 0-10: Kennfelder 1	129
Abbildung 0-11: Kennfelder 2.....	130
Abbildung 0-12: kumulierte Emissionen bei B-Segment.....	131
Abbildung 0-13: kumulierte Emissionen bei C-Segment.....	132
Abbildung 0-14: Technologievergleich bei B- und C-Segment	133
Abbildung 0-15: Fahrzeugvergleich bei Mittelwert der Technologien.....	134
Abbildung 0-16: kumulierte Emissionen bei B-Segment.....	135
Abbildung 0-17: kumulierte Emissionen bei C-Segment.....	136
Abbildung 0-18: Technologievergleich bei B- und C-Segment	137

Abbildung 0-19: Fahrzeugvergleich bei Mittelwert der Technologien 138
 Abbildung 0-20: DiAIR, Vorteile durch Druckerhöhung 142

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Abgasgrenzwerte für PKW in der EU [6] 9
 Tabelle 2-2: Abgasgrenzwerte Tier2 für PKW in Nordamerika [6]..... 9
 Tabelle 2-3: Abgasgrenzwerte für PKW in Kalifornien [6] 10
 Tabelle 3-1: Technische Daten des Motors..... 24
 Tabelle 4-1: verwendete NO_x-Speicherkatalysatoren..... 27
 Tabelle 5-1: simulierte Fahrzeuge 62
 Tabelle 5-2: Emissionsgrenzwerte..... 69
 Tabelle 6-1: Ergebnisse der DiAIR-Kalibrierung 98
 Tabelle 6-2: Ergebnisse aller stationären Messpunkte 98
 Tabelle 6-3. Ergebnisse im dynamischen Betrieb 105

Literaturverzeichnis

- [1] F. Rohr, A. Sundararajan, W. Müller, O. Heimpl und J. Dornoff, „*Neue, effiziente NO_x Speicherkatalysatoren für die neue EU6 Serieneinführung des BMW 330d*“, 17. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik 2008.
- [2] J. Breen, R. Burch, C. Rioche und C. Hardacre, *Insight into the key aspects of the regeneration process in the NO_x storage and reduction (NSR)*, Applied Catalysis B 81 150, 2007.
- [3] K. Mollenhauer und H. Tschöke, *Handbuch Dieselmotoren*, Springer, 2007.
- [4] G. Merker und C. Schwarz, *Grundlagen Verbrennungsmotoren*, Vieweg+Teubner, 2009.
- [5] T. Sams, *Schadstoffbildung und Emissionsminimierung bei KFZ*, Vorlesungsskriptum, TU Graz, 2010.
- [6] DieselNet, „<http://dieselnet.com>“, [Online]. [Zugriff am 18. 6. 2013].
- [7] R. M. Heck, R. J. Farrauto und S. T. Gulati, *Catalytic air pollution control Commercial Technology*, John Wiley & Sons Verlag, 2009.
- [8] „Wikipedia“, [Online]. Available: http://de.wikipedia.org/wiki/Endotherme_Reaktion. [Zugriff am 15. 8. 2013].
- [9] Universität-Wuppertal, „<http://www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de>“, [Online]. [Zugriff am 3. 7. 2013].
- [10] Delphi, „www.delphi.com“, [Online]. [Zugriff am 19 8 2013].
- [11] Environmental-Expert, „<http://www.environmental-expert.com/products/nox-adsorber-catalysts-15549>“, Johnson Matthey Catalysts. [Online]. [Zugriff am 23. 8. 2013].
- [12] J. Koop, *Detaillierte Modellierung der Pt-katalysierten Schadstoffminderung in Abgasen moderner Verbrennungsmotoren*, Universität Karlsruhe, 2008.
- [13] A. Beichtbuchner, *DEA-DEO NSC Hardware-Basic-Training*, AVL GmbH, 2012.
- [14] H. Eichlseder, *Thermodynamik Vorlesungsskriptum*, IVT, TU Graz, 2000.
- [15] J. Gerhardt und weitere, „*Denoxtronic 5 und weitere BOSCH-Systemlösungen zur Erfüllung der "Post EU6"-Anforderungen*“, 34. Int. Wiener Motorensymposium, 2013.
- [16] AVL GmbH, *SESAM FTIR User's Guide*, 11.2007.
- [17] AVL GmbH, *Emission Bench CEBII User's Guide*, 04.2003.
- [18] V&F Industries, *Technische Broschüre: Process Mass Spectrometer, Model H-Sense*, 2010.
- [19] T. Dobes, *On-Board Diagnose Vorlesungsskriptum*, IVT TU Graz, 2013.
- [20] T. Szailer, J. Kwak, D. Kim, J. Hanson und H. Peden, *Reduction of stored NO_x on Pt/Al₂O₃ and Pt/BaO/Al₂O₃ catalysts with H₂ and CO*, Journal of catalysis, 2006.
- [21] Š. Bártoová, D. Mráček, P. Kočí und M. Marek, „*Lean NO_x Trap Regeneration Selectivity Towards N₂O*“, Institute of Chemical Technology, Prague, 2012.

- [22] R. Pischinger, M. Klell und T. Sams, *Thermodynamik der Verbrennungskraftmaschine*, Springer, 2001.
- [23] W. Epling und M. Al-Harib, „*Effects of different regeneration timing protocols on the performance of a model NO_x storage/reduction catalyst*,“ *Catalyst Today*, 2010.
- [24] M. Inoue, T. Fukuma, Y. Bisaiji und K. Yoshida, *DiAIR: The new DeNO_x System for Future Emission Compliance*, Shizuoka Japan, 2011.
- [25] Y. Bisaiji, K. Yoshida und weitere, *Development of Di-Air - A new Diesel deNO_x System by Adsorbed Intermediate Reductants*, Toyota Motor Corporation: JSAE Paper 20119272, 2011.
- [26] P. Forzatti, L. Lietti, I. Nova und S. Morandi, *Reaction pathway of the reduction by CO under dry conditions of NO_x species stored onto Pt-Ba/Al₂O₃ LNT Catalyst*, *Journal of catalysis* 274 163, 2010.
- [27] H. Latscha, U. Kazmaier und H. Klein, *Organische Chemie: Chemie-Basiswissen II*, Springer, 2008.
- [28] K.-i. Shimizu, H. Kawabata, A. Satsuma und T. Hattori, „*Role of Acetate and Nitrates in Selective Catalytic Reduction of NO by Propene over Alumina Catalyst as Investigated by FTIR*,“ *J. Phys. Chem.*, 1999.
- [29] S. Sumiya, H. He, A. Abe, N. Takezawa und K. Yoshida, „*Formation and reactivity of isocyanat (NCO) species on Ag/Al₂O₃*,“ *J. Chem. Soc., Vol. 94*, 1998.
- [30] D. Denger, G. Hochmann, M. Schmidt, P. Hollerer, J. Zehetner und P. Ebner, *Effiziente Konzept Evaluierung und Fahrzeug-Variantenkalibration am Motorprüfstand*, AVL List GmbH, 2010.
- [31] H. Eichlseder, *Verbrennungskraftmaschinen vertiefte Ausbildung*, IVT, TU Graz, 2012.
- [32] J. Pihl, *Byproduct formation during regeneration of Lean NO_x Traps*, University of Wisconsin-madison, 2005.
- [33] J. Parks, S. Huff, J. Pihl und J. Choi, *Nitrogen selectivity in Lean NO_x Trap catalysis with diesel engine in-cylinder regeneration*, SAE 2005-01-3876.
- [34] M. Fachhochschule, „<https://www.fh-muenster.de>,“ [Online]. [Zugriff am 3. 7. 2013].
- [35] S. Hausberger, „*N₂O aus mobilen Quellen*,“ in *ACC-Workshop "N₂O und das Kyoto-Ziel"*, 2012.
- [36] K.-U. Jagemann, „<http://www.jagemann-net.de/geschwindigkeit/geschwindigkeit.php>,“ [Online]. [Zugriff am 2. 7. 2013].
- [37] IUPAC, „<http://www.iupac.org/>,“ [Online]. [Zugriff am 4. 7. 2013].

Anhang

A. Testzyklen

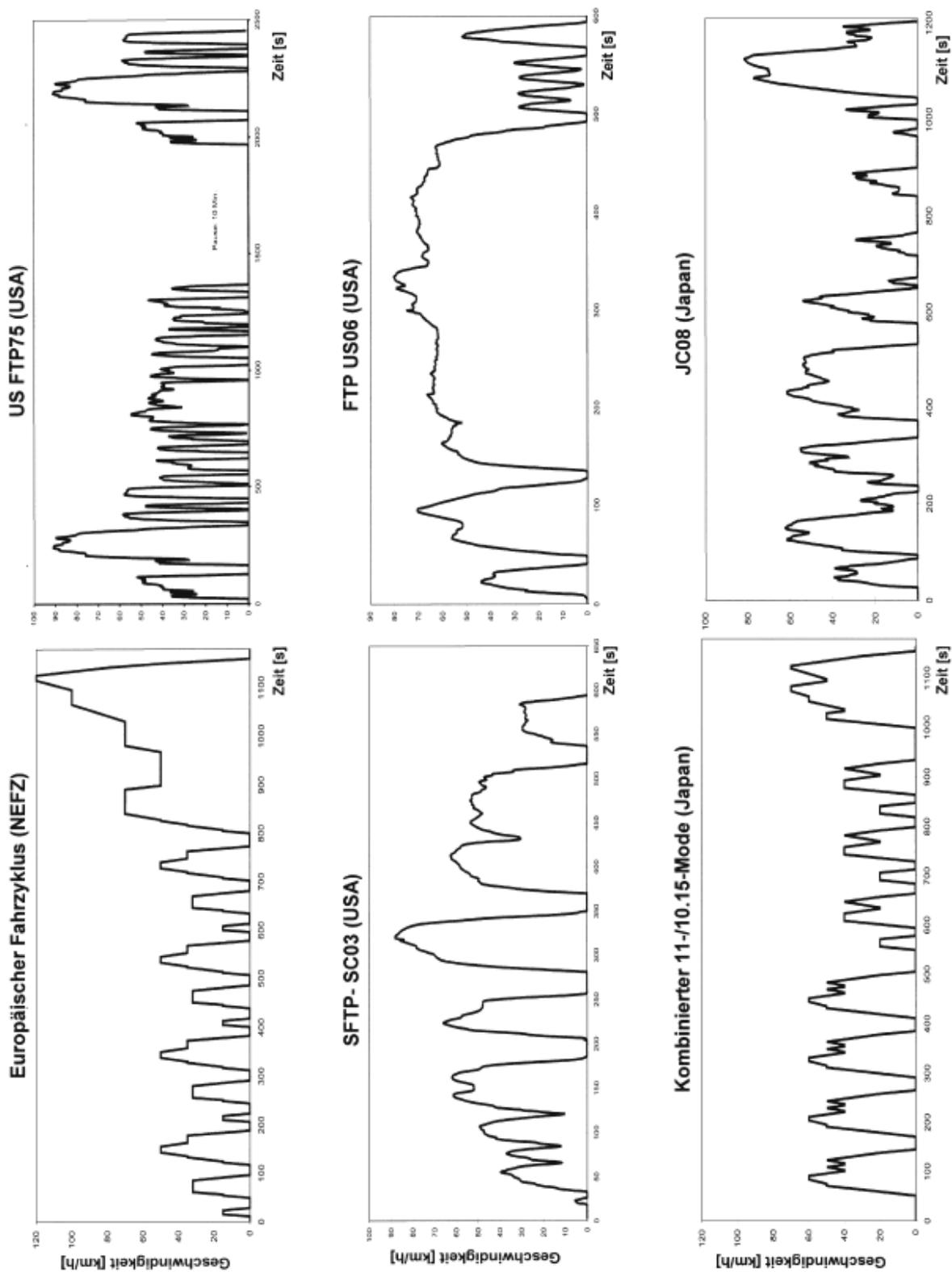


Abbildung 0-1: verschiedene Abgastestzyklen für PKW

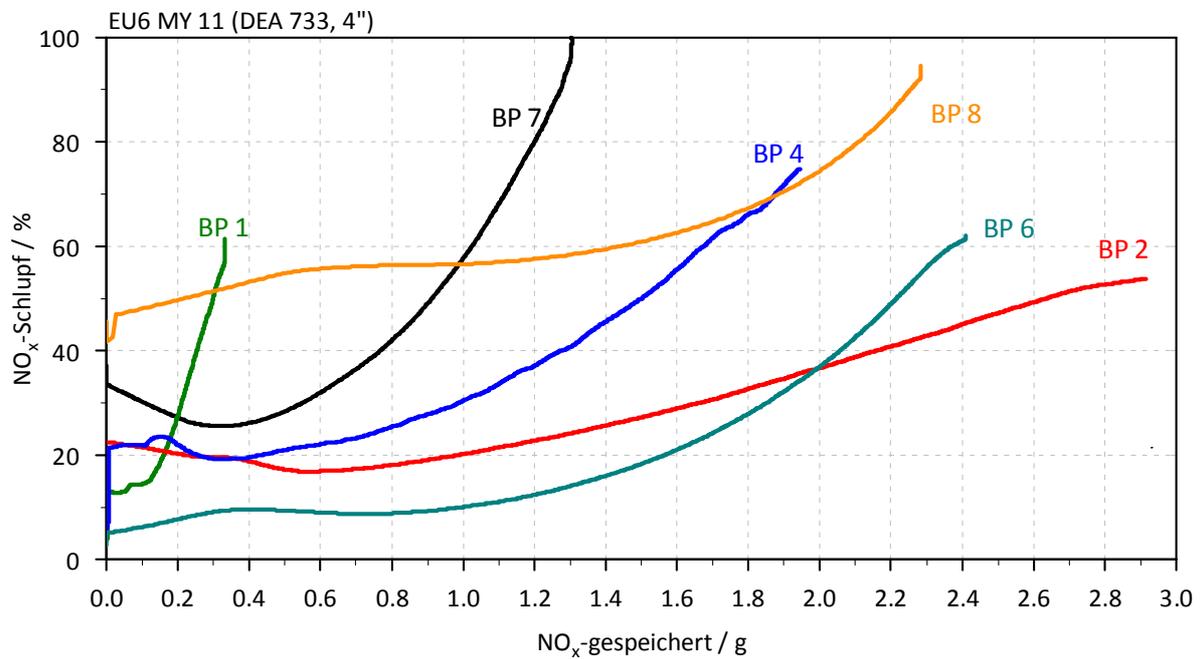
B. Speichertests aller untersuchten LNTs und Betriebspunkte:

Abbildung 0-2: Speichertests DEA 733 / alle BP

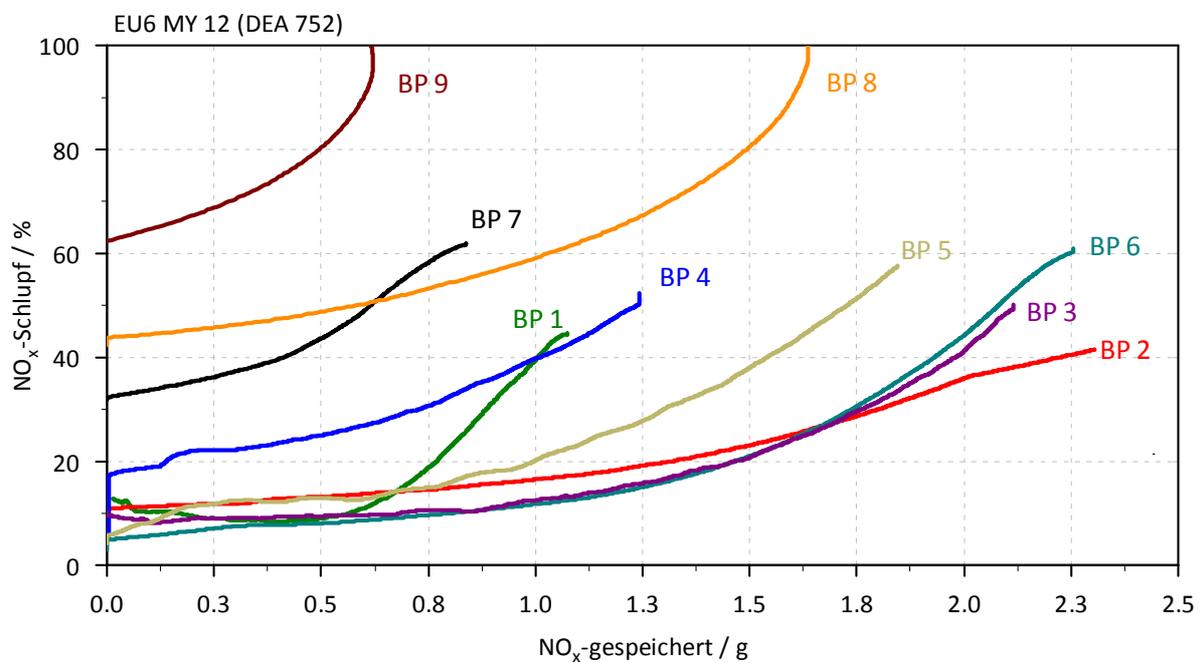


Abbildung 0-3: Speichertests DEA 752 / alle BP

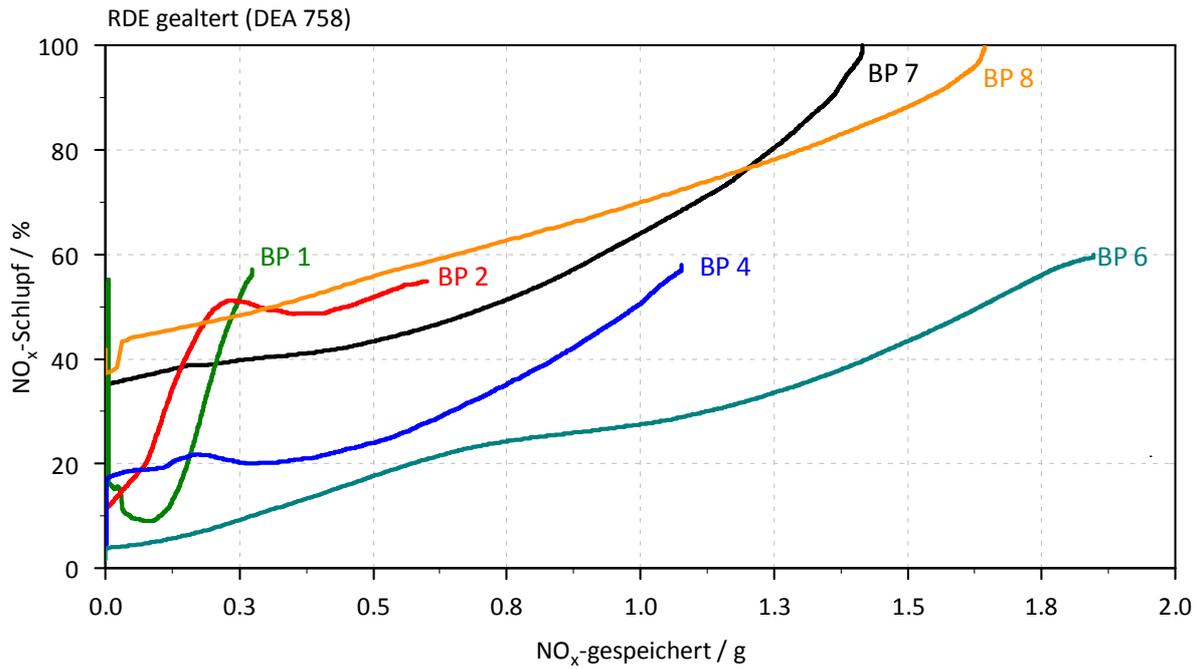


Abbildung 0-4: Speichertests DEA 758 / alle BP

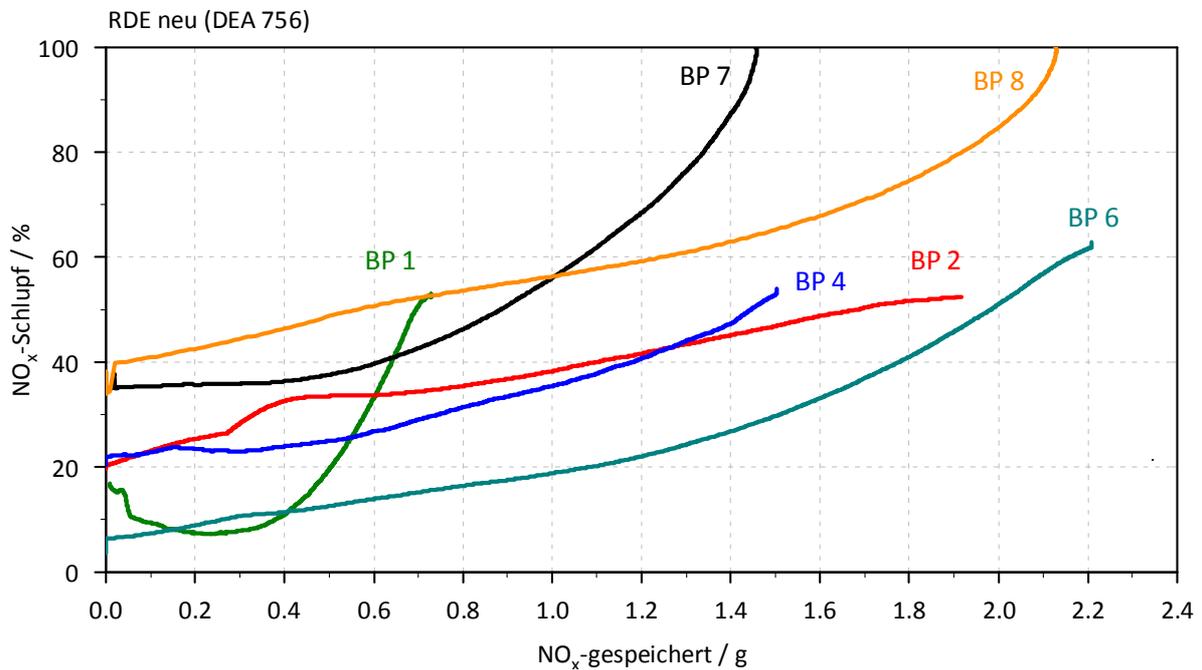


Abbildung 0-5: Speichertests DEA 756 / alle BP

C. CO- und HC-Konvertierung

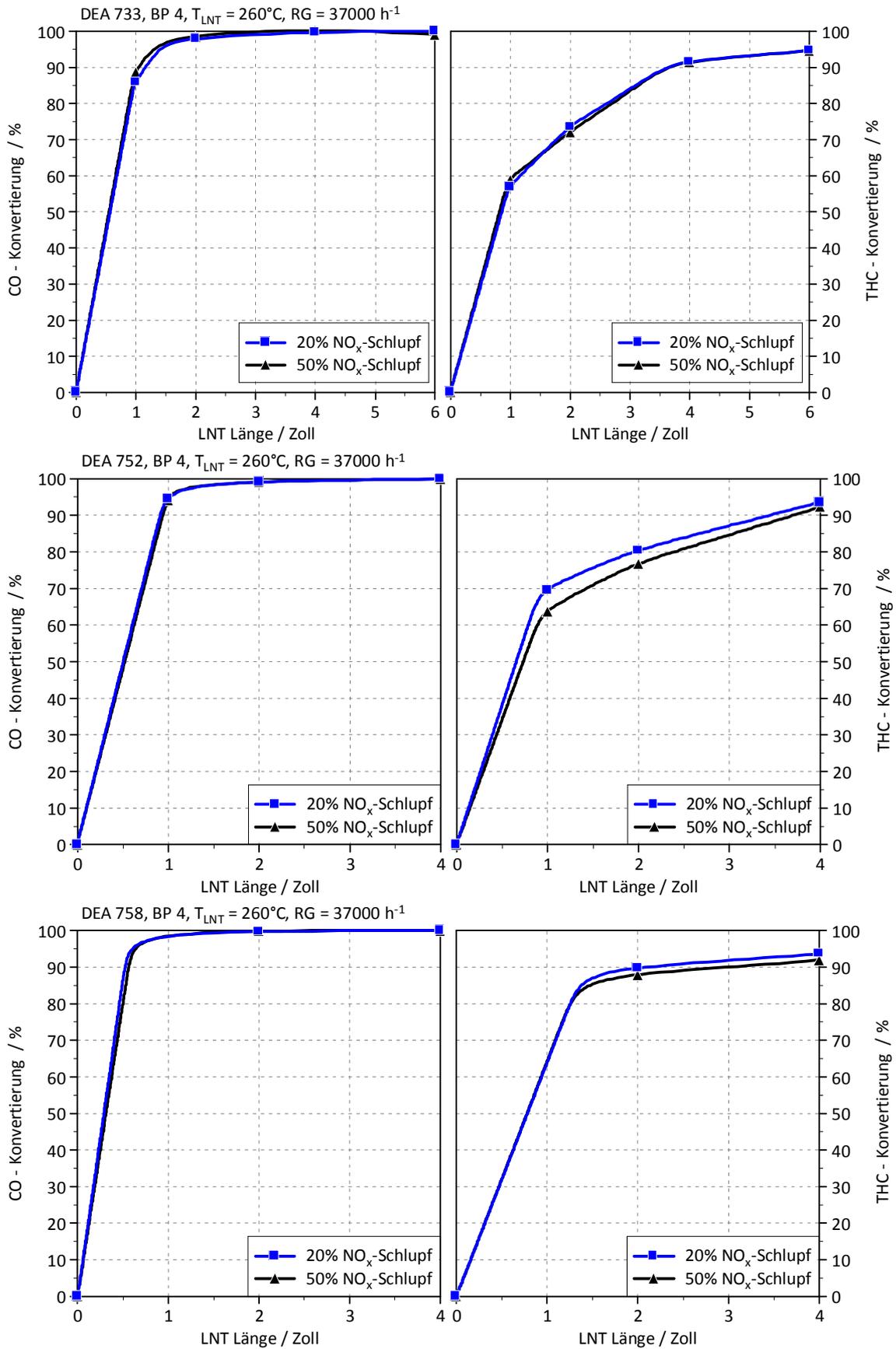


Abbildung 0-6: CO- und THC-Konvertierung über LNT-Länge (DEA 752/733/758)

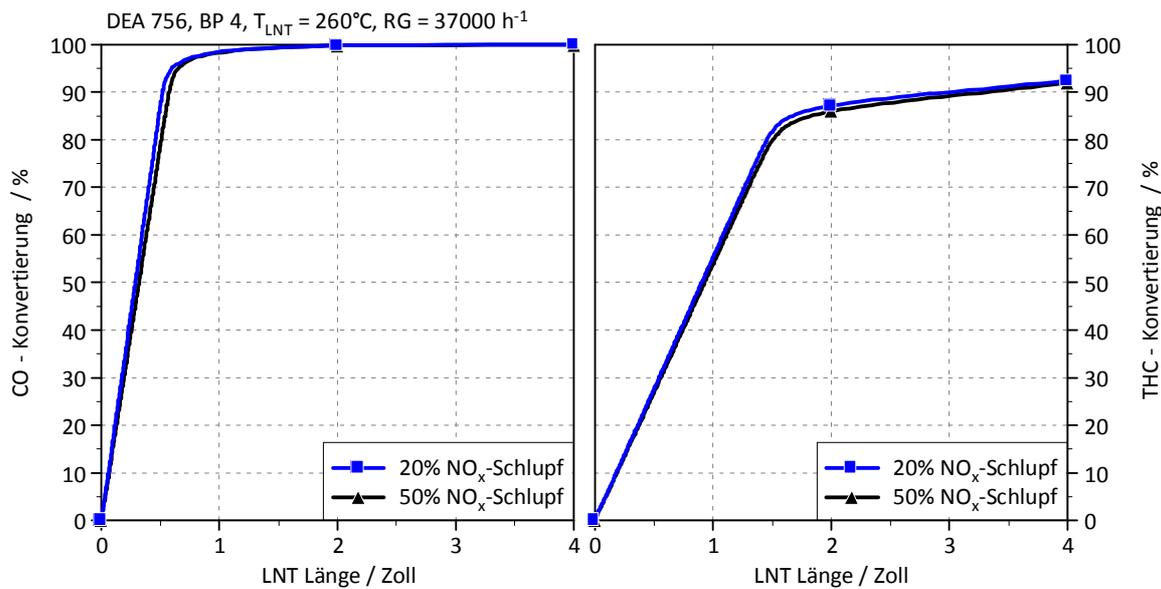


Abbildung 0-7: CO- und THC-Konvertierung über LNT-Länge (DEA 756)

D. Purgingtests

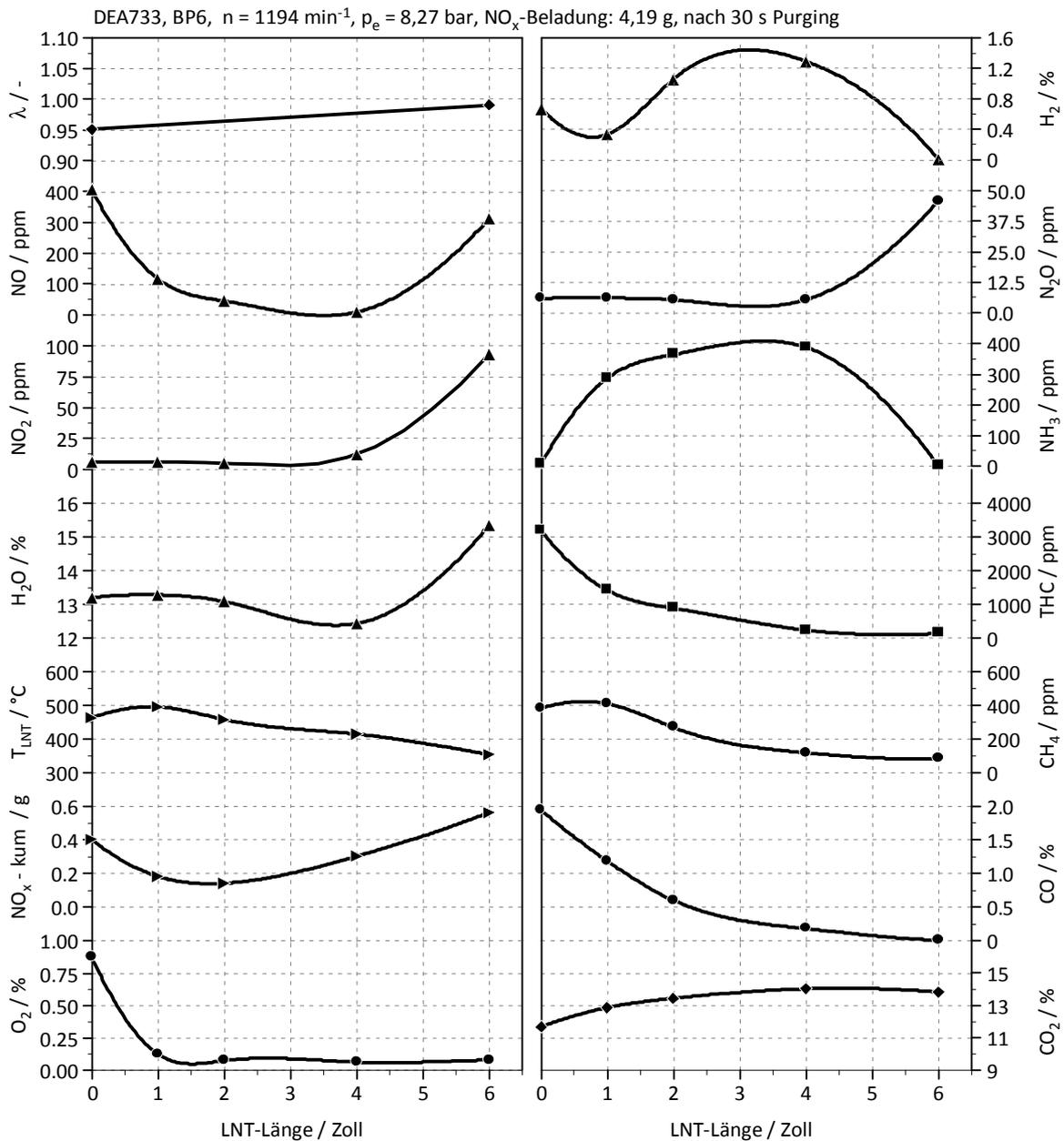


Abbildung 0-8: Abgaszusammensetzung über LNT-Länge nach 30 s Purgung

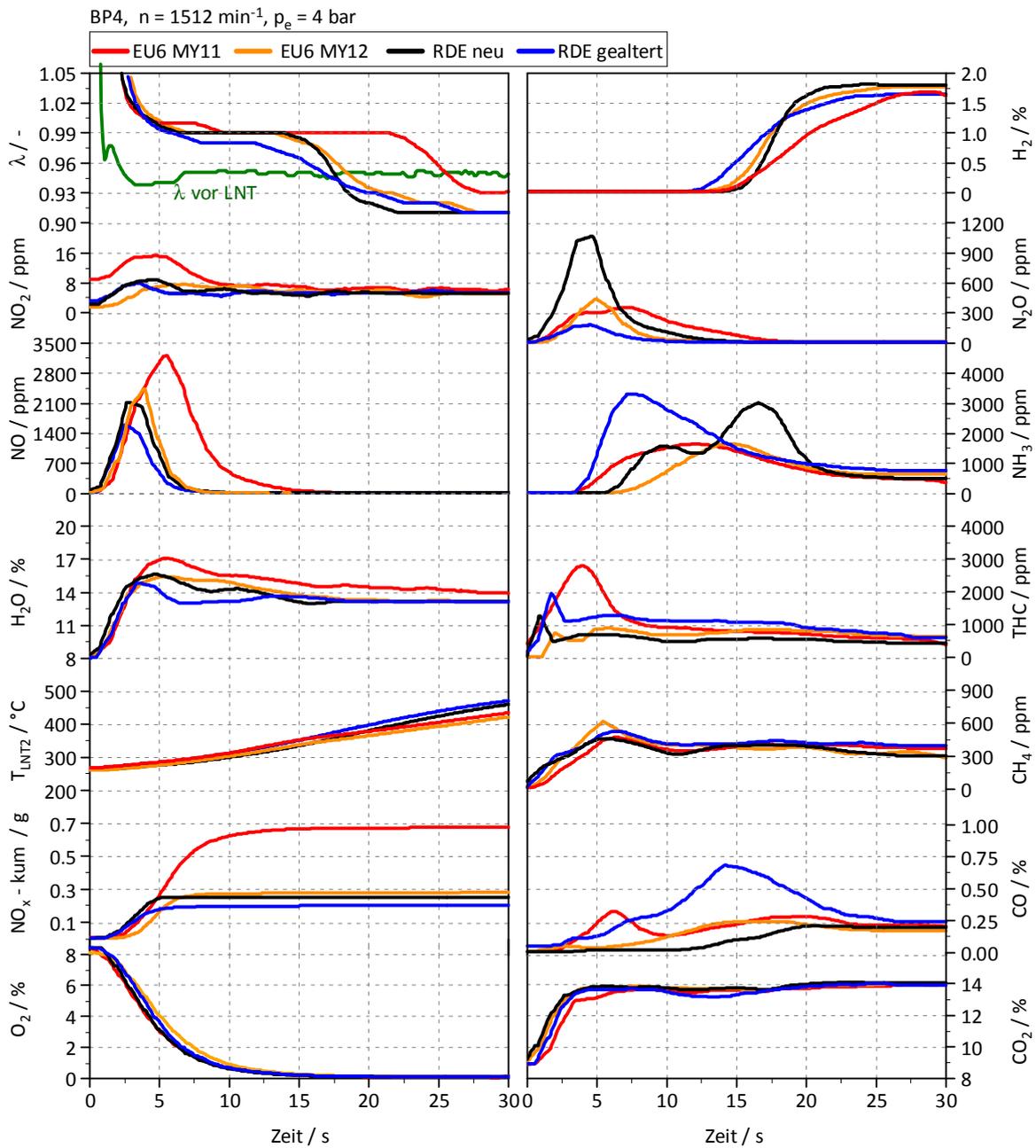


Abbildung 0-9: Purgungsvergleich alle LNTs bei BP 4

E. Motorkennfelder

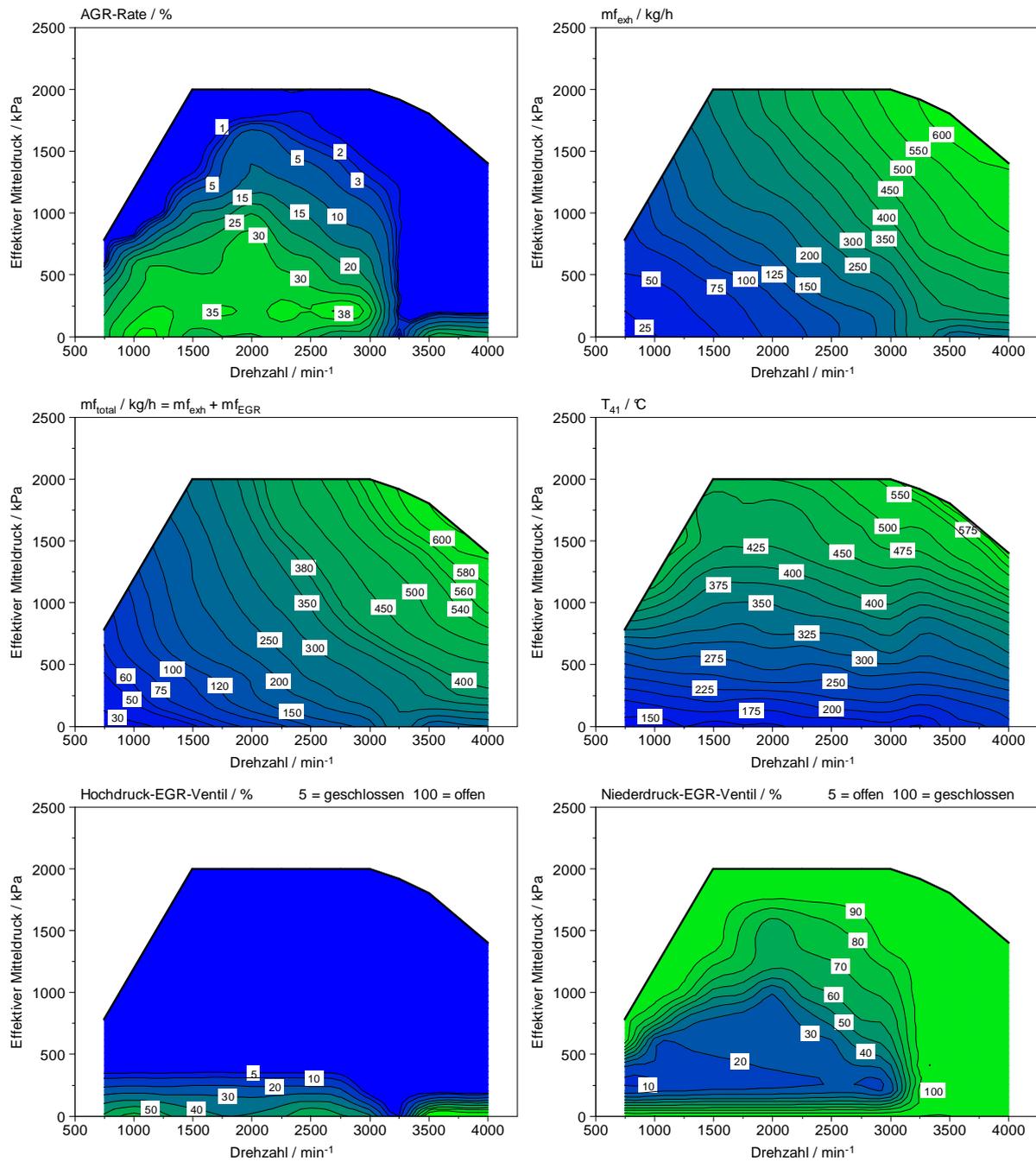


Abbildung 0-10: Kennfelder 1

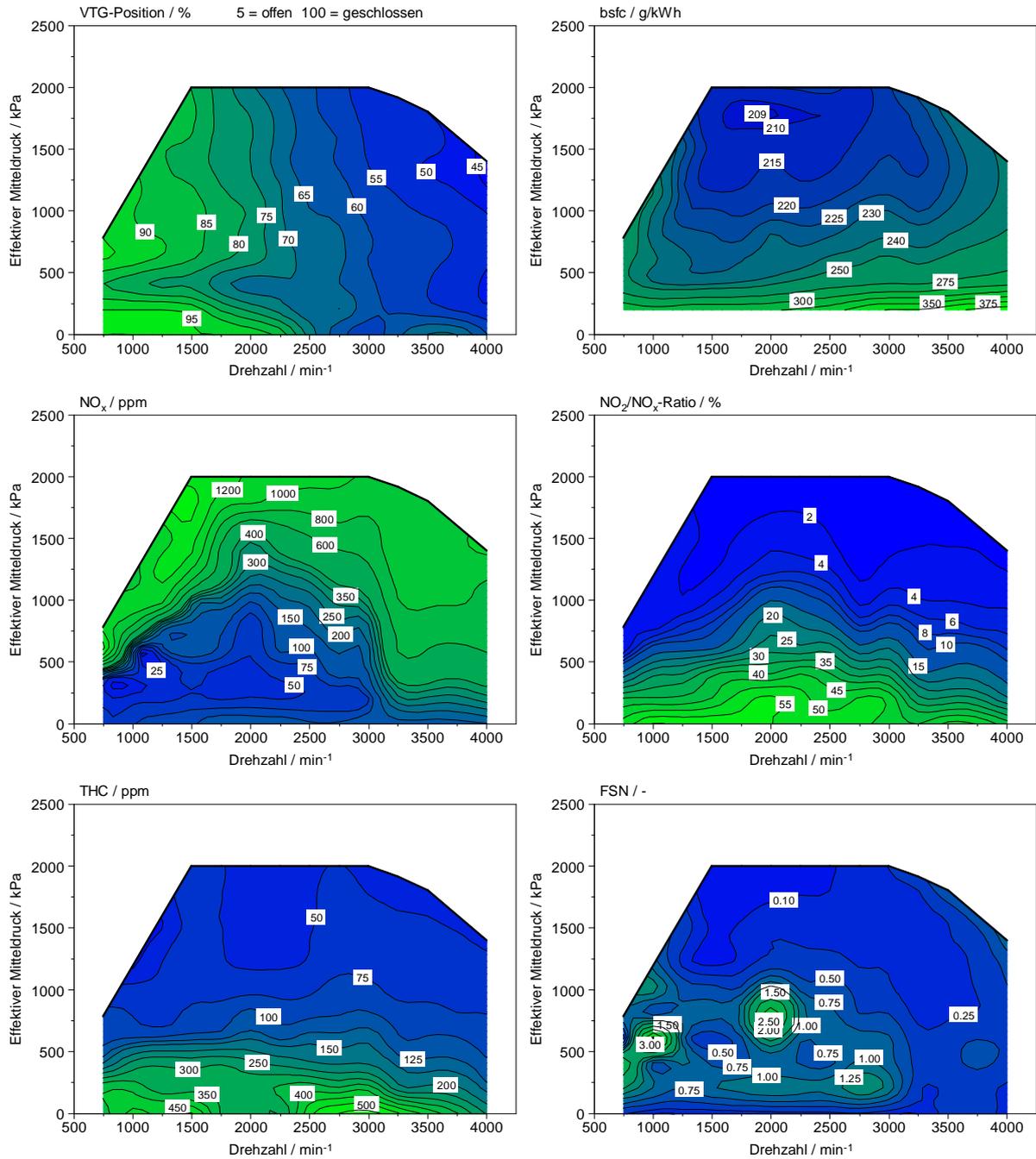


Abbildung 0-11: Kennfelder 2

F. Artemis130 Zyklus

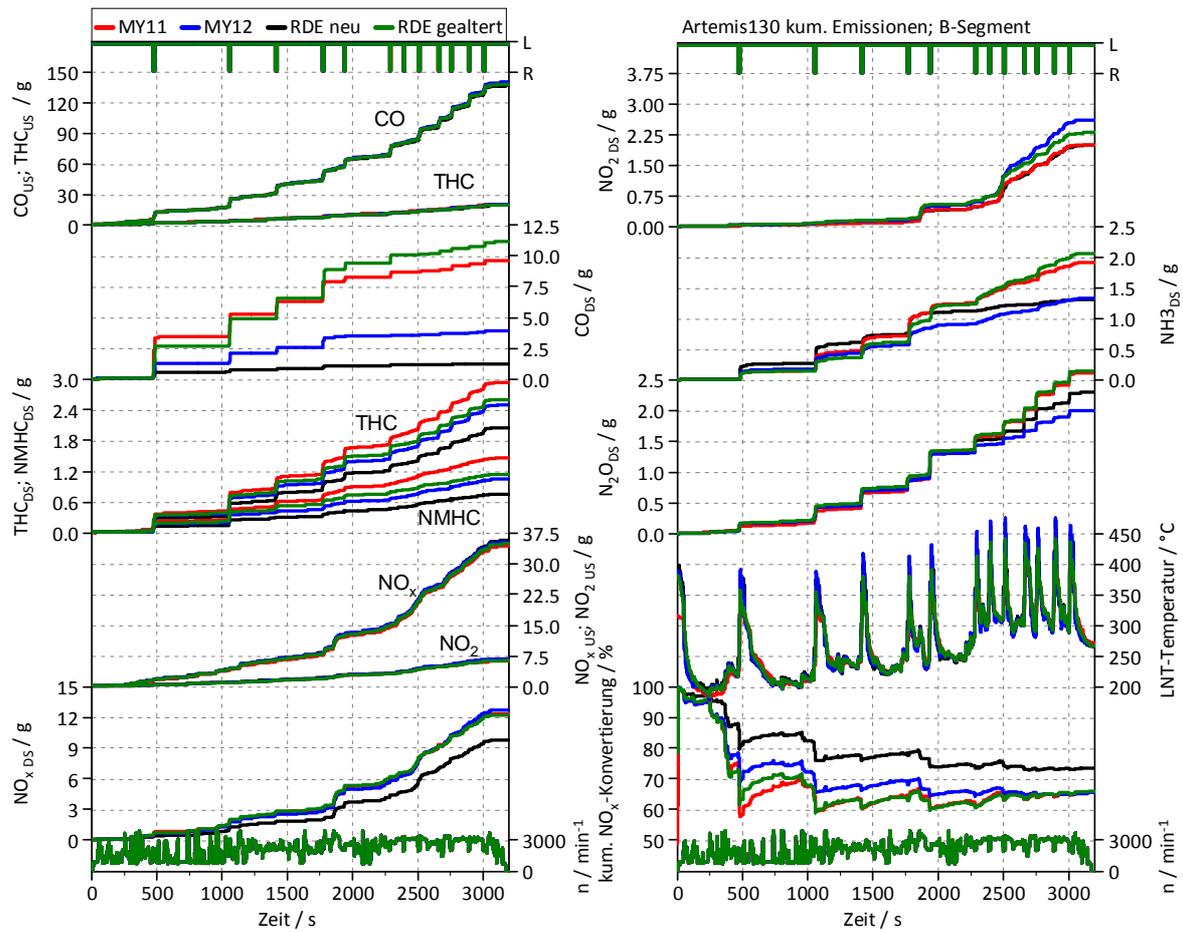


Abbildung 0-12: kumulierte Emissionen bei B-Segment

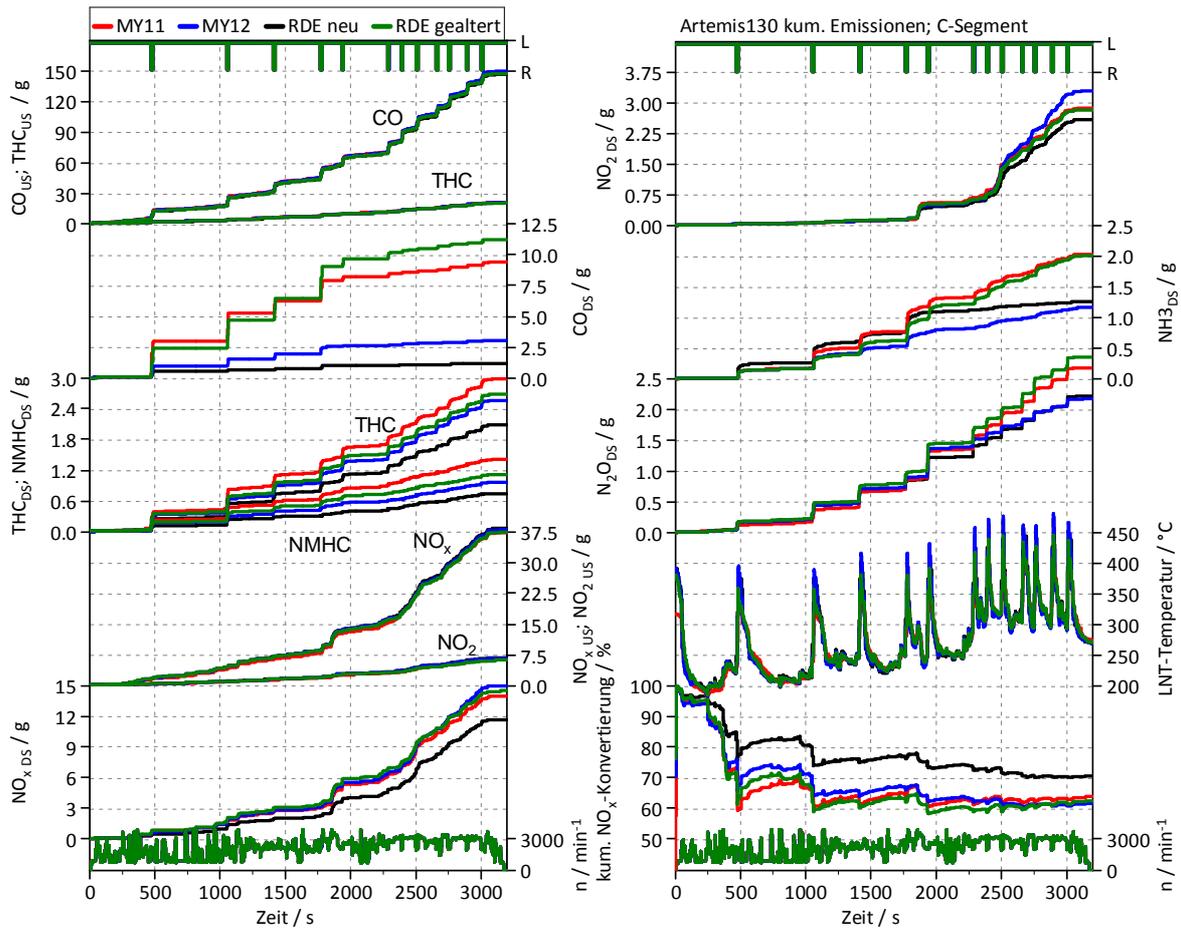


Abbildung 0-13: kumulierte Emissionen bei C-Segment

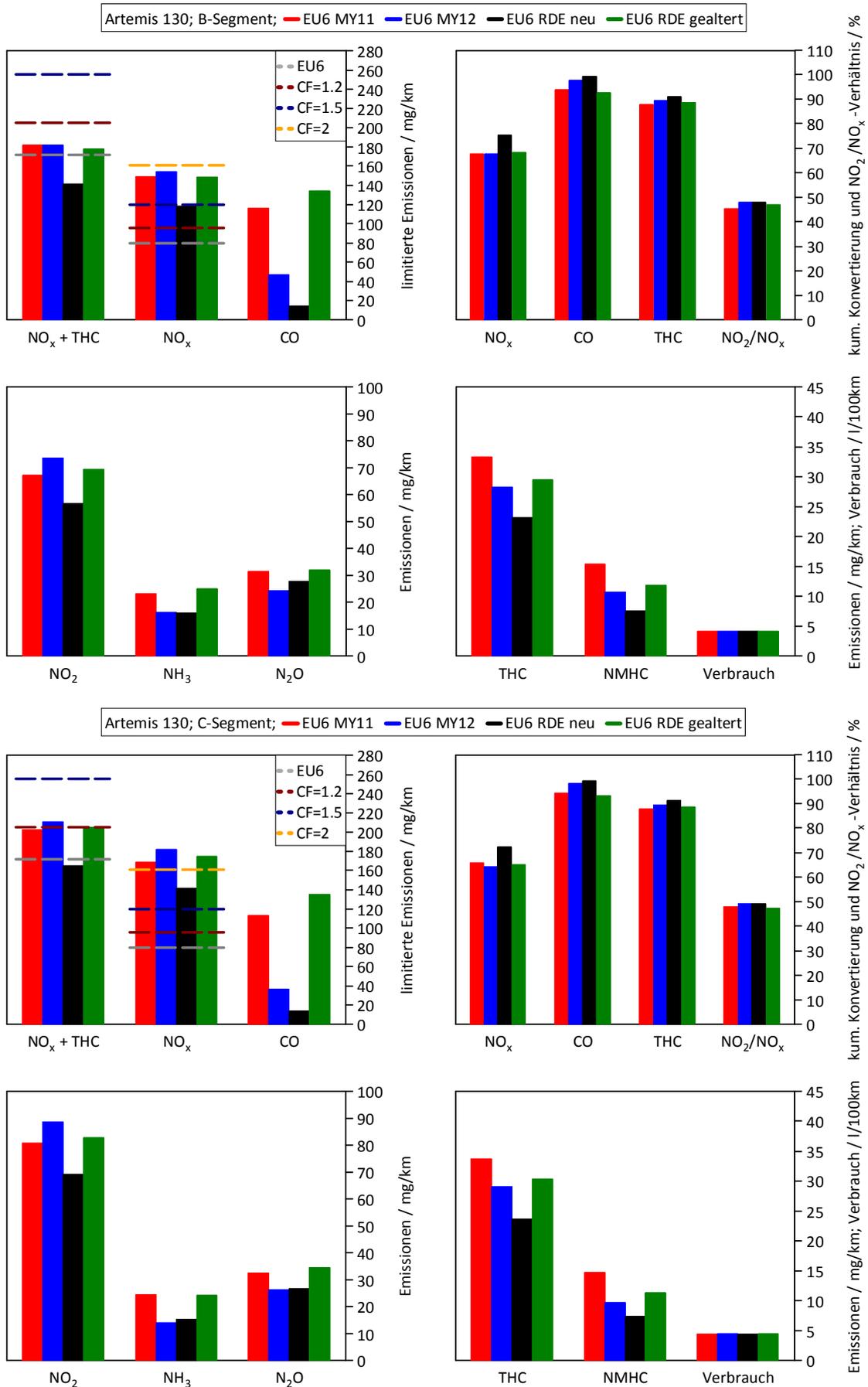


Abbildung 0-14: Technologievergleich bei B- und C-Segment

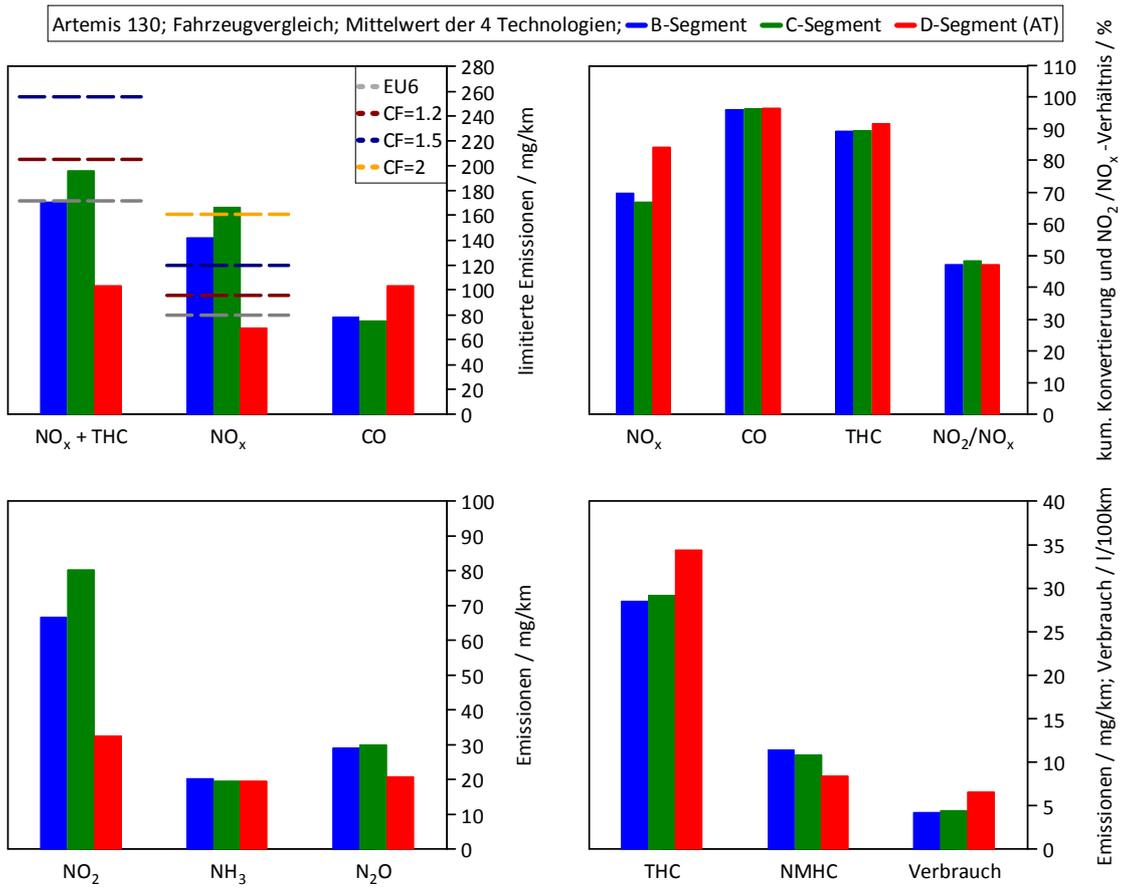


Abbildung 0-15: Fahrzeugvergleich bei Mittelwert der Technologien

G. NEDC

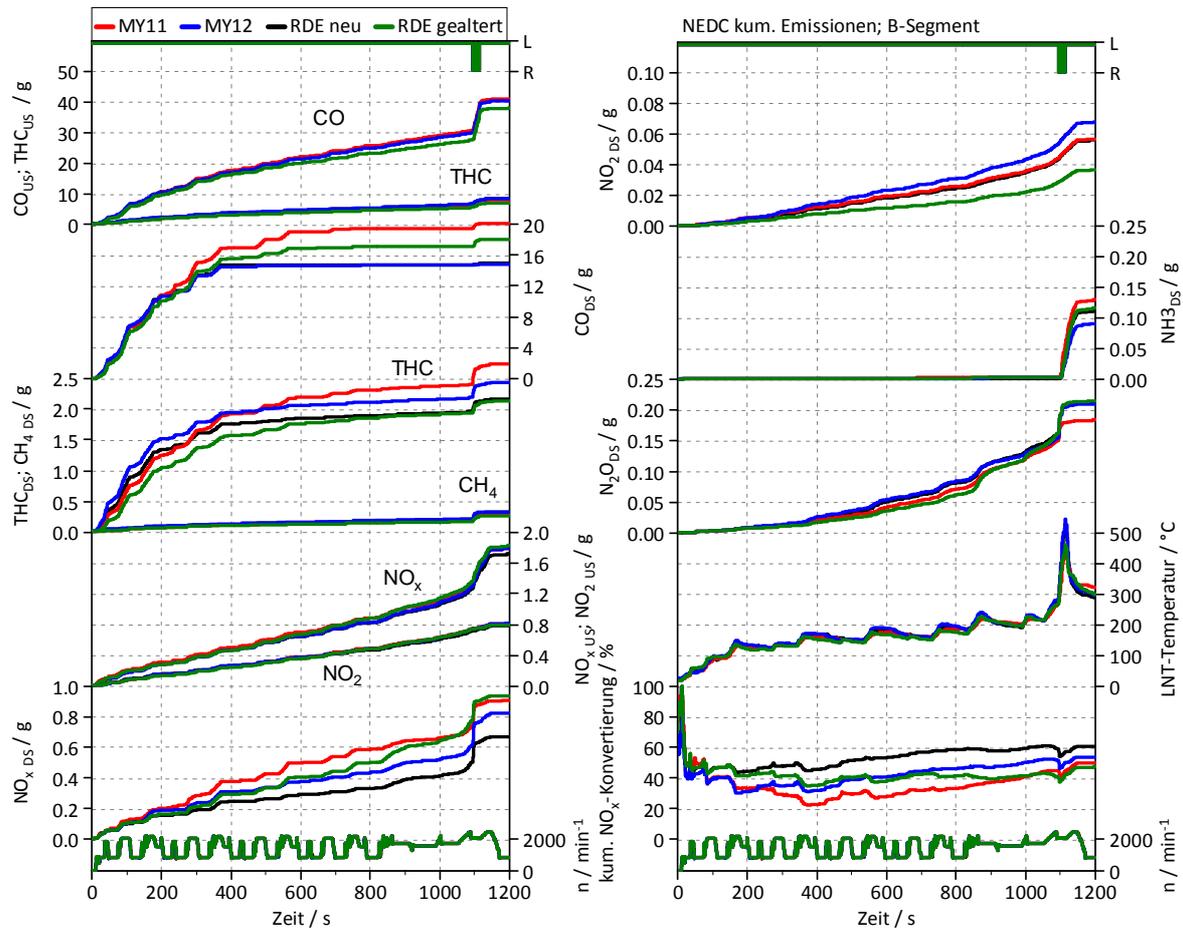


Abbildung 0-16: kumulierte Emissionen bei B-Segment

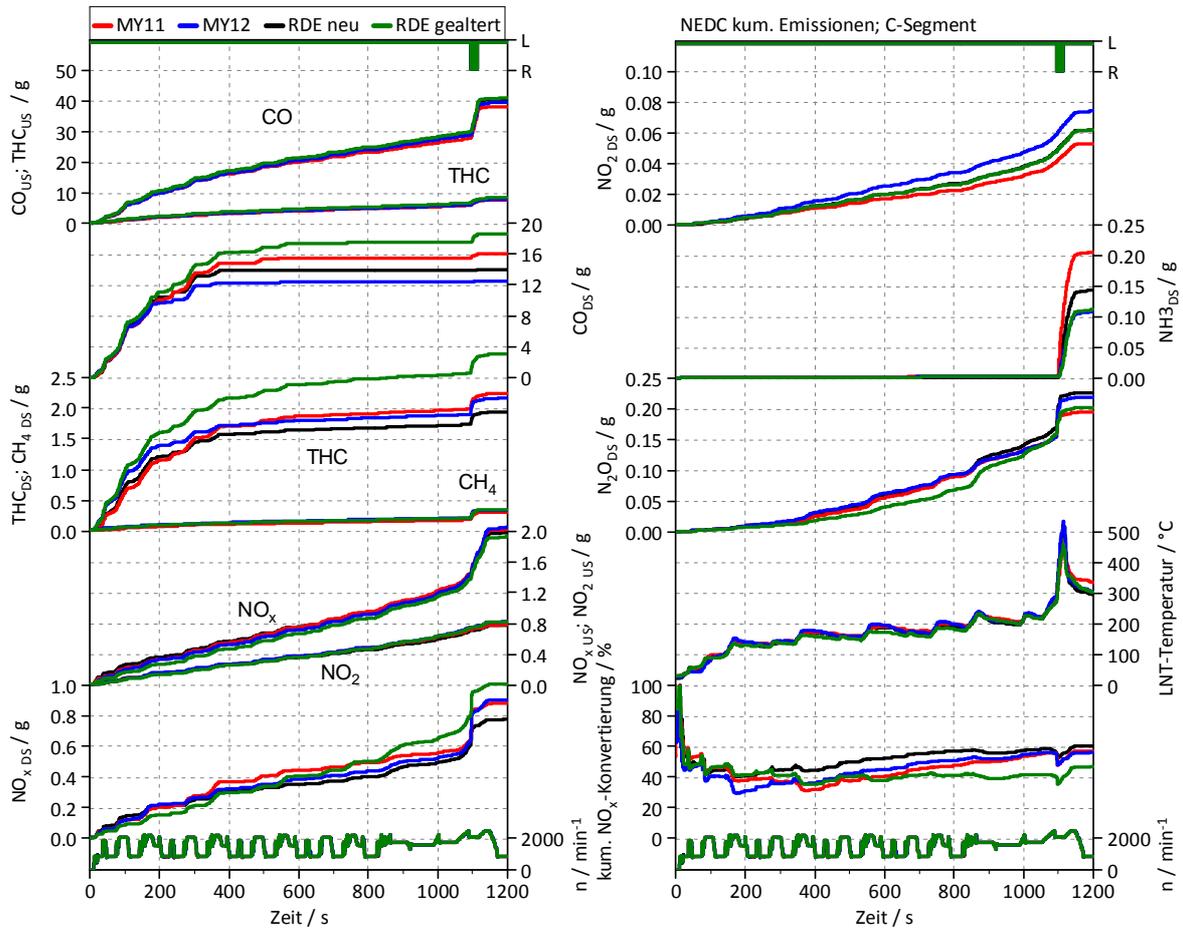


Abbildung 0-17: kumulierte Emissionen bei C-Segment

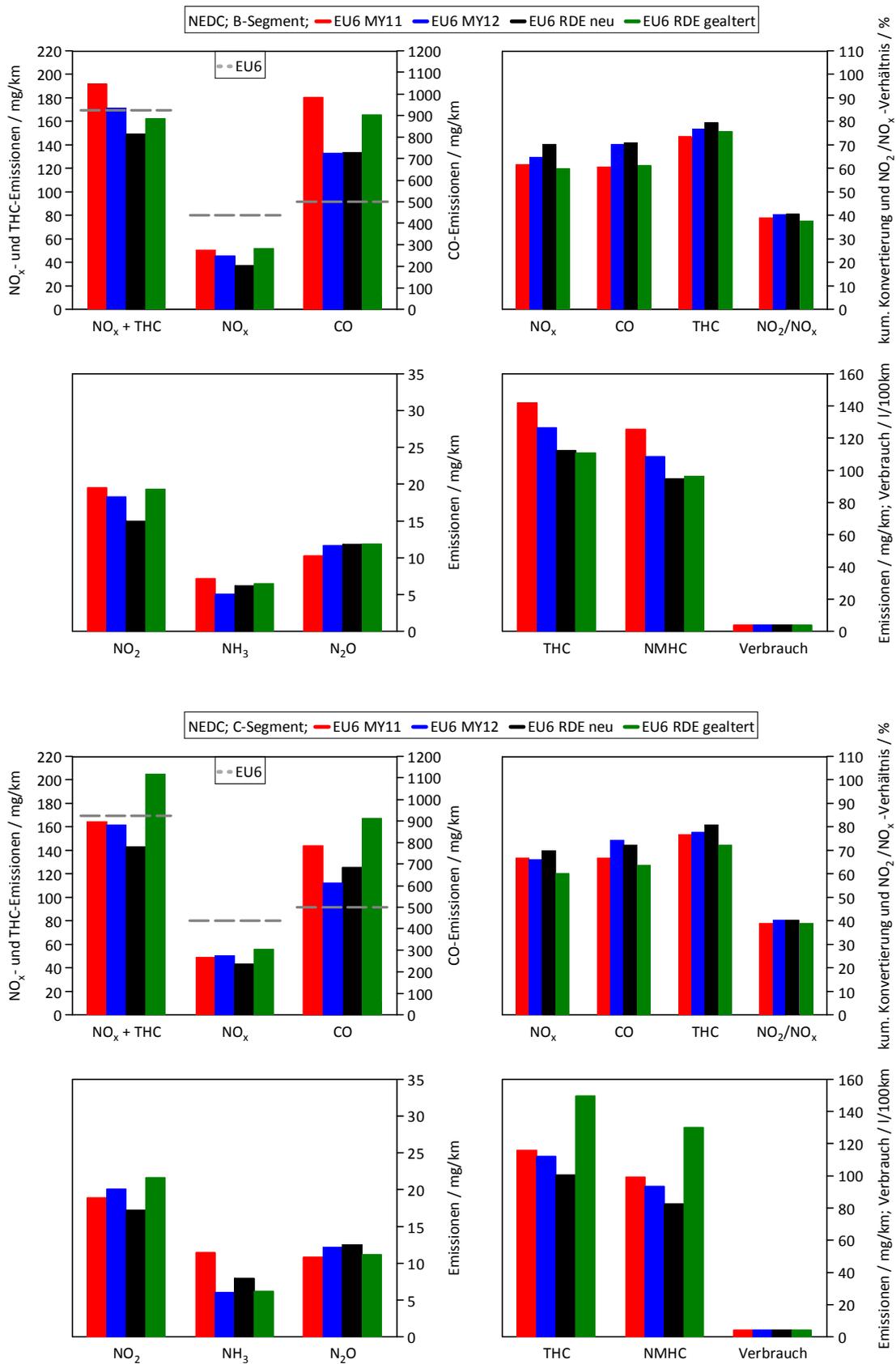


Abbildung 0-18: Technologievergleich bei B- und C-Segment

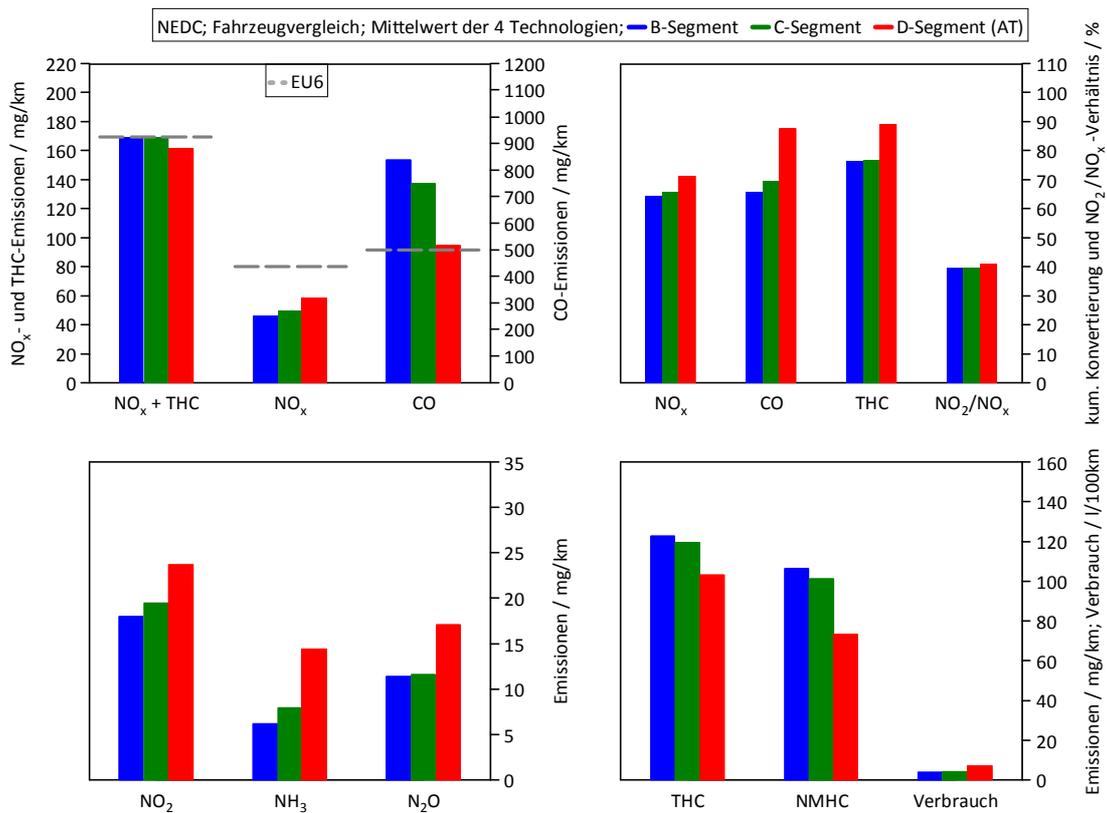


Abbildung 0-19: Fahrzeugvergleich bei Mittelwert der Technologien

H. Datenblatt des DiAIR- Injektors

Ausdruck: Robert Bosch GmbH; Werk Bamberg

 	Technische Kundenunterlage HDEV 5.1	Y 438 K03 Seite/Page 3 von/of 14 Datum/Date 14.10.2005 Index: 2
---	--	--

Hochdruckeinspritzventil HDEV 5.1

1. Kenndaten:

Die Kenndaten werden gemäß den in Abschnitt 3. aufgeführten Prüfbedingungen mit der Prüfeinrichtung des Fertigungswerkes ermittelt. Die angegebenen Toleranzen sind, wenn nichts anderes angegeben ist, statistisch mit $cpk \geq 1.0$ (entspricht Mittelwert $\pm 3 s$) einzuhalten. 100% geprüfte Teile können innerhalb der dafür vorgegebenen Toleranzen abgeliefert werden. Für Eingangsprüfungen ist, zu der angegebenen Toleranz, die Messunsicherheit der betreffenden Prüfeinrichtung zu addieren.

- **Endstufe:** F00VH98001
Die Endstufe ist als Messendstufe für Einstellung und Nachmessung der HDEV 5.1 festgelegt. Sie entspricht von der Funktion her der Fahrzeugendstufe, ist aber nicht zwangsläufig identisch mit dieser.
- **Betriebsdruck:** 0,4 MPa (Start)
5 ... 15 MPa (Nenndruckbereich)
20,4 MPa (max. Spitzendruck)
- **Referenzdruck:** 10 MPa \pm 25 kPa; die nachfolgenden Kenndaten beziehen sich auf diesen Wert
- **Nenndurchfluss:** statischer Durchfluss, Q_{statisch} , Q_{stat}
Prüfmedium: n-Heptan (C7H16)
Siehe Angebotszeichnung
 Q_{stat} -Toleranz: siehe Angebotszeichnung
(100%-Prüfung)
- **Dynamischer Durchfluss** $Q_{\text{dynamisch}}$, Q_{dyn}
Prüfmedium: n-Heptan (C7H16)
Definition durch BOSCH
 $t_i = 1,5 \text{ ms} \pm 0,001 \text{ ms}$
 Q_{dyn} -Toleranz: siehe Angebotszeichnung
(100%-Prüfung:
 $t_i = 1,2 \text{ ms} \pm 0,001 \text{ ms}$
 Q_{dyn} -Toleranz: siehe Angebotszeichnung
(100%-Prüfung: Q_{dyn} -Toleranz: $\pm \text{tbd}\%$)
 $t_i = 0,8 \text{ ms}$
 Q_{dyn} -Toleranz: siehe Angebotszeichnung
(100%-Prüfung)
- **Strahlwinkel:** $\alpha_{x \text{ omega}}$, $\alpha_{y \text{ omega}}$, $\gamma_{x \text{ omega}}$, $\gamma_{y \text{ omega}}$, α_o , α_u
Prüfmedium: n-Heptan (C7H16)
Siehe Angebotszeichnung
(Toleranz bei 100%-Prüfung: $\alpha_{x \text{ omega}} : \pm 4^\circ$, $\alpha_{y \text{ omega}} : \pm 4^\circ$,
 $\gamma_{x \text{ omega}} : \pm \text{tbd}^\circ$, $\gamma_{y \text{ omega}} : \pm \text{tbd}^\circ$, $\alpha_o : \pm \text{tbd}^\circ$, $\alpha_u : \pm \text{tbd}^\circ$)
- **Gesamtdichtheit:** Prüfmedium: CH20V3
Siehe Angebotszeichnung
(100%-Prüfung: 2,0 mm³/min)

	Technische Kundenunterlage HDEV 5.1	Y 438 K03
		Seite/Page 4 von/of 14
		Datum/Date 14.10.2005
		Index: 2

2. Einsatzbedingungen / Einbauvorschriften

- Diese Komponente ist ausschließlich für den Einsatz in Benzinhochdruck-einspritzsystemen an Ottomotoren für die Anwendung in Fahrzeugen mit unverbleitem Kraftstoff zulässig.
- Elektrischer Anschluss: siehe Angebotszeichnung
- Betriebsspannung/-strom: vgl. Bild 1 (Messendstufe)
Betrieb nur mit Endstufe, keine konstante Spannung zulässig.

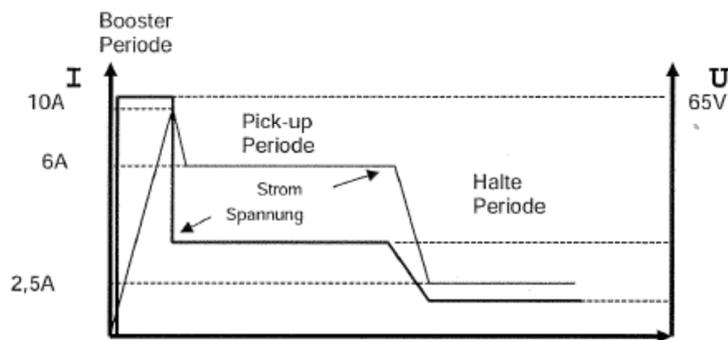


Bild 1

- Lagertemperatur: Siehe Lager- und Handhabungsvorschrift F00V H00 534
- Temperatur- und Funktionsbereich des O-Ring Anschlusses (Schnittstelle Railtasse)

Stoff	-40°C bis -30°C	>-30°C bis -20°C	>-20°C bis +130°C
Viton B	Kein Betrieb	bis max. 5 MPa	bis 15 MPa
GLT	bis max. 5 MPa* (durch Steuergerät begrenzt)	bis 15 MPa	bis 15 MPa

* Im Temperaturbereich -40 °C bis -30 °C, bei einem Druck von max. 5 MPa, ist eine Benetzung des O-Ringes zulässig. Das Abtropfen von Kraftstoff ist nicht zulässig.

- Maximale Betriebstemperaturen an elektrischem und an hydraulischem Anschluss
 am elektrischen Anschluss 130 °C,
 an der Ventilspitze 170 °C,
 kurzzeitig an der Ventilspitze; 10% der Laufzeit 200 °C
- Einbauvorschriften: Siehe Angebotszeichnung / Einbauvorschriften
- Hydraulischer Anschluss: Siehe Angebotszeichnung / Einbauvorschriften
- Richtwerte für zulässige Schwingbeschleunigung:
 600 m/s² am Erzeugnis (Spitzenwert Pegel), vorbehaltlich der Messungen mit für den Anbauort spezifischen Frequenzen und Zustimmung durch BOSCH.
- Zulässige Betriebsstoffe: Das Einspritzventil HDEV5 ist geeignet für weltweiten Einsatz mit Kraftstoffen nach DIN EN 228 bzw. der jeweiligen Ländernorm (Ethanolanteil: max. 26%).

Ausdruck: Robert Bosch GmbH; Werk Bamberg

 	Technische Kundenunterlage HDEV 5.1	Y 438 K03 Seite/Page 5 von/of 14 Datum/Date 14.10.2005 Index: 2
---	--	--

- Beständigkeit gegen Medien: Verbleiter / unverbleiter Kraftstoff, FAM-Prüfkraftstoff, Motorenöl, Getriebeöl, Bremsflüssigkeit, Motorreiniger
- Berstdruck: 27 MPa
- Mechanische Belastbarkeit: Siehe Einbauvorschrift
- Eigenschaften des Brennverfahrens: Das Ablagerungsverhalten an der Ventilsitze mit evtl. negativen Auswirkungen auf die Spray- und Durchflusseigenschaften muss durch geeignete Kunden-Fahrzeugerprobungen, die mit den jeweiligen Länder-Kraftstoffnormen durchzuführen sind, untersucht werden.
- Austausch: Das HDEV5 kann mechanisch / chemisch an der Ventilsitze gereinigt werden, sofern das Spritzloch oder die Spritzlochkante nicht beschädigt wird. Ultraschallreinigung ist nicht erlaubt. Bei der Demontage sind die Hinweise der Angebotszeichnung/ Einbauhinweis zu beachten.
- Inbetriebnahme: Das HDEV darf nicht dauerhaft trocken betrieben werden. Für den Füllvorgang sind maximal 2500 Ventilhübe in trockenem Zustand zulässig.
- Handhabungsvorschrift: Siehe Montage- und Handhabungsvorschrift F00V H00 665
- Siebkorb: Sauberkeitsanforderungen (Restschmutzanforderung)

Maschenweite:	31 µm
Freie Filterfläche:	15 mm ²

Sauberkeitsanforderung nach der Fertigung für benzinzuführende Komponenten im **Neuzustand**:

<u>Partikelgröße</u>	<u>Anzahl zulässiger Partikel</u>	
50 ... 100 µm	300	} gilt für 4 Zylinder
100 ... 200 µm	100	
200 ... 500 µm	0	
>500	0	

Materialien: Metalle, Minerale und Kunststoffpartikel, sowie Glasfasern.

Resistenz gegen Verunreinigung über die Lebensdauer

Für das HDEV 5 (Hochdruckeinspritzventil) geht von jedem Schmutzpartikel eine potenzielle Gefahr aus. Deshalb sind zur korrekten Funktion der HDEV 5 Partikel im Kraftstoffkreislauf zu vermeiden. Gegebenenfalls ist nach der Montage mit einem geeigneten Spülmittel/-Verfahren zu spülen. Der Siebkorb des HDEV5 dient lediglich zum Auffangen grober Verschmutzung. Der Restschmutzgehalt im Kraftstoffsystem muss daher überprüft und durch geeignete Filter minimiert werden.

Als Nachweis für die Funktion des HDEV5 dient die Kundenfahrzeugerprobung.

I. DiAIR Vergleich 20/40 bar Einspritzdruck

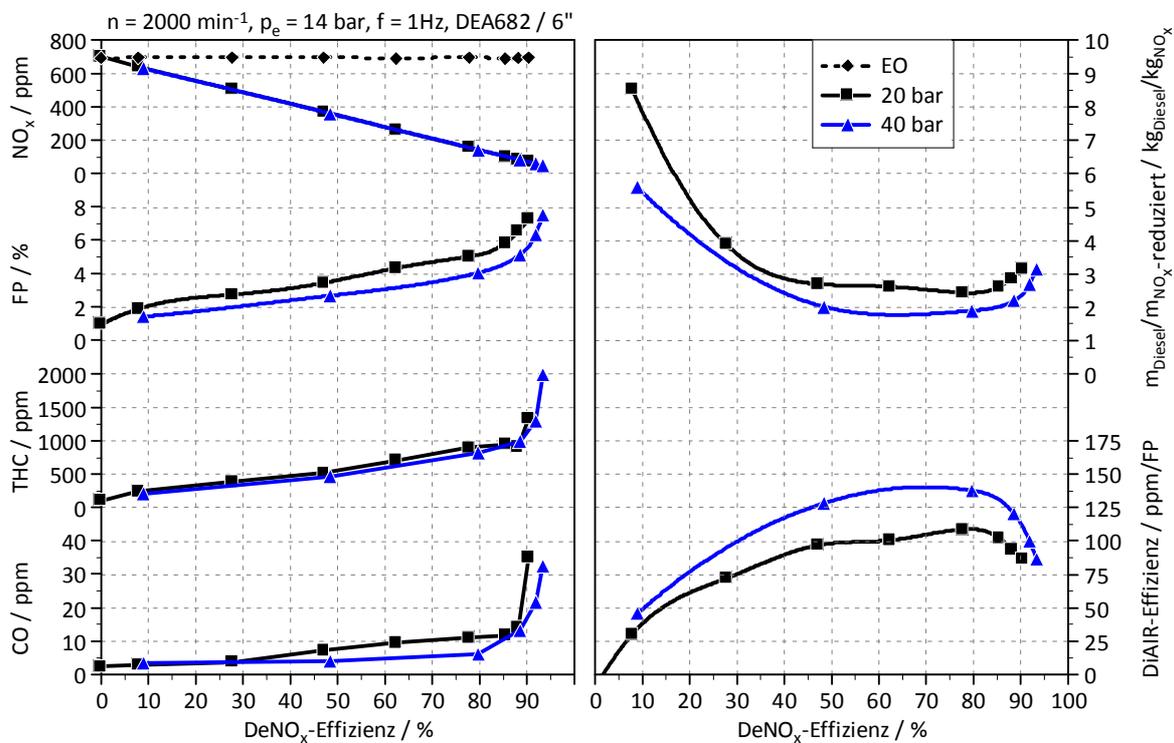


Abbildung 0-20: DiAIR, Vorteile durch Druckerhöhung