



Dipl.-Ing. Klaus Hadl, BSc

**Emissionsreduzierung am PKW-
Dieselmotor mit Schwerpunkt
NO_x-Speicher-katalysator**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der technischen Wissenschaften

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Helmut Eichlseder
Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik

Zweitbetreuer

Univ.-Doz. Dipl.-Ing. Dr.techn. Theodor Sams
AVL List GmbH, Graz

Graz, Oktober 2015

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.

Klaus Hadl

Graz am 14.10.2015

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik an der Technischen Universität Graz.

An dieser Stelle möchte ich mich bei Univ.-Prof. Dr. Helmut Eichlseder, Leiter des Institutes und Begutachter dieser Arbeit, für die hervorragende fachliche und offenherzige Betreuung bedanken.

Herrn Univ.-Doz. Dr. Theodor Sams danke ich für die wertvollen Anregungen und die Übernahme der Zweitbegutachtung.

Besonderer Dank gilt Dr. Eberhard Schutting, der mir während meiner gesamten Arbeit mit Rat und Tat zur Seite stand und mich unermüdlich unterstützte.

Bei Herrn Kurt Leopold bedanke ich mich für die hervorragende Zusammenarbeit am Motorprüfstand. Ohne seinen Einsatz und sein Fachwissen wären die Versuchsdurchführungen in diesem Ausmaß nicht möglich gewesen.

Auch bei all jenen Institutsmitarbeitern die hier nicht namentlich erwähnt werden, möchte ich mich für die herzliche Aufnahme und das hervorragende Arbeitsklima bedanken.

Seitens der AVL List GmbH gebührt mein Dank meinem dortigen Betreuer Dr. Martin Schüßler für das große Interesse an meiner Arbeit und den fachlichen Beistand. Auch bei Dr. Albert Beichtbuchner, Dr. Waldemar Linares und Dipl.-Ing. Ludwig Bürgler möchte ich mich für die außergewöhnliche Unterstützung und das entgegengebrachte Vertrauen bedanken.

Meiner Freundin Elisa danke ich für die moralische Unterstützung und Motivation während des gesamten Studiums.

Abschließend gilt mein besonderer Dank meinen Eltern und meiner gesamten Familie für die Förderung und die Fürsorge während meiner gesamten Ausbildungszeit.

Klaus Hadl

Graz am 14.10.2015

Teile dieser Arbeit wurden bereits bzw. werden in den folgenden Fachzeitschriften oder als Tagungsbeitrag veröffentlicht:

- A. Beichtbuchner, H. Wancura, M. Weissbäck, K. Hadl
Konzepte zur Diesel-Abgasnachbehandlung für die Richtlinie LEV3.
MTZ, 74 (7-8); 574-579, 2013
- K. Hadl, E. Schutting, H. Eichlseder, A. Beichtbuchner, L. Bürgler, A. Danninger
Diesel-Abgasnachbehandlungskonzepte zur Erfüllung künftiger Gesetzgebungen basierend auf dem NO_x-Speicherkatalysator.
35. Internationales Wiener Motorensymposium, Wien, 2014
- A. Beichtbuchner, L. Bürgler, M. Weissbäck, R. Cerna, K. Hadl
SULEV Emissions for PC Diesel? – An integrated approach for lowest emissions.
SIA Conference 2014, Rouen, 2014
- B. Breitegger, C. Doppler, M. Kilinc, A. Beichtbuchner, K. Hadl
Regeneration control of a LNT via a dynamic NO_x-Sensor.
14th Stuttgart International Symposium Automotive and Engine Technology, Stuttgart, 2014
- K. Hadl, H. Eichlseder, E. Schutting, A. Beichtbuchner, L. Bürgler
Diesel-Abgasnachbehandlungskonzepte für die Richtlinie LEV_{III} SULEV.
2. Internationaler Motorenkongress, Baden-Baden, 2015
- R. Ratzberger, T. Kraxner, J. Pramhas, K. Hadl, H. Eichlseder, L. Bürgler
Evaluation of Valve Train Variability in Diesel Engines.
SAE technical papers, 2015-24-2532, 2015
- K. Hadl, R. Ratzberger, H. Eichlseder, W. Linares, M. Schüßler, L. Bürgler
Grundlegende Betrachtungen zu Ver- und Entschwefelungsmechanismen an NO_x-Speicherkatalysatoren (NSK).
9. Internationales Forum Abgas- und Partikelemissionen, Ludwigsburg, 2016
- K. Hadl, R. Ratzberger, H. Eichlseder, W. Linares, M. Schüßler
Sulfur Poisoning of a NO_x Storage Catalyst – A Comprehensive Modelling Approach.
SAE 2016 World Congress & Exhibition, Detroit, 2016

Kurzfassung

Die kontinuierlich sinkenden Emissionsgrenzwerte lassen der Abgasnachbehandlung bei PKW-Dieselmotoren immer größere Bedeutung zukommen. Die vorliegende Arbeit befasst sich daher mit der Emissionsreduzierung an PKW-Dieselmotoren, wobei insbesondere der NO_x -Speicher-katalysator (NSK) umfassend erörtert wird.

Zunächst wird auf die beim Betrieb eines NSK in regelmäßigen Abständen erforderliche unterstöchiometrische Verbrennung (Fettverbrennung) eingegangen. Dabei wurde eine Methodik entwickelt, die im Vergleich zur heute angewendeten DoE-Kalibrierung (Design of Experiments) einen deutlich geringeren Versuchsaufwand bedeutet. Bei der hier erforschten Methode handelt es sich um eine Kombination aus DoE-basierter und manueller Kalibrierung, wodurch sich eine massive Reduzierung der erforderlichen Entwicklungszeit ergibt.

In einem weiteren Kapitel wird die Funktionsweise des NSK ausführlich diskutiert. Neben grundlegenden Erkenntnissen hinsichtlich des Verhaltens im Mager- und Regenerationsbetrieb, kann auch über die Entstehung der verschiedenen Reaktionsprodukte während der Regeneration Aufschluss gegeben und der Ablauf des NSK-Light-offs detailliert erörtert werden. Des Weiteren belegt ein Vergleich des NSK-Technologiefortschritts deutliche Verbesserungen bezüglich NO_x -Speicherfähigkeit und Regenerationsverhalten. Darüber hinaus zeigen Untersuchungen zur Schwefelempfindlichkeit des NSK eindrucksvoll die Auswirkungen der Verschwefelung auf das NO_x -Speicherverhalten sowie auf verschiedene andere Größen. Durch die auf experimenteller Basis gewonnen Erkenntnisse zur Schwefelempfindlichkeit konnte ein Verschwefelungsmodell erstellt werden, welches anschließend in ein bestehendes NSK-Modell integriert wurde. Das 0D-Modell bildet nicht nur die mit zunehmender Verschwefelung sinkende NO_x -Speicherfähigkeit im stationären und dynamischen Bereich ab, sondern repräsentiert auch die mit steigender Temperatur geringere Schwefeladsorption im NSK, was demzufolge zu einem höheren Schwefel-Schlupf nach dem Speicher-katalysator führt.

Des Weiteren werden unterschiedliche Emissionskonzepte mit NSK beschrieben und ihr Potential hinsichtlich hoher Schadstoffkonvertierungen für die anstehende EU6(c)- und RDE-Gesetzgebung diskutiert. Mit neuesten NSK-Technologien werden durchwegs adäquate NO_x -Umsetzungsraten erreicht, konzeptionelle Erweiterungen wie ein elektrisch beheizter NSK, ein Verfahren mit intermittierender HC-Einspritzung oder ein sogenanntes passives SCR-System zeigen je nach Einsatzgebiet zudem teils beeindruckende Emissionsergebnisse.

Überdies werden verschiedene Niedrigstmissionskonzepte für die LEVIII-Gesetzgebung miteinander verglichen und ihr Potential hinsichtlich des Erreichens der SULEV30-Grenzwerte bewertet. Die Ergebnisse zeigen, dass durch die motornahe Anordnung eines NO_x -Speicher-katalysators in Verbindung mit einem Unterboden-SCR die Stickoxide von Beginn an wirksam reduziert werden können und die Einhaltung des Summengrenzwertes aus NO_x +NMOG von 30mg/mi möglich ist. Zudem liegt der Kraftstoffverbrauch bei diesem System deutlich unter den heute in Serie befindlichen ULEV125-Applikationen. Ferner besteht bei genanntem System durch den elektrischen Heizer eine hohe Stabilität gegenüber Katalysatoralterung. Mit neuesten Katalysator-technologien sind zudem sowohl beim

NSK/SCR- als auch bei einem PNA/SDPF/SCR-System vielversprechende Ergebnisse darstellbar, sodass in Zukunft möglicherweise auf einen E-Heizer verzichtet werden kann.

Abstract

Continuously decreasing emission limits lead to a ever-growing importance of exhaust aftertreatment. Therefore, the present work deals with emission reduction on passenger car diesel engines; in particular, the function of a NO_x storage catalyst (NSC) is discussed in detail.

For the successful operation of a NSC a combustion with an under-stoichiometric air-fuel-ratio (rich combustion) is required in order to regenerate the catalyst. Today this rich calibration is based on DoE-models. Therefore, a methodology was developed which allows a significant decrease of experimental effort. This method is a combination of DoE-based and manual calibration, resulting in a massive reduction of required development time.

In a further chapter, the NSC-operation is discussed in detail. In addition to basic knowledge regarding the behaviour in lean and rich mode, mechanisms for the formation of reaction products during the regeneration as well as the processes during NSC-light-off are presented. Moreover, a comparison of technology progress shows significant improvements in NO_x storage capacity and regeneration behaviour. Studies on sulphur sensitivity of NSC impressively demonstrate the effects of sulphur poisoning on NO_x storage behaviour and on various other characteristics. Based on experimental results a sulphur poisoning model could be created, which was integrated into an existing NSC-model. The 0D-model is able to reproduce the declining NO_x storage capacity with increasing sulphuring during stationary and dynamic operation. It also represents the lower sulphur adsorption in the NSC with increasing temperature which results in a higher sulphur-slip after the catalyst.

Additionally, different emission concepts with NSC are analysed and their potential in terms of high pollutant conversion for upcoming EU6(c)-legislation is discussed. With latest NSC-technologies adequate NO_x-conversion rates are achieved. Furthermore, different conceptual approaches such as an electrically heated NSC, a process with intermittent HC-injection or a so-called passive SCR-system show impressive emission results in some cases.

The last part of the thesis deals with lowest emission concepts for LEVIII-legislation. Various systems were evaluated regarding their potential to achieve SULEV30-limits. The results of the investigations on the engine test bed show that a combination of NSC and SCR (Selective Catalytic Reduction) allows lowest emissions which are clearly below the mentioned limit. Additionally, the system shows the highest fuel efficiency which is well below the today in series applications available ULEV125-applications. Furthermore, the NSC/SCR-system in combination with an electrical heater shows a good stability against catalyst aging and hence the fulfilment of SULEV30 regarding NO_x and NMOG with aged components. With latest catalyst technologies, promising results are displayed with a NSC/SCR-concept as well as with a PNA/SDPF/SCR-system, so that in the future the replacement of the electrical heater by internal engine measures may be possible.

INHALTSVERZEICHNIS

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG	III
DANKSAGUNG.....	V
KURZFASSUNG.....	VII
ABSTRACT	IX
INHALTSVERZEICHNIS	XI
FORMELZEICHEN	XV
1 EINLEITUNG.....	1
1.1 MOTIVATION	1
1.2 ZIEL UND GLIEDERUNG DER ARBEIT.....	2
2 SCHADSTOFFENTSTEHUNG, GESETZGEBUNG, EMISSIONSMINDERUNG UND PRÜFSTANDSAUFBAU.....	4
2.1 SCHADSTOFFENTSTEHUNG BEIM DIESELMOTOR	4
2.1.1 Kohlenmonoxid.....	5
2.1.2 Unverbrannte Kohlenwasserstoffe.....	5
2.1.3 Partikel- und Rußemissionen.....	5
2.1.4 Stickoxide.....	6
2.2 KATALYTISCHE ABGASNACHBEHANDLUNG.....	6
2.2.1 Prinzipieller Aufbau eines Katalysators.....	7
2.2.2 Dieseloxydationskatalysator	8
2.2.3 Dieselpartikelfilter.....	8
2.2.4 Selektive katalytische Reduktion.....	9
2.2.5 NO _x -Speicher-katalysator	9
2.2.6 Elektrisch beheizter Katalysator.....	11
2.2.7 Thermische Alterung von Katalysatoren	11
2.2.8 Katalysatorvergiftung.....	13
2.3 GESETZLICHE LIMITIERUNG DER SCHADSTOFFEMISSIONEN.....	13
2.3.1 Europäische Gesetzgebung.....	14
2.3.2 Amerikanische Gesetzgebung.....	14
2.4 PRÜFSTANDSAUFBAU.....	17
3 FETTVERBRENNUNG AM DIESELMOTOR	19
3.1 VERSUCHSAUFBAU	19
3.2 UMSETZUNG DER FETTVERBRENNUNG	19
3.2.1 Anforderungen und Ziele.....	19
3.2.2 Regelungsstrategie.....	21
3.2.3 Auswahl der Variationsgrößen.....	22
3.3 METHODISCHE ENTWICKLUNG DER FETTVERBRENNUNG	23
3.3.1 Theoretische Vorgehensweise.....	23
3.3.2 Handhabung der Methode am Versuchsmotor	24
3.3.3 Erörterung der methodischen Kalibrierung der DoE-Punkte	25
3.3.4 Piloteinspritzstrategien.....	28
3.4 ERGEBNISSE DER KALIBRIERUNG	29
3.4.1 Fettkennfeld.....	29
3.4.2 Einspritzmengen und –Zeitpunkte.....	32
3.4.3 Relevanz der Nacheinspritzung	33
3.4.4 Einfluss des Luftverhältnisses.....	34

3.5	DISKUSSION DER ERGEBNISSE.....	36
4	DETAILFUNKTION DES NO_x-SPEICHERKATALYSATORS.....	37
4.1	FUNKTIONALITÄT DES NO _x -SPEICHERKATALYSATORS.....	37
4.1.1	<i>Versuchsaufbau.....</i>	37
4.1.2	<i>Untersuchte Betriebspunkte.....</i>	38
4.1.3	<i>Betriebsbereich eines NO_x-Speicherkatalysators.....</i>	38
4.1.4	<i>Verhalten im Magerbetrieb - Stickoxidspeicherung.....</i>	40
4.1.5	<i>Regenerationsverhalten – Auslagerung und Reduzierung der Stickoxide.....</i>	43
4.1.6	<i>Verhalten beim Light-off.....</i>	51
4.1.7	<i>Reaktionsgleichungen.....</i>	53
4.2	TECHNOLOGIEFORTSCHRITT.....	55
4.3	KATALYSATORALTERUNG.....	58
4.4	EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE DER VER- UND ENTSCHELFELUNG.....	64
4.4.1	<i>Allgemeines.....</i>	64
4.4.2	<i>Verschwefelung.....</i>	65
4.4.3	<i>Entschwefelung und Desulfatisierungsstrategien.....</i>	70
4.4.4	<i>Schwefelbilanzierung.....</i>	80
4.4.5	<i>Reaktionsgleichungen bei der Ver- und Entschwefelung.....</i>	82
4.5	MODELLIERUNG DER VERSCHWEFELUNG.....	84
4.5.1	<i>Ziel des Modells.....</i>	84
4.5.2	<i>Modellentwicklung.....</i>	84
4.5.3	<i>Parametrierung und Integration des Modells.....</i>	91
4.5.4	<i>Anwendung des entwickelten Modells.....</i>	103
4.6	DISKUSSION DER ERGEBNISSE.....	106
5	EMISSIONSKONZEPTE MIT NSK.....	108
5.1	SIMULIERTE FAHRZYKLEN UND ANFORDERUNGEN RDE.....	108
5.1.1	<i>Berücksichtigung des Hubraumes.....</i>	109
5.1.2	<i>Fahrprofile und Abgastemperaturen.....</i>	109
5.1.3	<i>NSK-Regeneration im CADC.....</i>	110
5.2	NSK/CDPF-SYSTEM.....	112
5.2.1	<i>Versuchsaufbau.....</i>	112
5.2.2	<i>Emissionsergebnisse im CADC.....</i>	113
5.2.3	<i>Technologiefortschritt.....</i>	114
5.2.4	<i>Einfluss der Katalysatoralterung.....</i>	116
5.2.5	<i>Verhalten im niederlastigen PARIS-Zyklus.....</i>	117
5.3	ELEKTRISCH BEHEIZTER NSK.....	119
5.3.1	<i>Versuchsaufbau.....</i>	119
5.3.2	<i>Theoretische Grundlagen.....</i>	119
5.3.3	<i>Emissionsergebnisse.....</i>	120
5.4	DENO _x MITTELS INTERMITTIERENDER HC-EINSPRITZUNG.....	124
5.4.1	<i>Versuchsaufbau.....</i>	124
5.4.2	<i>Theoretische Grundlagen.....</i>	125
5.4.3	<i>Ergebnisse der stationären Messpunkte.....</i>	126
5.4.4	<i>Ergebnisse im dynamischen Betrieb.....</i>	130
5.4.5	<i>Schlussfolgerungen intermittierende HC-Einspritzung.....</i>	131
5.5	PASSIVES SCR.....	132
5.5.1	<i>Versuchsaufbau.....</i>	132
5.5.2	<i>Theoretische Grundlagen.....</i>	133
5.5.3	<i>Emissionsergebnisse im CADC.....</i>	133
5.5.4	<i>Alterungsbeständigkeit im CADC.....</i>	134
5.5.5	<i>Variation der NSK-Regenerationszeiten.....</i>	136

5.6	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	138
6	NIEDRIGSTEMISSIONSKONZEPTE MIT VERSCHIEDENEN DENO_x-MAßNAHMEN	140
6.1	MOTOR UND APPLIKATION	140
6.1.1	<i>Versuchsträger</i>	140
6.1.2	<i>Kalibrierung</i>	141
6.2	KONZEPTAUSWAHL.....	142
6.3	VERGLEICH DER SYSTEME	143
6.4	BESONDERE HERAUSFORDERUNGEN BEIM SDPF/SCR-SYSTEM.....	146
6.4.1	<i>Spezifische Anforderungen bei Einsatz von Niederdruck-AGR</i>	146
6.4.2	<i>Einsparungspotential Unterboden-SCR</i>	149
6.5	HERAUSFORDERUNGEN UND DETAILLIERTE BETRACHTUNG DES NSK/SCR.....	151
6.5.1	<i>NMOG-Reduktion im Warmlauf</i>	151
6.5.2	<i>Emissionen entlang der Abgasnachbehandlungskomponenten</i>	152
6.5.3	<i>Optimierung des elektrischen Heizbetriebes</i>	154
6.5.4	<i>Stabilität gegenüber Katalysatoralterung</i>	156
6.5.5	<i>Notwendigkeit des Unterboden-SCR – Verhalten im hochdynamischen Betrieb</i>	159
6.6	KONZEPTE OHNE ELEKTRISCHEN HEIZER	161
6.6.1	<i>NSK/SCR-System ohne elektrischen Heizer</i>	161
6.6.2	<i>Passiver NO_x-Adsorber in Kombination mit einem SDPF/SCR-System</i>	162
6.7	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	167
7	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	169
	ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	173
	TABELLENVERZEICHNIS	177
	LITERATURVERZEICHNIS	178
	ANHANG.....	187
A.	FETTVERBRENNUNG	187
B.	DETAILFUNKTION DES NO _x -SPEICHERKATALYSATORS	188
C.	EMISSIONSKONZEPTE MIT NO _x -SPEICHERKATALYSATOR	189
D.	NIEDRIGSTEMISSIONSKONZEPTE	190

Formelzeichen

Lateinische Formelzeichen

A_i	-	Präexponentieller Faktor von i
B_i	g/L, 1/°C	Exponentieller Faktor von i
f	Hz	Frequenz
f_i	-	Verschlechterungsfaktoren
I_i	-	Inhibierungsterm von i
K_i	-	Einflussfaktoren von i
M_d	Nm	Drehmoment
mf_i	kg/s, kg/h	Massenstrom von i
m_i	g/L, -	Faktoren von i für Verschwefelungsmodell
n	min ⁻¹	Drehzahl
p_e	kPa	Effektiver Mitteldruck
R_m	kJ/kmolK	Molare Gaskonstante
r_s	-	Schwefel-Adsorptionsrate
S_{Akt}	g/L	Aktuell gespeicherte Schwefelmenge
S_{Max}	g/L	Maximal speicherbare Schwefelmenge
T	°C	Temperatur in Grad Celsius
V_i	m ³ oder L	Volumen von i
y_i	ppm	Konzentration von i

Griechische Formelzeichen

ζ_i	-	Speichermenge von i
λ	-	Luftverhältnis
α	-	Gaspedalstellung
v_i	-	Konzentration von i

Operatoren und Bezeichnungen

“	Zoll
ppm	Parts per million

Abkürzungen

Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid	MY	Model Year
AGR	Abgasrückführung	MI	Haupteinspritzung
BaAl ₂ O ₄	Bariumaluminiumoxid	ND	Niederdruck
BaCeO ₃	Bariumceroxid	NEDC	New European Driving Cycle
BaSO ₄	Bariumsulfat	NHTSA	National Highway Traffic Safety Administration
BP	Betriebspunkt		
bsfc	Brake Specific Fuel Consumption	NMOG	Non Methane Organic Gases
CADC	Artemis-Zyklus	NSK	NO _x -Speicher-katalysator
CARB	California Air Resources Board	PEMS	Portable Emission Measurement System
CAFE	Corporate Average Fuel Economy	PKW	Personenkraftwagen
Ce	Cer	PM	Partikel
CeO ₂	Ceroxid	PNA	Passiver NO _x -Adsorber
Ce ₂ O ₃	Ceroxid	POI	Nacheinspritzung
COHb	CO-Hämoglobin	PWM	Pulsweitenmodulation
COS	Carbonylsulfid	pSCR	Passives SCR
COV	Coefficient of Variation	RDE	Real Driving Emissions
DOC	Dieseloxidationskatalysator	RG	Raumgeschwindigkeit
DoE	Design of Experiments	RHU	Rapide Heat-up
EPA	Environmental Protection Agency	SO ₂	Schwefeldioxid
E-Kat	Elektrisch beheizter Kat.	SO ₃	Schwefeltrioxid
E-Heizer	Elektrischer Heizer	SO _x	SO ₂ und SO ₃
ENSK	Elektrisch beheizter NSK	SCR	Selektive Katalyt. Reaktion
EU	Europäische Union	SDPF	Selektiv beschichteter DPF
FMTC	Fuel Mass Torque Converter	SFTP	Supplemental FTP
FSN	Filter Smoke Number	SPL	Geräuschpegel
FTP	Feder Test Procedure	SULEV	Super ULEV
H ₂ S	Schwefelwasserstoff	ULEV	Ultra Low Emission Vehicle
HD	Hochdruck	US06	US06-Zyklus
HNCO	Isocyanensäure	VTG	Variable Turbinengeometrie
KMV	Kraftstoffmehrverbrauch	WGS	Wassergasshift
MDPV	Medium Duty Passenger Vehicle	WLTP	Worldwide Harmonized Light Duty Vehicles Test Procedure

1 Einleitung

1.1 Motivation

Der steigende Wohlstand in heute noch weniger industrialisierten Ländern und der damit einhergehende Wunsch nach individueller Mobilität werden in den kommenden Jahren zu einer kontinuierlichen Zunahme des weltweiten Kraftfahrzeugbestandes führen [1]. Der damit einhergehende Mehrverbrauch an fossilen Energieträgern, führt in erster Linie zu deutlich höheren CO₂-Emissionen und in weiterer Folge zur globalen Erderwärmung und zum Klimawandel.

Die Reduzierung des Kraftstoffverbrauchs hat bei Verbrennungsmotoren daher oberste Priorität. Durch den prinzipbedingten Wirkungsgradvorteil gegenüber Ottomotoren weisen Dieselmotoren deutlich niedrigere CO₂-Emissionen auf. Gleichzeitig führt die immer schärfer werdende Abgasgesetzgebung dazu, dass neue Motoren niedrigste Schadstoffwerte aufweisen müssen, was allerdings insbesondere beim Dieselmotor mit teils enormen Herausforderungen hinsichtlich Abgasnachbehandlung verbunden ist. Aufgrund der Verbrennung bei Luftüberschuss erweist sich hierbei gerade die katalytische Stickoxidreduzierung als schwierig.

Auf dieselmotorischer Seite haben sich dabei zwei Technologien zur aktiven DeNO_xierung bewährt: Neben den bekannten SCR-Systemen finden auch NO_x-Speicherkatalysatoren (NSK, NO_x-Speicherkatalysator) verbreitete Anwendung. Vorteile von letzteren sind neben dem geringeren Platzbedarf insbesondere die deutlich niedrigeren Kosten sowie der Entfall eines zusätzlichen Reduktionsmittels mit dem damit verbundenen Tank- und Dosiersystem. Nachteilig ist hingegen der aufgrund des intermittierenden Verfahrens notwendige Fettbetrieb mit einem Luftverhältnis kleiner eins, und der damit einhergehende Kraftstoffmehrverbrauch sowie der Emissionseinfluss während dieses Betriebszustandes. Zudem ist der Betriebsbereich mit hohen NO_x-Umsatzraten hinsichtlich Temperatur und Massenstrom beschränkt und eine hohe Empfindlichkeit gegenüber dem im Kraftstoff und Schmieröl vorhandenen Schwefel gegeben.

NO_x-Speicherkatalysatoren stellen die komplexesten aller Abgasnachbehandlungssysteme dar. Insbesondere die sehr raschen chemischen Vorgänge im Katalysator, die Fettverbrennung und das Zusammenwirken mit anderen Nachbehandlungskomponenten stellt eine außerordentliche Herausforderung für die analytische Beschreibung eines solchen Systems dar.

1.2 Ziel und Gliederung der Arbeit

Kern der Dissertation ist die detaillierte und grundlegende Betrachtung des NO_x-Speicherkatalysators. Die Untersuchungsinhalte lassen sich in vier Gruppen zusammenfassen:

1. **Fettverbrennung:** Die Verbrennung im Luftmangelbereich stellt die Voraussetzung für die sinnvolle Anwendung eines NO_x-Speicherkatalysators dar. Die Fettverbrennung produziert dabei ein Abgas mit reduzierender Gaszusammensetzung. Letztere wird benötigt um die eingespeicherten Stickoxide auszulagern und zu konvertieren. Ziel der Kalibrierung ist dabei eine hohe Konzentration an Kohlenmonoxid bei gleichzeitig geringen Kohlenwasserstoff-, Sauerstoff- und Rußemissionen. Die Fettverbrennung stellt den äußersten Rand des dieselmotorischen Brennverfahrens dar und ist folglich schwierig zu beherrschen. Entsprechend anspruchsvoll ist die Brennverfahrensentwicklung. Neben der Erstellung eines funktionierenden Fettdatenstandes war vor allem die Ableitung einer Kalibrations-Methodik ein Ziel der Arbeiten.
2. **NO_x-Speicherkatalysator:** Der Speicherkatalysator stellt die eigentliche Hardware eines NSK-Systems dar. Er speichert im Normalbetrieb Stickoxide ein, und lagert diese im Fettbetrieb wieder aus, wobei selbige gleichzeitig reduziert werden. Die chemischen Vorgänge im Speicherkatalysator zeichnen sich insbesondere durch ihre hohen Reaktionsgeschwindigkeiten aus. Neben den erwünschten Hauptreaktionen gibt es eine Vielzahl an vor- und nachteiligen Nebenreaktionen, die grundlegend analysiert wurden. Des Weiteren wurden auch die Veränderungen der NSK-Charakteristik mit Alterungsfortschritt untersucht, sowie das Ent- und Verschwefelungsverhalten erforscht, wobei letzteres teils mittels Simulation erfolgte.
3. **Emissionskonzepte mit NSK:** Künftige Emissionsgesetzgebungen in Europa zielen nicht nur auf eine deutliche Verschärfung der Emissionsgrenzwerte ab, sondern fordern auch die Einhaltung der Grenzwerte unter Realfahrbedingungen (RDE, Real Driving Emissions). Folglich sind die Emissionen nicht ausschließlich in definierten Fahrzyklen auf Fahrzeugprüfständen einzuhalten, sondern auch im realen Fahrbetrieb unter verschiedensten Betriebsbedingungen. Am Motorprüfstand wurden daher unterschiedlichste Fahrzyklen für verschiedene Fahrzeugklassen dargestellt um RDE-Bedingungen zu simulieren. Ausgehend von einer reinen NSK/DPF-Lösung wurden dabei Systeme untersucht, mit denen eine Erweiterung des eingeschränkten NSK-Betriebsbereiches möglich ist, auf einen aktiven SCR allerdings noch verzichtet werden kann. Neben einem elektrisch beheizten NSK wurde ein HC-DeNO_x-System zur Erweiterung zu hohen Temperaturen erprobt. Zudem wurde ein sogenanntes

passives SCR-System untersucht, bei dem das benötigte NH_3 durch den Fettbetrieb des NSK bereitgestellt wird. Ziel war es hierbei die Anwendungspotentiale der verschiedenen Systeme zu analysieren.

4. **Niedrigstmissionskonzepte mit verschiedenen DeNO_xierungsmaßnahmen:** Die kommende LEVIII-Gesetzgebung in Nordamerika erfordert die Erfüllung niedrigster Emissionsgrenzwerte für Stickoxide und Kohlenwasserstoffe. Beginnend mit MY15 (Modelljahr 2015) wird der Grenzwert für $\text{NO}_x + \text{NMOG}$ bis 2025 schrittweise auf 30mg/mi abgesenkt, wobei die Emissionsgrenzwerte auf einer Distanz von 150.000 Meilen eingehalten werden müssen. Gleichzeitig erzwingen die CAFE-Vorschriften (Corporate Average Fuel Economy) eine signifikante Absenkung des Kraftstoffflottenverbrauches, der letztendlich nur mit Otto-Hybrid- bzw. Elektrotechnologien oder durch die massive Forcierung von Diesel-PKW einzuhalten ist. Das Erreichen des Emissionslimits von 30 Milligramm $\text{NO}_x + \text{NMOG}$ pro Meile bedeutet allerdings derart niedrige Abgasemissionen, dass ein Einhalten der SULEV30-Grenzwerte mit Dieselfahrzeugen ursprünglich ausgeschlossen wurde. Ziel war es daher unterschiedlichste Emissionskonzepte (mit und ohne NSK) zu bewerten und ihre Potentiale für die LEVIII-Gesetzgebung abzuwiegen. Auch hier hat sich gezeigt, dass der NSK künftig als Schlüsseltechnologie zu sehen ist, um derart niedrige Emissionsgrenzwerte einzuhalten. Ein aktives SCR- bzw. SDPF-System wird dennoch erforderlich sein.

2 Schadstoffentstehung, Gesetzgebung, Emissionsminderung und Prüfstands Aufbau

2.1 Schadstoffentstehung beim Dieselmotor

Dieselmotorkraftstoffe setzen sich aus unterschiedlichen Kohlenwasserstoffverbindungen zusammen. Die bei der Verbrennung emittierten Abgase liegen daher größtenteils in Form von Stickstoff, Sauerstoff, Wasser und Kohlendioxid vor (Abbildung 2-1(a)). Zudem bilden sich bei der realen Verbrennung unerwünschte Nebenprodukte, zu denen sowohl die Produkte der unvollständigen Verbrennung wie Kohlenmonoxid (CO) und Kohlenwasserstoffe (HC) zählen, als auch Stickoxide (NO_x), Schwefeldioxid (SO_2) und Partikel. Die Schadstoffbildung wird unter anderem entscheidend vom globalen Luftverhältnis λ beeinflusst, wie aus Abbildung 2-1(b) ersichtlich ist [2].

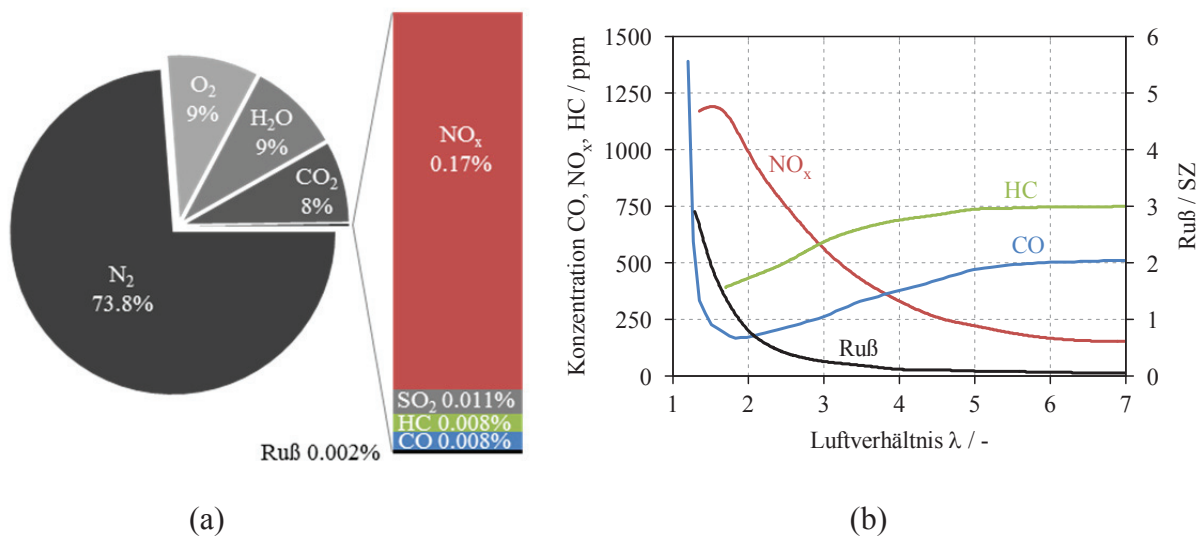


Abbildung 2-1: Abgaszusammensetzung bei $\lambda = 1.75$ (a) [3] und Schadstoffbildung im Dieselmotor über dem Luftverhältnis (b) [4]

CO- und HC-Emissionen steigen bei fettem Gemisch ($\lambda < 1$) stark an, ebenso wie bei sehr magerem Gemisch, wo die Bedingungen für Selbstzündung nicht erreicht werden oder die Flamme erlischt. Hohe Verbrennungstemperaturen und ein leicht überstöchiometrisches Luftverhältnis ($\lambda \sim 1.1$) begünstigen die NO_x -Entstehung. Bei höherem λ nimmt die Verbrennungstemperatur, und mit ihr die Neigung zur Stickoxidbildung, ab [5] [4].

2.1.1 Kohlenmonoxid

Kohlenmonoxid ist ein farb- und geruchsloses Gas und gilt als hoch giftig. Für den menschlichen Körper ist CO insofern gesundheitsschädigend, als dass es nach dem Einatmen eine sehr starke Bindung mit Hämoglobin¹ eingeht und sich in Form von COHb im Blut anreichert. Durch letzteres wird die Sauerstoffsättigung vermindert, was zur Sauerstoffunterversorgung von lebensnotwendigen Organen führt. [6].

CO entsteht bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen als ein Zwischenprodukt der Oxidation und tritt typischerweise bei Luftmangel auf. Im dieseltypischen überstöchiometrischem Bereich ($\lambda > 1$) kann CO theoretisch vollständig zu CO₂ oxidiert werden, lokal ergeben sich jedoch Zonen mit Luftmangel. Zudem kommt es bei extrem mageren Gemischen ($\lambda > 1.4$) zu verstärkter CO-Bildung, was wiederum auf unvollständige Verbrennung im wandnahen Bereich des Brennraums zurückzuführen ist (flame quenching) [5].

2.1.2 Unverbrannte Kohlenwasserstoffe

Otto- und Dieselkraftstoffe bestehen aus einem Gemisch aus unterschiedlichen Kohlenwasserstoffen. Ein kleiner Teil dieser Kohlenwasserstoffe gelangt, bedingt durch die unvollständige Verbrennung, ins Abgas. Unterschieden werden letztere im Allgemeinen nach HC-Emissionen die aus dem Kraftstoff stammen (fuel-emissions) und jenen die nicht aus dem Kraftstoff (non-fuel-emissions) hervorgehen [6].

Kohlenwasserstoffemissionen sind deshalb auf Zonen, die nicht oder nur unvollständig von der Verbrennung erfasst werden, zurückzuführen. Die unverbrannten HC setzen sich dabei aus einer Vielzahl verschiedener Komponenten zusammen, die entweder teiloxidiert oder aber vollständig unverbrannt vorliegen können [5].

Die hohe gesundheitliche Relevanz von teils hochreaktiven Kohlenwasserstoffen ist unter anderem darauf zurückzuführen, dass sie in Kombination mit Stickoxiden im Sonnenlicht irritierende Oxide bilden, den sogenannten Smog [7] [8].

2.1.3 Partikel- und Rußemissionen

Als Partikel werden all jene Stoffe bezeichnet, die von einem bestimmten Filter erfasst werden, nachdem das Abgas auf $T < 52^\circ\text{C}$ abgekühlt und verdünnt worden ist. Motorische Partikel können in unterschiedliche Bestandteile aufgeteilt werden, wobei den größten Anteil an der Gesamtpartikelmasse elementarer Kohlenstoff einnimmt, der häufig als Ruß bezeichnet wird. Bei der Rußentstehung handelt es sich um einen äußerst komplexen Prozess, der bis heute noch immer nicht vollständig entschlüsselt ist. Weitere wichtige Bestandteile sind

¹ Hb ist ein sauerstofftransportierendes Protein der roten Blutkörperchen.

Kohlenwasserstoffe und Sulfate wobei die Partikelzusammensetzung stark vom Brennverfahren abhängt [6] [7].

Partikelemissionen haben für den Menschen besonders gesundheitsschädliche Wirkung, da die Partikel Träger von krebserregenden Stoffen sind, die ab einem gewissen Durchmesser von den Atmungsorganen nicht vollständig abgeschieden werden können [6].

2.1.4 Stickoxide

Unter dem Sammelbegriff Stickoxide versteht man die Summe aus NO und NO₂. Stickoxide werden primär bei hohen Temperaturen durch die Oxidation von Stickstoff bzw. durch im Kraftstoff enthaltene Stickoxidverbindungen gebildet. Grundsätzlich werden folgende Arten der Stickoxidbildung unterschieden [5] [9]:

- *Thermisches NO*: Thermisches NO_x wird bei Verbrennung bei sehr hohen Temperaturen ($T > 1300^{\circ}\text{C}$) aus Luftsauerstoff gebildet und wurde erstmals von Zeldovich beschrieben (Zeldovich-Mechanismus). Diese NO-Bildung läuft im sogenannten Verbrannten, also hinter der Flammenfront ab [5] [6].
- *Promptes NO*: Die von Femiore (1979) erstmals beschriebene prompte NO-Bildung ist wesentlich komplexer als bei thermischem NO. Während der Verbrennung entstehende HC-Radikale reagieren dabei mit Stickstoff über Zwischenprodukte zu NO. Als Vorläufer der HC-Radikale gilt dabei das Molekül Ethin, das unter fetten Bedingungen in der Flammenfront gebildet wird [5] [6] [9].
- *Über N₂O erzeugtes NO*: Bei zu geringen Temperaturen für die thermische NO-Bildung und unter mageren Bedingungen, wo folglich nur geringe Mengen an prompt-NO vorliegen, gewinnt der N₂O-Mechanismus an Bedeutung. Dabei wird zuvor gebildetes Lachgas oxidiert, wodurch schließlich NO entsteht [5].
- *Brennstoff NO*: Die Bildung von NO aus dem im Brennstoff gebundenen Stickstoff spielt bei der motorischen Verbrennung in der Regel keine Rolle, weil die eingesetzten Kraftstoffe praktisch stickstofffrei sind [5].

NO ist ein geruchs- und geschmackloses Gas, das unter atmosphärischen Bedingungen zu Stickstoffdioxid verändert wird. NO₂ kann zu Schleimhautreizungen führen und ist in Kombination mit Kohlenwasserstoffen für die Smog-Bildung verantwortlich. Zudem ist es maßgeblich an der Ozonbildung beteiligt und in der Emissionsgesetzgebung limitiert [5] [6].

2.2 Katalytische Abgasnachbehandlung

Heute vorgeschriebene Schadstoffemissionsgrenzwerte sind alleine durch innermotorische Maßnahmen nicht mehr einhaltbar, heterogene Katalysatoren spielen im Bereich der Abgasnachbehandlung daher eine wichtige Rolle. Im Allgemeinen handelt es sich bei Katalysatoren um Substanzen, die die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen erhöhen, ohne dabei selbst eine bleibende stoffliche Veränderung zu erfahren. Bei heterogen katalytischen

Reaktionen adsorbieren die Edukte an der Katalysatoroberfläche, wobei die dabei entstehenden Bindungen zwischen den Reaktionspartnern die ursprünglichen Bindungen im Molekül abschwächen, sodass die für die Reaktion erforderliche Aktivierungsenergie verringert wird. Anschließend an die Reaktion erfolgt die Desorption der Reaktionsprodukte, wobei der schnellen Desorption eine hohe Bedeutung zukommt, damit freie aktive Zentren an der Oberfläche wieder zur Verfügung stehen [10].

2.2.1 Prinzipieller Aufbau eines Katalysators

Autoabgaskatalysatoren bestehen aus einem monolithischen, meist wabenförmigen Keramik- oder Metallträger, auf dem eine Zwischenschicht (Washcoat) aufgebracht ist, die die Oberfläche vergrößert, Sauerstoff speichern kann und aktivitätserhöhende Zusätze (Promotoren) enthält, siehe Abbildung 2-2. Letzterer ist mit katalytisch aktiven Substanzen wie Edelmetallen, Oxiden und Zeolithen beschichtet, die hochdispersiert vorliegen und an ihrer Oberfläche die im Abgas enthaltenen Schadstoffe umsetzen [4] [10] [11].

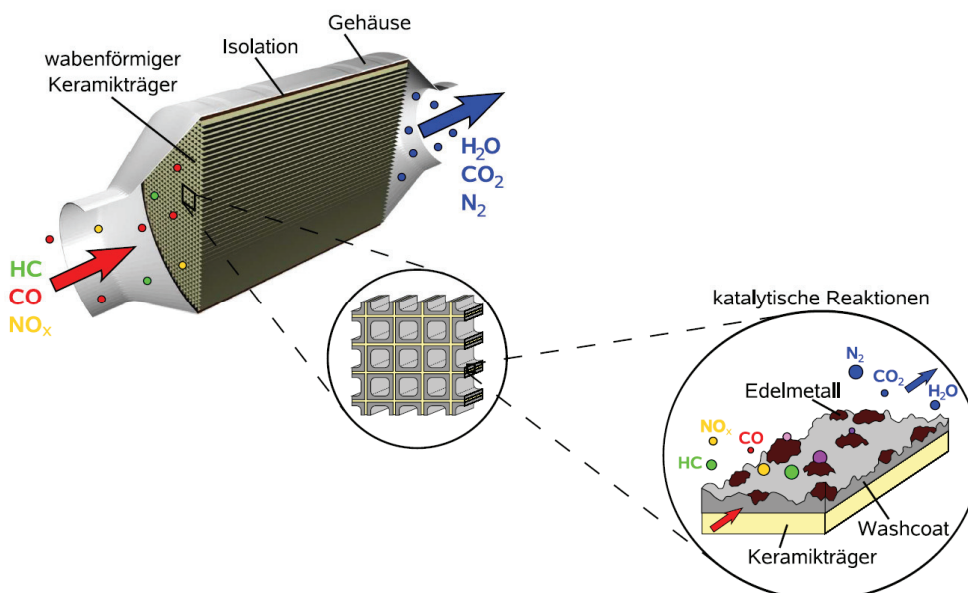


Abbildung 2-2: Aufbau eines Abgaskatalysators [10]

Die Funktionsweise der heterogenen Katalyse lässt sich in 7 Schritte unterteilen, siehe Abbildung 2-3 [6] [10] [12]:

1. Diffusion der Edukte aus der Kanalströmung zur Washcoatoberfläche.
2. Diffusion der Edukte in die Poren der aktiven Katalysatoroberfläche.
3. Adsorption der Edukte an der katalytischen Oberfläche.
4. Chemische Reaktion an den katalytisch aktiven Zentren der Oberfläche.
5. Desorption der Produkte von der katalytisch aktiven Oberfläche.
6. Diffusion der Produkte aus den Poren.
7. Diffusion der Produkte in die Kanalströmung.

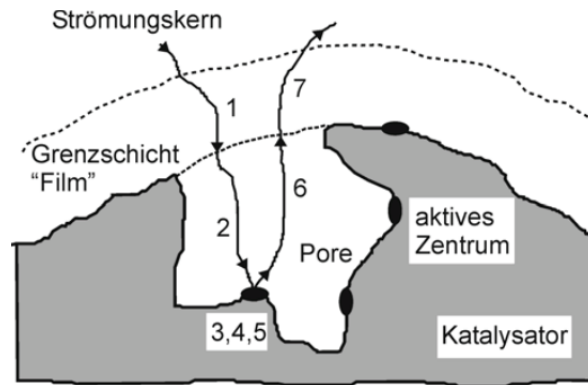


Abbildung 2-3: Schritte der heterogenen Katalyse [12]

2.2.2 Dieseloxydationskatalysator

Die bei der dieselmotorischen Verbrennung entstehenden HC- und CO-Emissionen werden mit Hilfe eines Dieseloxydationskatalysators (DOC) reduziert. Zudem wird NO zu NO₂ oxidiert, was für die Funktionalität nachgeschalteter Abgasnachbehandlungskomponenten (DPF, SCR) von Bedeutung ist [13]. Auf dem meist keramischen Trägermaterial befindet sich ein Washcoat aus Aluminiumoxid (Al₂O₃), auf dem die katalytisch aktiven Edelmetalle Platin (Pt), Rhodium (Rh) und Palladium (Pd) aufgebracht sind [14]. Darüber hinaus werden auch die Rußpartikelemissionen reduziert, da die an den Partikeln adsorbierten Kohlenwasserstoffe umgesetzt werden [15]. Die Light-off-Temperatur liegt je nach Abgaszusammensetzung, Katalysatorbeschichtung und Raumgeschwindigkeit zwischen 170°C und 200°C [14].

2.2.3 Dieselpartikelfilter

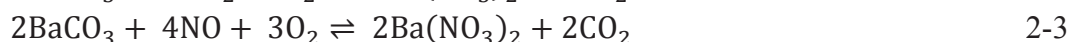
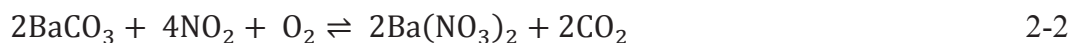
Der Ausstoß von feinen, für den menschlichen Körper schädlichen Partikeln wird durch den Einbau eines Dieselpartikelfilters (DPF) verhindert. Im Allgemeinen unterscheidet man zwischen offenem und geschlossenem Partikelfilter. Bei den heute primär eingesetzten keramischen, geschlossenen Partikelfiltern handelt es sich um Wabenkörper aus Siliziumcarbid bzw. Cordierit, die aus mehreren parallelen Kanälen mit einer Wandstärke von 300-400µm aufgebaut sind. Die Zelldichte variiert dabei zwischen 100 und 300cps [10] [14] [16]. Die einander benachbarten Kanäle sind wechselseitig verschlossen, weshalb das strömende Abgas durch die porösen Kanalwände hindurchdiffundieren muss. Die im Abgas enthaltenen Rußpartikel bleiben an den Porenwänden hängen (Tiefenfiltration) bzw. lagern sich auf der Oberfläche der Kanalwände in Form einer Rußschicht an (Oberflächenfiltration). Folglich führt eine steigende Rußbelastung zu einem höheren Abgasgedruck. Überschreitet letzterer einen bestimmten Wert, wird der Partikelfilter regeneriert, was bei Temperaturen zwischen 500 und 600°C stattfindet [10] [13] [16]. Durch Einsatz einer katalytischen Beschichtung kann die Rußabbrandtemperatur deutlich abgesenkt werden. Bei offenen Partikelfiltern muss das Abgas lediglich durch durchgehende Kanäle, die bestimmte Öffnungen bzw. Blechspitzen aufweisen, strömen, wodurch ihr Abscheidegrad wesentlich geringer ist [3].

2.2.4 Selektive katalytische Reduktion

Die selektive katalytische Reduktion (SCR) hat sich als wirkungsvolle Maßnahme zur Stickoxidreduktion erwiesen. Dabei werden Stickoxide in sauerstoffreichem Abgas durch selektiv reagierende Reduktionsmittel reduziert. Hierbei bedeutet selektiv, dass das Reduktionsmittel primär mit dem Sauerstoff der Stickoxide und nicht mit dem reichlich im Abgas vorhandenen Luftsauerstoff reagiert [14]. Aufgrund seiner hohen Selektivität hat sich das Gas Ammoniak für SCR-Anwendungen bewährt, letzteres darf allerdings aufgrund seiner hohen Toxizität nicht in Kraftfahrzeugen mitgeführt werden. In Fahrzeugen wird daher eine ungiftige Harnstofflösung mitgeführt, die bei Bedarf ins Abgas eindosiert wird und anschließend vor dem SCR-Katalysator durch Thermolyse und Hydrolyse Ammoniak bildet. Den hohen erzielbaren DeNO_x-Wirkungsgraden steht ein erhöhter Aufwand für Tanken, Eindüsung, und Zersetzung des Harnstoffs gegenüber, weshalb die Technik primär bei schweren PKW bzw. Nutzfahrzeugen Anwendung findet [6] [10] [3] [16].

2.2.5 NO_x-Speicherkatalysator

Der NO_x-Speicherkatalysator (NSK) stellt eine weitere Möglichkeit der außermotorischen Stickoxidreduktion in sauerstoffreichem Abgas dar. Die vergleichsweise geringe Systemkomplexität macht genannten für eine Reduktion der Stickoxide außerordentlich attraktiv. Gerade bei kleinen Fahrzeugen sind die Vorteile hinsichtlich Bauraums unangefochten. Die Einlagerung der Stickoxide erfolgt dabei im konventionellen Motorbetrieb und lässt sich im Wesentlichen in zwei Abschnitte unterteilen: Zunächst findet die Oxidation von NO zu NO₂ statt, Formel 2-1, welches anschließend mit der Speicherkomponente in einer Säure-Base-Reaktion zu Nitraten reagiert, wie z.B. in Formel 2-2 ersichtlich. Die direkte Einspeicherung von NO, Formel 2-3, spielt eher eine untergeordnete Rolle [17] [9] [18] [17] [19]. Als NO_x-Speichermaterial kommen bestimmte Alkali- und Erdalkaliverbindungen in Frage, wobei Barium (Ba) besonders gute Speichereigenschaften aufweist [20] [21]. Das Adsorbiermaterial Barium kann im Katalysator als BaO, BaOH₂ und BaCO₃ vorliegen. Unter Anwesenheit von CO₂ und H₂O wird jedoch schon bei niedrigen Temperaturen BaCO₃ gebildet, weshalb unter realen Bedingungen von Bariumcarbonat als Speicherkomponente ausgegangen werden kann [22] [23].



In Abbildung 2-4 ist die NO_x-Speicherung schematisch dargestellt. Letztere findet an der Oberfläche der Bariumcluster statt, die eine poröse Struktur aufweisen. Da das eingespeicherte Bariumnitrat ein wesentlich größeres molares Volumen als das Bariumcarbonat hat, verengen sich die Poren des Bariumclusters und ein weiteres Eindringen von NO₂ in den Kern wird verhindert. Durch die bei zunehmender Einspeicherdauer

wachsende Nitratschicht wird die Diffusionsschicht immer größer und die Einspeicherung zunehmend schlechter. Dies stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Einspeicherprozesses dar [9] [22] [24].

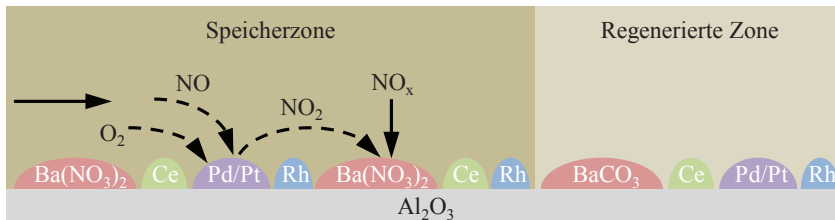


Abbildung 2-4: Schema der NO_x-Speicherung während der Magerphase [17]

Folglich nimmt bei zunehmender NO_x-Beladung die Fähigkeit des Katalysators weitere Stickoxide am Barium zu binden ab. Demzufolge kann nur mehr ein Teil der Stickoxide gespeichert werden und der NSK muss nach Erreichen des maximal zulässigen NO_x-Schlupfes regeneriert werden, siehe Abbildung 2-5 [25] [22].

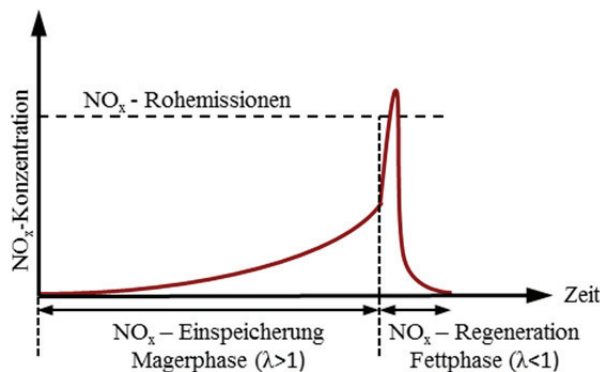
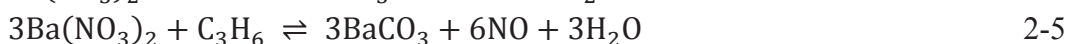


Abbildung 2-5: Schematischer Verlauf der NO_x-Ausgangskonzentration [17]

Die Regeneration des Speicherkatalysators (auch purging genannt) erfolgt durch kurzzeitigen Fettbetrieb des Motors, in welchem CO, HC und H₂ generiert werden und als Reduktionsmittel zur Verfügung stehen. Mithilfe genannter Substanzen werden zunächst die Nitrate unter Freisetzung der Stickoxide wieder in Carbonate zersetzt, wie in Formel 2-4, 2-5 und 2-6 ersichtlich [18] [22].



Anschließend werden die freigesetzten NO_x an der Edelmetallbeschichtung weiter zu Stickstoff reduziert, siehe Formel 2-7, 2-8 und 2-9 [16].



Neben diesen Hauptreaktionen kommt es je nach Bedingungen auch zur Bildung von weiteren, teils unerwünschten Stoffen wie Lachgas oder Ammoniak, wobei letzterer zum Teil als Reduktionsmittel für die Stickoxide dient sowie mit Bariumnitrat weiterreagiert [26] [27]. Die Wanderung der Regenerationsfront durch den Katalysator mit Wasserstoff als Reduktionsmittel ist in Abbildung 2-6 schematisch dargestellt. Bei der Regeneration werden die dichten Nitratschalen der Bariumpartikel aufgebrochen, weshalb die bei der Speicherung auftretende Diffusionslimitierung nicht analog auftritt und die Regeneration folglich deutlich schneller abläuft. Für gewöhnlich werden daher im konventionellen Motorbetrieb über einen längeren Zeitraum Stickoxide gespeichert, bevor diese in einer wenige Sekunden dauernden Regeneration wieder ausgelagert und reduziert werden. Die Dauer der Regeneration ist also wesentlich kürzer als die der Einspeicherung [17] [11].

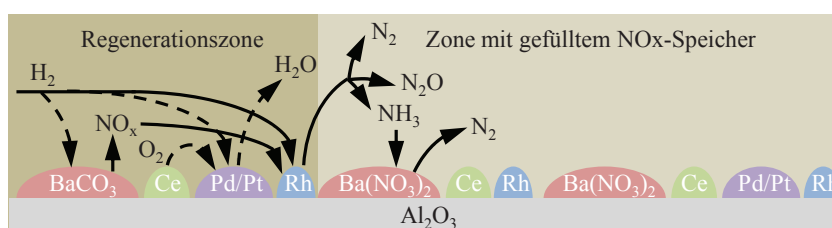


Abbildung 2-6: Schema der NSK-Regeneration mit Wasserstoff [17]

2.2.6 Elektrisch beheizter Katalysator

Ein elektrisch beheizter Katalysator (E-Kat) besteht aus einem Heizelement, das in einen kleinen Vorkatalysator integriert ist. Ersteres dient dabei als Zünder um die Oxidation von CO und HC im Vorkatalysator möglichst schnell zu starten. Durch die freigesetzte Wärme des E-Kats während des Kaltstarts gelingt es den nachgeschalteten Hauptkatalysator innerhalb kürzester Zeit auf Betriebstemperatur zu bringen [4] [16] [28] [29] [30]. Verzichtet man auf die Beschichtung des Vorkatalysators, so spricht man von einem E-Heizer, Schadstoffe können in diesem allerdings nicht konvertiert werden.

2.2.7 Thermische Alterung von Katalysatoren

Aufgrund von chemischer und thermischer Alterung nimmt die Aktivität des Katalysators über die Lebensdauer ab. Die chemische Deaktivierung, bei der es zur Vergiftung der Katalysatorkomponenten kommt, ist in Kapitel 2.2.8 beschrieben [11]. Durch einen am Motorprüfstand gealterten DOC wurde gezeigt, dass am Katalysatoreinlass primär die

chemische Vergiftung überwiegt, die Deaktivierung im hinteren Teil des Katalysators ist hingegen hauptsächlich der thermischen Alterung zuzuschreiben [11] [31].

Thermische Schädigungen des Katalysators werden im realen Straßenbetrieb durch Temperaturspitzen verursacht, die beispielsweise bei der Regeneration des DPF oder der Schwefelregeneration des NO_x -Speichers auftreten [21] [32]. Zudem ist bei NO_x -Speicherkatalysatoren eine Abnahme der katalytischen Aktivität, hervorgerufen durch die Temperaturspitzen während der Fettphasen, möglich [11].

Im Allgemeinen gibt es 3 Hauptursachen für die thermische Alterung eines Katalysators [17] [33] [34] [35] [36]:

- *Sinterung der Edelmetalle:* Bei thermischer Belastung über 600°C kommt es zur Sinterung der hochdispergierten Edelmetalle, wobei sich größere Edelmetallpartikel bilden, die thermodynamisch stabiler sind [37] [11], siehe Abbildung 2-7(c). Durch den Rückgang der Edelmetalldispersion verkleinert sich somit das Oberflächen/Volumen-Verhältnis, wodurch die katalytisch aktive Oberfläche vermindert wird [38] [11] [17]. Bei NO_x -Speicherkatalysatoren nimmt die NO_x -Speicherkapazität mit abnehmender Platindispersion ab, was für die Verschlechterung des Spillovers (direkte Übertragung von NO_x von Platin auf Barium anstelle Desorption in die Gasphase und erneuter Adsorption an Barium) spricht [39]. Zudem ist die NSK-Regeneration bei verminderter Dispersion ebenfalls geringer was auf den verringerten umgekehrten Spillover von Barium zu Platin hindeutet [17].
- *Verminderung der spezifischen Oberfläche des Washcoatmaterials (Sinterung des Supports) und der Speicherkomponente:* Die Verringerung der spezifischen Oberfläche des Washcoatmaterials beruht auf einer thermisch induzierten Veränderung der Kristallstruktur, beschrieben in [11] und [40], siehe Abbildung 2-7(b). Bei NO_x -Speicherkatalysatoren kommt es zudem zur Sinterung des Bariums [35] [34].
- *Bildung von Mischoxiden:* Bei thermischer Alterung kann es aufgrund unerwünschter Reaktionen unter den Washcoatkomponenten bzw. von Washcoatmaterial und NO_x -Adsorber zu Phasenumwandlungen kommen [11] [41]. Beispielsweise bildet sich bei Pt/Ba/ Al_2O_3 -Katalysatoren ab 850°C BaAl_2O_4 , das unter normalen Abgasbedingungen stabil ist [17] [42]. Ein weiteres Beispiel wäre die Bildung von BaCeO_3 bei Temperaturen über 800°C [41].

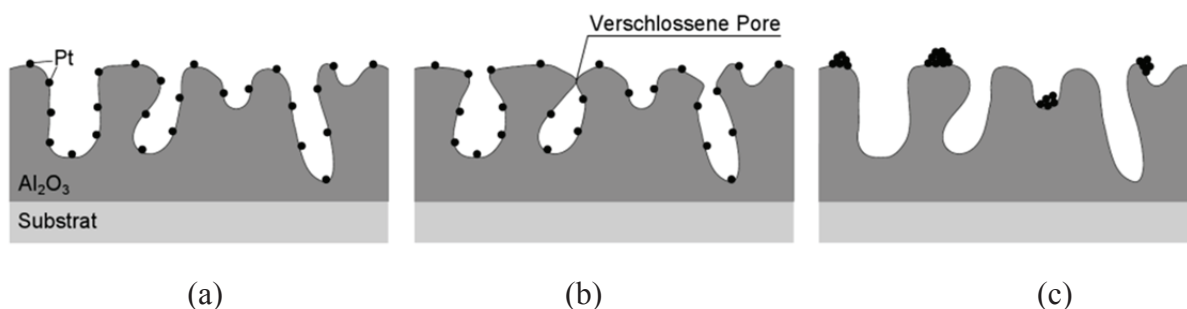


Abbildung 2-7: Mechanismen der Katalysatoralterung: (a) frischer Katalysator, (b) Sinterung des Supports, (c) Sinterung des Edelmetalls [17]

2.2.8 Katalysatorvergiftung

Die in Kraftstoff und Schmieröl enthaltenen Schwefelverbindungen oxidieren während der Verbrennung zu Schwefeldioxid (SO_2), siehe Formel 2-10 [25]. NO_x -Speicherkatalysatoren haben eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Schwefel, da letzterer mit der NO_x -Speicherkomponente, in der Regel Barium, eine Sulfatverbindung eingeht, Formel 2-11. Dadurch stehen besetzte Speicherplätze nicht mehr zur NO_x -Speicherung zur Verfügung [17].



Da aufgrund der Vergiftung mit Schwefel die NO_x -Speicherfähigkeit mit der Zeit deutlich absinkt, ist in größeren Abständen eine Entschwefelung erforderlich [17] [43] [44]. Hierzu sind Temperaturen oberhalb von 600°C erforderlich, bei denen es mitunter zu thermischer Alterung kommt, siehe Kapitel 2.2.7. Für den sinnvollen Betrieb eines NSK ist daher ein maximaler Schwefelgehalt im Kraftstoff von in etwa 15ppm zulässig [17] [45].

2.3 Gesetzliche Limitierung der Schadstoffemissionen

In den 70er Jahren veranlasste das wachsende Verkehrsaufkommen die kalifornische Regierung dazu, die erste Emissionsgesetzgebung zu beschließen. Wenig später folgten der Rest der USA, Japan und Europa mit ähnlichen Legislativen. Grundlage der Legislative ist ein Abgastest, der auf einem Rollenprüfstand mit standardisierten Fahrzyklen durchgeführt wird und eine quantitative Aussage über die Emissionsmengen des Fahrzeugs liefern soll. Aufgrund der unterschiedlichen Fahrweisen auf den Kontinenten, wurden parallel verschiedenen Emissionierungszyklen entwickelt. In Europa findet aktuell der NEDC (New European Driving Cycle) Anwendung, in den USA der FTP75 (Federal Test Procedure), sowie der US06 [3] [16] [46].

2.3.1 Europäische Gesetzgebung

Die Einführung der EU6(b)-Gesetzgebung im September 2014 ist nicht nur der erste Schritt in Richtung einer deutlichen strengeren Europäischen Emissionsgesetzgebung sondern auch der Beginn einiger massiver Änderungen hinsichtlich Zulassung von Kraftfahrzeugen in näherer Zukunft. Für dieselbetriebene PKW bedeutet der abgesenkte NO_x-Grenzwert von 80 mg/km für viele Anwendungen die Notwendigkeit einer Entstickung (DeNO_xierung). Im Jahr 2017 erfolgt mit der EU6(c)-Richtlinie eine weitere sehr wesentliche Verschärfung der Anforderungen für die Emissionsreduktion, siehe Abbildung 2-8. Durch die Limitierung der Real Driving Emissions (RDE) sind die Emissionen nicht ausschließlich in definierten Fahrzyklen auf Fahrzeugprüfständen einzuhalten, sondern auch im realen Fahrbetrieb unter verschiedensten Bedingungen. Die Emissionen im Realfahrbetrieb werden voraussichtlich mittels eines „Portable Emission Measurement System“ (PEMS) erfasst. Die Ergebnisse werden durch ein definiertes Verfahren standardisiert, wobei die Emissionsgrenzwerte für den Realfahrbetrieb durch sogenannte „Conformity Factors“ (CF) festgelegt sind. Diese geben das Verhältnis der maximal erlaubten Emissionen in einem PEMS-Test zum Grenzwert im WLTP (Worldwide Harmonized Light Duty Vehicles Test Procedure) an. Die CF berücksichtigen dabei Unsicherheiten im Messaufbau und die teilweise härteren Randbedingungen im Realbetrieb gegenüber der Messung am Rollenprüfstand. Es sei bereits an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die in weiterer Folge eingezeichneten „Conformity Factors“ rein fiktive Werte sind und keinerlei gesetzlichen Grundlage entsprechen. Ab 2020 wird zudem der Grenzwert des Flottenverbrauchs auf 95g/km CO₂ bzw. angepasst an den WLTP, gesenkt [22] [47] [48].

	EU	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
Limitierte Schadstoffe	Norm	EU5			EU6(b)			EU6(c)			
	RDE				Monitoring			Conformity Factors			
	PN	Df: kein Limit			Df: 6*10 ¹² /km			6*10 ¹¹ /km			
					Cf: 6*10 ¹¹ /km						
CO ₂	Zyklus	NEDC			WLTP monitoring			WLTP			
	Grenzwert	130g/km*								95g/km*	

* Oder an WLTP angepasst

Abbildung 2-8: Künftige Gesetzgebung für PKW-Motoren in Europa [17]

2.3.2 Amerikanische Gesetzgebung

In den USA gibt es derzeit zwei unterschiedliche Emissionsgesetzgebungen mit entsprechend zwei unabhängigen Behörden. Einerseits die CARB (California Air Resources Board), sprich die Behörde in Kalifornien, und andererseits die für die restlichen Staaten zuständige EPA

(Environmental Protection Agency). Die einzelnen Bundesstaaten haben die Möglichkeit sich der deutlich strengeren kalifornischen Gesetzgebung anzuschließen. Bis 2012 unterzeichneten 15 Staaten diesen Vertrag, wonach nun die CARB deren gesetzgebende Behörde ist. Beide Legislativen gelten jedoch gleichermaßen für Diesel- und Ottomotoren, in weiterer Folge soll detaillierter auf die kalifornische Gesetzgebung eingegangen werden [16] [46].

Die ohnehin schon sehr strengen gesetzlichen Anforderungen werden durch die schrittweise Einführung der LEVIII-Gesetzgebung bis 2025 durch die CARB nochmals verschärft, was zu enormen Herausforderungen hinsichtlich der Einhaltung der Schadstoffemissionsgrenzwerte führt. Die NO_x +NMOG-Emissionslimits müssen überdies auch noch bei 150.000 Meilen eingehalten werden, was eine hohe Langzeitstabilität der Abgasnachbehandlungskomponenten erfordert. In Abbildung 2-9 sind die Flottengrenzwerte für NO_x +NMOG für ein Fahrzeuggewicht von maximal 8500Pfund (3855kg) in Abhängigkeit der LEVIII-Emissionskategorien dargestellt. Eine Zertifizierung ist demnach in unterschiedlichen Klassen möglich, um künftig jedoch Fahrzeuge kompensieren zu können, die über dem Flottengrenzwert liegen, ist es bereits heute nötig Niedrigstmissionsfahrzeuge zu entwickeln [49] [50] [51] [52] [53].

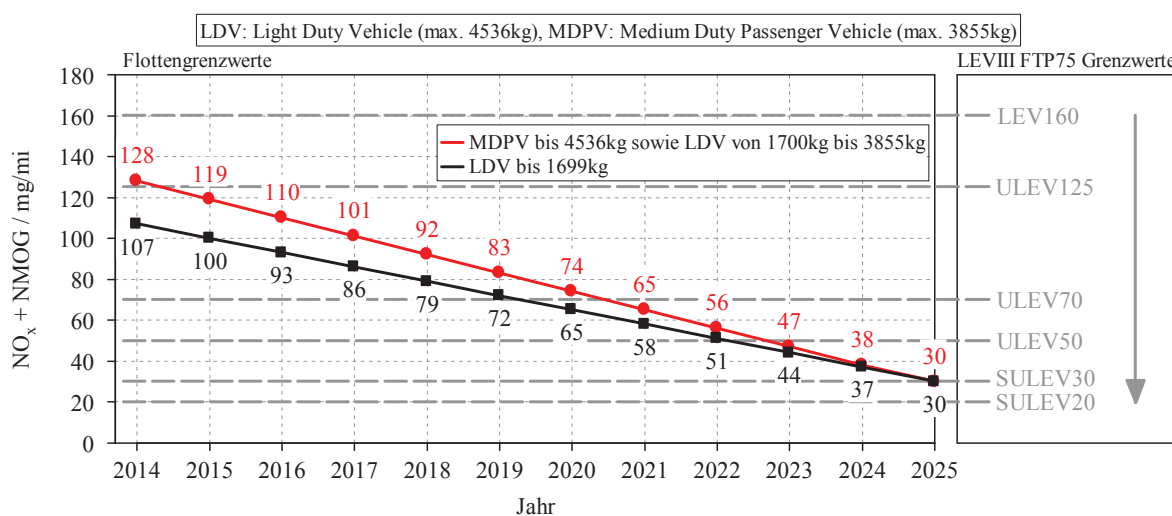


Abbildung 2-9: Flottengrenzwerte und LEVIII-Emissionskategorien [51]

Die Einhaltung der Grenzwerte wird über die sogenannte Supplemental Federal Test Procedure (SFTP) ermittelt, die sich aus den drei Einzeltests FTP75, US06 und SC03 zusammensetzt, wobei der FTP75 bedingt durch seinen Kaltstart als kritischster Zyklus zu sehen ist [16] [46].

Zudem erzwingt die von der EPA beauftragte National Highway Traffic Safety Administration (NHTSA) eine deutliche Steigerung der CO_2 -Flotteneffizienz, was durch den sogenannten CAFE-Index (Corporate Average Fuel Efficiency) charakterisiert wird. Bis 2025 soll der Flottendurchschnittsverbrauch von PKW und LDV auf 163 Gramm CO_2 pro Meile abgesenkt werden, was 54.5mpg entspricht. Dabei wird jedem Fahrzeug entsprechend seiner

Größe ein sogenannter „Fußabdruck“ zugewiesen, mit welchem sein CO₂-Grenzwert berechnet wird, siehe Abbildung 2-10. Die Ermittlung des CO₂-Ausstoßes erfolgt dabei im FTP75, wobei zudem die Lachgasemissionen auf 10mg/mi und die Methanemissionen auf 30mg/mi aufgrund ihres hohen CO₂-Äquivalents beschränkt sind [16] [46] [51] [54].

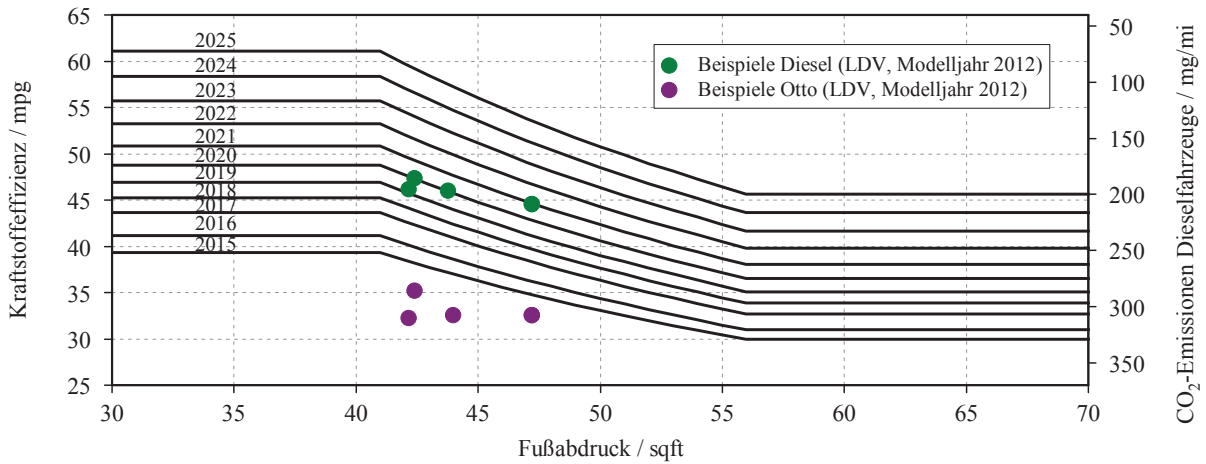


Abbildung 2-10: CAFE-Vorschriften für LDV [54]

Um die hohen Anforderungen der LEVIII-Gesetzgebung zu verdeutlichen sind in Abbildung 2-11 verschiedene Abgasnormen dargestellt, wobei die Grenzwerte in Europa dabei auf mg/mi skaliert sind. Auch wenn bei der Europäischen Legislative unterschiedliche Randbedingungen, wie beispielsweise ein anderer Prüfzyklus, vorherrschen, so zeigt die Darstellung doch eindrucksvoll, was für enorme Herausforderungen insbesondere die Einhaltung des Summengrenzwerts aus NO_x+NMOG darstellt. Vergleicht man die Werte mit der EU6(b)-Gesetzgebung, bei der in vielen Fällen bereits eine aktive NO_x-Abgasnachbehandlung erforderlich ist, so wird deutlich, dass die SULEV30-Legislative höchste Anforderungen an Motor und Abgasnachbehandlung stellt und derzeit für dieselbetriebene Fahrzeuge nahezu nicht erfüllbar ist [16] [49].

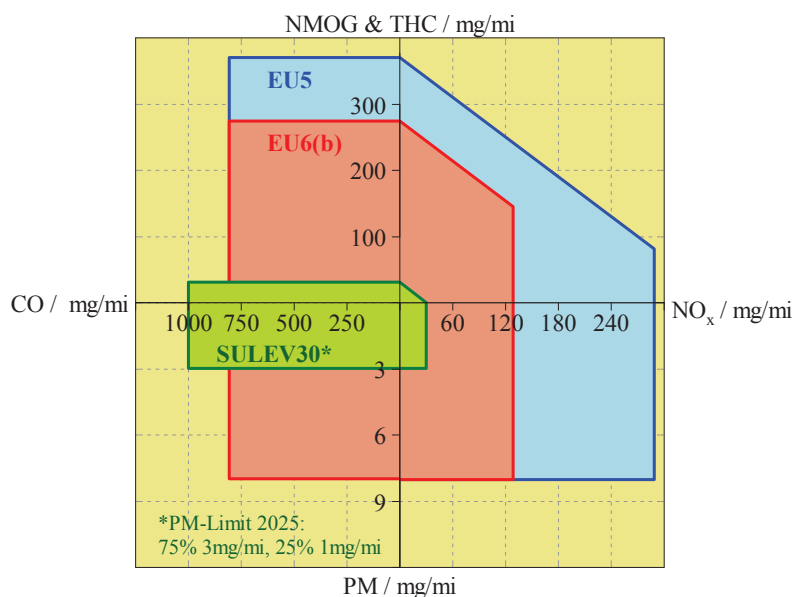


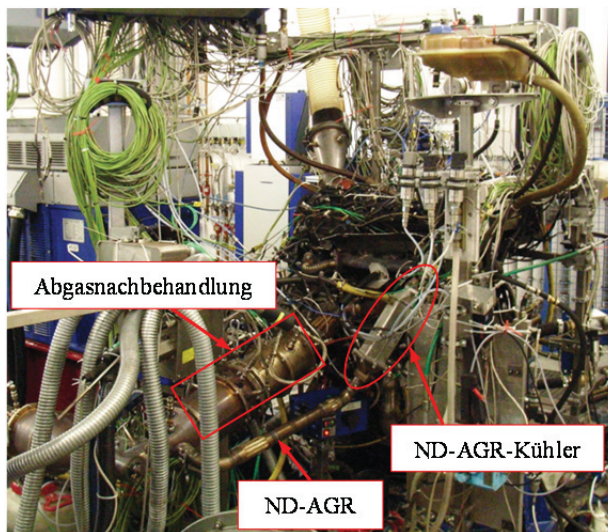
Abbildung 2-11: Vergleich unterschiedlicher Abgasnormen in Europa und USA [16]

2.4 Prüfstandsaufbau

Für die Untersuchungen am Motorprüfstand kam ein einstufig aufgeladener, direkteinspritzender Common-Rail PKW-Dieselmotor der Marke Volvo, Bezeichnung „D5“ zum Einsatz. Der ursprünglich zweistufig aufgeladene Motor wurde im Rahmen von Entwicklungsarbeiten auf eine einstufige Aufladung umgerüstet und um ein gekühltes Niederdruck-AGR-System erweitert, siehe Abbildung 2-12. Zudem wurde der Kühler des Hochdruck-AGR-Systems aus Gründen des Thermomanagements entfernt. Die Herstellerangaben des Originalmotors sind Tabelle 2-1 zu entnehmen.



(a)



(b)

Abbildung 2-12: Originalmotor mit zweistufiger Aufladung (a) und modifizierter Motor am Prüfstand (b)

Tabelle 2-1: Technische Daten des Motors

Hersteller:	Volvo	
Bezeichnung:	D5	
Type:	TCI 4-Takt	
Zylinderanordnung:	Reihe	
Nennleistung:	151kW	bei: 4000min ⁻¹
Drehmoment:	Max: 420Nm	Drehzahlbereich: 1500 - 3250min ⁻¹
Drehzahl:	Min: 550min ⁻¹	Max: 4800min ⁻¹
Zylinderanzahl:	5	
Hubvolumen:	2.4dm ³	
Hubraummaße:	Bohrung: 81mm	Hub: 93.15mm
Verdichtungsverhältnis:	16.5:1	
Ventiltrieb:	4 Ventile, DOHC ² , Zahnriemen	

² DOHC – Double Overhead Camshaft

3 Fettverbrennung am Dieselmotor

Ein NO_x -Speicherkatalysator muss, wie in Kapitel 2.2.5 erklärt, in regelmäßigen Abständen regeneriert werden. Hierzu wird der Dieselmotor über eine gewisse Zeit fett ($\lambda < 1$) betrieben, was den äußersten Rand des dieselmotorischen Brennverfahrens darstellt. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte Fettkalibrierung beschränkt sich hauptsächlich auf die Funktionalität der NSK-Regeneration. Das wesentliche Ziel der Applikationsarbeiten war mitunter die Entwicklung einer geeigneten Kalibrations-Methodik für die Fettverbrennung.

3.1 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau für die Fettverbrennung ist in Abbildung 3-1 ersichtlich. Um eine häufige Partikelfilterregeneration infolge exorbitant hoher Rußemissionen während der Kalibrierarbeiten im Luftmangelbereich zu vermeiden, wurde die Entnahmestelle für die Niederdruck-AGR verschlossen. Der konventionelle Magerbetrieb sollte lediglich die Funktionalität des Motors sicherstellen, wobei die Applikation praktisch einen AGR-freien Betrieb darstellte. Der Einsatz von ungekühlter HD-AGR im Fettbetrieb ergibt sich aus der Notwendigkeit, den AGR-Kühler während der Entwicklungsarbeiten nicht durch erwähnt hohe Rauchwerte zu verschmutzen. Um eine Beeinträchtigung des Rußmessgeräts infolge hoher CO- und HC-Emissionen zu verhindern, wurde ein DOC eingebaut.

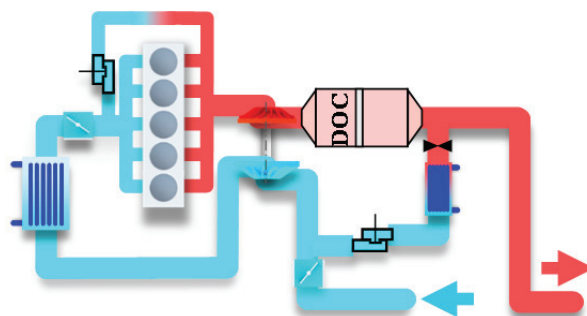


Abbildung 3-1: Systemanordnung Fettverbrennung

3.2 Umsetzung der Fettverbrennung

3.2.1 Anforderungen und Ziele

Wie eingangs bereits erwähnt beschränkt sich die hier entwickelte Fettkalibrierung hauptsächlich auf die Funktionalität der NSK-Regeneration. Die Anforderungen an die Kalibrierung sind, verglichen mit einer Serienapplikation, entsprechend geringer. Aspekte wie

Fahrbarkeit, Geräusch oder Ähnliches werden zwar optimiert, nicht jedoch in jenem Ausmaß, wie dies für eine Serienanwendung nötig wäre. Selbiges gilt für Verbrauch und Emissionen, wobei letztere insbesondere im Hinblick auf eine erfolgreiche NSK-Regeneration konfiguriert werden.

Die Minimierung der Rußemissionen hat bei der Entwicklung der Fettverbrennung, nicht zuletzt um im realen Betrieb zusätzliche Partikelfilterregenerationen zu vermeiden, oberste Priorität [55]. Bei der Kalibrierung ist außerdem auf ein größtmögliches Verhältnis von CO/HC zu achten, da Kohlenmonoxid bei NO_x-Speicherkatalysatoren ein wesentlich effektiveres Reduktionsmittel ist als HC. Dies ist auf die HC-Hemmung der NO_x-Reduktion am Edelmetall Rhodium zurückzuführen [19] [56]. Zudem sollte eine möglichst hohe Konzentration an Wasserstoff im Abgas vorliegen da H₂ wiederum ein aktiveres Reduktionsmittel als die zuvor genannten Substanzen ist [57]. Darüber hinaus ist der Restsauerstoffgehalt zu minimieren, da die zuvor beschriebenen Reduktionsmittel mit dessen Hilfe teils oxidiert werden. Ein hoher Restsauerstoffgehalt führt demnach zu einem verstärkten Verbrauch der Reduktionsmittel, die somit nicht mehr für die NO_x-Auslagerung bzw. -Reduktion zur Verfügung stehen [19] [58]. Um Bauteilschädigungen vorzubeugen, ist des Weiteren auf einen moderaten Anstieg der Temperatur vor Turbolader bzw. NSK zu achten. Die Ziele der Fettverbrennung lassen sich daher folgendermaßen zusammenfassen:

- Minimierung der Rußemissionen
- Höchstmögliches CO/HC-Verhältnis
- Maximierung des CO- und H₂-Niveaus
- Niedrigster Restsauerstoffgehalt
- Moderate Temperatur vor Turbolader bzw. NSK

Neben den Haupteinflussgrößen sollen weitere wichtige Parameter in eingeschränktem Umfang optimiert werden. Insbesondere ist hierbei ein geringer Abfall des effektiven Mitteldruckes im Fettbetrieb von Vorteil, da die Kalibrierarbeiten im n/α^3 -Modus durchgeführt wurden. Die konstante Gaspedalstellung hat dabei den Vorteil, dass ein sogenanntes Stützstellenspringen, wie dies beispielsweise im n/M_d^4 -Betrieb auftreten würde, vermieden werden kann. Der Nachteil des Drehmomentenabfalles bzw. -Überschusses wird nach erfolgter Kalibrierung mittels dem sogenannten FMTC (Fuel Mass Torque Converter) korrigiert, sodass ein drehmomentneutrales Umschalten möglich ist. Zudem zielt die Kalibrierung auf einen geringen Kraftstoffmehrverbrauch sowie auf eine moderate Änderung des Geräuschpegels ab. Beides soll wie bereits erwähnt allerdings nur in eingeschränktem Umfang konfiguriert werden. Um Motorschädigungen zu vermeiden ist außerdem ein

³ Konstantes α bedeutet gleichbleibende Gaspedalstellung.

⁴ Konstantes Drehmoment M_d bedeutet gleichbleibendes effektives Motordrehmoment.

ausreichendes Saugrohrdruckniveau sicherzustellen. Für eine einwandfreie Funktion der Fettverbrennung ist ferner eine optimale Verbrennungsstabilität nötig. Es ergeben sich somit folgende weitere Anforderungen:

- Geringer Abfall des effektiven Mitteldruckes
- Minimaler Kraftstoffmehrverbrauch
- Moderate Änderung des Geräuschpegels
- Saugrohrunterdruck $> -35\text{kPa}$
- Optimale Verbrennungsstabilität
- Niedrige Methanemissionen

Die Applikation der Fettverbrennung erfolgt zudem nicht, wie bei Serienanwendungen üblich, im gesamten Kennfeld, sondern nur in dem für die weiteren Versuche notwendigen Bereich, siehe Abbildung 3-2. In späteren Entwicklungsarbeiten wird das Kennfeld erweitert um entsprechende Ergebnisse in diversen Zyklen zu erhalten.

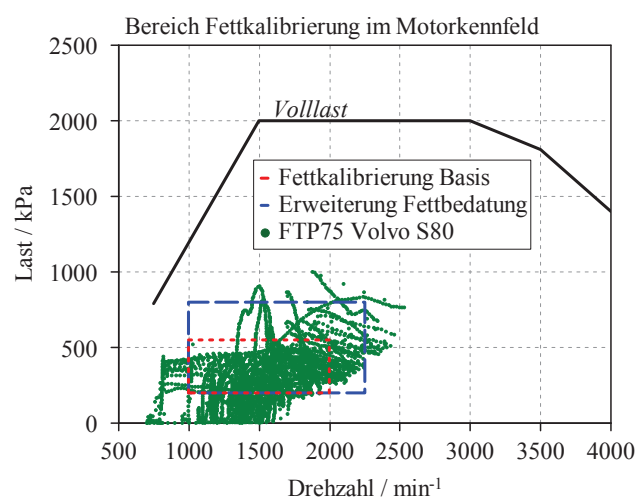


Abbildung 3-2: Bereich der Fettkalibrierung im Motorkennfeld

3.2.2 Regelungsstrategie

Um innermotorisch fette Abgasbedingungen zu generieren gibt es verschiedene Betriebsstrategien. Eine bewährte Methode ist dabei die saugseitige Androsselung in Kombination mit der Zugabe von HD-AGR [59] [60]. Die Handhabung der Anzahl der Einspritzungen reicht dabei von einer reinen späten Haupteinspritzung [61], über eine Nacheinspritzung, bis hin zu drei Nacheinspritzung in Zusammenstellung mit einer frühen Haupteinspritzung [62]. Letztere ist die komplexeste der Einspritzstrategien und wird mitunter

in der Serie verwendet, der Applikationsaufwand ist allerdings entsprechend hoch. Kalibrierungen ohne Nacheinspritzung sind in ihrem Betriebsbereich stark eingeschränkt, da eine Fettverbrennung alleinig durch die Haupteinspritzung erst bei vergleichsweise hohen Lasten darstellbar ist. Um niederlastig ein fettes Abgasgemisch zu erhalten ist ein hoher Kraftstoffeinsetz nötig, der durch eine Nacheinspritzung realisiert wird. Für die hier applizierte Fettverbrennung wurde daher eine Kombination aus ein bzw. zwei Pilot- mit einer Haupt- und einer Nacheinspritzung (POI) gewählt.

Die Regelung der Fettverbrennung ist nun folgendermaßen aufgebaut: bei Umschalten von Mager- auf Fettbetrieb werden die Kenngrößen entsprechend der Applikation eingestellt, wobei Vorsteuerungskennfelder⁵ für Ladedruck und Drosselklappe ein schnelles Wechseln in den Luftmangelbereich sicherstellen sollen. Um eine Regelung auf das Ziel- λ zu ermöglichen, wird ab einer gewissen Unterschreitung des gemessenen Luftverhältnisses, ein POI-Regler aktiviert, der eine zusätzliche Kraftstoffmenge für die Nacheinspritzung freigibt. Da letztere nahezu nicht drehmomentbildend ist, kann das Ziel- λ dadurch entsprechend leicht erreicht werden. Ein Schema der Regelung ist in Abbildung 3-3 dargestellt.

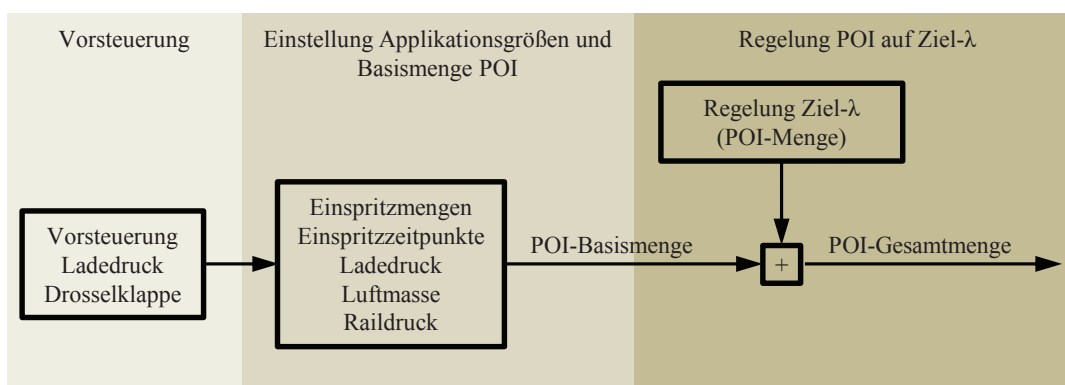


Abbildung 3-3: Schema der Regelung im Fettbetrieb

3.2.3 Auswahl der Variationsgrößen

Die Piloteinspritzzeitpunkte bzw. –Mengen werden zunächst unverändert von der Applikation im Magerbetrieb übernommen, die geringe Adaptierung am Ende der Kalibrierarbeiten ist in Kapitel 3.3.4 beschrieben. Es ergeben sich daher folgende Variationsgrößen:

- Luftmasse
- POI-Zeitpunkt
- Haupteinspritzzeitpunkt (MI-Timing)

⁵ Die Vorsteuerung ist ein Element der Regelungstechnik, das die Stellgröße mit einem Wert beaufschlagt, der unabhängig von den Zuständen der Regelstrecke ist [137].

- HD-AGR-Ventilposition
- Raildruck
- Ladedruck

Luftmasse und Zeitpunkt der Nacheinspritzung haben, verglichen mit den anderen Stellgrößen, dabei in der Regel überragenden Einfluss auf die Fettverbrennung.

3.3 Methodische Entwicklung der Fettverbrennung

Über systematische Herangehensweisen an die Fettkalibrierung ist in der Literatur bislang sehr wenig dokumentiert. Einige Fahrzeughersteller verlassen sich hierbei auf DoE-Modelle, die zunächst für verschiedene Betriebspunkte abgefahren werden, wobei pro Lastpunkt in etwa mit 20-30 Stunden Messdauer gerechnet wird. Besondere Schwierigkeit stellt dabei bei einer erstmaligen Applikation die Festlegung der Variationsbreiten der Variationsgrößen dar, da hier nur Annahmen getroffen werden können. Da nicht davon ausgegangen werden kann, dass alle Vermutungen zutreffend sind, ist meist ein zweiter automatisierter Durchlauf mit einer DoE-Software wie beispielsweise CAMEO erforderlich, was die Prüfstandszeit weiter erhöht. Abschließend erfolgt die Kalibrierung im gesamten Motorkennfeld. Zusätzlich erschwert werden die Messungen durch die hohe Wartungsintensität der Abgasmessgeräte aufgrund der exorbitant hohen HC-Emissionen.

Das vorrangige Ziel der Applikationsarbeiten war daher die Entwicklung einer geeigneten Kalibrationsmethodik, die auf eine effizientere Prüfstandsnutzung abzielt. Dadurch können folglich Kosten für den Betrieb des Prüfstandes reduziert bzw. die Wartung der Messgeräte verringert werden.

3.3.1 Theoretische Vorgehensweise

Um unnötige Variationen im DoE-Modell zu vermeiden sind zunächst die Variationsbreiten der Stellgrößen mittels manueller Applikation einzuschränken. Dies ist deshalb möglich, da der Bereich in dem eine stabile Fettverbrennung mit akzeptablen Rauch-, CO- und HC-Werten gewährleistet ist, entsprechend gering ist. Allenfalls kann eine Erweiterung des Variationsbereiches bei der manuellen Optimierung erfolgen, was im Allgemeinen aber nicht nötig ist. Eine gewissenhafte Festlegung des Versuchsbereiches ist insofern wichtig, als das ein hier erhöhter Zeitaufwand durch kürzere, genauere und aussagekräftigere DoE-Modelle überkompensiert wird.

Zudem zeigt sich, dass die Eigenschaften der Fettverbrennung dominant von der Last abhängen, jedoch wenig drehzahlabhängig sind. Demnach ist je Motorlast nur ein DoE-Modell erforderlich, das automatisiert am Prüfstand mit der Software CAMEO der AVL List

GmbH vermessen wird. Die Auswertung der Messdaten, sprich Modellierung der Stellgrößen und modellbasierte Optimierung, erfolgt ebenso mit genannter Software.

Basierend auf den gewonnen Erkenntnissen wird die finale Bedatung manuell durchgeführt. Der zweite automatisierte DoE-Durchlauf mit angepassten Variationsbreiten der Stellgrößen entfällt dadurch. Diese Vorgehensweise stellt sicher, dass, jegliche Kombination von Betriebsparametern untersucht wird, und nicht bestimmte Parameterzusammenstellungen übersehen werden, wie dies bei rein manueller Bedatung denkbar ist. Gleichzeitig ermöglicht allerdings die Kenntnis der diversen Abhängigkeiten ein gezieltes Vorgehen bei der manuellen Applikation. Folglich ist ein deutlich schnellerer Ablauf möglich, insbesondere wenn man bedenkt, dass selbst bei vollständig ausgeführter DoE-Methode (2 Durchläufe) eine manuelle Nachbedatung nötig ist.

Die Ergebnisse eines Lastpunktes werden auf andere Drehzahlen mit identer Last übertragen, anschließend wird im jeweiligen Betriebspunkt manuell eine finale Optimierung durchgeführt. Daran anknüpfend erfolgt lineares Interpolieren zwischen den Lastpunkten bei jeweils konstanter Drehzahl, gefolgt von der Interpolation zwischen zwei Drehzahlen bei konstant gehaltener Last. Dadurch konnte auch der Kennfeldbereich zwischen den Lastpunkten bedatet werden.

3.3.2 Handhabung der Methode am Versuchsmotor

Bei der hier ausgeführten Kalibrierung wurde lediglich für die Betriebspunkte 1500/200kPa bzw. 1500/500kPa ein DoE-Modell aufgesetzt, mit Hilfe dessen die grundlegenden Abhängigkeiten aufgezeigt werden konnten und anschließend ein manuelles Nachbedaten möglich war. Auf einen zweiten Durchlauf des Modells mittels CAMEO wurde entsprechend der Methode verzichtet. Ausgehend von den gewonnen Erkenntnissen konnten die Ergebnisse auf die Drehzahlen 1250min^{-1} bzw. 2000min^{-1} übertragen werden, siehe Abbildung 3-4. Durch erwähntes lineares Interpolieren bei jeweils konstanter Drehzahl konnte auch der Kennfeldbereich zwischen den beiden Lastpunkten abgedeckt werden. Anschließend wurde ebenso der Bereich zwischen den Drehzahlen bei konstanter Last interpoliert. Schließlich wurden die Ergebnisse auf die Drehzahl 1000min^{-1} extrapoliert. Zudem musste der Drehmomentenabfall bzw. -Überschuss, wie bereits erwähnt, durch den FMTC korrigiert werden, was auf den Betrieb im n/α -Modus zurückzuführen ist.

Darüber hinaus wurde die Qualität der Fettverbrennung in regelmäßigen Abständen an einem NO_x -Speicherkatalysator überprüft. Dies war insofern notwendig um die Wirksamkeit der Kalibrierung am NSK zu verifizieren bzw. um auf etwaiges unerwünschtes Verhalten sofort reagieren zu können.

In einem weiteren Schritt wurde der Bereich der Fettkalibrierung durch Extrapolation weiter ausgeweitet. Der applizierte Bereich liegt somit bei Drehzahlen von 1000min^{-1} bis 2250min^{-1} , sowie bei einer Last von 2 bis 8 bar. Dies ist insofern sinnvoll, um auch in hochdynamischen Zyklen eine akzeptable Regenerationsgüte und somit eine hohe NO_x -Konvertierung am NSK sicherzustellen. Der Lastpunkt 1500/500kPa stellt mit abgeänderter Konfiguration gleichzeitig

den Entschwefelungspunkt des NSK dar, da hier einerseits die motorisch generierten Emissionen in einem günstigen Verhältnis zueinander stehen und sich andererseits ein vergleichsweise moderater Temperaturanstieg im NSK ergibt. In Abbildung 3-4 ist die beschriebene Methodik schematisch dargestellt.

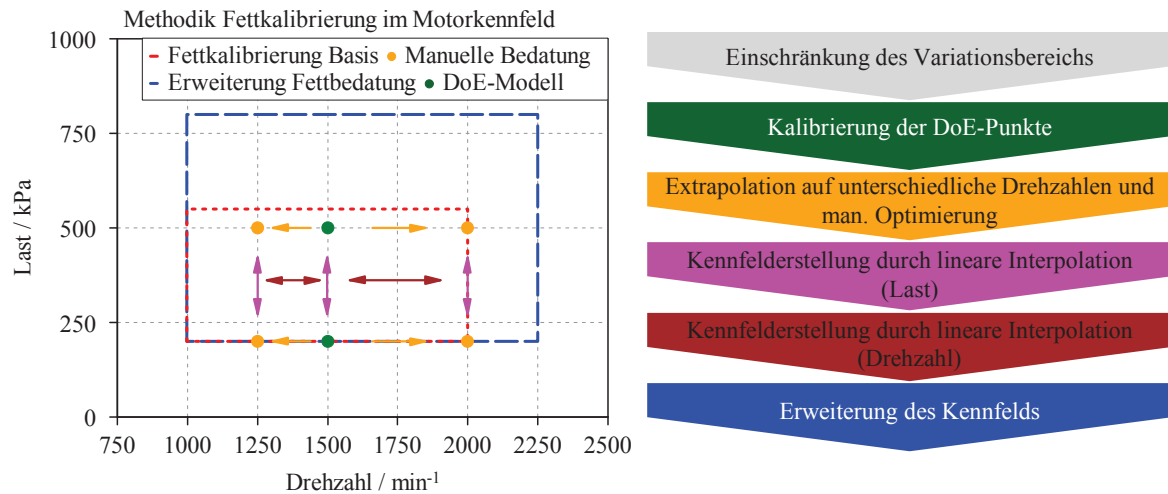


Abbildung 3-4: Methodische Vorgehensweise bei der Kalibrierung

3.3.3 Erörterung der methodischen Kalibrierung der DoE-Punkte

Die Vorgehensweise für die Kalibrierung der beiden DoE-Punkte soll nun anhand des Betriebspunktes 1500/500kPa veranschaulicht werden. Trotz der vorab definierten Einschränkung der Variationsbreiten ergaben sich im CAMEO-Versuchsplan einige Parameterkombinationen, die an der Fahrbarkeitsgrenze lagen. Dennoch konnte ein aussagekräftiges Modell erstellt werden, das die Abhängigkeiten der verschiedenen Variationsgrößen exzellent reproduziert.

Im betrachteten Betriebspunkt sind Luftmasse und POI-Einspritzbeginn die dominierenden Größen. Ein Blick auf Abbildung 3-5 verdeutlicht, dass der Bereich in dem die Rußbildung kleiner als 50mg/m^3 (entspricht FSN von ca. 2) ist, extrem gering ist, obwohl die Diagramme den Bereich ohne AGR und mit sehr früher Haupteinspritzung repräsentieren.

Eine frühere Nacheinspritzung⁶ (POI) hätte den Vorteil eines deutlich höheren CO/HC-Verhältnisses, ist aber aufgrund der Rußbildung nicht akzeptabel darstellbar. Aus Abbildung 3-5 ist des Weiteren ersichtlich, dass eine Steigerung der Luftmasse nicht nur positiven Einfluss auf die Rußemissionen hat sondern auch das CO/HC-Verhältnis merklich steigert. Begrenzt ist erwähnte Erhöhung allerdings durch die zunehmende Abgastemperatur T_{41} (Temperatur nach Turbolader), welche auch mit späterer POI (verlängerte Verbrennung) in

⁶ Der POI-Winkel wird negativ zur °KW-Richtung gezählt. -20°KW entspricht daher 20°KW nach OT, -60°KW 60°KW nach OT.

der Regel steigt. Zudem nimmt der Restsauerstoffgehalt mit ansteigender Luftmasse deutlich zu.

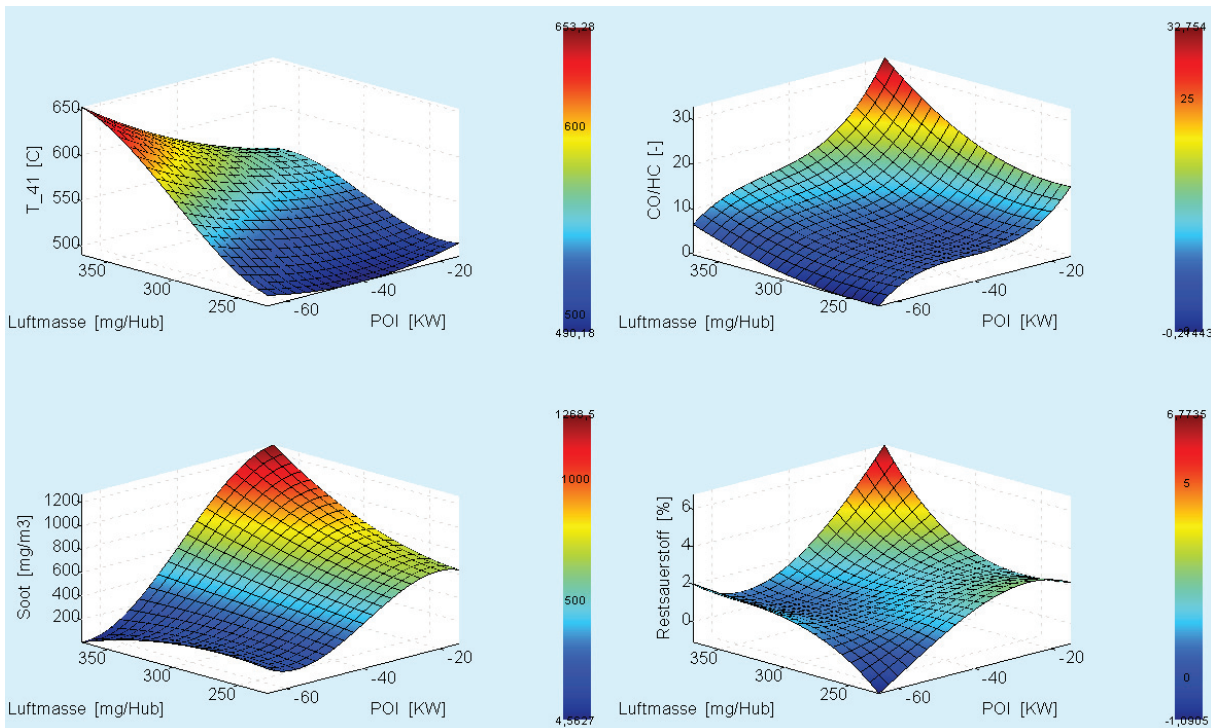


Abbildung 3-5: Ergebnisse des DoE-Modells bei Variation der Luftmasse sowie des POI-Einspritzbeginns im Betriebspunkt 1500/500kPa

Das Einspritztiming der Nacheinspritzung darf also weder zu spät (CO/HC-Verhältnis zu niedrig) noch zu früh (verstärkte Rußbildung) sein. Eine hohe Luftmasse ist in moderatem Umfang anzustreben (T_{41} -Anstieg, Saugrohrunterdruck).

Eine Zugabe von AGR ist im betrachteten Betriebspunkt nicht zielführend, da sich sowohl das CO/HC-Verhältnis verringert als auch verstärkte Rußbildung zu beobachten ist, was auf die niedrigere Spitzentemperatur im Brennraum zurückzuführen ist, siehe Abbildung 3-6. Zudem verlängert eine AGR-Zugabe die Brenndauer was wiederum in einem höheren T_{41} resultiert, weshalb das AGR-Ventil in diesem Betriebspunkt in weiterer Folge verschlossen blieb.

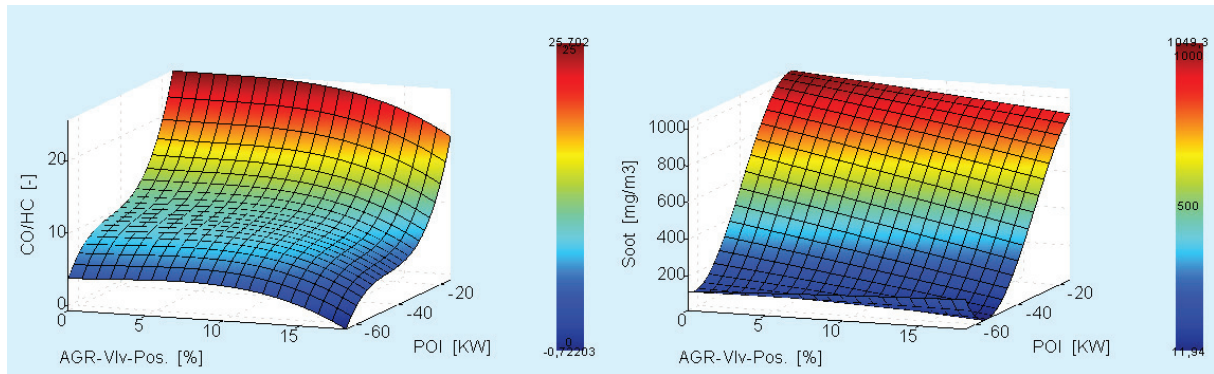


Abbildung 3-6: Ergebnisse des DoE-Modells bei Variation der AGR-Ventil-Position sowie der POI

Demnach ist auch der Ladedruck so gering wie möglich zu halten, da ein Schließen der VTG-Position lediglich die Ladungswechselverluste erhöht und folglich in einem niedrigeren effektiven Mitteldruck wiederzufinden ist. Um letzteren möglichst hoch, bzw. T_{41} möglichst niedrig zu halten, ist der Zeitpunkt der Haupteinspritzung (MI) möglichst früh zu stellen, etwaige Nachteile in der Geräuschbildung werden hier zunächst in Kauf genommen.

Diese Erkenntnisse lieferten einen guten Ausgangswert um die manuelle Optimierung darauf aufzubauen. Auf eine erneute Versuchsdurchführung mit CAMEO wurde der Methode entsprechend verzichtet. Bei genannter Optimierung werden für die einzelnen Parameter Variationen gefahren, wobei der Rest der Variationsparameter konstant gehalten wird. Dabei werden zuerst jene Parameter variiert, die im gewählten Betriebspunkt die dominierenden Einflussgrößen sind. In der Regel sind dies Luftmasse und Zeitpunkt der Nacheinspritzung gefolgt von der AGR-Ventil-Position und den weiteren Stellgrößen, siehe Abbildung 3-7. Abschließend kann bei Bedarf eine Feinabstimmung erfolgen.



Abbildung 3-7: Methodische Vorgehensweise bei der manuellen Optimierung

Exemplarisch ist nun in Abbildung 3-8 die Variation der Luftmasse dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass eine Erhöhung der Luftmasse nicht nur zu drastisch sinkenden Rauchemissionen sondern auch zu einem starken Anstieg des CO/HC-Verhältnisses führt. Zudem ist ein Absinken des Restsauerstoffgehaltes sowie ein massives Zunehmen des effektiven Mitteldruckes zu erkennen. Der gemessene spezifische Kraftstoffverbrauch bleibt über der Luftmasse annähernd konstant. Ebenso ist eine positive Auswirkung auf das Verbrennungsgeräusch (SPL) ersichtlich. Zudem liegt durch die verringerte Androsselung auch der Saugrohrunterdruck mit höherer Luftmasse in moderaten Bereichen. Um Motorschädigungen zu vermeiden, beispielsweise durch das Ansaugen von Teilchen aus dem

Kurbelgehäuse über die Kolbenringe, sollte letzterer einen Wert von -35kPa nicht unterschreiten. Als nachteilig ist jedoch die mit zunehmender Luftmasse steigende Abgastemperatur T_{41} anzusehen: Durch Oxidationsvorgänge am NO_x -Speicherkatalysator kommt es an diesem zu einem massiven Temperaturanstieg, die Abgastemperatur sollte daher im Fettbetrieb so moderat wie möglich gehalten werden.

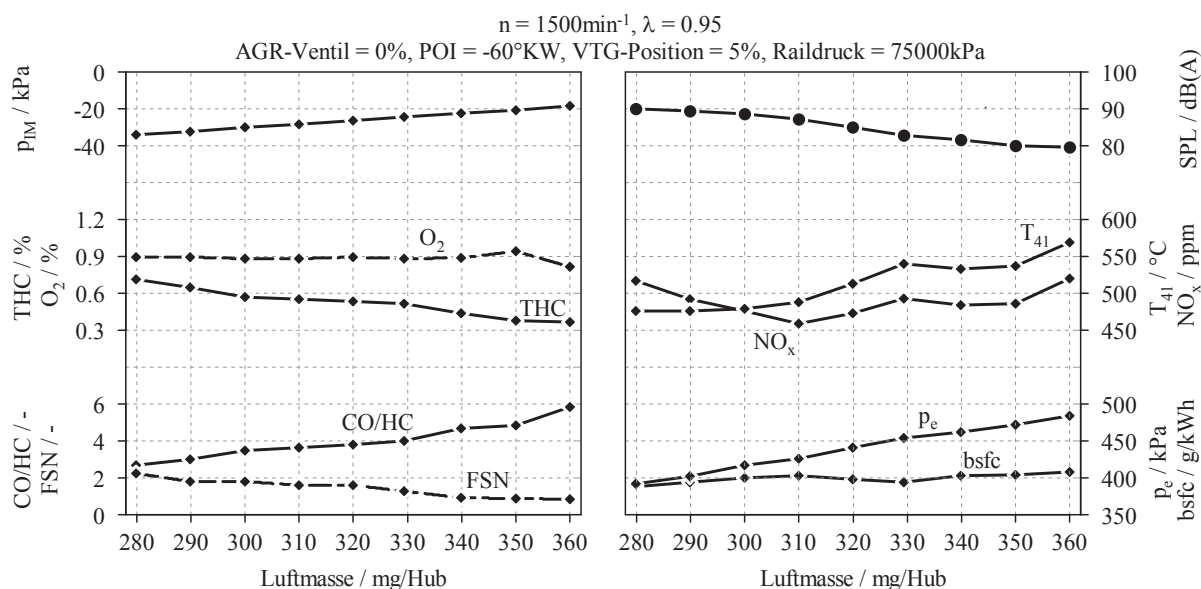


Abbildung 3-8: Luftmassenvariation bei sonst konstant gehaltenen Variationsparametern in einem Betriebspunkt bei 1500min⁻¹

Die vom DoE-Modell gezeigten Abhängigkeiten können größtenteils hervorragend verifiziert werden, lediglich der modellierte Restsauerstoffgehalt zeigt starke Abweichungen. Die Kenntnis über das Verhalten in diesem Betriebspunkt konnte durch die manuelle Variation sukzessive erweitert werden. Nach detaillierter Auswertung erfolgte die Entscheidung in diesem Betriebspunkt für die weiteren Versuche eine Luftmasse von 330mg/Hub zu wählen.

3.3.4 Piloteinspritzstrategien

Wie eingangs erwähnt wurden die Piloteinspritzzeitpunkte bzw. -Mengen zunächst unverändert von der Applikation im Magerbetrieb übernommen. Insbesondere im niedriglastigen Betriebsbereich ist allerdings eine Änderung der Piloteinspritzstrategie vorteilhaft. Die Abschaltung der MI-fernen Piloteinspritzung führt zu einem deutlich geringeren Restsauerstoffgehalt im Abgas, was aus Abbildung 3-9 ersichtlich ist. Bis zu einer drehmomentbildenden Einspritzmenge von 10mg/Hub wurde daher nur eine Piloteinspritzung appliziert, darüber zwei Voreinspritzungen. Die Einspritzzeitpunkte wurden dabei nicht verändert.

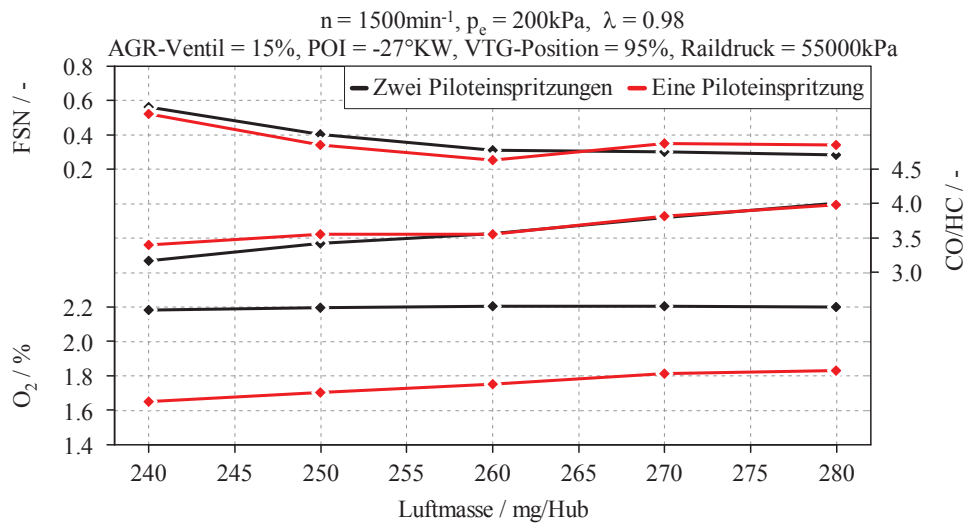


Abbildung 3-9: Vorteil der Applikation mit einer Piloteinspritzung über der Luftmasse

3.4 Ergebnisse der Kalibrierung

3.4.1 Fettkennfeld

Im Folgenden wird etwas näher auf die im Kennfeldbereich erreichte Kalibrierung eingegangen. In Abbildung 3-10 ist ersichtlich, dass über einen weiten Teil des Fettkennfelds $FSN < 2$ dargestellt werden konnten. Insbesondere im Niederlastbereich zielte die Optimierung vorwiegend auf eine Reduzierung der HC-Emissionen ab, da dort die Rußemissionen von Beginn an auf äußerst niedrigem Niveau lagen.

Das gewünschte hohe CO/HC-Verhältnis konnte ebenso dargestellt werden. Lediglich im Niederlastbereich bei niedrigen Drehzahlen sind die HC-Emissionen durch das geringere Temperaturniveau etwas höher, wodurch das Verhältnis etwas verringert wird.

Ebenso aus Abbildung 3-10 zu erkennen ist, dass der geforderte Restsauerstoffgehalt von weniger als einem Prozent in großen Kennfeldbereichen realisiert werden konnte. Die geringe Raumerfassung der Flamme führt im Niederlastbereich allerdings zu etwas höheren Sauerstoffniveaus.

Gleichzeitig konnte die Abgastemperatur T_{41} auf moderatem Niveau gehalten werden. Wie mehrfach erwähnt ist dies deshalb nötig, um Bauteilschädigungen am Katalysator zu vermeiden. An letzterem kommt es durch Oxidationsvorgänge zu einem zusätzlichen Temperaturanstieg, die maximale Solltemperatur T_{41} sollte daher nicht höher als 600°C sein, was im gesamten Kennfeldbereich realisiert werden konnte.

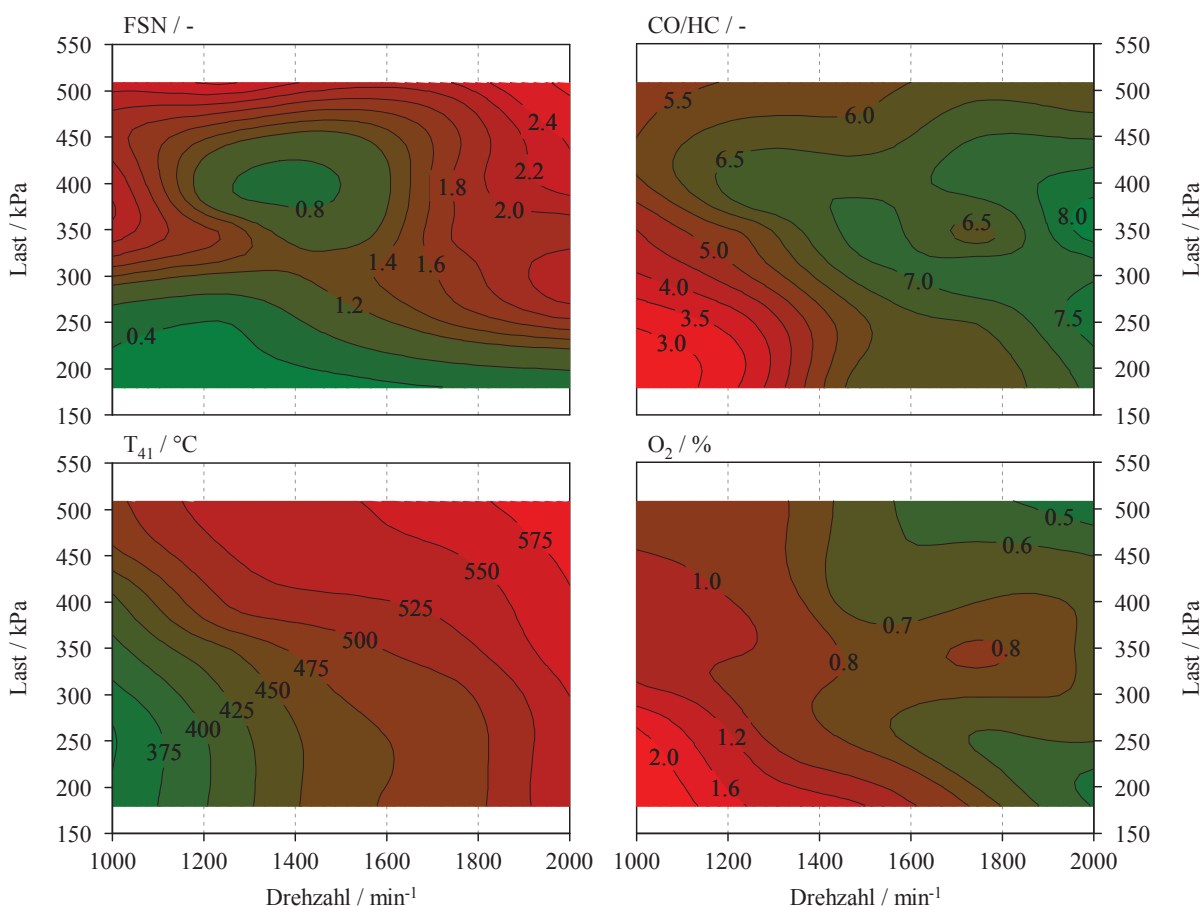


Abbildung 3-10: Ergebnisse des kalibrierten Kennfeldbereichs

Ein Blick auf den bsfc in Abbildung 3-11 verdeutlicht den mäßigen Wirkungsgrad im Fettbetrieb. Signifikant ist dies insbesondere im Bereich mit niedrigen Lasten, da ungleich viel Kraftstoff aufgewendet werden muss um ein unterstöchiometrisches Luftverhältnis zu realisieren. Der Mehrverbrauch im Vergleich zum Magerbetrieb beträgt dort teilweise über 200%, während der zusätzliche Kraftstoffaufwand höherlastig mit weniger als 80% vergleichsweise gering ausfällt.

Die eingangs erwähnte Einspritzstrategie mit einer Nacheinspritzung ist insofern angemessen, als das es auch im Bereich mit niederen Lasten innermotorisch möglich ist, ein fettes Abgas zu generieren. Der Mengenanteil der POI an der Gesamteinspritzmenge beträgt dort über 80%, alleinig mit der Regelstrategie einer späten Haupteinspritzung wäre dort folglich ein Fettbetrieb nicht möglich, da die MI auch zu späten Einspritzzeitpunkten stark drehmomentbildend ist. Auch im höheren Lastbereich wird allerdings fast die Hälfte der eingespritzten Kraftstoffmenge auf die Nacheinspritzung verteilt.

Das Ziel- λ für den Fettbetrieb beträgt über weite Teile 0.95. Bei der Wahl dieses Luftverhältnisses ist zu beachten, dass entsprechend der in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Regelungsstrategie, ein niedriges Ziel- λ zu einem höheren Kraftstoffverbrauch führt. Gleichzeitig führt ein niedrigeres Luftverhältnis zu einem höheren Angebot an

Reduktionsmitteln. Um einen Durchbruch letzterer am NO_x -Speicherkatalysator zu verhindern, muss das Luftverhältnis entsprechend dem Temperaturbereich des Katalysators angepasst werden, da der Verbrauch von Regenerationsmitteln am Katalysator stark temperaturabhängig ist. In Bereichen mit niedriger Temperatur ist das Luftverhältnis folglich entsprechend zu erhöhen.

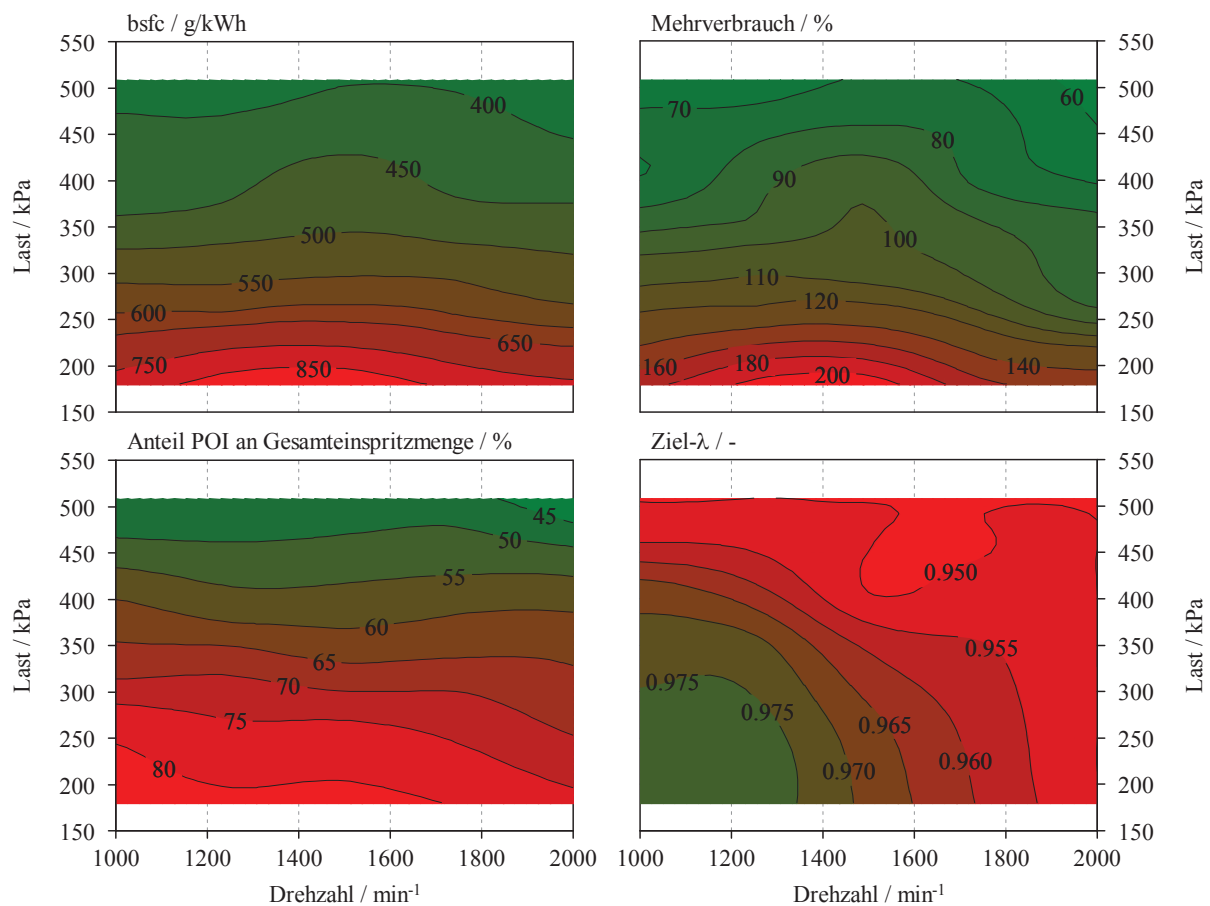


Abbildung 3-11: Verbrauch und Ziel- λ im kalibrierten Fettkennfeld

Bedingt durch die vergleichsweise geringe AGR-Zugabe sind die NO_x -Werte entsprechend hoch, siehe Abbildung 3-12. Die Stickoxide werden während des Regenerationsbetriebs jedoch bereits am Eintritt in den NO_x -Speicherkatalysator reduziert. Eine Optimierung in Richtung niedriger NO_x -Rohemissionen ist daher nicht zielführend. Die Ergebnisse weiterer wichtiger Größen, wie THC-, CH_4 - oder CO-Emissionen, Geräusch, AGR-Rate oder Verbrennungsstabilität (COV) sind Abbildung 0-1 in Anhang A zu entnehmen.

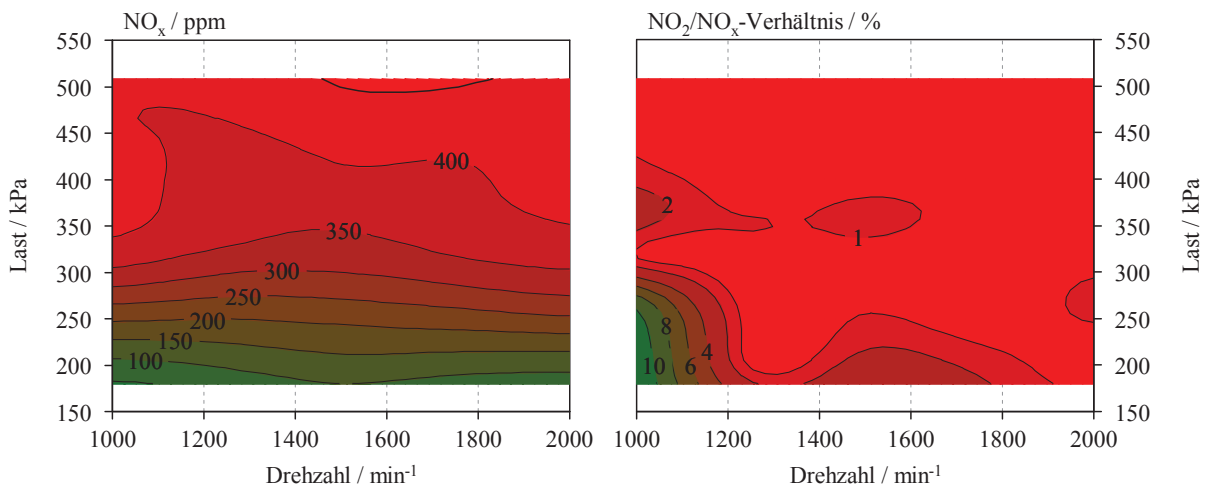


Abbildung 3-12: NO_x-Emissionen und NO₂/NO_x-Verhältnis im Kennfeldbereich

3.4.2 Einspritzmengen und –Zeitpunkte

Aus Abbildung 3-13 sind die Einspritzzeitpunkte und –Mengen über der Last bei konstanter Drehzahl aufgetragen. Zu erkennen ist neben der Abschaltung der motorfernen Piloteinspritzung im Niederlastbereich auch, dass deren Zeitpunkt relativ zur Haupteinspritzung erfolgt. Durch den im Kennfeld konstant applizierten Abstand zur Haupteinspritzung verschieben sich diese beständig. Mit höherer Last nimmt die Menge der Nacheinspritzung sukzessive ab, da ein fettes Luftverhältnis leichter erreicht wird. Um den Geräuschpegel in moderaten Bereichen zu halten ist das Timing der Haupteinspritzung mit höherer Einspritzmenge zu späteren Zeitpunkten zu verschieben.

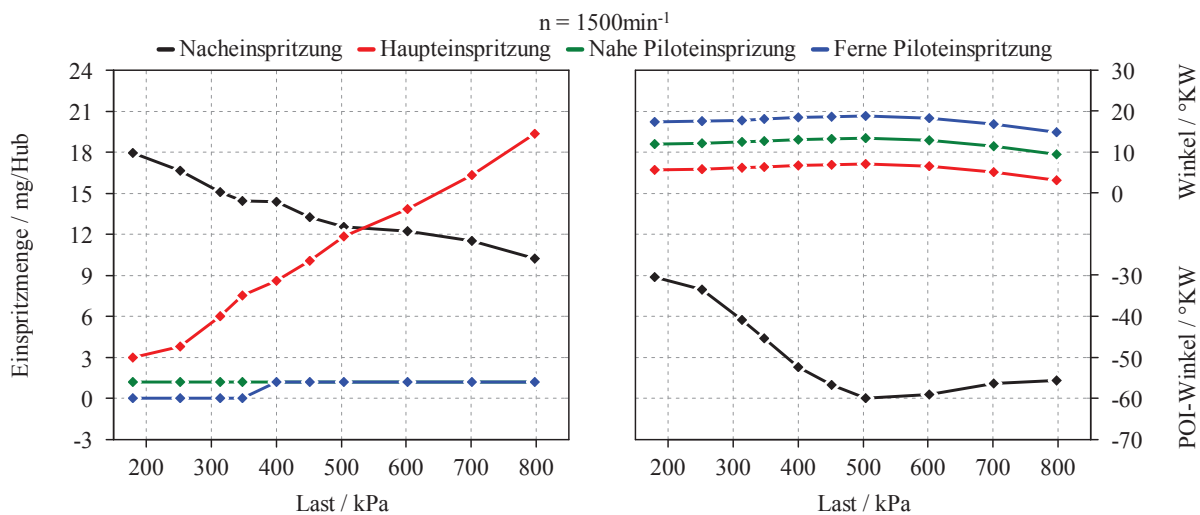


Abbildung 3-13: Einspritzzeitpunkte und –Mengen im Lastschnitt

Da eine brennende Nacheinspritzung Voraussetzung für die Bereitstellung hoher Mengen CO bzw. H₂ ist, ist diese im Niederlastbereich entsprechend nahe an die Haupteinspritzung anzuordnen. Mit steigender Last kann letztere allmählich immer später gestellt werden, bevor ab ungefähr 600kPa effektivem Mitteldruck wiederum eine Frühstellung aufgrund des exorbitanten Temperaturanstieges vor Turbolader erforderlich ist.

3.4.3 Relevanz der Nacheinspritzung

In Abbildung 3-14 ist der Einfluss der Nacheinspritzung dargestellt, wobei letztere bei identen Motorbedingungen einmal aktiviert bzw. deaktiviert wurde. Bis zu deren Einspritzbeginn sind Druck-, Heiz- und Temperaturverlauf folglich ident. Die brennende Nacheinspritzung führt zu einem massiven Temperaturanstieg im Brennraum und hat erheblichen Einfluss auf die Emissionen. Im Betrieb ohne Nacheinspritzung liegen magere Abgasbedingungen vor, der Restsauerstoffgehalt ist entsprechend hoch. Erst durch die zusätzliche Einspritzung wird der Großteil der CO-, HC- und H₂-Emissionen generiert. Ebenso ist die Entstehung der CH₄-Emissionen auf die späte Einspritzung zurückzuführen.

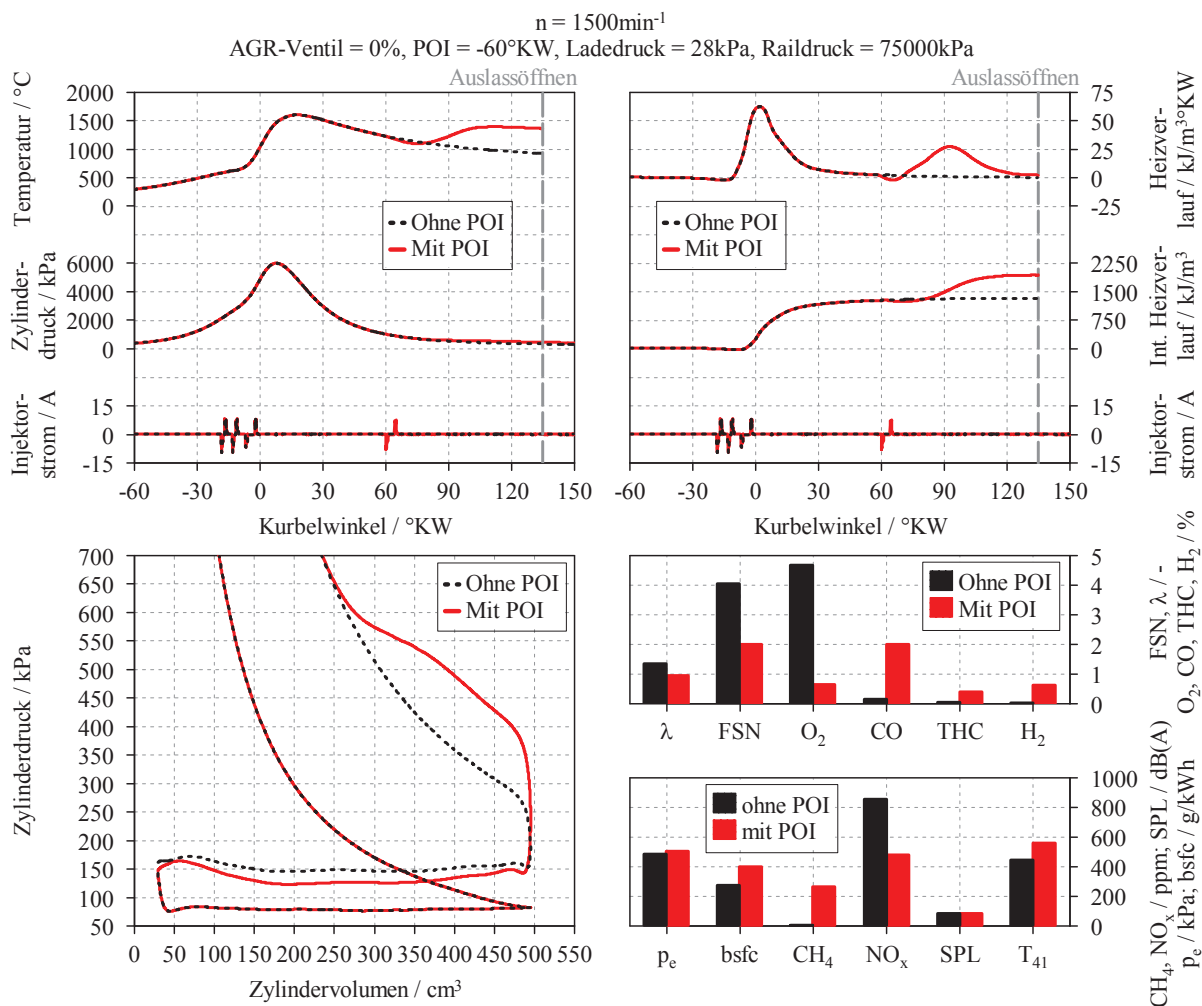


Abbildung 3-14: Einfluss der Nacheinspritzung auf Verbrennung und Emissionen

Zudem führt die Nacheinspritzung zu einem Absinken der NO_x -Emissionen da durch den Luftmangelbereich in Kombination mit hoher Temperatur bevorzugte Reduzierungsbedingungen herrschen. Gleichzeitig verringern sich zudem die Rußemissionen, da es während der Nacheinspritzung offensichtlich zu einer Nachoxidation kommt.

Des Weiteren führt die Nacheinspritzung zu einer geringfügig erhöhten indizierten Arbeit im Hochdruckteil. Zudem wird der Ladedruck bei bereits weiter geöffneter VTG-Stellung des Turboladers erreicht, woraus sich ein niedriger Abgasgedruck und folglich eine günstigere Ladungswechselschleife ergibt. Der zusätzlich eingebrachte Kraftstoff hat primär die Aufgabe ein unterstöchiometrisches Gemisch zu erzeugen, wobei der Aufwand entsprechend hoch ist, was auch aus dem Heizverlauf erkennbar ist.

Der bemerkenswerte Einfluss der Nacheinspritzung auf die Emissionen wird durch Abbildung 3-15 nochmals verdeutlicht. Über eine Variation des Einspritzzeitpunktes ist einerseits zu erkennen, dass, wie bereits mehrfach erwähnt, das CO/HC -Verhältnis sowie die generierte H_2 -Menge mit früherem Beginn deutlich zunehmen. Gleichzeitig ist ein beachtlicher Anstieg der Rußemissionen zu verzeichnen, was auf die zunehmend brennende Nacheinspritzung zurückgeführt werden kann. In Kombination mit oben gewonnenen Erkenntnissen über die Nachoxidation von bereits entstandenem Ruß lässt dies darauf schließen, dass der von der Hauptverbrennung kommende Ruß während der Umsetzung der Nacheinspritzung größtenteils aufoxidiert wird. Gleichzeitig wird jedoch durch den mit der Nacheinspritzung eingebrachten Kraftstoff wiederum Ruß gebildet.

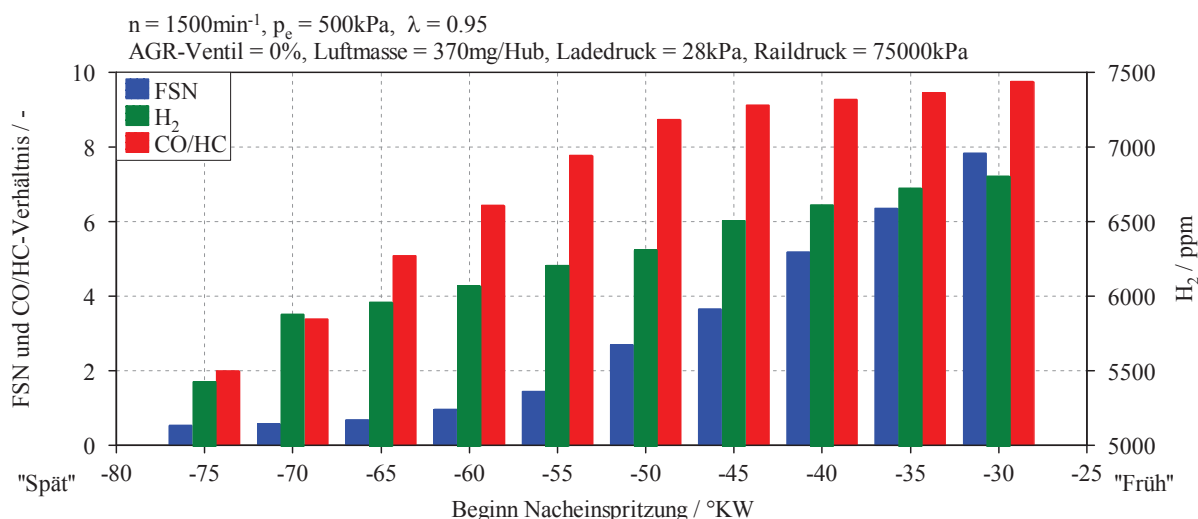


Abbildung 3-15: Emissionseinfluss des Zeitpunktes der Nacheinspritzung

3.4.4 Einfluss des Luftverhältnisses

Die bereitgestellte Menge an Reduktionsmittel zur Regeneration des NO_x -Speicherкаталысатора lässt sich durch die Adaptierung des Ziel- λ deutlich beeinflussen. Die quasistationären Fettmessungen sind in Abbildung 3-16 anschaulich dargestellt. Mit

sinkendem Luftverhältnis steigen die motorisch generierten CO-, HC- und H₂-Emissionen deutlich an. Entsprechend sinken der Restsauerstoffgehalt sowie die CO₂-Emissionen. Ebenso verringern sich die NO_x-Emissionen, da mit steigender Nacheinspritzmenge die während der Hauptverbrennung gebildeten Stickoxide vermehrt reduziert werden. Durch die höhere Einspritzmenge der Nacheinspritzung steigt nicht nur der spezifische Kraftstoffverbrauch exorbitant an, es entstehen auch geringfügig höhere Rußemissionen.

Das optimale Luftverhältnis ist folglich einerseits von der Menge an Reduktionsmitteln, die der Katalysator mit akzeptablem Schlupf umsetzen kann, sowie andererseits vom in Kauf genommenen Kraftstoffmeherverbrauch abhängig.

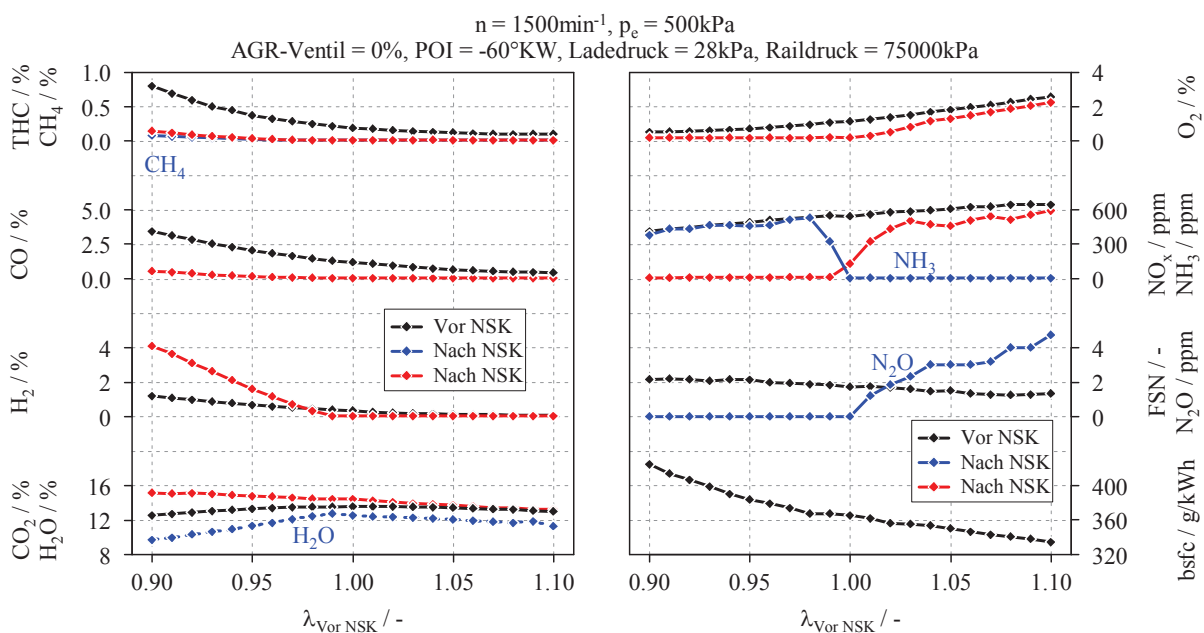


Abbildung 3-16: λ -Variation bei 1500/500kPa

Zusätzlich zu den Emissionen vor sind auch die Messergebnisse nach Speicherkatalysator eingezeichnet, was einen Vorgriff auf die folgenden Kapitel darstellt. Der HC-Schlupf ist primär auf die motorisch generierten CH₄ zurückzuführen da diese im Katalysator im Allgemeinen nicht konvertiert werden können [63]. Im unterstöchiometrischen Bereich kommt es in ausgeprägter Form zur Wasser-Gas-Shift-Reaktion (WGS) [19] [64], wobei das Gleichgewicht im betrachteten Temperaturbereich deutlich auf der Seite von H₂ und CO₂ liegt. Erkennbar ist dies am massiven Wasserstoff-Anstieg, der die motorisch generierten H₂-Emissionen um ein vielfaches übersteigt, sowie an den, trotz sinkender CO₂-Werte vor dem Katalysator, steigenden CO₂-Emissionen. Gleichzeitig werden H₂O und CO für besagte Reaktion verbraucht. Überdies kommt es möglicherweise zur HC-Reformierung, was die H₂-Bildung zusätzlich erhöht [17] [19]. Durch die gleichzeitige Oxidation der Reduktionsmittel CO, HC und H₂ durch den Restsauerstoff, ist nach NSK nur noch eine sehr geringe Menge an O₂ vorhanden. Im leicht mageren Bereich kommt es an oxidierenden Oberflächen zur N₂O-

Bildung, was auf die unvollständige Reduktion von NO bzw. NO₂ in HC-reicher Umgebung zurückgeführt wird [65]. Sobald ein fettes Luftverhältnis erreicht wird, werden die NO_x im stationären Betrieb annähernd vollständig in NH₃ umgewandelt, was zu einem späteren Zeitpunkt noch detailliert erörtert wird.

3.5 Diskussion der Ergebnisse

Durch die beschriebene Methodik lässt sich der Versuchsaufwand für die Fettverbrennung deutlich reduzieren. Die Einschränkung der Variationsbreiten im DoE-Versuchsplan führt zudem zu deutlich aussagekräftigeren Modellen. Die Übertragung von Ergebnissen identer Last auf unterschiedliche Drehzahlen verringert den Versuchsaufwand zusätzlich, da je Last nur ein DoE-Modell erstellt werden muss. Mithilfe der linearen Interpolation zwischen den verschiedenen Kalibrierungspunkten ist es möglich den Kennfeldbereich zwischen verschiedenen Punkten zu bedaten. In Summe ist also ein deutlich schnelleres Vorgehen als bei der reinen Anwendung von DoE-Modellen zu erwarten.

Bei der Kalibrierung konnten sowohl niedrige Rußemissionen als auch das geforderte hohe CO/HC-Verhältnis sowie andere Zielparameter bei hervorragender Verbrennungsstabilität dargestellt werden. Verbesserungspotential besteht hinsichtlich des Kraftstoffverbrauches bzw. der CH₄-Emissionen, wobei eindrucksvoll gezeigt werden konnte, dass zwischen der Menge an innermotorisch generierten Reduktionsmitteln und Kraftstoffmehrverbrauch ein ausgeprägter Trade-off vorliegt. Zudem ist es auch bereits während der Applikationsarbeiten essenziell die Qualität der Fettverbrennung in regelmäßigen Abständen an einem NO_x-Speicherkatalysator zu überprüfen, da nur so die Wirksamkeit der Kalibrierung verifiziert werden kann und bestimmte Größen wie beispielsweise das Ziel- λ vernünftig appliziert werden können.

Der Versuchsaufwand einer Serienkalibrierung erhöht sich, verglichen mit der hier gezeigten Applikation, auch im Falle der vorgestellten Methode immens. Nicht nur weil Aspekte wie Fahrbarkeit oder Umschaltung der Betriebsmodi berücksichtigt werden müssen, sondern weil insbesondere der Fettbetrieb für den Fahrzeugbenutzer nicht merkbar sein darf. Dies gilt im Speziellen für das Motorgeräusch, in weiterer Folge aber auch für den Kraftstoffverbrauch, da beispielsweise oftmalige erfolglose Regenerationen im Stadtbetrieb, bedingt durch aggressive Fahrmanöver, einen beachtlichen Mehrverbrauch mit sich bringen können.

Die hier entwickelte Fettkalibrierung diente als Basis für die Untersuchungen am NSK, sowie für den Regenerationsbetrieb der anschließend simulierten Emissionszyklen mit NO_x-Speicherkatalysator. Auch bei den später vorgestellten Niedrigstemissionskonzepten mit NSK fand die vorliegende Kalibrierung zur NSK-Regeneration Anwendung, wobei die Ergebnisse in allen Belangen überaus zufriedenstellend waren.

4 Detailfunktion des NO_x-Speicherkatalysators

In diesem Kapitel wird die Funktion des NO_x-Speicherkatalysators detailliert erörtert. Zuerst werden die Eigenschaften des Katalysators ausführlich diskutiert, anschließend werden das Alterungsverhalten sowie die Ver- und Entschwefelung behandelt. Zudem wurde ein Verschwefelungsmodell erstellt, das in ein bestehendes NO_x-Speicherkatalysatormodell integriert wurde, wobei die Entwicklung und Implementierung des Verschwefelungsmechanismus einen Schwerpunkt der Arbeiten darstellte.

4.1 Funktionalität des NO_x-Speicherkatalysators

Das Verhalten von NO_x-Speicherkatalysatoren wird in der Literatur vielfach beschrieben [19] [66]. Dabei werden oft Messungen am Synthesegasprüfstand herangezogen, um neue Erkenntnisse zu gewinnen, was allerdings, je nach Gaszusammensetzung im Zulauf, zu Abweichungen vom Realverhalten führt. Beispielsweise sei hier die Regeneration mit reinem H₂ oder ohne Restsauerstoff erwähnt, wodurch zwar einzelne Einflüsse detailliert herausgefiltert werden können, das Verhalten am Motorprüfstand folglich aber deutliche Abweichungen zeigt. Aufbauend auf die von der Literatur bekannten Ergebnisse, wurden ausführliche Messungen durchgeführt um ein Detailverständnis für den NO_x-Speicherkatalysator im Motorbetrieb zu entwickeln. Aufgrund des hohen Versuchsumfanges wird hier nur ein exemplarischer Auszug der durchgeführten Untersuchungen präsentiert. Weitere Auswertungen und Betrachtungen der gewonnen Erkenntnisse sind in [25] beschrieben.

4.1.1 Versuchsaufbau

Der verwendete Motor ist bereits in Kapitel 2.4 beschrieben und wird hier nicht mehr weiter erörtert. Das Abgasnachbehandlungssystem bestand aus unterschiedlichen Varianten von NO_x-Speicherkatalysatoren sowie einem katalytisch beschichteten Dieselpartikelfilter (cDPF). Letzterer war durch den Einsatz von ND-AGR im Großteil der untersuchten Betriebspunkte erforderlich. Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abbildung 4-1 dargestellt.

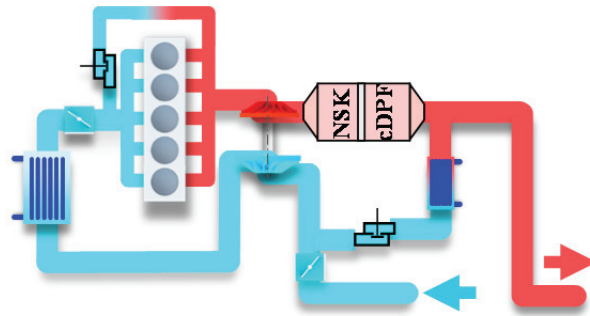


Abbildung 4-1: Versuchsaufbau bei den Detailuntersuchungen zum NSK

4.1.2 Untersuchte Betriebspunkte

Die NO_x-Speicherfähigkeit eines NSK ist neben der Temperatur auch stark von der Raumgeschwindigkeit abhängig. Durch die vorwiegende Betriebsweise mit ND-AGR ist der gesamte Massenfluss von Abgas- und AGR-Massenstrom zu berücksichtigen. Für die Untersuchungen wurden daher drei Punkte mit niedriger Raumgeschwindigkeit (BP 1, 2, 3) und drei Punkte mit mittlerem Massenstrom (BP 4, 5, 6) gewählt [25]. Zudem wurden weitere 3 Betriebspunkte bei hohen Massenströmen und Temperaturen definiert, siehe Abbildung 4-2. Die Temperatur des Speicherkatalysators während der Untersuchungen wich dabei teilweise deutlich von den hier gezeigten rein stationären Bedingungen ab.

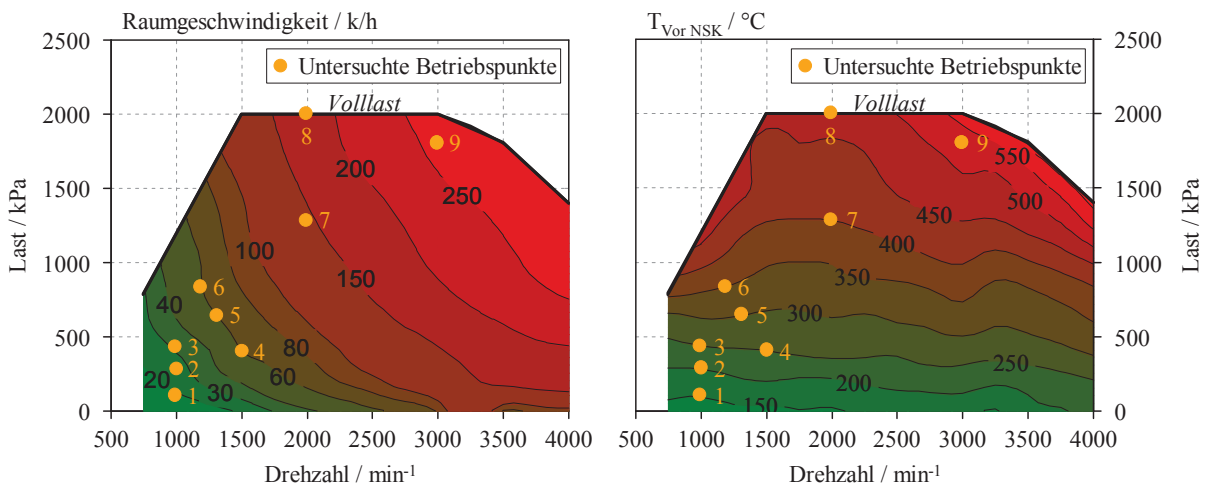


Abbildung 4-2: Untersuchte Betriebspunkte der NO_x-Speicherkatalysatoren [25]

4.1.3 Betriebsbereich eines NO_x-Speicherkatalysators

Der NO_x-Speicherkatalysator stellt eine Erweiterung des Dieseloxydationskatalysators dar. Aufgrund der erhöhten Anzahl an Washcoatkomponenten zeichnet er sich folglich durch deutlich mehr Funktionalitäten aus [17]. Die beim DOC ablaufenden Oxidationen von CO,

HC und NO sowie die O₂-Einspeicherung laufen beim NSK im Magerbetrieb analog zum DOC ab, ergänzend dazu werden Stickoxide eingespeichert.

Der typische Betriebsbereich eines NSKs liegt im Bereich zwischen 150°C und 500°C. Die optimale NO_x-Speicherung wird zwischen 200°C und 300°C erreicht, siehe Abbildung 4-3(a). Bei Temperaturen unter 200°C ist die NO_x-Einspeicherung durch die geringe Oxidationsgeschwindigkeit von NO zu NO₂ begrenzt, sowie durch das im Allgemeinen zu träge Ablaufen der Reaktionen bestimmt. Dagegen ist der Hochtemperaturbereich primär durch den thermischen Zerfall der Nitate bzw. die Speicherfähigkeit des Oberflächenmaterials limitiert [22] [20] [67].

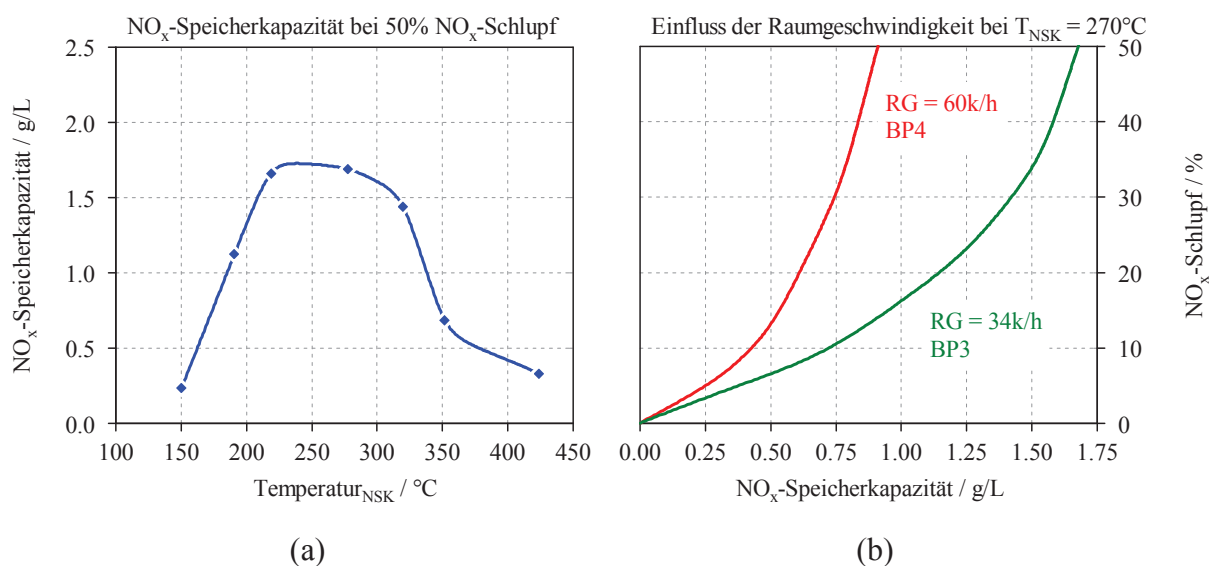


Abbildung 4-3: NO_x-Speicherfähigkeit über Temperatur (a) [22] und Einfluss der Raumgeschwindigkeit beim Katalysator MY11 (b) [25]

Einschränkungen im Hochlastbereich ergeben sich allerdings nicht nur durch die verringerte Speicherfähigkeit sondern ebenso durch die Regenerationsmöglichkeiten. Die Darstellung der Fettverbrennung ist nur bis zu gewissen Lasten möglich, darüber hinaus sind die Grenzen des Brennverfahrens erreicht, wobei insbesondere der massive Temperaturanstieg vor Turbolader sowie im NSK erwähnt sei. Zudem sind niedrige Raumgeschwindigkeiten vorteilhaft, da bei hohen Massendurchsätzen die Reaktionszeiten an der katalytisch aktiven Schicht oftmals nicht mehr ausreichen um zufriedenstellende Konvertierungsraten zu erreichen, siehe Abbildung 4-3(b). Auf der Niedertemperaturseite stellt wiederum die Möglichkeit des Fettfahrens eine Grenze dar. Unterhalb einer gewissen Einspritzmenge ist eine innermotorische Fettverbrennung nicht akzeptabel darstellbar. Des Weiteren muss eine ausreichend hohe Temperatur am NSK vorliegen um eine erfolgreiche Regeneration durchführen zu können, abhängig von der Beschichtungstechnologie um 250°C. Daraus ergibt sich der in Abbildung 4-4 dargestellte, relativ eingeschränkte Betriebsbereich für die

Anwendung des NO_x-Speicherkatalysators in einem typischen Abgastemperaturkennfeld [22] [67] [68].

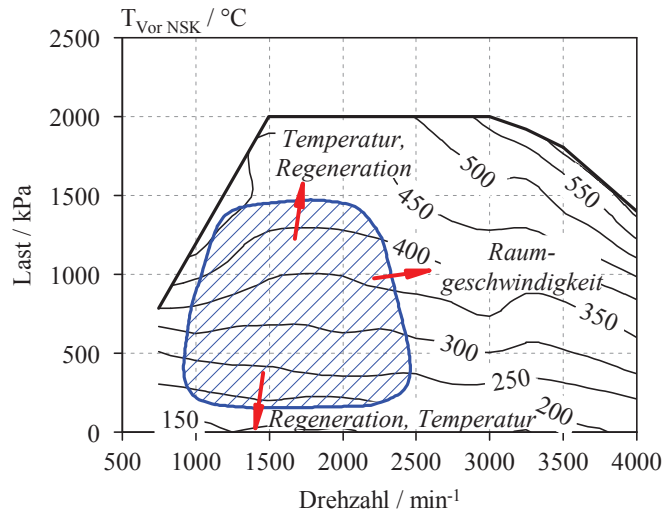
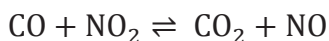


Abbildung 4-4: Bevorzugter Betriebsbereich des NO_x-Speicherkatalysators [22]

4.1.4 Verhalten im Magerbetrieb - Stickoxidspeicherung

Um die chemischen Vorgänge im NO_x-Speicherkatalysator besser beurteilen zu können wurden Messungen vor, im und nach dem NSK durchgeführt. Aus den Messdaten war es anschließend möglich 3D-Diagramme zu erstellen, um anschaulich darstellen zu können, wie sich der NSK über Lauflänge und Zeit verhält.

Da die Einspeicherung von NO deutlich langsamer ist als die von NO₂ [17], und mitunter in [19] nachgewiesen wurde, dass die direkte NO-Einspeicherung am Barium vernachlässigbar ist, kann davon ausgegangen werden, dass lediglich NO₂ am Barium eingespeichert werden kann, was zudem in [21] bestätigt wird. Betrachtet man den Verlauf des NO_x-Schlupfes in Abbildung 4-5, so ist zu erkennen, dass die NO_x-Einspeicherung vorwiegend im hinteren Teil des Katalysators abläuft. Erklärbar ist dies dadurch, dass sich im vorderen Teil des Katalysators noch vergleichsweise hohe Mengen an CO und HC befinden, die die NO_x-Einspeicherung inhibieren. Die Oxidation genannter Emissionen erfolgt neben Sauerstoff auch mit NO₂, siehe Formel 4-1, wodurch erst bei der Abwesenheit von CO und HC akzeptable Mengen an NO₂ vorhanden sind, die anschließend eingespeichert werden können. Die zugehörigen Bruttoreaktionsgleichungen sind in Kapitel 4.1.7 durch die Formeln 4-2 bis 4-9 beschrieben. Die NO_x-Einspeicherung ist folglich auch stark vom CO- bzw. HC-Niveau abhängig.



4-1

BP6, $T_{\text{NSK}} = 330^\circ\text{C}$, NO_x-Eintritt = 400ppm, Technologie MY11, NSK bei Start leer, Raumgeschwindigkeit = 60k/h

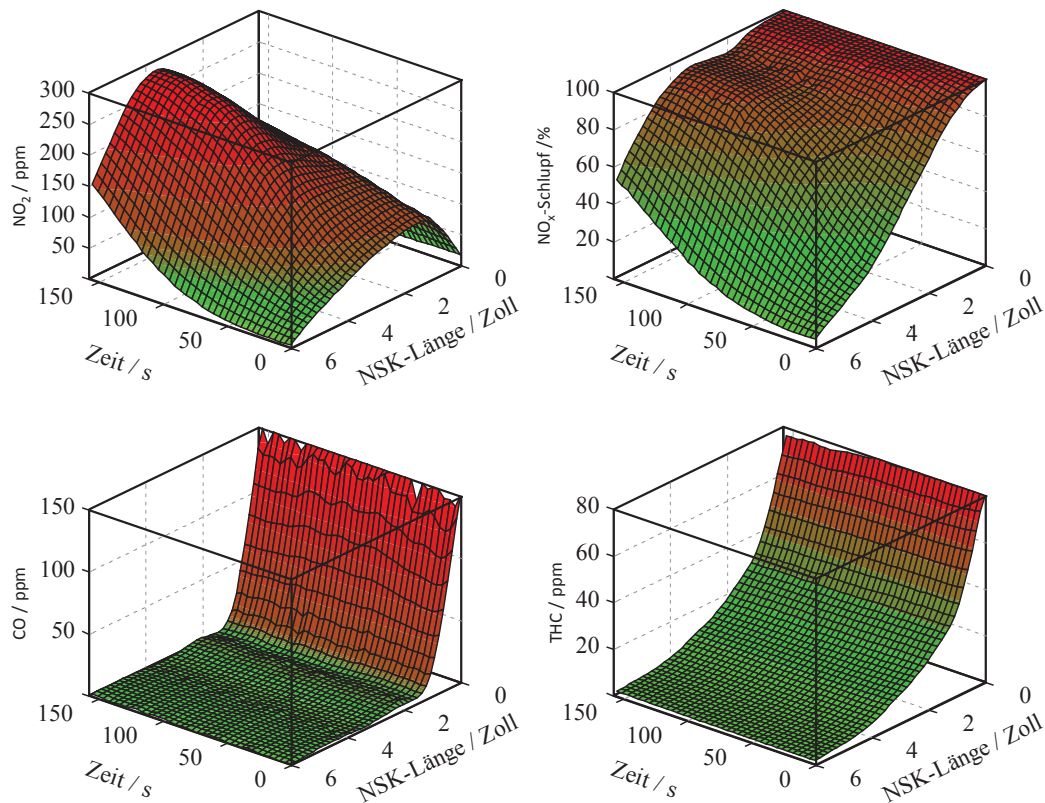


Abbildung 4-5: Verhalten des NO_x-Speicherkatalysators im Magerbetrieb bei niedriger CO- und HC-Konzentration

Betrachtet man den NO₂-Verlauf über der Lauflänge des Katalysators zu Beginn der Einspeicherung so ist deutlich zu erkennen, dass die NO₂-Bildung erst bei Abwesenheit der genannten Emissionen stattfindet. Das gebildete NO₂ wird anschließend im hinteren Teil des Katalysators eingespeichert. Je geringer daher das CO- und HC-Niveau ist, desto weiter vorne im Katalysator kann folglich die NO_x-Einspeicherung beginnen.

Mit fortschreitender Einspeicherungsdauer wird die Nitratschicht an der Oberfläche und in den Poren des Bariumpartikels immer dichter, wodurch die Stickoxide zur weiteren Speicherung ins Innere des Partikels durch die Bariumnitratschicht hindurchdiffundieren müssen, siehe Abbildung 4-6. Folglich verschlechtert sich mit fortschreitender Beladung des NO_x-Speichers die Einspeicherung sukzessive und der NO_x-Schlupf nimmt zu [17]. Gleichzeitig nimmt im Inneren des NSK die gemessene NO₂-Menge deutlich zu, was darauf hindeutet, dass ein Teil der NO₂ über den direkten Spillover⁷ eingespeichert wird [39] [69] [70] [71], da sonst eine Zunahme der NO₂-Konzentration mit fortschreitender Einspeicherungsdauer nicht zu erklären ist. Erst wenn die Speichermenge des Bariumpartikels zusehends erschöpft ist, desorbieren die

⁷ Direkte Übertragung von NO_x von Platin auf Barium anstelle der Desorption in die Gasphase und erneuter Adsorption am Barium.

NO₂ folglich wieder in die Gasphase und können gemessen werden. Die Abnahme der NO₂-Menge über der Lauflänge bestätigt schließlich, dass NO₂ sowohl über den direkten Spillover als auch über die erneute Adsorption an Barium eingespeichert wird, siehe Abbildung 4-5.



Abbildung 4-6: Wachstum der Bariumnitratschicht während der Einspeicherung [17]

Bei hoher CO- und HC-Konzentration im Zulauf wird, entsprechend dem oben gesagten, das gesamte NO₂ bei Eintritt in den NSK zu NO reduziert, siehe Abbildung 4-7. Die Oxidation genannter Substanzen, insbesondere der Kohlenwasserstoffe, erfolgt über einen deutlich längeren Bereich, wodurch die Stickoxidspeicherung erst im hinteren Bereich effizient erfolgt

BP4, T_{NSK} = 260°C, NO_x-Eintritt = 50ppm, Technologie MY11, NSK bei Start leer, Raumgeschwindigkeit = 60k/h

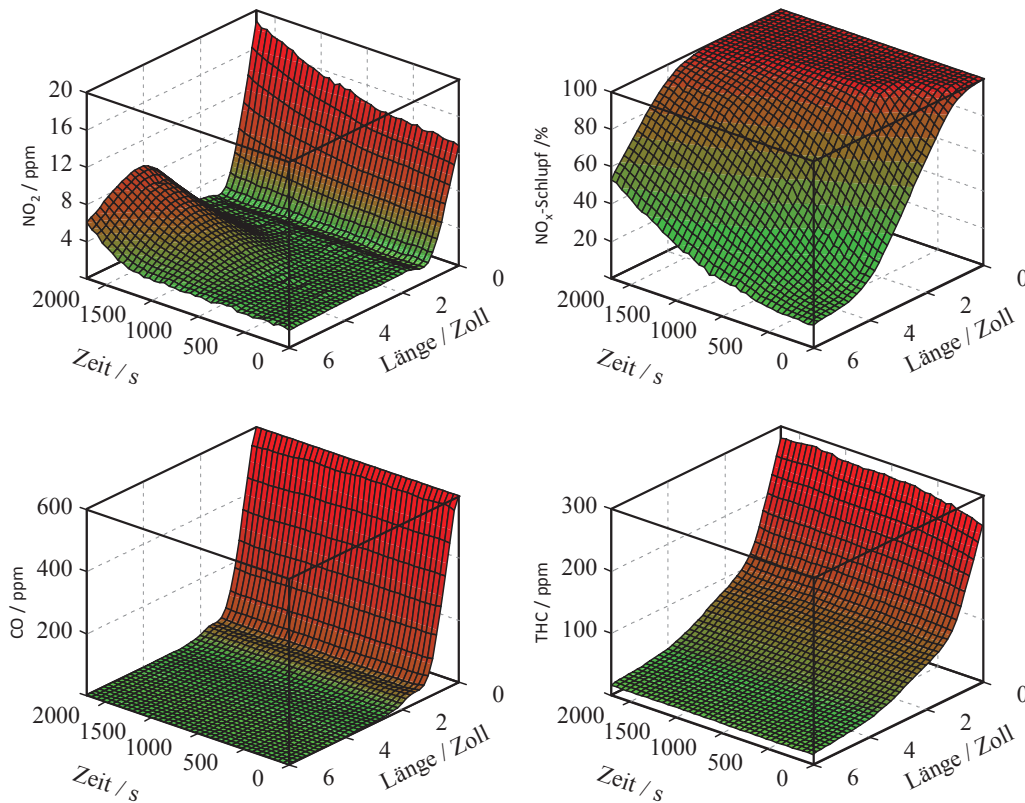


Abbildung 4-7: Verhalten des NO_x-Speicherkatalysators im Magerbetrieb bei hoher CO- und HC-Konzentration

und die maximale Speichermenge daher deutlich geringer ist als beim zuvor betrachteten Betriebspunkt. Ein Blick auf die NO₂-Konzentration zeigt, dass insbesondere zu Beginn keinerlei NO₂-Bildung gemessen werden kann, was wiederum auf den Spillover zurückgeführt wird. Mit fortschreitender Versuchsdauer ist jedoch NO₂ messbar, was bedeutet, dass die NO_x-Speicherplätze allmählich belegt sind und das oxidierte NO in die Gasphase desorbieren muss.

Die maximale NO_x-Speichermenge ist folglich massiv durch die Dimensionierung beeinflussbar. Wie aus Abbildung 4-8 zu erkennen, führt eine Vergrößerung des Katalysatorvolumens um 50% zu einer überproportionalen Verbesserung bei der NO_x-Einspeicherung. Dies ist wie bereits erwähnt darauf zurückzuführen, dass im vorderen Teil des Katalysators primär Oxidationsvorgänge ablaufen und erst bei geringem CO- und HC-Niveau, sprich im hinteren Teil des NSK, die Einspeicherung funktioniert [19] [25] [22].

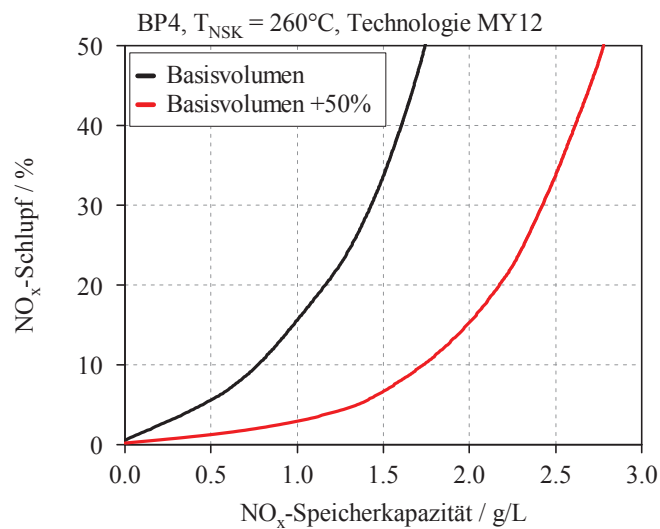


Abbildung 4-8: Einfluss der Katalysatorgröße auf das NO_x-Speicherverhalten

4.1.5 Regenerationsverhalten – Auslagerung und Reduzierung der Stickoxide

Mit fortlaufender Speicherdauer kann der NSK immer weniger Stickoxide einlagern, weshalb letzterer nach Erreichen des maximal zulässigen NO_x-Schlupfes regeneriert werden muss, was durch eine kurzzeitige unterstöchiometrische Verbrennung innermotorisch realisiert wird, siehe Kapitel 3.

4.1.5.1 Schematische Vorstellung der Regeneration

In der Literatur gibt es zahlreiche Veröffentlichungen, in denen davon ausgegangen wird, dass die Reduktionsmittel wie eine Art Regenerationsfront durch den Katalysator wandern wo die Stickoxide ausgelagert und reduziert werden [17] [19] [26] [72]. In Abbildung 4-9 ist schematisch eine NSK-Regeneration mit Wasserstoff als Reduktionsmittel dargestellt, die eine vereinfachte Vorstellung, wie die NO_x-Regeneration abläuft, liefert. Der Wasserstoff

dient einerseits zur Auslagerung und Reduktion der Stickoxide, andererseits wird selbiger auch mit dem vom Cer freigesetzten Sauerstoff oxidiert. Zu erkennen ist des Weiteren, dass das gebildete NH₃ teilweise wiederum zur Stickoxidreduktion genutzt wird, während der andere Teil den Katalysator, ebenso wie das gesamte produzierte N₂O, unverändert verlässt. Die schematische Darstellung soll die Vorstellung über die im Katalysator ablaufenden Reaktionen fördern, liefert jedoch keine Aussagen darüber, wo und in welchen Mengen bestimmte Reaktionen bevorzugt ablaufen. Zu erkennen ist darüber hinaus auch, dass die Oxidationsreaktionen am Platin bzw. Palladium ablaufen, die Reduktion der Stickoxide allerdings auf Rhodium, weshalb letzteres für den Erfolg der Regeneration von entscheidender Bedeutung ist.

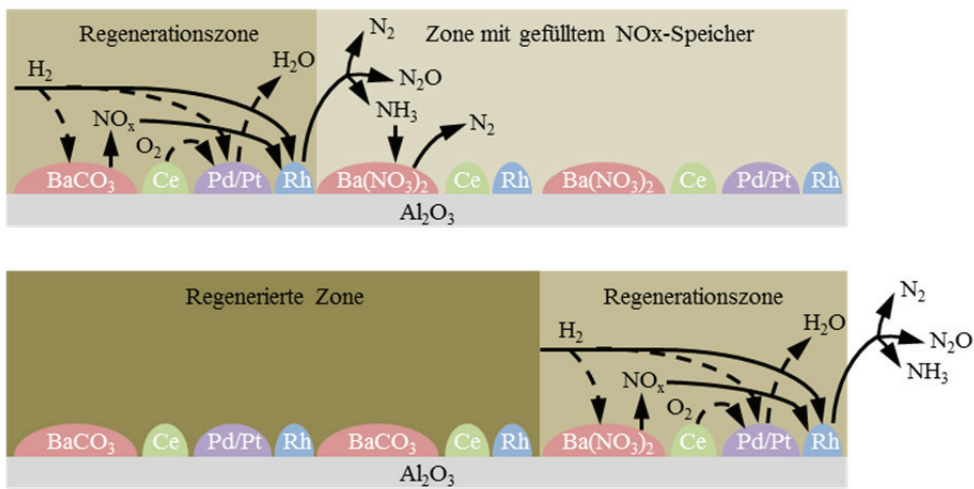


Abbildung 4-9: Schema der NSK-Regeneration mit Wasserstoff [17]

In der Realität sind die Zusammenhänge verständlicherweise wesentlich komplexer, so konkurrieren die Reduktionsmittel CO, HC und H₂ um den vom Cer ausgelagerten Sauerstoff bzw. den Restsauerstoff aus der Verbrennung. Entsprechend umfassender sind die Auslagerungs- und Reduktionsreaktionen. Auch das Ablaufen der Wassergasshiftreaktion bzw. der HC-Reformierung sowie eine Vielzahl anderer Reaktionen sind in der Abbildung nicht berücksichtigt.

4.1.5.2 Ablaufende Reaktionen im Katalysator

Die im NSK ablaufenden Reaktionen sind sowohl für den Mager- als auch den Fettbetrieb in Kapitel 4.1.7 dargestellt. Die Auslagerung der Stickoxide im Fettbetrieb erfolgt mit den generierten Reduktionsmitteln H₂, CO und HC gemäß Formel 4-10 bis 4-13. In wie weit hierbei die direkte Bildung von NH₃ von Relevanz ist kann an dieser Stelle nicht geklärt werden und muss in weiteren Arbeiten verifiziert werden. Einige Veröffentlichungen gehen jedoch davon aus, dass NH₃ als ein Zwischenprodukt bei der NO_x-Auslagerung gebildet wird und dabei als Träger der H-Atome agiert [73] [74] [75].

Die freigesetzten Stickoxide werden anschließend an der Edelmetallbeschichtung weiter zu Stickstoff reduziert, wobei es neben den gewünschten Hauptreaktionen, siehe Formel 4-14 bis 4-23, auch zur Bildung von weiteren, teils unerwünschten Stoffen kommt. So wird gemäß Formel 4-24 bzw. 4-25 aus CO bzw. HC Wasserstoff gebildet, der seinerseits wiederum zur Reduktion der Stickoxide verbraucht wird. Die Bildung von Ammoniak läuft vorzugsweise in jenen Gebieten ab, wo vergleichsweise viel Reduktionsmittel und wenig Stickoxide vorhanden sind, wobei das gebildete NH₃ abermals zur Minderung der Stickoxide beiträgt, siehe Formel 4-26 bis 4-28 [26] [27] [73]. Die Bildung von Lachgas ist hingegen auf Regionen zurückzuführen, wo viele Stickoxide bei relativ niedrigem Reduktionsmittelangebot vorhanden sind, sprich im hinteren Teil des Katalysators, was aus Formel 4-29 und 4-30 zu erkennen ist. Mulla geht in [75] sogar davon aus, dass Lachgas primär aus Ammoniak gebildet wird, siehe Formel 4-31, und den eben genannten Reaktionen 4-29 und 4-30 eher sekundäre Bedeutung zukommt.

4.1.5.3 Regenerationsende bzw. Abbruch der Regeneration

Das Ende der NSK-Regeneration, sprich das Erreichen eines NO_x-freien Zustandes im Speicherkatalysator, ist im Allgemeinen mit drei Größen feststellbar, vgl. Abbildung 4-10:

- *Lambdakreuzung*: Solange der NSK Stickoxide ausgelagert und reduziert ist der λ -Wert nach Katalysator größer als der vor NSK. Zurückzuführen ist dies einerseits darauf, dass CO und H₂ bis zum Leerwerden des Katalysators praktisch vollständig verbraucht werden und demzufolge nach NSK nicht mehr vorhanden ist. Gemäß der Querempfindlichkeit der Sonde auf CO und H₂ führt deren Abwesenheit zu höher angezeigten λ -Werten. Andererseits speichert die Cer-Beschichtung des NSK während der Magerphase Sauerstoff ein und gibt diesen während des Fettbetriebes wieder ab, was den Lambdawert zusätzlich erhöht [76]. Ist der Katalysator nun frei von Stickoxiden kommt es zum Durchbruch von CO und H₂, der λ -Wert der hinteren Sonde sinkt ab, und es kommt zur sogenannten Lambdakreuzung. Dies ist in der Praxis die gängigste Methode um das Leerwerden des NSK zu detektieren und wird mitunter in der Serie eingesetzt.
- *CO- bzw. H₂-Durchbruch*: Wie bereits oben erwähnt ist der CO- bzw. Wasserstoff-Durchbruch in der Regel erst dann messbar, wenn der Katalysator frei von Stickoxiden ist, weshalb diese Durchbrüche ebenfalls auf einen NO_x-freien Zustand hinweisen und somit als Kriterium für den Abbruch der NSK-Regeneration dienen können.

4.1.5.4 Charakterisierung der Vorgänge im Fettbetrieb

In Abbildung 4-10 ist eine typische NSK-Regeneration dargestellt. Sowohl der NO_x- als auch der N₂O-Peak zu Beginn der Fettphase sind dadurch zu erklären, dass nach Umschaltung auf den unterstöchiometrischen Betrieb eine große Menge der NO_x ausgelagert wird und folglich zu reduzieren ist. Insbesondere im hinteren Teil des Katalysators stehen allerdings deutlich weniger Reduktionsmittel zur Verfügung, da letztere teils oxidiert, teils zur Reduktion der

Stickoxide im vorderen Teil des NSK benötigt werden. Demzufolge kommt es insbesondere im hinteren Teil des Katalysators zur N₂O-Bildung bzw. zur verringerten Reduktion der ausgelagerten Stickoxide, weshalb letztere schließlich aus dem Katalysator entweichen. Zudem erfolgt die NO_x-Reduktion deutlich langsamer als die Auslagerung der Stickoxide, was den NO_x-Desorptionspeak zusätzlich begünstigt [19].

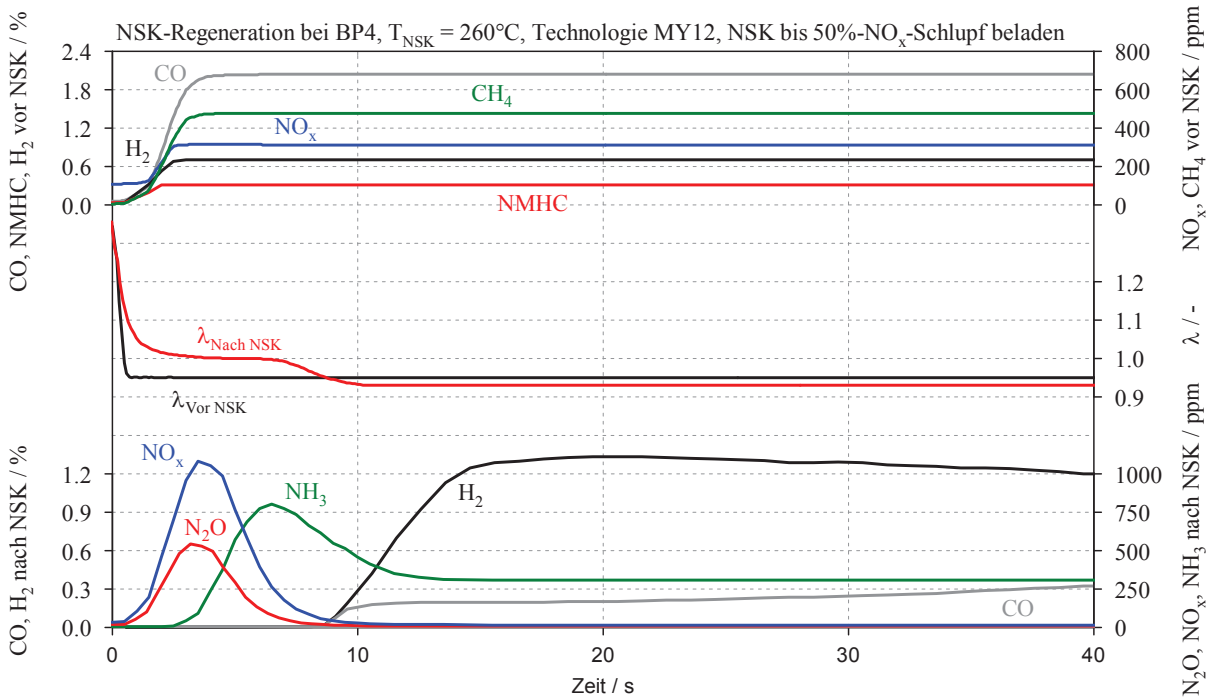


Abbildung 4-10: Vorgang der NSK-Regeneration

Nach Abklingen des NO_x-Desorptionspeaks kommt es zur NH₃-Bildung, wobei diese insbesondere in Regionen wo viel CO bzw. H₂ zur Verfügung steht zu beobachten ist und auch mithilfe von letztgenannten abläuft. Das gebildete Ammoniak wird seinerseits wiederum zur Stickoxidreduktion genutzt. Auch nach der vollständigen Entleerung des Katalysators (Lambdakreuzung) ist eine kontinuierliche NH₃-Bildung festzustellen, obwohl im Katalysator keine NO_x mehr vorhanden sind. Erklärbar ist dies dadurch, dass die vom Motor während der Fettphase generierten Stickoxide bereits im vorderen Teil des Katalysators zu NH₃ reagieren. Folglich ist die nach der Lambdakreuzung generierte NH₃-Menge direkt proportional zu den vom Motor emittierten Stickoxiden (Verhältnis 1:1), was durch einen Blick auf die NO_x-Emissionen vor NSK bzw. die NH₃ nach NSK in Abbildung 4-10 verdeutlicht wird.

Aus besagter Abbildung ist des Weiteren zu erkennen, dass Wasserstoff erst dann nach dem Katalysator messbar ist, wenn keine NO_x mehr vorhanden sind, da der Wasserstoff ansonsten zur Auslagerung und Reduktion der Stickoxide verbraucht wird, bzw. an einer Vielzahl anderer Reaktionen beteiligt ist wie beispielsweise der Ammoniakproduktion. Die gemessene Wasserstoffmenge nach der Lambdakreuzung überschreitet die motorisch generierten H₂ deutlich, was auf die Wassergasshiftreaktion im Katalysator zurückzuführen ist, da das

Wassergasgleichgewicht bei den im NSK vorherrschenden Temperaturen deutlich auf der Seite von H₂ liegt. Auch CO ist, bei geeignet gewähltem λ , erst nach besagter Lambdakreuzung messbar, da dieses ebenfalls zur Regeneration des Speichers und zur Reduktion der NO_x verbraucht wird und daher erst im leeren Zustand messbar ist. Überdies ist zu erkennen, dass im stationären fetten Betrieb (ab ca. Sekunde 20) die Wasserstoffmenge in gleichem Maße abnimmt, wie die Kohlenmonoxid-Emissionen zunehmen. Letzteres ist durch die immer höher werdende NSK-Temperatur und der damit einhergehenden Verschiebung des Wassergasgleichgewichtes erklärbar.

Wasserstoff ist ein deutlich effektiveres Reduktionsmittel als CO und HC, wobei letztere wiederum eine massiv geringere Reduktionsaktivität aufweisen als CO [19] [77]. Ein hoher Gehalt an HC während der Fettphase bewirkt laut [19] eine Verschlechterung der NO_x-Reduktion, was in verschiedenen Versuchen bestätigt werden konnte. Demzufolge ist die motorisch generierte HC-Menge während der NSK-Regeneration möglichst niedrig zu halten.

4.1.5.5 Verhalten der Emissionen über Lauflänge und Zeit

Auch hier wurden, um die chemischen Vorgänge im NO_x-Speicherkatalysator besser beurteilen zu können, Messungen vor, im und nach dem NSK durchgeführt. Aus den Messdaten war es anschließend wiederum möglich 3D-Diagramme zu erstellen, um anschaulich darstellen zu können, wie sich der NSK über Lauflänge und Zeit verhält.

Aus Abbildung 4-11 ist ersichtlich, dass der NO_x-Desorptionspeak zu Beginn der Regeneration über der Lauflänge deutlich zunimmt. Wie bereits erwähnt ist dies darauf zurückzuführen, dass zu Beginn der Regeneration zahlreiche NO_x ausgelagert werden und folglich zu reduzieren sind. Gerade im hinteren Teil des Katalysators stehen allerdings wesentlich weniger Reduktionsmittel zur Verfügung, was durch die ebenfalls in Abbildung 4-11 dargestellten CO- bzw. HC-Emissionen verdeutlicht wird. Die gemessenen NO_x liegen größtenteils in Form von NO vor, was aus dem niedrigen NO₂/NO_x-Verhältnis zu erkennen ist. Letzteres steigt erst gegen Ende der Regeneration, wenn annähernd alle Stickoxide reduziert sind, aufgrund des niedrigen NO_x-Absolutniveaus an. Aus Abbildung 4-11 ist des Weiteren feststellbar, dass die CO- und HC-Emissionen über die Katalysatorlauflänge beinahe zeitunabhängig oxidiert werden, auch wenn keine NO_x mehr vorhanden sind. Einerseits ist dies auf die Oxidation der Reduktionsmittel mit Sauerstoff zurückzuführen, wobei die Sauerstoffkonzentration zu Beginn der Regeneration durch den am Cer gespeicherten Sauerstoff deutlich höher ist. Andererseits dürfte über die Wassergasshiftreaktion (Formel 4-24) bzw. die HC-Reformierung (Formel 4-25) deutlich mehr Wasserstoff produziert werden, da letztere Reaktionen bei verringertem Sauerstoffangebot bzw. NO_x-Abwesenheit verstärkt ablaufen, sodass letztendlich die HC- und CO-Konzentrationen über die Zeit konstant bleiben.

BP4, T_{NSK} = 260°C, Technologie MY11, NSK bis 50%-NO_x-Schlupf beladen, Raumgeschwindigkeit = 60k/h

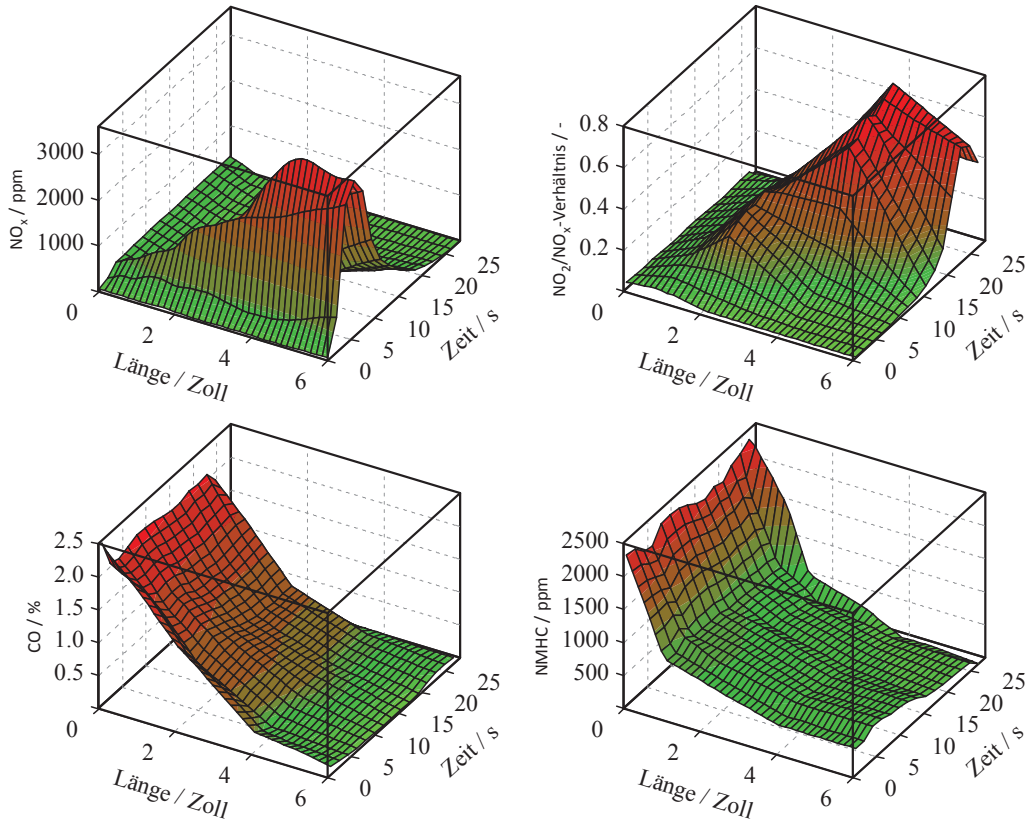


Abbildung 4-11: Verhalten des NO_x-Speicherkatalysators während der Regeneration

Zu Beginn der Regeneration wird der motorisch generierte Wasserstoff bereits im vorderen Teil des NSK oxidiert (Formel 4-2) bzw. zur NO_x-Auslagerung (Formel 4-10) und deren Reduktion (Formel 4-14 und 4-18) verbraucht, vgl. Abbildung 4-12. In wie weit hier möglicherweise die Bildung von Wasserstoff aus CO bzw. HC eine Rolle spielt (Formel 4-24 und 4-25), der anschließend über den direkten Spillover mit Stickoxiden bzw. Nitraten reagiert und folglich nicht messtechnisch erfassbar ist, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden. Zu erkennen ist überdies, dass mit fortschreitender Zeit zwar im Katalysator Wasserstoff messbar wird, dieser jedoch über die Lauflänge reduziert wird (Sekunde 10). Erst wenn der NSK frei von Stickoxiden ist, ist Wasserstoff am Katalysatoraustritt messbar. Der massive Anstieg der H₂-Konzentration gegen Ende der Regeneration hin ist durch die Wassergasshiftreaktion (Formel 4-24) bzw. HC-Reformierung (Formel 4-25) begründet, wobei die H₂-Austrittskonzentration die Eintrittsmenge um ein Vielfaches übersteigt.

Wie bereits erwähnt kommt es vorwiegend im hinteren Teil des Katalysators zur N₂O-Bildung (Formel 4-29 und 4-30) was auf das niedrige Reduktionsmittelangebot in diesem Bereich des NSK (NO/CO>1) zurückgeführt werden kann, siehe Abbildung 4-12. Durch einen verringerten NO_x-Beladungszustand kann demzufolge die N₂O-Bildung massiv verringert werden. Auch durch eine, wie in der Serie üblich, unterbrochene Regeneration, die

in eine kurze, gefolgt von einer längeren Regeneration, unterteilt werden kann, ist es möglich die Lachgasbildung deutlich zu verringern.

Die Entstehung von Ammoniak ist vorwiegend auf Regionen, wo viel CO bzw. H₂ vorhanden ist (Formel 4-26 bis 4-28), zurückzuführen ($\text{NO}/\text{CO} < 1$). Das gebildete Ammoniak wird seinerseits wieder zur Stickoxidreduktion genutzt (Formel 4-20 bis 4-23), was aus Abbildung 4-12 deutlich zu erkennen ist, da die Ammoniakkonzentration über die Lauflänge, nach ihrem Maximum in der Katalysatormitte, über die Lauflänge wieder abnimmt (ca. Sekunde 6). Aus besagter Abbildung ist des Weiteren zu erkennen, dass Ammoniak vorwiegend in Gebieten, wo viel Wasserstoff zur Verfügung steht (Formel 4-26 und 4-28), sprich am Ende der Regeneration, gebildet wird. Dies deutet darauf hin, dass die Entstehung aus CO (Formel 4-27) eher eine untergeordnete Rolle spielt, da gerade dort vergleichsweise wenig Kohlenmonoxid vorhanden ist. Es ist zudem ersichtlich, dass auch nach der vollständigen Regeneration des NSK eine kontinuierliche NH₃-Bildung feststellbar ist ($1 \text{ NO}_x \rightarrow 1 \text{ NH}_3$). Diese wird wie bereits erwähnt am Katalysatoreintritt mit den motorisch generierten NO_x gebildet (Sekunde 25).

Die Temperaturverteilung im Katalysator zeigt, dass zunächst vorrangig die Temperatur am Katalysatoreintritt ansteigt, was auf die dort ablaufenden Oxidationsreaktionen zurückzuführen ist. Die Temperatur im hinteren Teil des Katalysators steigt erst später, nach Beenden der Regeneration an, was hier nicht dargestellt ist.

BP4, $T_{\text{NSK}} = 260^\circ\text{C}$, Technologie MY11, NSK bis 50%-NO_x-Schlupf beladen, Raumgeschwindigkeit = 60k/h

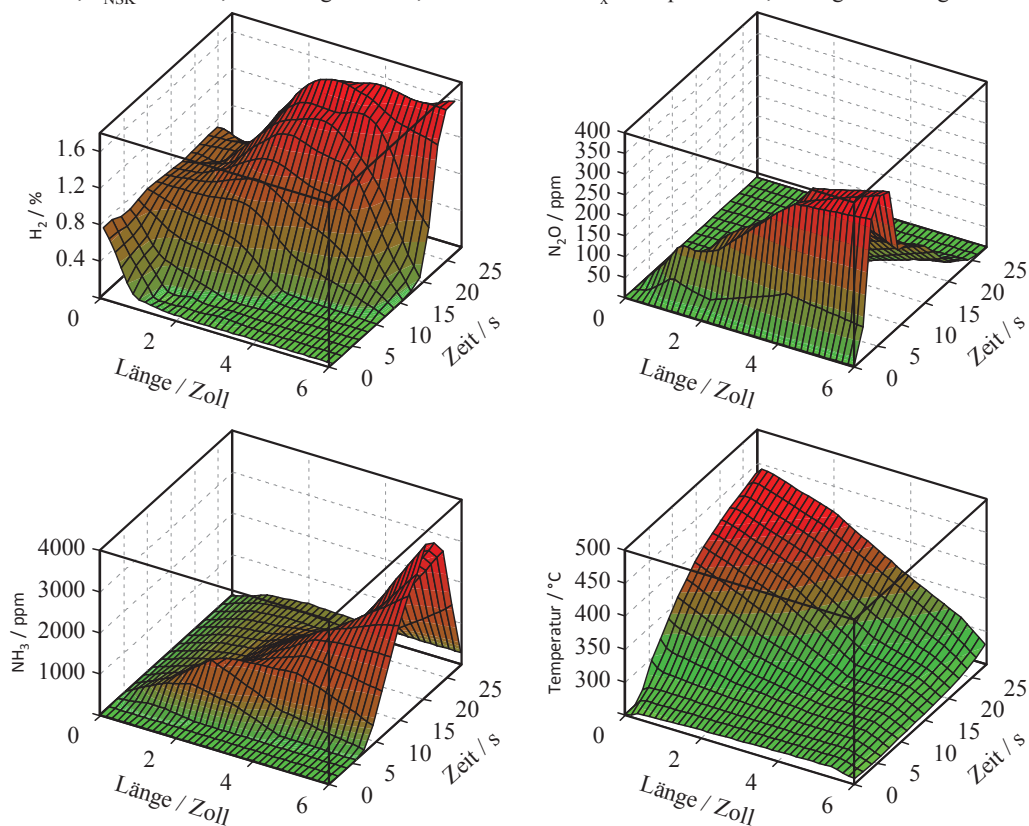


Abbildung 4-12: N₂O-, H₂- und NH₃-Bildung während der Regeneration

Die Wassergasshiftreaktion (Formel 4-24) führt im NSK gegen Ende der Regeneration zu einem massiven Wasserstoffanstieg, da das chemische Gleichgewicht bei den im Katalysator vorherrschenden Temperaturen deutlich auf der Seite von H₂ und CO₂ liegt, siehe Abbildung 4-13. Bei der Auslagerung und Reduktion der Stickoxide kommt es zur Bildung von H₂O weshalb dieses zu Beginn der Regeneration über der Lauflänge des Katalysators stark zunimmt. Selbiges gilt für die Kohlendioxidemissionen. Letztere steigen allerdings, entsprechend der Wassergasshiftreaktion, über die Zeit am Katalysatoraustritt an, während die H₂O-Emissionen deutlich abnehmen.

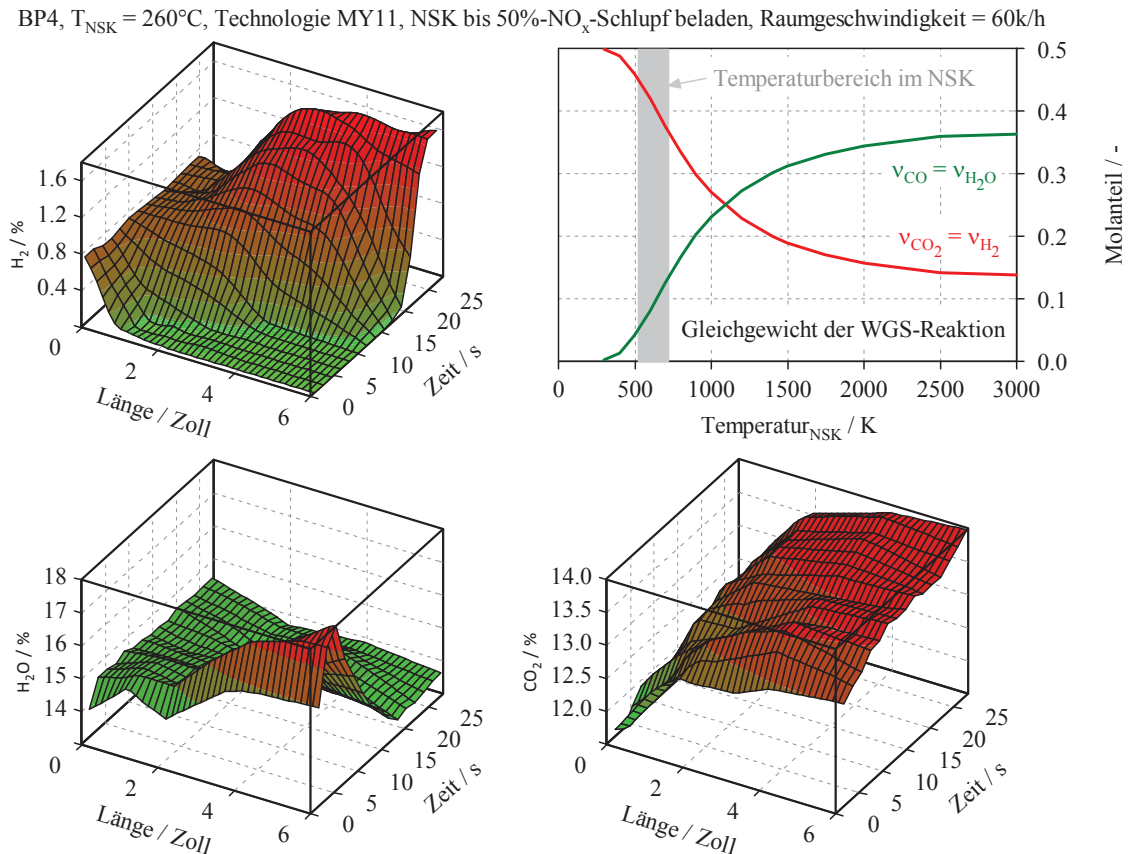
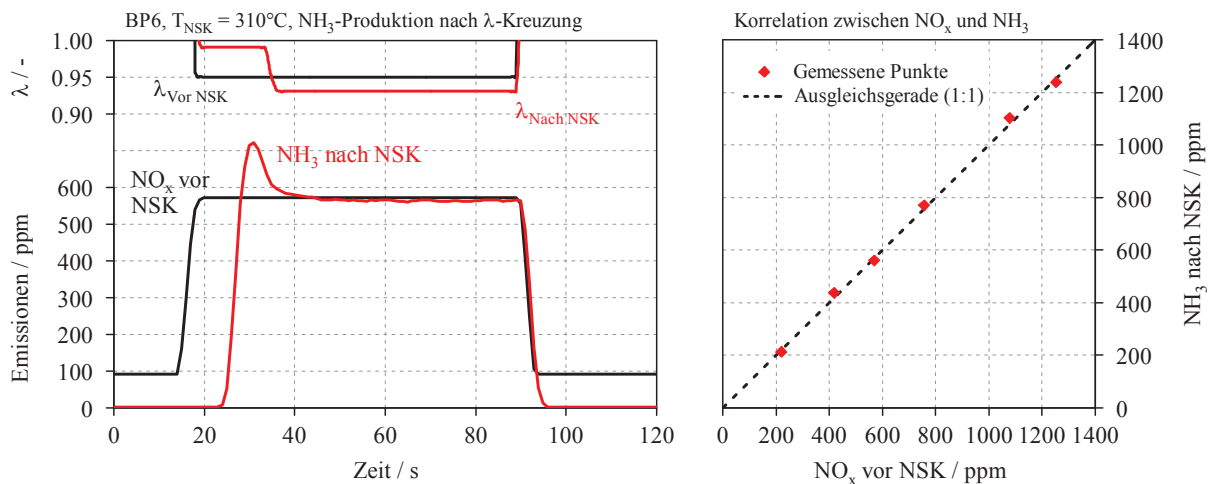


Abbildung 4-13: Wassergasshiftreaktion im NSK

4.1.5.6 Ammoniakbildung nach vollständiger Entleerung des Katalysators

Wie bereits mehrfach erwähnt kommt es auch nach der vollständigen Regeneration des NSK zu einer kontinuierlichen NH₃-Bildung. Die Höhe der produzierten Ammoniakmenge im stationären unterstöchiometrischen Betrieb ist dabei direkt proportional zur NO_x-Konzentration vor Katalysator, siehe Abbildung 4-14. Letztere werden, wie bereits gezeigt, am Katalysatoreintritt im Verhältnis 1:1 zu NH₃ umgewandelt. Dies ist insbesondere von Bedeutung, da die Menge an gebildetem NH₃ im Bereich nach der λ-Kreuzung folglich aktiv durch die Fettkalibrierung beeinflusst werden kann.

Abbildung 4-14: NH₃-Produktion im stationären fetten Betrieb

4.1.6 Verhalten beim Light-off

In Abbildung 4-15 ist das Verhalten des NSK beim Light-off⁸ dargestellt. Die schwarze Linie stellt den Verlauf des Light-offs bei hoher NO_x-Eingangskonzentration dar, die rote jenen bei sehr niedrigen NO_x-Eintrittswerten. Der Light-off kann grundsätzlich in vier Abschnitte unterteilt werden:

- *Kalteinspeicherung*: Im Temperaturbereich bis ungefähr 120°C, sprich vor dem Light-off, kommt es zu einer gewissen CO-Konvertierung. Dies ist dadurch zu erklären, dass, solange der Light-off noch nicht erreicht ist, die gesamte Platinoberfläche mit CO bedeckt wird, wodurch eine gewisse CO-Reduzierung messbar ist [9]. Des Weiteren ist die NO-Oxidation in diesem Temperaturbereich kinetisch gehemmt, wodurch im Katalysator quasi nur NO vorhanden ist. Die Speicherfähigkeit von NO am Barium ist jedoch vernachlässigbar gering [17] [19] [21]. Die NO_x-Einspeicherung ist in diesem Temperaturbereich daher größtenteils darauf zurückzuführen, dass die Stickoxide auf Cer bzw. dem Washcoat physisorbieren⁹. Eine Adsorption von NO auf CeO₂ ist beispielsweise ohne vorherige Oxidation zu NO₂ möglich [17]. Auch eine Verbindung der NO_x mit kondensiertem Wasser ist denkbar. Ferner werden die Kohlenwasserstoffe teilweise adsorbiert, wobei dies auf eine Anlagerung am kondensierten Wasser bzw. auf dem Washcoat zurückzuführen ist.

⁸ Bei der am Prüfstand angewandten Light-off-Prozedur wird der Motor bei leerem NSK kalt gestartet und innerhalb einer Sekunde ein konstanter Betriebspunkt angefahren. Die Verweildauer bei diesem Betriebspunkt beträgt 1500s, wodurch sichergestellt wird, dass der NSK über die gesamte Lauflänge die gewünschte Endtemperatur erreicht.

⁹ Die Physisorption ist eine Form der Adsorption, bei der ein adsorbiertes Molekül allein durch physikalische Kräfte an ein Substrat gebunden wird [137].

- *Beginn der NO-Oxidation:* Im Gebiet zwischen ungefähr 120°C und 155°C kommt es bei der NO_x-Speicherung zu einer Überlagerung zweier Effekte: Einerseits wird der Cer-Speicher voll, bzw. wird die speicherbare NO_x-Menge am Cer mit zunehmender Temperatur geringer. Andererseits führt die beginnende NO-Oxidation dazu, dass NO₂ am Barium eingespeichert werden kann. Der abnehmenden Speicherfähigkeit des Cers ist also die zunehmende Speicherung am Barium überlagert. Im Falle der niedrigen NO_x-Eingangskonzentration (rote Linie) kommt es daher zu einem Anstieg der NO_x-Konvertierung, während bei der hohen Stickoxid-Eingangskonzentration ein leichter Abfall der NO_x-Reduzierung feststellbar ist. Bei dem dargestellten NO₂/NO_x-Verhältnis ist zu beachten, dass dieses lediglich die gemessenen Werte am Katalysatoraustritt repräsentiert. In wie weit es im Katalysator zu einem direkten Spillover der gebildeten NO₂ am Barium kommt, bzw. eine Reduktion der Stickstoffdioxide mit CO (Formel 4-1) oder mit HC vorliegt, kann dadurch allerdings nicht beurteilt werden.
- *Lösen der CO-Bedeckung:* Im Temperaturbereich zwischen 150°C und 180°C kommt es zum Lösen der CO-Bedeckung, wodurch schlagartig mehr CO vorhanden ist. Je nach CO-Eingangskonzentration bzw. gespeicherter CO-Menge kann es daher zu einem Einbruch der CO-Konvertierung kommen. Gleichzeitig wird das durch NO-Oxidation gebildete NO₂ teils zur Reduktion des CO (Formel 4-1) verbraucht, wodurch es ferner zu einem Einbruch der NO_x-Speicherung kommen kann. Überdies ist während dem Lösen der CO-Bedeckung auch ein Einbruch der HC-Konvertierung möglich. Bei der hohen NO_x-Eingangskonzentration (schwarze Linie) ist weder ein Abfall der CO- bzw. HC-Reduzierung noch der NO_x-Konvertierung ersichtlich, was auf die geringe CO-Eingangskonzentration bzw. die geringe gespeicherte CO-Menge zurückgeführt werden kann. Bei der niedrigen NO_x-Eingangskonzentration (rote Linie) sind erwähnte Effekte jedoch deutlich erkennbar.
- *Verhalten nach Light-off:* Nach dem CO-Light-off, sprich bei Temperaturen über ca. 180°C, liegt der CO-Umsatz bei annähernd 100%. Die NO_x-Einspeicherung erfolgt nun alleinig am Barium, wobei der Einspeicherung eine Oxidation der NO am Platin vorausgeht.

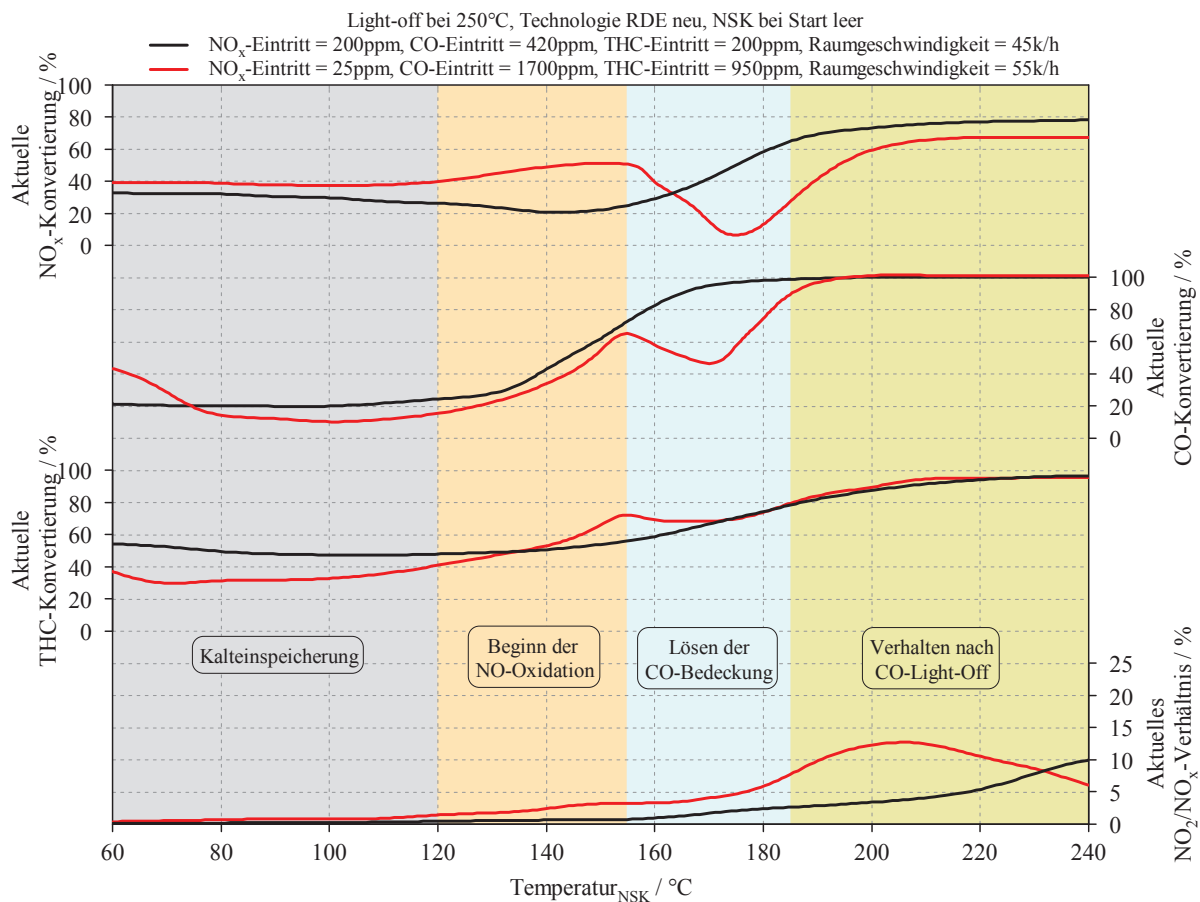


Abbildung 4-15: Verhalten beim Light-off

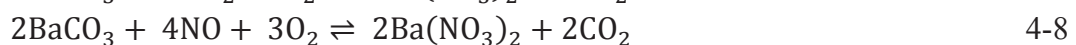
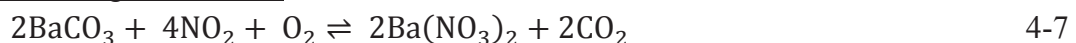
4.1.7 Reaktionsgleichungen

Zusammenfassend können die Reaktionen im Katalysator wie folgt beschrieben werden, wobei als HC-Spezies hier exemplarisch C₃H₆ angenommen wird:

Oxidationsreaktionen am Edelmetallkatalysator:



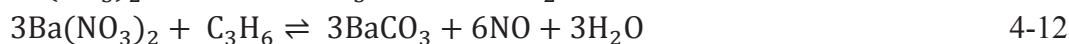
NO_x-Speicherung am Barium:



Sauerstoff Speicherung bzw. Freisetzung am Cer:

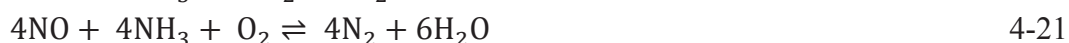


NO_x-Auslagerung am Barium:



NO_x-Reduktion am Edelmetallkatalysator:

• Hauptreaktionen



• Nebenreaktionen:

○ Wasserstoffbildung:



○ Ammoniakbildung:



○ Lachgasbildung:



4.2 Technologiefortschritt

Obwohl mit heutigen NSK-Technologien adäquate Ergebnisse auch in dynamischen Hochlastzyklen dargestellt werden können, ist dennoch ein Fortschritt in der Technologie nötig um höchste NO_x-Umsetzungsraten in weiten Kennfeldbereichen zu realisieren.

Hierzu wurden unterschiedlichste Speicher-katalysatoren untersucht, Details zu Beschichtung, Durchmesser und Zelldichte sind Tabelle 0-1 in Anhang B zu entnehmen. Zwei Katalysatoren waren für die seit September 2014 gültige EU6(b)-Gesetzgebung ausgelegt, und waren folglich entsprechend für Niedertemperaturanwendungen im NEDC bestimmt (MY11 und MY12). Ein weiterer Katalysator ist zur Nutzung in höheren Temperaturbereichen charakterisiert, wie es unter anderem für die Einhaltung der Real-Driving-Emissions (RDE) ab 2017 nötig sein wird.

Die Ergebnisse der stationären NO_x-Speichertests sind in Abbildung 4-16 dargestellt. Das geringe NO_x-Speichervermögen der Katalysatoren unter 200°C ist darauf zurückzuführen, dass unter besagter Temperatur die Oxidation von NO zu NO₂ nur sehr langsam erfolgt. Letztere ist jedoch notwendig um akzeptable Mengen NO_x am Barium einspeichern zu können. Andererseits werden die Nitrate ab ungefähr 400°C instabil, wobei sich gleichzeitig das chemische NO₂/NO_x-Gleichgewicht auf die Seite von NO verschiebt. Entsprechend sinkt das Speichervermögen bei hohen Temperaturen wieder [6] [25].

Vergleicht man die NO_x-Speicherfähigkeit der Katalysatoren, so ist zu erkennen, dass die Speicherfähigkeit des RDE-Katalysators im Hochtemperaturbereich deutlich größer ist, vgl. Abbildung 4-16. Bei Temperaturen unter 250°C weist letzterer, verglichen mit den beiden anderen Katalysatoren, allerdings eine deutlich geringere NO_x-Speicherkapazität auf. Dies ist, wie bereits erwähnt, darauf zurückzuführen, dass der RDE-Katalysator für Anwendungen im höheren Temperaturbereich ausgelegt wurde [25].

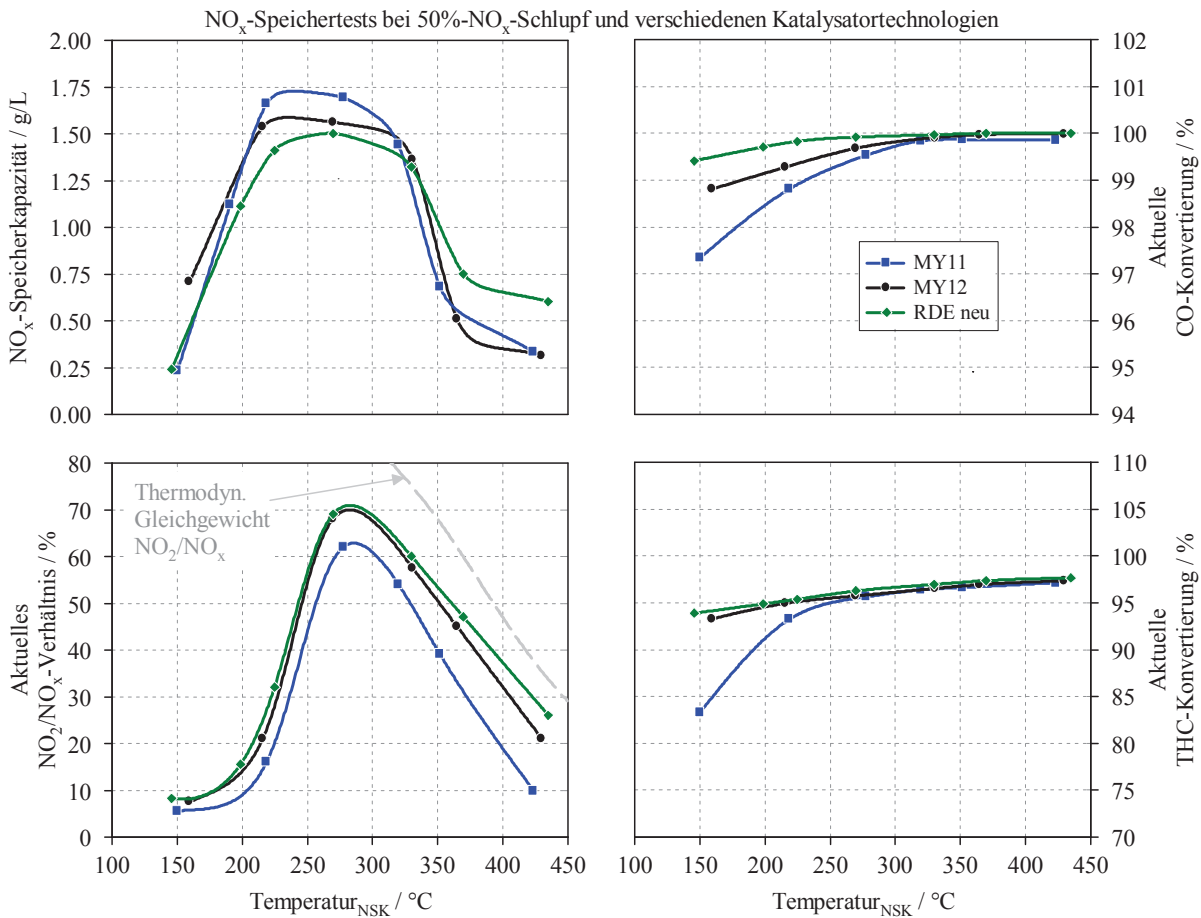


Abbildung 4-16: Charakterisierungsergebnisse für verschiedene NSK-Technologien [25]

Des Weiteren ist eine Verbesserung im Oxidationsverhalten feststellbar. Diese Verbesserung wird insbesondere beim Vergleich der Technologien MY11 und MY12 deutlich. Die schlechtere Oxidationsfähigkeit des Katalysators MY11 ist auch aus dem niedrigeren NO₂/NO_x-Verhältnis zu erkennen, wodurch sich insbesondere ab 350 °C geringe NO_x-Speichermengen ergeben. Das NO₂/NO_x-Verhältnis ist bei niedrigen Temperaturen zwar thermodynamisch begünstigt jedoch kinetisch limitiert. Zudem wird das gebildete NO₂ größtenteils als Oxidationsmittel für CO und HC genutzt, da Stickstoffdioxid, verglichen mit Sauerstoff, reaktiver ist. Bei hohen Temperaturen wird die NO₂-Bildung hingegen durch das thermodynamische Gleichgewicht begrenzt [25] [78].

Um die erzielbare Stickoxidreduktion im kombinierten Mager/Fettbetrieb beurteilen zu können, wurden bei verschiedenen Temperaturen Messungen mit einem definierten Mager/Fettverhältnis durchgeführt. Bei geeigneten Parametern erreicht der Katalysator nach einer Einschwingphase einen quasistationären Zustand, was durch eine zeitlich konstante NO_x-Reduktion gekennzeichnet ist, siehe Abbildung 4-17(a). Für eine entsprechend hohe Stickoxidreduktion ist hierbei neben einer hohen NO_x-Speicherkapazität auch eine möglichst effektive Regeneration erforderlich.

Obwohl der RDE-Katalysator im Niedertemperaturbereich die geringste NO_x-Speicherkapazität aufweist, ist seine kumulierte DeNO_x-Effizienz dennoch am höchsten, siehe Abbildung 4-17(b). Erklärt werden kann dies durch die Weiterentwicklung der Katalysator-Technologie, wodurch insbesondere im Niedertemperaturbereich das Regenerationsverhalten massiv verbessert werden konnte. Auch im höheren Temperaturbereich ist die kumulierte Stickoxidreduktion höher, wobei hier bereits die gespeicherte NO_x-Menge jene der anderen Technologien übersteigt, weshalb hier von annähernd gleichem Regenerationsverhalten ausgegangen werden kann. Die kumulierte Stickoxidreduktion des RDE-Katalysators ist somit im gesamten Temperaturbereich höher als die der anderen Technologien.

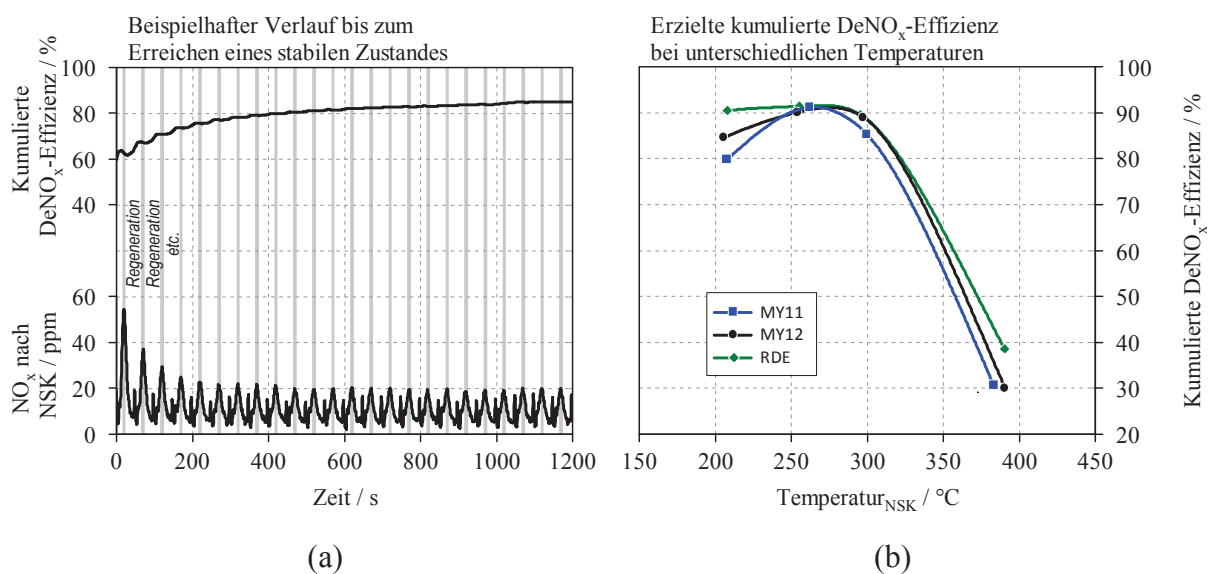


Abbildung 4-17: Einstellen (a) und erzielte kumulierte DeNO_x-Effizienz (b) [25]

Aus dem Light-off-Verhalten in Abbildung 4-18 ist zudem ersichtlich, dass die NO_x-Kalteinspeicherung bei den beiden neueren Technologien (MY12, RDE) deutlich verbessert werden konnte. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die leicht erhöhte NO₂-Bildung der RDE-Technologie im Temperaturbereich zwischen 120°C und 155°C zur höchsten NO_x-Konvertierung führt. Wie in Kapitel 4.1.6 beschrieben ist dies jener Bereich wo die NO-Speicherung am Cer nachlässt und die NO₂-Einspeicherung am Barium beginnt. Ferner wird der CO- bzw. THC-Light-off mit den neueren Katalysatoren bereits früher erreicht, wobei auch hier der RDE-Katalysator am besten abschneidet. Überdies weist der RDE-Katalysator die höchste THC-Kalteinspeicherung auf, sodass bei niedrigen Temperaturen bereits annähernd 50% der Kohlenwasserstoffe reduziert werden.

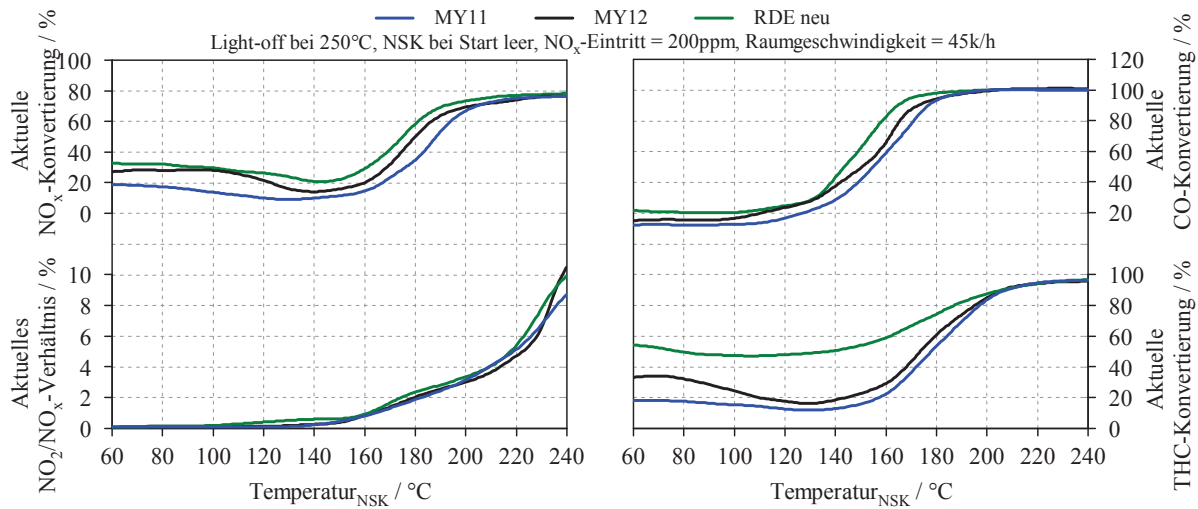


Abbildung 4-18: Verhalten der unterschiedlichen Technologien beim Light-off

4.3 Katalysatoralterung

Das Alterungsverhalten von NO_x-Speicherkatalysatoren wird in der Literatur größtenteils mithilfe von Messungen am Synthesegasprüfstand beschrieben [11] [17] [35] [79] [80]. Wie in Kapitel 2.2.7 erörtert, kommt es bei der Alterung des NO_x-Speicherkatalysators, neben der Sinterung der Edelmetalle, zur Verminderung der spezifischen Oberfläche des Washcoatmaterials bzw. der Speicherkomponente sowie zur Phasenumwandlung des NO_x-Adsorbers und des Washcoatmaterials (Bildung von Mischoxiden). Um den Einfluss der Katalysatoralterung im realen Motorbetrieb untersuchen zu können wurde ein Katalysator der RDE-Technologie 16 Stunden bei 750°C hydrothermal ofengealtert. Beschichtung, Durchmesser und Zelldichte sind ident mit dem in den vorherigen Kapiteln beschriebenen RDE-Katalysator, sodass präzise Aussagen über den Einfluss der Alterung auf die Performance des Katalysators möglich waren.

Vergleicht man die Ergebnisse der stationären NO_x-Speichertests für den gealterten und neuen Katalysator in Abbildung 4-19, so ist die deutlich geringere NO_x-Speicherfähigkeit bei gleichzeitig verringerter CO- und HC-Konvertierung zu erkennen. Der Rückgang der Platin-Dispersion führt dabei einerseits zu einer verringerten NO₂-Bildung, andererseits bedingt sie eine Verringerung der CO-Oxidation, wodurch gebildetes NO₂ wiederum zur Oxidation letzterer verbraucht wird. Überdies führt die Platinsinterung zu einer Verschlechterung des direkten Spillovers bei der NO_x-Einspeicherung. Zudem kommt es wie erwähnt zur Bildung von Mischoxiden, die die NO_x-Speicherung ebenfalls deutlich verringern. Auch die genannte Verminderung der spezifischen Oberfläche des Washcoatmaterials sowie der Speicherkomponente führen zu einer nachlassenden NO_x-Speicherung [17]. Die Alterung der NO_x-Speicherkatalysatoren ist also durch unterschiedlichste sowie sich gegenseitig beeinträchtigende Einflüsse gekennzeichnet, die teils bis heute nicht vollständig entschlüsselt bzw. verstanden sind.

Bei dem in Abbildung 4-19 dargestellten NO₂/NO_x-Verhältnis ist zu beachten, dass sich die dargestellten Werte auf den Zeitpunkt von 50%-NO_x-Schlupf nach Katalysator beziehen. Durch das geringere NO_x-Speichervermögen des NSK ist der Wert des gealterten Katalysators entsprechend früher gemessen. Im Allgemeinen ist über die Zeit, insbesondere in dynamischen Emissionierungszyklen, jedoch eine erhöhte NO₂-Bildung feststellbar [25].

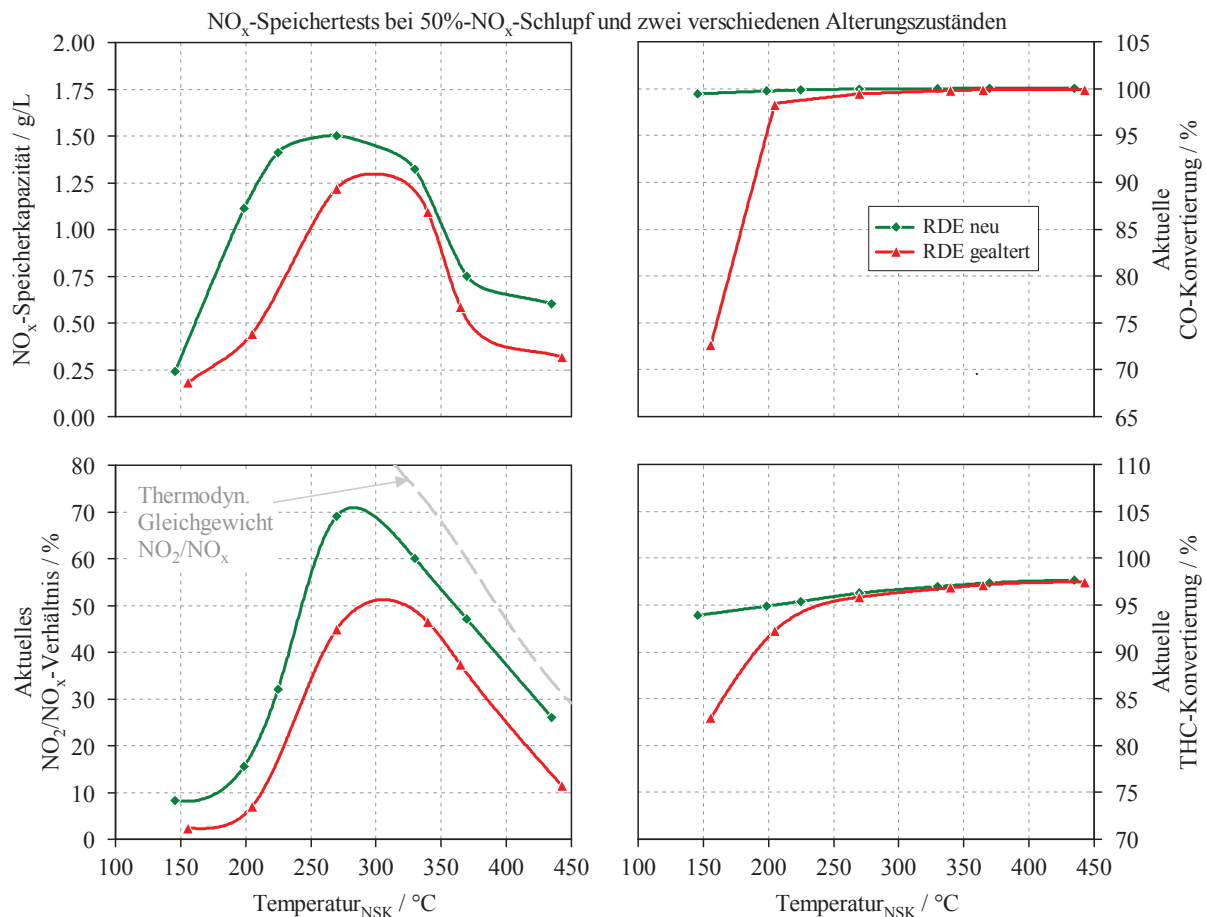


Abbildung 4-19: Charakterisierungsergebnisse des neuen und gealterten RDE-Katalysators [25]

Ferner nimmt die NO_x-Speicherkapazität mit höheren Raumgeschwindigkeiten verhältnismäßig stärker ab als bei niedrigen, was aus Abbildung 4-20 zu erkennen ist. Obwohl der Rückgang der NO_x-Speicherfähigkeit bei den hier dargestellten Raumgeschwindigkeiten absolut gesehen auf vergleichbarem Niveau liegt, bedeutet dies prozentuell gesehen beinahe eine Verdoppelung des Verlustes von niedriger auf hohe Raumgeschwindigkeit.

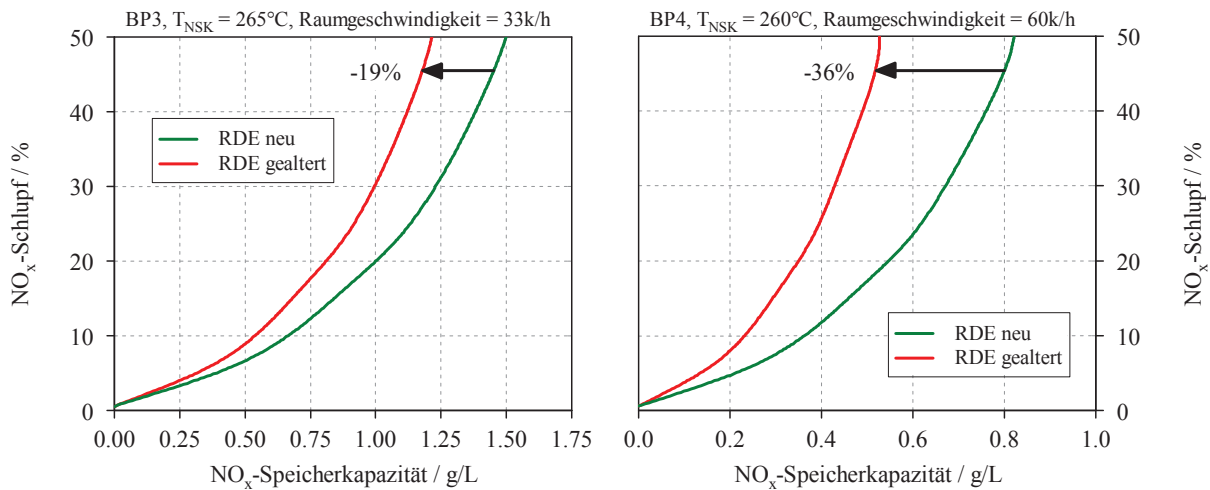


Abbildung 4-20: NO_x-Speicherkapazität bis zum Erreichen von 50%-NO_x-Schlupf

Wie aus Abbildung 4-21(a) ersichtlich, führt die Alterung nicht nur zu einer verringerten NO_x-Speicherkapazität, sondern auch zu einem massiv schlechteren Regenerationsverhalten. Neben einem höheren NO_x-Desorptionspeak ist auch eine verstärkte N₂O-Bildung feststellbar.

Zudem weist der gealterte Katalysator einen höheren CO-Durchbruch auf, was auf die schlechtere Oxidationsfähigkeit durch Edelmetallsinterung sowie das reduzierte Sauerstoffangebot während der Fettphase infolge verringerter O₂-Speicherung in der Magerphase hindeutet [17]. Darüber hinaus führt die, trotz niedrigerer NO_x-Speichermenge im gealterten Zustand, gleichbleibende Regenerationsdauer mit demselben Ziel-Lambda zu einer verhältnismäßigen Überdosierung des NSK und folglich zu erhöhten CO-Emissionen. Andererseits ist eine schlechtere NO_x-Regenerationskinetik denkbar, wodurch sich der höhere Regenerationsmitteldurchbruch ebenfalls erklären ließe [17]. Ob sich der CO-Durchbruch ferner durch eine verringerte Aktivität der Wassergasshiftreaktion (Formel 4-24) erklären lässt, kann an dieser Stelle nicht beurteilt werden.

Eindeutig zu erkennen ist jedoch die verstärkte NH₃-Bildung im gealterten Zustand. Aufgrund der geringeren Menge an gespeichertem NO_x und Sauerstoff ist vergleichsweise viel Reduktionsmittel bei geringem NO_x-Angebot vorhanden, wodurch die NH₃-Bildung insbesondere gegen Ende der Regeneration und im hinteren Teil des Katalysators begünstigt wird. Als Ursache für die erhöhte NH₃-Bildung wird in [17] daher die in die Länge gezogene Regenerationsfront genannt, zudem wird von einer leichten Änderung der Selektivität der verschiedenen Reduktionen ausgegangen. Ferner ist wiederum die in Kapitel 4.1.5 beschriebene kontinuierliche NH₃-Bildung nach der Lambdakreuzung feststellbar.

Durch die niedrigere NO_x-Speicherfähigkeit im Magerbetrieb, bei gleichzeitig verringerter NO_x-Reduktion während der Regeneration, kommt es in Summe zu einem deutlichen Abfall der kumulierten DeNO_x-Effizienz, siehe Abbildung 4-21(b). Letztere ist dabei im Niedertemperaturbereich deutlich stärker ausgeprägt als bei hohen Temperaturen.

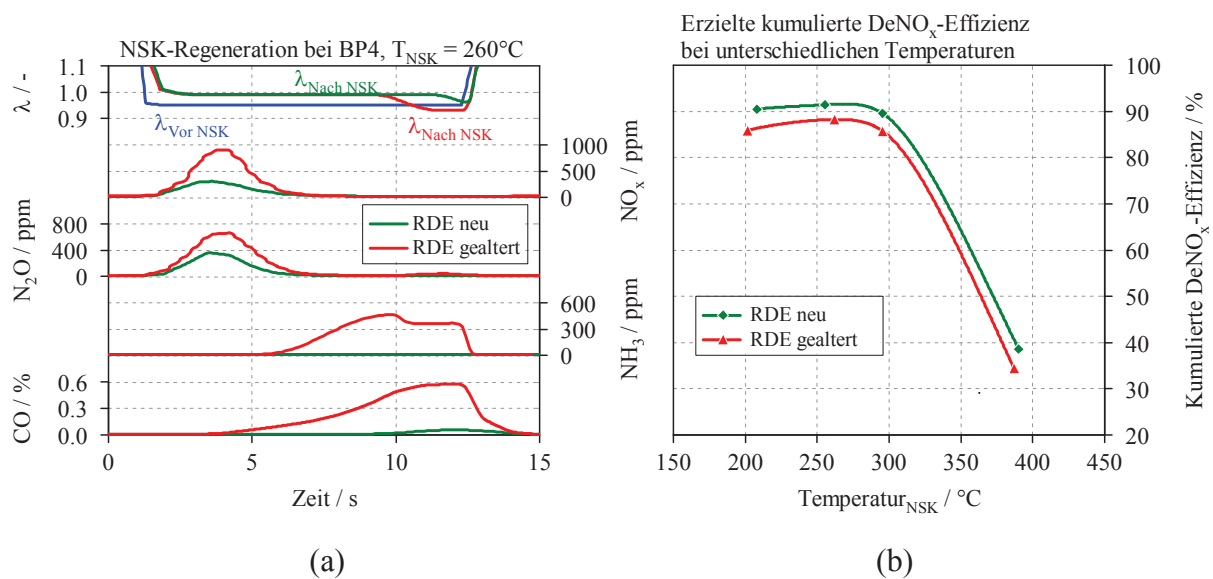


Abbildung 4-21: Regenerationsverhalten (a) und erzielte kumulierte DeNO_x-Effizienz (b) [25]

Das Light-off-Verhalten des NSK im neuen und gealterten Zustand ist in Abbildung 4-22 ersichtlich. Dabei wurden wiederum bewusst eine niedrige NO_x-Eingangskonzentration sowie ein hohes CO-Niveau gewählt, um einzelne Effekte besser sichtbar zu machen. Analog zum in Kapitel 4.1.6 beschriebenen Light-off wird letzterer in vier Abschnitte unterteilt:

- *Kalteinspeicherung:* Vergleicht man die CO-Konvertierung des neuen und gealterten NSK im Temperaturbereich bis 120°C , so ist die deutlich verringerte CO-Reduzierung erkennbar. Dies ist darauf zurückzuführen, dass durch die Sinterung des Platins entsprechend weniger Plätze zur Adsorption des CO vorhanden sind. Auch die HC-Konvertierung ist im betrachteten Temperaturbereich etwas geringer, der Unterschied ist jedoch vergleichsweise gering. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Alterung nahezu keinen Einfluss auf die NO_x-Kalteinspeicherung hat. Die Adsorption der Stickoxide am Cer bzw. auf dem Washcoat geschieht offensichtlich annähernd alterungsunabhängig.
- *Beginn der NO-Oxidation:* Im Temperaturbereich zwischen ungefähr 120°C und 155°C kommt es bei der NO_x-Speicherung wiederum zu einer Überschneidung der zwei bereits bekannten Effekte: Einerseits verringerte NO_x-Speicherung am Cer überlagert von der beginnenden Einlagerung am Barium. Bei hoher CO-Eingangskonzentration ist durch das höhere Niveau an CO jedoch so gut wie kein NO₂ (Formel 4-1) vorhanden, wodurch eine Speicherung am Barium folglich quasi nicht möglich ist. Im Gegensatz zum neuen Katalysator, wo, bedingt durch das lokal niedrigere CO-Niveau, eine NO₂-Speicherung am Barium stattfindet, kommt es beim gealterten NSK zu einem starken Abfall der NO_x-Konvertierung.
- *Lösen der CO-Bedeckung:* Das Lösen der CO-Bedeckung zwischen 150°C und 180°C führt, wie bereits ausführlich beschrieben, zu einem schlagartig höheren Niveau an

CO. Da aufgrund des ohnehin erhöhten CO-Levels die Menge an gebildetem NO₂ beim gealterten Katalysator jedoch erheblich geringer ist, ist der Einbruch in der NO_x-Konvertierung entsprechend niedriger. Zudem kommt es beim gealterten NSK zu einem Abfall der HC-Konvertierung, der ungefähr vergleichbar mit jenem des neuen Katalysators ist.

- *Verhalten nach Light-off:* Der CO-Light-off ist, verglichen mit dem neuen Katalysator, ungefähr 10°C nach spät verschoben. Letzteres deckt sich mit in der Literatur beschriebenen Werten [17]. Die NO_x-Einspeicherung erfolgt, wie bereits erwähnt, nun alleinig am Barium, wobei der Einspeicherung die NO-Oxidation am Platin vorausgeht, wodurch sich die niedrigere NO_x-Konvertierung im gealterten Zustand erklären lässt.

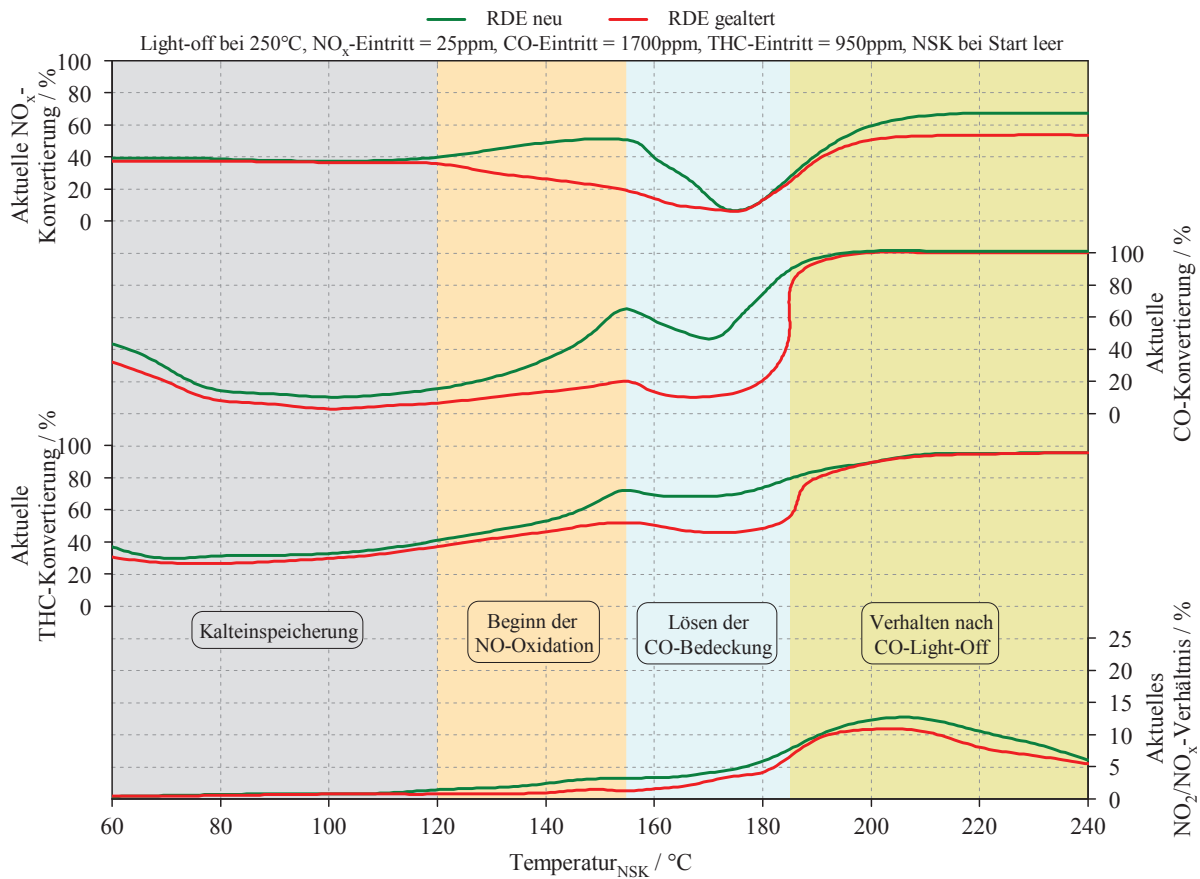


Abbildung 4-22: Vergleich des Light-offs zwischen neuem und gealtertem NSK bei niedriger NO_x-Konzentration

Aufgrund der hohen NO_x-Eingangskonzentration und folglich entsprechend niedrigem CO-Niveau ist beim Light-off mit hohem NO_x-Level kein Lösen der CO-Bedeckung sichtbar, siehe Abbildung 4-23. Gut zu erkennen ist jedoch wiederum, dass die NO_x-Kalteinspeicherung von der Alterung nahezu nicht beeinflusst wird, sowie das Absinken der

NO_x-Konvertierung zwischen 120°C und 150°C und die geringere NO_x-Konvertierung im Temperaturbereich über 200°C. Überdies ist neben der verringerten CO- und HC-Reduzierung bei niedrigen Temperaturen auch deren späterer Light-off ersichtlich.

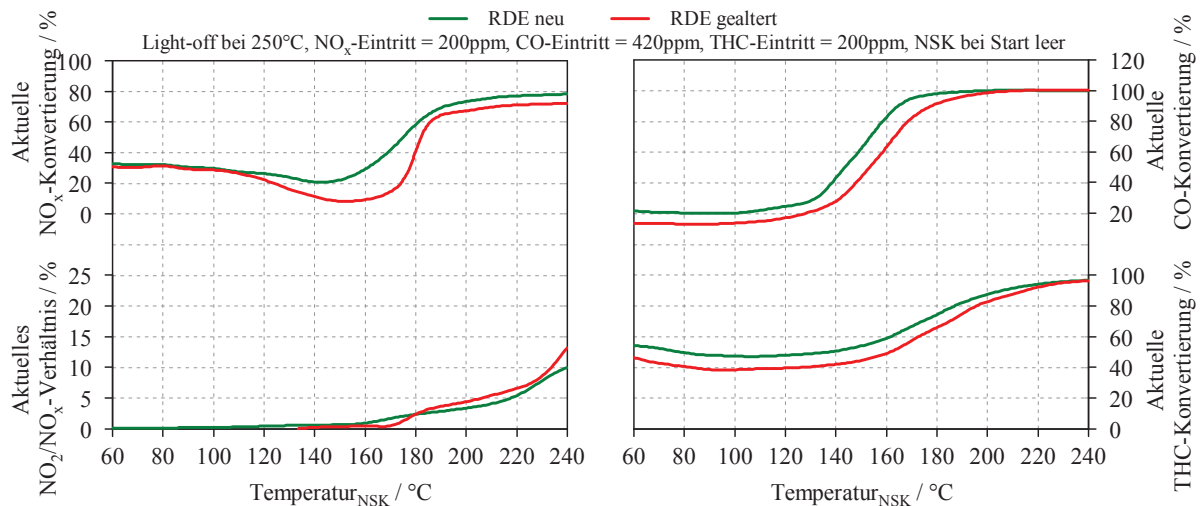


Abbildung 4-23: Vergleich des Light-offs zwischen neuem und gealtertem NSK bei hoher NO_x-Konzentration

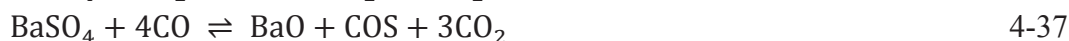
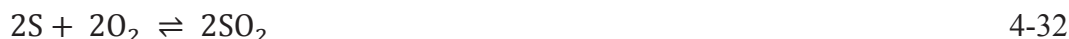
Zusammengefasst ergibt sich beim gealterten Katalysator für die CO- und HC-Emissionen eine deutlich höhere Light-off-Temperatur, sowie eine verringerte CO-Bedeckung bzw. HC-Reduzierung im Niedertemperaturbereich. Des Weiteren ist die NO_x-Speicherfähigkeit beim gealterten Katalysator deutlich geringer, wobei die NO_x-Kalteinspeicherung von der Alterung offensichtlich nicht betroffen ist. Ab 120°C kommt es jedoch zu einer deutlichen Verschlechterung der NO_x-Speicherfähigkeit, was bei hohen Raumgeschwindigkeiten besonders ausgeprägt ist. Zudem führt die Alterung zu einem deutlich schlechteren Regenerationsverhalten, was nicht nur zu einem höheren NO_x-Desorptionspeak sondern auch zu verstärkter Lachgasbildung sowie einem steigenden CO-Durchbruch führt.

4.4 Experimentelle Ergebnisse der Ver- und Entschwefelung

In diesem Kapitel werden die Auswirkungen der Ver- und Entschwefelung auf das Verhalten eines NO_x-Speicherkatalysators beschrieben. Dabei sollen nicht nur die Einflüsse des Verschwefelungsgrades auf unterschiedliche Größen, wie beispielsweise das NO_x-Speicherverhalten, erörtert werden, sondern auch verschiedene Methoden zur Desulfatisierung vorgestellt werden. Zudem wird ein möglicher Entschwefelungsmechanismus erörtert und Erkenntnisse dargestellt, die durch die Bilanzierung des eingespeicherten Schwefels gewonnen wurden. Bereits an dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die gezeigten Ergebnisse lediglich für den hier untersuchten NO_x-Speicherkatalysator gelten.

4.4.1 Allgemeines

Wie bereits in Kapitel 2.2.8 beschrieben, oxidieren während der Verbrennung die im Kraftstoff und Schmieröl enthaltenen Schwefelverbindungen zu Schwefeldioxid (SO₂), siehe Formel 4-32. Letzteres wird entweder direkt als SO₂, oder durch vorherige Oxidation zu SO₃ (Formel 4-33) am Barium eingespeichert (Formel 4-34 und 4-35) und vermindert dadurch die für die NO_x zur Verfügung stehenden Speicherplätze. Demzufolge sinkt die NO_x-Speicherfähigkeit mit der Zeit, weshalb in größeren Abständen eine Desulfatisierung erforderlich ist, Formel 4-36 und 4-37 [17] [43] [44] [62] [81] [82] [83] [84].



Da die Schwefeileinspeicherung unter normalen Betriebsbedingungen im Fahrzeug je nach Kraftstoffqualität, Motorisierung und Gewicht mehrere tausend Kilometer in Anspruch nimmt, wurde die Verschwefelung mit einem Sonderkraftstoff mit 54ppm Schwefel durchgeführt. Bei den auf letztere folgenden Messungen zur NO_x-Speicherkapazität, Light-off-Verhalten oder DeSO_xierung, wurde für die objektive Vergleichbarkeit ein schwefelfreier Kraftstoff eingesetzt, bevor für die darauffolgende Verschwefelung wieder der Sonderkraftstoff verwendet wurde.

Um irreversible Schäden des Katalysators durch die bei hohen Temperaturen erfolgten Desulfatisierungen ausschließen zu können, wurden anschließend an letztere jeweils Referenzmessungen durchgeführt. Wie beispielhaft in Abbildung 4-24 dargestellt, konnten irreparable Veränderungen des NSK vermieden werden, wodurch nach erfolgter

Entschwefelung wiederum das volle NO_x-Speichervermögen zur Verfügung stand [85]. Die hier gezeigten Ergebnisse stellen wiederum lediglich einen Auszug der durchgeführten Untersuchungen dar. Weitere Details sind [85] zu entnehmen.

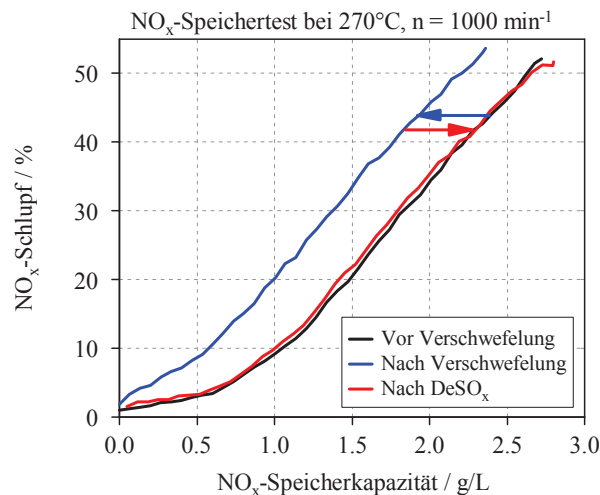


Abbildung 4-24: Überprüfung auf irreversible Katalysatorschäden nach DeSO_x

4.4.2 Verschwefelung

Zunächst sollen die Auswirkungen der Sulfatisierung auf das Betriebsverhalten des NSK erörtert werden. Dabei wird sowohl auf Versuche im stationären als auch dynamischen Betrieb zurückgegriffen.

4.4.2.1 Verhalten im stationären Betrieb

In Abbildung 4-25 ist das Verhalten des NSK bei verschiedenen Verschwefelungszuständen dargestellt. Dabei ist nicht nur zu erkennen, dass die NO_x-Speicherkapazität mit zunehmender Verschwefelung massiv abnimmt, sondern auch, dass der NSK mit fortschreitender Sulfatisierung allmählich gesättigt wird. Diese Sättigung ist vermutlich auf die mit fortschreitender Verschwefelung Verringerung der zur Verfügung stehenden Edelmetalle zurückzuführen, da der Schwefel teils Verbindungen mit den Edelmetallen eingeht und letztere daher nicht mehr zur SO₂-Oxidation zur Verfügung stehen [86] [87] [88] [89] [90] [91] [92]. Des Weiteren hat die Verschwefelung auf das NO_x-Speichervermögen bei niedrigen Temperaturen prozentuell geringere Auswirkungen als bei höheren Temperaturen. Letzteres ist auf die teilweise NO_x-Speicherung am Cer bzw. Washcoat bei niedrigen Temperaturen zurückzuführen, welche von der Sulfatisierung unbeeinflusst abläuft [85].

Zudem steigt das NO₂/NO_x-Verhältnis mit höherem Verschwefelungsgrad, da das oxidierte NO aufgrund der versperrten Speicherplätze am Barium nicht mehr eingespeichert werden kann. Gleichzeitig ist eine Oxidation von CO bzw. HC mittels dem nun in höherer Konzentration vorhandenen NO₂ denkbar, siehe Formel 4-1 in Kapitel 4.1.4. Ein Blick auf die

CO- und HC-Konvertierungsraten lässt jedoch keinen eindeutigen Trend erkennen, wonach letztgenannter Effekt hier eine eher untergeordnete Rolle spielen dürfte.

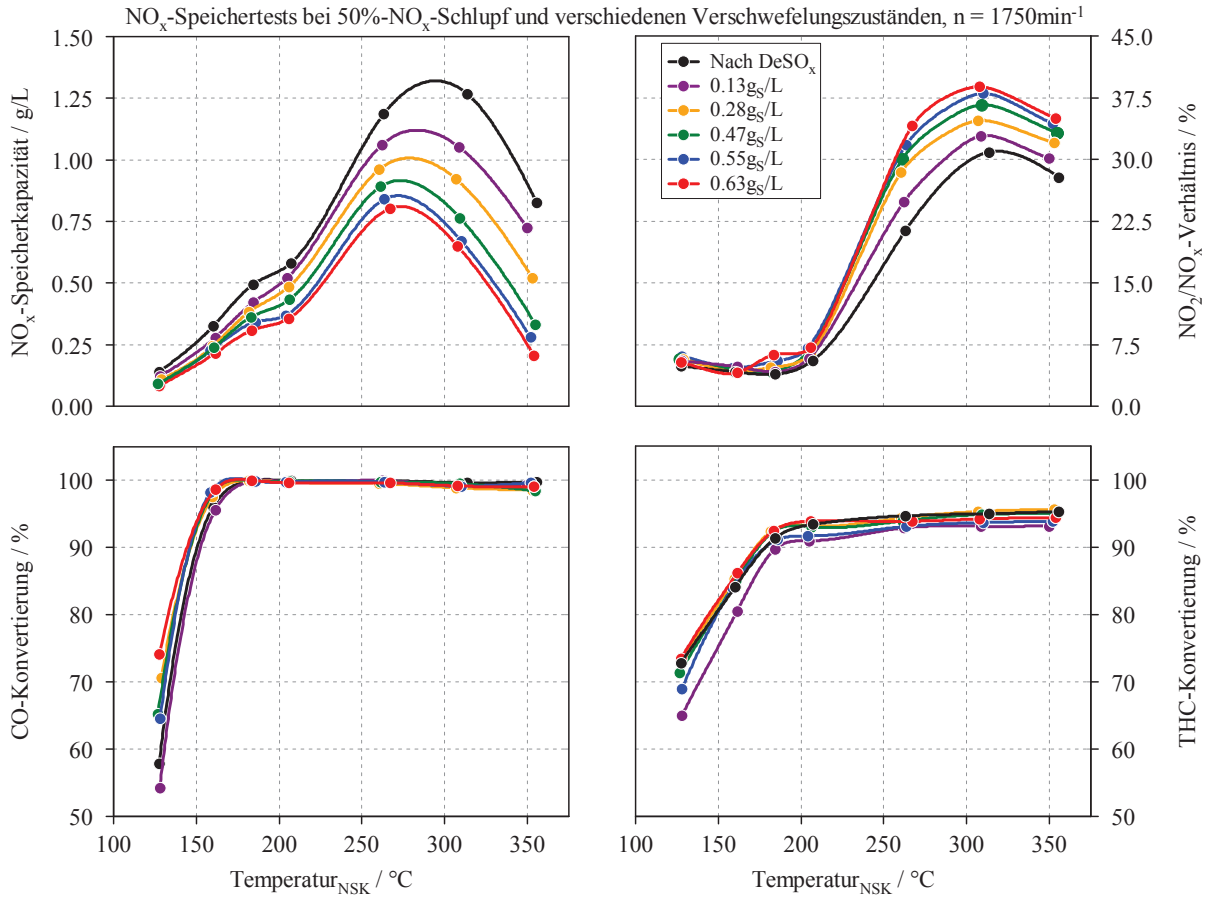


Abbildung 4-25: NSK-Verhalten bei 50%-NO_x-Schlupf und unterschiedlichen Verschwefelungszuständen

4.4.2.2 Light-off-Verhalten

Um den Einfluss der Verschwefelung auf das Light-off-Verhalten des NSK zu beurteilen, wurden bei unterschiedlichen Verschwefelungszuständen Versuche durchgeführt. Aus Abbildung 4-26 ist zu erkennen, dass jedoch keine nachweisbaren Auswirkungen bezüglich der HC- und CO-Reduzierung feststellbar sind. Mit fortschreitender Verschwefelung wäre zwar eine höhere Schadstoffkonvertierung der beiden Emissionen aufgrund des oben genannten Effekts zu erwarten, messtechnisch konnte dies jedoch nicht bestätigt werden [85].

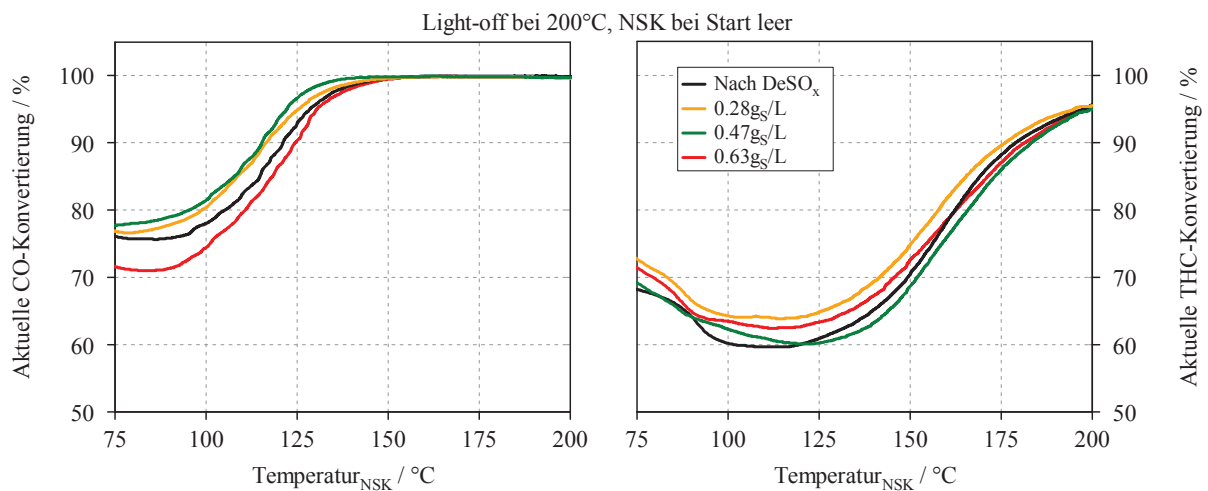


Abbildung 4-26: Light-off-Verhalten bei verschiedenen Sulfatisierungsgraden

4.4.2.3 Einfluss auf die NSK-Regeneration

Die Auswirkungen der Verschwefelung auf das NSK-Regenerationsverhalten sind in Abbildung 4-27 dargestellt. Zu erkennen ist im verschwefelten Zustand ein niedrigerer NO_x- und N₂O-Desorptionspeak zu Beginn der Regeneration, was auf den geringeren NO_x-Beladungszustand zurückzuführen ist, da der NSK zuvor bis 50%-NO_x-Schlupf beladen wurde. Aufgrund der nun geringeren Menge an gespeicherten Stickoxiden wird der NO_x-freie Zustand des Katalysators auch zeitiger erreicht, was an der früheren λ -Kreuzung bzw. dem H₂-, NH₃- und CO-Durchbruch ersichtlich ist.

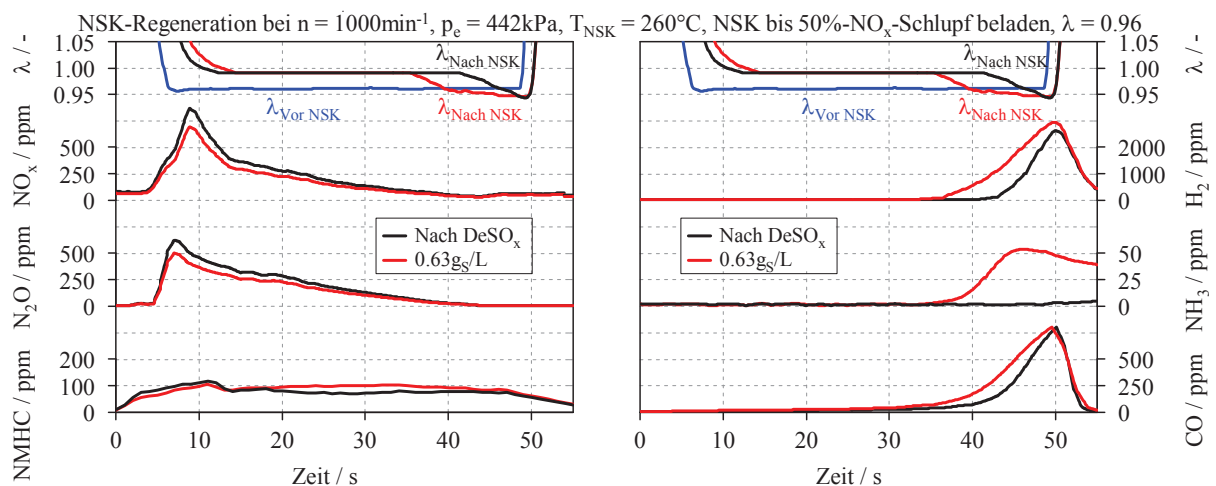


Abbildung 4-27: Regenerationsverhalten im verschwefelten Zustand

Sofern die Regenerationsdauern konstant gehalten werden und die NSK-Regeneration nach Erreichen von 50%-NO_x-Schlupf erfolgt, wird mit fortschreitender Verschwefelung folglich mehr NH₃ gebildet. Bei gleichem NO_x-Beladungszustand ist jedoch keine Veränderung im

Regenerationsverhalten zu erwarten, da die Verschwefelung in der Regel nur auf die NO_x-Speichermenge Einfluss hat, nicht jedoch auf die Auslagerung bzw. Reduktion der Stickoxide.

4.4.2.4 Auswirkungen im FTP75 und US06

Auch im transienten Betrieb zeigt sich, dass die NO_x-Speicherfähigkeit mit zunehmender Schwefelbeladung massiv abnimmt, siehe Abbildung 4-28. Durch den zu Beginn des FTP75 NO_x-freien NSK ist in den ersten 200s nur eine geringe Emissionsverschlechterung feststellbar, da hier einerseits trotz der Verschwefelung offensichtlich genug NO_x-Speicherplätze vorhanden sind um die NO_x zu adsorbieren und andererseits die NO_x-Kalteinspeicherung überwiegend am Washcoat bzw. Cer stattfindet.

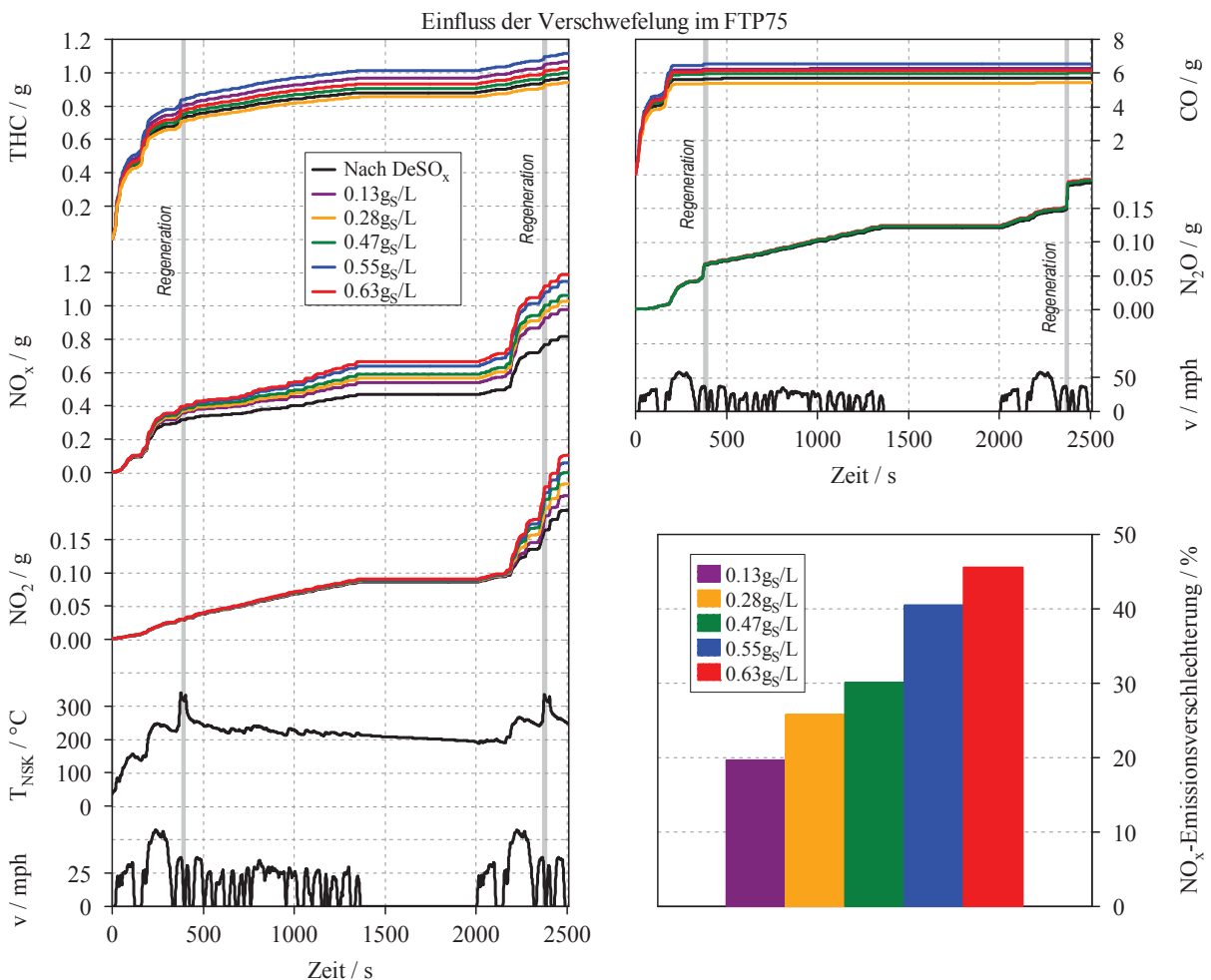


Abbildung 4-28: Emissionen im FTP75 nach NSK

Mit fortschreitender Zyklusdauer sind mit steigendem Verschwefelungsgrad jedoch deutlich höhere NO_x-Emissionen zu beobachten. Demzufolge verschlechtert sich das NO_x-Emissionsergebnis beim mit 0.63gS/L beladenen NSK um über 40%, gegenüber dem desulfatisierten Zustand.

Trotz der niedrigeren NO_x-Speicherkapazität im verschwefelten Zustand bleiben die NO₂-Emissionen zunächst in etwa auf gleichem Niveau und nehmen erst im letzten Teil des Zyklus zu. Mitunter ist dies einerseits durch die vergleichsweise niedrige NSK-Temperatur begründet, wodurch die NO₂-Bildung nur vergleichsweise langsam abläuft. Erst bei hohem NO_x-Beladungszustand ist daher eine Zunahme der NO₂-Emissionen zu beobachten. Zudem ist wiederum eine Interaktion der gebildeten NO₂ mit Kohlenwasserstoffen bzw. Kohlenmonoxid denkbar. Ein Blick auf letztgenannte Emissionen zeigt jedoch keine eindeutige Tendenz, sodass die Vermutung, es komme mit zunehmender Verschwefelung zu einer höheren THC- bzw. CO-Konvertierung, hier nicht bestätigt werden kann. Zu erkennen ist überdies, dass durch die Verschwefelung praktisch keine Beeinflussung der N₂O-Emissionen nachweisbar ist. Auf die im Allgemeinen verstärkte Lachgasbildung zu Beginn des Zyklus wird separat in Kapitel 6.5.3 eingegangen [85].

In Abbildung 4-29 ist der Einfluss einer definierten Verschwefelung auf verschiedene Emissionen im US06 dargestellt. Die emittierten Stickoxide steigen dabei um über 24%, verglichen mit jenen des desulfatisierten NSK, an. Auffallend ist zudem, dass es insbesondere nach den NSK-Regenerationen zu einem teils massiven Anstieg der NO_x-Emissionen kommt. Letzteres ist auf die unmittelbar nach der Regeneration vorherrschenden hohen Temperaturen zurückzuführen, wodurch die NO_x-Speicherung nur noch unzureichend funktioniert.

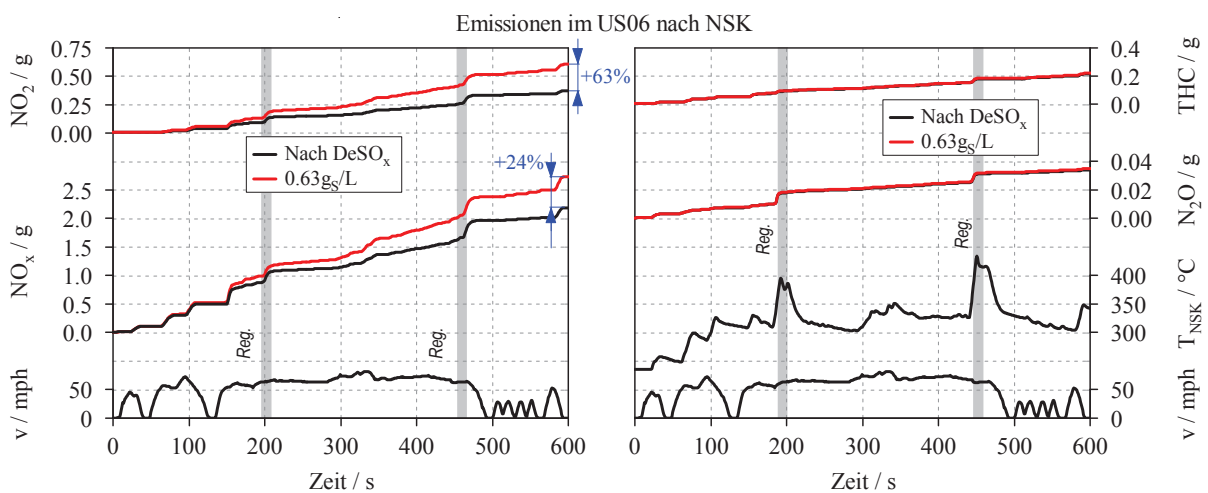


Abbildung 4-29: Einfluss der Verschwefelung im US06

Auch die NO₂-Emissionen nehmen im hier dargestellten Zyklus im verschwefelten Zustand massiv zu. Dies ist durch die hochlastige Betriebsweise mit entsprechend hohen NSK-Temperaturen zu erklären, da letztere insbesondere die NO₂-Bildung beschleunigen. Überdies wird dadurch auch die Oxidation von CO und HC gefördert, sodass der vorher beschriebenen möglichen Interaktion mit NO₂ anscheinend keine nennenswerte Bedeutung zukommt. Bestätigt wird diese Vermutung auch durch die nahezu gleichbleibenden HC-Emissionen, wobei allerdings bereits die HC-Rohemissionen aufgrund genannter Betriebsweise schon auf

entsprechend niedrigem Niveau liegen. Auch die N₂O-Emissionen befinden sich wiederum auf annähernd gleichem Level [85].

4.4.3 Entschwefelung und Desulfatisierungsstrategien

Da die Verschwefelung teils beachtliche Auswirkungen auf das Betriebsverhalten eines NSK hat, werden in diesem Kapitel Maßnahmen zur erfolgreichen Entschwefelung vorgestellt. Darüber hinaus wird auch ein möglicher Desulfatisierungsmechanismus erörtert.

4.4.3.1 Methoden zur effektiven DeSO_xierung

Da die während der Verschwefelung gebildeten Sulfate eine höhere thermische Stabilität aufweisen als Nitrate, sind für eine erfolgreiche Entschwefelung hohe Temperaturen von in etwa 550°C erforderlich [85] [93] [94] [95] [96] [97]. Gleichzeitig darf die maximale Katalysatortemperatur 700°C nicht überschreiten um einer thermische Alterung des NSK vorzubeugen.

Um beurteilen zu können, ob zur Entschwefelung eine reine Anhebung der NSK-Temperatur unter mageren Betriebsbedingungen ausreichend ist, wurde die Katalysatortemperatur im konventionellen Dieselbetrieb schrittweise erhöht. Dabei zeigt sich, dass letzteres im betrachteten Temperaturbereich nicht zielführend ist und keine Ausspeicherung des eingelagerten Schwefels stattfindet, obwohl die Katalysatortemperatur bis auf 650°C erhöht wurde, siehe Abbildung 4-30. Eine Anhebung der Katalysatortemperatur durch eine alternierende unter- und überstöchiometrische Verbrennung führt hingegen zur Desorption der Schwefelkomponenten in Form von Schwefeldioxid (SO₂), Schwefelwasserstoff (H₂S) und Carbonylsulfid (COS), was ebenso beispielsweise in [84] und [98] beobachtet wurde. Für eine erfolgreiche Desulfatisierung ist demnach die Anwesenheit von Reduktionsmitteln, bei gleichzeitigem Vorliegen von hohen Temperaturen, erforderlich. Durch den abwechselnden Mager/Fettbetrieb in Kombination mit hohen Reduktionsmittelkonzentrationen ist die thermische Stabilität der Sulfate folglich deutlich herabgesetzt [85].

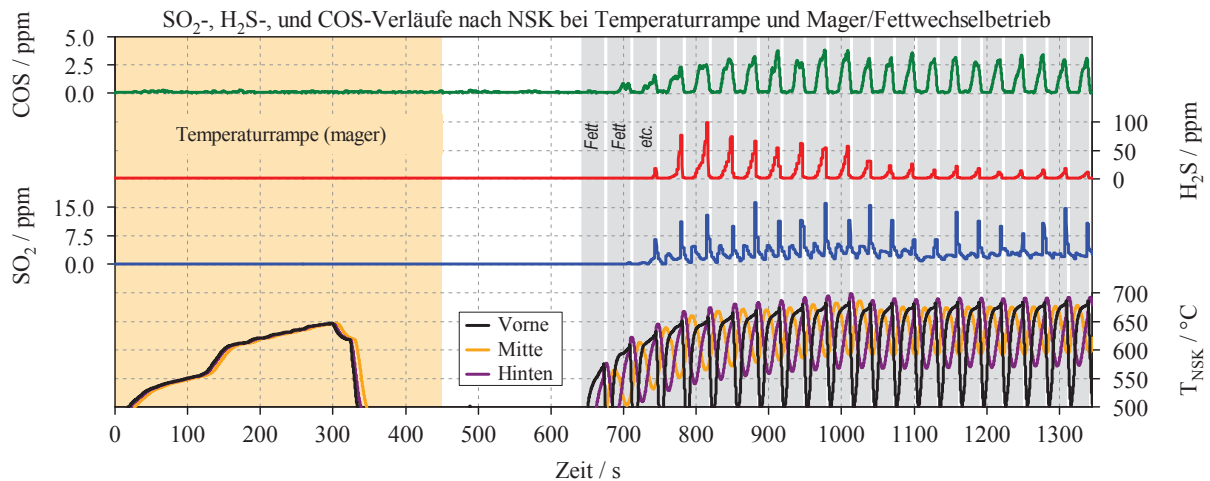


Abbildung 4-30: Methoden zur Entschwefelung

Ob es bei weiterer Anhebung der Katalysatortemperatur unter mageren Bedingungen zur thermischen Schwefel-Desorption kommt, kann an dieser Stelle nicht beurteilt werden. Letzteres ist aber für reale Anwendungen nicht von Bedeutung, da es dabei zur massiven Alterung des NSK kommen würde.

In Abbildung 4-31 ist exemplarisch eine Fettphase während der Entschwefelung dargestellt. Zunächst ist ein kleiner SO₂-Peak zu erkennen, erst danach steigt die H₂S-Konzentration bis zum Ende des unterstöchiometrischen Betriebes an. Eine Verlängerung der Fettphase würde zwar den Schwefelaustrag weiter begünstigen, ist allerdings aufgrund der bereits sehr hohen Temperaturen im mittleren und hinteren Teil des NSK nicht möglich. Unmittelbar nach dem Wechseln in den Magerbetrieb kommt es wiederum zur Bildung von SO₂. Auffallend ist zudem, dass gleichzeitig mit dem Durchbruch von Wasserstoff H₂S am Katalysatoraustritt messbar wird, selbiges gilt adäquat für Kohlenmonoxid und COS. Letzteres lässt vermuten, dass größtenteils Wasserstoff für die Auslagerung der Sulfate zuständig ist. Dies wird dadurch bestätigt, dass CO und HC in der Regel nur im vorderen Teil des Katalysators vorhanden sind und über die Katalysatorlänge verbraucht werden, wohingegen Wasserstoff nach einer gewissen Zeit auch im hinteren Bereich des NSK vorhanden ist, siehe auch Kapitel 4.1.5. Die Sulfate liegen allerdings über der gesamten Katalysatoroberfläche verteilt vor [99]. Dementsprechend kann davon ausgegangen werden, dass die im Katalysator eingespeicherten Sulfate in der Regel durch Wasserstoff desorbiert werden, und der Auslagerung in Form von COS eher untergeordnete Bedeutung zukommt, was durch die gemessenen niedrigen COS-Konzentrationen bestätigt wird [85].

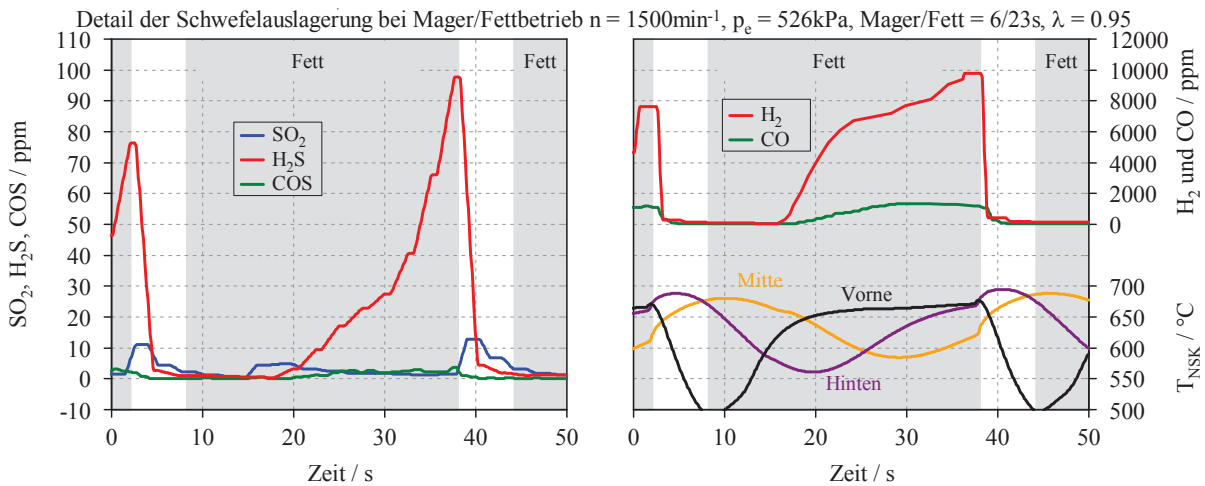


Abbildung 4-31: Detail der Schwefelauflagerung

4.4.3.2 Reaktionsmechanismus der Entschwefelung

Basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen konnte ein möglicher Mechanismus der Desulfatisierung abgeleitet werden, der jenem in [99] [100] durchaus ähnelt. Die schematische Darstellung des Reaktionsablaufes ist in Abbildung 4-32 dargestellt. Wie erwähnt kann Wasserstoff als Hauptmedium zur Desorption der Sulfate betrachtet werden. Letztere werden in Form von Schwefelwasserstoff (Formel 4-45) ausgelagert und, sofern vorhanden, mittels Sauerstoff zu SO₂ oxidiert, siehe Formel 4-47 in Kapitel 4.4.5. Das so entstandene Bariumoxid (BaO) reagiert mittels CO₂ wiederum zu Bariumcarbonat (BaCO₃), siehe Formel 4-48 [22] [23]. Der Auslagerung mittels CO (Formel 4-46) kommt wie erwähnt eher untergeordnete Bedeutung zu.

Die Reaktionsabläufe der Desulfatisierung können also in drei Abschnitte unterteilt werden:

- (a) *Desorption und erneute Adsorption:* Zu Beginn der unterstöchiometrischen Verbrennung kommt es im vorderen Teil des Katalysators zur Auslagerung der Sulfate. Letztere werden jedoch durch den im Katalysator gespeicherten Sauerstoff bzw. durch das während der Fettverbrennung generierte O₂ zu SO₂ oxidiert. Ist die Katalysatortemperatur im hinteren Bereich noch entsprechend niedrig, wird das gebildete SO₂ anschließend erneut eingespeichert und es sind keine Schwefelemissionen am Katalysatoraustritt messbar.
- (b) *SO₂-Emissionen am Katalysatoraustritt:* Mit fortschreitender Fettdauer wandert auch die Regenerationsfront immer weiter durch den Katalysator, wodurch auch im hinteren Teil des NSK die Sulfate ausgelagert werden. Das mittels O₂ gebildete SO₂ kann nun jedoch nicht mehr eingespeichert werden, da dies entweder aufgrund der vorherrschenden Temperaturen nicht mehr möglich ist, oder bereits das Ende des Katalysators erreicht ist. Dementsprechend ist auch in Abbildung 4-31 zunächst ein SO₂-Peak sichtbar, bevor H₂S am Katalysatoraustritt gemessen wird.

- (c) *H₂S-Emissionen nach Katalysator*: Ist im Katalysator kein Sauerstoff mehr gespeichert, bzw. das von der Fettverbrennung bereitgestellte O₂ bereits verbraucht, können die ausgelagerten H₂S-Moleküle nicht mehr oxidiert werden, und verlassen den Katalysator in unveränderter Form. Wie bereits beschrieben, kommt es dabei ungefähr zum gleichzeitigen Durchbruch von Wasserstoff und H₂S, was durchwegs als naheliegend erscheint, da der in der Regenerationsfront vorhandene Wasserstoff die Auslagerung der Sulfate verursacht. Der H₂S-Durchbruch erfolgt demzufolge nach dem SO₂-Peak und steigt in der Regel bis zum Abbruch des Fettbetriebes sukzessive an.

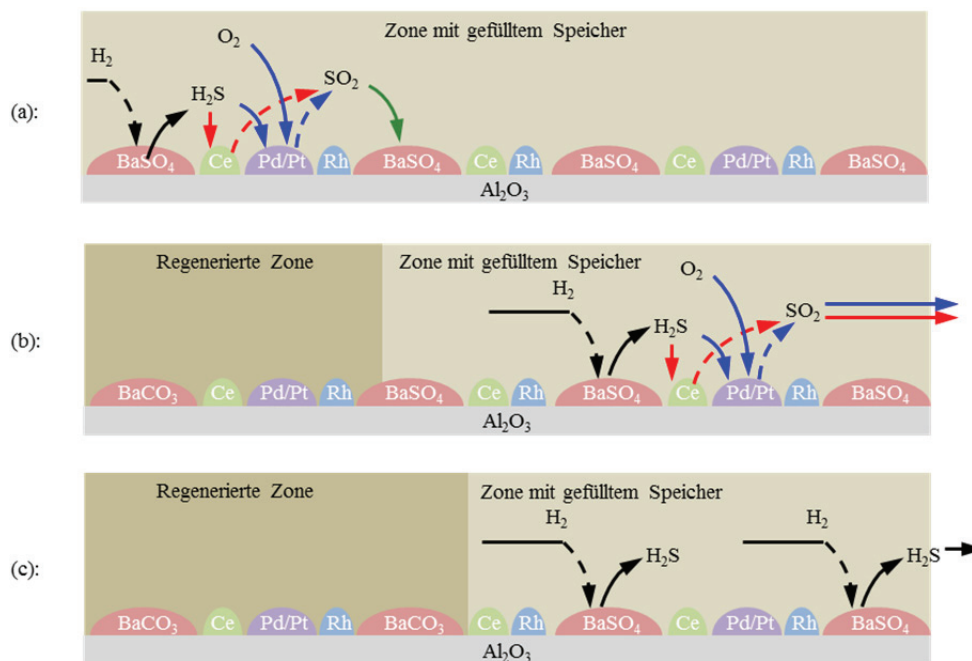


Abbildung 4-32: Schematische Vorstellung des Desulfatisierungsablaufes

Der Auslagerung in Form von COS kommt wie nun schon mehrfach erwähnt eher sekundäre Bedeutung zu, wobei auch hier ein gleichzeitiger Anstieg von COS und CO zu beobachten ist. Zudem kommt es nach dem erneuten Umschalten auf Magerbetrieb erneut zur SO₂-Bildung, wobei dem Katalysator hierbei wieder Sauerstoff aus der Verbrennung zugeführt wird, siehe Abbildung 4-31. Diese sauerstoffreiche Zone läuft der Regenerationsfront unmittelbar hinterher, wodurch wiederum Teile der gebildeten H₂S zu Schwefeldioxid oxidiert werden.

Die Entstehung der unterschiedlichen Reaktionsprodukte ist also sowohl von der Abgaszusammensetzung, als auch von den im Katalysator vorherrschenden Temperaturen abhängig.

4.4.3.3 Einfluss der Temperatur auf das Entschwefelungsverhalten

Wie bereits beschrieben haben die im Katalysator vorherrschenden Temperaturen essenziellen Einfluss auf den Erfolg der Desulfatisierung. Hier soll nun geklärt werden, welche Temperaturen im NSK über dessen gesamte Lauflänge mindestens vorherrschen müssen um eine Entschwefelung sicherzustellen. Aus Abbildung 4-33 links ist zu erkennen, dass die Schwefelauflagerung erst beginnt, wenn auch die Temperatur im hinteren Teil des Katalysators über 540°C steigt [85].

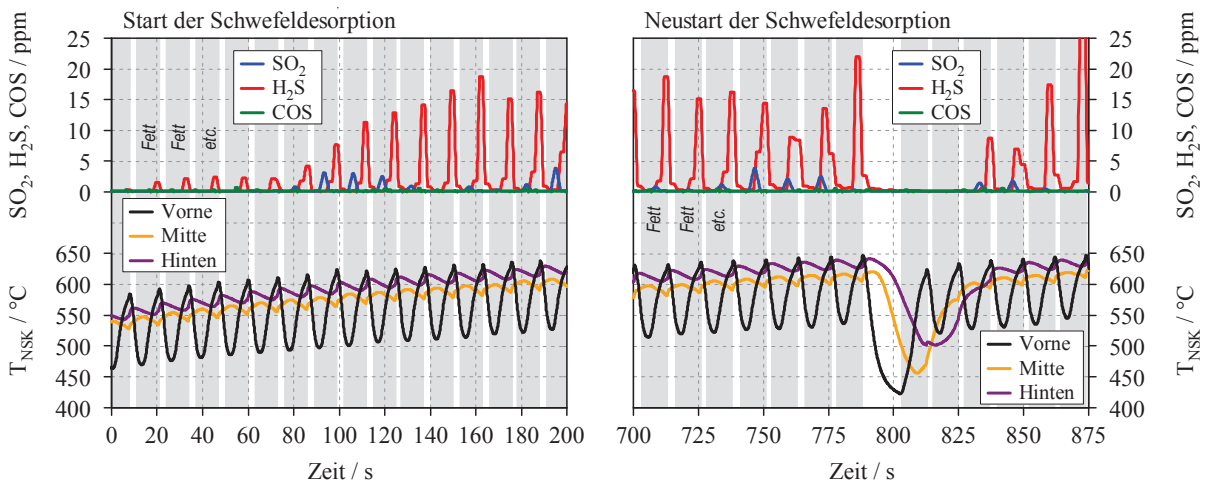


Abbildung 4-33: Einfluss der Temperatur auf das Entschwefelungsverhalten

Solange nur hohe Temperaturen im vorderen Abschnitt des NSK vorliegen, kommt es wie beschrieben möglicherweise im hinteren Teil des NSK zur erneuten Adsorption des im vorderen Bereich desorbierten Schwefels. Zudem erhöhen sich die Schwefeldesorptionspeaks sukzessive, wenn die Temperaturen bis auf 590°C angehoben werden. Noch höhere Temperaturen erscheinen dabei als nicht zielführend, da die Schwefelauflagerung danach nicht weiter beschleunigt wird. Sobald die Katalysatortemperatur jedoch unter 540°C fällt, kommt die Desorption sofort zum Erliegen, dargestellt in Abbildung 4-33 rechts. Erst nachdem alle Temperaturen wieder über der kritischen Starttemperatur von 540°C liegen, beginnt die Schwefelauflagerung erneut [85].

Um eine erfolgreiche Desulfatisierung sicherzustellen, müssen demnach alle Katalysatortemperaturen mindestens 540°C erreichen, bei einer Steigerung der Temperaturen auf 590°C sind zudem höhere Desorptionspeaks zu beobachten. Andererseits dürfen die Katalysatortemperaturen auch keinesfalls die Temperaturgrenze von über 700°C überschreiten, um eine thermische Alterung des NSK zu vermeiden. Dadurch ergibt sich ein relativ eingeschränkter Temperaturbereich für die DeSO_xierung, wobei die einstellbaren Mager- und Fettzeiten keinesfalls unabhängig voneinander sind, siehe Abbildung 4-34.

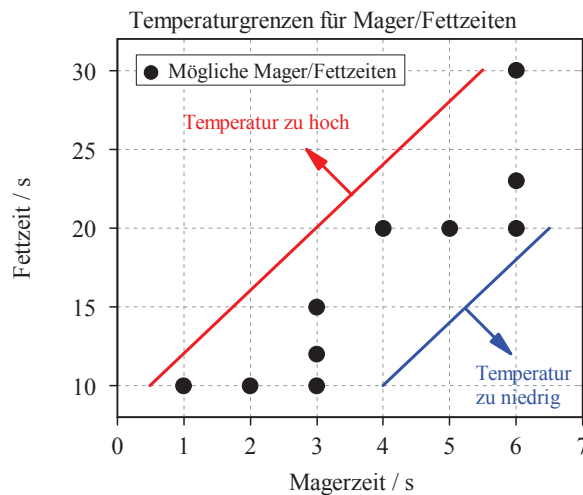


Abbildung 4-34: Einfluss der Mager/Fettzeiten auf die Katalysatortemperatur

Durch Erhöhung der Magerzeit bei gleichbleibender Fettdauer sinkt die Temperatur beispielsweise deutlich ab, wobei die untere Grenztemperatur zur Schwefelausspeicherung rasch erreicht wird, da der Katalysator mit fortschreitender Dauer der überstöchiometrischen Verbrennung abkühlt. Andererseits erhöht sich bei gleichbleibender Magerzeit und Steigerung der Fettdauer die Temperatur derart, dass eine Annäherung an die für die Alterung kritische Temperaturschwelle erfolgt. Demzufolge ergibt sich ein relativ eingeschränkter Korridor für die applizierbaren Mager/Fettzeiten um die für die Desulfatisierung gewünschten Temperaturen zu erreichen [85].

4.4.3.4 Relevanz der Schwefelbeladung auf die Desulfatisierungsdauer

In Abbildung 4-35 ist der Einfluss der Schwefelbeladung auf die Entschwefelungsdauer dargestellt. Dabei ist ersichtlich, dass die DeSO_xierungsdauer unabhängig von der Menge an eingespeichertem Schwefel annähernd konstant bleibt. Eine höhere Schwefelbeladung führt lediglich zu höheren Desorptionspeaks, verlängert die nötige Desulfatisierungsdauer, bis der Katalysator wieder frei von Sulfaten ist, jedoch nicht. Letzteres ist insbesondere daher von Bedeutung, als dass eine Entschwefelung, im Hinblick auf den auftretenden Kraftstoffmehrverbrauch, erst dann Sinn macht, wenn der Verschwefelungsgrad im NSK relativ hoch ist.

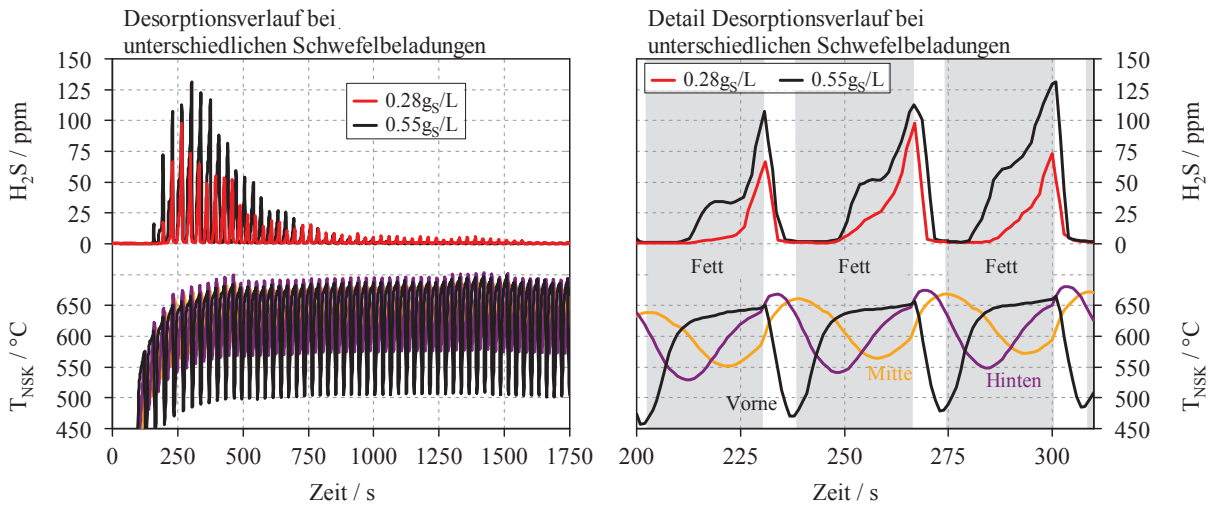


Abbildung 4-35: Desorptionsdauer bei unterschiedlichen Schwefelbelastungen

4.4.3.5 Desulfatisierungsstrategien

Wie bereits in den vorigen Unterkapiteln beschrieben, hängt die Effizienz der Schwefeldesorption entscheidend von der Wahl der Mager/Fettdauern bzw. vom gewählten Luftverhältnis ab. In Abbildung 4-36 sind daher die maximalen Desorptionsmengen der einzelnen Schwefelverbindungen über dem Luftverhältnis und der Dauer der Mager/Fettphasen dargestellt. Bei den auf der Ordinate aufgetragenen Zahlen handelt es sich bei der vorderen Ziffer um die Magerdauer, bei dem hinteren Wert um die zugehörigen Fettzeiten. Dabei ist zu erkennen, dass SO₂ bevorzugt bei hohem λ und langen Mager/Fettzeiten sowie bei niedrigem λ und kurzen Zeitintervallen gebildet wird. Ersteres ist darauf zurückzuführen, dass bei hohem Luftverhältnis während des Fettbetriebes der Restsauerstoffgehalt aus der Verbrennung zunimmt [85].

Da letzterer unter anderem auch den für die Desorption erforderlichen Wasserstoff oxidiert, steht dieser für die Auslagerung der Sulfate nur noch in geringerer Konzentration zur Verfügung. Entsprechend langsam läuft daher die Auslagerung der Sulfate ab, wodurch stärker gebundene Sulfate in der Regel nicht desorbiert werden können [85]. Bei niedrigem λ und kurzen Mager/Fettdauern wird durch den oftmaligen Wechsel zwischen unter- und überstöchiometrischer Verbrennung immer wieder Sauerstoff am Cer eingespeichert, der in der Fettphase wiederum zur Oxidation der Reduktionsmittel dient. Auch hier erfolgt die Desorption daher vergleichsweise langsam [85].

Wie bereits beschrieben, ist Schwefelwasserstoff am Katalysatoraustritt erst dann messbar, wenn kein Sauerstoff mehr im NSK, bei gleichzeitig hoher H₂-Konzentration, vorhanden ist. Demzufolge steigen die H₂S-Desorptionspeaks mit längeren Fettphasen und kleiner werdendem Luftverhältnis an. Letzteres wird durch die im erwähnten Bereich ebenfalls steigenden Wasserstoffemissionen nach NSK bestätigt. Analog dazu nehmen auch die maximal messbaren COS-Konzentrationen mit geringerem Luftverhältnis und steigenden Mager/Fettdauern zu, ebenso wie der unerwünschte CO-Durchbruch. Dem

Schwefelauslagerung in Form von COS kommt wie bereits mehrfach erwähnt jedoch eher sekundäre Bedeutung zu, was ein Blick auf dessen Emissionsniveau verdeutlicht [85].

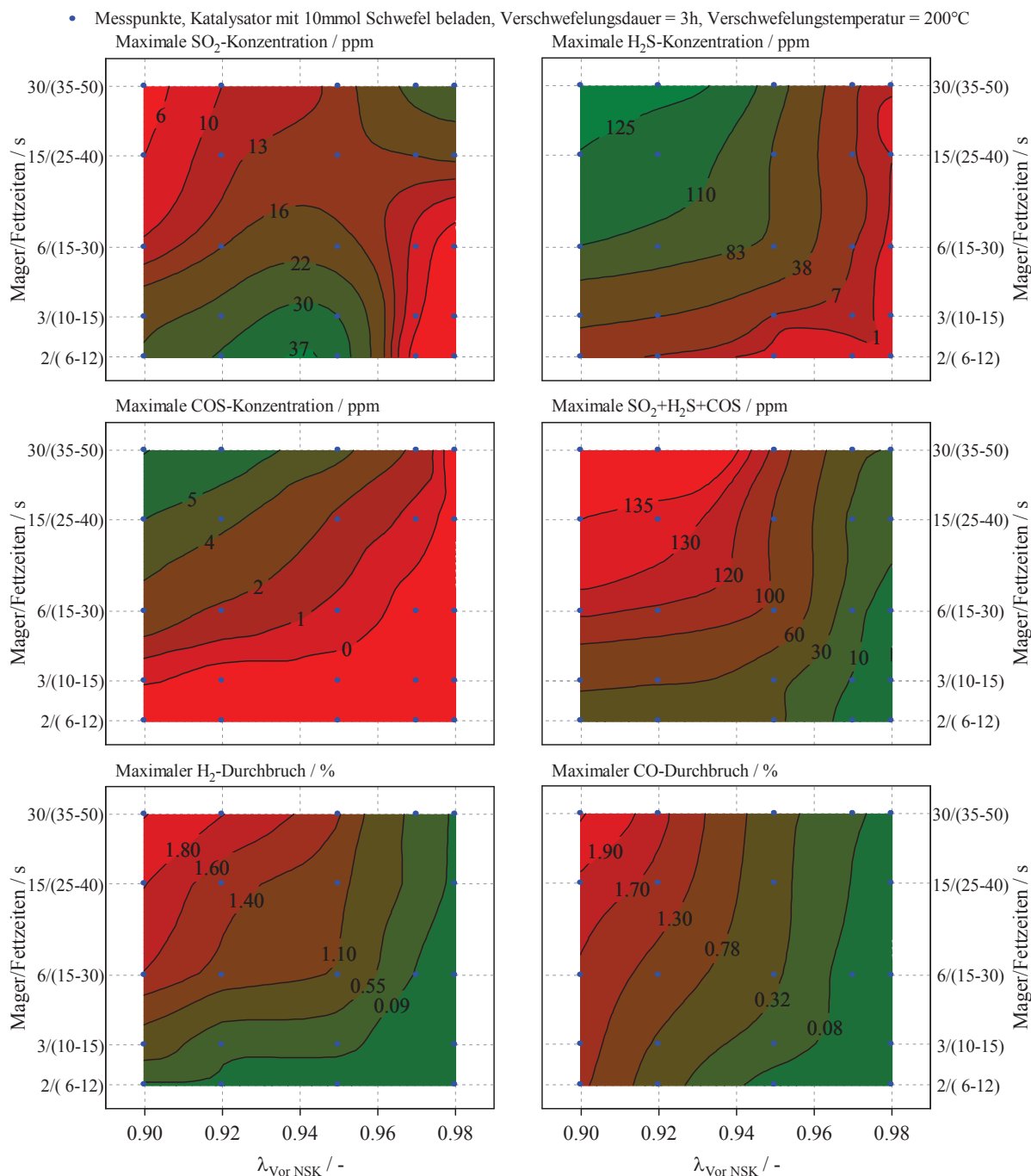


Abbildung 4-36: Einfluss von Mager/Fettdauern und Luftverhältnis auf den Schwefelaustrag und weitere Reaktionsprodukte [85]

Um eine möglichst hohe Desorption in kurzer Zeit zu realisieren, sind nicht nur die maximalen Schwefelkonzentrationen relevant, sondern auch insbesondere die pro Zeiteinheit ausgespeicherte Schwefelmenge, siehe Abbildung 4-37. Dabei ist zu erkennen, dass die

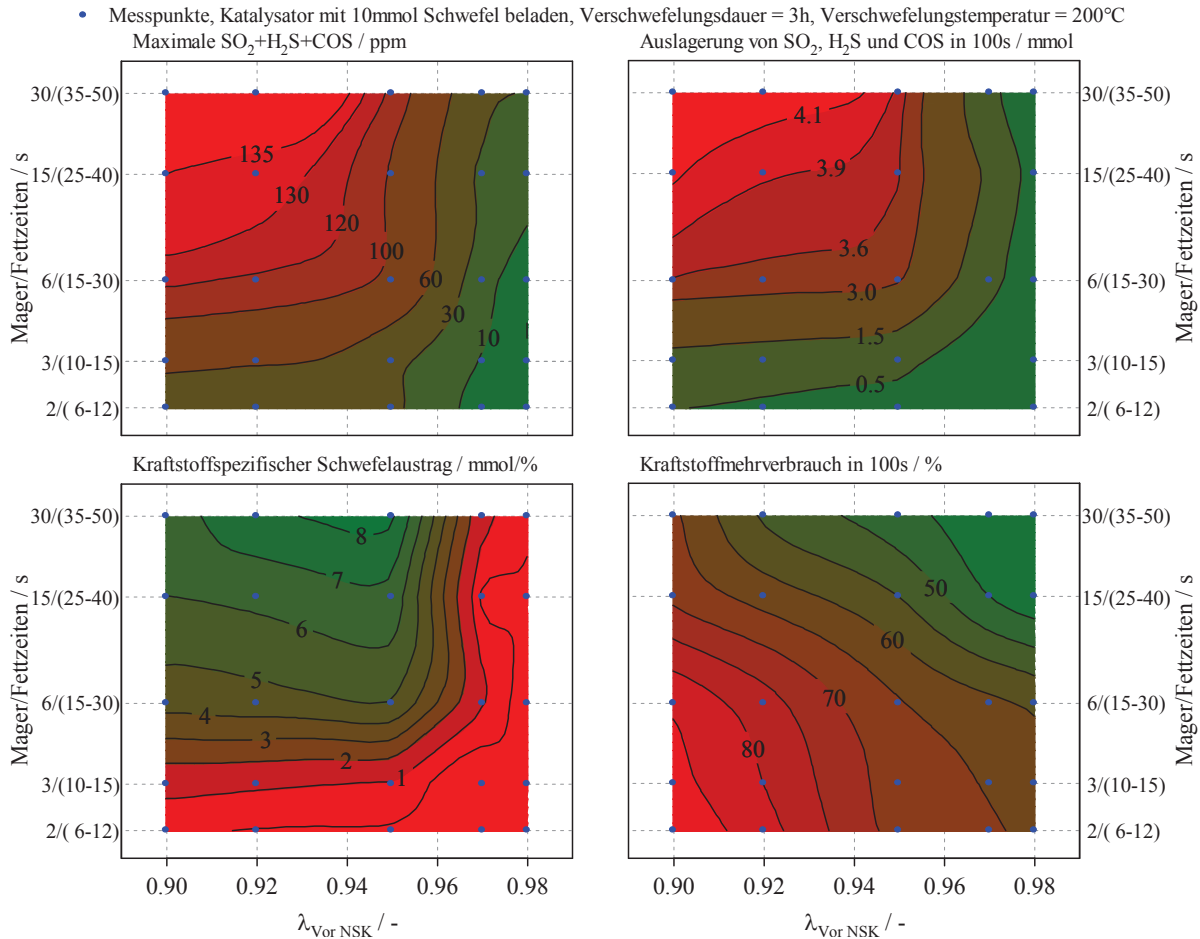


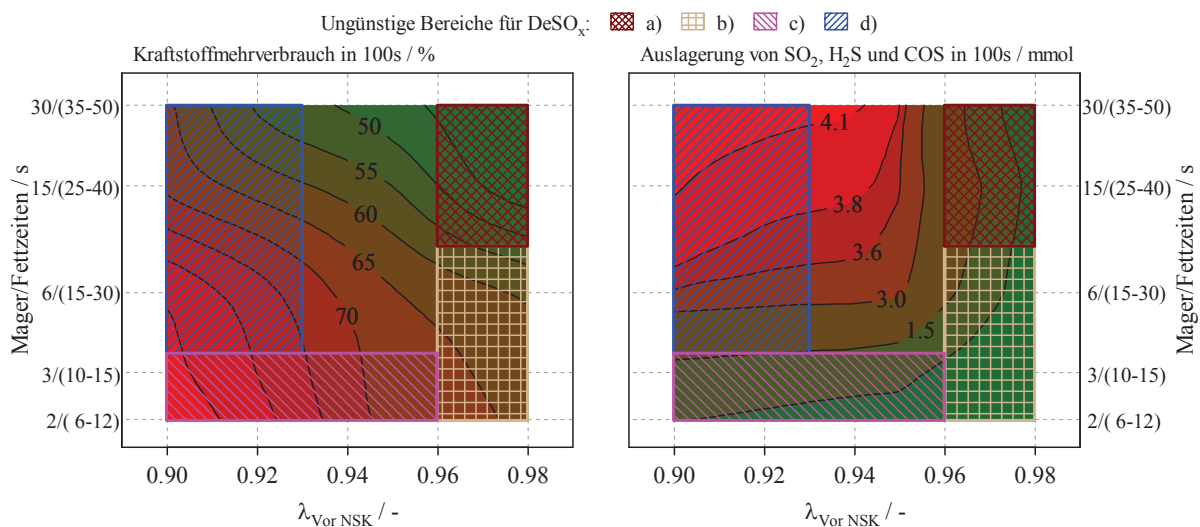
Abbildung 4-37: Ermittlung des kraftstoffspezifischen Schwefelaustrags [85]

höchste Schwefelauslagerung in 100s bei niedrigem λ und langen Mager/Fettzeiten erzielt wird. Gleichzeitig ist in besagter Abbildung der Kraftstoffmehrerbrauch, der sich aufgrund der alternierenden Mager/Fettbetriebsweise im Vergleich zum Normalbetrieb in 100s ergibt, dargestellt. Dieser ist umso höher, je kürzer die Mager/Fettzeiten und je niedriger das Luftverhältnis gewählt sind. Die Division der ausgelagerten Schwefelmenge durch den Kraftstoffmehrerbrauch ergibt den sogenannten kraftstoffspezifischen Schwefelaustrag. Letzterer ist insbesondere als aussagekräftig anzusehen, als dass die desorbierten Schwefelmoleküle in Relation zum unerwünschten Kraftstoffmehrerbrauch angegeben werden und sozusagen die Effizienz des Schwefelaustrags berechnet wird. Demzufolge erscheint eine Desulfatisierung bei mittleren Luftverhältnissen und langen Mager/Fettzeiten als besonders wirkungsvoll [85].

In Summe ergibt sich also ein relativ eingeschränkter Bereich in dem eine effiziente Entschwefelung sichergestellt werden kann, siehe Abbildung 4-38. Insbesondere lassen sich vier für die Desulfatisierung ungünstige Bereiche identifizieren [85]:

- (a) *Langsame Desorption*: Bei hohen Luftverhältnissen in Kombination mit langen Mager/Fettzeiten werden nur wenig Reduktionsmittel generiert. Bei gleichzeitiger vorliegendem hohem Sauerstoffgehalt resultiert dies in einer sehr langsamen und unvollständigen Desorption.
- (b) *Keine Desorption*: Kurze Mager/Fettdauern führen bei hohem λ dazu, dass aufgrund des vergleichsweise hohen Angebots an Sauerstoff kein H₂ zur Schwefelauflagerung zur Verfügung steht. Folglich findet keine Desorption statt.
- (c) *Hoher Restsauerstoffgehalt durch häufige Magerphasen*: Ein oftmaliger Wechsel in den Magerbetrieb führt dazu, dass im NSK immer wieder Sauerstoff am Cer eingespeichert werden kann. Letzterer dient in den Fettphasen unter anderem wiederum zur Oxidation des Wasserstoffs wodurch die Schwefelauflagerung wiederum nur sehr langsam erfolgt. Bei sinkendem Luftverhältnis steigt der Kraftstoffmehrerbrauch zudem stark an.
- (d) *Hoher CO-Durchbruch*: Ein niedriges Luftverhältnis erhöht einerseits den Kraftstoffverbrauch, andererseits verursacht das große Reduktionsmittelangebot auch hohe CO-Emissionen am Katalysatoraustritt, da letztere im NSK nicht mehr oxidiert werden können. Die Entschwefelung wird bei niedrigem λ daher ineffizient.

Um eine möglichst effiziente Desulfatisierung sicherzustellen ist demnach ein Betrieb mit möglichst langen Mager/Fettdauern anzustreben. Das Luftverhältnis sollte zudem weder zu hoch, noch zu niedrig gewählt werden.



4.4.4 Schwefelbilanzierung

In diesem Unterkapitel soll nun auf unterschiedliche Überlegungen hinsichtlich der Bilanzierung des eingespeicherten Schwefels eingegangen werden.

4.4.4.1 Bilanzierung bei verschiedenen Verschwefelungszuständen

Um weitere Erkenntnisse über das Schwefeladsorptionsverhalten zu erlangen, wurde eine Schwefelbilanzierung durchgeführt. Die am Katalysatoreintritt gemessene Schwefelmenge (aus Kraftstoffverbrauch errechnet) entspricht dabei der während der Verschwefelung gespeicherten Schwefelmenge (über DeSO_x ermittelt), sowie dem durchgelassenen SO₂ (mittels Massenspektrometer erfasst) und SO₃. Letzteres wurde messtechnisch nicht erfasst und demzufolge über besagte Schwefelbilanz in Formel 4-38 ermittelt. Die Bilanzierung des theoretisch gespeicherten Schwefels aus dem Kraftstoffverbrauch und der mittels DeSO_x eruierten real gemessenen Verschwefelung lässt also Rückschlüsse auf die während der Verschwefelung durchgelassenen SO₂ bzw. SO₃ zu.

$$S_{\text{Eintritt}} = S_{\text{Gespeichert}} + SO_2_{\text{Durchgelassen}} + SO_3_{\text{Durchgelassen}} \quad 4-38$$

In Abbildung 4-39 ist der Verlauf der kumulierten SO_x-Speicherung dargestellt. Mit zunehmender Verschwefelungsdauer speichert der NSK prozentuell immer weniger Schwefel ein, demzufolge stellt sich allmählich ein Sättigungsverhalten ein. Die bei unterschiedlichen Verschwefelungszuständen ermittelten gespeicherten Schwefelmengen erlauben es zudem, einen SO_x-Verlauf nach NSK abzuleiten. Auch hier ist das Sättigungsverhalten deutlich zu erkennen, wobei insbesondere auffällt, dass die während der Verschwefelung gemessenen SO₂-Emissionen deutlich vom bilanzierten SO_x-Verlauf abweichen. Letzteres deutet darauf hin, dass bei den hier vorliegenden Temperaturen ein Großteil des SO₂ im Katalysator zu SO₃ oxidiert wird, welches mit zunehmender Verschwefelung im NSK immer schlechter adsorbiert werden kann. Der überwiegende Teil des Schwefels wird im gezeigten Fall demzufolge durch vorherige Oxidation von SO₂ zu SO₃ (Formel 4-40, in Kapitel 4.4.5) eingespeichert. Mit zunehmender Schwefelbelastung steigt folglich insbesondere der SO₃-Schlupf an [85].

Zudem wurden die gewonnenen Erkenntnisse im Bereich mit exorbitant langen Verschwefelungsdauern extrapoliert, da aufgrund der entsprechend aufwendigen Versuchsdurchführung hier keine Messungen zur Verfügung standen. Da die Schwefeinspeicherung zu den betrachteten Zeitpunkten bereits quasi abgeschlossen ist, ergeben sich jedoch höchstens geringfügige Abweichungen vom realen Verhalten.

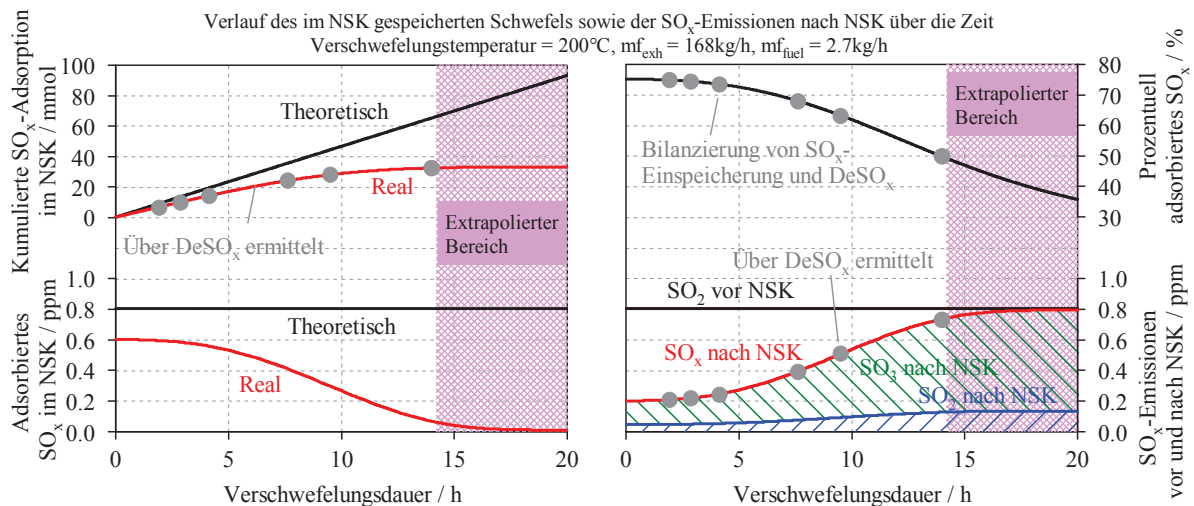


Abbildung 4-39: Bilanzierung des eingespeicherten Schwefels über die Zeit [85]

4.4.4.2 Einfluss der Temperatur auf die Schwefeladsorption

Um das Schwefeladsorptionsverhalten bei unterschiedlichen Katalysatortemperaturen beurteilen zu können, wurden Verschweifungen bei verschiedenen Temperaturen aber gleichem Gesamtkraftstoffverbrauch durchgeführt, dargestellt in Abbildung 4-40 links. Die vergleichsweise geringe Kraftstoffmenge von 8kg ermöglicht es, die während der Verschweifung adsorbierte SO_x-Menge unabhängig vom zeitlichen Verlauf der Einspeicherung zu ermitteln, da die eingespeicherte Schwefelmenge bei diesem niedrigen SO_x-Beladungszustand als zeitlich konstant angenommen werden kann (vgl. SO_x-Verlauf nach 8kg, sprich 2.9h in Abbildung 4-39).

Durch die begleitend durchgeführten DeSO_xierungen ist eine Bilanzierung des adsorbierten Schwefels bei verschiedenen Temperaturen möglich. Dabei zeigt sich, dass mit zunehmender Katalysatortemperatur immer weniger SO_x eingespeichert wird. Während bei 150°C noch über 80% des vorhandenen Schwefels adsorbiert werden, sinkt die SO_x-Adsorptionsrate bei 450°C bereits unter 10%. Bei Zugabe von AGR, sprich höherem CO- und HC-Niveau, zeigt sich bei Temperaturen unter 250°C zudem eine Verringerung im Schwefeladsorptionsverhalten. Dies ist einerseits darauf zurückzuführen, dass durch das nunmehr niedrigere Luftverhältnis weniger Sauerstoff zur Oxidation von SO₂ zu SO₃ zur Verfügung steht. Andererseits findet im betrachteten Temperaturbereich möglicherweise auch die Oxidation von CO und HC mittels der Reduktion von SO₃ statt, siehe Formel 4-43 und 4-44. Da letzteres jedoch bevorzugt eingespeichert wird, ergibt sich ein deutlicher Abfall in der SO_x-Adsorptionsrate mit steigendem CO- und HC-Niveau. Bei höheren Temperaturen ist dieser Effekt aufgrund der in der Regel schnelleren CO- und HC-Oxidation deutlich geringer ausgeprägt [85].

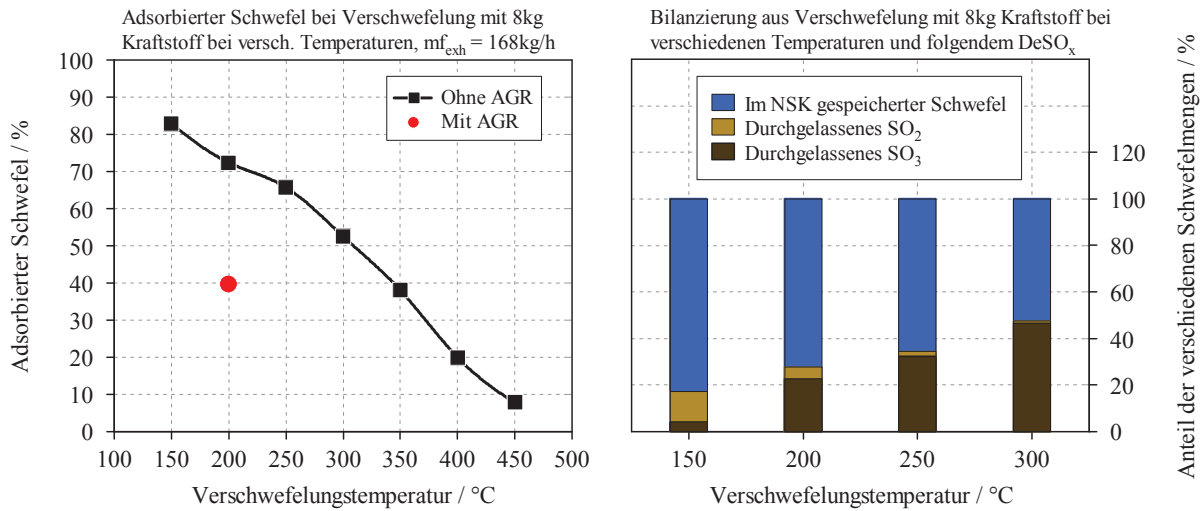


Abbildung 4-40: Schwefelbilanzierung bei unterschiedlichen Temperaturen [85]

In Abbildung 4-40 rechts ist die Bilanzierung des eingespeicherten Schwefels dargestellt, das durchgelassene SO₃ wurde wiederum aus Formel 4-38 ermittelt. Es ist zu erkennen, dass mit höheren Temperaturen nicht nur, wie bereits gezeigt, die Menge an eingespeichertem Schwefel sinkt, was einen höheren SO_x-Schlupf während der Verschwefelung bedeutet, sondern auch die SO₃-Emissionen nach NSK deutlich zu bzw. der SO₂-Durchbruch merklich abnehmen. Letzteres lässt vermuten, dass die Schwefeinspeicherung bei einer Temperatur von 150°C größtenteils in Form von SO₂ erfolgt, was durchaus plausibel erscheint, da die Oxidation von SO₂ zu SO₃ erst ab Temperaturen von ungefähr 200°C, analog zur Oxidation von CO und HC, ablaufen dürfte. Mit steigender Temperatur wird schließlich vermehrt SO₃ eingespeichert, wohingegen die Adsorption in Form von SO₂ nahezu zum Erliegen kommt. Das bedeutet, dass es im Temperaturbereich zwischen 200°C und 250°C offensichtlich zu einer Änderung im Adsorptionsmechanismus kommt, was auch den vergleichsweise starken SO_x-Adsorptionsabfall zwischen 150°C und 200°C, bzw. die deutlich geringere Abnahme im Temperaturbereich zwischen 200°C und 250°C erklärt.

4.4.5 Reaktionsgleichungen bei der Ver- und Entschwefelung

Zusammenfassend können die vermuteten Reaktionen während der Ver- und Entschwefelung wie folgt beschrieben werden, wobei als HC-Spezies hier exemplarisch wiederum C₃H₆ angenommen wird: Der im Kraftstoff gespeicherte Schwefel wird im Brennraum zu SO₂ oxidiert (Formel 4-39), wobei letzteres im Katalysator entweder direkt adsorbiert wird (Formel 4-41) oder zunächst zu SO₃ oxidiert (Formel 4-40) und anschließend eingespeichert wird (Formel 4-42). Zudem kommt es möglicherweise zur Reduktion von bereits gebildetem SO₃ (Formel 4-43 und 4-44) mittels CO und HC. Die Auslagerung der Sulfate erfolgt bei der DeSO_xierung größtenteils mittels Wasserstoff (Formel 4-45), der Desorption unter Verwendung von CO (Formel 4-46) kommt eher sekundäre Bedeutung zu. Der gebildete Schwefelwasserstoff wird, sofern vorhanden, mittels Sauerstoff zu SO₂ oxidiert (Formel

4-47), das entstandene Bariumoxid reagiert bei Anwesenheit von CO₂ wiederum zu Bariumcarbonat (Formel 4-48).

Ablauf der Verschwefelung:

- Hauptreaktionen:



- Nebenreaktionen:



Vorgang der Entschwefelung:



4.5 Modellierung der Verschwefelung

Basierend auf den experimentell gewonnenen Erkenntnissen wurde ein Verschwefelungsmodell abgeleitet, das in ein bestehendes NSK-Modell integriert wurde. In diesem Kapitel soll nicht nur das entwickelte Modell vorgestellt, sondern auch auf die gewählten Modellierungsansätze eingegangen werden. Abschließend werden sowohl Ergebnisse aus dem stationären, als auch aus dem dynamischen Betrieb vorgestellt und mit den am Prüfstand ermittelten Ergebnissen verglichen.

4.5.1 Ziel des Modells

Mit heute gebräuchlichen NSK-Modellen ist die Modellierung unterschiedlichster Größen wie beispielsweise der CO-Konvertierung oder des NO_x-Speicherzustands in Abhängigkeit verschiedenster Variablen möglich. Die Modelle berücksichtigen jedoch in der Regel nicht, dass die NO_x-Speicherkapazität in Abhängigkeit vom Verschwefelungszustand massiv abnimmt. Bei dem hier in MATLAB/Simulink entwickelten Verschwefelungsmodell wird der mit zunehmender Sulfatisierung geringere NO_x-Umsatz abgebildet, wodurch in weiterer Folge die Auswirkungen der Schwefelbeladung auf das gesamte Abgasnachbehandlungssystem untersucht werden können. Auch eine Implementierung des Modells in das Motorsteuergerät ist denkbar. Die Entschwefelung soll in diesem ersten Modellierungsschritt nicht berücksichtigt werden. Eine Implementierung des Desulfatisierungsmechanismus ist in Zukunft jedoch durchaus denkbar.

4.5.2 Modellentwicklung

Die Verschwefelung wird durch ein nulldimensionales empirisches Modell beschrieben, das in ein bestehendes NSK-Modell integriert wurde. Letzteres wurde in Abstimmung mit der AVL List GmbH in Form eines „Blackbox“-Modells zur Verfügung gestellt, Veränderungen im Basismodell waren dementsprechend nicht möglich.

4.5.2.1 Vereinfachende Annahmen

Das Verschwefelungsmodell beruht auf folgenden vereinfachenden Annahmen:

- Die Modellierung erfolgt nulldimensional. Unterschiedliche Schwefel-Adsorptionsraten über der Katalysatorlänge werden daher nicht berücksichtigt.
- Die Verschwefelung hat keinerlei Auswirkungen auf die CO- und HC-Konvertierung. Etwaige Interaktionen mit oxidierten SO₂-Molekülen werden demzufolge vernachlässigt.
- Die maximale Schwefelspeicherkapazität ergibt sich unabhängig vom Temperaturniveau des Katalysators. Auch bei hohen Temperaturen wird daher nach entsprechend langer Zeit die maximale Speichermenge erreicht.
- Das Modell unterscheidet nicht zwischen SO₂- und SO₃-Einspeicherung.

- Etwaige Schwefeleinträge aus dem Schmieröl werden nicht berücksichtigt. Schwefelseitige Eingangsgröße ist daher der Kraftstoffverbrauch mit Kenntnis über die im Kraftstoff enthaltene Schwefelkonzentration.
- Die im NSK prozentuell eingelagerte Schwefelmenge ist unabhängig vom Schwefelgehalt im Kraftstoff. Im realen Fahrbetrieb schwankt der Schwefelgehalt lediglich zwischen einigen ppm wodurch diese Annahme als gerechtfertigt erscheint.
- Eine etwaige Abhängigkeit der Schwefel-Adsorptionsrate von der Raumgeschwindigkeit wird im Modell vernachlässigt.

4.5.2.2 Grundlegender Aufbau des Modells

Die prinzipielle Struktur des Modells, ist in Abbildung 4-41 dargestellt. Die Eingangsparameter werden einerseits für das bereits bestehende NSK-Modell und andererseits für das neu entwickelte Verschwefelungsmodell benötigt. In letzterem wird die aktuelle Schwefel-Adsorptionsrate berechnet und mit deren Hilfe der aktuelle Verschwefelungsgrad ermittelt. Dieser wiederum dient, zusammen mit anderen Parametern, als Eingangsgrößen für die sogenannten Verschlechterungsfaktoren. Bei letzteren handelt es sich um Faktoren, die jeweils unterschiedliche Größen im NSK-Modell beeinflussen. Dadurch kann beispielsweise die NO_x-Speicherfähigkeit in Abhängigkeit des Verschwefelungsgrades verringert werden.

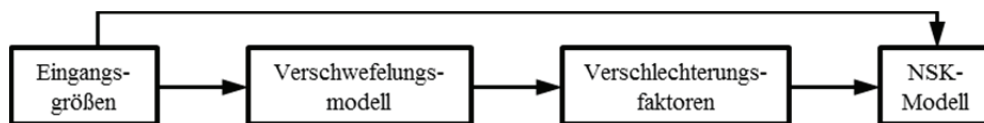


Abbildung 4-41: Prinzip des Verschwefelungsmodells

Die für das Modell erforderlichen Eingangsgrößen sind in Abbildung 4-42 ersichtlich. Die aktuelle Schwefel-Adsorptionsrate wird mithilfe des Kraftstoffverbrauchs, dem Schwefelgehalt im Kraftstoff¹⁰, der NSK-Temperatur, der CO- und C₃H₆-Konzentration vor Katalysator sowie durch Angabe weiterer konstanter Randbedingungen ermittelt. Daraus lässt sich für jeden Zeitschritt die aktuelle Verschwefelung berechnen, anhand derer über mehrdimensionale Kennfelder die Verschlechterungsfaktoren bestimmt werden, die wiederum das Verhalten im NSK-Modell beeinflussen. Auf die Wirkung der einzelnen Faktoren wird detailliert in Kapitel 4.5.3.3 eingegangen.

¹⁰ Für das Verschwefelungsmodell wird Kenntnis über den Schwefelgehalt im Kraftstoff vorausgesetzt. Im realen Fahrbetrieb wäre demnach eine Sensorik erforderlich, die Rückschlüsse auf den Schwefelgehalt im Kraftstoff zulässt. Dies wäre unter anderem mit einem entsprechenden Schwefelsensor möglich. Andererseits ist in Zukunft eventuell ein Rückschließen auf den Schwefelgehalt, basierend auf in der Motorsteuerung ermittelten Größen, denkbar.

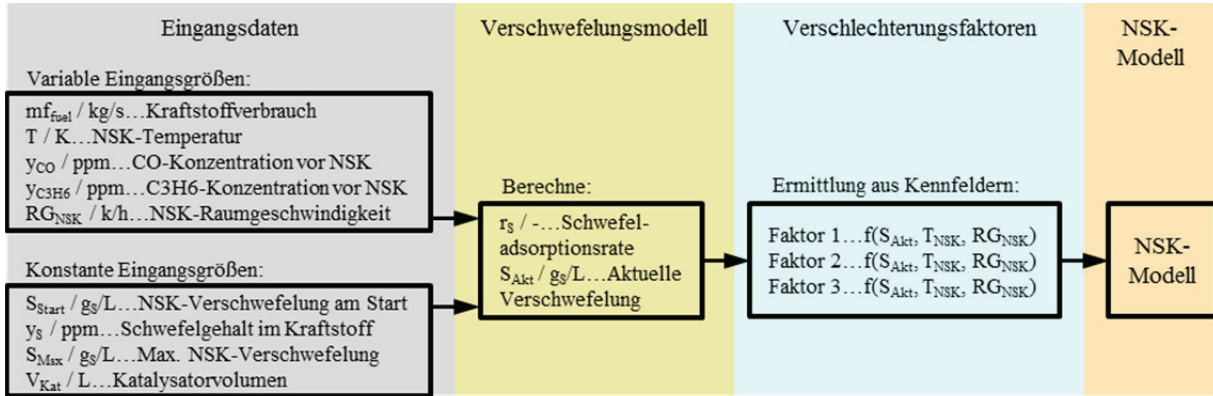


Abbildung 4-42: Detaillierter Aufbau des Modells

In Abbildung 4-43 links ist die Modelloberfläche vor, sprich das reine NSK-Modell, und nach der Implementierung des Verschwefelungsmodells (rechts) ersichtlich. Neben letzterem sind auch die Kennfelder für die Verschlechterungsfaktoren zu erkennen.

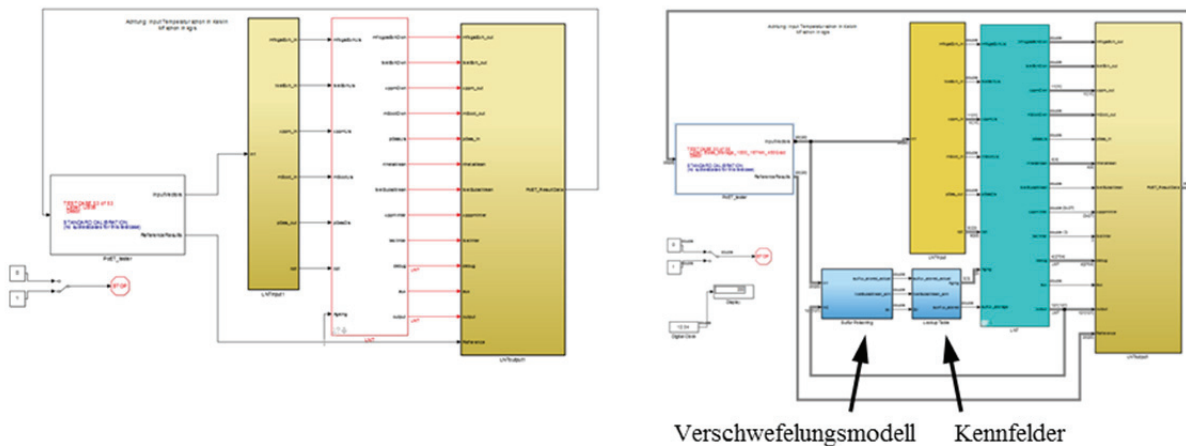


Abbildung 4-43: Modelloberfläche vor und nach der Implementierung der Verschwefelung

4.5.2.3 Modellierungsansatz des Verschwefelungsmodells

Wie bereits erwähnt, zielt das hier entwickelte Modell darauf ab, die Veränderungen im NO_x-Speicherverhalten in Abhängigkeit des Verschwefelungsgrades abzubilden. Aus den experimentellen Untersuchungen ist bekannt, dass die Verschwefelung keinen sichtbaren Einfluss auf die CO- und HC-Konvertierung hat, die vermehrte Anwesenheit der Emissionen die Schwefeladsorptionsfähigkeit jedoch massiv beeinträchtigt. Zudem hängt die Schwefeladsorption insbesondere von der im NSK vorherrschenden Temperatur sowie von der Menge an bereits adsorbiertem Schwefel ab, da sich mit steigender Schwefelbelastung zunehmend ein Sättigungsverhalten einstellt.

Die aus den Messungen ermittelte Schwefel-Adsorptionsrate ist einerseits über der Zeit und andererseits über den NSK-Verschwefelungszustand (S_{Akt}) aufgetragen, dargestellt in Abbildung 4-44. Sowohl die aktuelle Schwefel-Adsorptionsrate, als auch der gegenwärtige Verschwefelungsgrad werden im Modell nach jedem Zeitschritt neu berechnet, in weiterer Folge ist daher insbesondere die korrekte Abbildung der Adsorptionsrate über dem NSK-Verschwefelungszustand von Interesse.

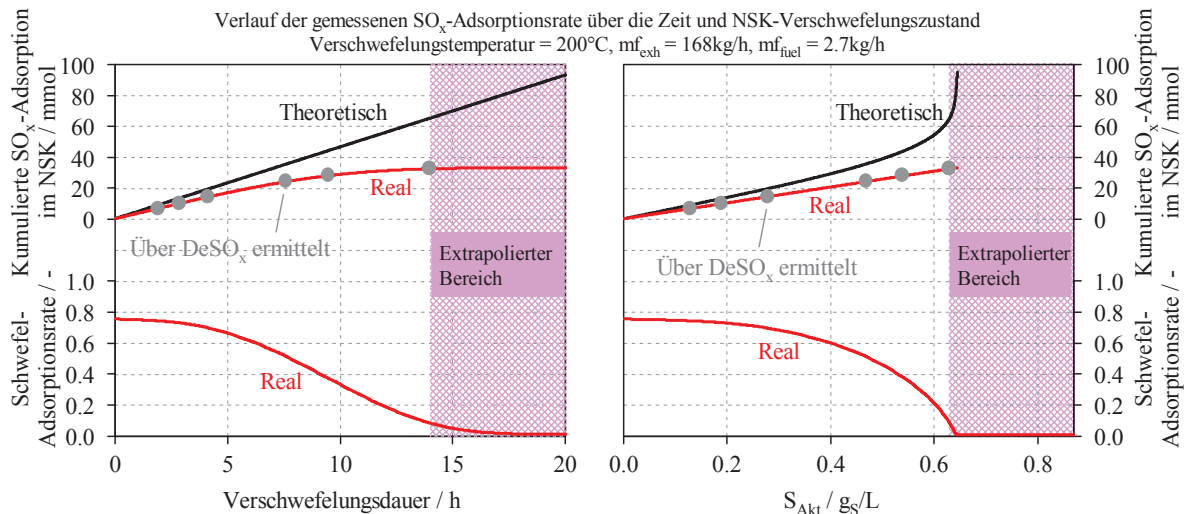


Abbildung 4-44: Gemessene Schwefel-Adsorptionsrate über die Zeit und NSK-Verschwefelungszustand

Für die Schwefel-Adsorptionsrate (r_S) wurde demnach ein empirischer Ansatz gewählt, der sowohl die Abhängigkeit vom NSK-Verschwefelungszustand (K_S) als auch den Temperatureinfluss (K_T) sowie eine Inhibierung durch CO- und HC-Emissionen (Faktor K_{CO} , $K_{C_3H_6}$; Konzentrationen y_{CO} , $y_{C_3H_6}$) widerspiegelt, dargestellt in Formel 4-49.

$$r_S = K_S * K_T * \frac{1}{(1 + K_{CO} * y_{CO} + K_{C_3H_6} * y_{C_3H_6})^2} \quad 4-49$$

Der Einfluss vom Verschwefelungszustand (K_S) wird dabei mittels Kombination aus exponentiellem Ansatz und eines zusätzlichen Terms modelliert, siehe Formel 4-50. Zu erkennen ist, dass die Berechnung lediglich für Verschwefelungsgrade kleiner der maximalen Schwefelbeladung (S_{Max}) gültig ist. Letztere wird über die Eingangsparameter definiert und zum Startzeitpunkt des Modells entsprechend initialisiert. Zudem ist im Modell hinterlegt, dass die Berechnung der Schwefel-Adsorptionsrate (r_S) nur dann erfolgt, sofern die Bedingung $S_{Akt} < S_{Max}$ erfüllt ist, andernfalls wird für r_S der Wert Null angenommen. Dies erscheint insofern zielführend, als dass keine Schwefeladsorption mehr erfolgt, sobald die maximale Schwefelspeicherkapazität erreicht ist. Die Parametrierung des präexponentiellen

Faktors A_S , des exponentiellen Faktors B_S sowie des zusätzlichen Schwefelfaktors m_S erfolgt dabei in Abstimmung mit den Messdaten.

$$K_S = A_S * e^{-\frac{B_S}{(S_{Max}-S_{Akt})}} * (1 + \frac{S_{Akt}}{m_S}) \quad 4-50$$

Mittels den in Kapitel 4.4.4.2 ermittelten kumulierten SO_x-Speichermengen bei unterschiedlichen Katalysatortemperaturen aber gleichem Gesamtkraftstoffverbrauch, konnten deren Verläufe, basierend auf dem bei 200°C gemessenen Verlauf, eingepasst werden, siehe Abbildung 4-45. Dabei wurde, wie bereits erwähnt, angenommen, dass auch bei hohen Temperaturen die Schwefeladsorption bis zur maximalen Schwefelbeladung S_{Max} stattfindet. Daraus lässt sich nun die Schwefel-Adsorptionsrate r_S bestimmen, wobei der massive Einfluss der Temperatur auf die Schwefeladsorption nochmals deutlich zu erkennen ist.

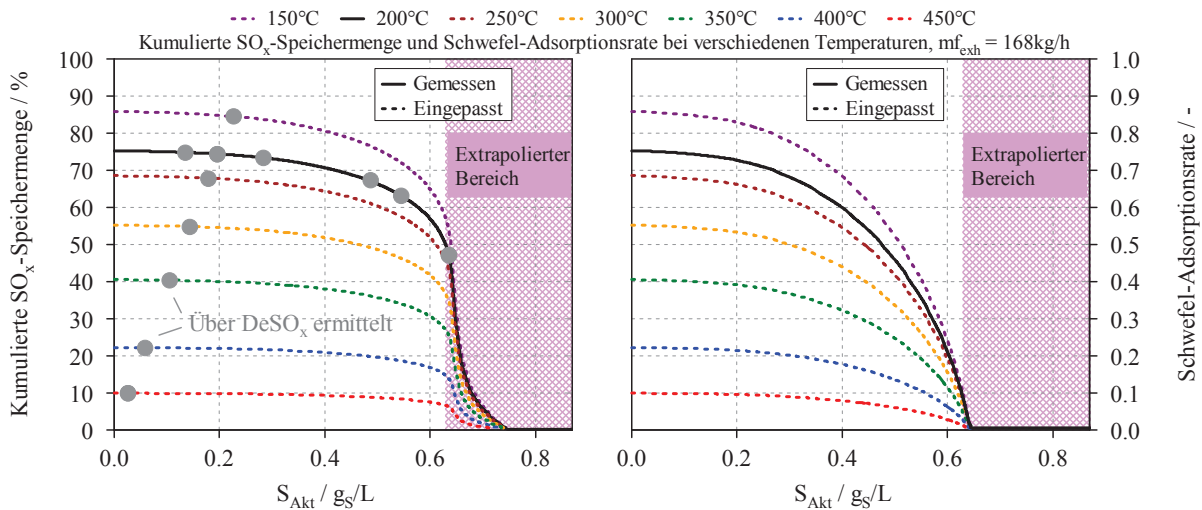


Abbildung 4-45: Gemessene und eingepasste kumulierte SO_x-Speichermengen und r_S

Auch für die Modellierung der Temperaturabhängigkeit wird daher ein exponentieller Ansatz gewählt, siehe Formel 4-51. Die über die Zeit variable Eingangsgröße der NSK-Temperatur (T) dient, gemeinsam mit den applizierbaren Parametern A_T (präexponentieller Faktor), des exponentiellen Faktors B_T und dem zusätzlichen Temperaturterm m_T dabei zur korrekten Abbildung der über die Temperatur geringer werdenden Schwefel-Adsorptionsrate.

$$K_T = \frac{1}{A_T} * e^{-B_T * T^{m_T}} \quad 4-51$$

Ebenso wird für die Beschreibung der Faktoren K_{CO} und $K_{C_3H_6}$ des Inhibitionsterms ein normalverteilter Ansatz herangezogen, siehe Formel 4-52 und 4-53. Letzteres ist darin begründet, dass einerseits bei hohen Temperaturen der Einfluss der CO- und HC-Konzentration, wie bereits mehrfach erwähnt, auf die Schwefeladsorption deutlich geringer ist, da deren Oxidation entsprechend schneller abläuft. Andererseits ist deren Bedeutung im Temperaturbereich unter 200°C ebenso geringer, da die Schwefeileinspeicherung hier vorwiegend in Form von SO₂ stattfindet und dementsprechend die Beeinträchtigung durch die erwähnten Schadstoffe nur eine untergeordnete Rolle spielt. Die präexponentiellen Koeffizienten A_{CO} und $A_{C_3H_6}$ werden dabei gleichermaßen wie die exponentiellen Faktoren B_{CO} und $B_{C_3H_6}$ entsprechend den Messdaten parametrisiert.

$$K_{CO} = A_{CO} * e^{-B_{CO}*(T-473.15)^2} \quad 4-52$$

$$K_{C_3H_6} = A_{C_3H_6} * e^{-B_{C_3H_6}*(T-473.15)^2} \quad 4-53$$

In Abbildung 4-46 ist der angenommene Verlauf bei hoher CO- und HC-Konzentration und einer Verschwefelungstemperatur von 200°C dargestellt. Die Einpassung des Verlaufs entsprach dabei der bereits oben beschriebenen Vorgehensweise bei unterschiedlichen Temperaturen, wobei wiederum angenommen wurde, dass das CO- und HC-Niveau die maximale SO_x-Speicherkapazität nicht beeinflusst.

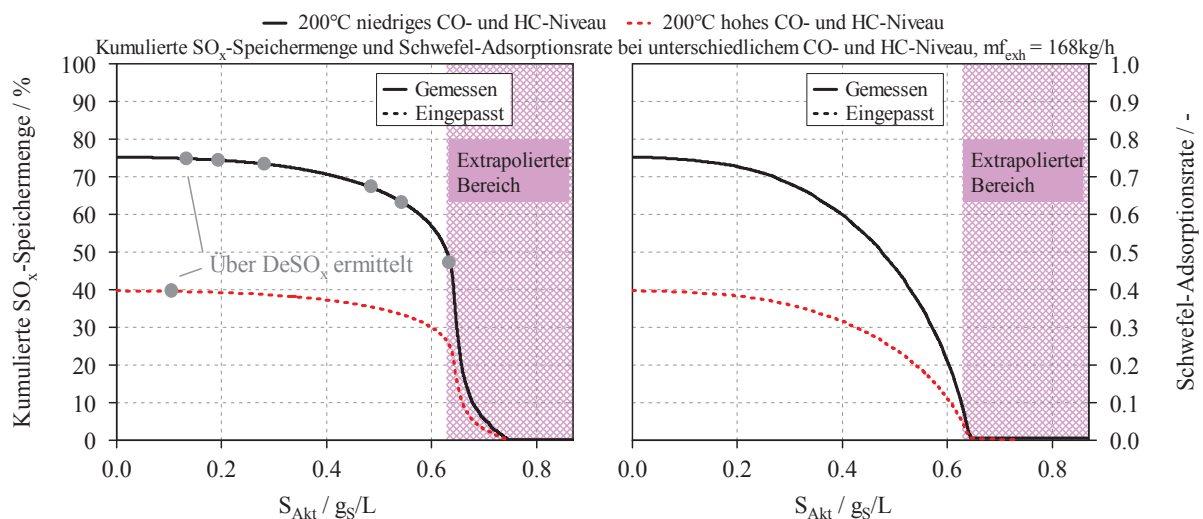


Abbildung 4-46: Einfluss des CO- und HC-Niveaus auf r_s

4.5.2.4 Wirkung der Verschlechterungsfaktoren

In Abstimmung mit der AVL List GmbH wurden in das NSK-Modell verschiedene Verschlechterungsfaktoren implementiert, über die es letztendlich möglich ist, das Verhalten des NO_x-Speicherkatalysators in Abhängigkeit vom Verschwefelungszustand zu beschreiben¹¹. Dabei soll insbesondere die Abnahme der NO_x-Speicherfähigkeit korrekt abgebildet werden. Bei den Koeffizienten handelt es sich um globale Faktoren, eine etwaige Änderung über die Lauflänge wird nicht berücksichtigt. Um mehr Freiheitsgrade bei der Parametrierung des Modells zu haben, wurden mehrere Verschlechterungsfaktoren ausgewählt, wobei sich in weiterer Folge herausstellte, dass größtenteils nur zwei Faktoren für die Beschreibung der Verschwefelung als ausreichend zu betrachten sind. Definitionsgemäß bedeutet ein Verschlechterungsfaktor von 1 den entschwefelten Zustand des NSK, mit zunehmender Sulfatisierung werden die Koeffizienten entsprechend kleiner.

Bei dem Faktor f_1 handelt es sich um einen Koeffizienten, der die Reaktionen an den Edelmetallen des NSK beeinflusst, wodurch die CO-, HC- und NO-Oxidation gehemmt werden. Exemplarisch sei hier die Reaktionsrate der CO-Oxidation (Formel 4-3 in Kapitel 4.1.7) abgebildet, siehe Formel 4-54. Der Term A_{CO-Oxi} beinhaltet dabei die exponentielle Abhängigkeit der Reaktion von der Temperatur. Zusätzlich ist die Reaktionsrate noch von einem Inhibitionsterm (I_{CO}) sowie von der vorliegenden CO-Konzentration (y_{CO}) und O₂-Menge (y_{O_2}) und der Reaktionsordnung n abhängig, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll. Der zusätzlich implementierte Verschlechterungsfaktor f_1 hemmt die Reaktionsrate und reduziert bei entsprechender Parametrierung die Geschwindigkeit der CO-Oxidation.

$$r_{CO} = f_1 * \frac{A_{CO-Oxi} * y_{CO}^n * y_{O_2}}{I_{CO}} \quad 4-54$$

Durch den Faktor f_2 wird die NO_x-Speicherfähigkeit herabgesetzt, wobei sowohl für die NO- als auch die NO₂-Einspeicherung (Formel 4-7 und 4-8 in Kapitel 4.1.7) ein und derselbe Koeffizient implementiert wird, obwohl der Bildung von Bariumnitrat direkt aus NO in der Regel nur untergeordnete Bedeutung zukommt. Die Reaktionsrate der NO- und NO₂-Einspeicherung wird also durch den Koeffizient f_2 herabgesetzt.

Der dritte Faktor f_3 beeinflusst die Effektivität mit der NO bzw. NO₂ eingespeichert wird. Dadurch kann ein höherer NO_x-Schlupf bei leerem NSK abgebildet werden, was insbesondere bei hohen Raumgeschwindigkeiten und Temperaturen von Interesse ist. Die Reaktionsrate der NO- bzw. NO₂-Speicherung wird also sowohl vom Faktor f_2 , als auch f_3 beeinflusst, exemplarisch ist jene von NO₂ in Formel 4-55 dargestellt. Letztere ist im Allgemeinen eine

¹¹ Durch die Analyse der experimentell gewonnen Erkenntnisse war es möglich herauszufiltern, welche Reaktionsraten in geeigneter Form angepasst werden müssen um das Verschwefelungsverhalten korrekt abbilden zu können. Die Programmierung selbst erfolgte anschließend durch die AVL List GmbH.

Funktion von der NO₂-Konzentration (y_{NO_2}), dem Inhibitionsterm (I_{NO_2}), dem Koeffizient A_{NO_2} , der wiederum einen exponentiellen Term beinhaltet, als auch von der aktuell gespeicherten NO₂-Menge ζ_{NO_2} , die nun zusätzlich durch die beiden Faktoren f_2 und f_3 beeinflusst wird, abhängig. Auf die genaue Beschreibung der einzelnen Terme wird hier aufgrund von Datenschutzgründen des von der AVL List GmbH entwickelten NSK-Modells verzichtet.

$$r_{\text{NO}_2} = f(A_{\text{NO}_2}, y_{\text{NO}_2}, I_{\text{NO}_2}, \zeta_{\text{NO}_2}(f_2, f_3)) \quad 4-55$$

Die Verschlechterungsfaktoren werden im Modell für jeden Zeitschritt aus mehrdimensionalen Kennfeldern in Abhängigkeit von Raumgeschwindigkeit, Verschwefelungszustand und Temperatur berechnet.

4.5.3 Parametrierung und Integration des Modells

In diesem Kapitel wird zunächst auf die bei der Parametrierung erzielte Modellgüte des NSK-Modells eingegangen, anschließend wird die Qualität des Verschwefelungsmodells analysiert. Überdies wird auch die Applikation der Verschlechterungsfaktoren erörtert.

4.5.3.1 Erstellung des NSK-Modells

Die Parametrierung des NSK-Modells erfolgte in Abstimmung mit der AVL List GmbH, wobei aufgrund des eingeschränkten Modellzugriffs nachträgliche Änderungen nicht möglich waren.

Als Eingangsdaten dienten dabei die Messergebnisse des NSK im desulfatisierten Zustand. Aus Abbildung 4-47 ist bei verschiedenen stationären NO_x-Speichertests zu erkennen, dass sowohl die Verläufe der NO_x- als auch NO₂-Emissionen im Allgemeinen gut reproduziert werden können. Auch die kumulierte NO_x-Speichermenge zeigt nur vereinzelt geringe Abweichungen von den Messergebnissen.

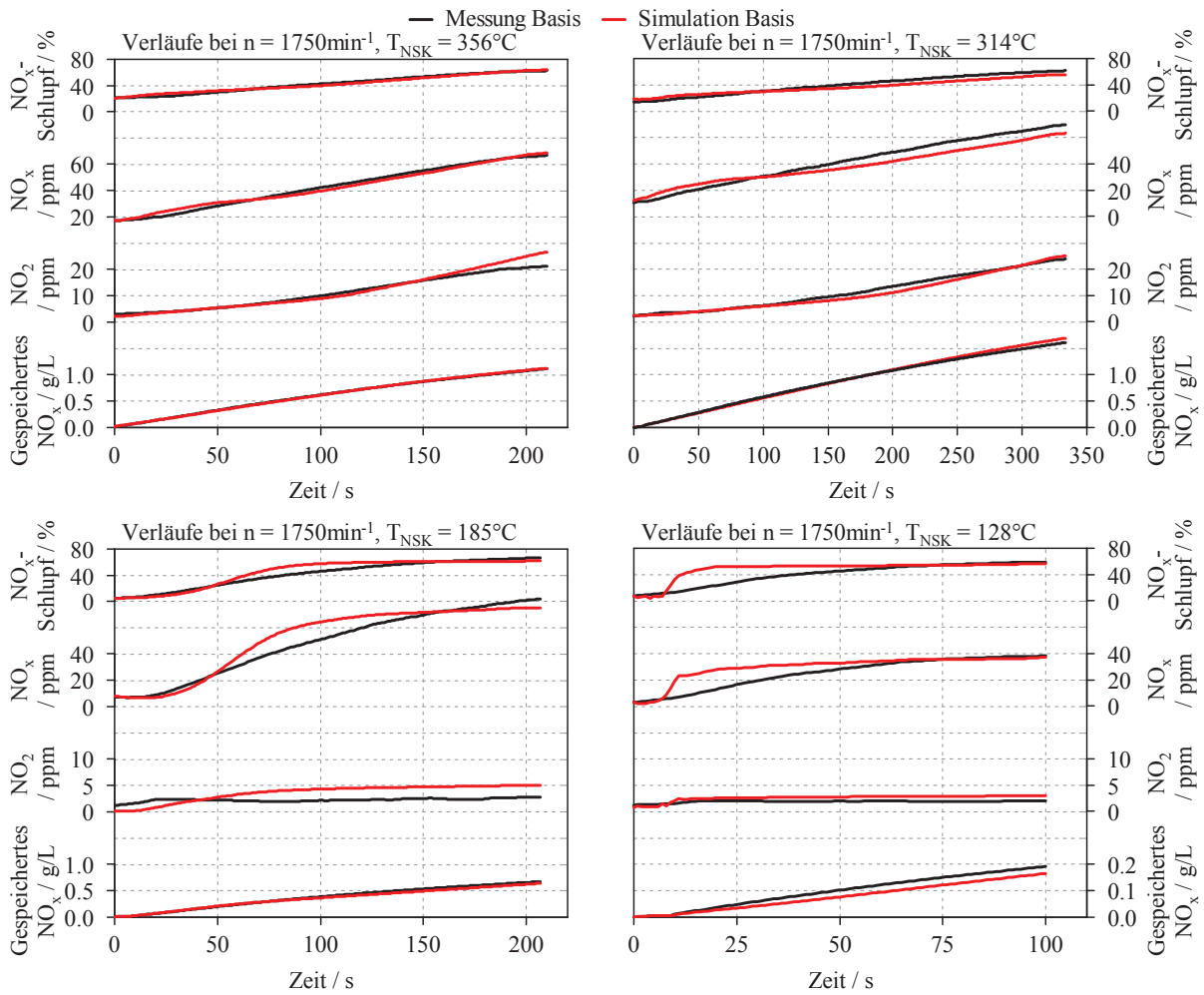


Abbildung 4-47: Reproduzierbarkeit der Messungen im NSK-Modell ohne Verschwefelung

In Abbildung 4-48 sind zudem die Ergebnisse der NO_x-Speichertests bei 50%-NO_x-Schlupf über der Katalysatortemperatur bei einer Drehzahl von 1750 min^{-1} dargestellt. Sowohl für die NO_x-Speicherkapazität als auch das NO₂/NO_x-Verhältnis können im Großteil der betrachteten Betriebspunkte akzeptable Übereinstimmungen mit den experimentell ermittelten Daten erzielt werden. Die NO_x-Speichermenge lässt sich bis auf den Temperaturbereich um 300°C zufriedenstellend reproduzieren, beim NO₂/NO_x-Verhältnis ergeben sich lediglich im Temperaturbereich unter 200°C geringfügige Abweichungen.

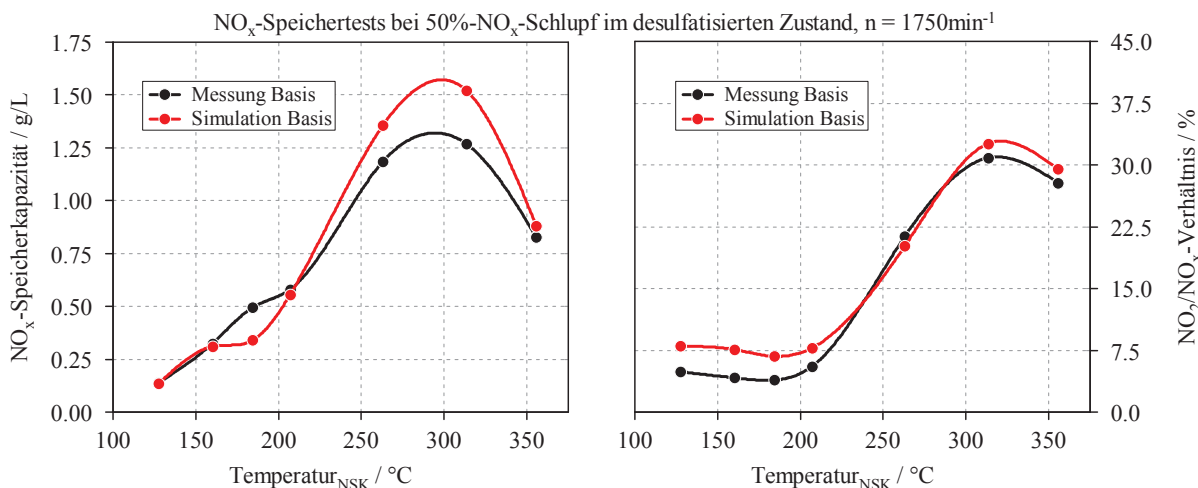


Abbildung 4-48: Vergleich von Messung und Simulation bei 50%-NO_x-Schlupf ohne Verschwefelung

Die Ergebnisse für den FTP75 im entschwefelten Zustand sind in Abbildung 4-49 dargestellt. Zu erkennen ist, dass die Verläufe des NSK-Modells in weiten Bereichen den gemessenen Werten akzeptabel folgen können. Die HC-Emissionen können in ausreichendem Maße abgebildet werden, wobei, im Gegensatz zur Messung, nach Erreichen des Light-offs eine nahezu vollständige Oxidation der Schadstoffe stattfindet. Bei den NO_x-Emissionen kommt es zwischen 500s und 1400s zu teils größeren Abweichungen, was bei den kumulierten Emissionen entsprechend zu Abweichungen von den Messergebnissen führt.

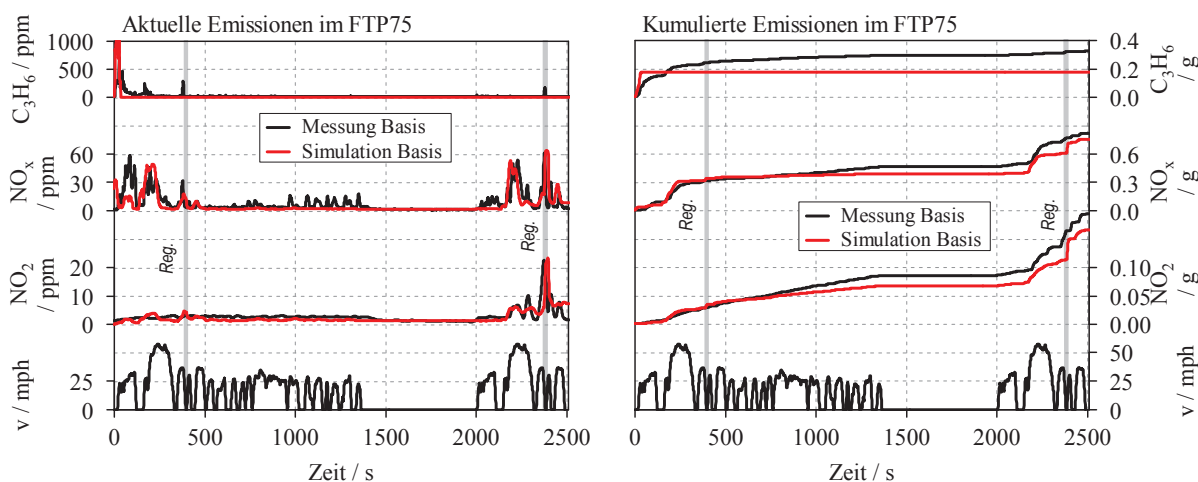


Abbildung 4-49: Vergleich von Messung und Simulation im FTP75 ohne Verschwefelung

Im höherlastigen US06 weichen die simulierten NO_x- und NO₂-Emissionen lediglich während der NSK-Regeneration geringfügig von den Messergebnissen ab, siehe Abbildung 4-50. Die

kumulierten Emissionen reproduzieren die gemessenen Werte demzufolge über weite Bereiche des betrachteten Zyklus.

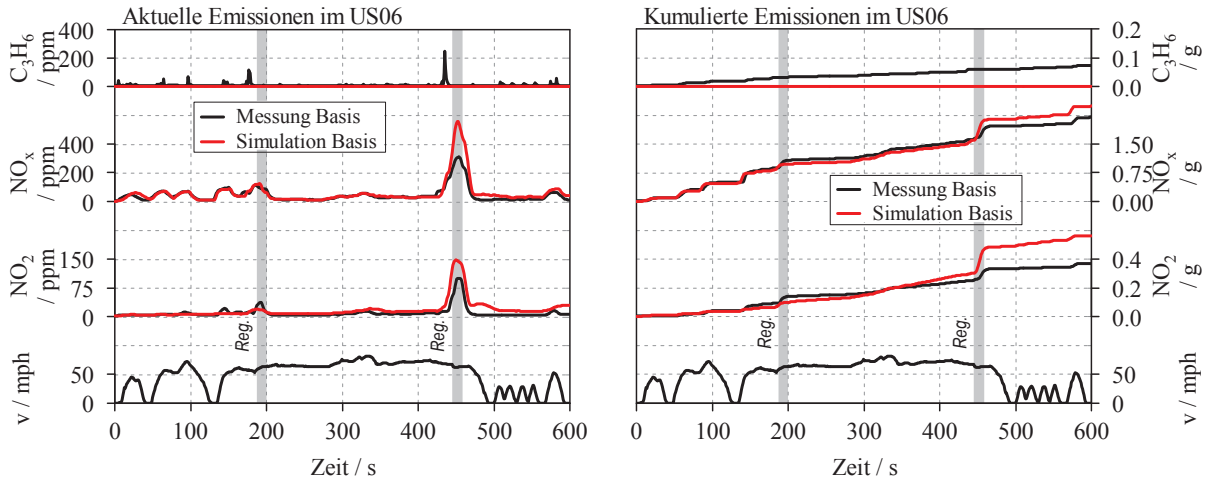


Abbildung 4-50: Vergleich von Messung und Simulation im US06 ohne Verschwefelung

Auch wenn es im dynamischen Betrieb zu teils deutlichen Abweichungen von den Messergebnissen kommt, so ist die Modellgüte für die vorliegenden Anwendungen als durchwegs ausreichend zu betrachten. Ziel der Arbeiten war es, den korrekten Trend im verschwefelten Zustand, basierend auf einem vorher definierten Ausgangszustand, wiederzugeben, und nicht ein NSK-Modell zu parametrieren, das höchsten Qualitätsansprüchen betreffend Messabweichung genügt.

4.5.3.2 Parametrierung des Verschwefelungsmodells

Die Parametrierung der in Kapitel 4.5.2.3 beschriebenen Größen erfolgte zunächst bei konstant gehaltenen Eingangsgrößen wie CO- und HC-Niveau bzw. Katalysatortemperatur, wodurch sich die in Abbildung 4-51 dargestellten Verläufe ergeben. Zu erkennen ist, dass die modellierte Schwefel-Adsorptionsrate den vorgegebenen Werten über einen weiten Bereich hervorragend folgen kann, lediglich bei Temperaturen unter 150°C kommt es zu geringen Abweichungen. Auch die Inhibition der Schwefel-Adsorptionsrate bei höherem CO- und HC-Niveau wird entsprechend abgebildet. Die für die Parametrierung gewählten Werte sind Tabelle 0-2 in Anhang B zu entnehmen.

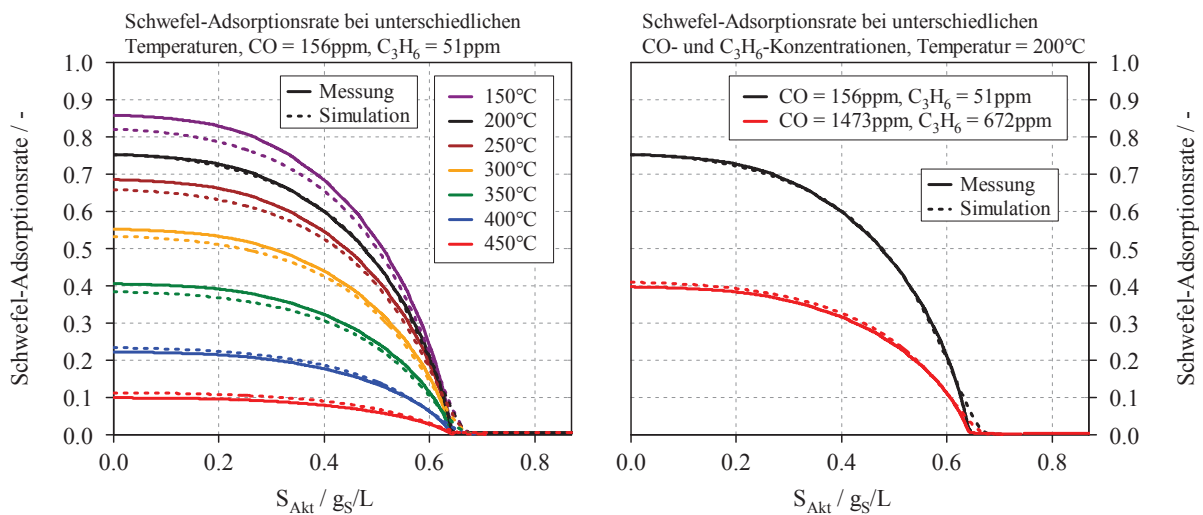


Abbildung 4-51: Ergebnisse der Parametrierung

Auch die Messergebnisse der bei verschiedenen Temperaturen durchgeführten Verschweifelungen mit variablem CO- und HC-Niveau können hervorragend reproduziert werden, siehe Abbildung 4-52. Sowohl die Schwefel-Adsorptionsrate r_s , als auch der NSK-Verschweifelungsgrad stimmen über weite Bereiche mit den experimentell ermittelten Daten gut überein. Beim Betriebspunkt mit 200°C und ohne AGR ist die Reproduzierbarkeit bis zu hohen Verschweifelungsgraden gegeben, eine Validierung bei anderen Betriebspunkten ist mangels vorhandenen Messungen nicht möglich. Der für diverse Prüfzyklen besonders relevante Bereich mit Katalysatortemperaturen zwischen 200°C und 300°C kann jedoch ausreichend genau wiedergegeben werden.

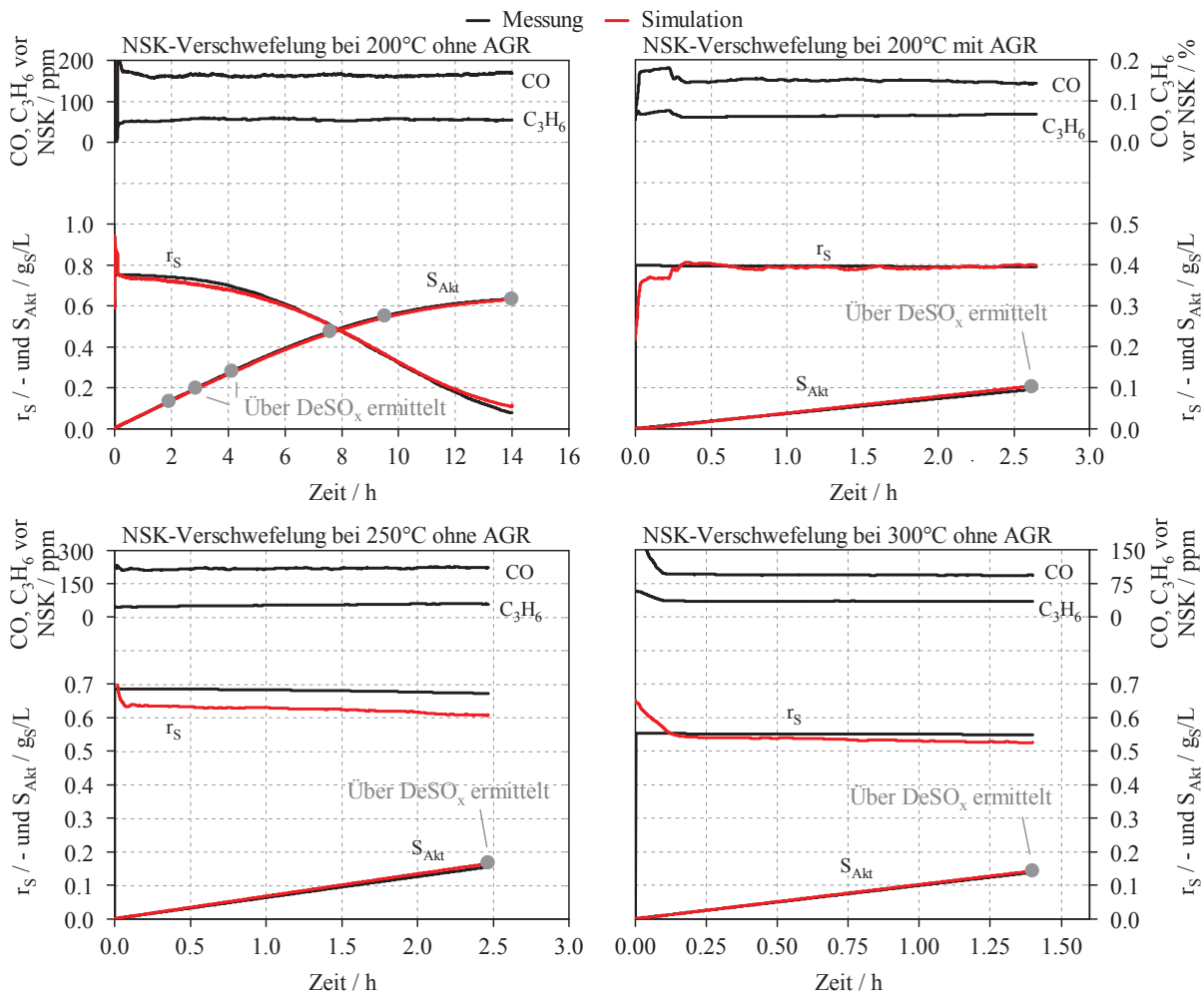


Abbildung 4-52: Reproduzierbarkeit der Verschwefelung

Um die Qualität der Parametrierung auch im dynamischen Betrieb zu verifizieren, wurde ein und derselbe Prüfzyklus am Motorprüfstand solange durchfahren, bis eine vorgegebene Menge an Kraftstoff verbraucht war. Über eine unmittelbar darauf folgende DeSO_xierung war eine Bilanzierung des während des dynamischen Betriebs eingelagerten Schwefels möglich. In Abbildung 4-53 sind die Simulationsergebnisse für 14 hintereinander gefahrene FTP72¹², bzw. 11 US06 dargestellt und mit den Messergebnissen verglichen. Zu erkennen ist, dass auch hier eine gute Übereinstimmung mit dem beim DeSO_x ermittelten Summenergebnis der Schwefelbeladung erzielt wird. Mangels Messdaten ist eine Validierung des Verlaufs der Schwefeinspeicherung jedoch nicht möglich.

¹² FTP72 stellt die ersten beiden Teile des FTP75 dar. Die Pause nach dem zweiten Teil und der dritte Teil entfallen jedoch.

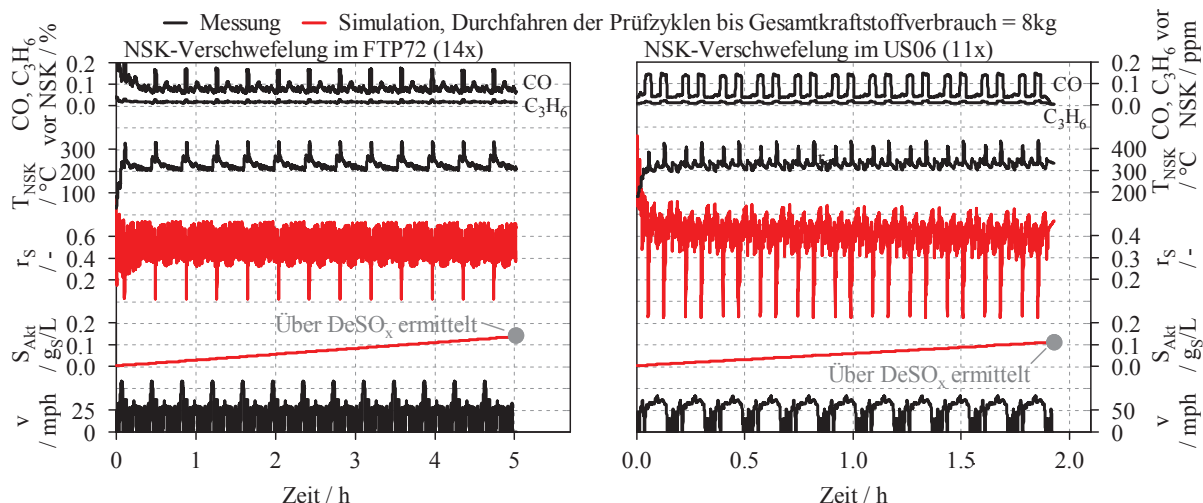


Abbildung 4-53: Reproduzierbarkeit im FTP75 und US06

Die Gegenüberstellung der gespeicherten Schwefelmengen nach unterschiedlichen Verschwefelungsprozeduren zeigt, dass sowohl im stationären, als auch dynamischen Betrieb die Messergebnisse gut reproduziert werden können, siehe Abbildung 4-54. Lediglich im Temperaturbereich ab 400°C kommt es zu teils größeren Differenzen, die prozentuell hohen Abweichungen in besagtem Temperaturbereich sind auf die dortig geringen adsorbierten Schwefelmengen zurückzuführen, wodurch es bereits bei absolut gesehen geringen Differenzen zu hohen prozentuellen Abweichungen kommt. Die gespeicherten Schwefelmengen im FTP72 und US06 können bis auf Abweichungen von unter 10% reproduziert werden, was die hohe Qualität des Modells auch im dynamischen Betrieb widerspiegelt.

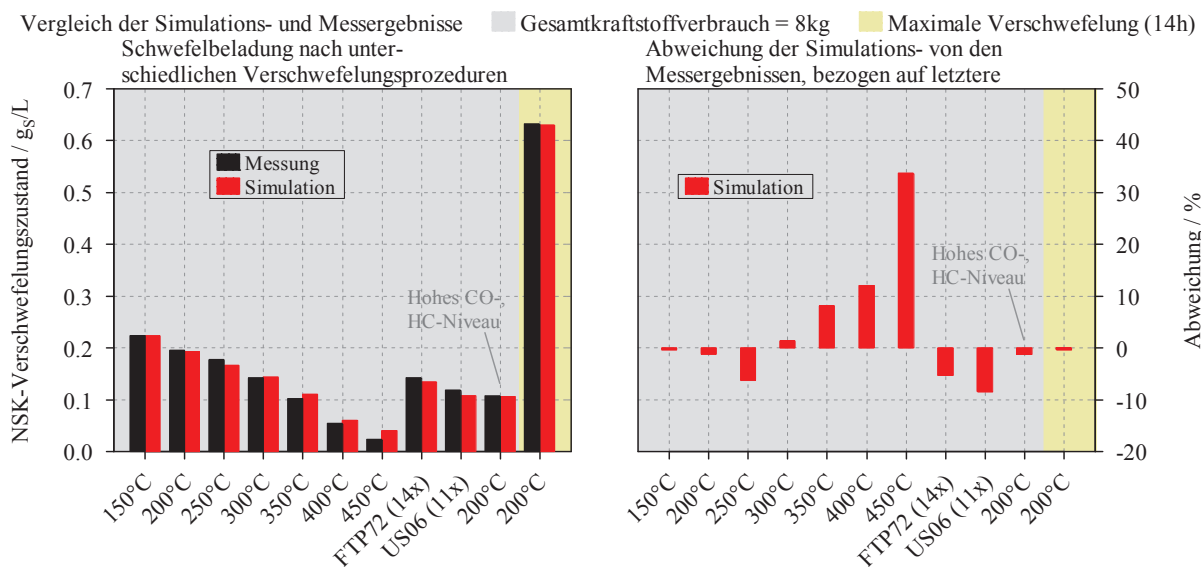


Abbildung 4-54: Vergleich der Simulations- und Messergebnisse

4.5.3.3 Applikation der Verschlechterungsfaktoren

Um die Verschlechterungsfaktoren geeignet parametrieren zu können, wurde in einem ersten Schritt geklärt, in wie weit die gewählten Koeffizienten die Verschlechterung im NO_x-Speicherverhalten bzw. den Anstieg der NO₂-Emissionen im verschwefelten Zustand abbilden können.

Aus Abbildung 4-55 ist zu erkennen, dass der Verschlechterungsfaktor f_1 für die korrekte Wiedergabe des NO_x-Speicherverhaltens im verschwefelten Zustand eher ungeeignet ist. Wie bereits beschrieben, reduziert dieser Koeffizient die Reaktionsgeschwindigkeit verschiedener Oxidationsreaktionen. Weder der Anstieg der NO₂-Emissionen, noch der Verlauf der NO_x können mit betrachtetem Faktor jedoch korrekt abgebildet werden. Letzteres ist insofern nachvollziehbar, als dass durch die Verschwefelung keine nachweisbare Reduktion der Oxidationsreaktionen stattfindet, weshalb eine Anwendung des Koeffizienten als nicht zielführend erscheint.

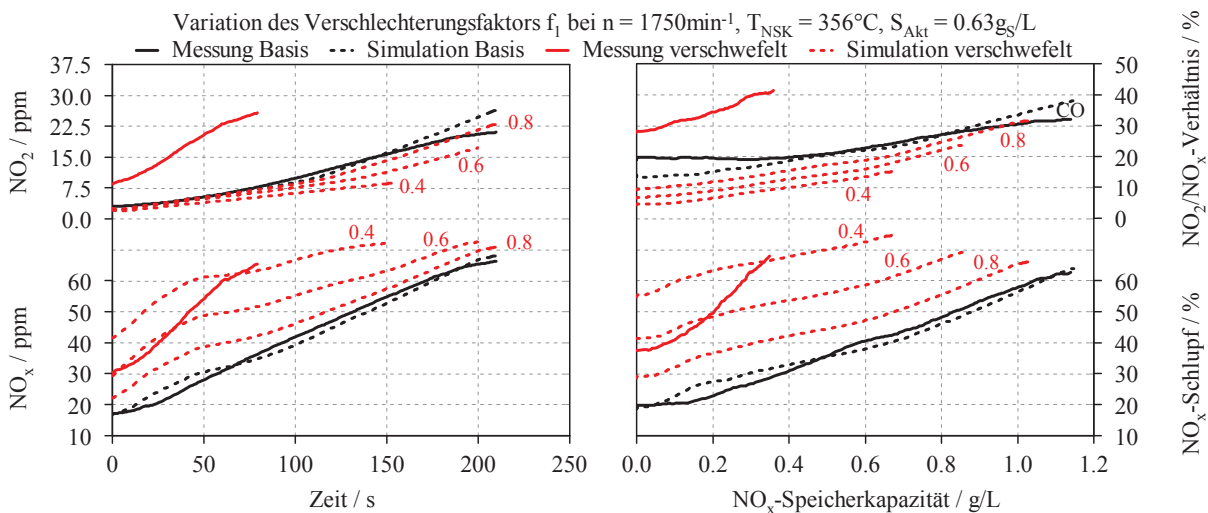
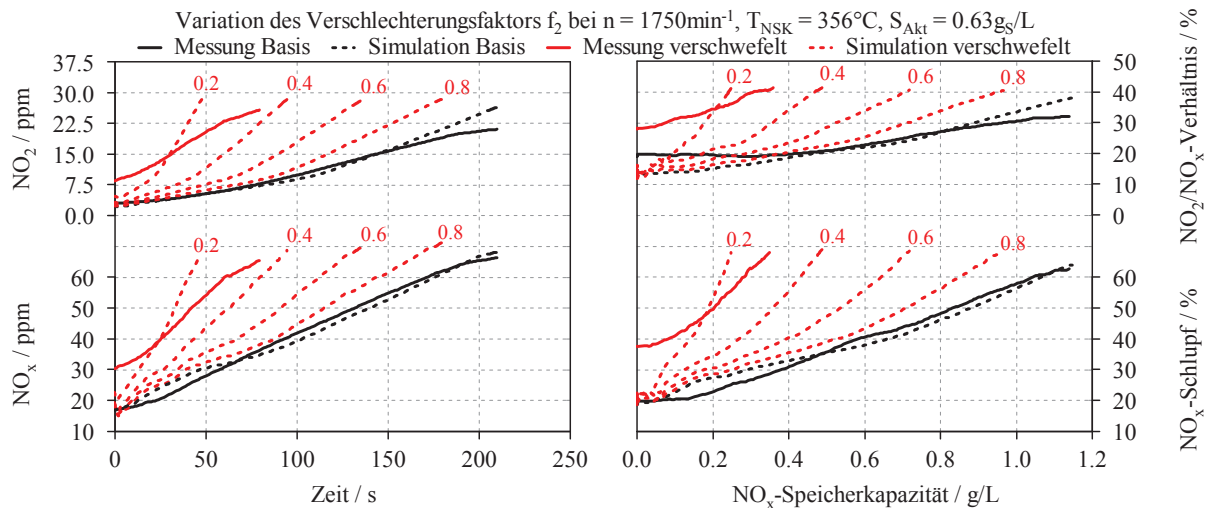
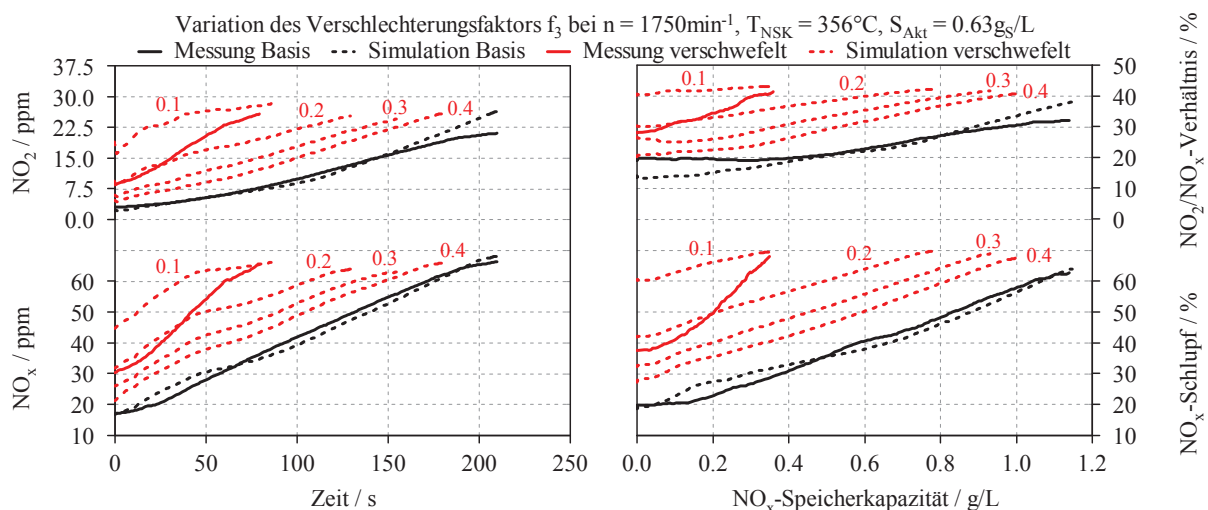


Abbildung 4-55: Wirkung des Verschlechterungsfaktors f_1 bei einem NO_x-Speichertest

Bei Anwendung des Verschlechterungsfaktors f_2 , der die NO_x-Speichermenge reduziert, zeigt sich, dass dessen Reduktion zu deutlich höheren NO_x-Emissionen führt, siehe Abbildung 4-56. Auch das NO₂/NO_x-Verhältnis steigt deutlich an. Letzteres ist darin begründet, dass die Oxidationsreaktionen annähernd gleich ablaufen, jedoch gleichzeitig weniger Bariumplätze zur NO_x-Speicherung zur Verfügung stehen. Ein Teil der oxidierten NO, die im desulfatisierten Zustand eingespeichert werden, verlassen den Katalysator demnach in unveränderter Form, was zu entsprechend höheren NO₂-Emissionen führt. Für die korrekte Abbildung des NSK-Verhaltens im verschwefelten Zustand erscheint die Anwendung des Verschlechterungsfaktors f_2 als durchwegs zielführend, lediglich der in einigen Betriebspunkten höhere NO_x-Schlupf bei leerem Katalysator kann nicht ausreichend dargestellt werden.


 Abbildung 4-56: Wirkung des Verschlechterungsfaktors f_2 bei einem NO_x-Speichertest

Der Faktor f_3 , der die Effektivität, mit der NO bzw. NO₂ eingespeichert wird, beeinflusst, führt insbesondere zu dem hier gewünschten höheren NO_x-Schlupf zu Beginn des Speichertests, zu erkennen aus Abbildung 4-57. Durch Reduzierung des betrachteten Faktors wird die NO-Einspeicherung zunehmend beschleunigt, wohingegen die NO₂-Einspeicherung reduziert wird. Dadurch ergeben sich entsprechend höhere NO₂-Emissionen am Katalysatoraustritt. Bei der alleinigen Anwendung des Verschlechterungsfaktors f_3 kann allerdings, ebenso wie bei den anderen betrachteten Koeffizienten, der NO_x-Verlauf nur unzureichend abgebildet werden.


 Abbildung 4-57: Wirkung des Verschlechterungsfaktors f_3 bei einem NO_x-Speichertest

Demzufolge erscheint eine gleichzeitige Anwendung der Verschlechterungsfaktoren f_2 und f_3 als vielversprechend, da hier sowohl die zur Verfügung stehende Bariummenge beeinflusst,

als auch, sofern vorhanden, der NO_x-Schlupf bei leerem Katalysator modifiziert werden kann. Aus Abbildung 4-58 ist zu erkennen, dass bei der Verwendung beider Koeffizienten die gewünschten Verläufe hervorragend abgebildet werden können.

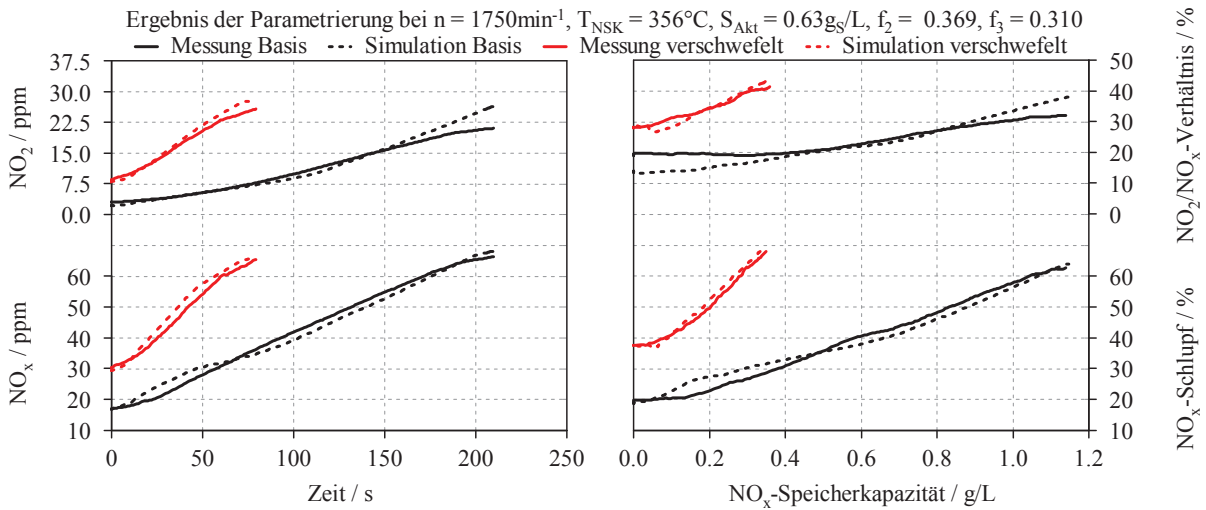


Abbildung 4-58: Ergebnis bei Kombination von f_2 und f_3 bei einem NO_x-Speichertest

Exemplarisch sind in Abbildung 4-59 für zwei weitere Betriebspunkte die Verläufe von Messung und Simulation dargestellt. Ersichtlich ist, dass auch hier eine hohe Reproduzierbarkeit der experimentell ermittelten Daten erzielt wird. Die Anwendung des Verschlechterungsfaktors f_3 ist lediglich bei hohen Temperaturen erforderlich, im übrigen Temperaturbereich ist eine alleinige Anwendung des Koeffizienten f_2 als ausreichend zu betrachten.

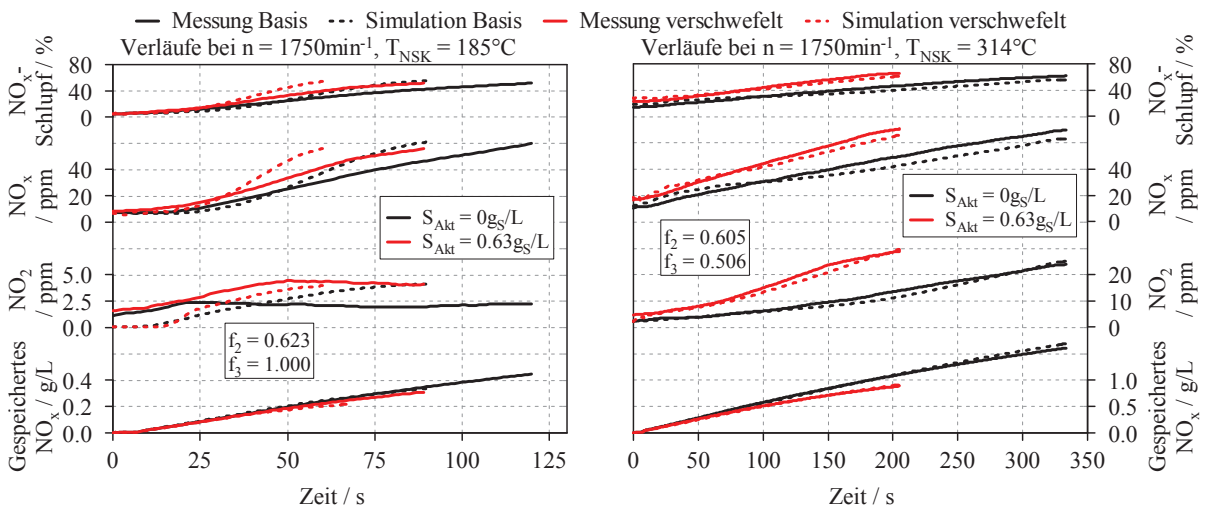


Abbildung 4-59: Verläufe bei zwei unterschiedlichen NO_x-Speichertests

In Abbildung 4-60 sind die Ergebnisse der NO_x-Speichertests bei 50%-NO_x-Schlupf über der Katalysator Temperatur bei einer Drehzahl von 1750min⁻¹ und unterschiedlichen Verschwefelungszuständen dargestellt. Die NO_x-Speichermengen können über weite Bereiche hervorragend reproduziert werden, ebenso wie das mit zunehmender Verschwefelung höher werdende NO₂/NO_x-Verhältnis.

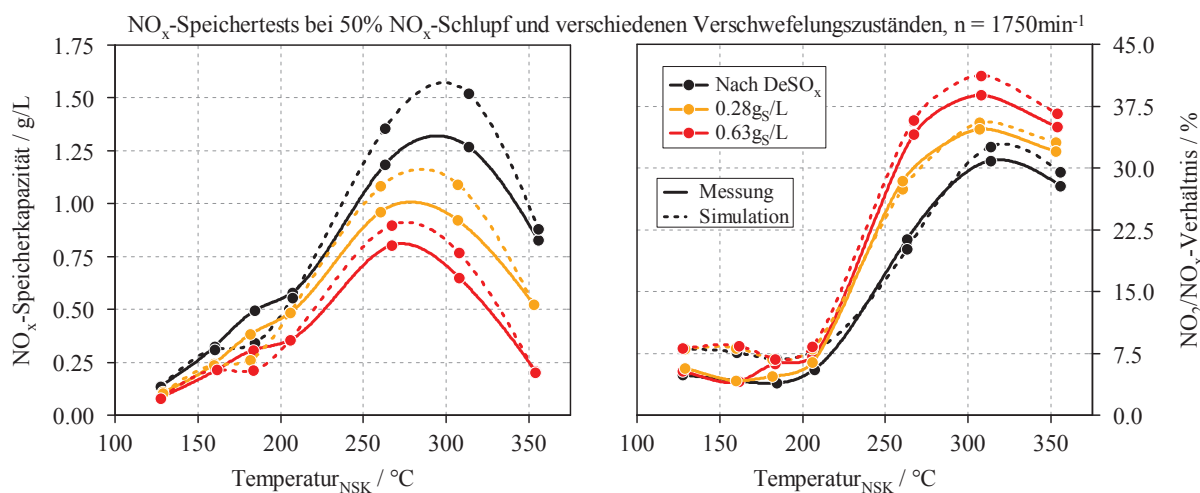


Abbildung 4-60: Reproduzierbarkeit bei unterschiedlichen NO_x-Speichertests

Die ermittelten Verschlechterungsfaktoren sind exemplarisch in Abbildung 4-61 für eine Raumgeschwindigkeit von 36k/h dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass mit zunehmender Temperatur und Schwefelbeladung die Faktoren entsprechend kleiner gewählt werden müssen, um die gewünschte Verschlechterung im NO_x-Verhalten abbilden zu können. Im Gegensatz zum Verschlechterungsfaktor f_2 ist eine Anwendung des Koeffizienten f_3 im vorliegenden Fall nur bei Temperaturen ab 220°C erforderlich.

Kennfelder der Verschlechterungsfaktoren f_2 und f_3 bei einer Raumgeschwindigkeit von 36k/h

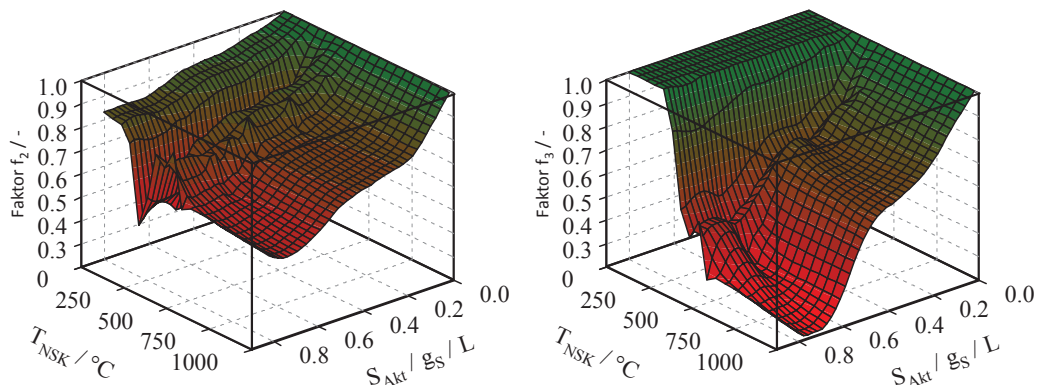


Abbildung 4-61: Verlauf der Verschlechterungsfaktoren

Die Applikation der Verschlechterungsfaktoren erfolgt also in Abhängigkeit des Verschwefelungszustandes, der NSK-Temperatur und der Raumgeschwindigkeit. Diese mehrdimensionalen Kennfelder erlauben es, dass die Faktoren für jeden Zeitschritt neu berechnet werden.

Auch im dynamischen Betrieb lassen sich durch die Anwendung der Kennfelder gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Daten erzielen. Aus Abbildung 4-62 ist zu erkennen, dass sich die NO_x-Emissionsverschlechterungen im FTP75 hervorragend reproduzieren lassen. Die im Vergleich zur Messung deutlich höheren NO₂-Emissionen resultieren aus Abweichungen während der NSK-Regeneration. Letztere sind allerdings ebenso beim Basis-NSK-Modell vorhanden, bei geeigneter Parametrierung des Basismodells ist auch hier eine bessere Übereinstimmung zu erwarten.

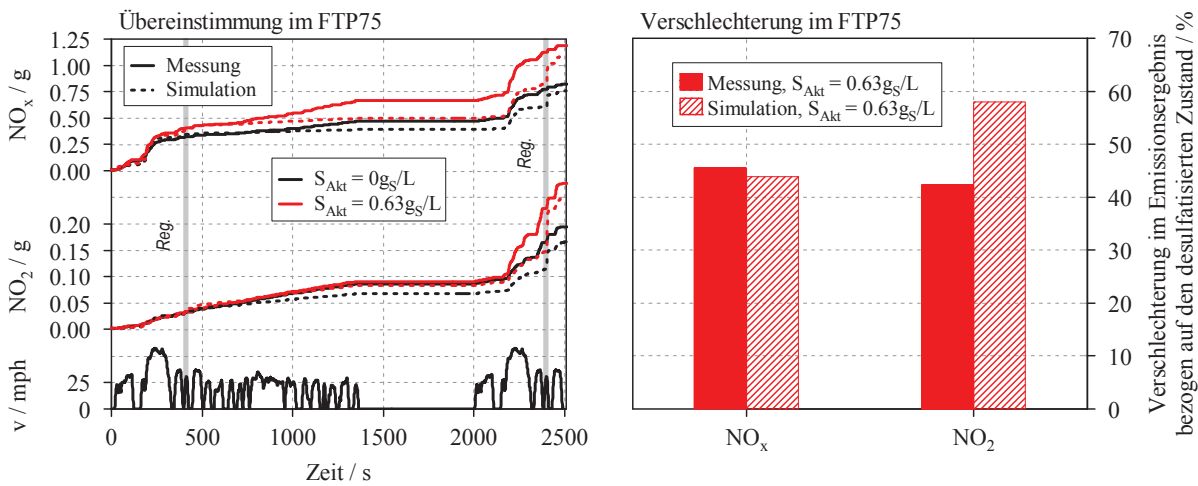


Abbildung 4-62: Vergleich der Ergebnisse im FTP75

Ein Vergleich zwischen Messung und Simulation im US06 zeigt, dass die erzielte Übereinstimmung hier deutlich geringer ist, dargestellt in Abbildung 4-63. Der Anstieg der NO_x- als auch der NO₂-Emissionen im verschwefelten Zustand kann zwar adäquat wiedergegeben werden, um hier eine höhere Modellgüte zu erlangen, wären jedoch weitere stationäre Messdaten bei diversen Temperaturen und Raumgeschwindigkeiten erforderlich. Dadurch wäre eine detailliertere Erstellung der Verschlechterungskennfelder möglich, wodurch die Modellqualität der Koeffizienten entscheidend verbessert werden könnte. Letzteres würde entsprechend zu einer höheren Modellgüte im für den erwähnten Zyklus relevanten Bereich führen.

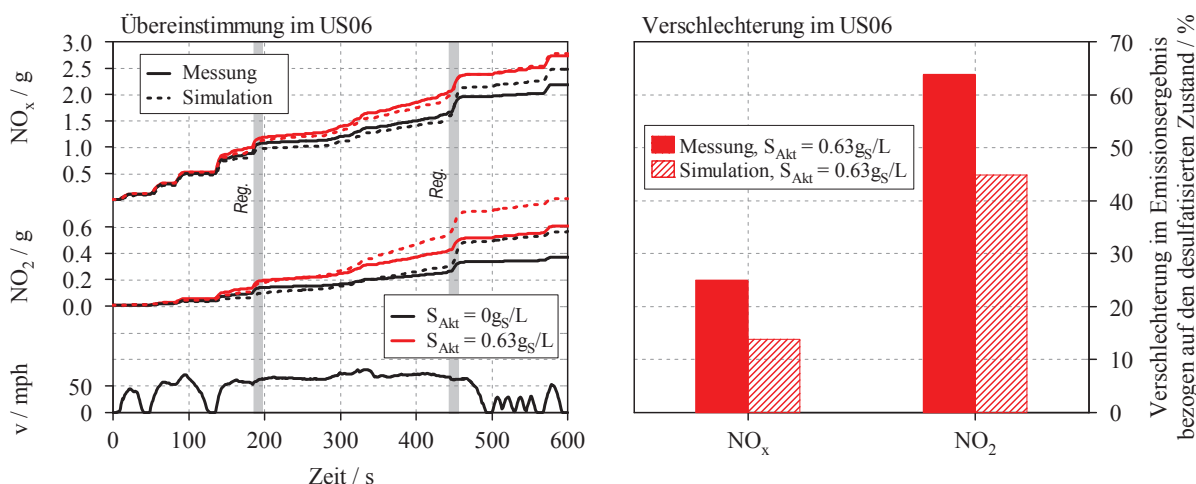


Abbildung 4-63: Vergleich der Ergebnisse im US06

4.5.4 Anwendung des entwickelten Modells

Mit dem hier entwickelten Verschwefelungsmodell ist es wie gezeigt möglich, die mit zunehmender Verschwefelung einhergehende Verschlechterung im NSK-Adsorptionsverhalten abzubilden. Auch die höheren NO₂-Emissionen können reproduziert werden, sodass in weiterer Folge die Auswirkungen der Schwefelbeladung auf das gesamte Abgasnachbehandlungssystem, wie beispielsweise einem NSK/SCR-System detektiert werden können.

Exemplarisch ist in Abbildung 4-64 die NO_x-Konvertierung im NSK für ein Fahrzeug, das permanent im FTP75 betrieben wird, dargestellt. Zu erkennen ist, dass mit zunehmender Laufleistung, sprich Verschwefelung, der NO_x-Umsatz im NSK deutlich sinkt, wohingegen die nach Katalysator gemessenen NO₂-Emissionen merklich zunehmen.

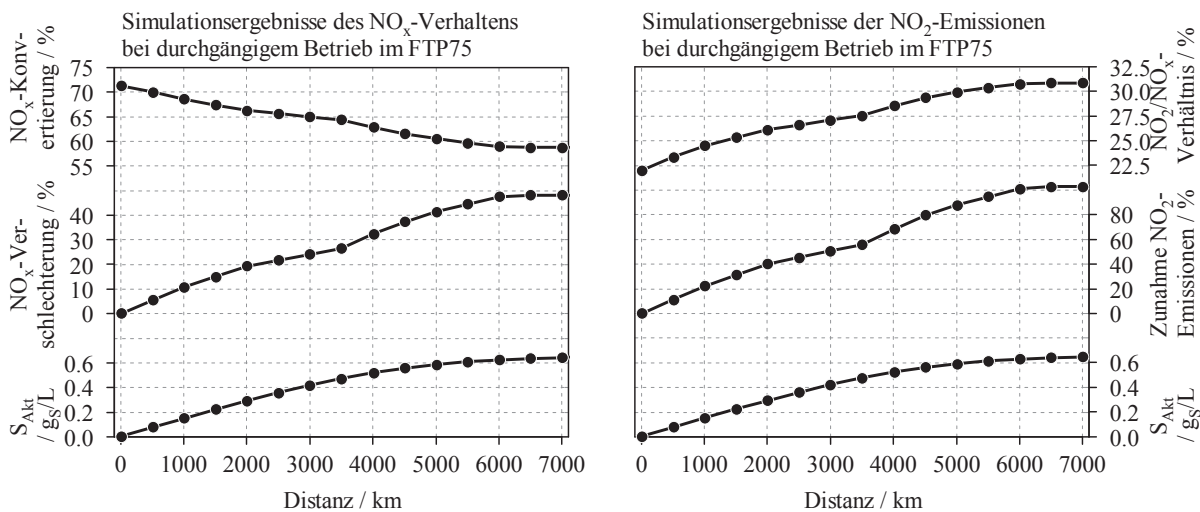


Abbildung 4-64: NO_x-Emissionen nach NSK bei durchgängigem Betrieb im FTP75

Durch die Kenntnis des aktuellen NSK-Verschwefelungsgrades können überdies Aussagen, wann eine Entschwefelung erfolgen sollte, getroffen werden. In Abbildung 4-65 ist die gespeicherte Schwefelmenge über der zurückgelegten Distanz für ein Fahrzeug, das kontinuierlich in einem Zyklus betrieben wird, dargestellt. Die permanente Betriebsweise in einem niederlastigen Stadtzyklus (PARIS) führt aufgrund der niedrigen NSK-Temperatur zu einer entsprechend schnellen Verschwefelung, wohingegen die Sulfatisierung beim hochlastigen Betrieb in einem US06 deutlich langsamer voranschreitet. Zu erkennen ist letzteres auch am frühzeitigen Einbruch der kumuliert gespeicherten Schwefelmenge im PARIS-Zyklus. Im realen Fahrbetrieb erfolgt eine Desulfatisierung in der Regel spätestens dann, wenn der NSK in etwa zu 50% verschwefelt ist. Notwendig ist dies insbesondere daher, da die Emissionsgrenzwerte auch im verschwefelten sowie gealterten Zustand eingehalten werden müssen. Die Sulfatisierung hat jedoch teils erheblichen Einfluss auf das Emissionsergebnis, wodurch bereits bei vergleichsweise niedrigen Verschwefelungszuständen eine DeSO_xierung erforderlich ist.

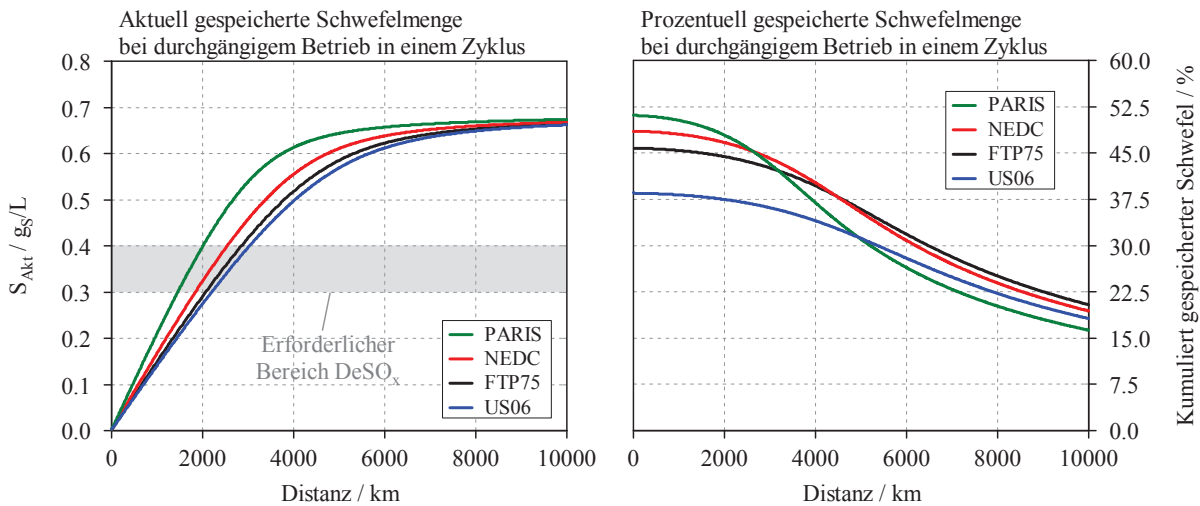


Abbildung 4-65: Adsorbierte Schwefelmengen beim permanenten Betrieb in unterschiedlichen Zyklen

Im vorliegenden Fall entspricht oben gesagtes einer maximal gespeicherten Schwefelmenge von 0,3g_S/L bis 0,4g_S/L, wodurch beim permanenten Betrieb im NEDC, 10ppm Schwefel im Kraftstoff vorausgesetzt, eine Desulfatisierung nach 2000km bis 2500km erforderlich wird, siehe Abbildung 4-66. Ist der Schwefelgehalt im Kraftstoff jedoch deutlich niedriger, sind entsprechend längere Intervalle bis zur nächsten Entschwefelung denkbar. In Abbildung 4-66 ist zudem die theoretisch eingespeicherte Schwefelmenge dargestellt, die sich bei vollständiger Schwefeladsorption, sprich wenn der gesamte Schwefel im NSK gespeichert wird, ergibt. Bei 2000km bis 2500km entspricht dies in etwa 0,8g_S/L.

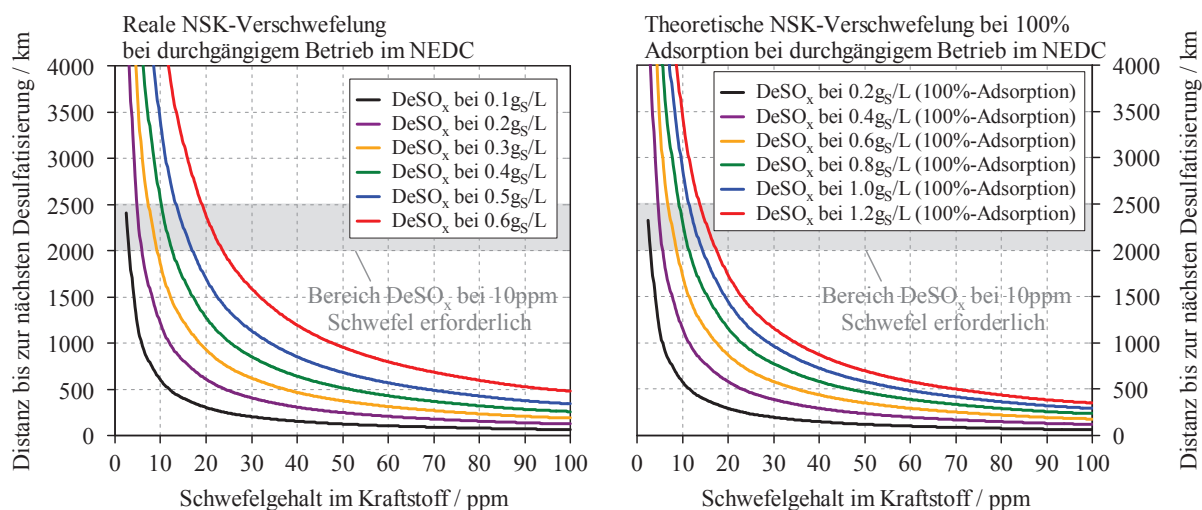


Abbildung 4-66: Reichweite bis zur nächsten Desulfatisierung im NEDC

In der Europäischen Gesetzgebung wird der Kraftstoffverbrauch eines Fahrzeugs über einen Bereich von 100 NEDC ermittelt. In diesem Zeitraum werden unter anderem OBD-Diagnosen, DPF-Regenerationen und Desulfatisierungen durchgeführt [101]. Letztere verursachen dabei teils einen erheblichen Kraftstoffmehrverbrauch (KMV). In Abbildung 4-67 ist dieser daher in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt im Kraftstoff und dem maximal erlaubten NSK-Verschwefelungszustand ab dem ein DeSO_x erfolgen muss, dargestellt. Zu erkennen ist, dass bei einem Schwefelgehalt von 10ppm der Kraftstoffmehrverbrauch beinahe halbiert werden kann, sofern die Desulfatisierungen erst nach einem Erreichen von 0.4g_s/L anstatt von 0.3g_s/L erfolgen. Letzteres führt jedoch zu einem schlechteren Emissionsergebnis im konventionellen Betrieb, was je nach Applikation und Betriebsstrategie unerwünscht ist. Des Weiteren ist der auftretende Kraftstoffmehrverbrauch bei gleichem Verschwefelungszustand merklich von der Desulfatisierungsstrategie abhängig, siehe auch Kapitel 4.4.3.5. Einem geringeren Kraftstoffmehrverbrauch steht dabei meist die unerwünschte H₂S-Bildung gegenüber.

Das Modell erlaubt es also, den durch die DeSO_xierungen hervorgerufenen Kraftstoffmehrverbrauch in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt im Kraftstoff und dem maximal erlaubten Verschwefelungszustand zu beschreiben.

Ferner ist auch eine Implementierung des Modells in die Motorsteuerung denkbar, da sowohl Kenntnisse über den aktuellen Verschwefelungszustand als auch Aussagen, wann eine Entschwefelung erfolgen sollte, für den realen Fahrbetrieb als überaus nützlich erscheinen. Überdies ist ein Modellgebrauch auch für diverse Applikationsarbeiten vorstellbar.

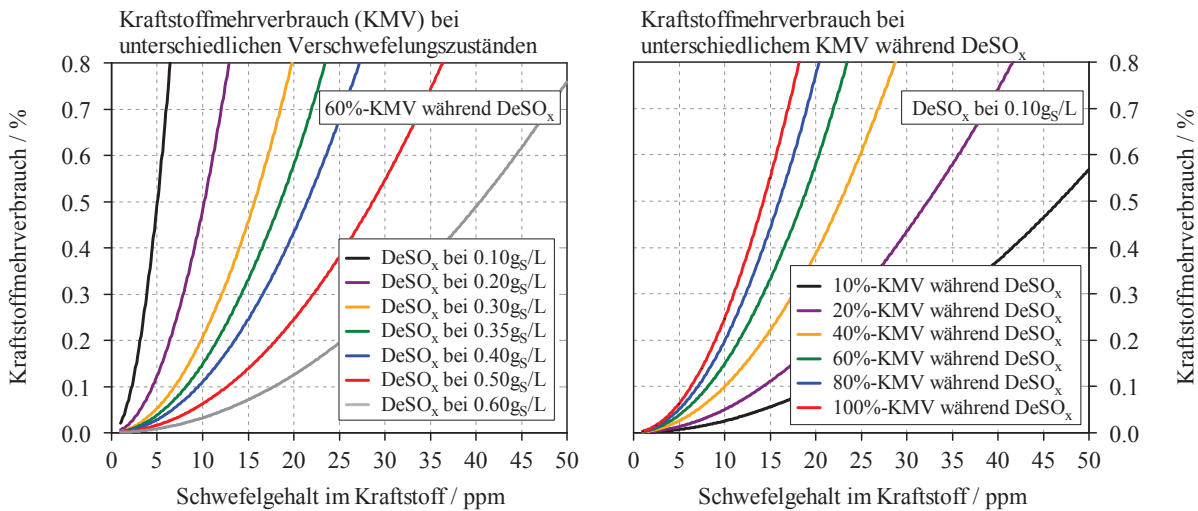


Abbildung 4-67: Kraftstoffmehrerbrauch nach 100 NEDC

4.6 Diskussion der Ergebnisse

Das Verhalten des NO_x-Speicherkatalysators konnte sowohl im Mager- als auch im Regenerationsbetrieb detailliert erörtert werden. Bei ersterem konnte nicht nur gezeigt werden, dass im vorderen Teil des Katalysators primär Oxidationsvorgänge ablaufen und erst bei geringem CO- und HC-Niveau, sprich im hinteren Teil des NSK, die NO_x-Einspeicherung funktioniert. Zudem zeigt sich, dass NO₂ bei Anwesenheit von CO und HC größtenteils zur Oxidation der beiden genannten Substanzen verbraucht wird. Ferner findet die NO₂-Einspeicherung teils über den direkten Spillover statt, was bedeutet, dass die oxidierten NO direkt am Barium eingespeichert werden, ohne Desorption in die Gasphase und erneuter Adsorption am Barium.

Bei der Regeneration konnte gezeigt werden, dass der NO_x-Desorptionspeak primär im hinteren Teil des Katalysators entsteht, da dort anfänglich keine Reduktionsmittel zur Verfügung stehen. Zudem wurden verschiedenste Reaktionsabläufe während der NSK-Regeneration ausführlich erörtert. Des Weiteren wurde detailliert auf die Bildung von Ammoniak eingegangen, wodurch auch Aussagen für das in Kapitel 5.5 betrachtete passive SCR getroffen werden konnten.

Ferner wurde das Verhalten des NSK während eines Light-offs diskutiert, wobei die Abläufe in vier Abschnitte unterteilt werden konnten. Neben dem Bereich der Kalteinspeicherung und dem Beginn der NO-Oxidation hat auch das Lösen der CO-Bedeckung entscheidenden Einfluss auf den NSK-Light-off.

Ein Blick auf den Technologiefortschritt zeigt, dass neueste NSK-Technologien bei hohen Temperaturen eine deutlich gesteigerte NO_x-Speicherfähigkeit aufweisen. Gleichzeitig konnte das Regenerationsverhalten insbesondere im Niedertemperaturbereich massiv verbessert, sowie eine beachtliche Steigerung der Oxidationsfähigkeit im Niedertemperaturbereich

erreicht werden. In Summe ergeben sich dadurch sowohl im Hochlast- als auch im Schwachlastbereich adäquate NO_x-Umsetzungsraten.

Ein Vergleich zwischen neuem und thermisch gealtertem Katalysator zeigt eine deutliche Abnahme der NO_x-Speicherkapazität. Zudem ergeben sich neben einem schlechteren Regenerationsverhalten auch deutlich höhere Light-off-Temperaturen.

Bei den experimentellen Ergebnissen der Verschwefelung konnten massive Auswirkungen auf das NO_x-Speicherverhalten beobachtet werden. Dabei hindern die durch den Schwefel versperrten Speicherplätze das NO₂ an der Einspeicherung und reduzieren demzufolge den NO_x-Umsatz. Folglich steigen die nach NSK gemessenen NO₂-Emissionen mit zunehmendem Verschwefelungsgrad an, Auswirkungen auf HC- und CO-Emissionen konnten hingegen nicht beobachtet werden. Des Weiteren zeigt sich auch ein entsprechend verändertes NSK-Regenerationsverhalten im verschwefelten Zustand. Auch die im dynamischen Betrieb durchgeführten Zyklen zeigen hinsichtlich NO_x-Reduktion deutlich schlechtere Emissionsergebnisse. Bei den Desulfatisierungen des NSK konnte neben dem grundlegenden Verständnis, wann welche Emissionen auftreten, auch ein möglicher Reaktionsmechanismus für die Entstehung von H₂S, SO₂ und COS eruiert werden. Ferner wurden unterschiedliche Strategien zur Entschwefelung erörtert um Aussagen über die Einflüsse der verschiedenen Parameter treffen zu können.

Das auf den experimentellen Daten entwickelte Verschwefelungsmodell kann sowohl im stationären, als auch im dynamischen Betrieb die mit zunehmender Verschwefelung geringere NO_x-Speicherfähigkeit des NSK abbilden. Hierbei reichen zwei Verschlechterungsfaktoren aus, um das veränderte NO_x-Speicherverhalten beschreiben zu können. Im erstellten Simulationsmodell sind auch die mit steigender Temperatur geringere Schwefeladsorption, und der folglich höhere SO_x-Schlupf nach NSK abgebildet. Zudem berücksichtigt das Modell die mit zunehmender Verschwefelung steigenden NO₂-Emissionen, sodass in weiterer Folge die Auswirkungen der Schwefelbeladung auf das gesamte Abgasnachbehandlungssystem, wie beispielsweise ein NSK/SCR-System, detektiert werden können. Überdies ist eine Implementierung des Modells in das Motorsteuergerät denkbar, wodurch, Kenntnis über die Kraftstoffqualität vorausgesetzt, die mit der Zeit schlechter werdende NO_x-Speicherkapazität abgebildet werden kann.

5 Emissionskonzepte mit NSK

Die zukünftige Emissionsgesetzgebung in Europa zielt auf eine massive Erweiterung des Betriebsbereichs, in dem die Emissionsgrenzwerte eingehalten werden müssen, ab, siehe Kapitel 2.3.1. Durch die Limitierung der Real Driving Emissions (RDE) sind die Emissionen nicht ausschließlich in definierten Fahrzyklen auf Fahrzeugprüfständen einzuhalten, sondern auch im realen Fahrbetrieb unter verschiedensten Betriebsbedingungen. Die mitunter hochdynamischen Belastungen im realen Fahrbetrieb erfordern jedoch vor allem hohe NO_x -Umsetzungsraten auch in jenen Bereichen, wo die NO_x -Konvertierung mit heute in Serie befindlichen NSK-Technologien unzureichend ist.

Am Motorprüfstand wurden daher unterschiedlichste Fahrzyklen für verschiedene Fahrzeugklassen dargestellt um RDE-Bedingungen zu simulieren. Ausgehend von einer reinen NSK/cDPF-Lösung, bei der wiederum auch der Fortschritt der Katalysatortechnologie bewertet werden soll, wurden dabei Systeme untersucht, mit denen eine Erweiterung des eingeschränkten NSK-Betriebsbereiches möglich ist, auf einen aktiven SCR allerdings noch verzichtet werden kann. Neben einem elektrisch beheizten NSK wurde ein HC-De NO_x -System zur Erweiterung zu hohen Temperaturen erprobt. Zudem wurde ein sogenanntes passives SCR-System untersucht, bei dem das benötigte NH_3 für den SCR durch den Fettbetrieb des NSK bereitgestellt wird. Ziel war es hierbei die Anwendungspotentiale der verschiedenen Systeme zu analysieren und Aussagen über einen Einsatz bei zukünftigen Emissionsvorschriften (EU6(c)) treffen zu können.

5.1 Simulierte Fahrzyklen und Anforderungen RDE

Bei den am Motorprüfstand abgebildeten Fahrzeugen handelt es sich um jeweils ein Auto des B-, C- und D-Segments, ersichtlich aus Tabelle 5-1, wobei die Zyklen allesamt von der AVL List GmbH berechnet und in weiterer Folge zur Verfügung gestellt worden sind. Der VW GolfEVO repräsentiert dabei einen VW Golf mit reduzierten Fahrwiederständen.

Tabelle 5-1: Simulierte Fahrzeuge

Fahrzeugklasse	Fahrzeug	Hubraum	Getriebe
B-Segment	VW GolfEVO	1,46L	Schaltgetriebe
C-Segment	VW Golf	1,46L	Schaltgetriebe
D-Segment	Volvo S80	2,40L	Automatikgetriebe (AG)

5.1.1 Berücksichtigung des Hubraumes

Um alle drei Fahrzeuge mit ein und demselben Motor darstellen zu können, wurde der simulierte n/p_e -Verlauf aller drei Modelle übernommen. Entsprechend 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.

$$x_{\text{Golf bzw. GolfEVO}} = x_{\text{Volvo}} \frac{1,46}{2,40} \quad 5-1$$

Obwohl 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 -Speicher-katalysators in der jeweiligen Fahrzeugklasse treffen zu können.

5.1.2 Fahrprofile und Abgastemperaturen

Bei dem Fahrzeug des D-Segments handelt es sich hierbei um ein Modell mit Automatikgetriebe (AG), erkennbar am deutlich höheren Last- bzw. niedrigeren Drehzahlbereich, siehe Abbildung 5-1(a).

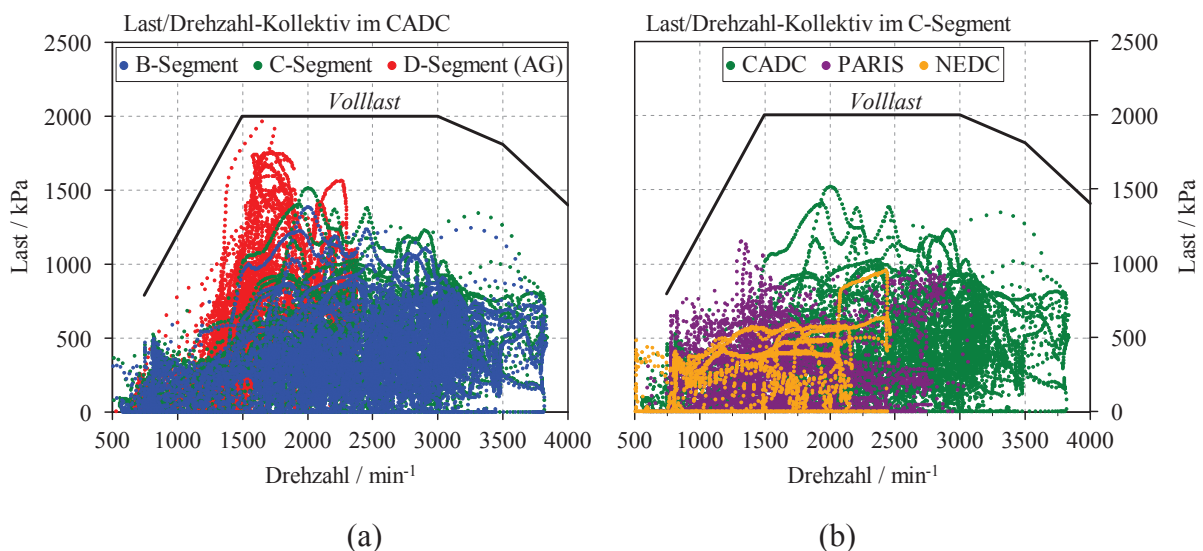


Abbildung 5-1: Abgebildete Zyklen am Motorprüfstand

Bei den beiden mit manuellem Getriebe ausgestatteten Fahrzeugen wurde auf die Verwendung des sechsten Ganges bewusst verzichtet, um Fahrmanöver bei hohen Drehzahlen zu berücksichtigen. Um die Erweiterung des Betriebsbereichs infolge RDE deutlich zu

machen, werden in Abbildung 5-1(b) für das C-Segment-Fahrzeug ein Stadtzyklus (PARIS) und ein CADC mit dem Last/Drehzahl-Kollektiv des NEDC verglichen.

Die mitunter hochdynamischen Belastungen im realen Fahrbetrieb erfordern vor allem hohe NO_x -Umsetzungsraten auch in jenen Bereichen, wo die NO_x -Konvertierung mit heute in Serie befindlichen NSK-Technologien unzureichend ist. Der kumulierte Anteil der Zykluszeit über der Abgastemperatur in Abbildung 5-2 zeigt dabei eindrucksvoll die deutlich höheren Abgastemperaturen im CADC verglichen mit jenen des NEDC. Eine weitere Absenkung der NO_x -Rohemissionen, ausschließlich durch innermotorische Maßnahmen, scheint nicht für alle Anwendungen zielführend, da eine Applikation mit Abgasrückführung bei hohen Drehzahlen höhere Rußemissionen verursacht, was im realen Fahrbetrieb zu verkürzten Regenerationsintervallen des Partikelfilters führt. Letzteres bedingt einen entsprechend höheren Kraftstoffverbrauch. Demzufolge wurde die AGR-Bedatung lediglich auf 3000min^{-1} erweitert, was entsprechend hohe NO_x -Rohemissionen bei darüber liegenden Drehzahlen bedingt. Des Weiteren wird in vielen Fahrsituationen wie z.B. im Stadtbetrieb die zur erfolgreichen Regeneration des NSK erforderliche Temperatur von rund 250°C nicht erreicht, siehe wiederum Abbildung 5-2.

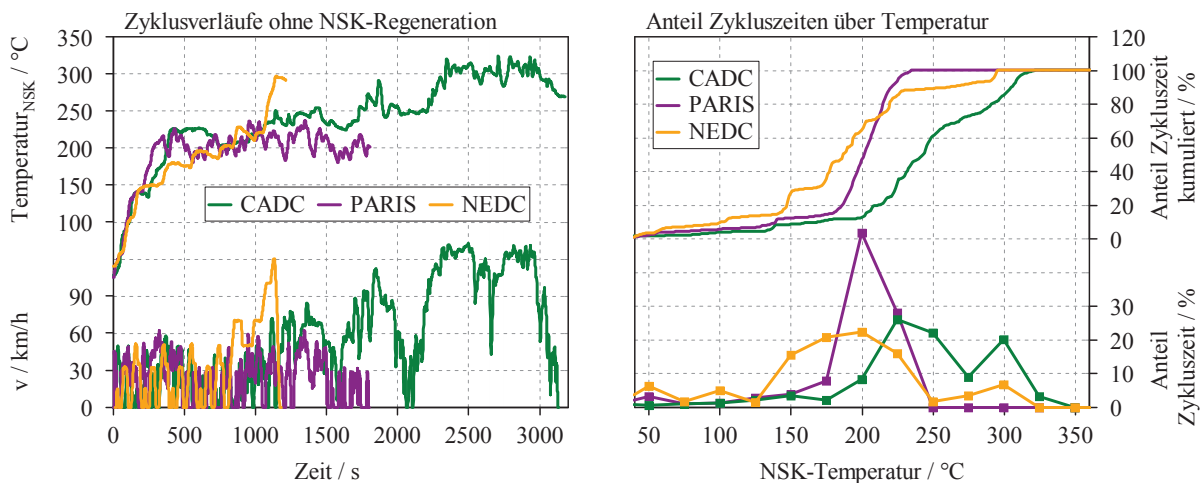


Abbildung 5-2: Temperaturen in den verschiedenen Zyklen für das C-Segment-Fahrzeug

5.1.3 NSK-Regeneration im CADC

Da sich die vorhandene Fettkalibrierung bei den hochdynamischen Beschleunigungen im CADC hinsichtlich Fahrbarkeit als unzureichend erwies, wurde während der NSK-Regenerationen ein konstanter Betriebspunkt (2000min^{-1} und 500kPa effektiver Mitteldruck) angefahren, beispielhaft dargestellt in Abbildung 5-3. Die Entwicklung einer Applikation mit entsprechenden Fahrbarkeitseigenschaften führt im Allgemeinen zu einer langen Prüfstandsauslastung, weshalb hier auf eine derartige Anwendung verzichtet wurde.

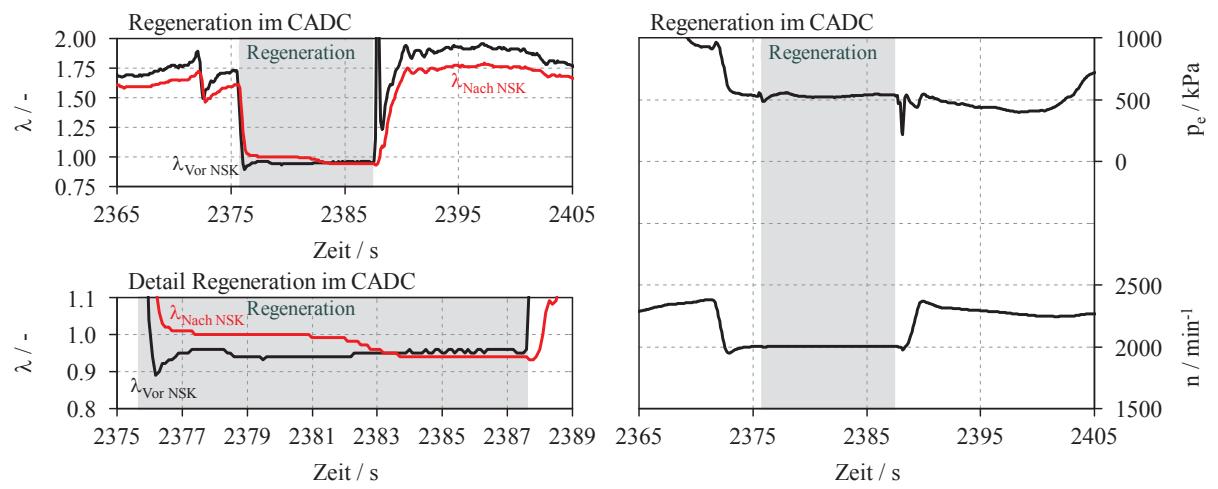


Abbildung 5-3: NSK-Regeneration im CADC

5.2 NSK/cDPF-System

Für die aktuell in Europa gültige EU6(b)-Legislative ist die Kombination aus NO_x -Speicherkatalysator und katalytisch beschichtetem Dieselpartikelfilter eine weit verbreitete Lösung. Die Vorteile gegenüber einem SCR-System mit Harnstoffeinspritzung sind der geringere Platzbedarf, niedrigere Kosten und der Entfall eines zusätzlichen Reduktionsmittels mit dem damit verbundenen Tank- und Dosiersystem. Für die NSK-Technologie MY11 sind in den folgenden Unterkapiteln die Emissionsergebnisse für den PARIS-Zyklus und den CADC dargestellt. Des Weiteren werden wiederum der Fortschritt der Katalysatortechnologie und der Einfluss der Alterung in hochdynamischen Zyklen erörtert. Weitere Ergebnisse sind detailliert in [22] und [25] beschrieben.

5.2.1 Versuchsaufbau

Das Abgasnachbehandlungssystem bestand aus einem der bereits in Kapitel 4 beschriebenen NO_x -Speicherkatalysatoren sowie einem beschichteten Dieselpartikelfilter (cDPF), siehe Abbildung 5-4(a). Da bei der Technologie MY12 sowie bei den RDE-Katalysatoren nur ein 4 Zoll Katalysator zur Verfügung stand, wurden letztere um einen weiteren 4 Zoll NSK ergänzt, bei welchem die Emissionen aber nach 2 Zoll gemessen wurden, zu erkennen aus Abbildung 5-4(b). Dadurch standen in Summe wiederum die gewünschten 6“ an Speicherlänge¹³ zur Verfügung. Details zur Beschichtung des katalytisch beschichteten DPFs sind Tabelle 0-3 in Anhang C zu entnehmen.

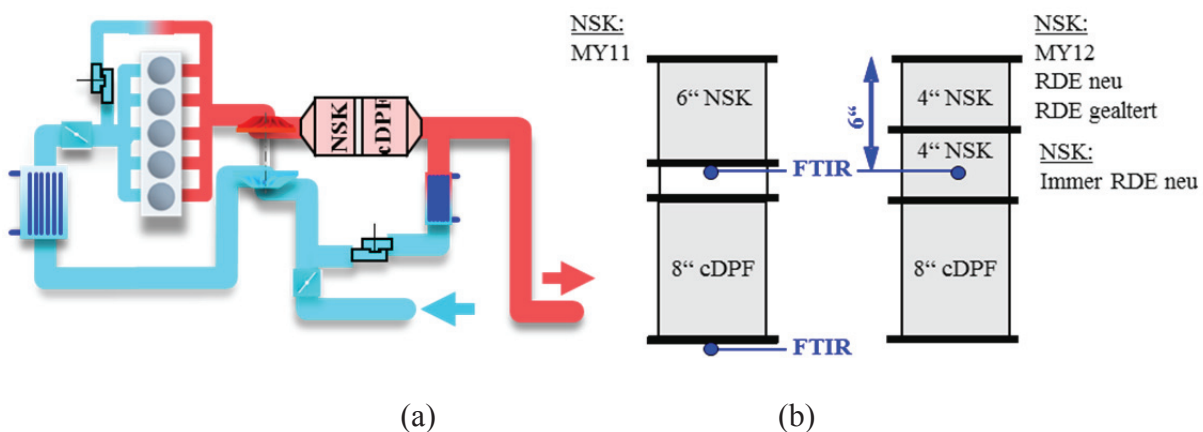


Abbildung 5-4: Versuchsaufbau des NSK/cDPF-Systems

¹³ Bei einer Länge von 6“ entspricht das Katalysatorvolumen genau dem Hubvolumen des Motors (2,4 dm³)

5.2.2 Emissionsergebnisse im CADC

Trotz des relativ eingeschränkten Betriebsbereiches des NSK können mit diesem auch in hochdynamischen Zyklen teils hervorragende Emissionsergebnisse dargestellt werden. In Abbildung 5-5 sind die erreichten Ergebnisse für unterschiedliche Fahrzeuge im CADC ersichtlich, wobei es sich hierbei um den NSK der Technologie MY11 handelt. Auffallend ist die deutlich höhere NSK-Temperatur bei dem Fahrzeug aus dem D-Segment, was wie erwähnt auf den Einsatz eines Automatikgetriebes mit entsprechend hochlastiger Betriebsweise bei niedrigen Drehzahlen zurückzuführen ist. Trotz des deutlich höheren Leistungsbedarfs des D-Segment-Fahrzeuges sind die NO_x -Rohemissionen, bedingt durch den Verzicht auf eine Bedatung mit AGR bei Drehzahlen über 3000min^{-1} , bei allen Fahrzeugen auf annähernd gleichem Niveau. Der angeführte Kraftstoffmehrverbrauch (KMV) resultiert aus den in regelmäßigen Abständen erforderlichen NSK-Regenerationen.

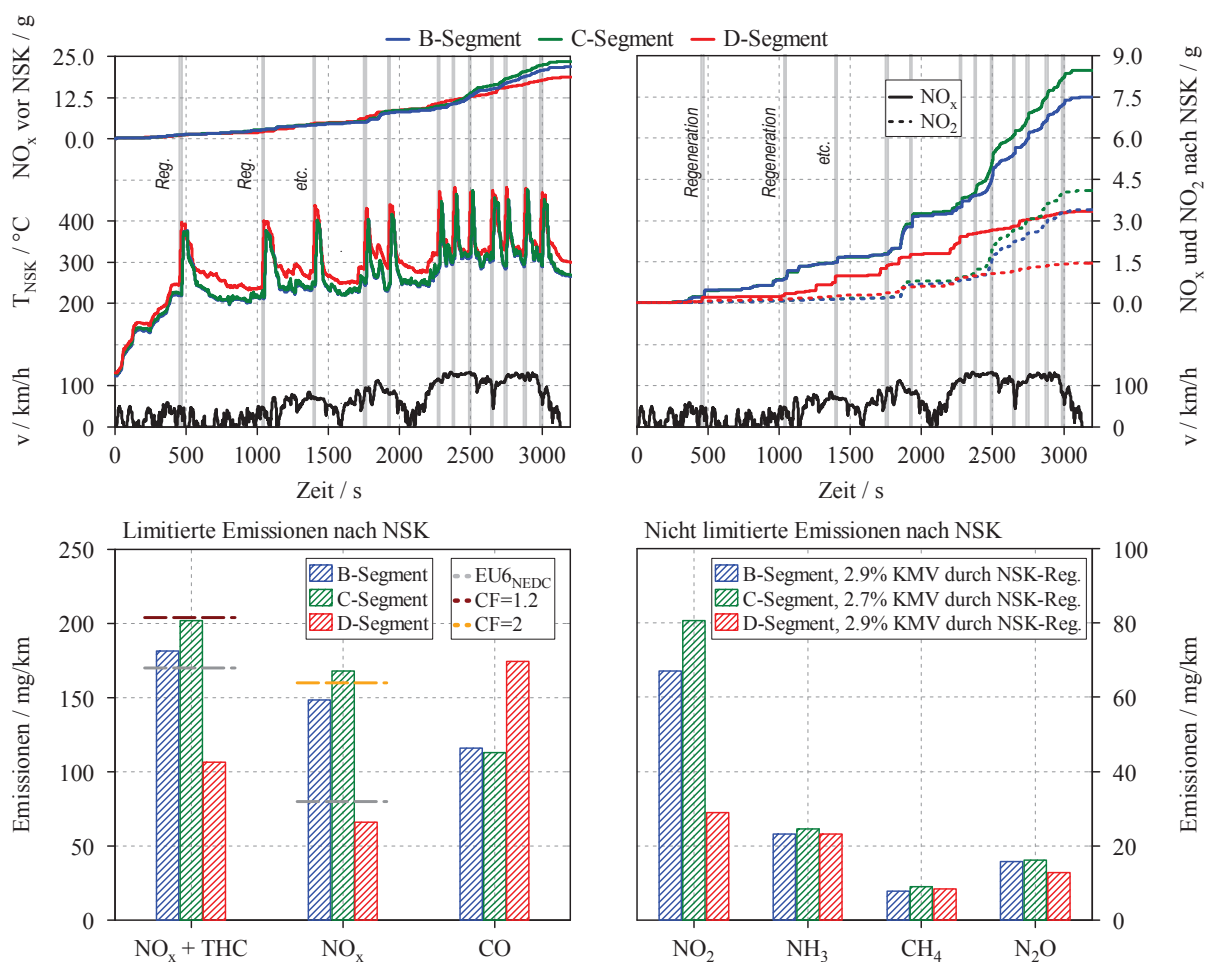


Abbildung 5-5: Emissionsergebnisse für verschiedene Fahrzeuge im CADC mit NSK MY11

Die niedertourige Betriebsweise und folglich geringen Raumgeschwindigkeiten beim D-Segment-Fahrzeug führen zu äußerst niedrigen NO_x -Emissionen nach NSK. Letztere sind, bedingt durch die höheren Raumgeschwindigkeiten beim B- und C-Segment-Fahrzeug

deutlich höher: im hohen Drehzahlbereich kommt es zwar zur Oxidation von NO zu NO₂, durch die kurze Verweilzeit im Katalysator ist jedoch eine Nitratbildung nur eingeschränkt möglich, was ein Blick auf die hohen NO₂-Emissionen verdeutlicht, siehe Abbildung 5-5. Insbesondere im hochtourigen Autobahnteil des betrachteten Zyklus steigen die NO₂- und NO_x-Emissionen demzufolge massiv an. Bei einem theoretisch angenommenen „Conformity Factor“ (CF) von zwei für die NO_x-Emissionen liegen die Stickoxidemissionen dennoch knapp darunter bzw. in Grenzwertnähe. Die Summengrenzwerte aus NO_x+THC liegen für die erwähnten Fahrzeuge knapp über dem EU6-Limit für den NEDC. Bemerkenswert ist wiederum das Ergebnis des D-Segment Fahrzeugs, bei welchem erwähnter Summengrenzwert unterschritten werden konnte. Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass die hier eingezeichneten „Conformity Factors“ rein fiktive Werte sind und keinerlei gesetzlicher Grundlage entsprechen. Überdies sei erwähnt, dass es sich hierbei um rein kumulierte Ergebnisse handelt, die keinerlei Gewichtungen mit diversen Evaluierungstools wie beispielsweise der CLEAR-Methode [102] [103] beinhalten [22].

Die CO-Emissionen befinden sich weit unterhalb des gesetzlichen Grenzwertes. Letztere steigen, ebenso wie die THC-, N₂O- und NH₃-Emissionen, hauptsächlich während der NSK-Regeneration an, siehe Abbildung 5-6. Die höheren Lachgasemissionen des B- und C-Segmentes ergeben sich größtenteils durch den höheren NO_x-Beladungszustand des NSK im Autobahnteil. Aufgrund oben genannter Effekte ist letzterer besonders hoch, was bei gleicher Fettkalibrierung zu einem höheren NO_x- und N₂O-Desorptionspeak während der NSK-Regeneration führt. Da der NSK in einigen Fällen zu lange regeneriert wurde, ergeben sich zudem vergleichsweise hohe NH₃-Emissionen.

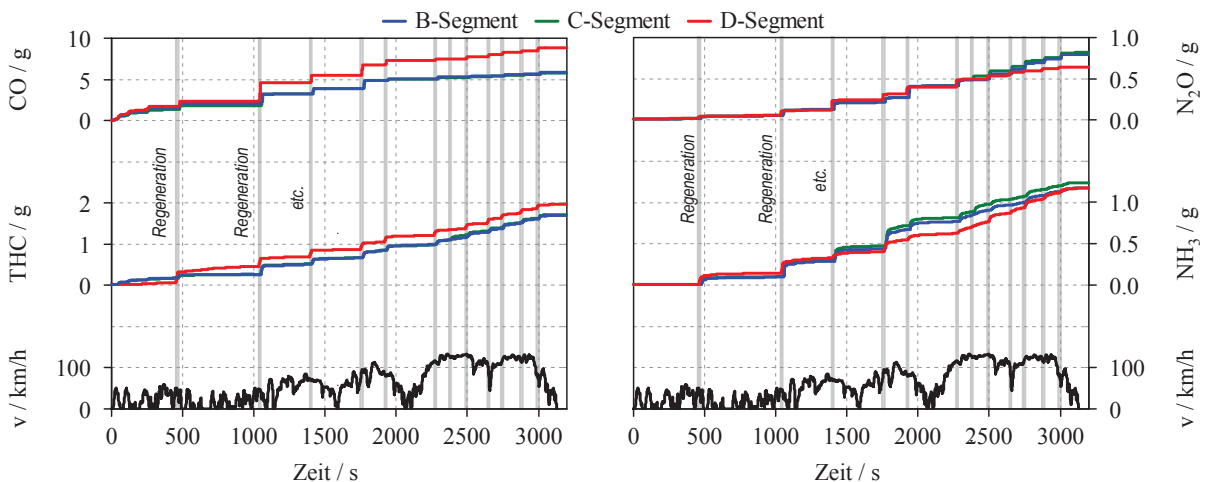


Abbildung 5-6: Emissionen nach NSK für verschiedene Fahrzeuge im CADC mit NSK MY11

5.2.3 Technologiefortschritt

Analog zu den in Kapitel 4.2 dargestellten Ergebnissen, sollen die Fortschritte in der Katalysator-technologie auch im dynamischen CADC verifiziert werden. Die hochlastige

Betriebsweise erfordert eine Optimierung im Hochtemperaturbereich um höchste NO_x -Konvertierungsraten in weiten Kennfeldbereichen zu realisieren.

Wie in Kapitel 4.2 beschrieben, weisen neueste NSK-Technologien bei hohen Temperaturen eine deutlich höhere NO_x -Speicherfähigkeit auf. Gleichzeitig konnte das Regenerationsverhalten insbesondere im Niedertemperaturbereich massiv verbessert werden, wodurch die DeNO_x -Effizienz in Summe deutlich über der der älteren Technologie liegt. Zudem ist im Niedertemperaturbereich eine beachtliche Verbesserung der Oxidationsfähigkeit festzustellen, wodurch in Summe deutliche Emissionsminderungen realisiert werden können. Exemplarisch sind in Abbildung 5-7 wiederum die Ergebnisse des CADC für verschiedene Fahrzeuge und die Katalysatortechnologien MY11 und RDE neu ersichtlich. Neben der Verringerung der NO_x -Emissionen, die im Wesentlichen auf die höhere Speicherfähigkeit im Hochtemperaturbereich zurückzuführen ist, ist ebenso die verbesserte CO-Oxidationsfähigkeit zu erkennen [22] [25].

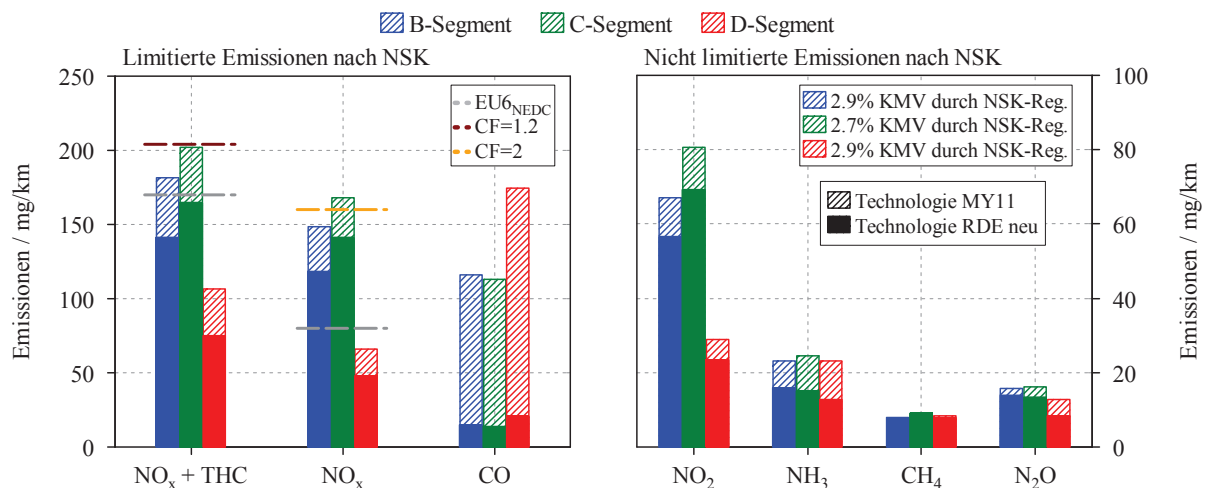


Abbildung 5-7: Fahrzeugvergleich im CADC für zwei unterschiedliche Technologien

Regenerationszeitpunkte und -dauern wurden für beide Technologien konstant belassen, um eine objektive Vergleichbarkeit bei gleichem Kraftstoffverbrauch zu gewährleisten. Die verringerten NO_2 -Emissionen sind auf die beschriebene höhere NO_x -Speicherfähigkeit im Hochtemperaturbereich, sprich Autobahnanteil des CADC, zurückzuführen, siehe Abbildung 5-8. Gleichzeitig führt der höhere Beladungszustand zu verringerter NH_3 -Bildung, da Ammoniak nahezu ausschließlich gegen Ende der Regeneration gebildet wird. Darüber hinaus ist, trotz des höheren Beladungszustandes, eine Verringerung der Lachgasemissionen zu beobachten, was wiederum auf ein verbessertes Regenerationsverhalten schließen lässt. Weitere Ergebnisse der verschiedenen Katalysatortechnologien sind [25] zu entnehmen.

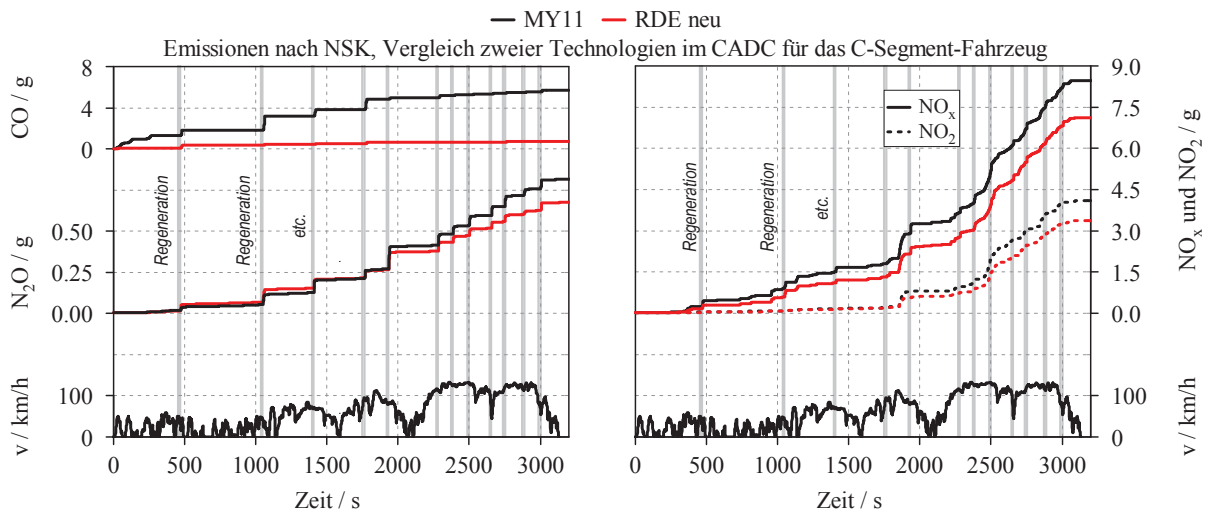


Abbildung 5-8: Kumulierte Emissionen nach NSK zweier Katalysortechologien im CADC

5.2.4 Einfluss der Katalysatoralterung

Wie bereits aus den stationären Untersuchungen in Kapitel 4.3 bekannt, führt die Katalysatoralterung nicht nur zu einer Verschlechterung der NO_x -Speicherkapazität, sondern auch zu einer Verringerung des CO- sowie HC-Umsatzes, ersichtlich aus Abbildung 5-9. Zudem führt die Alterung zu einem massiv schlechteren Regenerationsverhalten, wobei neben höheren NO_x -Desorptionspeaks auch eine verstärkte N_2O -Bildung, sowie ein erhöhter CO-Durchbruch feststellbar sind, was in Summe zu deutlichen Emissionsverschlechterungen führt.

Eindeutig zu erkennen ist überdies die verstärkte NH_3 -Bildung im gealterten Zustand, da bei konstant gehaltenen Regenerationszeiten mit fortschreitender Alterung mehr NH_3 gebildet wird: bedingt durch den niedrigeren NO_x -Beladungszustand des NSK wird letzterer früher leer, wodurch mehr Zeit für die NH_3 -Produktion zur Verfügung steht.

Zudem steigen die NO_2 -Emissionen, wie in Kapitel 4.3 beschrieben, insbesondere bei hohen Raumgeschwindigkeiten überproportional an. Dies ist dadurch begründet, dass es zur Sinterung des Washcoats bzw. des Bariums kommt, wodurch nach erfolgter NO-Oxidation weniger NO_x eingespeichert werden können. Bei hohen Temperaturen und ausreichender NO-Oxidation ist folglich die Washcoat- und Bariumsinterung für den Rückgang der NO_x -Speicherfähigkeit ausschlaggebend.

Durch die Kombination von hohen NO_2 - und NH_3 -Emissionen sowie ausreichend hoher Temperatur, ergeben sich optimale Bedingungen für den Einsatz eines passiven SCRs, welches in Kapitel 5.5 noch ausführlich beschrieben wird. Durch letzteres ist zudem eine hohe Alterungsstabilität gegeben.

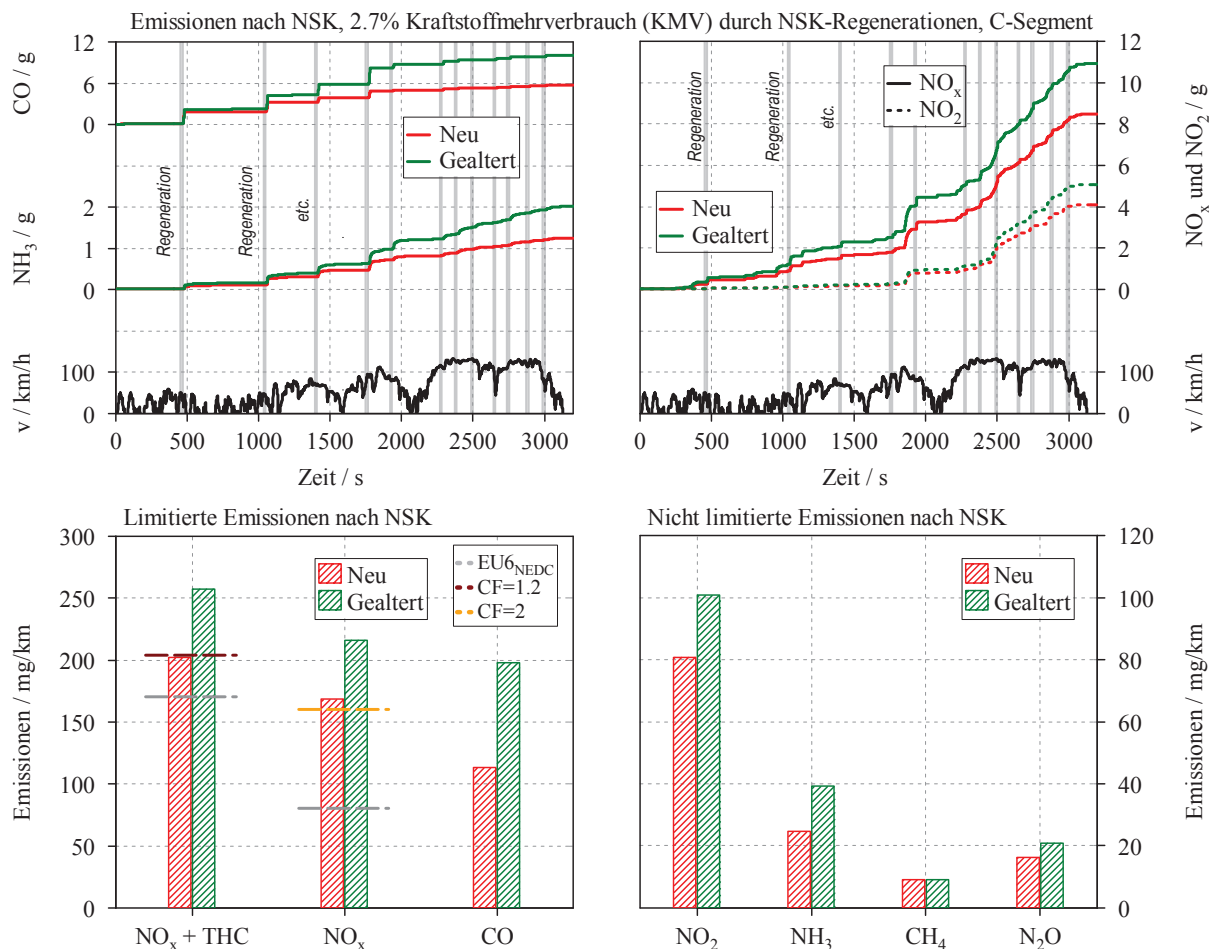


Abbildung 5-9: Vergleich neuer und gealterter NSK der Technologie MY11 im CADC

5.2.5 Verhalten im niederlastigen PARIS-Zyklus

In schwachlastigen Stadtzyklen, wie beispielsweise dem PARIS-Zyklus, ergeben sich im realen Fahrbetrieb im Niedertemperaturbereich weitere Herausforderungen wie beispielsweise das Erreichen der Katalysator-Light-off-Temperatur oder die Durchführung einer erfolgreichen NSK-Regeneration. Für letztere sind zwei Bedingungen Voraussetzung: zum einen muss eine ausreichend hohe Temperatur am NSK vorliegen, zum anderen muss der Motor in einem Lastbereich betrieben werden, der einen Fettbetrieb ermöglicht. Übliche Werte für die erforderliche NSK-Temperatur liegen, abhängig von der Beschichtungstechnologie, um 250°C , die untere Schwelle für den Fettbetrieb im Bereich um 200kPa effektiven Mitteldrucks, siehe Kapitel 3.

Ein früher CO- bzw. HC-Light-off des Katalysators ist auch in niederlastigen Zyklen erforderlich, da es andernfalls nicht nur zu einer Verschlechterung im Emissionsergebnis kommt, sondern auch die NO_x -Speicherung gehemmt wird. Letzteres insbesondere daher, da, wie bereits mehrfach erwähnt, solange der Light-off noch nicht erreicht ist, das gebildete NO_2 größtenteils zur Oxidation von Kohlenmonoxid bzw. Kohlenwasserstoffen verbraucht wird,

und folglich für eine Einspeicherung nicht mehr zur Verfügung steht, siehe Formel 4-1 in Kapitel 4.1.4.

Wie aus Abbildung 5-10 zu erkennen, liegen im betrachteten PARIS-Zyklus sowohl die NO_x - als auch CO -Emissionen außerhalb des EU6-Grenzwertes. Zurückzuführen ist dies einerseits auf erwähnten späten Light-off sowie auf die für die NSK-Regeneration ungünstigen Temperaturen von unter 250°C , wodurch das Ablaufen der Reduktionsreaktionen gehemmt wird. Dies hat einen entsprechend hohen CO -Durchbruch zur Folge. Zudem führt eine Regeneration des NO_x -Speicherkatalysators bei diesen niedrigen Temperaturen zu einem vergleichsweise hohen NO_x -Desorptionspeak.

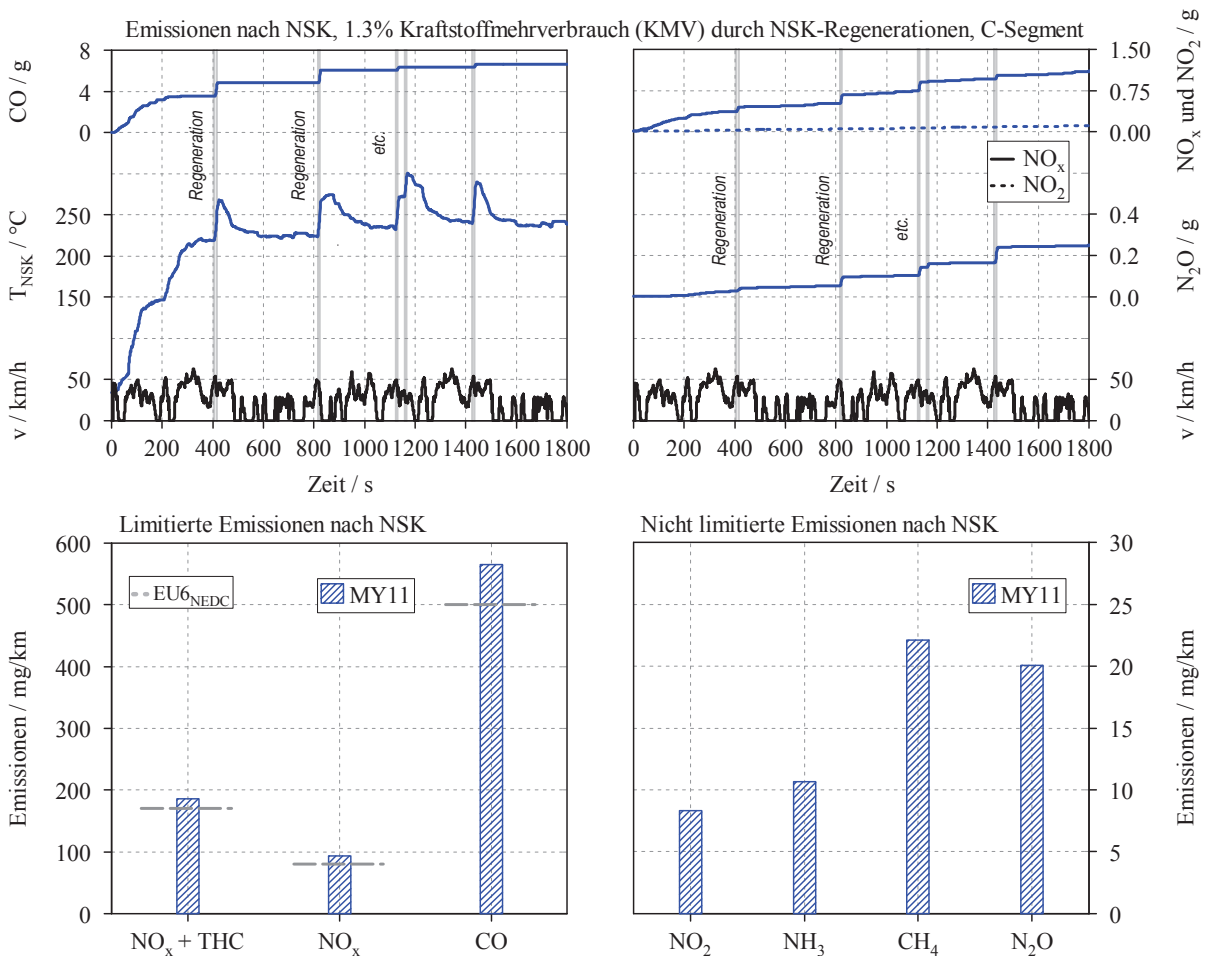


Abbildung 5-10: Emissionen im PARIS-Zyklus

Die Einhaltung künftiger Emissionsgrenzwerte in niederlastigen Städtezyklen ist also durchaus auch für das NSK/cDPF-System als Herausforderung anzusehen. Neben dem Erreichen der CO - bzw. HC -Light-off-Temperatur ist dabei auch insbesondere die NSK-Regeneration bei niedrigen Temperaturen als kritisch zu beurteilen.

5.3 Elektrisch beheizter NSK

Als Ergänzung zum reinen NSK/cDPF-System soll hier ein elektrisch beheizter NSK (ENSK) vorgestellt werden. Neben den bekannten Vorteilen wie dem schnellen Erreichen des Light-offs nach einem Kaltstart, der Überbrückung temperaturkritischer Leerlaufphasen oder dem Thermomanagement, soll hier insbesondere auf die gezielte Temperaturerhöhung des NO_x -Speicherкаталысators vor und während der NSK-Regeneration eingegangen werden. Gerade in niederlastigen Stadtzyklen ergeben sich folglich deutlich mehr NSK-Regenerationsmöglichkeiten, da der Heizer nicht nur die Temperatur des Speicherkatalysators, sondern auch die Anzahl der möglichen motorischen Fehlbetriebe erhöht. Letzteres ist auf die strombedarfsbedingte Lasterhöhung des Heizers zurückzuführen.

5.3.1 Versuchsaufbau

Eine kompakte Systemlösung, bestehend aus ENSK und cDPF ist in Abbildung 5-11 dargestellt. Letzteres Konzept erscheint insbesondere bei Fahrzeugen, die primär im Schwachlastbereich betrieben werden und wo folglich die Abgastemperatur oftmals zu gering ist, als attraktiv. Details zu den verwendeten Katalysatoren sind in Tabelle 0-1 in Anhang B und Tabelle 0-3 in Anhang C dargestellt.

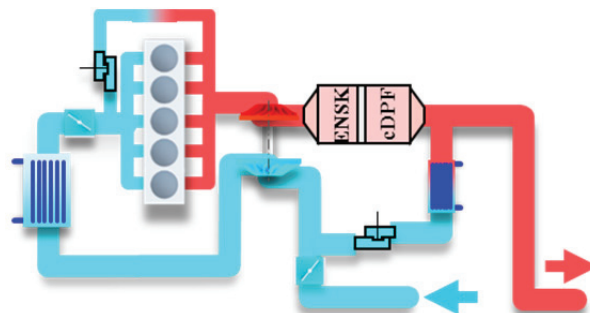


Abbildung 5-11: Systemaufbau ENSK

5.3.2 Theoretische Grundlagen

Der Einsatz eines elektrisch beheizten NSK ermöglicht es unter anderem die Temperatur des Speicherkatalysators deutlich anzuheben. Durch Aktivierung des Heizers vor der eigentlichen Regeneration lässt sich die Temperatur im Katalysator massiv erhöhen. Abhängig von der elektrischen Heizleistung, dem Abgasmassenstrom und der Einschaltdauer stellt sich ein Temperaturprofil über die Katalysatorlauflänge ein. Bei geeigneten Parametern kann der gesamte NSK durchgewärmt werden. Deaktiviert man den Heizer unmittelbar vor der eigentlichen Regeneration wieder, so ist eine Verringerung der NO_x -Desorptionsspitze festzustellen, da das Abfließen der Reduktionsreaktionen durch die höhere Temperatur

begünstigt wird, siehe Abbildung 5-12. Entsprechend niedriger ist folglich auch der CO-Durchbruch.

Bleibt der Heizer während der Regeneration aktiviert, so sind aufgrund der strombedarfsbedingten Lasterhöhung wesentlich bessere Bedingungen für den motorischen Fettbetrieb gegeben. Die innermotorisch produzierten Reduktionsmittel wie CO, HC und H₂ stehen in einem wesentlich günstigeren Verhältnis zueinander, der Restsauerstoffgehalt ist ebenso bedeutend geringer. Folglich ist eine weitere Reduzierung der NO_x-Desorptionsspitze möglich [22].

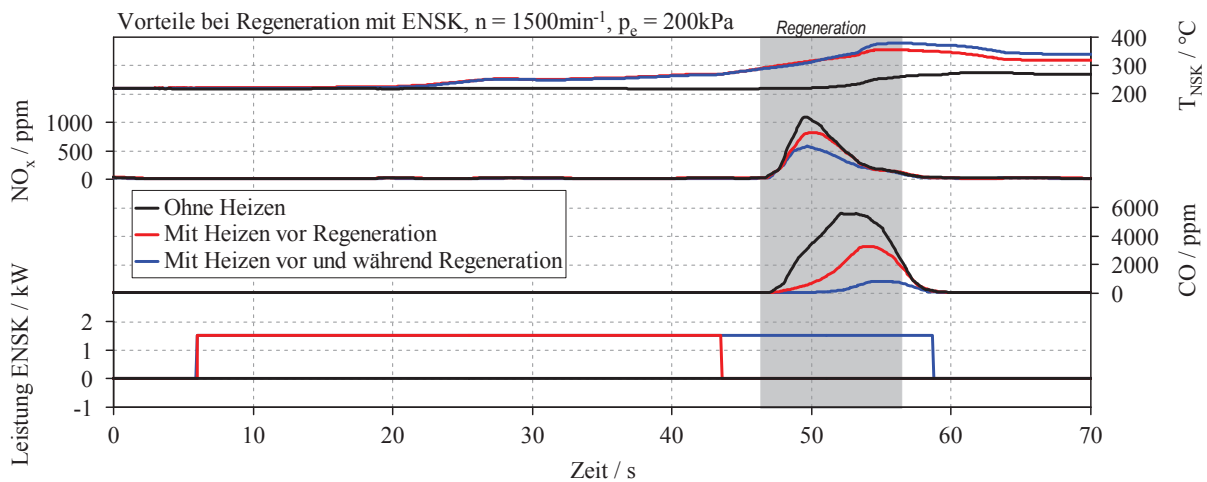


Abbildung 5-12: Vorteile des ENSK bei Regeneration

5.3.3 Emissionsergebnisse

In Abbildung 5-13 ist die Wirksamkeit des ENSK bei einem Stadtzyklus deutlich zu erkennen. Wird der Heizer lediglich für eine Erhöhung der Temperatur vor der Regeneration eingesetzt, so ist eine Absenkung der NO_x-Emissionen um über 10 mg/km möglich. Zudem sinken auch die CO- und HC-Emissionen.

Durch die Aktivierung des Heizers auch während der Regeneration lassen sich die NO_x-Emissionen nochmals um fast 5 mg/km reduzieren. Auch hier ist eine erhöhte Oxidationsfähigkeit feststellbar. Zusätzlich werden die Lachgasemissionen deutlich reduziert, da der N₂O-Desorptionsspeak ebenfalls verringert werden kann. Die CH₄-Emissionen steigen jedoch geringfügig an, was auf die strombedarfsbedingte Lasterhöhung im Fettbetrieb und den damit einhergehenden höheren motorisch generierten Methanemissionen zurückzuführen ist.

Bedingt durch die strombedarfsbedingte Lasterhöhung tritt naturgemäß ein erhöhter Kraftstoffverbrauch auf, der bei der gewählten Konfiguration, verglichen mit einem Betrieb ohne Heizmaßnahmen, im PARIS-Zyklus bei rund 1.4% bis 2% lag. Der dargestellte Kraftstoffmehrverbrauch beim Betrieb ohne ENSK resultiert dabei aus den in regelmäßigen Abständen erforderlichen NSK-Regenerationen.

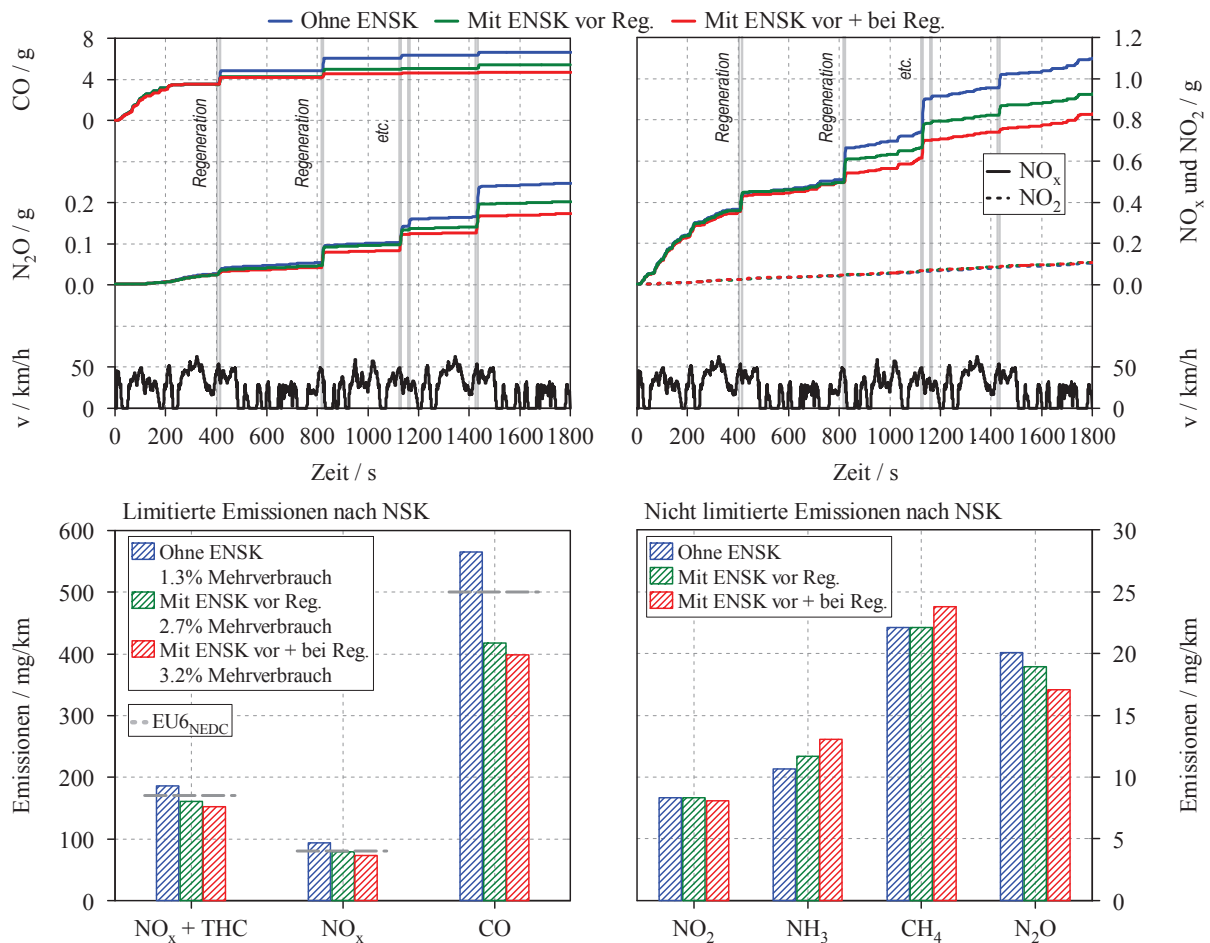


Abbildung 5-13: Emissionsergebnis für das C-Segment-Fahrzeug mit ENSK im PARIS-Zyklus für die Technologie MY11

Neben dem positiven Einfluss auf die Emissionen während der Regeneration, kann durch die Aktivierung des Heizers, sprich durch entsprechende Lastanhebung, die Anzahl der Regenerationsmöglichkeiten bzw. deren Dauer stark erhöht werden, dargestellt in Abbildung 5-14. Die blaue Linie stellt die zusätzlichen Regenerationsmöglichkeiten mit Standarddauer da, die rote Linie zeigt jene Stellen auf, bei denen sogar eine weitere Regeneration mit verlängerter Regenerationsdauer alleinig durch die innermotorische Lastanhebung möglich ist. Überdies eröffnet das Einschalten des Heizers im konventionellen Motorbetrieb weitere Regenerationsmöglichkeiten, da die NSK-Temperatur gezielt angehoben werden kann.

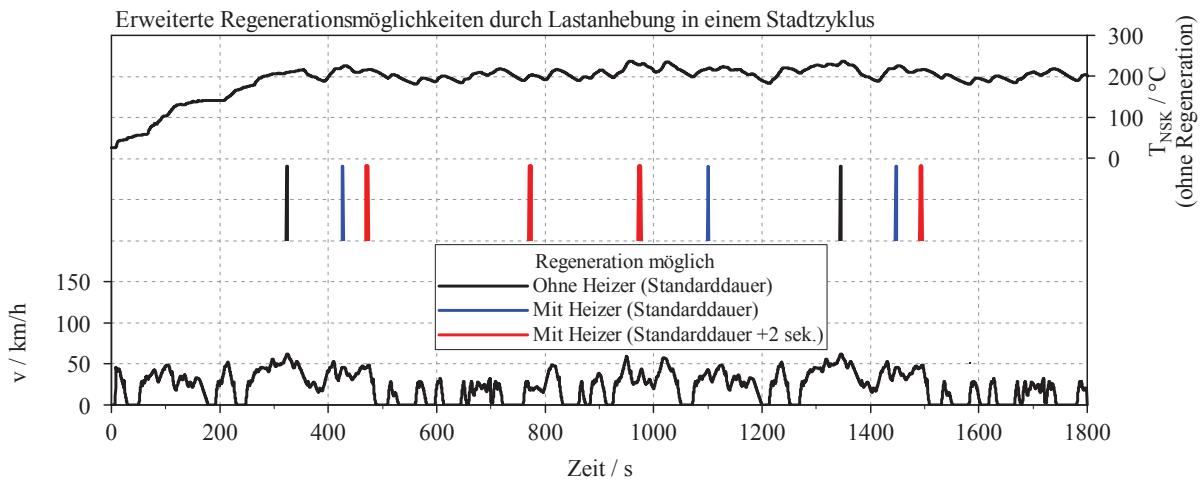


Abbildung 5-14: Erweiterte Regenerationsmöglichkeiten durch Lastanhebung

Zusätzlich kann durch Aktivieren des Heizers zu Beginn eines Zyklus die Abgastemperatur massiv angehoben werden und der Light-off des Katalysators deutlich früher erreicht werden. In Abbildung 5-15 ist exemplarisch ein NEDC mit Heizbetrieb dargestellt. Der CO-Light-off wird dabei bereits nach 60s erreicht, wohingegen letzterer bei Betrieb ohne Heizer erst nach ca. 470s stattfindet. Durch den frühen CO- und HC-Light-off sind auch die NO_x -Emissionen deutlich geringer, der zunächst höhere Anstieg zu Beginn des Zyklus ist auf die längere NO_x -Kalteinspeicherung beim Betrieb ohne Heizer zurückzuführen. Wird der Heizer unmittelbar nach dem Erreichen des Light-offs deaktiviert, ergibt sich ein Kraftstoffmehrverbrauch von etwas über 1%, verglichen mit dem Betrieb ohne Heizer.

Zudem können die N_2O -Emissionen deutlich abgesenkt werden, da, wie in [49] und [65] beschrieben, N_2O an den oxidativen Komponenten des NSK mittels HC infolge unvollständiger NO_2 -Reduktion gebildet wird. Ist der HC-Light-off bereits erfolgt, stehen die HC-Emissionen nicht mehr zur Lachgasbildung zur Verfügung, wodurch die N_2O -Emissionen bei elektrischem Heizen deutlich geringer sind.

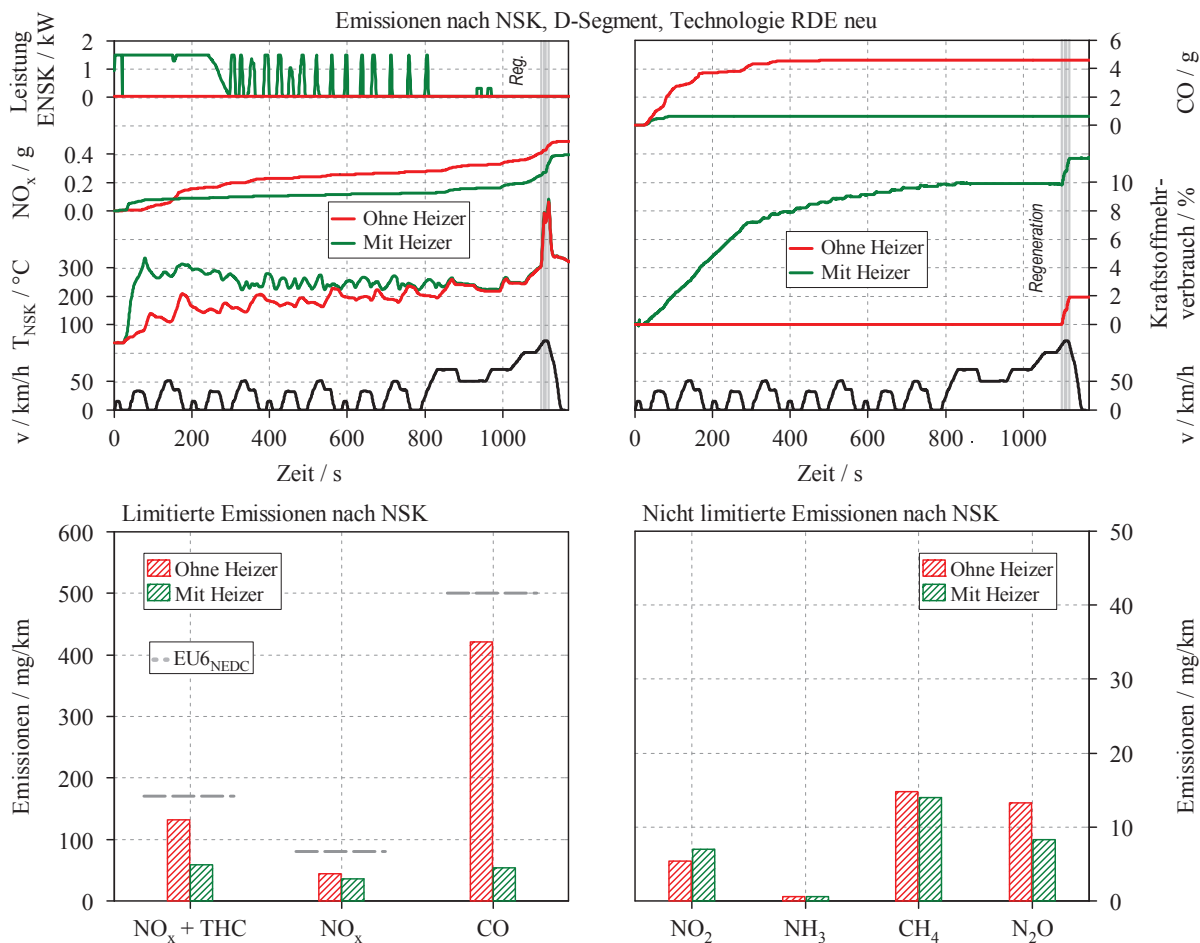


Abbildung 5-15: Emissionsergebnisse im NEDC mit ENSK für die Technologie RDE neu

Der Einsatz eines elektrisch beheizten NSK ermöglicht es also, die Temperatur des Speicherkatalysators deutlich anzuheben, bzw. durch Heizen während der Regeneration in den Lastbereich eines möglichen Fettbetriebs zu kommen und die Regenerationsbedingungen wesentlich zu verbessern. Durch diese Maßnahme können die gesetzlich limitierten Schadstoffe während der Regeneration massiv abgesenkt werden. Darüber hinaus ergeben sich durch den Einsatz des ENSK deutlich mehr Regenerationsmöglichkeiten. Zudem ist durch elektrisches Heizen ein schnelles Erreichen des Light-offs nach einem Kaltstart möglich.

5.4 DeNO_x mittels intermittierender HC-Einspritzung

Um höchste NO_x-Konvertierungsraten auch bei hohen Temperaturen und Raumgeschwindigkeiten zu erzielen, wurde ergänzend zur konventionellen NO_x-Speicherung ein System zur NO_x-Reduzierung mittels intermittierender HC-Einspritzung untersucht. Dabei werden unmittelbar vor dem NSK über einen Dieselinjektor mit vergleichsweise niedriger Frequenz Kohlenwasserstoffe ins Abgas eingebracht, die anschließend die Stickoxide mit Hilfe von chemischen Zwischenprodukten reduzieren sollen. Das unter dem Namen DiAir patentierte Verfahren soll laut [68] [104] [105] [106] im Hochtemperaturbereich deutlich höhere NO_x-Konvertierungsraten als der konventionelle Speicher- und Reduktionsmechanismus erzielen. Die Betriebsstrategie zielt dabei darauf ab die Stickoxide im niedrigen und mittleren Temperaturbereich durch den konventionellen NSK-Mechanismus zu reduzieren, während bei hohen Temperaturen und Raumgeschwindigkeiten die intermittierende HC-Einspritzung die NO_x-Reduktion übernimmt. Im Folgenden werden die Ergebnisse verschiedenster Messungen diskutiert und das Potential des Verfahrens für weitere Anwendungen erörtert.

5.4.1 Versuchsaufbau

Anders als bei den bisherigen Versuchen wurde der Motor bei den folgenden Versuchen mit gekühlter HD-AGR betrieben, siehe Abbildung 5-16(a). Um eine Dieseleinspritzung vor dem NSK zu realisieren, wurde ein entsprechender Dieselinjektor unmittelbar nach dem Turbolader verbaut, schematisch dargestellt in Abbildung 5-16(b). Die verwendeten Katalysatoren sind Tabelle 0-3 in Anhang C zu entnehmen.

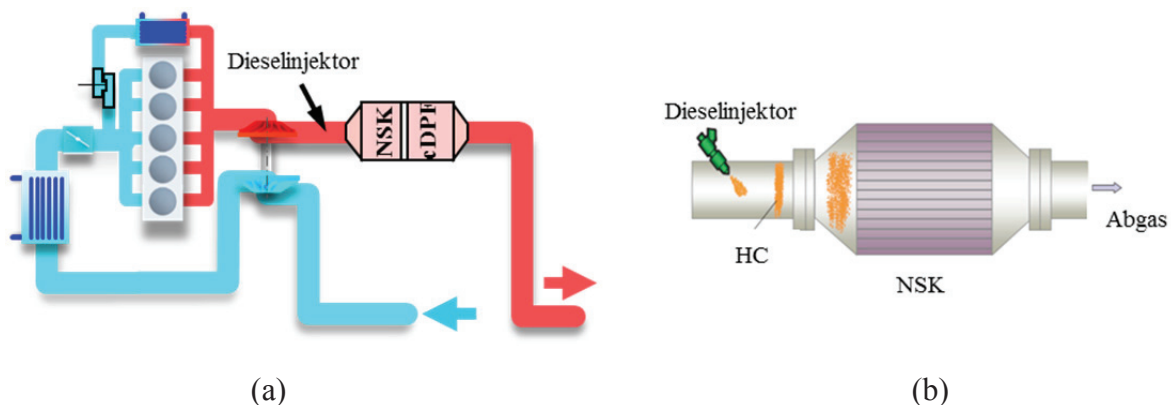


Abbildung 5-16: Versuchsaufbau zur NSK-Betriebserweiterung mittels HC-Einspritzung

Die Konstruktion des Abgasstranges ist aus Abbildung 5-17 ersichtlich. Der Injektor wurde über eine externe Vorrichtung wassergekühlt, der Einspritzdruck des Dieselinjektors über eine zusätzliche Pumpe eingestellt. Die Ansteuerung erfolgte über ein PWM-Signal, wodurch die

Einspritzfrequenz und die Öffnungszeit des Injektors (Duty-Cycle, DC), variabel eingestellt werden konnten. Weitere Details sind [25] zu entnehmen.

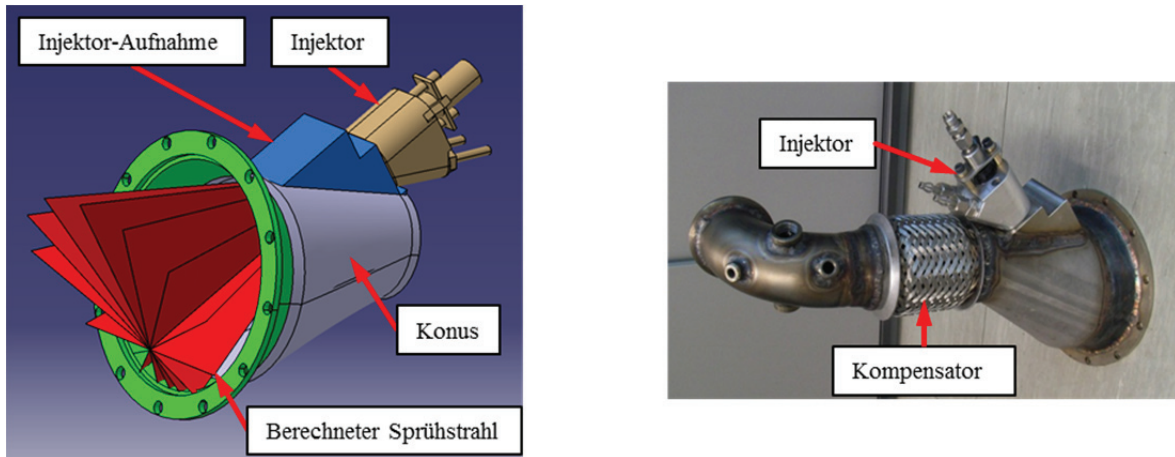


Abbildung 5-17: Konstruktion des Abgasstranges für HC-Einspritzung

5.4.2 Theoretische Grundlagen

Die Abkürzung DiAir steht für „**D**iesel **N**O_x-**A**ftertreatment by **A**dsorbed **I**ntermediate **R**eductans“. Dabei werden Stickoxide mit Hilfe von chemischen Zwischenprodukten reduziert, die durch teiloxidierte Kohlenwasserstoffe und adsorbierte NO_x im Speicherkatalysator gebildet werden. Dementsprechend müssen genügend Kohlenwasserstoffe im Abgas vorhanden sein, um gemeinsam mit den Oberflächennitraten im Katalysator Zwischenprodukte zu bilden. Letztere reagieren dabei selektiv mit den Stickoxiden und können auch bei hohen Temperaturen NO_x zu N₂ umwandeln [25] [104].

Zur erfolgreichen Nutzung des Mechanismus zur NO_x-Reduktion, ist ein ständiger Wechsel zwischen Mager- und Fettphasen erforderlich. Durch den zusätzlich vor dem NSK angebrachten Dieselinjektor können sowohl die Höhe als auch die Frequenz der HC-Amplitude beliebig variiert werden. Ein innermotorischer Wechsel zwischen Mager- und Fettphasen ist diesbezüglich nicht zielführend, da einerseits ein hochfrequenter Wechsel des Betriebsmodus nicht möglich ist und andererseits über den Abgasstrang bzw. die Turbine die HC-Amplituden geglättet werden. Es führt jedoch nur eine hohe HC-Amplitude zur gewünschten Teiloxidation der Kohlenwasserstoffe, die anschließend mit Oberflächennitraten zu Zwischenprodukten reagieren [25] [105].

Aus der durchgeführten Frequenzvariation in Abbildung 5-18(a) ist zu erkennen, dass die NO_x-Reduktion nur bei vergleichsweise niedrigen Einspritzfrequenzen funktioniert. Bei Einspritzfrequenzen über 10Hz findet so gut wie keine Stickoxidreduktion mehr statt, was darauf zurückzuführen ist, dass bei höheren Frequenzen der erforderliche intermittierende Effekt, sprich die hohen HC-Amplituden, verloren geht. Demzufolge wird der NSK bei hohen Frequenzen mit einer annähernd konstanten Menge an Kohlenwasserstoffen versorgt, wodurch das DiAir-Prinzip nicht mehr funktioniert und die HC wie bei einem herkömmlichen

Oxidationskatalysator oxidiert werden. Letzteres ist auch am deutlichen Temperaturanstieg im NSK erkennbar. Aus Abbildung 5-18(b) ist dabei ersichtlich, dass bereits bei einer Einspritzfrequenz von 5Hz die Einspritzimpulse verschwimmen, was auch am vergleichsweise konstanten Lambda nach NSK gut zu erkennen ist [25].

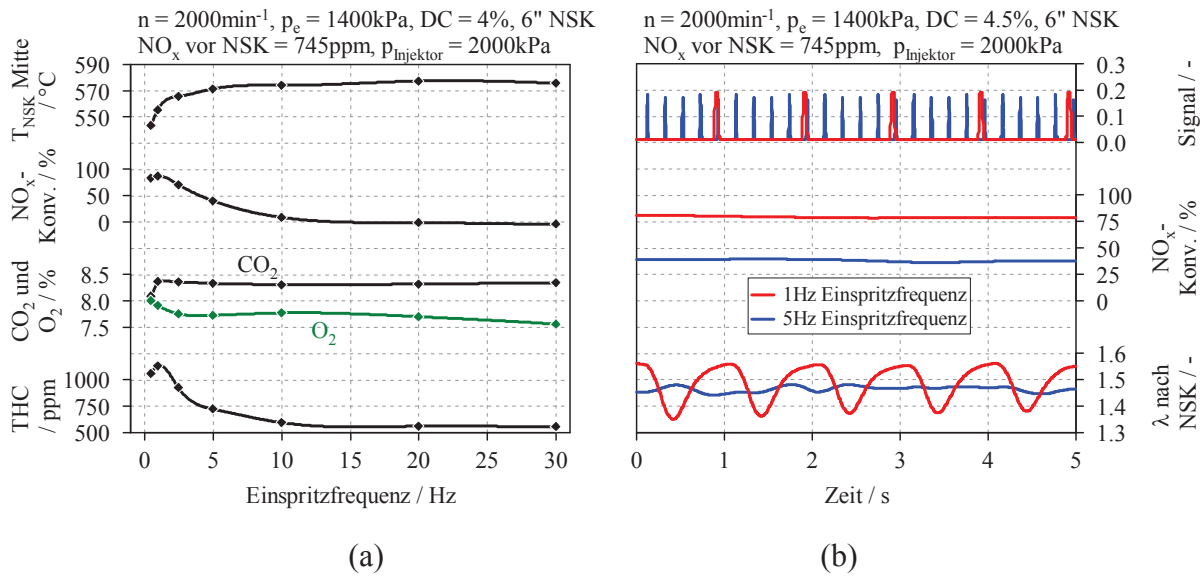


Abbildung 5-18: Frequenzvariation bei HC-Einspritzung (a) und Vergleich zweier Einspritzfrequenzen (b)

5.4.3 Ergebnisse der stationären Messpunkte

Die folgenden Ergebnisse stellen lediglich einen Auszug des Messprogrammes dar, weitere Ergebnisse sind in [25] dargestellt. Die eingeführte Größe in Formel 5-2 gibt das Verhältnis von reduzierten NO_x zum Kraftstoffmehrverbrauch an und ist demzufolge ein Maß dafür, wie effizient der eingespritzte Kraftstoff NO_x reduziert.

$$HC_{\text{Effizienz}} = \frac{NO_x\ \text{vor}\ NSK - NO_x\ \text{nach}\ NSK}{\text{Kraftstoffmehrverbrauch}} \quad 5-2$$

Eine Erhöhung der HC-Einspritzmenge bei konstanter Frequenz ist in Abbildung 5-19 ersichtlich. Dabei können vier verschiedene Bereiche unterschieden werden:

1. *Keine NO_x -Reduktion:* Unter 2% Kraftstoffmehrverbrauch erfolgt im betrachteten Betriebspunkt keine merkliche NO_x -Reduktion. Der eingespritzte Kraftstoff wird offensichtlich dafür benötigt, im Katalysator geeignete Bedingungen für die NO_x -Reduktion (hohe Temperatur) zu schaffen, für eine wirkliche Konvertierung ist die Einspritzmenge jedoch zu gering. Die Oxidation der Kohlenwasserstoffe führt dabei

insbesondere im mittleren und hinteren Teil des NSK zu einem massiven Temperaturanstieg.

2. *Linearer NO_x-Abfall*: Im Bereich zwischen 2%- und 5%-Kraftstoffmehrverbrauch besteht ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen NO_x-Reduktion und eingespritzter HC-Menge. Der NO_x-Schlupf nimmt mit steigender Einspritzmenge folglich ab, wohingegen der HC-Schlupf bzw. die Temperatur im NSK deutlich ansteigt. Demzufolge besteht ein ausgeprägter Trade-off zwischen NO_x-Reduktion und HC-Schlupf bzw. Kraftstoffmehrverbrauch. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass es in diesem Bereich infolge unvollständiger NO_x-Reduktion zur Lachgasbildung kommt.
3. *Hohe NO_x-Reduzierung*: Die höchste NO_x-Konvertierung wird in diesem Betriebspunkt in Bereichen zwischen 5% und 6.5%-Kraftstoffmehrverbrauch erreicht. Zu Beginn dieser Phase ist zudem die HC-Effizienz am größten, das bedeutet, dass hier das Verhältnis von reduzierten NO_x und Kraftstoffmehrverbrauch am günstigsten ist.
4. *Hoher HC-Schlupf*: Trotz Erhöhung der Einspritzmenge bleibt die NO_x-Reduzierung bei weiterer Steigerung der Einspritzmenge auf annähernd gleichem Niveau, die THC-Emissionen nach NSK nehmen jedoch deutlich zu. In diesem Betriebspunkt ist demzufolge eine Erhöhung der Kraftstoffmenge über 6.5% nicht zielführend, da der zusätzlich eingespritzte Kraftstoff nicht mehr zur NO_x-Konvertierung genutzt werden kann [25].

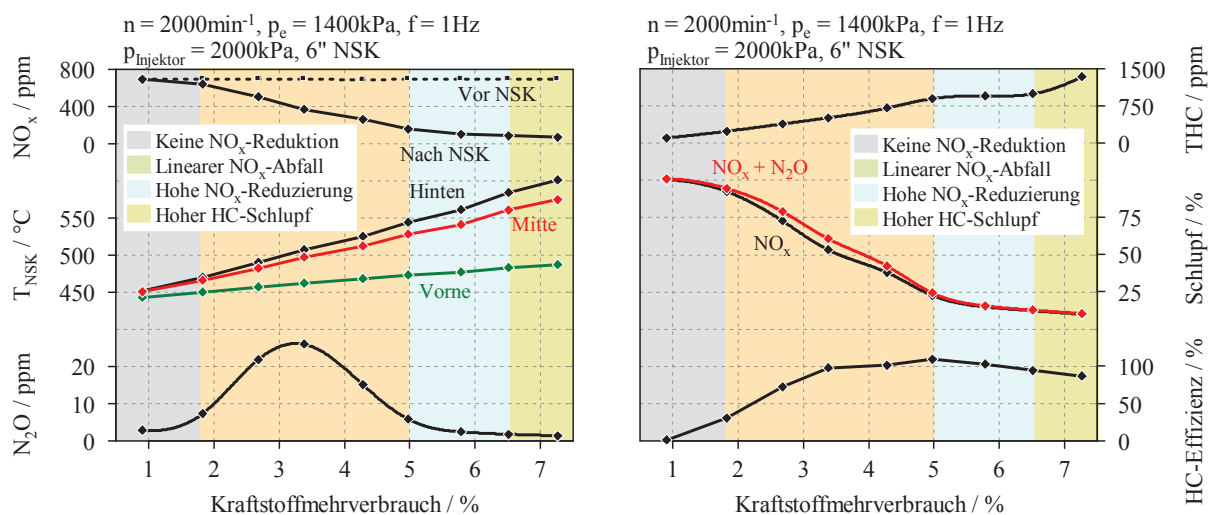


Abbildung 5-19: Emissionen nach NSK in Abhängigkeit des Kraftstoffmehrverbrauches

Um das Verhalten der NO_x-Konvertierung über der Katalysatorlauflänge beurteilen zu können, wurden Messungen nach 4^c-Katalysatorlänge durchgeführt, dargestellt in Abbildung 5-20(a). Zu erkennen ist, dass die NO_x-Konvertierung offensichtlich erst im hinteren Teil des Katalysators stattfindet, da die Stickoxidreduzierung nach 4 Zoll, verglichen mit jener am

Katalysatoraustritt, deutlich geringer ist. Anscheinend wird der vordere Teil des Katalysators zur Aufbereitung des eingespritzten Kraftstoffes bzw. zur Bildung der notwendigen Zwischenprodukte benötigt. Überdies ist die HC-Konzentration nach 4^{er} Katalysatorvolumen noch deutlich höher, was darauf hindeutet, dass auch die Kohlenwasserstoffe im hinteren Drittel des NSK mit den NO_x reagieren. Demzufolge kommt es dort zu einem HC- und NO_x-Abfall. Um höhere NO_x-Konvertierungsraten bei gleichzeitig geringerem HC-Schlupf zu erzielen wäre folglich ein längerer, schmalerer NSK vorteilhaft. Ferner ist ersichtlich, dass die CO-Konzentration nach 4^{er}-Katalysatorvolumen sogar über der am NSK-Eintritt liegt, was nur dadurch erklärt werden kann, dass im Speicherkatalysator über die Wassergasshiftreaktion Kohlenmonoxid gebildet wird. Im hinteren Drittel des NSK wird jedoch ein Großteil der entstandenen CO wieder reduziert [25].

In Abbildung 5-20(b) ist die erzielte NO_x-Konvertierung nach 6^{er}-Katalysatorvolumen bei unterschiedlichen Einspritzfrequenzen ersichtlich. Dabei ist zu erkennen, dass eine geringfügige Änderung der Frequenz bereits zu Änderungen in der NO_x-Reduzierung führt. Die höchste Stickoxidreduktion wird in diesem Betriebspunkt bei Frequenzen von 1Hz bis 1.5Hz erzielt.

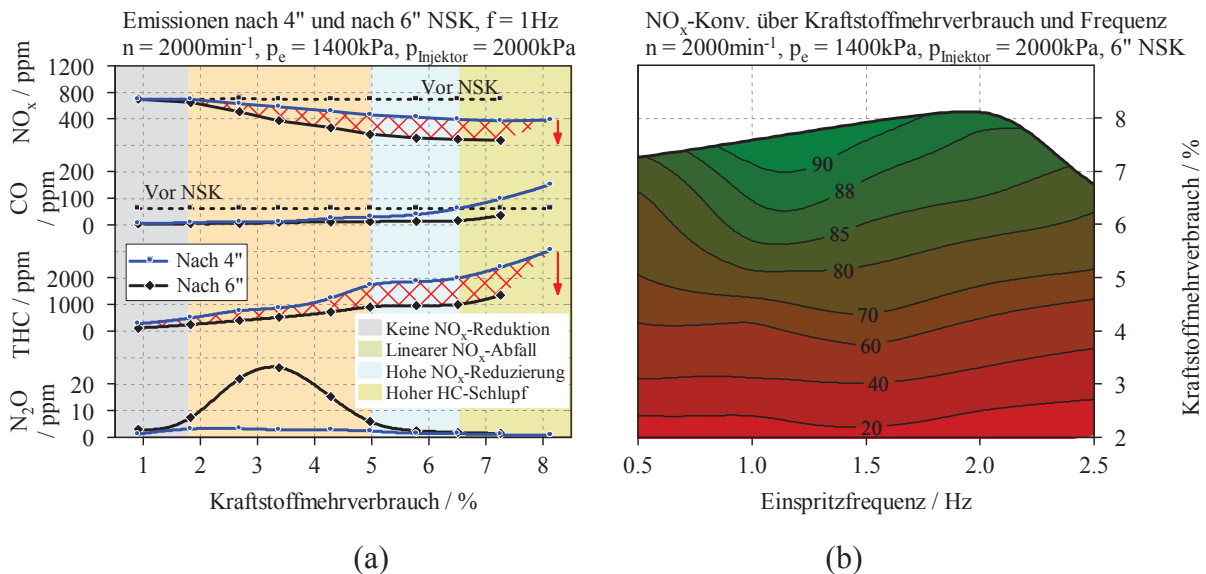


Abbildung 5-20: Emissionen nach 4^{er} NSK und nach 6^{er} NSK (a) und NO_x-Konvertierung über Kraftstoffmehrverbrauch und Einspritzfrequenz (b)

Die Ergebnisse aller betrachteten Betriebspunkte sind in Abbildung 5-21(a) dargestellt. Die NO_x-Konvertierung nimmt mit steigender Last und Raumgeschwindigkeit deutlich ab. Dies ist mitunter auf zwei Effekte zurückzuführen:

- Bei HC-Einspritzung kommt es durch die Teiloxidation der eingespritzten Kohlenwasserstoffe zu einem starken Temperaturanstieg im NSK. Die teiloxidierten HC reagieren dann mit Oberflächennitrat zu Zwischenprodukten, die das

Ausgangsprodukt für die anschließende NO_x -Reduzierung darstellen. Ist die Temperatur im NSK jedoch bereits ohne Diesel-Dosierung derart hoch, dass es durch die HC-Einspritzung zur Beschädigung des NSK bzw. thermischer Alterung kommen würde, so sind der Menge an eingespritzten Kohlenwasserstoffen entsprechende Grenzen gesetzt. Bei hochlastigen Punkten ist die eingedüste HC-Menge daher deutlich geringer, als dies für eine höchstmögliche NO_x -Konvertierung der Fall wäre, zu erkennen auch am vergleichsweise niedrigen Kraftstoffmehrverbrauch (KMV) bei den untersuchten Betriebspunkten im Hochtemperaturbereich.

- Eine Erhöhung der Raumgeschwindigkeit verkürzt zudem die im Katalysator zur Verfügung stehende Zeit, wodurch die Oxidation der HC im NSK in die Länge gezogen wird. Dementsprechend findet auch die Bildung der Zwischenprodukte erst im hinteren Teil des Speicherkatalysators statt, was wiederum einen Abfall in der NO_x -Konvertierung zur Folge hat. Entsprechend niedrig ist die Stickoxidreduktion bei hohen Abgasmassenströmen.

Der Einfluss der Raumgeschwindigkeit ist zudem an der in Abbildung 5-21(b) dargestellten AGR-Variation zu erkennen. Die Zugabe von AGR führt nicht nur zu höheren Abgastemperaturen, wodurch der eingespritzte Kraftstoff schneller teiloxidiert werden kann, sondern auch zur Senkung der NO_x -Konzentration vor NSK sowie zu einer niedrigeren Raumgeschwindigkeit. Insbesondere die Absenkung letzterer führt zur gezeigten deutlich höheren NO_x -Konvertierung.

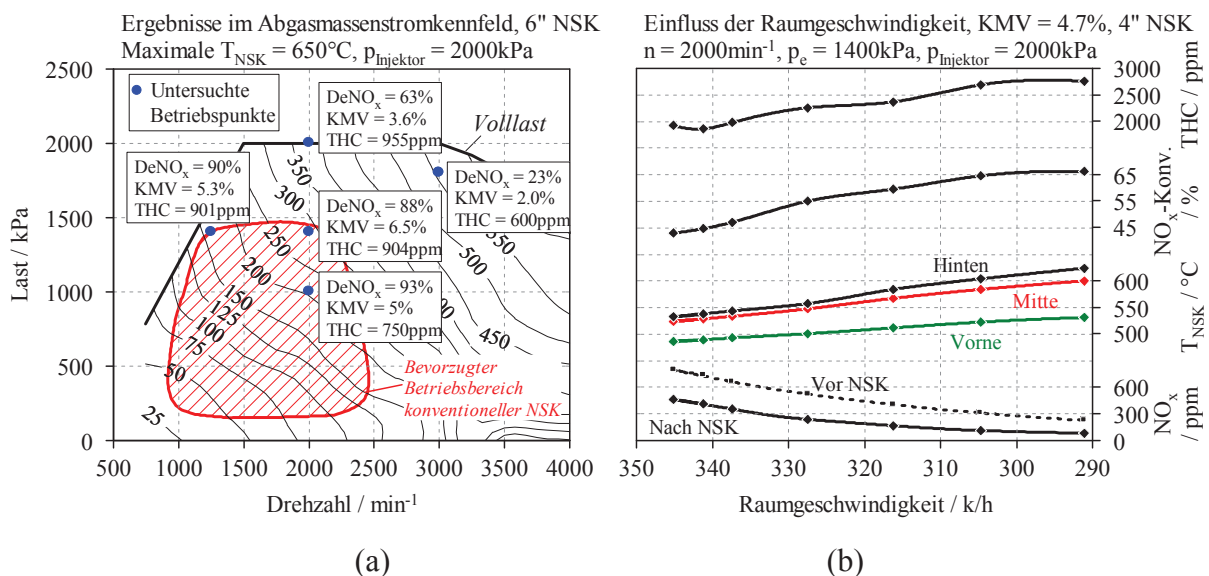


Abbildung 5-21: NO_x -Reduktion, Kraftstoffmehrverbrauch (KMV) und THC-Schlupf im Abgasmassenstromkennfeld (a) und Einfluss der NO_x -Konvertierung durch AGR-Zugabe (b)

5.4.4 Ergebnisse im dynamischen Betrieb

Da die HC-Einspritzung lediglich im hochlastigen Bereich eingesetzt wird, muss die Dosierung in den verschiedenen Prüfzyklen mehrmals ein- und ausgeschaltet werden. Ein derartiger Einschaltvorgang ist bei einem konstanten Betriebspunkt in Abbildung 5-22 dargestellt. Aufgrund der hohen NSK-Temperatur wird ohne HC-Dosierung nur eine vergleichsweise geringe Menge an NO_x im NSK gespeichert, was an der aktuellen NO_x -Konvertierung ersichtlich ist. Eine Aktivierung der HC-Dosierung führt, bedingt durch die lokal understöchiometrischen Bedingungen im Speicherkatalysator, zu einer schlagartigen Freisetzung der Stickoxide. Letztere können jedoch mit den eingespritzten Kohlenwasserstoffen nicht vollständig reduziert werden, was am NO_x -Desorptionspeak nach NSK zu erkennen ist. Ferner kommt es infolge unvollständiger NO_x -Reduktion auch zur Lachgasbildung. Nach Abklingen des NO_x -Desorptionspeaks ist eine annähernd konstante Stickoxidreduktion durch die HC-Einspritzung möglich, jedoch kommt es, wie bereits in den vorigen Unterkapiteln beschrieben, zu einem entsprechend hohen HC-Durchbruch. Um im Hochtemperaturbereich eine hohe NO_x -Konvertierungsrate zu erreichen ist demzufolge sicherzustellen, dass der NSK vor Aktivierung der HC-Dosierung quasi NO_x -frei ist, sprich vor dem Einschaltvorgang auf herkömmliche Weise regeneriert wird.

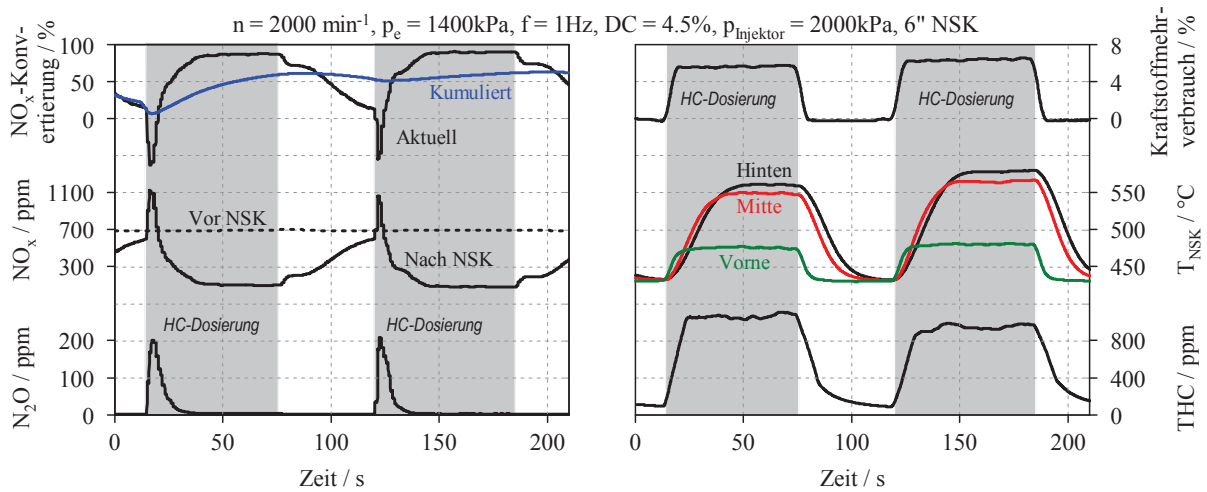


Abbildung 5-22: Emissionen nach NSK bei Ein- und Ausschalten der HC-Dosierung

Um die Wirksamkeit der HC-Einspritzung auch im dynamischen Betrieb zu überprüfen, wurden Lastrampen simuliert, wobei diese dreimal wiederholt wurden. Aus Abbildung 5-23 ist zu erkennen, dass bei der ersten Lastrampe mit HC-Dosierung nur geringe Vorteile hinsichtlich NO_x -Reduktion, im Vergleich zum Betrieb ohne Dieseleinspritzung, feststellbar sind. Dies ist sowohl auf den noch niedrigen NO_x -Beladungszustand des NSK als auch auf dessen relativ geringe Temperatur zurückzuführen, wodurch die NO_x -Speicherung noch entsprechend gut funktioniert. Bei den beiden weiteren Lastrampen ergeben sich bei HC-Dosierung jedoch deutliche Vorteile in der NO_x -Konvertierung. Der erhöhten Stickoxidreduktion stehen allerdings die höheren HC-Emissionen, Lachgasbildung bei

Aktivierung der Dosierung (hier nicht dargestellt), sowie ein erhöhter Kraftstoffverbrauch gegenüber.

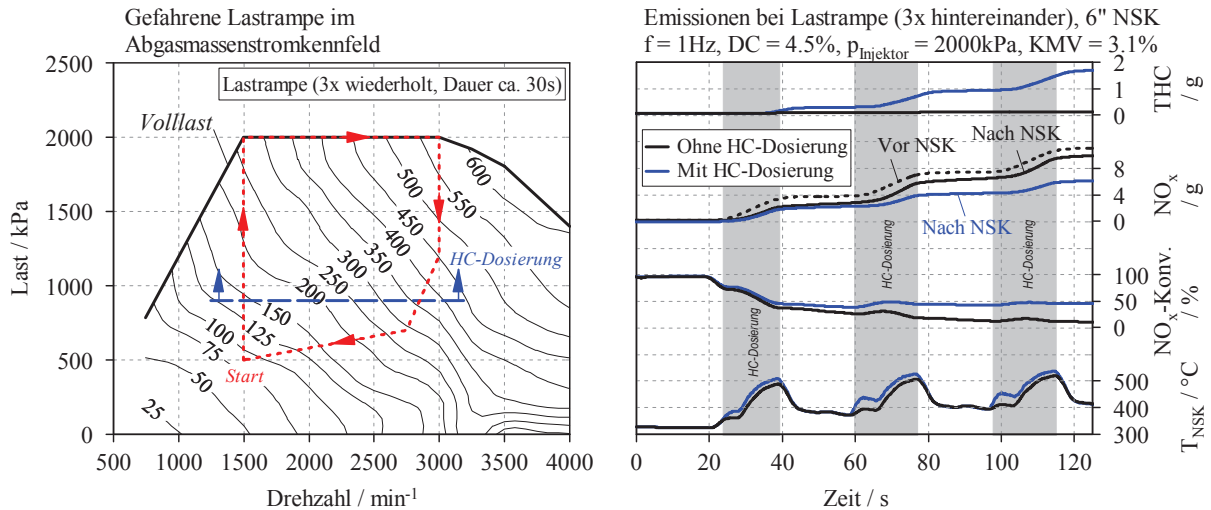


Abbildung 5-23: Lastrampen (Start mit leerem NSK)

5.4.5 Schlussfolgerungen intermittierende HC-Einspritzung

Die Effizienz der Stickoxidreduktion bei intermittierender HC-Einspritzung ist insbesondere bei hohen Temperaturen und Raumgeschwindigkeiten gefordert, da hier der Speicherkatalysator im konventionellen Betrieb nicht mehr zufriedenstellend arbeitet. Die Limitation der HC-Einspritzmenge bei hohen Temperaturen und die verkürzte Zeit bei hohen Abgasmassenströmen führen jedoch gerade bei diesen Bedingungen zu lediglich geringen NO_x-Konvertierungsraten. Zudem erscheint eine Anwendung mit Niederdruck-AGR als nicht zielführend, da sich hierbei der Massenstrom über den Katalysator entsprechend der AGR-Rate erhöht. Überdies führt die HC-Einspritzung zu einem teils exorbitanten Anstieg im Kraftstoffmehrverbrauch, der oft sogar jenseits der 5% liegt. Für weitere Anwendungen wäre ein dünnerer, dafür längerer NSK vorteilhaft, da die Stickoxide hauptsächlich im hinteren Teil des Katalysators reduziert werden. Der auftretende HC-Schlupf nach NSK ist möglicherweise durch katalytisch hochbeschichtete Dieselpartikelfilter zu reduzieren. Durch die unabhängig vom Motorbetrieb einsetzbare HC-Dosierung ergeben sich überdies vermutlich Vorteile hinsichtlich Partikelfilterregeneration. Im Gegensatz zu einem SCR-System kann beim untersuchten System auf das Mitführen eines zusätzlichen Reduktionsmittels verzichtet werden, wodurch sich eine erhebliche Kosten- und Platzersparnis ergibt, was insbesondere bei Kleinfahrzeugen von Interesse ist. Weitere Ergebnisse, wie beispielsweise die Erhöhung des HC-Einspritzdruckes, oder der zugrunde gelegte detaillierte Reaktionsmechanismus, sind [25] zu entnehmen.

5.5 Passives SCR

Eine weitere Maßnahme, um bei hohen Temperaturen und Raumgeschwindigkeiten hohe NO_x -Konvertierungsraten zu erzielen, stellt das sogenannte passive SCR (pSCR) dar. Dabei wird ein NSK/DPF-System um einen SCR-Katalysator erweitert, im Gegensatz zum herkömmlichen Harnstoff-SCR wird jedoch auf die Dosiereinheit verzichtet, da das benötigte Ammoniak durch einen verlängerten Fettbetrieb im NSK erzeugt wird [107] [108]. Im Vergleich zu einem klassischen SCR-System ergeben sich folglich deutlich niedrigere Kosten sowie ein geringerer Platzbedarf, da lediglich der SCR-Katalysator in den Unterboden des Fahrzeuges integriert werden muss. Durch das passive SCR ist insbesondere bei dynamischen, hochlastigen Betriebsbedingungen eine deutliche Stickoxidreduktion erzielbar.

5.5.1 Versuchsaufbau

Der Einsatz eines passiven SCR erscheint mitunter für zwei Systeme, dargestellt in Abbildung 5-24, als überaus sinnvoll. Die Lösung aus NSK/cDPF und Unterboden-SCR bringt neben Vorteilen in der Oxidationsfähigkeit auch ein vergleichsweise niedriges Temperaturniveau für den SCR mit sich. Gerade im Hochlastbereich, wenn die Temperatur am NSK für eine akzeptable NO_x -Konvertierung zu hoch ist, bietet eine motorferne Anordnung des SCR's Vorteile. Andererseits zeigt die kompakte Kombination aus NSK und SDPF (selektiv beschichteter Partikelfilter) Vorteile in jenen Bereichen wo das Temperaturniveau für einen motorfernen Katalysator zu gering wäre. Zudem führt die Integration der SCR-Beschichtung am Partikelfilter zum Wegfall des zusätzlichen SCR-Katalysators. Im Falle eines Niederdruck AGR-Systems bedingt dies jedoch eine Erhöhung der Raumgeschwindigkeit über den SDPF, was bei letzterem zu einem entsprechenden Abfall in der NO_x -Konvertierung führt. Im Gegensatz dazu zeigen sich Unterboden-SCR-Lösungen von der Raumgeschwindigkeit im Niederdruck-AGR-Kreislauf quasi unbeeindruckt. Die hier dargestellten Emissionsergebnisse wurden mittels der Kombination aus NSK/cDPF/SCR erzielt. Details zu den Beschichtungen der einzelnen Katalysatoren sind wiederum Tabelle 0-1 in Anhang B und Tabelle 0-3 in Anhang C zu entnehmen.

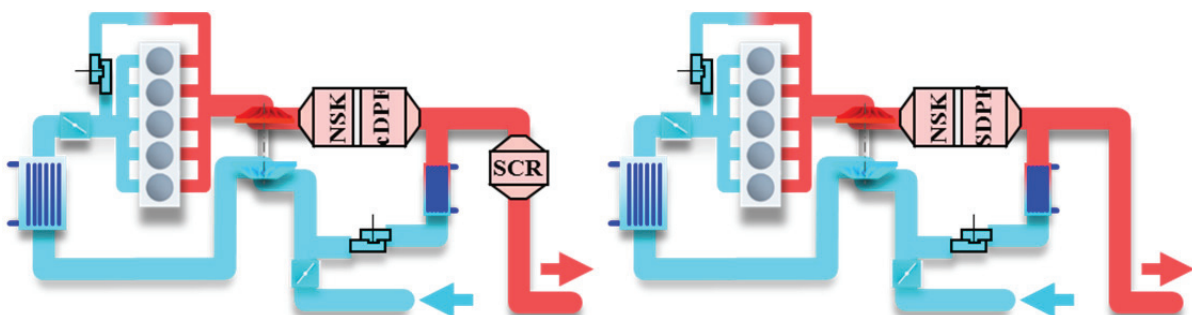


Abbildung 5-24: Mögliche Systemanordnungen passives SCR

5.5.2 Theoretische Grundlagen

Wie bereits ausführlich in Kapitel 4.1.5 beschrieben, kommt es während des NSK-Regenerationsvorganges nach Abklingen der ersten NO_x -Desorptionsspitze zur NH_3 -Bildung. Letztere ist insbesondere in Regionen, wo viel CO und H_2 zur Verfügung steht, zu beobachten und läuft auch mithilfe von letztgenannten ab, wobei das gebildete Ammoniak seinerseits wiederum zur Stickoxidreduktion genutzt wird. Jedoch ist auch nach der vollständigen Entleerung des NSK (Lambdakreuzung), eine kontinuierliche NH_3 -Bildung feststellbar, siehe Abbildung 5-25. Zurückzuführen ist dies darauf, dass die während der Fettphase generierten Stickoxide bereits im vorderen Teil des Speicherkatalysators zu Ammoniak reagieren. Demzufolge ist die nach der Lambdakreuzung generierte NH_3 -Menge direkt proportional zu den vom Motor emittierten Stickoxiden, und folglich durch die Fettkalibrierung aktiv beeinflussbar, siehe auch Abbildung 4-14 in Kapitel 4.1.5.

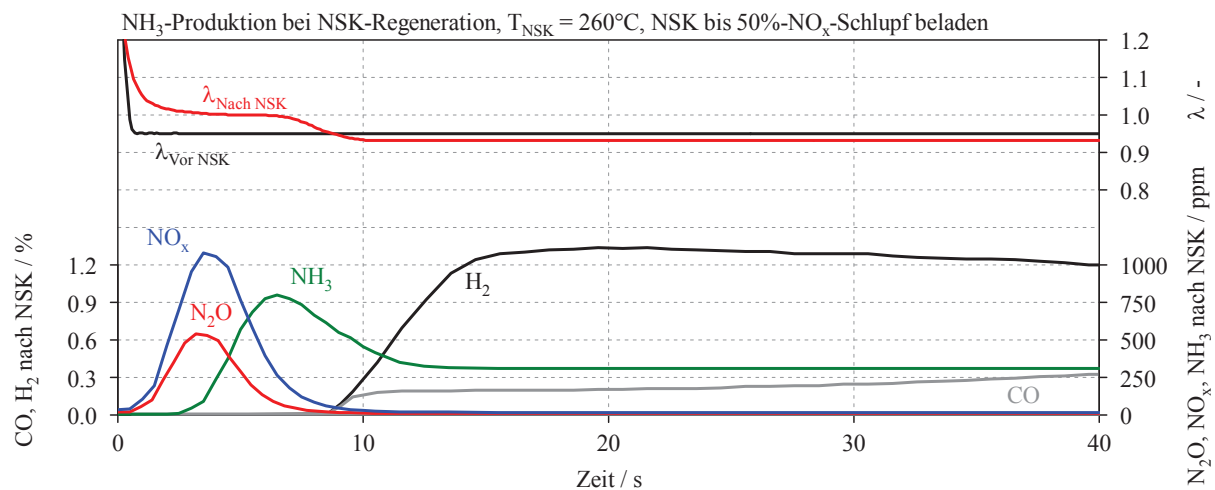


Abbildung 5-25: NH_3 -Produktion während NSK-Regeneration

Das im NSK produzierte NH_3 wird im SCR-Katalysator gespeichert und verringert bei geeigneten Bedingungen seinerseits die vom Speicherkatalysator nicht vollständig reduzierten bzw. absorbierten Stickoxide. Insbesondere die NO_x -Desorptionsspitze bei der folgenden NSK-Regeneration lässt sich, sofern im Vorfeld genug NH_3 gebildet wurde, massiv verringern. Zudem wird speziell bei hohen Temperaturen und Massenströmen eine deutlich bessere NO_x -Konvertierung erreicht [22].

5.5.3 Emissionsergebnisse im CADC

In dynamischen Hochlastzyklen wie beispielsweise dem CADC ist durch den Einsatz des passiven SCR eine deutliche Emissionsreduzierung möglich, dargestellt in Abbildung 5-26. Dabei kommt es insbesondere im Autobahnteil des Zyklus, wo die NSK-Temperatur für eine ausreichend hohe Stickoxidreduktion zu hoch ist, zu einer massiven Verbesserung im NO_x -Emissionsergebnis. Durch die hohe Temperatur im NSK werden die Stickoxide zu NO_2

oxidiert, können jedoch nicht mehr eingespeichert werden, was zu vergleichsweise hohen NO_2 -Emissionen nach NSK führt. Durch das demzufolge günstige NO_2/NO_x -Verhältnis vor SCR, können die Stickoxide in letzterem wirksam reduziert werden. Zu erkennen ist des Weiteren, dass insbesondere die NO_x -Desorptionspeaks bei NSK-Regeneration drastisch reduziert werden können, da die vom Speicherkatalysator emittierten NO_x im SCR mittels im Vorfeld gebildetem NH_3 erfolgreich umgewandelt werden.

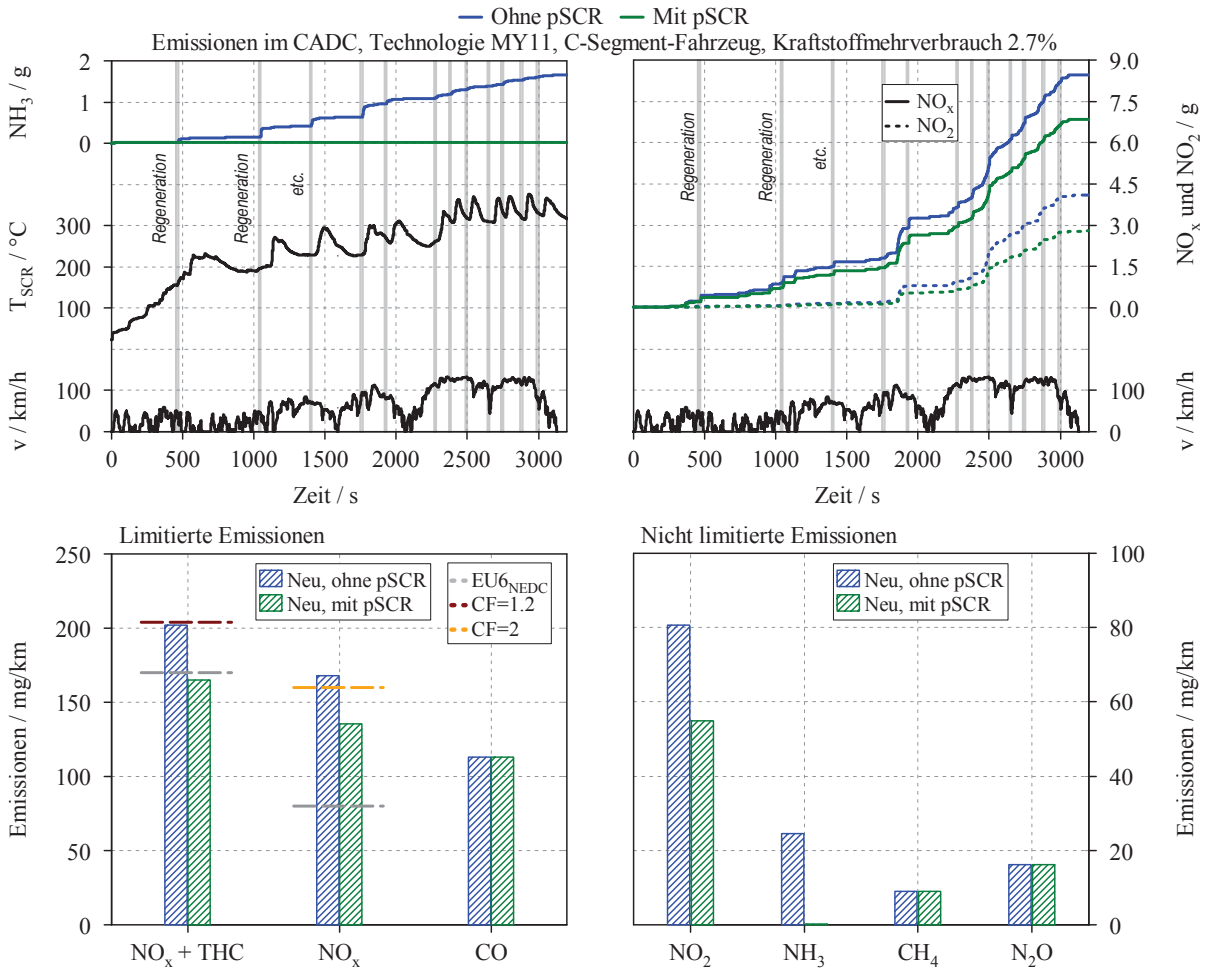


Abbildung 5-26: Einfluss des passiven SCR im CADC

5.5.4 Alterungsbeständigkeit im CADC

Durch den Einsatz des passiven SCR wird nicht nur eine Verbesserung der Emissionsergebnisse erreicht, es ist auch eine höhere Stabilität gegenüber Alterung festzustellen. Ohne Einsatz des passiven SCR kommt es bei gealterten Speicherkatalysatoren zu deutlichen Emissionsverschlechterungen, zu erkennen an den grün schraffierten Balken in Abbildung 5-27. Dabei ist nicht nur eine Verschlechterung des NO_x -Umsatzes ersichtlich, sondern auch eine verringerte HC- sowie CO-Konvertierung zu beobachten.

Sofern die Regenerationszeiten des NSK über dessen Lebensdauer konstant gehalten werden, wird mit fortschreitender Alterung mehr NH_3 gebildet. Zurückzuführen ist dies auf die

verringerte NO_x -Speicherfähigkeit des NSK im gealterten Zustand: bedingt durch den niedrigeren Beladungszustand wird letzterer früher leer, womit mehr Zeit für die NH_3 -Produktion zur Verfügung steht.

Somit wird zwar der NO_x -Umsatz des NSK bei fortschreitender Alterung deutlich geringer, durch den höheren NH_3 -Beladungszustand des SCR wird dieser Effekt jedoch zumindest teilweise kompensiert. In Summe ist daher bei Einsatz des passiven SCR bei den in Abbildung 5-27 dargestellten Ergebnissen lediglich eine Abnahme der gesamten NO_x -Konvertierung von etwa 3.3%, verglichen mit dem neuen Katalysator, zu erkennen.

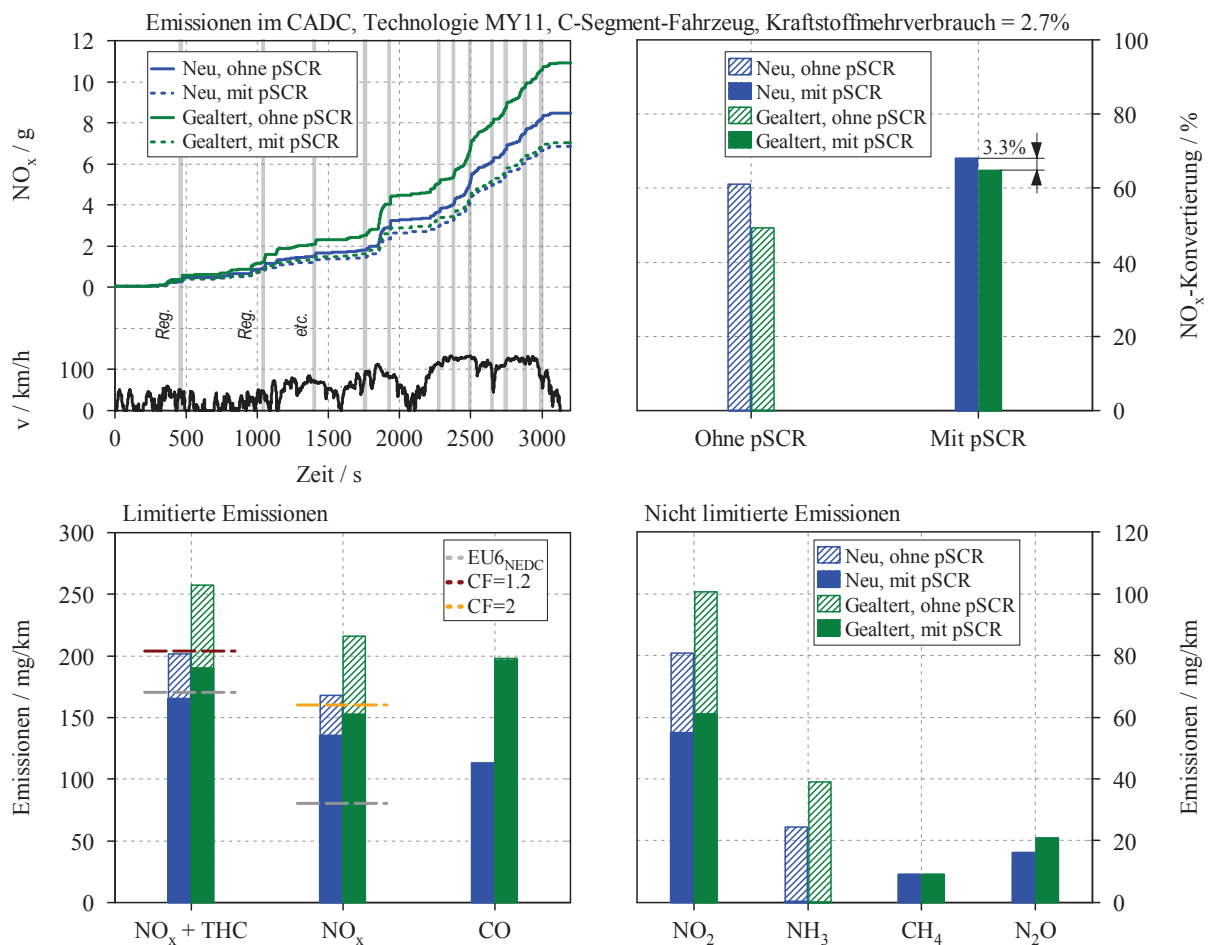


Abbildung 5-27: Stabilität gegenüber Katalysatoralterung durch das passive SCR

Um einen effektiven Betrieb des passiven SCR sicherzustellen ist sowohl auf adäquate Abgastemperaturen als auch auf einen geeigneten NH_3 -Füllstand am SCR zu achten. Entsprechend sind primär in hochlastigen Zyklen Vorzüge zu erkennen, was in Abbildung 5-28 ersichtlich ist. Es sei angemerkt, dass hierbei auf eine Vorbeladung des SCR bewusst verzichtet wurde. Der Berechnung des NH_3 -Füllstands erfolgte über die Massenbilanzen vor und nach SCR. Betrachtet man den Verlauf des NH_3 -Füllstandes so ist bei jeder NSK-Regeneration zunächst eine Verringerung festzustellen, unmittelbar gefolgt von einem starken

Anstieg. Anders ausgedrückt wird also die NO_x -Desorptionsspitze wirksam reduziert, anschließend erfolgt wiederum die Beladung mit dem im NSK produzierten NH_3 .

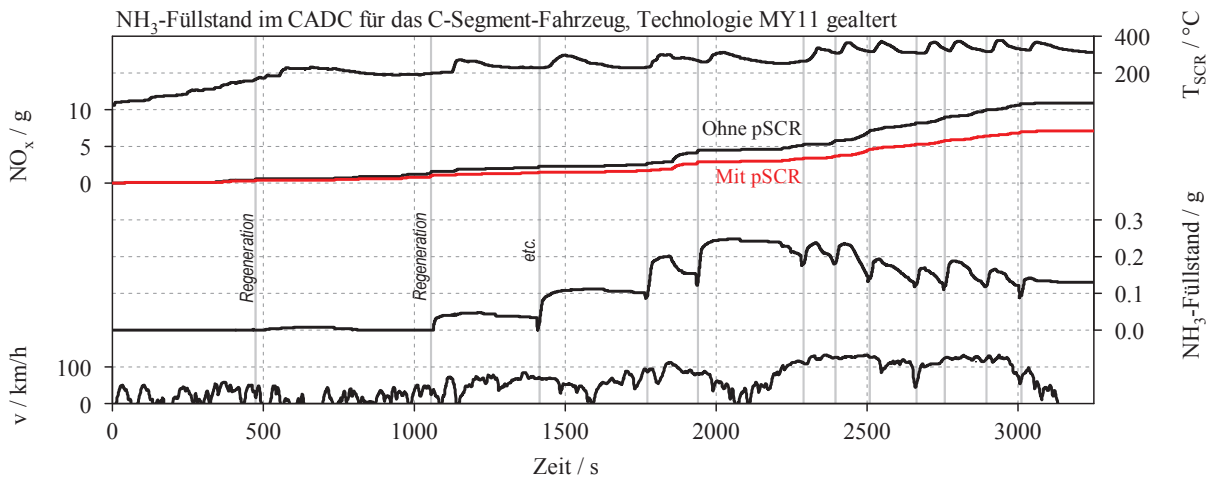


Abbildung 5-28: NH_3 -Füllstand im CADC

5.5.5 Variation der NSK-Regenerationszeiten

Wiederum für den CADC sind in Abbildung 5-29 die Emissionsergebnisse für unterschiedliche Regenerationszeiten, jeweils ohne bzw. mit passivem SCR, dargestellt. Ist die Regenerationszeit zu kurz gewählt, wird einerseits der NSK teilweise nicht vollständig entleert, andererseits reicht die produzierte NH_3 -Menge oftmals nicht aus um die folgende Desorptionsspitze des NSK im SCR zu reduzieren.

Bei zu lange gewählten Regenerationszeiten ist der Anstieg der NSK-Temperatur derart hoch, sodass nach der Regeneration kurzzeitig eine schlechtere NO_x -Speicherfähigkeit am NSK zu detektieren ist. Neben höherem Kraftstoffmehrverbrauch treten dabei ebenso höhere CO- sowie HC-Emissionen auf, die aus den verlängerten Regenerationszeiten resultieren. Ebenso kommt es durch die längere Fettverbrennung zu höheren CH_4 -Emissionen. Zudem kann bei zu langen Regenerationszeiten ein unerwünschter NH_3 -Schlupf auftreten.

Die optimale Regenerationsdauer ist somit von einer Vielzahl an Parametern abhängig, wie beispielsweise SCR-Temperatur und -Beladungszustand, NH_3 -Schlupf, Kraftstoffverbrauch, erhöhten HC- bzw. CO-Emission oder auch Anstieg der NSK-Temperatur bei fortschreitender Regenerationsdauer. Der geeignete Abbruchzeitpunkt der Regeneration kann unter anderem mit dem in [76] vorgestellten Verfahren ermittelt werden.

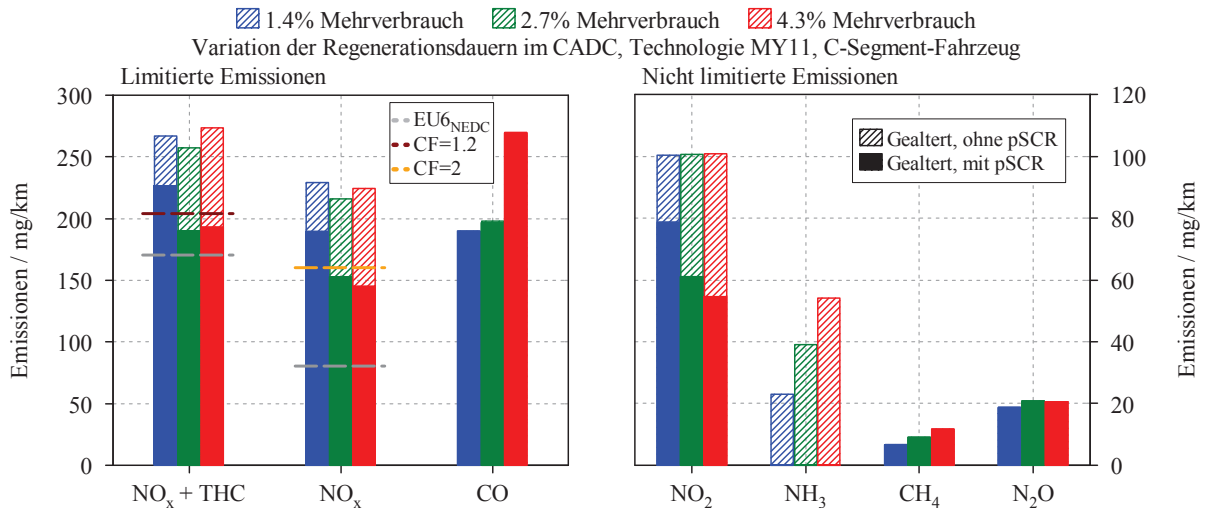


Abbildung 5-29: Variation unterschiedlicher Regenerationszeiten im CADC

Durch die Erweiterung von NSK/DPF-Systemen mit einem passiven SCR ist also eine deutliche Erhöhung der NO_x-Konvertierung auch bei dynamischen, hochlastigen Betriebsbedingungen möglich. Ein weiterer Vorteil des passiven SCR ist die verbesserte Robustheit gegenüber der Alterung - vor allem jener des NSK. Die optimale Regenerationsdauer des NSK ist dabei von einer Vielzahl an Parametern wie beispielsweise SCR-Temperatur und -Beladungszustand, NH₃-Schlupf, Kraftstoffverbrauch oder erhöhten HC- bzw. CO-Emissionen abhängig und erfordert eine mitunter komplexe Betriebsstrategie.

5.6 Diskussion der Ergebnisse

Wie bereits in Kapitel 4 beschrieben, weisen neueste NSK-Technologien bei hohen Temperaturen eine deutlich gesteigerte NO_x -Speicherfähigkeit auf. Gleichzeitig konnte das Regenerationsverhalten insbesondere im Niedertemperaturbereich massiv verbessert, sowie eine beachtliche Steigerung der Oxidationsfähigkeit im Niedertemperaturbereich erreicht werden. In Summe ergeben sich dadurch beim NSK/cDPF-System sowohl in dynamischen Hochlast- als auch in niederlastigen Schwachlastzyklen adäquate NO_x -Umsetzungsraten. Obwohl letztere für einige Motor/Fahrzeugkombinationen auch in Zukunft möglicherweise als ausreichend betrachtet werden können, ist in einigen Fällen dennoch eine Erhöhung in der Stickoxidreduktion erforderlich um niedrigste Emissionsergebnisse realisieren zu können.

Zur Erweiterung des NSK-Betriebsbereiches zu niedrigen Lasten bietet ein elektrisch beheizter NSK (ENSK) Möglichkeiten. Dieses Konzept erscheint insbesondere bei Fahrzeugen, die primär im Schwachlastbereich betrieben werden, als attraktiv. Neben den bekannten Vorteilen wie dem schnellen Erreichen des Light-offs nach einem Kaltstart, der Überbrückung temperaturkritischer Leerlaufphasen oder dem Thermomanagement, bietet der elektrische Heizer auch Vorzüge hinsichtlich NSK-Regeneration. Letzterer ermöglicht es, die Temperatur des Speicherkatalysators gezielt anzuheben, bzw. durch Heizen während der Regeneration in den Lastbereich eines möglichen Fettbetriebes zu kommen und die Regenerationsbedingungen wesentlich zu verbessern. Durch diese Maßnahme können nicht nur die gesetzlich limitierten Schadstoffe während der Regeneration massiv abgesenkt, sondern auch die Anzahl der NSK-Regenerationsmöglichkeiten deutlich erhöht werden [22].

Um höchste NO_x -Konvertierungsraten auch in dynamischen Hochlastzyklen zu erzielen, wurde ergänzend zur konventionellen NO_x -Speicherung ein System zur NO_x -Reduzierung mittels intermittierender HC-Einspritzung untersucht. Dessen Effizienz ist demnach insbesondere bei hohen Temperaturen und Raumgeschwindigkeiten gefordert, da hier der Speicherkatalysator im konventionellen Betrieb nicht mehr zufriedenstellend arbeitet. Die Untersuchungen haben allerdings gezeigt, dass gerade bei diesen Betriebsbedingungen jedoch nur geringe NO_x -Umsetzungsraten darstellbar sind. Letzteres ist auf die Limitation der HC-Einspritzmenge bei hohen Temperaturen sowie die verkürzte Zeit bei hohen Abgasmassenströmen zurückzuführen. Dementsprechend erscheint eine Anwendung mit Niederdruck-AGR als nicht zielführend, da sich hierbei der Massenstrom über den Katalysator entsprechend der AGR-Rate erhöht. Für weitere Anwendungen wäre ein dünnerer, dafür längerer NSK vorteilhaft, da die Stickoxide hauptsächlich im hinteren Teil des Katalysators reduziert werden. Der auftretende HC-Schlupf nach NSK ist zudem möglicherweise durch katalytisch hochbeschichtete Partikelfilter zu reduzieren [25].

Die Erweiterung eines NSK/DPF-Systems mit einem passiven SCR verspricht auch bei dynamischen, hochlastigen Betriebsbedingungen höchste NO_x -Konvertierungen. Dabei ist insbesondere in jenen Bereichen, wo die NSK-Temperatur für eine ausreichend hohe Stickoxidreduktion zu hoch ist, eine massive Verringerung der NO_x -Emissionen feststellbar, da der motorfernere SCR-Katalysator gerade in diesen Phasen seinen optimalen

Betriebsbereich aufweist. Ein weiterer Vorteil des passiven SCR ist die verbesserte Robustheit gegenüber der Alterung - vor allem jener des NSK. Eine Anordnung des SCR-Katalysators im Unterboden des Fahrzeugs verspricht zudem höchste NO_x -Konvertierungsraten, da sich der Katalysator außerhalb des Niederdruck-AGR-Kreislaufes mit entsprechend niedrigen Raumgeschwindigkeiten befindet. Alternativ ist auch eine Integration der SCR-Beschichtung am Partikelfilter denkbar [109] [110]. Die optimale Regenerationsdauer des NSK zur Ammoniakproduktion ist von einer Vielzahl an Parametern wie beispielsweise SCR-Temperatur und -Beladungszustand, NH_3 -Schlupf, Kraftstoffverbrauch oder erhöhten HC- bzw. CO-Emissionen abhängig und erfordert eine mitunter komplexe Betriebsstrategie. Gleichmaßen wie beim Konzept mit intermittierender HC-Einspritzung kann auf das Mitführen eines zusätzlichen Reduktionsmittels verzichtet werden, wodurch sich, verglichen mit einem konventionellen SCR-System, eine erhebliche Kosten- und Platzersparnis ergibt. Im Gegensatz zur intermittierenden HC-Einspritzung ergeben sich beim passiven SCR jedoch deutlich höhere NO_x -Konvertierungsraten im Hochtemperaturbereich bzw. bei hohen Raumgeschwindigkeiten, bei gleichzeitig niedrigerem Kraftstoffmehrverbrauch.

6 Niedrigstmissionskonzepte mit verschiedenen DeNO_x-Maßnahmen

Die kommende LEVIII-Gesetzgebung in Nordamerika erfordert die Erfüllung niedrigster Emissionsgrenzwerte für Stickoxide und Kohlenwasserstoffe. Beginnend mit Modelljahr 2015 (MY15) wird der Grenzwert für NO_x+NMOG bis 2025 schrittweise auf 30mg/mi abgesenkt, was insbesondere beim Dieselmotor zu großen Herausforderungen hinsichtlich Emissionsreduzierung führt. Gleichzeitig erzwingen die CAFE-Vorschriften (Corporate Average Fuel Economy) eine signifikante Absenkung des Kraftstofflottenverbrauches. Entsprechend dem prinzipbedingten Wirkungsgradvorteil von Dieselmotoren gegenüber Ottomotoren erscheint dabei ihr vermehrter Einsatz als eine attraktive Möglichkeit um den Kraftstoffverbrauch wirksam reduzieren zu können. Nicht zuletzt deswegen, da sich der Marktanteil von PKW-Dieselmotoren in den USA heute noch auf den einstelligen Prozentbereich begrenzt [49] [111].

In diesem Kapitel sollen nun unterschiedliche Abgasnachbehandlungskonzepte miteinander verglichen und hinsichtlich ihres SULEV30-Potentials bewertet werden. Neben dem objektiven Vergleich der untersuchten Systeme werden auch deren spezifische Herausforderungen detailliert erörtert. Zudem werden weitere Konzepte vorgestellt, bei denen möglicherweise auf einen elektrischen Heizer im Abgas verzichtet werden kann.

6.1 Motor und Applikation

6.1.1 Versuchsträger

Obwohl der verwendete Versuchsträger bereits in Kapitel 2.4 beschrieben ist, soll hier nochmals auf die wesentlichen Charakteristika des Motors eingegangen werden. Da für das Erreichen der SULEV30-Grenzwerte höchste Konvertierungsraten und somit eine aufwendige und entsprechend kostenintensive Abgasnachbehandlung erforderlich ist, wurde, im Hinblick auf die Gesamtkosten des Systems, auf eine aufwendige Motorstruktur verzichtet. Dementsprechend wurde der ursprünglich zweistufig aufgeladene Motor auf eine einstufige Aufladung umgerüstet. Der Versuchsträger verfügte zudem über eine Kombination aus gekühlter Niederdruck-AGR und ungekühlter Hochdruck-AGR, siehe Abbildung 6-1. Die am Motorprüfstand simulierten Zyklen entsprechen dem Fahrprofil eines Volvo S80 mit Doppelkupplungsgetriebe. Ferner wurden der NSK, bzw. der DOC, ebenso wie der DPF motornahe angeordnet um ein schnelles Anspringen der Abgasnachbehandlung zu gewährleisten. Bei allen untersuchten Systemen kam überdies ein Unterboden-SCR zum Einsatz. Die verwendeten Katalysatoren entsprechen dem heutigen Stand der Technik (EU6(b) bzw. LEV2), Details sind Tabelle 0-4 in Anhang D zu entnehmen.

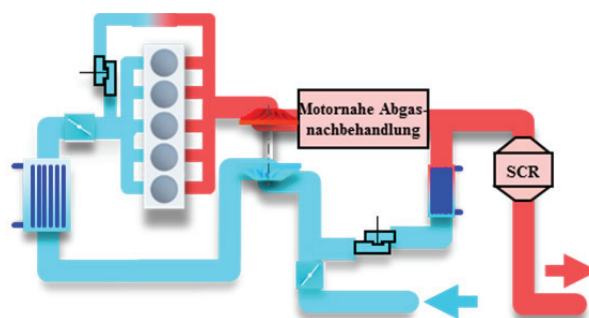


Abbildung 6-1: Schema des Motorkonzepts

6.1.2 Kalibrierung

Die Modifikation des Versuchsträgers mittels ungekühlter Hochdruck-AGR und gekühlter Niederdruck-AGR zielte auf ein niedriges Rohemissionsniveau unter Beibehaltung des dieselspezifischen günstigen Kraftstoffverbrauchs ab¹⁴. Durch letztere kann das Rohemissionsniveau unter Beibehaltung von attraktivem Kraftstoffverbrauch insbesondere in höheren Lastbereichen auf moderatem Level gehalten werden. Der Einsatz von ungekühlter Hochdruck-AGR ist durch seine Vorteile im Niederlastbereich, Abgastemperaturmanagement und Warmlauf begründet.

Um in weiten Kennfeldbereichen motorisch niedrigste Emissionen zu realisieren, wurde der Betriebsbereich mit Niederdruck-AGR zudem auf 3000min⁻¹ und 1600kPa effektivem Mitteldruck erweitert. Aus Abbildung 6-2 ist der Vorteil des Niederdruck-AGR-Systems bei einem Lastschnitt von 2000min⁻¹ hinsichtlich NO_x- und Rauchwerten bei annähernd gleichem spezifischen Kraftstoffverbrauch, verglichen mit einer zweistufig aufgeladenen Applikation mit Hochdruck-AGR, ersichtlich [65] [49].

¹⁴ Die Realisierung der Modifikationen sowie die Erstellung der adaptierten Applikation nahmen dabei über 1 Jahr Prüfstandszeit in Anspruch.

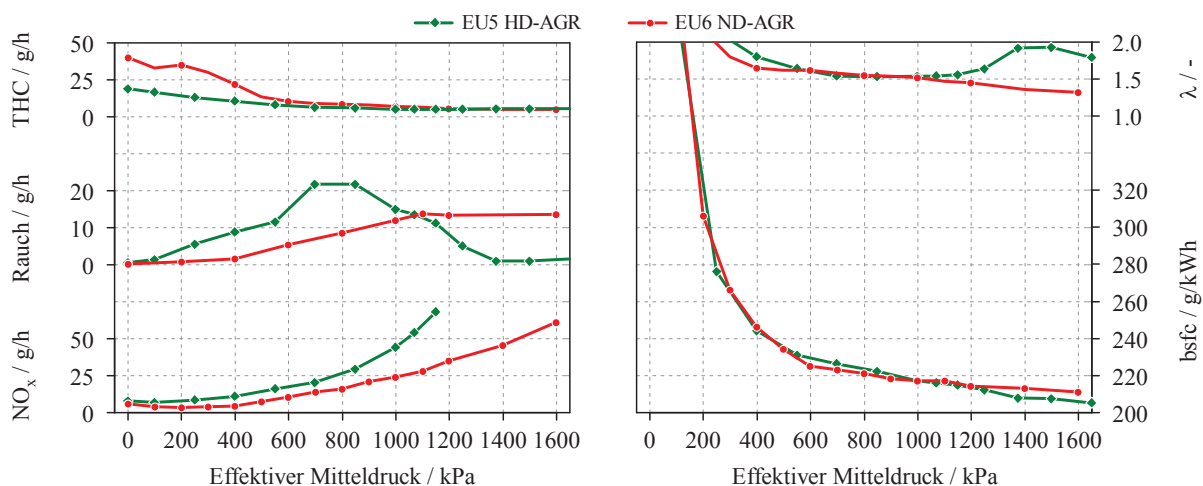


Abbildung 6-2: Vergleich unterschiedlicher AGR-Konzepte

6.2 Konzeptauswahl

Aus einer Vielzahl verschiedener Systemanordnungen wurden drei Konzepte für weitere Untersuchungen ausgewählt. Wie aus Abbildung 6-3 zu erkennen, handelt es sich beim System 1 um ein konventionelles SCR-System, bestehend aus Oxidationskatalysator (DOC), katalytisch beschichtetem Dieselpartikelfilter (cDPF) und einem Unterboden-SCR-Katalysator. Zudem wurde vor dem DOC ein elektrischer Heizer (E-Heizer) integriert. Letzterer und der DOC wurden ebenso beim folgenden System 2 verbaut, die Reduktionsmittel-Eindosierung erfolgte jedoch vor dem nun selektiv beschichteten DPF (SDPF), wodurch eine motornähere NO_x-Abgasnachbehandlung sichergestellt werden konnte. Der eingebaute Unterboden-SCR führt nicht nur zu höchsten NO_x-Konvertierungsraten sondern minimiert auch den nach SDPF auftretenden Ammoniakslupf [65] [112].

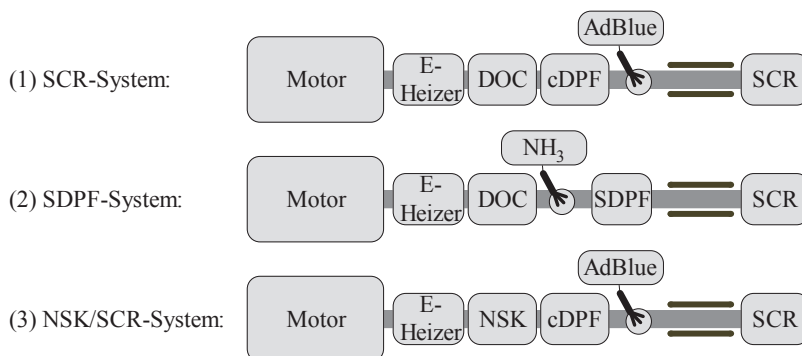


Abbildung 6-3: Untersuchte Konzepte am Motorprüfstand

Aufgrund unzureichender Gleichverteilung des Reduktionsmittels bei AdBlue-Dosierung, wurde in dieser Konzeptstudie beim SDPF/SCR-System direkt Ammoniak eingedüst [16].

Um eine motornahe NO_x-Abgasnachbehandlung sicherzustellen, wurde bei einem weiteren System der DOC durch einen NO_x-Speicherkatalysator (NSK) ersetzt, System 3. Die Anordnung von katalytisch beschichtetem DPF und Unterboden-SCR wurde vom DOC/cDPF/SCR-System übernommen.

Der Einbau eines NSK bringt zwar eine Erhöhung der Systemkomplexität mit sich, bietet allerdings beträchtliche Vorteile hinsichtlich NO_x-Reduktion. Einerseits resultiert dies aus der motornahen Position des Speicherkatalysators, andererseits führt dessen NO_x-Kalteinspeicherfähigkeit zu einer hohen Stickoxidreduktion noch bevor der eigentliche Light-off erreicht ist [17] [19] [25] [49].

Anstelle des NSK/SCR-Systems wäre auch der Einsatz eines NSK/SDPF-Systems denkbar gewesen. Basierend auf Simulationsergebnissen ist für beide Systeme ein annähernd gleicher Kraftstoffverbrauch bei nahezu identen Emissionsergebnissen darstellbar [112] [113] [114]. Die NSK/SCR-Kombination weist in vielen Fällen jedoch Vorteile hinsichtlich Modularität und des im Fahrzeug zur Verfügung stehenden Bauraums auf, weshalb die Untersuchungen am Motorprüfstand letztendlich mit erwähnter Kombination durchgeführt wurden.

6.3 Vergleich der Systeme

Das Zusammenspiel der verschiedenen Abgasnachbehandlungskomponenten untereinander ist überaus komplex, wodurch für jedes Konzept entsprechende Kalibrierarbeiten und individuell abgestimmte Thermomanagementmaßnahmen erforderlich sind. Dies gilt insbesondere für den Warmlauf, wo je nach System unterschiedliche AGR-Konzepte bzw. Rapide Heat-up-Maßnahmen (RHU) gefordert sind. In diesem Unterkapitel soll nun auf die erzielten Ergebnisse im FTP75 eingegangen werden, dargestellt in Abbildung 6-4. Eine detaillierte Auflistung über die Entwicklung sowie den Fortschritt der systemspezifischen Applikationsarbeiten ist [16] zu entnehmen. Im Vergleich zu den dortigen Ergebnissen wurde die Kalibrierung jedoch teils noch entscheidend verbessert. Wie bereits erwähnt wurden die hier gezeigten Emissionsergebnisse mit Katalysatortechnologien erzielt, die heute dem Stand der Technik entsprechen.

Der dargestellte Mehrverbrauch bezieht sich auf die Basis eines FTP75, bei dem auf jegliche Thermomanagementmaßnahmen zur Optimierung des Abgasnachbehandlungssystems verzichtet wurde, die SULEV30-Emissionsgrenzwerte jedoch nicht eingehalten werden können. Als Thermomanagementmaßnahmen wären beispielsweise die Erhöhung der Abgastemperatur durch einen elektrischen Heizer oder die für die Regeneration des NSK notwendige unterstöchiometrische Verbrennung zu nennen [49].

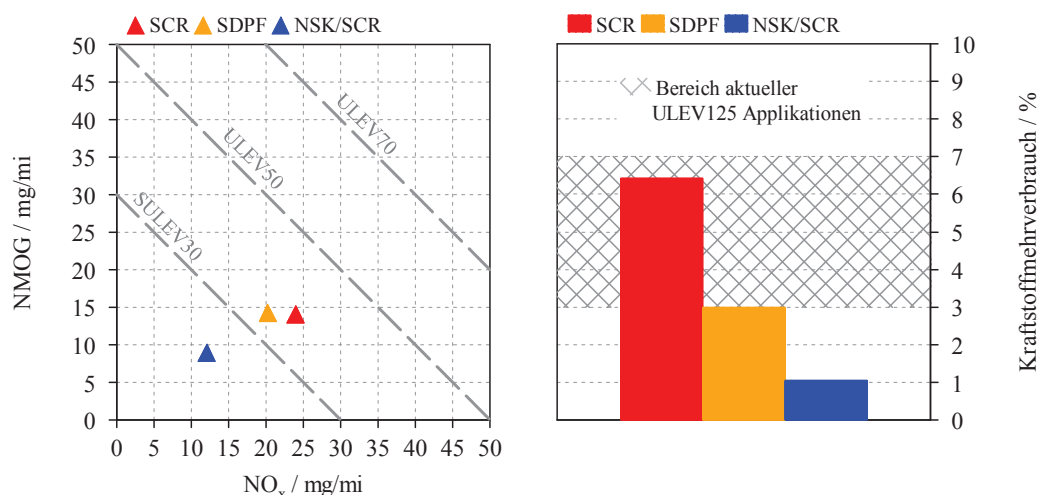


Abbildung 6-4: Ergebnisse und Kraftstoffmehrverbrauch der Konzepte im FTP75

Die Einhaltung des Limits von 30mg/mi aus NO_x und NMOG ist mit der NSK/SCR-Kombination bei gleichzeitig geringstem Kraftstoffmehrverbrauch, der zudem deutlich unter den aktuell in Serie befindlichen ULEV125-Applikation liegt, möglich. Insbesondere die NO_x-Emissionen befinden sich deutlich unter den erreichten Werten der beiden anderen Systeme, was auf die gute NO_x-Konvertierung in jenen Bereichen, wo der SCR bzw. SDPF noch nicht angesprochen ist, zurückzuführen ist, siehe Abbildung 6-5. Mit dem SDPF- bzw. SCR-System konnten die ULEV50-Werte eingehalten werden. Der niedrigere Kraftstoffverbrauch des NSK/SCR-Systems ist auf folgende Faktoren zurückzuführen:

- Primär ergibt sich durch den Einsatz des motornahen NSK ein wesentlich geringerer Heizbedarf in der Anfangsphase des FTP75 um hohe NO_x-Konvertierungsraten zu erreichen. Dementsprechend liegt der Kraftstoffverbrauch des SDPF-Systems unter jenem des reinen SCR.
- Durch die NO_x-Kalteinspeicherfähigkeit des NSK ist zudem zu Beginn des FTP75 eine Kalibrierung mit höheren NO_x-Rohemissionen möglich, was den Kraftstoffverbrauch zusätzlich senkt.

Darüber hinaus liegen auch die CH₄-Emissionen beim SDPF- und NSK/SCR-System unter dem erlaubten Grenzwert [115] [116]. Die höheren Methanemissionen beim SCR-System sind primär auf den Einsatz der Rapide Heat-up-Kalibrierungen (RHU) zurückzuführen, da die entsprechenden Maßnahmen zur Temperatursteigerung auch eine Erhöhung besagter Emissionen bedingen.

Wiederum aus Abbildung 6-5 ist zu erkennen, dass bei allen untersuchten Systemen der N₂O-Grenzwert überschritten wurde. Um das Limit von 10mg/mi bei den Lachgasemissionen zu unterbieten, sind demnach weitere Untersuchungen nötig. Auf die Lachgasbildung wird in Kapitel 6.5.3 noch separat eingegangen. Auch die Grenzwerte für die Schadstoffe CO, PM

und HCHO wurden mit allen betrachteten Konzepten eingehalten, wobei das NSK/SCR-System wiederum die niedrigsten Emissionen aufweist.

In Abbildung 6-5 sind zudem die kumulierten Emissionen der einzelnen Systeme in den ersten 300s des FTP75 verglichen. Der hohe Kraftstoffmehrverbrauch des SCR-Systems ergibt sich primär durch die Notwendigkeit den SCR-Light-off möglichst schnell zu erreichen, was durch einen Blick auf die SCR-Temperatur verdeutlicht wird. Wie bereits erwähnt ist bis zum Erreichen des besagten Light-off eine Kalibrierung mit niedrigsten NO_x-Rohemissionen erforderlich, wodurch sich der Anstieg der NMOG-Emissionen erklären lässt. Selbiges gilt für das SDPF-System, der geringere Heizbedarf ist durch die motornähere Anordnung sowie die geringere thermische Trägheit bis zum SDPF begründet. Auch ist die Wirkung des NO_x-Speicherkatalysators zu Beginn des Zyklus ersichtlich, was einerseits mit der NO_x-Kalteinspeicherung, andererseits durch die motornahe Anordnung erklärt werden kann. Gleichzeitig sind aber ganz zu Beginn des Zyklus höhere NMOG-Emissionen messbar, was auf die, verglichen mit einem DOC, verringerte HC-Kalteinspeicherung zurückzuführen ist.

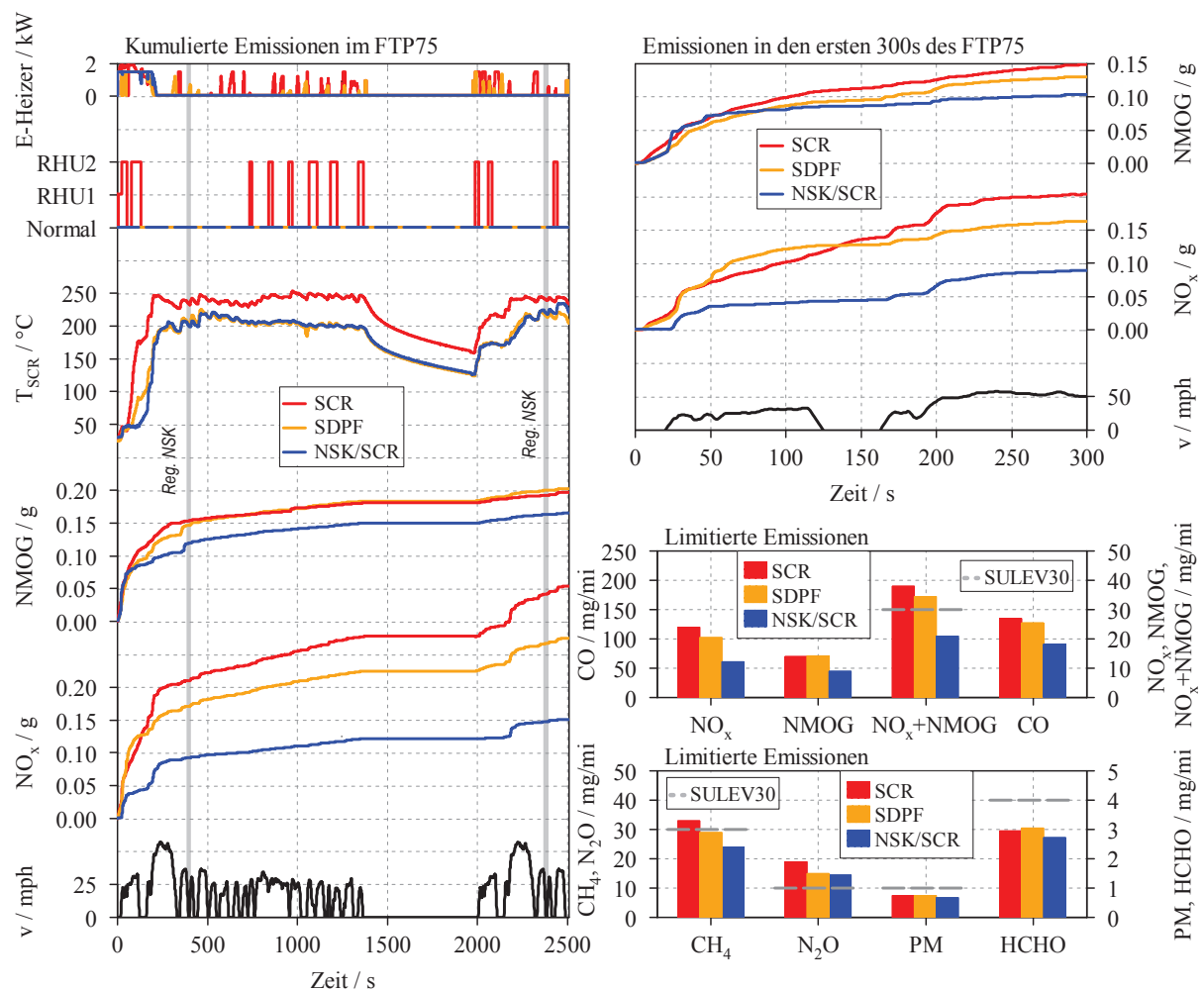


Abbildung 6-5: Vergleich der Systeme im FTP75

Eine hohe NO_x-Konvertierungsrate des NSK ist in erster Linie also in jenen Phasen, wo das SCR-System keinen bzw. nur niedrigen Umsatz erlangt, erforderlich. Neben dem Beginn des FTP75 gilt dies insbesondere für den Wiederstart nach der Pause im Zyklus. Gerade im Hochlastteil nach dem ersten Leerlauf im Kalt- bzw. Wiederstart sind höchste Konvertierungsraten im NSK gefordert.

Aufgrund des ungünstig hohen Kraftstoffmehrverbrauchs des SCR-Systems soll dieses in der hier vorliegenden Arbeit nicht weiter erörtert werden. Weitere Ergebnisse zu genanntem System sind in [16] und [65] dargestellt.

6.4 Besondere Herausforderungen beim SDPF/SCR-System

6.4.1 Spezifische Anforderungen bei Einsatz von Niederdruck-AGR

Neben den bekannten Herausforderungen wie dem im Fahrzeug zur Verfügung stehenden Bauraum oder dem Erreichen der SDPF-Light-off-Temperatur kommt es beim SDPF/SCR-System mit Niederdruck-AGR infolge der motornahen AdBlue-Dosierung zu einer Beeinflussung der motorisch generierten Emissionen, siehe Abbildung 6-6. Wie bereits erwähnt, wurde aufgrund unzureichender Gleichverteilung im Falle der Dosierung mit AdBlue hier direkt Ammoniak eingedüst, die hier gezeigten Zusammenhänge gelten jedoch sowohl bei NH₃- als auch bei AdBlue-Dosierung. Bei zunächst leerem SDPF und ausgeschalteter Reduktionsmitteldosierung wird ein Teil der emittierten NO_x über das Niederdruck-AGR-System dem Motor rückgeführt. Untersuchungen haben gezeigt, dass diese Stickoxide den Motor nahezu unverändert verlassen, wodurch letztendlich der NO_x-Abfall zu Beginn der NH₃-Dosierung erklärt werden kann [16]. Um den nach der Niederdruck-AGR-Entnahme angeordneten SCR beladen zu können ist ein entsprechender NH₃-Schlupf nach SDPF erforderlich. Dadurch gelangt, abhängig von der AGR-Rate, ein Teil der NH₃ wiederum in den Motor. Letztere nehmen im Motor an einer Vielzahl an Reaktionen teil, wodurch sie entweder zu Stickstoff reduziert werden, NO_x bzw. N₂O bilden, oder den Motor auch unverändert in Form von Ammoniak verlassen. Dementsprechend steigen bei auftretendem NH₃-Schlupf nach SDPF die NO_x vor dem Oxidationskatalysator an, wodurch eine höhere AdBlue-Dosierung nötig wird um die zusätzlich gebildeten NO_x zu reduzieren. Relevant ist dies insbesondere deswegen, weil die vom Motor durchgelassenen NH₃ vom Oxidationskatalysator in Stickstoff umgewandelt werden und folglich dem SDPF nicht mehr zur Verfügung stehen [49].

Wie aus Abbildung 6-6 bei Sekunde 20 zu erkennen, wird, sofern keine Stickoxide im Saugrohr vorhanden sind und noch kein NH₃-Schlupf auftritt, im Motor eine konstante Menge NO sowie NO₂ gebildet. Werden jedoch Stickoxide dem Zylinder rückgeführt, steigen nicht nur die NO_x-Emissionen, sondern auch die vor DOC gemessenen NO₂-Emissionen (Bereich ohne NH₃-Dosierung, Sekunde 0 bis 10). Letzteres ist nur dadurch zu erklären, dass es im Motor zur Bildung von NO₂ aus rückgeführtem NO kommt (0ppm NO₂ im Saugrohr). Andernfalls wäre kein Abfall der NO₂-Emissionen zu Beginn der AdBlue-Dosierung

ersichtlich (Sekunde 10). Im Motor selbst wird also offensichtlich, solange kein NH₃-Durchbruch nach SDPF ersichtlich ist, unabhängig vom rückgeführten NO_x-Niveau immer eine konstante Menge an Stickoxiden gebildet, ein Teil der rückgeführten NO wird zudem zu NO₂ oxidiert [49].

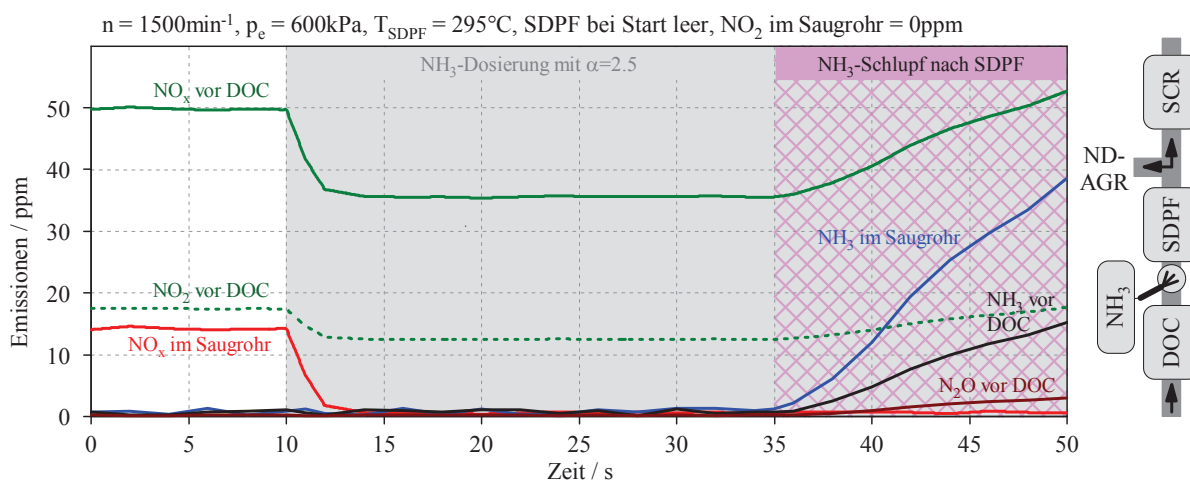


Abbildung 6-6: NH₃-Verbrauch bei auftretendem Ammoniakschlupf nach SDPF bzw. vor Niederdruck-AGR-Entnahme

Sobald dem Zylinder NH₃ rückgeführt wird, kommt es wiederum zu einem Anstieg der NO_x-Emissionen, größtenteils in Form von NO (Formel 6-3 - folgende Seite), in geringen Mengen jedoch auch als NO₂. Ob der rückgeführte Ammoniak dabei direkt zu NO₂ oxidiert wird, oder ob dies teilweise über die zwischenzeitliche Bildung von NO erfolgt, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden.

Das Absinken der NO_x-Emissionen bei Niederdruck-AGR und motornaher Stickoxid-Abgasnachbehandlung ist insofern von Bedeutung, um zu klären ob es diesbezüglich zu einem höheren AdBlue- bzw. NH₃-Verbrauch kommt, sofern kein NH₃-Schlupf nach SDPF auftritt. In Abbildung 6-7 werden die NO_x-Molenströme für ein HD-AGR-System mit SDPF, ein ND-AGR-System mit Unterboden-SCR sowie ein ND-AGR-System mit SDPF verglichen. Unter der Annahme, dass bei allen Konzepten im Motor die gleichen NO_x-Mengen gebildet werden und einer vollständigen DeNO_xierung im SCR/SDPF, entsteht für das Niederdruck-AGR-System mit SDPF kein Nachteil im AdBlueverbrauch. Tritt jedoch ein NO_x-Schlupf nach SDPF auf, wird ein Teil dieser Stickoxide wieder rückgeführt und das NO_x-Level vor SDPF steigt. Folglich ist nun mehr Reduktionsmittel zur Reduzierung der Stickoxide nötig, wodurch sich der AdBlueverbrauch entsprechend erhöht [49].

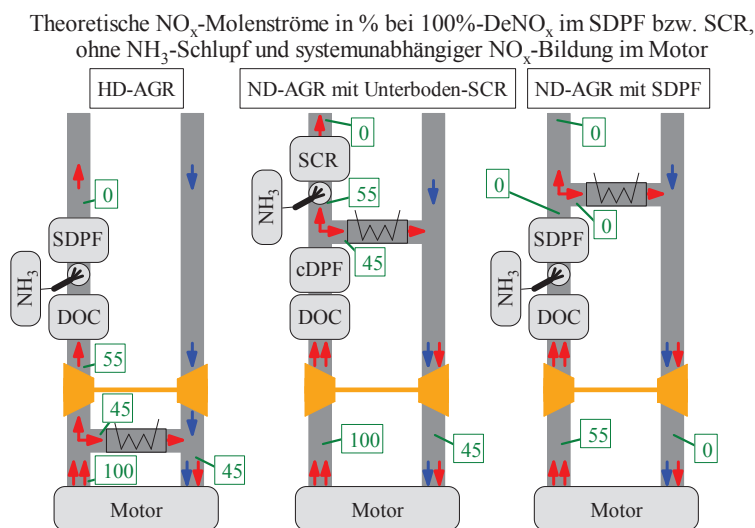
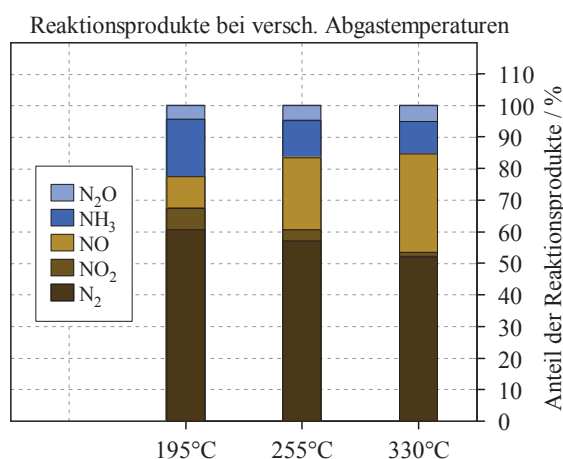


Abbildung 6-7: Theoretische NO_x-Molenströme in % bei 100%-DeNO_x-Wirkung im SDPF bzw. SCR, ohne NH₃-Schlupf und systemunabhängiger NO_x-Bildung im Motor von 55%

Sobald es zu einem Ammoniakslupf nach SDPF kommt, nimmt, wie bereits erwähnt, ein Teil der rückgeführten NH₃ im Motor an unterschiedlichen Reaktionen teil, wodurch es zur Bildung von N₂, NO_x oder N₂O kommt. Der restliche Ammoniak verlässt den Brennraum in unveränderter Form. Die für die Bildung der verschiedenen Emissionen vermuteten Reaktionsgleichungen sind in Formel 6-1 bis 6-4 dargestellt:



Aus Abbildung 6-8 sind die gebildeten Reaktionsprodukte aus dem rückgeführten NH₃ bei unterschiedlichen Abgastemperaturen zu erkennen. Bei niedrigen Temperaturen wird der Großteil des Ammoniaks zu Stickstoff reduziert (Formel 6-1 und 6-2), zudem verlässt verhältnismäßig viel NH₃ den Motor in unveränderter Form, was auf die niedrigen Temperaturen im Brennraum zurückzuführen ist. Entsprechend dem thermodynamischen NO₂/NO_x-Gleichgewicht kommt es hier zur NO₂-Bildung, letztere nimmt mit steigender Temperatur erwartungsgemäß ab. Mit zunehmender Temperatur wird deutlich mehr NO und N₂O produziert (Formel 6-3 und 6-4), wohingegen die gebildete N₂-Menge sowie der NH₃-Durchbruch abnehmen. Die Menge an produziertem NO aus rückgeführtem Ammoniak ist folglich überwiegend vom Temperaturniveau im Brennraum abhängig.


 Abbildung 6-8: Gebildete Reaktionsprodukte aus rückgeführtem NH₃

6.4.2 Einsparungspotential Unterboden-SCR

Um die Systemkomplexität des SDPF/SCR-Systems zu verringern, sollen hier Potentiale zur Entfernung des Unterboden-SCR erörtert werden. Durch die Einsparung von letzterem wäre nicht nur eine massive Kostenreduktion durch den Wegfall des Katalysators, verbunden mit den zur OBD-Überwachung notwendigen Messinstrumenten, sondern auch ein deutlicher Vorteil hinsichtlich des im Fahrzeug zur Verfügung stehenden Bauraumes realisierbar [117] [118]. Das kompakte System, bestehend aus elektrisch beheiztem Oxidationskatalysator und SDPF wäre im Gesamten motornahe anzuordnen, analog zu heute in Serie befindlichen Systemen wie [119] [120] und [121] [122].

In Abbildung 6-9 links sind die kumulierten NO_x-Emissionen nach SDPF bzw. nach SCR im FTP75 dargestellt. Zu erkennen ist, dass der SCR zwar nur einen geringen, jedoch essenziellen Beitrag zur NO_x-Emissionsreduzierung liefert. Bis zum Erreichen des SCR-Light-offs bei ca. 250s liefert letzterer jedoch nahezu keinen Beitrag zur Emissionsreduktion.

Im US06 kommt es aufgrund der hochlastigen Betriebsweise mit hohen Raumgeschwindigkeiten oftmals zu einer unzureichenden NO_x-Reduzierung im SDPF. Der Unterboden SCR, mit entsprechend niedriger Raumgeschwindigkeit außerhalb der Niederdruck-AGR-Schleife, übernimmt hier einen Großteil der NO_x-Reduzierung, dargestellt in Abbildung 6-9 rechts. Zudem liegen für den im Unterboden des Fahrzeugs angeordneten Katalysator mit 250°C – 300°C und verhältnismäßig hohem NO₂/NO_x-Verhältnis optimale Betriebsbedingungen für einen hohen NO_x-Umsatz vor. Der Summengrenzwert aus NO_x+NMOG im US06 von 50mg/mi wird bei den hier erzielten Ergebnissen ohne SCR überschritten. Eine hohe NO_x-Reduktion im SCR ist also insbesondere in jenen Bereichen gefordert, wo der NO_x-Umsatz im SDPF aufgrund hoher Raumgeschwindigkeiten als unzureichend betrachtet werden kann. Mit neuen Katalysator-technologien ist die Einhaltung des besagten Grenzwertes jedoch möglicherweise ohne Unterboden-SCR realisierbar.

Basierend auf in [112] dargestellten Simulationsergebnissen ist beim hier nicht weiter erörterten NSK/SDPF-System der Entfall eines Unterboden-SCRs ebenfalls durchaus

denkbar. Weitere Untersuchungen sind jedoch nötig um insbesondere das Verhalten im gealterten Katalysatorzustand beurteilen zu können.

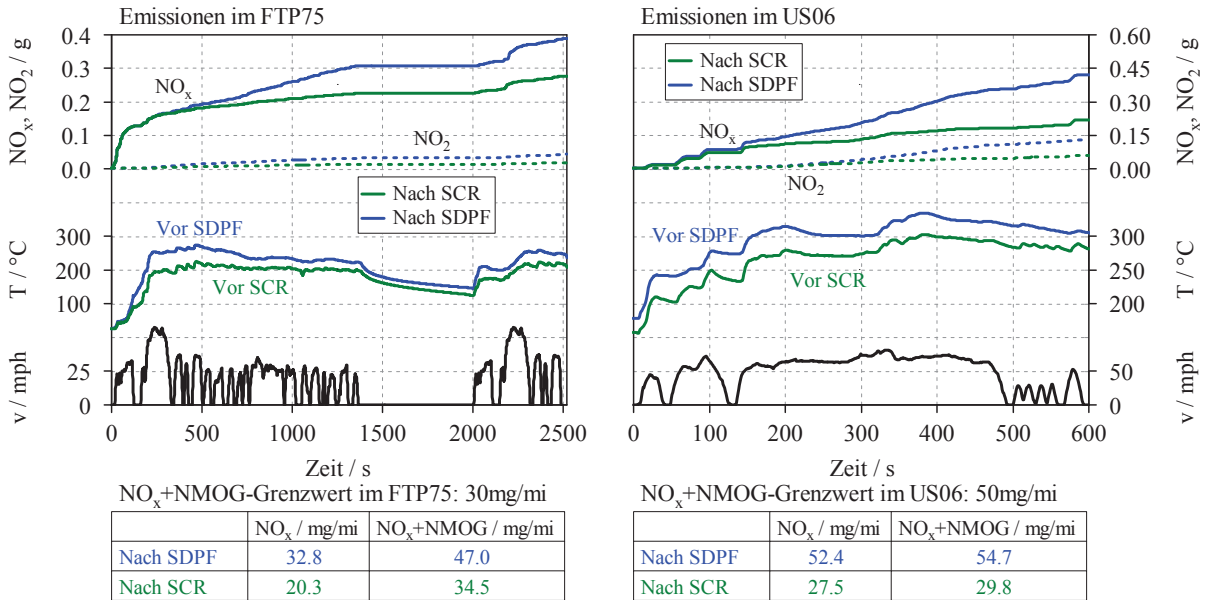


Abbildung 6-9: NO_x-Emissionsverläufe nach SDPF und nach SCR

6.5 Herausforderungen und detaillierte Betrachtung des NSK/SCR

In diesem Unterkapitel werden die spezifischen Anforderungen des NSK/SCR-Systems diskutiert. Neben der HC-Reduzierung im Warmlauf wird auf die Emissionsreduzierung entlang der einzelnen Katalysatoren eingegangen. Anschließend wird eine Variation der Einschaltdauer des elektrischen Heizers begutachtet um Aussagen über die bevorzugte Heizdauer treffen zu können. Zudem wird die Stabilität des Systems gegenüber Katalysatoralterung erörtert und abschließend auf die Notwendigkeit des Unterboden-SCR hingewiesen.

6.5.1 NMOG-Reduktion im Warmlauf

Um niedrigste NO_x- und HC-Emissionen zu realisieren, ist ein schnelles Erreichen des NSK-Light-offs, bei gleichzeitig geringen Rohemissionen von essenzieller Bedeutung. In Abbildung 6-10 sind zwei unterschiedliche AGR-Strategien im Warmlauf zu Beginn des FTP75 dargestellt. Durch den Einsatz von ungekühlter Hochdruck-AGR kommt es, verglichen mit einem Betrieb mit gekühlter Niederdruck-AGR, zu einer deutlichen Temperaturerhöhung im Saugrohr, wodurch auch die Temperatur nach Turbolader (T₄₁) entsprechend höher ist.

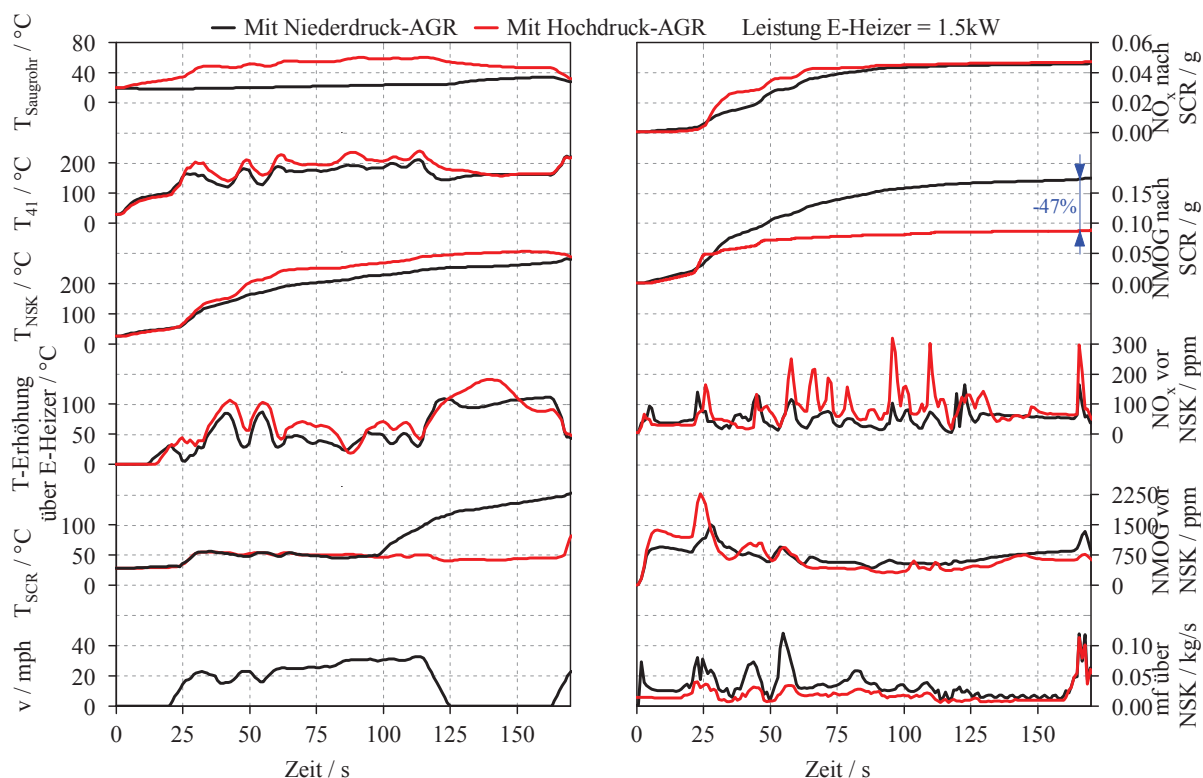


Abbildung 6-10: Verläufe bei Anwendung von HD- bzw. ND-AGR im Warmlauf des FTP75

Obwohl die Konzentrationen der NO_x- und HC-Rohemissionen (in ppm) über jenen mit ND-AGR liegen, kommt es zu einer deutlichen Emissionsverbesserung nach SCR, was insbesondere durch den früheren NSK-Light-off erklärbar ist. Hervorgerufen wird dieser einerseits durch die höhere Abgastemperatur infolge der ungekühlten HD-AGR. Zudem fließt bei gleichbleibender elektrischer Heizleistung ein geringerer Massenstrom über den E-Heizer wodurch es zu einer deutlich stärkeren Abgaserwärmung kommt. Andererseits unterstützt die niedrige Raumgeschwindigkeit ein frühes Erreichen des NSK-Light-offs. Darüber hinaus sind bei niedrigen Massenströmen auch nach dem NSK-Light-off deutlich höhere Konvertierungsraten realisierbar. Bei annähernd gleichen NO_x-Emissionen nach SCR können durch den Einsatz von Hochdruck-AGR die NMOG-Emissionen daher um fast 50% abgesenkt werden.

Dem Vorteil des früheren NSK-Light-offs steht jedoch ein verspäteter SCR-Light-off gegenüber. Zurückzuführen ist dies darauf, dass für das Aufheizverhalten bei weiter entfernten Katalysatoren insbesondere eine hohe Abgasenthalpie, mit entsprechend hohem Abgasmassenstrom, gefordert ist. Für ein SDPF/SCR-System wäre eine derartige Warmlaufapplikation folglich nicht zielführend. Für weitere Details sei an dieser Stelle auf [123] und [124] verwiesen.

6.5.2 Emissionen entlang der Abgasnachbehandlungskomponenten

Die Reduzierung unterschiedlicher Schadstoffkomponenten entlang der einzelnen Katalysatoren ist in Abbildung 6-11 dargestellt. Eindeutig zu erkennen ist, dass die NMOG-Emissionen während des Kaltstarts nicht nur im NSK, sondern auch im katalytisch beschichteten DPF adsorbieren, was auf die HC-Kalteinspeicherungsfähigkeit des Partikelfilters zurückzuführen ist. Zudem kommt es bis zum Erreichen des NSK-Light-offs zu einer HC-Anlagerung im SCR. Ob letztere am Washcoat selbst oder am kondensierten H₂O stattfindet, kann an dieser Stelle nicht beurteilt werden. Bekanntermaßen kommt es jedoch durch HC-Adsorption im SCR vorübergehend zur Vergiftung des Katalysators [125] [126]. Letztere kann allerdings als reversibel betrachtet werden, da nach Einsetzen der HC-Oxidation die volle SCR-Funktionalität zurückerlangt wird [127]. Nach Erreichen des NSK-Light-offs findet die Oxidation der Kohlenwasserstoffe nahezu gänzlich im Speicherkatalysator statt, in Summe werden die NMOG-Emissionen alleinig über den NSK um 94% reduziert.

Ein Blick auf die NO_x-Emissionen verdeutlicht die Wirkung des NO_x-Speicherkatalysators zu Beginn des Zyklus, was durch die bereits mehrfach erwähnte NO_x-Kalteinspeicherung erklärt werden kann. Zudem kommt es unmittelbar nach dem Kaltstart am cDPF zur NO_x-Adsorption, möglicherweise wiederum in Verbindung mit kondensiertem H₂O. Auch im weiteren Verlauf des FTP75 wird durch dessen CRT-Effekt ein Teil der Stickoxide im DPF umgesetzt. Die vorherrschenden Temperaturen im Partikelfilter von über 220°C können für das Ablaufen dieser Reaktionen durchaus als ausreichend betrachtet werden [128]. Des Weiteren ist zu erkennen, dass der SCR bis zum Erreichen seines Light-offs bei 250s keinen nennenswerten Beitrag zur NO_x-Reduktion liefert. Der Unterboden-Katalysator ist bei der vorliegenden Konfiguration jedoch insbesondere im Teil nach dem Wiederstart bei 2000s

gefordert, da der NSK zu diesem Zeitpunkt bereits einen hohen NO_x-Beladungszustand aufweist. Alternativ wäre auch eine weitere NSK-Regeneration vor der Pause bei 1400s denkbar, was allerdings einen höheren Kraftstoffmehrverbrauch mit sich bringen würde. Über den gesamten FTP75 können die NO_x-Emissionen im NSK um über 70% reduziert werden, von NSK bis SCR ergibt sich nochmals eine Konvertierungsrate von 72%.

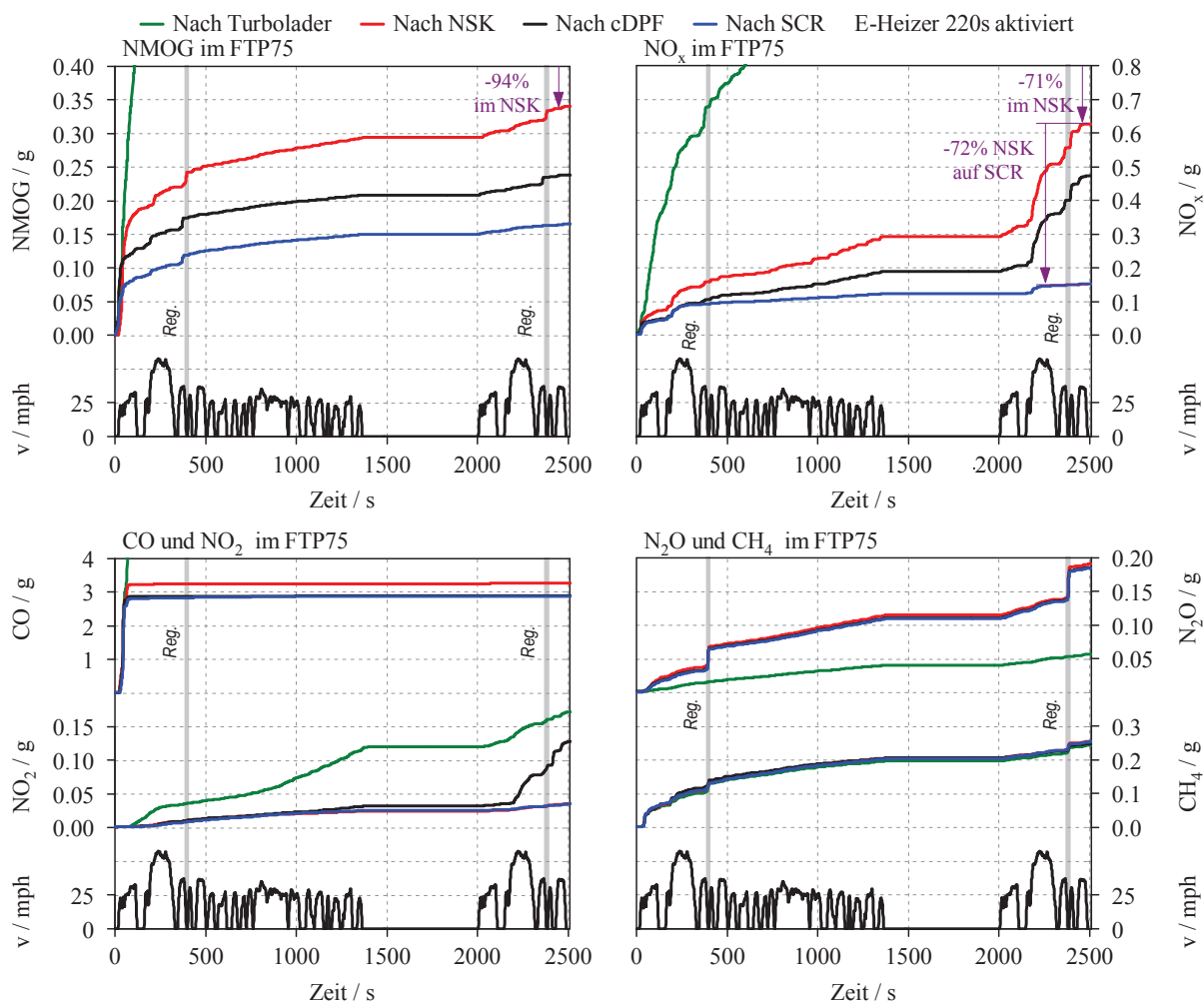


Abbildung 6-11: Emissionen entlang unterschiedlicher Abgasnachbehandlungskomponenten

Aus Abbildung 6-11 ist des Weiteren ersichtlich, dass die CO-Emissionen größtenteils im NSK oxidiert werden. Unmittelbar nach dem Kaltstart kommt es im DPF zudem zur CO-Adsorption.

Die nach Turbolader gemessenen NO₂-Emissionen werden im NSK nahezu vollständig reduziert. Einerseits werden die NO₂ am Barium eingespeichert, andererseits kommt es durch die Interaktion mit CO und HC auch zu deren Oxidierung, bzw. Reduzierung von NO₂ zu NO. Zudem wird im DPF insbesondere im 3. Teil des FTP75 NO₂ gebildet, wodurch durch das entsprechend höhere NO₂/NO_x-Verhältnis optimale Bedingungen für eine NO_x-Reduzierung im SCR gegeben sind.

Die Bildung von CH₄ erfolgt nahezu gänzlich innermotorisch, das gebildete Methan kann bei den hier vorliegenden niedrigen Abgastemperaturen nicht oxidiert werden [63]. Im Gegensatz dazu wird der größte Teil der N₂O-Emissionen im NSK gebildet. Da Lachgas in der Regel als stabil betrachtet werden kann, verlässt letzteres die weiteren Abgasnachbehandlungskomponenten in unveränderter Form. Die genauen N₂O-Bildungsmechanismen sind in Kapitel 6.5.3 beschrieben.

Aus Abbildung 6-12 ist abermalig die deutliche Zunahme des NO₂/NO_x-Verhältnisses über den DPF ersichtlich. Der hohe Wert nach SCR ergibt sich zudem aufgrund des niedrigen NO_x-Absolutniveaus an dieser Messstelle. Des Weiteren ist aus besagter Abbildung zu erkennen, dass die NO_x-Konvertierungsrate im FTP75 bei annähernd 90% liegt. Darüber hinaus ergibt sich eine NMOG-Reduzierung von über 95%.

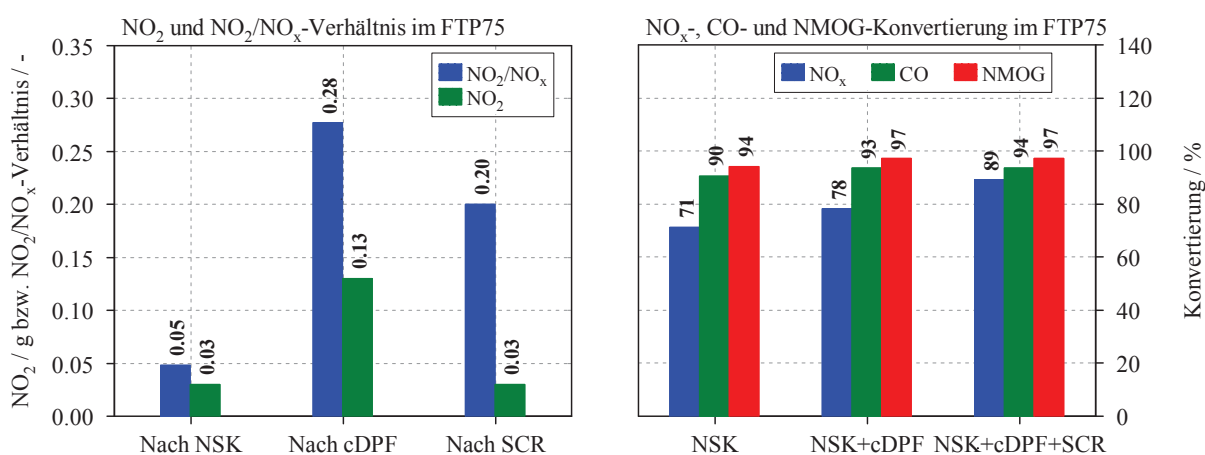


Abbildung 6-12: NO₂/NO_x-Verhältnis und Konvertierungsraten im FTP75

6.5.3 Optimierung des elektrischen Heizbetriebes

Um den Kraftstoffmehrverbrauch infolge des elektrischen Heizbetriebes zu verringern, wurde eine Optimierung der Einschaltdauer durchgeführt und die Ergebnisse mit einem Betrieb ohne elektrischen Heizer verglichen. Wie aus Abbildung 6-13 links ersichtlich, reicht eine Einschaltdauer von bereits 30s aus, um die NMOG-Emissionen auf einen akzeptablen Wert zu reduzieren. Begründet werden kann dies dadurch, dass bereits bei der ersten Beschleunigung im FTP75 eine NSK-Temperatur von über 200°C erreicht wird, was ausreicht um die HC-Oxidation zu starten und somit den HC-Light-off zu erreichen. Bei einer Erhöhung der Einschaltdauer auf 40s wird das Erreichen von letzterem zusätzlich erleichtert. Für eine angemessen hohe NO_x-Konvertierung ist die 30s-Einschaltdauer, ebenso wie jene mit 40s, jedoch zu kurz. Die NSK-Temperatur befindet sich hier verhältnismäßig lange unter 200°C, also in jenem Bereich wo die NO_x-Reduzierung im NSK vergleichsweise gering ist [22]. Verglichen damit sind die NO_x-Emissionen bei komplett ausgeschaltetem Heizer im Bereich zwischen 30 und 60s niedriger, was auf die dortige längere NO_x-Kalteinspeicherung schließen lässt. Der HC-Light-off beim Betrieb ohne zusätzliche elektrische Heizung wird allerdings

erst sehr spät erreicht, was hohe HC-Emissionen mit sich bringt. Der dabei eingezeichnete Kraftstoffmehrverbrauch resultiert alleinig aus der NSK-Regeneration.

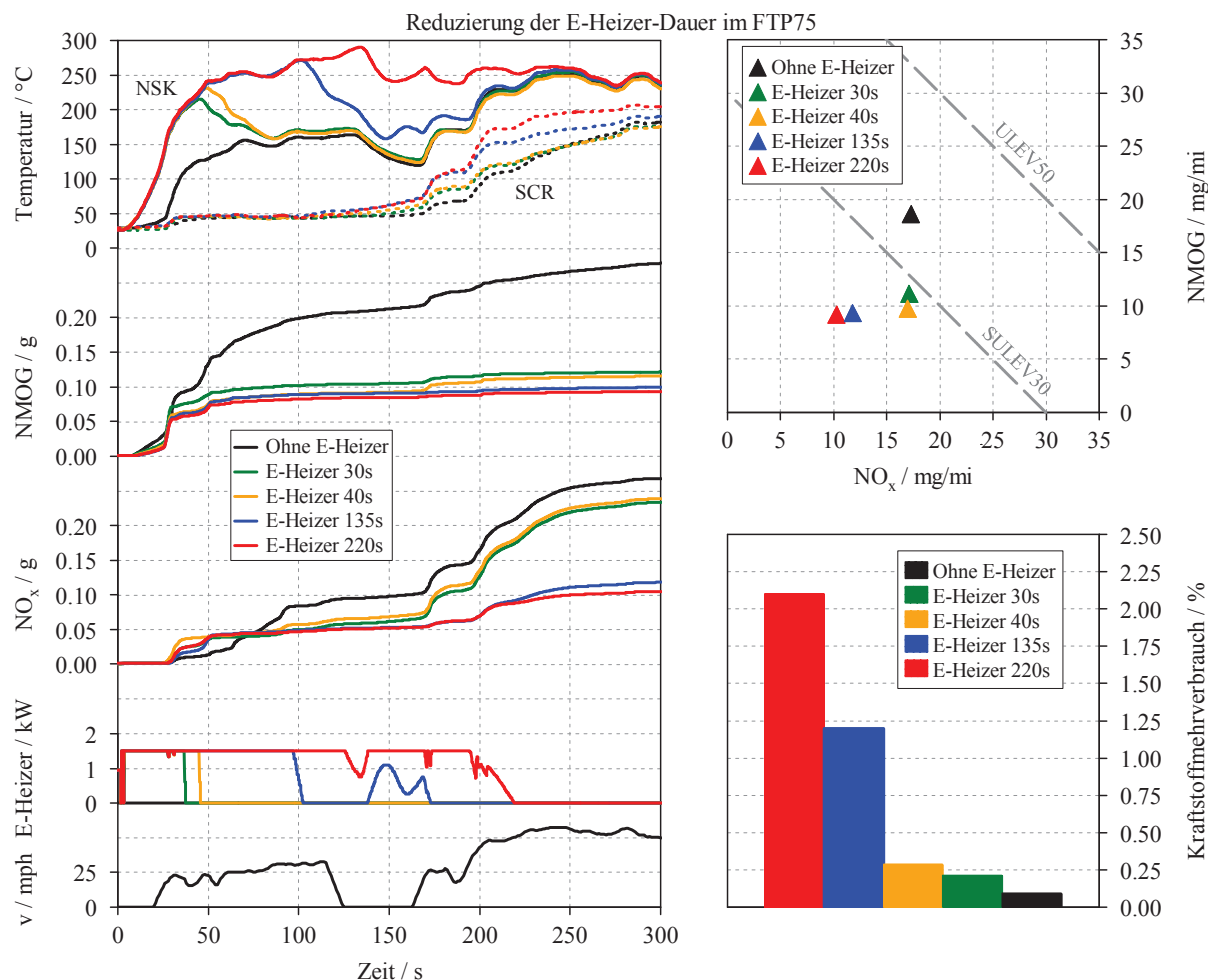


Abbildung 6-13: Variation des E-Heizer-Betriebes

Zur Unterstützung der NO_x-Konvertierung ist daher eine deutlich längere Einschaltdauer des Heizers vorteilhaft. Erhöht man letztere auf 135s (blaue Linie) ist die Verweildauer im Temperaturbereich unter 200°C vergleichsweise kurz, was in einer deutlich höheren NO_x-Speicherung am NSK resultiert. Der Kraftstoffmehrverbrauch dieser Applikation liegt bei 1.2% und damit deutlich unter jenem von aktuellen ULEV125-Applikationen.

Erhöht man die Einschaltdauer weiter auf 220s (rote Linie), so ist zu erkennen, dass die NO_x-Konvertierung weiter zunimmt. Durch das Heizen während der Leerlaufphase wird nicht nur die NSK-Temperatur erhöht, sondern in weiterer Folge auch jene des SCR, wodurch sich bei den dem Leerlauf folgenden Beschleunigungen eine verstärkte NO_x-Reduzierung ergibt.

Eine weitere Steigerung der Einschaltdauer, beispielsweise zur Steigerung der SCR-Temperatur, ist in der vorliegenden Systemanordnung nicht zielführend, da einerseits der Kraftstoffverbrauch stark zunimmt und andererseits die indizierte Last und folglich die NO_x-

Rohemissionen erhöht werden, wodurch die letztendlich emittierten NO_x-Emissionen ansteigen [113] [114].

Infolge des elektrischen Heizens kommt es überdies zu verringerten N₂O-Emissionen, dargestellt in Abbildung 6-14. Wie in [65] beschrieben, wird N₂O an den oxidativen Komponenten des NSK mittels HC infolge unvollständiger NO₂-Reduktion gebildet. Die N₂O-Bildung tritt also vorwiegend in Regionen, wo viel HC zur Verfügung steht, auf. Da durch den Einsatz des E-Heizers der HC-Light-off deutlich früher erreicht wird und die HC-Emissionen daher nicht mehr zur N₂O-Bildung zur Verfügung stehen, sind letztere bei elektrischem Heizen deutlich geringer. Aus Abbildung 6-14 ist zu erkennen, dass durch schrittweise längeren Heizbetrieb eine Reduzierung der Lachgasemissionen von bis zu 40% in den ersten 300s des FTP75 möglich ist [49].

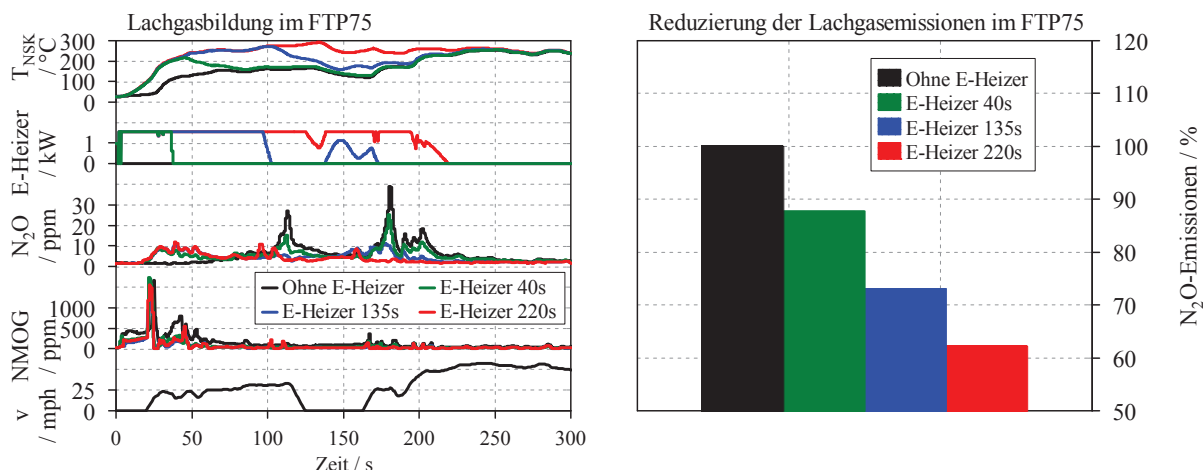


Abbildung 6-14: Reduzierung der N₂O-Emissionen durch elektrisches Heizen im FTP75

6.5.4 Stabilität gegenüber Katalysatoralterung

Die Einhaltung der SULEV-Grenzwerte bei 150.000 Meilen stellt höchste Anforderungen an die Dauerhaltbarkeit und Stabilität der Abgasnachbehandlungskomponenten. Die unterschiedliche Kraftstoffqualität in Verbindung mit unterschiedlichen Schwefelanteilen in den USA machen beim Einsatz eines NSK regelmäßige Entschwefelungen nötig, was hinsichtlich Dauerhaltbarkeit als besonders kritisch einzustufen ist. Für das NSK/SCR-System wurden daher Untersuchungen mit gealterten Katalysatoren angestellt und ein Vergleich mit den neuen, sprich eingefahrenen Bauteilen (Alterungszustand äquivalent mit ca. 10.000 Meilen) durchgeführt [49].

Wie bereits in Kapitel 4.3 ausführlich beschrieben, wird die HC-Adsorption des NSK im Kalten nur geringfügig von der Alterung beeinflusst, siehe Abbildung 6-15 rechts oben. Dies ist insbesondere für den Kaltstart des FTP75 relevant, da hier eine hohe HC-Adsorptionsfähigkeit die Emissionsergebnisse entscheidend verbessern kann. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Alterung einen beeindruckenden Einfluss auf die Oxidationsfähigkeit

des Katalysators hat, wodurch einerseits die Light-off-Kurve hin zu höheren Temperaturen verschoben wird und andererseits in diesem Abschnitt die NO₂-Bildung verringert wird. Letzteres führt insbesondere im Temperaturbereich bis 220°C zu einer deutlich geringeren NO_x-Speicherfähigkeit. Weitere Details zum Verhalten des NSK im gealterten Zustand sind Kapitel 4.3 zu entnehmen.

In Abbildung 6-15 sind überdies die Ergebnisse des FTP75 für die gealterten Bauteile des NSK/SCR-Systems dargestellt. Ohne elektrischen Heizer kommt es zu einem deutlichen Anstieg der NMOG- und NO_x-Emissionen, wobei ihr Summenwert sogar über dem ULEV50-Limit liegt. Dieser drastische Anstieg ist dadurch zu erklären, dass die NSK-Temperatur in den ersten 200s im Temperaturbereich unter 200°C liegt und der NSK im gealterten Zustand folglich seinen HC-Light-off nicht erreicht. Letzteres ist durch die besagte Verschiebung des Oxidationsbeginns zu höheren Temperaturen begründet, der HC-Light-off im gealterten Zustand findet folglich erst bei ca. 200s statt.

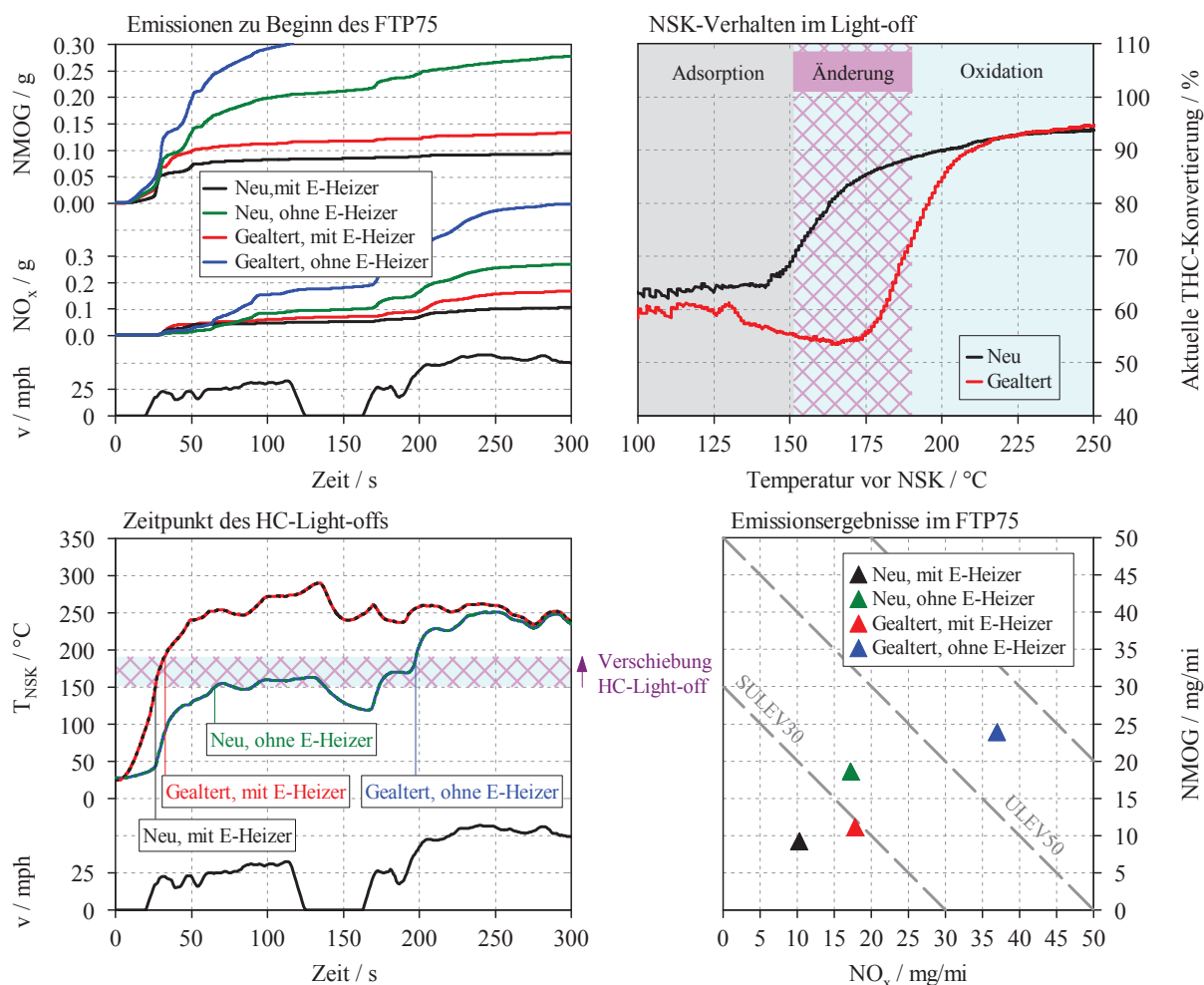


Abbildung 6-15: Auswirkung der Alterung im FTP75

Mit eingeschaltetem E-Heizer (Einschaltdauer 220s) wird sowohl der für die HC- als auch für die NO_x-Konvertierung kritische Temperaturbereich am NSK verkürzt und der Light-off des gealterten NSK erfolgt, verglichen mit dem des neuen Katalysators, nur unmittelbar später, siehe wiederum Abbildung 6-15.

Folglich steigen die Emissionen nur in vergleichsweise geringem Ausmaß an und das Einhalten des SULEV30-Summengrenzwertes für NO_x+NMOG ist auch mit gealterten Bauteilen möglich. Der Einfluss der Katalysatoralterung auf das Emissionsergebnis wird durch den elektrischen Heizer demzufolge signifikant vermindert.

In Abbildung 6-16 sind die NO_x-Emissionen für den neuen und gealterten Zustand nach cDPF bzw. nach SCR dargestellt. Zu erkennen ist nicht nur, dass die NO_x-Emissionen nach DPF um fast 50% zunehmen, was auf die schlechtere NO_x-Speicherfähigkeit des NSK zurückzuführen ist, sondern auch, dass die NO₂-Emissionen im gealterten Zustand höher sind. Begründet kann letzteres dadurch werden, dass die NO am NO_x-Speicherkatalysator zwar zu NO₂ oxidiert, aufgrund der Alterungserscheinungen jedoch nicht eingespeichert werden können. Demzufolge sind die NO₂-Emissionen nach NSK bzw. DPF höher als im neuen Zustand. Die abnehmende NO_x-Speicherfähigkeit des NSK wird jedoch zumindest teilweise durch den SCR kompensiert, da sowohl das höhere NO_x-Niveau vor dem SCR, als auch die nach cDPF ansteigenden NO₂-Emissionen zu einem wirkungsgradgünstigeren Betrieb des SCR führen. Demzufolge besteht beim NSK/SCR-System eine hohe Stabilität gegenüber Katalysatoralterung.

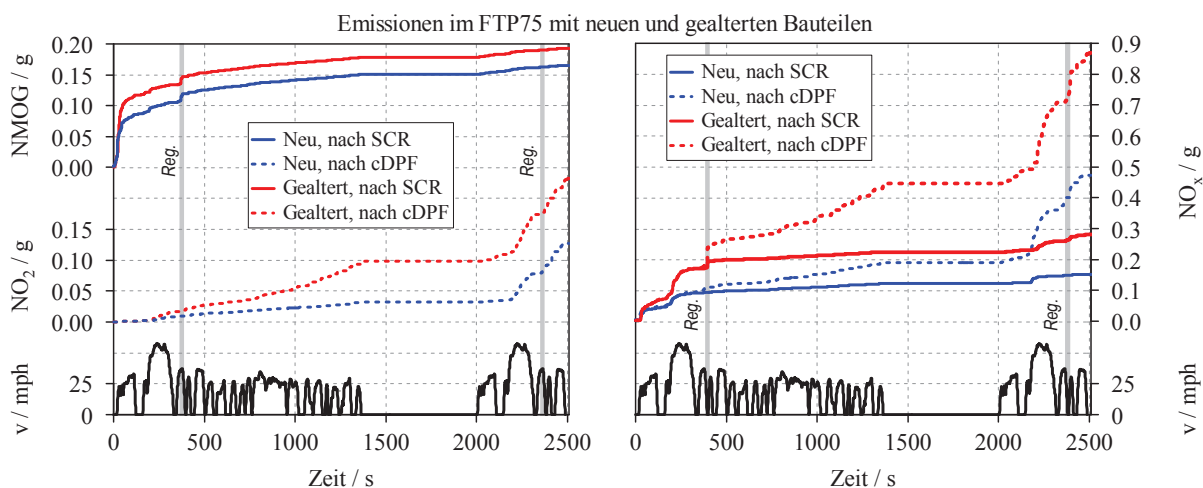


Abbildung 6-16: Emissionen für neue und gealterte Bauteile im FTP75

Die Konvertierungsraten der NMOG- und NO_x-Emissionen über den einzelnen Katalysatoren sind in Abbildung 6-17 ersichtlich. Hier ist nochmals die deutliche Abnahme der NO_x-Reduzierung im NSK bzw. der höhere NO_x-Umsatz im SCR zu erkennen. Die NO_x-Konvertierung im cDPF wird von der Alterung nahezu nicht beeinflusst. Auch der NMOG-Umsatz am NSK liegt im gealterten Zustand deutlich über 90%.

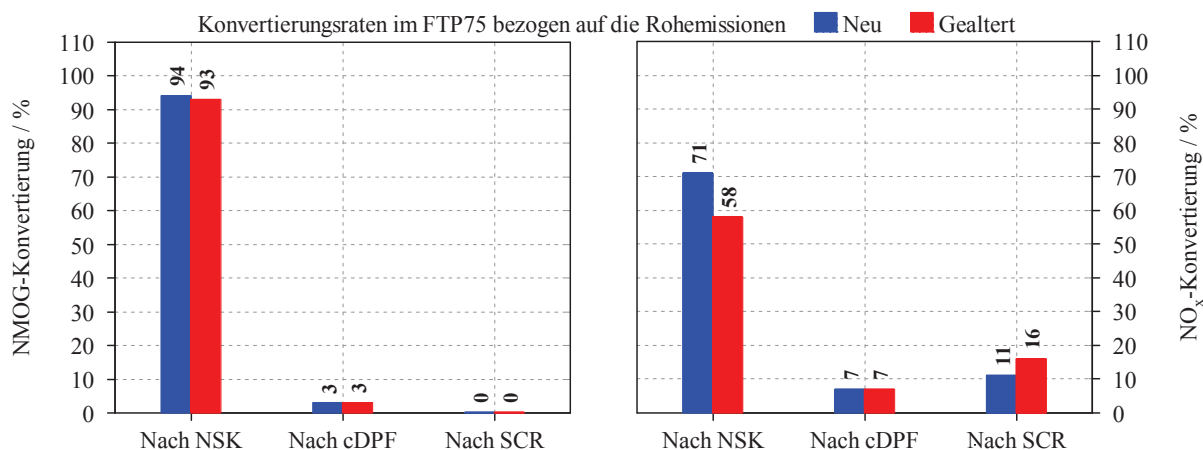


Abbildung 6-17: Konvertierungsraten für neue und gealterte Bauteile im FTP75 mit E-Heizer

Wie gezeigt führt der Einsatz des E-Heizers zu einer beachtlichen Stabilität gegenüber Katalysatoralterung. Auf zusätzliche Edelmetallbeladungen am Katalysator, die die Alterungsstabilität sicherstellen sollen, kann folglich verzichtet werden, wodurch die zusätzlichen Kosten des elektrischen Heizers zumindest teilweise kompensiert werden können. Letzterer bietet zudem die Möglichkeit, die Einschaltdauer entsprechend der Katalysatoralterung anzupassen, wodurch der gezeigten Veränderung im HC-Light-off effizient entgegengewirkt werden kann [49].

6.5.5 Notwendigkeit des Unterboden-SCR – Verhalten im hochdynamischen Betrieb

Analog zu Kapitel 6.4.2 sollen auch für das NSK/SCR-System die Möglichkeiten zur Entfernung des Unterboden-SCR erörtert werden, um die Systemkomplexität des Konzepts zu verringern. Die Ergebnisse im FTP75 weisen darauf hin, dass bei Einsatz eines größeren NO_x-Speicherkatalysators möglicherweise das Erreichen der SULEV30-Grenzwerte auch ohne SCR-Katalysator realisierbar ist. Der Vergrößerung des Katalysatorvolumens sind aber unter anderem durch den zur Verfügung stehenden Bauraum im Fahrzeug Grenzen gesetzt. Des Weiteren bringt ein erweitertes Katalysatorvolumen neben höheren Kosten zusätzliche Herausforderungen wie beispielsweise höhere Entschwefelungsarbeit oder erhöhte thermische Trägheit mit sich.

Zudem ist ohne SCR die Einhaltung des Summengrenzwertes von 50mg/mi für NO_x+NMOG im US06 nicht möglich, siehe Abbildung 6-18. Durch die dynamische, hochlastige Betriebsweise findet in besagtem Zyklus der Großteil des NO_x-Umsatzes im SCR statt. Die hohen Raumgeschwindigkeiten des im Niederdruck-AGR-Kreislauf angeordneten NSK, sowie die hohen Temperaturen führen zu dessen unzureichender NO_x-Konvertierung. Das NO_x+NMOG-Limit im US06 wird nach cDPF demzufolge um mehr als das Vierfache überschritten. Für den SCR-Katalysator liegen mit Temperaturen über 250°C und dem hohen NO₂/NO_x-Verhältnis nach cDPF hingegen optimale Bedingungen für eine hohe NO_x-Reduzierung vor, wodurch die nach NSK gemessenen Stickoxide um über 94% reduziert

werden können, und die Einhaltung des SULEV30-Grenzwertes möglich ist. Auch die weiteren limitierten Emissionen befinden sich deutlich unter den Grenzwerten. Ebenso liegen im US06 nicht limitierte Schadstoffe wie beispielsweise N₂O oder CH₄ auf äußerst geringem Niveau. Aus Abbildung 6-18 ist des Weiteren zu erkennen, dass die NMOG- und CO-Konvertierung wiederum größtenteils im NSK stattfindet, wodurch beim betrachteten System für Stickoxide, Kohlenmonoxid und NMOG jeweils eine Reduzierung von über 90% erzielbar ist.

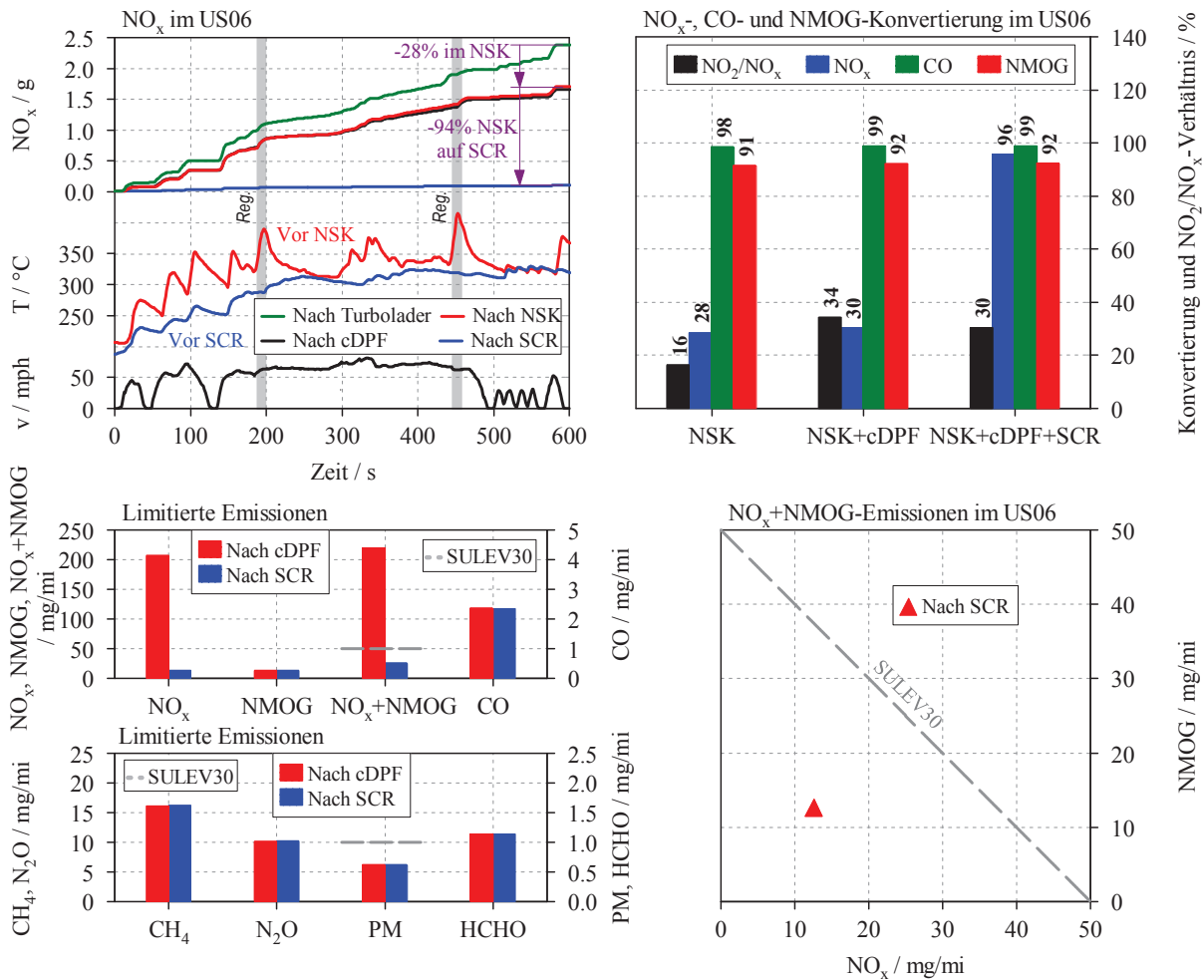


Abbildung 6-18: Emissionen im US06

Der Entfall des SCR-Katalysators ist also möglicherweise im FTP75 denkbar, für den US06 ist der Unterbodenkatalysator jedoch unumgänglich. Folglich kann dessen Einsparung als nicht zielführend betrachtet werden.

6.6 Konzepte ohne elektrischen Heizer

Da der elektrische Heizer hinsichtlich Kosten, Systemkomplexität und im Fahrzeug zur Verfügung stehenden Bauraum durchwegs unerwünscht ist, sollen hier zwei Konzepte vorgestellt werden, mit denen die Einhaltung der SULEV30-Grenzwerte unter Umständen ohne dieses Hezelement möglich ist. Dabei werden neueste, noch nicht in Serie befindliche Katalysatoren verbaut um die Potentiale der Konzepte abwägen zu können.

Einerseits handelt es sich wiederum um ein NSK/SCR-System, andererseits soll hier ein sogenannter Passiver NO_x-Adsorber (PNA), in Verbindung mit einem SDPF/SCR-System vorgestellt werden.

6.6.1 NSK/SCR-System ohne elektrischen Heizer

Um höchste Konvertierungsraten der unterschiedlichen Schadstoffe zu erzielen, wurden die verwendeten Prototypenkatalysatoren mit einer Zelldichte von 600cpsi versehen, siehe Tabelle 0-5 in Anhang D. Aus Abbildung 6-19 ist zu erkennen, dass mit besagten Katalysatoren im neuen, sprich eingefahrenen Zustand, die Einhaltung des NO_x+NMOG-Limits von 30mg/mi möglich ist. Dabei sind insbesondere die hervorragende NO_x-Kalteinspeicherung, sowie die hohe HC-Adsorptionsfähigkeit zu Beginn des Zyklus, verglichen mit der in den vorigen Unterkapiteln verwendeten alten Katalysator-technologie, ersichtlich.

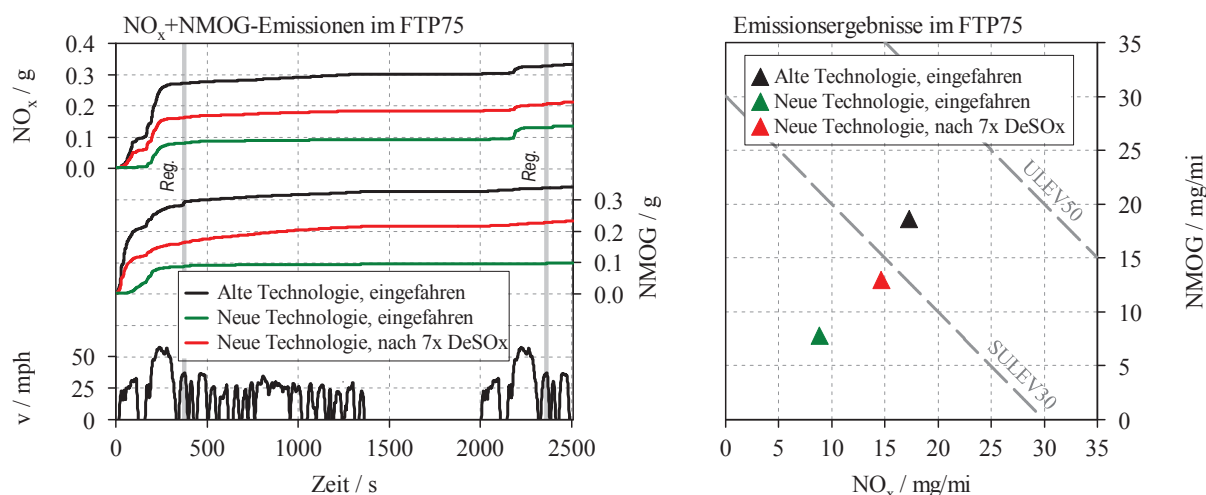


Abbildung 6-19: Katalysatoreinfluss im FTP75

Des Weiteren ist in Abbildung 6-19 die Emissionsverschlechterung, hervorgerufen durch die in regelmäßigen Abständen notwendigen Desulfatisierungen, dargestellt. Bereits nach sieben durchgeführten Entschwefelungen ist die Einhaltung des SULEV30-Grenzwertes aus NO_x+NMOG zwar noch möglich, sowohl die NO_x- als auch die NMOG-Emissionen sind

jedoch insbesondere unmittelbar nach dem Kaltstart deutlich höher als im neuen Katalysatorzustand.

Letzteres deutet darauf hin, dass auch mit neuesten Technologien die Katalysatoralterung weiterhin als Herausforderung zu betrachten ist um niedrigste Emissionen über eine Laufleistung von 150.000 Meilen sicherzustellen. Durch weitere Fortschritte in der Katalysator-technologie (z.B. HC-Traps), in Kombination mit beispielsweise innermotorischem Heizen (RHU-Kalibrierung), ist die Einhaltung der SULEV30-Grenzwerte in Zukunft jedoch durchaus auch ohne elektrischen Heizer denkbar.

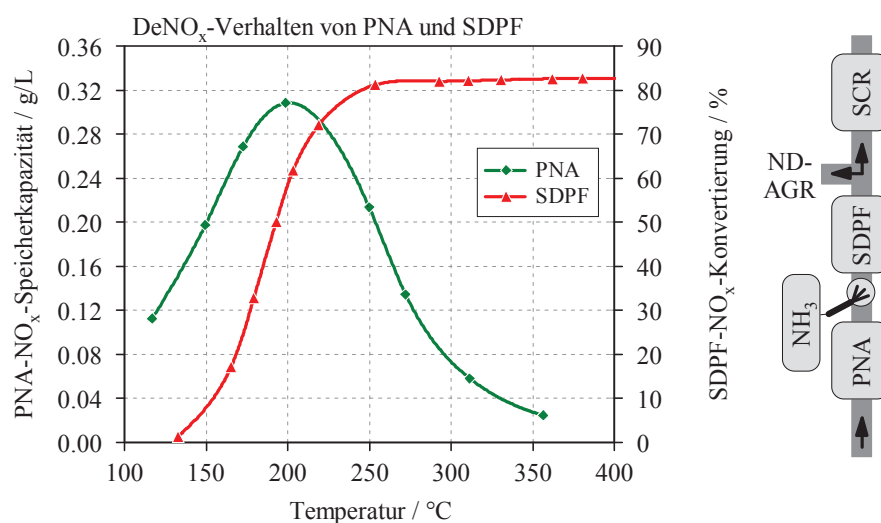
Sofern motorinterne Thermomanagementmaßnahmen für ein Erzielen niedrigster Emissionen nicht ausreichen, wäre als weitere Alternative zu einem E-Heizer ein variabler Ventiltrieb zu nennen [123] [124] [129] [130]. Im Vergleich zu einem variablen Ventiltrieb bietet der elektrische Heizer jedoch den Vorteil, dass dieser nahezu lastunabhängig eingesetzt und als Add-On-Lösung verwendet werden kann. Ferner ergeben sich auch Vorzüge für das Temperaturmanagement vor und während der NSK- bzw. DPF-Regeneration. Welche Heizmaßnahmen für die jeweils gewählte Systemkombination zielführend bzw. am effizientesten sind, soll und kann an dieser Stelle jedoch nicht geklärt werden [113]. Ein umfassender Vergleich über die jeweiligen Vorzüge der beiden Thermomanagementmaßnahmen ist in [124] dargestellt.

6.6.2 Passiver NO_x-Adsorber in Kombination mit einem SDPF/SCR-System

Ein Passiver NO_x-Adsorber (PNA) stellt eine Weiterentwicklung eines Oxidationskatalysators dar, wodurch Stickoxide im Niedertemperaturbereich gespeichert und bei steigender Katalysatortemperatur anschließend wieder desorbiert werden können. Die NO_x-Speicherung erfolgt dabei durch Adsorption im Washcoat oder Anlagerung am Cer bzw. kondensierten Wasser. Durch die bei Dieseloxydationskatalysatoren standardmäßig eingesetzte Zeolith-Beschichtung ergibt sich zudem eine hohe Kohlenwasserstoffreduktion nach dem Kaltstart des Motors. Der große Vorteil dieses Konzepts, verglichen mit einem NSK, besteht darin, dass die Stickoxide alleinig durch thermische Desorption, sprich ohne Anwendung einer Fettverbrennung, ausgelagert werden, wodurch die Systemkomplexität deutlich verringert werden kann [85].

Der Einsatz eines PNA erscheint insbesondere beim SDPF/SCR-System sinnvoll, da bei Temperaturen unterhalb des SDPF-Light-offs Stickoxide im PNA gespeichert werden, welche später bei höheren Temperaturen desorbiert und durch einen bereits aufgewärmten SDPF reduziert werden, siehe Abbildung 6-20 [85] [131] [132] [133]. Aus bereits mehrfach erwähnten Gründen wurde anstatt von AdBlue direkt Ammoniak in das Abgassystem eingedüst, erkennbar auch an der Systemanordnung in besagter Abbildung.

Details zu den verwendeten Katalysatoren sind Tabelle 0-6 in Anhang D zu entnehmen. Die folgend gezeigten Ergebnisse stellen lediglich einen Auszug aus den getätigten PNA-Untersuchungen dar, weitere Resultate sind in [85] dargestellt.


 Abbildung 6-20: Systemanordnung und NO_x-Reduzierung im PNA/SDPF/SCR-System

Aus Abbildung 6-21 ist zu erkennen, dass das NO_x-Speichervermögen des PNA, verglichen mit jenem des NSK, deutlich geringer ist. Gleichzeitig ist das Maximum der NO_x-Speicherkapazität mit 200°C beim PNA jedoch zu deutlich niedrigeren Temperaturen verschoben. Des Weiteren sind beim PNA bereits bei niedrigen Temperaturen äußerst hohe CO- und HC-Konvertierungsraten zu beobachten. Die hohe HC-Adsorptionsfähigkeit ist dabei insbesondere auf die im PNA vorhandene Zeolith-Beschichtung zurückzuführen. Bei NO_x-Speicherkatalysatoren ist die HC- und CO-Reduzierung bis zum Erreichen des Light-offs deutlich geringer.

Um Aussagen über das Ausspeicherverhalten des PNA treffen zu können, wurde bei konstanter Drehzahl die Last schrittweise stetig erhöht, dargestellt wiederum in Abbildung 6-21 rechts. Auffallend ist insbesondere die hohe NO_x-Adsorptionsfähigkeit im Temperaturbereich bis 200°C. Zudem kommt es ab 150°C auch zur Bildung von N₂O was vermutlich durch unvollständige NO_x-Reduzierung im Katalysator hervorgerufen wird. Zu erkennen ist des Weiteren, dass die NO_x-Auslagerung erst bei Temperaturen über 320°C stattfindet.

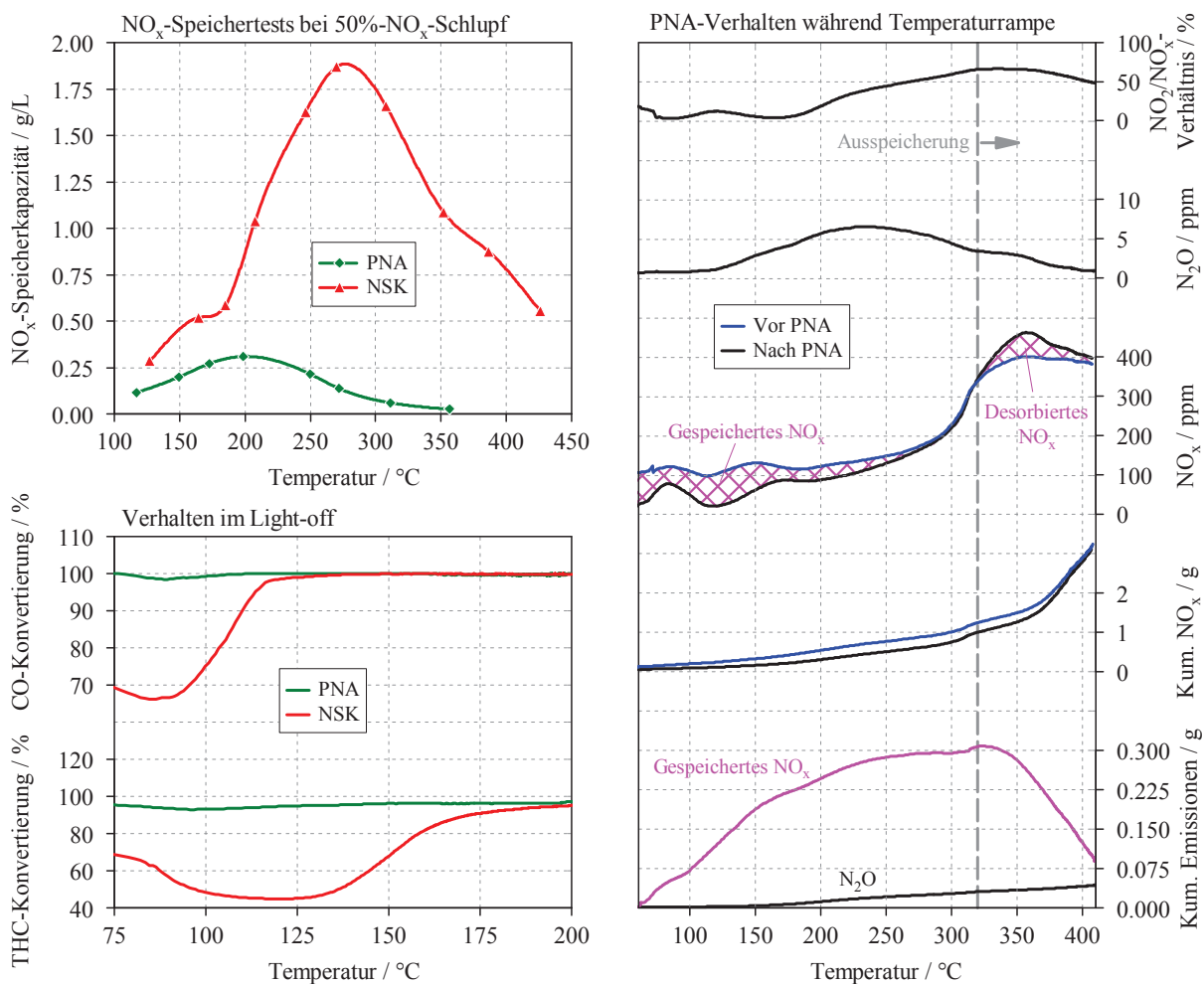


Abbildung 6-21: PNA-Verhalten bei stationären Versuchen

Letzteres ist für den FTP75 durchwegs als kritisch zu bezeichnen, da die für die NO_x-Ausspeicherung nötige Temperatur im Zyklus in der Regel nicht erreicht wird, siehe Abbildung 6-22. Dabei ist zu erkennen, dass im Zyklus eine NO_x-Ausspeicherung lediglich kurzfristig bei ungefähr 2250s stattfindet, ersichtlich am dortigen Rückgang der gespeicherten NO_x-Menge. Um eine vollständige Desorption der Stickoxide sicherzustellen, sind jedoch höhere Temperaturen nötig, was an der anschließend durchgeführten Lastrampe eindrucksvoll erkennbar ist. Dabei kommt es nicht nur zur Auslagerung der Stickoxide, sondern auch in geringen Mengen wiederum zur Bildung von Lachgas.

Um bei Wiederstart des Fahrzeugs einen leeren PNA sicherzustellen, wären demnach nach Erreichen der SDPF-Light-off-Temperatur entsprechende Heizmaßnahmen durchzuführen um die PNA-Temperatur zu erhöhen und die NO_x-Desorption zu starten. Letzteres korreliert jedoch mit einem höheren Kraftstoffverbrauch und ist dementsprechend unerwünscht.

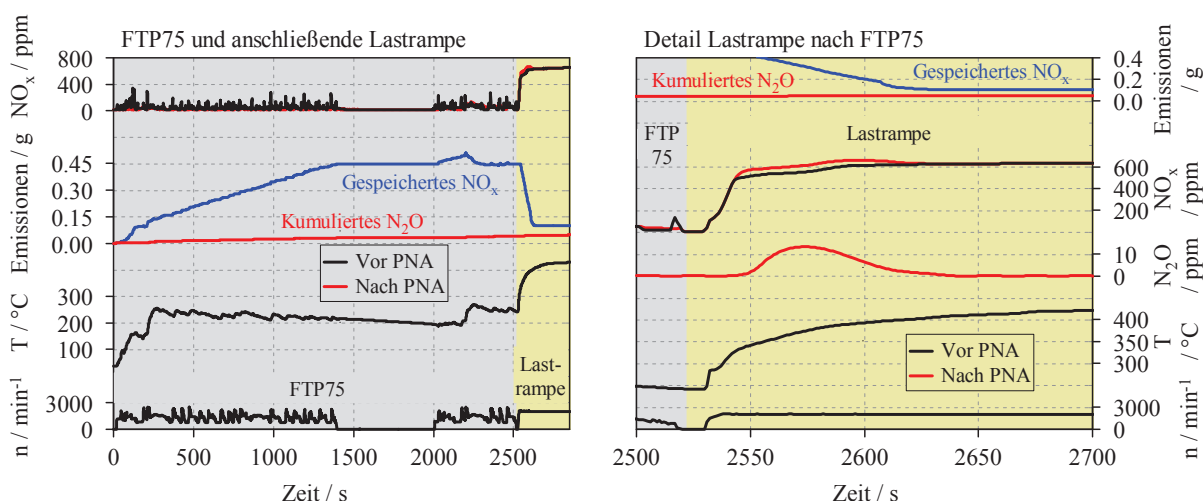


Abbildung 6-22: PNA-Verhalten im FTP75 und anschließender Lastrampe

Die erzielten Emissionsergebnisse für das PNA/SDPF/SCR-Konzept sind in Abbildung 6-23 dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass das Erreichen des SULEV30-Grenzwerts für NO_x+NMOG durchaus realisierbar ist, es sei jedoch explizit darauf hingewiesen, dass es sich bei den gezeigten Ergebnissen um neue, sprich eingefahrene, Katalysatoren handelt. Da die Alterung in der Regel insbesondere das HC-Light-off-Verhalten negativ beeinflusst, ist eine Einhaltung des Grenzwertes im gealterten Zustand als kritisch zu beurteilen [85].

Anhand der Schadstoffreduzierung entlang der einzelnen Katalysatoren zeigt sich, dass die NMOG-Emissionen während des Kaltstarts größtenteils im PNA adsorbiert werden. Es kommt jedoch, wie bereits beim NSK/SCR-System erwähnt, auch zur HC-Anlagerung im SCR, wodurch zu Beginn des Zyklus auch eine NMOG-Reduzierung im SCR stattfindet.

Ferner findet die NO_x-Reduktion bis zum Erreichen des SDPF-Light-offs bei ungefähr 250s vorwiegend im PNA statt. Dieser späte Light-off ist insofern als Herausforderung anzusehen, als dass die NO_x-Konvertierung im PNA bei hohen Raumgeschwindigkeiten massiv abnimmt, was bei den Hochlastbeschleunigungen bei 160-250s in vergleichsweise hohen Stickoxidemissionen resultiert. Gerade in diesem Bereich des FTP75 wäre also eine hohe NO_x-Reduzierung im SDPF gefordert, wodurch sich die mit fast 20mg/mi hohen Stickoxidemissionen erklären lassen. Ein beschleunigtes Aufheizverhalten des SDPFs wäre möglicherweise mit einer entsprechenden RHU-Kalibrierung zu erzielen. Die Einsparung des Unterboden-SCR wäre beim vorliegenden Konzept für niedrigste Emissionen nicht zielführend, für ein Erreichen des ULEV50-Grenzwertes jedoch durchwegs zu erwägen.

Neben den NO_x+NMOG-Emissionen liegen auch die gemessenen Werte für PM, HCHO und CH₄ deutlich unter den vorgeschriebenen Grenzwerten. Die Lachgasemissionen befinden sich, analog zum NSK/SCR-System knapp über dem erlaubten Limit von 10mg/mi. Die Bildungsmechanismen von N₂O sind bereits in Kapitel 6.5.3 beschrieben, und sollen hier nicht weiter erörtert werden.

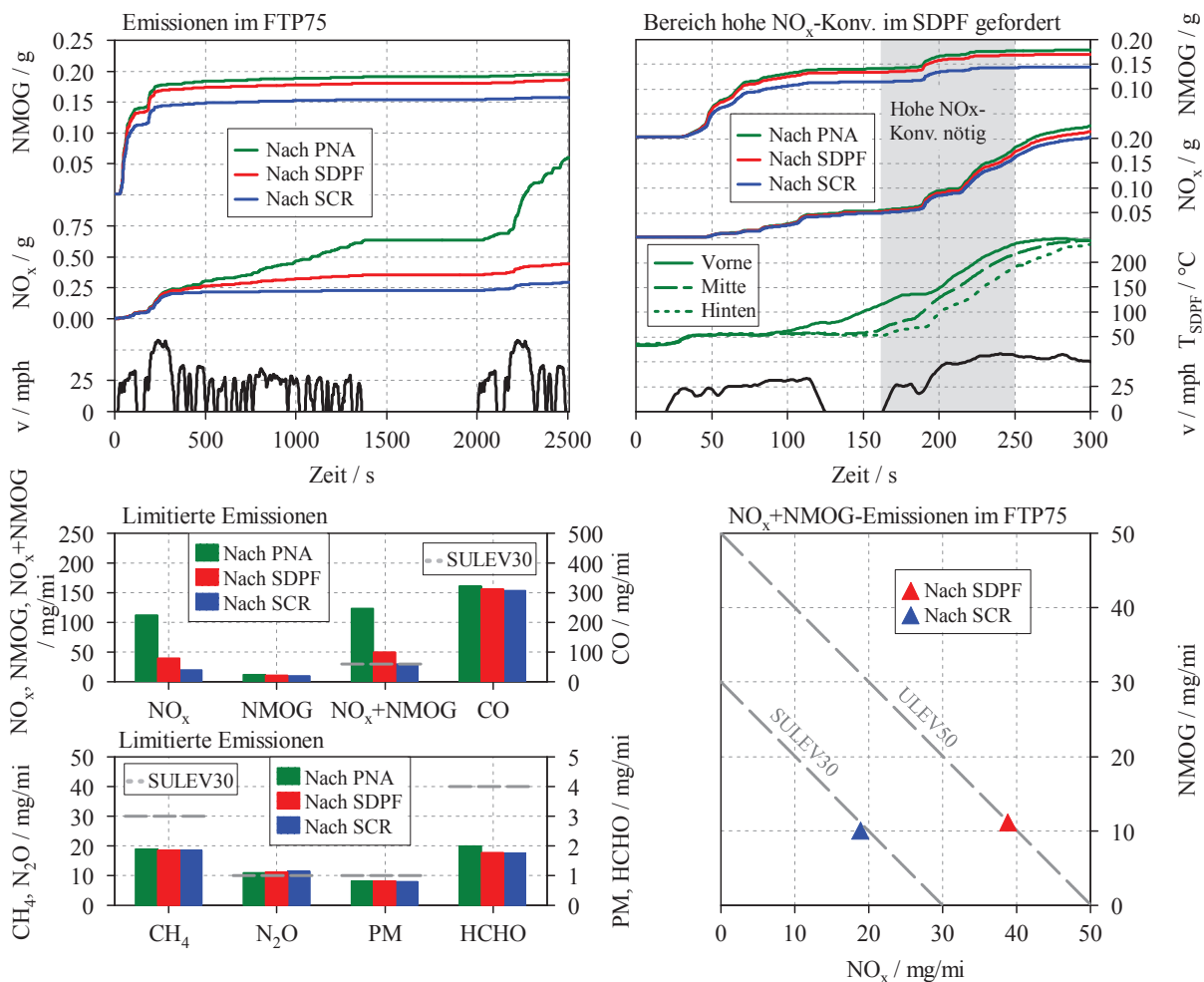


Abbildung 6-23: Ergebnisse des PNA/SDPF/SCR-Konzepts im FTP75

Die Einhaltung des Limits von 30mg/mi aus NO_x+NMOG ist mit neuen Bauteilen und einem zu Beginn des Zyklus leeren PNA möglich. Ob ein Erreichen der gewünschten Emissionen auch mit gealterten Bauteilen erzielbar ist, ist durchwegs als kritisch zu beurteilen. Insbesondere auch daher, da für einen frühen SDPF-Light-off eine entsprechende RHU-Kalibrierung vorteilhaft wäre, dies jedoch auch dazu führt, dass sich der PNA sehr schnell in einem Temperaturbereich befindet, wo die NO_x-Speicherung nicht mehr funktioniert.

6.7 Diskussion der Ergebnisse

Die Evaluierung verschiedener Konzepte am Motorprüfstand zeigt, dass durch die motornahe Anordnung eines NO_x-Speicherkatalysators in Verbindung mit einem Unterboden-SCR die Stickoxide von Beginn an wirksam reduziert werden können und die Einhaltung des Summengrenzwertes aus NO_x+NMOG von 30mg/mi möglich ist. Zudem liegt der Kraftstoffverbrauch bei diesem System deutlich unter den heute in Serie befindlichen ULEV125-Applikationen, was neben dem verringerten Heizbedarf für den SCR auch auf die Kalibrierung in Richtung höherer NO_x-Rohemissionen während des Kaltstarts zurückzuführen ist.

Beim SDPF/SCR-System mit Niederdruck-AGR kommt es infolge der motornahen AdBlue-Dosierung zu einer Beeinflussung der motorisch generierten Emissionen, da die rückgeführten NO_x den Brennraum nahezu unverändert verlassen. Sofern die NO_x bereits im SDPF reduziert werden, sinken demzufolge auch die NO_x-Emissionen vor DOC ab, wodurch sich theoretisch kein Nachteil im AdBlueverbrauch für das SDPF/SCR-System ergibt. Um den nach der Niederdruck-AGR-Entnahme angeordneten SCR beladen zu können ist ein entsprechender NH₃-Schlupf nach SDPF erforderlich, wodurch ein Teil der NH₃ wiederum in den Motor gelangt. Letztere nehmen im Motor an einer Vielzahl an Reaktionen teil, wodurch sie entweder zu Stickstoff reduziert werden, NO_x bzw. N₂O bilden, oder den Motor auch unverändert in Form von Ammoniak verlassen. Dementsprechend steigen bei auftretendem NH₃-Schlupf nach SDPF die NO_x vor dem Oxidationskatalysator an, wodurch eine höhere AdBlue-Dosierung nötig wird um die zusätzlich gebildeten NO_x zu reduzieren. Steigt dabei der NH₃-Schlupf nach SDPF an, kommt es wiederum zu höheren NO_x-Emissionen vor Oxidationskatalysator, was erneut eine höhere AdBlue-Dosierung erforderlich macht.

Beim NSK/SCR-System wurde gezeigt, dass durch den Einsatz des E-Heizers nicht nur die NO_x- und NMOG-Emissionen, sondern auch der N₂O-Ausstoß drastisch verringert werden kann. Da für das Erreichen der SULEV30-Grenzwerte vergleichsweise eine nur sehr geringe Einschaltdauer des elektrischen Heizers erforderlich ist, kann dieser eventuell durch motorinterne Heizmaßnahmen ersetzt werden [112]. Versuche mit neuen Prototypenkatalysatoren zeigen dabei durchaus vielversprechende Ergebnisse. Alternativ wäre der Einsatz eines variablen Ventiltriebs [123] [124] oder die Verwendung neuer Katalysatortechnologien wie beispielsweise der Passive NO_x-Adsorber zu nennen.

Überdies stellt die Einhaltung der SULEV-Grenzwerte bei 150.000 Meilen höchste Anforderungen an die Dauerhaltbarkeit und Stabilität der Abgasnachbehandlungskomponenten, was insbesondere beim NSK/SCR-System als kritisch zu beurteilen ist. Durch die Aktivierung des elektrischen Heizers zu Beginn der Kaltstartphase des FTP75 wird der kritische Temperaturbereich für den HC- und NO_x-Light-off schnell durchfahren, wodurch das Erreichen der SULEV30-Grenzwerte auch mit gealterten Bauteilen sichergestellt werden kann. Der Einsatz des elektrischen Heizers bietet zudem die Möglichkeit, die Einschaltdauer entsprechend der Katalysatoralterung anzupassen. Trotz der vielversprechenden Ergebnisse mit neuen Bauteilen beim NSK/SCR-System ohne

elektrischen Heizer, ist demnach die Stabilität gegenüber Katalysatoralterung als kritisch zu beurteilen.

Als alternatives Konzept ohne E-Heizer bietet der passive NO_x-Adsorber die Möglichkeit, Stickoxide bis zum Erreichen des SDPF-Light-offs zu speichern. Selbige werden bei höheren Temperaturen wiederum desorbiert und durch den bereits aufgewärmten SDPF reduziert. Versuche zeigen, dass bei der Kombination aus PNA/SDPF/SCR ein Erreichen des NO_x+NMOG-Summengrenzwertes von 30mg/mi mit neuen Bauteilen möglich ist. Dies setzt aber einen bei Start leeren PNA voraus, was aufgrund der relativ hohen NO_x-Desorptionstemperatur durchaus als Herausforderung anzusehen ist. Ferner nimmt die NO_x-Speicherfähigkeit des PNA mit zunehmender Raumgeschwindigkeit massiv ab, wodurch bei Beschleunigungen unterhalb der SDPF-Light-off-Temperatur nur vergleichsweise geringe NO_x-Adsorptionsraten darstellbar sind. Außerdem sind Thermomanagementmaßnahmen, um ein frühes Erreichen der SDPF-Light-off-Temperatur zu erreichen, möglicherweise nicht zielführend, da dabei der Temperaturbereich des PNA, in dem die NO_x-Speicherung bevorzugt abläuft, rasch durchfahren wird. Zusätzlich ist auch bei diesem System die Einhaltung der SULEV30-Grenzwerte mit gealterten Bauteilen als enorme Herausforderung anzusehen.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der Emissionsreduzierung an PKW-Dieselmotoren, wobei insbesondere der NO_x-Speicherkatalysator umfassend erörtert wird.

Zu Beginn der Arbeit wurde auf die beim Betrieb eines NO_x-Speicherkatalysators in regelmäßigen Abständen erforderliche Fettverbrennung eingegangen. Heute werden die diesbezüglich notwendigen Applikationsarbeiten rein auf DoE-Basis durchgeführt, weshalb die Entwicklung einer geeigneten Kalibrationsmethodik zur Reduzierung des Versuchsaufwandes als überaus nützlich erscheint.

Bei der hier entwickelten Methodik handelt es sich um eine Kombination aus DoE-basierter und manueller Kalibrierung. Dabei werden, um unnötige Variationen im DoE-Modell zu vermeiden, zunächst die Variationsbreiten der Stellgrößen mittels manueller Applikation eingeschränkt. Dies ist deshalb möglich, da der Bereich in dem eine stabile Fettverbrennung mit akzeptablen Rauch-, CO- und HC-Werten gewährleistet ist, entsprechend gering ist. Durch die gewissenhafte Festlegung des Versuchsbereiches können anschließend deutlich genauere und folglich aussagekräftigere DoE-Modelle erstellt werden. Auf das bisher erforderliche mehrmalige Durchlaufen des Modells mit sukzessive kleinerem Variationsraum der Stellgrößen kann demzufolge verzichtet werden. Da die Eigenschaften der Fettverbrennung zudem dominant von der Last abhängen, jedoch nur geringfügig drehzahlabhängig sind, ist ein Übertragen der Applikationsergebnisse eines Betriebspunktes auf andere Drehzahlen mit selber Last nahezu ohne Einschränkungen möglich. Des Weiteren kann auch zwischen Betriebspunkten unterschiedlicher Last ebenfalls linear interpoliert werden, wodurch sich in Summe eine massive Reduzierung der erforderlichen DoE-Punkte ergibt, was den Versuchsaufwand drastisch verringert. Die Ergebnisse der abschließenden Kennfelderstellung können bei Bedarf manuell adaptiert werden.

Durch die beschriebene Methodik lässt sich der Versuchsaufwand für die Fettverbrennung deutlich reduzieren, was nicht nur den zeitlichen Aufwand sondern auch die Kosten drastisch reduziert. Die erzielten Applikationsergebnisse dienen als Basis für die Untersuchungen am NSK bzw. wurden auch in weiterer Folge für die während der verschiedenen Emissionszyklen nötigen NSK-Regenerationen eingesetzt. Die Ergebnisse waren dabei in allen Belangen überaus zufriedenstellend.

Die detaillierte Erörterung der NSK-Funktionsweise liefert grundlegende Erkenntnisse hinsichtlich dessen Verhalten im Mager- und Regenerationsbetrieb. Zudem kann über die Entstehung der verschiedenen Reaktionsprodukte während der Regeneration Aufschluss gegeben werden. Auch der Ablauf des NSK-Light-offs wird detailliert diskutiert.

Überdies wird auf die bei hohen Temperaturen deutlich gesteigerte NO_x-Speicherfähigkeit neuester NSK-Technologien eingegangen, wobei gleichzeitig auch das insbesondere im Niedertemperaturbereich entscheidend verbesserte Regenerationsverhalten diskutiert wird. In Summe ergeben sich dadurch sowohl im Hochlast- als auch im Schwachlastbereich

vergleichsweise hohe NO_x -Umsetzungsraten. Darüber hinaus wird der Einfluss der NSK-Alterung anhand eines Vergleichs zwischen neuem und thermisch gealtertem Katalysator erörtert.

Die experimentellen Ergebnisse zur Schwefelempfindlichkeit des NSK zeigen eindrucksvoll die Auswirkungen der Verschwefelung auf das NO_x -Speicherverhalten. Des Weiteren hat der Verschwefelungsgrad Einfluss auf weitere Größen wie beispielsweise das NO_2/NO_x -Verhältnis. Auch zeigt sich ein entsprechend verändertes NSK-Regenerationsverhalten im verschwefelten Zustand. Bei den Desulfatisierungen des NSK wird neben dem grundlegenden Verständnis, wann welche Emissionen auftreten, auch ein möglicher Reaktionsmechanismus für die Entstehung von H_2S , SO_2 und COS eruiert. Darüber hinaus werden unterschiedliche Strategien zur Entschwefelung erörtert um Aussagen über die Einflüsse der verschiedenen Parameter treffen zu können.

Basierend auf den experimentellen Erkenntnissen wurde ein Verschwefelungsmodell erstellt, welches anschließend in ein bestehendes NSK-Modell integriert wurde. Das Modell kann sowohl im stationären, als auch im dynamischen Betrieb die mit zunehmender Verschwefelung geringere NO_x -Speicherfähigkeit des NSK abbilden. Überdies sind im Modell auch die mit steigender Temperatur geringere Schwefeladsorption, und der folglich höhere SO_x -Schlupf nach NSK modelliert. Zudem berücksichtigt das Modell die mit zunehmender Verschwefelung steigenden NO_2 -Emissionen, was insbesondere für künftige Gesamtsystemsimulationen von Bedeutung ist. Auch ist eine Implementierung des Modells in das Motorsteuergerät denkbar, wodurch, Kenntnis über die Kraftstoffqualität vorausgesetzt, die mit der Zeit schlechter werdende NO_x -Speicherkapazität für OBD-Zwecke abgebildet werden kann.

Da mit der Einführung der EU6(c)-Gesetzgebung die limitierten Emissionen auch im Realfahrbetrieb, sprich RDE, eingehalten werden müssen, beschäftigte sich ein weiterer Teil der Arbeit mit Emissionskonzepten, die auf dem NSK basieren. Ziel der Untersuchungen war es dabei, einerseits die Fortschritte in der Katalysatortechnologie in dynamischen Hochlastzyklen zu beurteilen sowie andererseits Konzepte mit moderat erhöhtem Systemaufwand zu evaluieren.

Bei ersteren konnte gezeigt werden, dass aufgrund erwähnter Fortschritte in der NSK-Technologie sowohl in dynamischen Hochlast- als auch in niederlastigen Schwachlastzyklen adäquate NO_x -Umsetzungsraten erzielbar sind. Obwohl letztere für einige Motor/Fahrzeugkombinationen auch in Zukunft möglicherweise als ausreichend betrachtet werden können, ist in einigen Fällen dennoch eine Verbesserung in der Stickoxidreduktion erforderlich um niedrigste Emissionsergebnisse realisieren zu können.

Als konzeptionelle Erweiterung des NSK-Betriebsbereichs zu niedrigen Lasten bietet ein elektrisch beheizter NSK (ENSK) Möglichkeiten. Dieses Konzept erscheint insbesondere bei Fahrzeugen, die primär im Schwachlastbereich betrieben werden, als attraktiv. Der elektrische Heizer bietet neben bekannten Vorteilen, wie beispielsweise dem schnellen Erreichen der Light-off-Temperatur auch Vorzüge hinsichtlich NSK-Regeneration. Letzterer ermöglicht es,

die Temperatur des Speicherkatalysators gezielt anzuheben, bzw. durch Heizen während der Regeneration in den Lastbereich eines möglichen Fettbetriebes zu kommen und die Regenerationsbedingungen wesentlich zu verbessern, wodurch die gesetzlich limitierten Schadstoffe während der Regeneration massiv abgesenkt werden können.

Um höchste NO_x-Konvertierungsraten auch in dynamischen Hochlastzyklen zu erzielen, wurde ergänzend zur konventionellen NO_x-Speicherung ein System zur NO_x-Reduzierung mittels intermittierender HC-Einspritzung untersucht. Dessen Effizienz ist demnach insbesondere bei hohen Temperaturen und Raumgeschwindigkeiten gefordert, da hier der Speicherkatalysator im konventionellen Betrieb nicht mehr zufriedenstellend arbeitet. Die Untersuchungen haben allerdings gezeigt, dass gerade bei diesen Betriebsbedingungen jedoch nur geringe NO_x-Umsetzungsraten bei gleichzeitig verhältnismäßig hohem Kraftstoffmehrverbrauch darstellbar sind. Letzteres ist auf die Limitation der HC-Einspritzmenge bei hohen Temperaturen sowie die verkürzte Aufenthaltsdauer im NSK bei hohen Abgasmassenströmen zurückzuführen.

Die Erweiterung eines NSK/DPF-Systems mit einem passiven SCR verspricht hingegen auch bei dynamischen, hochlastigen Betriebsbedingungen höchste NO_x-Konvertierungen. Dabei ist insbesondere in jenen Bereichen, wo die NSK-Temperatur für eine ausreichend hohe Stickoxidreduktion zu hoch ist, eine massive Verringerung der NO_x-Emissionen feststellbar. Ein weiterer Vorteil des passiven SCR ist die verbesserte Robustheit gegenüber der Alterung - vor allem jener des NSK. Die optimale Regenerationsdauer des NSK zur Ammoniakproduktion ist dabei von einer Vielzahl an Parametern wie beispielsweise SCR-Temperatur und -Beladungszustand, NH₃-Schlupf, Kraftstoffverbrauch oder erhöhten HC- bzw. CO-Emissionen abhängig und erfordert eine mitunter komplexe Betriebsstrategie. Gleichermaßen wie beim Konzept mit intermittierender HC-Einspritzung kann auf das Mitführen eines zusätzlichen Reduktionsmittels verzichtet werden. Im Gegensatz zur intermittierenden HC-Einspritzung ergeben sich beim passiven SCR jedoch deutlich höhere NO_x-Konvertierungsraten im Hochtemperaturbereich und bei hohen Raumgeschwindigkeiten, bei gleichzeitig niedrigerem Kraftstoffmehrverbrauch.

In einem weiteren Kapitel werden verschiedene Niedrigstemissionskonzepte miteinander verglichen und ihr Potential hinsichtlich des Erreichens der SULEV30-Grenzwerte erörtert. Neben höchsten Konvertierungsraten der unterschiedlichen Schadstoffe ist dabei auch ein niedriger Kraftstoffverbrauch gefordert.

Die Ergebnisse am Motorprüfstand zeigen, dass mit der Kombination aus NO_x-Speicherkatalysator und SCR niedrigste Emissionen bei höchster Kraftstoffeffizienz darstellbar sind. Der Vorteil gegenüber anderen Systemen liegt insbesondere in der motornahen Stickoxidabgasnachbehandlung.

Obwohl sich die Emissionen des DOC/SDPF/SCR-Konzepts bei der vorliegenden Motor/Fahrzeugkombination knapp über dem SULEV30-Grenzwert befinden, bietet dieses Konzept bei Weiterentwicklungen in der Katalysatortechnologie durchaus das Potential die gewünschten Emissionen zu erreichen. Insbesondere beim Einbau von stark downgesizeden

Motoren in schweren Fahrzeugen erscheint dieses Konzept auch in Zukunft als konkurrenzfähig [134]. Darüber hinaus ist eine Einsparung des Unterboden-SCR denkbar, da letzterer nur einen vergleichsweise geringen Anteil am NO_x -Umsatz hat.

Zudem kommt es bei Systemen mit Niederdruck-AGR durch die NO_x -Rückführung zu einer Beeinflussung der motorisch generierten NO_x -Emissionen. Ein Vergleich des AdBlueverbrauchs zwischen unterschiedlichen Systemen zeigt zudem, dass theoretisch kein Mehrverbrauch an Reduktionsmittel bei Konzepten mit Niederdruck-AGR zu erwarten ist. Beim DOC/SDPF/SCR-System mit motornaher AdBlue-Dosierung und Niederdruck-AGR gelangt, bei auftretendem NH_3 -Schlupf nach SDPF, ein Teil der NH_3 wiederum in den Motor, wo der Ammoniak an einer Vielzahl an Reaktionen teilnimmt. Letzteres hat nicht nur Auswirkungen auf die Emissionen sondern auch auf den AdBlueverbrauch.

Ferner zeigt sich beim NSK/SCR-System, dass durch den eingesetzten elektrischen Heizer nicht nur eine hohe Alterungsstabilität besteht, wodurch die SULEV30-Grenzwerte hinsichtlich NO_x und NMOG auch mit gealterten Bauteilen erreicht, sondern auch die N_2O -Emissionen massiv verringert werden können. Aufgrund der vergleichsweise kurz benötigten Einschaltdauer des E-Heizers kann dieser in Zukunft möglicherweise durch motorinterne Heizmaßnahmen ersetzt werden [112]. Diesbezüglich zeigen Versuche mit neuen Prototypenkatalysatoren bereits ohne Thermomanagementmaßnahmen durchaus vielversprechende Ergebnisse. Andererseits wäre der Einsatz eines variablen Ventiltriebs denkbar [123] [124].

Als alternatives Konzept ohne elektrischen Heizer wäre das PNA/SDPF/SCR-Konzept zu nennen. Dieses System verspricht mit neuwertigen Bauteilen hohe Konvertierungsraten, die Einhaltung der SULEV30-Grenzwerte im gealterten Zustand ist jedoch durchwegs als kritisch zu beurteilen. Weitere Herausforderungen bestehen zudem durch die hohe NO_x -Desorptionstemperatur sowie die Empfindlichkeit gegenüber hohen Raumgeschwindigkeiten in Bereichen, wo der SDPF-Light-off noch nicht erreicht ist.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der NSK auch in Zukunft als Schlüsseltechnologie zum Erzielen niedrigster Emissionen betrachtet werden kann. Dies freilich mit moderat erhöhtem Systemaufwand wie beispielsweise den in dieser Arbeit gezeigten Konzepten, niedrigen Rohemissionen, moderatem Mehrverbrauch und weiter verbesserter Beschichtungstechnologie.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Abgaszusammensetzung bei $\lambda = 1.75$ (a) [3] und Schadstoffbildung im Dieselmotor über dem Luftverhältnis (b) [4]	4
Abbildung 2-2: Aufbau eines Abgaskatalysators [10]	7
Abbildung 2-3: Schritte der heterogenen Katalyse [12].....	8
Abbildung 2-4: Schema der NO_x -Speicherung während der Magerphase [17]	10
Abbildung 2-5: Schematischer Verlauf der NO_x -Ausgangskonzentration [17]	10
Abbildung 2-6: Schema der NSK-Regeneration mit Wasserstoff [17]	11
Abbildung 2-7: Mechanismen der Katalysatoralterung: (a) frischer Katalysator, (b) Sinterung des Supports, (c) Sinterung des Edelmetalls [17].....	13
Abbildung 2-8: Künftige Gesetzgebung für PKW-Motoren in Europa [17].....	14
Abbildung 2-9: Flottengrenzwerte und LEVIII-Emissionskategorien [51]	15
Abbildung 2-10: CAFE-Vorschriften für LDV [54]	16
Abbildung 2-11: Vergleich unterschiedlicher Abgasnormen in Europa und USA [16]	17
Abbildung 2-12: Originalmotor mit zweistufiger Aufladung (a) und modifizierter Motor am Prüfstand (b).....	18
Abbildung 3-1: Systemanordnung Fettverbrennung	19
Abbildung 3-2: Bereich der Fettkalibrierung im Motorkennfeld	21
Abbildung 3-3: Schema der Regelung im Fettbetrieb.....	22
Abbildung 3-4: Methodische Vorgehensweise bei der Kalibrierung.....	25
Abbildung 3-5: Ergebnisse des DoE-Modells bei Variation der Luftmasse sowie des POI-Einspritzbeginns im Betriebspunkt 1500/500kPa	26
Abbildung 3-6: Ergebnisse des DoE-Modells bei Variation der AGR-Ventil-Position sowie der POI	27
Abbildung 3-7: Methodische Vorgehensweise bei der manuellen Optimierung	27
Abbildung 3-8: Luftmassenvariation bei sonst konstant gehaltenen Variationsparametern in einem Betriebspunkt bei 1500min^{-1}	28
Abbildung 3-9: Vorteil der Applikation mit einer Piloteinspritzung über der Luftmasse	29
Abbildung 3-10: Ergebnisse des kalibrierten Kennfeldbereichs	30
Abbildung 3-11: Verbrauch und Ziel- λ im kalibrierten Fettkennfeld.....	31
Abbildung 3-12: NO_x -Emissionen und NO_2/NO_x -Verhältnis im Kennfeldbereich	32
Abbildung 3-13: Einspritzzeitpunkte und –Mengen im Lastschnitt.....	32
Abbildung 3-14: Einfluss der Nacheinspritzung auf Verbrennung und Emissionen	33
Abbildung 3-15: Emissionseinfluss des Zeitpunktes der Nacheinspritzung	34
Abbildung 3-16: λ -Variation bei 1500/500kPa	35
Abbildung 4-1: Versuchsaufbau bei den Detailuntersuchungen zum NSK	38
Abbildung 4-2: Untersuchte Betriebspunkte der NO_x -Speicherkatalysatoren [25]	38
Abbildung 4-3: NO_x -Speicherfähigkeit über Temperatur (a) [22] und Einfluss der Raumgeschwindigkeit beim Katalysator MY11 (b) [25]	39
Abbildung 4-4: Bevorzugter Betriebsbereich des NO_x -Speicherkatalysators [22]	40

Abbildung 4-5: Verhalten des NO _x -Speicher-katalysators im Magerbetrieb bei niedriger CO- und HC-Konzentration	41
Abbildung 4-6: Wachstum der Bariumnitratschicht während der Einspeicherung [17].....	42
Abbildung 4-7: Verhalten des NO _x -Speicher-katalysators im Magerbetrieb bei hoher CO- und HC-Konzentration	42
Abbildung 4-8: Einfluss der Katalysatorgröße auf das NO _x -Speicherverhalten.....	43
Abbildung 4-9: Schema der NSK-Regeneration mit Wasserstoff [17].....	44
Abbildung 4-10: Vorgang der NSK-Regeneration	46
Abbildung 4-11: Verhalten des NO _x -Speicher-katalysators während der Regeneration	48
Abbildung 4-12: N ₂ O-, H ₂ - und NH ₃ -Bildung während der Regeneration.....	49
Abbildung 4-13: Wassergasshiftreaktion im NSK.....	50
Abbildung 4-14: NH ₃ -Produktion im stationären fetten Betrieb	51
Abbildung 4-15: Verhalten beim Light-off.....	53
Abbildung 4-16: Charakterisierungsergebnisse für verschiedene NSK-Technologien [25]....	56
Abbildung 4-17: Einstellen (a) und erzielte kumulierte DeNO _x -Effizienz (b) [25].....	57
Abbildung 4-18: Verhalten der unterschiedlichen Technologien beim Light-off	58
Abbildung 4-19: Charakterisierungsergebnisse des neuen und gealterten RDE-Katalysators [25]	59
Abbildung 4-20: NO _x -Speicherkapazität bis zum Erreichen von 50%-NO _x -Schlupf.....	60
Abbildung 4-21: Regenerationsverhalten (a) und erzielte kumulierte DeNO _x -Effizienz (b) [25]	61
Abbildung 4-22: Vergleich des Light-offs zwischen neuem und gealterten NSK bei niedriger NO _x -Konzentration	62
Abbildung 4-23: Vergleich des Light-offs zwischen neuem und gealterten NSK bei hoher NO _x -Konzentration	63
Abbildung 4-24: Überprüfung auf irreversible Katalysatorschäden nach DeSO _x	65
Abbildung 4-25: NSK-Verhalten bei 50%-NO _x -Schlupf und unterschiedlichen Schwefelungszuständen.....	66
Abbildung 4-26: Light-off-Verhalten bei verschiedenen Sulfatisierungsgraden.....	67
Abbildung 4-27: Regenerationsverhalten im verschwefelten Zustand	67
Abbildung 4-28: Emissionen im FTP75 nach NSK.....	68
Abbildung 4-29: Einfluss der Schwefelung im US06	69
Abbildung 4-30: Methoden zur Entschwefelung	71
Abbildung 4-31: Detail der Schwefelauflagerung	72
Abbildung 4-32: Schematische Vorstellung des Desulfatisierungsablaufes.....	73
Abbildung 4-33: Einfluss der Temperatur auf das Entschwefelungsverhalten.....	74
Abbildung 4-34: Einfluss der Mager/Fettzeiten auf die Katalysatortemperatur.....	75
Abbildung 4-35: Desorptionsdauer bei unterschiedlichen Schwefelbeladungen.....	76
Abbildung 4-36: Einfluss von Mager/Fettdauern und Luftverhältnis auf den Schwefelaustrag und weitere Reaktionsprodukte [85]	77
Abbildung 4-37: Ermittlung des kraftstoffspezifischen Schwefelaustrags [85]	78
Abbildung 4-38: Ungünstige Bereiche für DeSO _x ierung [85].....	79
Abbildung 4-39: Bilanzierung des eingespeicherten Schwefels über die Zeit [85].....	81

Abbildung 4-40: Schwefelbilanzierung bei unterschiedlichen Temperaturen [85]	82
Abbildung 4-41: Prinzip des Verschwefelungsmodells	85
Abbildung 4-42: Detaillierter Aufbau des Modells.....	86
Abbildung 4-43: Modelloberfläche vor und nach der Implementierung der Verschwefelung	86
Abbildung 4-44: Gemessene Schwefel-Adsorptionsrate über die Zeit und NSK- Verschwefelungszustand	87
Abbildung 4-45: Gemessene und eingepasste kumulierte SO _x -Speichermengen und r _S	88
Abbildung 4-46: Einfluss des CO- und HC-Niveaus auf r _S	89
Abbildung 4-47: Reproduzierbarkeit der Messungen im NSK-Modell ohne Verschwefelung	92
Abbildung 4-48: Vergleich von Messung und Simulation bei 50%-NO _x -Schlupf ohne Verschwefelung.....	93
Abbildung 4-49: Vergleich von Messung und Simulation im FTP75 ohne Verschwefelung..	93
Abbildung 4-50: Vergleich von Messung und Simulation im US06 ohne Verschwefelung ...	94
Abbildung 4-51: Ergebnisse der Parametrierung	95
Abbildung 4-52: Reproduzierbarkeit der Verschwefelung	96
Abbildung 4-53: Reproduzierbarkeit im FTP75 und US06	97
Abbildung 4-54: Vergleich der Simulations- und Messergebnisse.....	97
Abbildung 4-55: Wirkung des Verschlechterungsfaktors f ₁ bei einem NO _x -Speichertest.....	98
Abbildung 4-56: Wirkung des Verschlechterungsfaktors f ₂ bei einem NO _x -Speichertest.....	99
Abbildung 4-57: Wirkung des Verschlechterungsfaktors f ₃ bei einem NO _x -Speichertest.....	99
Abbildung 4-58: Ergebnis bei Kombination von f ₂ und f ₃ bei einem NO _x -Speichertest	100
Abbildung 4-59: Verläufe bei zwei unterschiedlichen NO _x -Speichertests	100
Abbildung 4-60: Reproduzierbarkeit bei unterschiedlichen NO _x -Speichertests	101
Abbildung 4-61: Verlauf der Verschlechterungsfaktoren	101
Abbildung 4-62: Vergleich der Ergebnisse im FTP75	102
Abbildung 4-63: Vergleich der Ergebnisse im US06.....	103
Abbildung 4-64: NO _x -Emissionen nach NSK bei durchgängigem Betrieb im FTP75	103
Abbildung 4-65: Adsorbierte Schwefelmengen beim permanenten Betrieb in unterschiedlichen Zyklen.....	104
Abbildung 4-66: Reichweite bis zur nächsten Desulfatisierung im NEDC	105
Abbildung 4-67: Kraftstoffmehrerbrauch nach 100 NEDC	106
Abbildung 5-1: Abgebildete Zyklen am Motorprüfstand.....	109
Abbildung 5-2: Temperaturen in den verschiedenen Zyklen für das C-Segment-Fahrzeug..	110
Abbildung 5-3: NSK-Regeneration im CADC	111
Abbildung 5-4: Versuchsaufbau des NSK/cDPF-Systems	112
Abbildung 5-5: Emissionsergebnisse für verschiedene Fahrzeuge im CADC mit NSK MY11	113
Abbildung 5-6: Emissionen nach NSK für verschiedene Fahrzeuge im CADC mit NSK MY11	114
Abbildung 5-7: Fahrzeugvergleich im CADC für zwei unterschiedliche Technologien	115
Abbildung 5-8: Kumulierte Emissionen nach NSK zweier Katalysatortechnologien im CADC	116
Abbildung 5-9: Vergleich neuer und gealterter NSK der Technologie MY11 im CADC.....	117

Abbildung 5-10: Emissionen im PARIS-Zyklus	118
Abbildung 5-11: Systemaufbau ENSK	119
Abbildung 5-12: Vorteile des ENSK bei Regeneration	120
Abbildung 5-13: Emissionsergebnis für das C-Segment-Fahrzeug mit ENSK im PARIS- Zyklus für die Technologie MY11	121
Abbildung 5-14: Erweiterte Regenerationsmöglichkeiten durch Lastanhebung	122
Abbildung 5-15: Emissionsergebnisse im NEDC mit ENSK für die Technologie RDE neu	123
Abbildung 5-16: Versuchsaufbau zur NSK-Betriebserweiterung mittels HC-Einspritzung .	124
Abbildung 5-17: Konstruktion des Abgasstranges für HC-Einspritzung	125
Abbildung 5-18: Frequenzvariation bei HC-Einspritzung (a) und Vergleich zweier Einspritzfrequenzen (b)	126
Abbildung 5-19: Emissionen nach NSK in Abhängigkeit des Kraftstoffmehrverbrauches ..	127
Abbildung 5-20: Emissionen nach 4 ^{er} NSK und nach 6 ^{ter} NSK (a) und NO _x -Konvertierung über Kraftstoffmehrverbrauch und Einspritzfrequenz (b)	128
Abbildung 5-21: NO _x -Reduktion, Kraftstoffmehrverbrauch (KMV) und THC-Schlupf im Abgasmassenstromkennfeld (a) und Einfluss der NO _x -Konvertierung durch AGR- Zugabe (b)	129
Abbildung 5-22: Emissionen nach NSK bei Ein- und Ausschalten der HC-Dosierung	130
Abbildung 5-23: Lastrampen (Start mit leerem NSK)	131
Abbildung 5-24: Mögliche Systemanordnungen passives SCR	132
Abbildung 5-25: NH ₃ -Produktion während NSK-Regeneration	133
Abbildung 5-26: Einfluss des passiven SCR im CADC	134
Abbildung 5-27: Stabilität gegenüber Katalysatoralterung durch das passive SCR	135
Abbildung 5-28: NH ₃ -Füllstand im CADC	136
Abbildung 5-29: Variation unterschiedlicher Regenerationszeiten im CADC	137
Abbildung 6-1: Schema des Motorkonzepts	141
Abbildung 6-2: Vergleich unterschiedlicher AGR-Konzepte	142
Abbildung 6-3: Untersuchte Konzepte am Motorprüfstand	142
Abbildung 6-4: Ergebnisse und Kraftstoffmehrverbrauch der Konzepte im FTP75	144
Abbildung 6-5: Vergleich der Systeme im FTP75	145
Abbildung 6-6: NH ₃ -Verbrauch bei auftretendem Ammoniakschlupf nach SDPF bzw. vor Niederdruck-AGR-Entnahme	147
Abbildung 6-7: Theoretische NO _x -Molenströme in % bei 100%-DeNO _x -Wirkung im SDPF bzw. SCR, ohne NH ₃ -Schlupf und systemunabhängiger NO _x -Bildung im Motor von 55%	148
Abbildung 6-8: Gebildete Reaktionsprodukte aus rückgeführtem NH ₃	149
Abbildung 6-9: NO _x -Emissionsverläufe nach SDPF und nach SCR	150
Abbildung 6-10: Verläufe bei Anwendung von HD- bzw. ND-AGR im Warmlauf des FTP75	151
Abbildung 6-11: Emissionen entlang unterschiedlicher Abgasnachbehandlungskomponenten	153
Abbildung 6-12: NO ₂ /NO _x -Verhältnis und Konvertierungsraten im FTP75	154
Abbildung 6-13: Variation des E-Heizer-Betriebes	155

Abbildung 6-14: Reduzierung der N ₂ O-Emissionen durch elektrisches Heizen im FTP75 ..	156
Abbildung 6-15: Auswirkung der Alterung im FTP75	157
Abbildung 6-16: Emissionen für neue und gealterte Bauteile im FTP75	158
Abbildung 6-17: Konvertierungsraten für neue und gealterte Bauteile im FTP75 mit E-Heizer	159
Abbildung 6-18: Emissionen im US06	160
Abbildung 6-19: Katalysatoreinfluss im FTP75	161
Abbildung 6-20: Systemanordnung und NO _x -Reduzierung im PNA/SDPF/SCR-System	163
Abbildung 6-21: PNA-Verhalten bei stationären Versuchen.....	164
Abbildung 6-22: PNA-Verhalten im FTP75 und anschließender Lastrampe	165
Abbildung 6-23: Ergebnisse des PNA/SDPF/SCR-Konzepts im FTP75.....	166
Abbildung 0-1: Weitere Kennfelder der Fettkalibrierung.....	187

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Technische Daten des Motors	18
Tabelle 5-1: Simulierte Fahrzeuge	108
Tabelle 0-1: Untersuchte NO _x -Speicher-katalysatoren.....	188
Tabelle 0-2: Parametrierungswerte für das Verschwefelungsmodell.....	188
Tabelle 0-3: Verwendete Katalysatoren für NSK-Emissionskonzepte	189
Tabelle 0-4: Verwendete Katalysatoren für SULEV30-Konzeptvergleich.....	190
Tabelle 0-5: Verwendete Katalysatoren beim NSK/SCR-System ohne E-Heizer	190
Tabelle 0-6: Verwendete Katalysatoren beim PNA/SDPF/SCR-System.....	190

Literaturverzeichnis

- [1] A. Schnieder und T. Sommerlatte, Die Zukunft der deutschen Wirtschaft: Visionen für 2030, Erlangen: Publicis Kommunikations AG, 2010.
- [2] A. Wimmer, Thermodynamik des Verbrennungsmotors, Vorlesungsskriptum, Technische Universität Graz, 2012.
- [3] K. Mollenhauer und H. Tschöke, Handbuch Dieselmotoren, Springer Verlag, 2007.
- [4] H. Eichlseder, Verbrennungskraftmaschinen Vertiefte Ausbildung, Vorlesungsskriptum, Technische Universität Graz, 2012.
- [5] G. Merker und C. Schwarz, Grundlagen Verbrennungsmotoren, Vieweg+Teubner Verlag, 2009.
- [6] T. Sams, Schadstoffbildung und Emissionsminimierung bei KFZ, Vorlesungsskriptum, Technische Universität Graz, 2010.
- [7] R. Pischinger, M. Klell und T. Sams, Thermodynamik der Verbrennungskraftmaschine, Springer Verlag, 2001.
- [8] P. Sturm, Traffic and Air Quality, Vorlesungsskriptum, Technische Universität Graz, 2015.
- [9] J. Koop, Detaillierte Modellierung der Pt-katalysierten Schadstoffminderung in Abgasen moderner Verbrennungsmotoren, Dissertation, Universität Karlsruhe, 2008.
- [10] N. Mladenov, Modellierung von Autoabgaskatalysatoren, Dissertation, Universität Karlsruhe, 2009.
- [11] D. Chan, Thermische Alterung von Dieseloxydationskatalysatoren und NO_x-Speicher-katalysatoren, Dissertation, Universität Karlsruhe, 2013.
- [12] F. Joos, Technische Verbrennung: Verbrennungstechnik, Verbrennungsmodellierung, Emissionen, Springer Verlag, 2006.
- [13] Robert Bosch GmbH, Kraftfahrtechnisches Taschenbuch, Vieweg+Teubner Verlag, 2011.
- [14] K. Reif, Dieselmotor - Management im Überblick einschließlich Abgastechnik, Springer Verlag, 2012.
- [15] C. Hagelüken, Autoabgaskatalysatoren: Grundlagen - Herstellung - Entwicklung - Recycling - Ökologie, Expert Verlag GmbH, 2010.
- [16] T. Mayr, Experimentelle Untersuchungen verschiedener Diesel-Abgasnachbehandlungskonzepte für die Richtlinie LEV3 SULEV, Masterarbeit, Technische Universität Graz, 2013.
- [17] K. Hauff, Thermische Alterung und reversible Deaktivierung von Dieseloxydations- und NO_x-Speicher-katalysatoren, Dissertation, Universität Stuttgart, 2013.
- [18] D. Chan, Wechselwirkungen zwischen Sauerstoff- und NO_x-Speicherung in Dieselaabgaskatalysatoren, Praktikumsbericht, Universität Karlsruhe, 2009.
- [19] U. Nieken, G. Eigenberger, O. Deutschmann, V. Schmeißler, J. Koop und D. Chatterjee, Modellierung und Simulation der NO_x-Minderung an Speicher-katalysatoren in sauerstoffreichen Abgasen, Abschlussbericht über das Vorhaben Nr. 608332, Universität Stuttgart, 2006.
- [20] F. Rohr, A. Sundararajan, W. Müller, O. Heimpl und J. Dornoff, „Neue, effiziente NO_x Speicher-katalysatoren für die neue EU6 Serieneinführung des BMW 330d,“ 17. Aachener

- Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik, Aachen, 2008.
- [21] W. Epling, L. Campbell, A. Yezerets, N. Currier und J. Parks, Overview of the Fundamental Reactions and Degradation Mechanisms of NO_x Storage/Reduction Catalysts, *Catalysis Reviews*, 46 (2):163-245, 2007.
- [22] K. Hadl, E. Schutting, H. Eichlseder, A. Beichtbuchner, L. Bürgler und A. Danninger, Diesel-Abgasnachbehandlungskonzepte zur Erfüllung künftiger Gesetzgebungen basierend auf dem NO_x-Speicher-katalysator, 35. Internationales Wiener Motorensymposium, Wien, 2014.
- [23] D. H. Kim, Y.-H. Chin, J. H. Kwak, J. Szanyi und C. Peden, Changes in Ba phases in BaO/Al₂O₃ upon thermal aging and H₂O treatment, *Catalysis Letters*, 105 (3-4): 259-268, 2005.
- [24] H. Kerskes, NO_x-Speicher-katalysatoren und ihr Einsatz in Diesel-Fahrzeugen, Dissertation, Universität Stuttgart, 2000.
- [25] M. Brandecker, Experimentelle Untersuchungen an NO_x-Speicher-katalysatoren bei einem PKW-Dieselmotor, Masterarbeit, Technische Universität Graz, 2013.
- [26] J. Wang, J. Yaying, V. Easterling, M. Crocker, M. Dearth und R. McCabe, The effect of regeneration conditions on the selectivity of NO_x reduction in a fully formulated lean NO_x trap catalyst, *Catalysis Today*, 175: 83-92, 2011.
- [27] P. Forzatti, L. Lietti, I. Nova, F. Prinetto und G. Ghiotti, Reaction pathway of the reduction by CO under dry conditions of NO_x species stored onto Pt-Ba/Al₂O₃ Lean NO_x Trap catalysts, *Journal of Catalysis*, 274 (2):163-175, 2010.
- [28] F. Terres und D. Froese, Der EHC - Das richtige System für kommende Emissionsgrenzwerte ?, *MTZ*, 56 (9): 486-487, 1995.
- [29] B. Grosch, Optimierte Katalysatortechnik, *ATZ*, 93 (6): 329-330, 1991.
- [30] W. Kiefer, B. Plodek, P. Ehmman, R. Feldwisch-Drentrup und J. Diringer, BMW 750i mit elektrisch beheiztem Katalysator, *MTZ*, 59 (11): 752-761, 1998.
- [31] A. Winkler, D. Ferri und M. Aguirre, The influence of chemical and thermal aging on the catalytic activity of a monolithic diesel oxidation catalyst, *Applied Catalysis B*, 93 (1-2): 177-184, 2009.
- [32] O. Deutschmann und J.-D. Grunwaldt, Abgasnachbehandlung in mobilen Systemen: Stand der Technik, Herausforderungen und Perspektiven, *Chemie Ingenieur Technik*, 85 (5): 595-617, 2013.
- [33] P. Koci, Catalytic monolith reactors with surface deposition of gas components - Applications in automobile exhaust gas conversion, Dissertation, Technische Universität Prag, 2005.
- [34] N. Fekete, R. Kemmler, D. Voigtländer, B. Krutzsch, E. Zimmer, G. Wenninger, W. Strehau, J. van den Tilaart, J. Leyrer, E. Lox und W. Müller, Evaluation of NO_x Storage Catalysts for Lean Burn Gasoline Fueled Passenger Cars, SAE technical papers, 970746, 1997.
- [35] T. Toops, B. Bunting, K. Nguyen und A. Gopinath, Effect of engine-based thermal aging on surface morphology and performance of Lean NO_x Traps, *Catalysis Today*, 123: 285-292, 2007.
- [36] L. Carol, N. Newman und G. Mann, High Temperature Deactivation of Three-Way Catalyst, SAE technical papers, 892040, 1989.

- [37] A. Russell und W. Epling, Diesel Oxidation Catalysts, *Catalysis Reviews*, 53 (4): 337-423, 2011.
- [38] R. Heck, M. Farrauto und S. Gulati, *Catalyst Deactivation in Catalytic Air Pollution Control*, Wiley VCH, 2009.
- [39] R. Clayton, M. Harold, V. Balakotaiah und C. Wan, Pt dispersion effects during NO_x storage and reduction on Pt/BaO/Al₂O₃ catalysts, *Applied Catalysis B*, 90 (3-4): 662-676, 2009.
- [40] J. Giesshoff, *Der Autoabgaskatalysator: Zusammensetzung, Herstellung und Entwicklungstendenzen in Autoabgaskatalysatoren*, Expert Verlag, 2005.
- [41] M. Eberhardt, R. Riedel, U. Gobel, J. Theis und E. Lox, Fundamental investigations of thermal aging phenomena of model NO_x storage systems, *Topics in Catalysis*, 30/31: 135-142, 2004.
- [42] M. Casapu, J. Grunwaldt, M. Maciejewski, A. Baiker, M. Wittrock, U. Göbel und S. Eckhoff, Thermal ageing phenomena and strategies towards reactivation of NO_x-storage catalysts, *Topics in Catalysis*, 42/43: 3-7, 2007.
- [43] S. Geckler, D. Tomazic, V. Scholz, M. Whalen, D. Mckinnon, J. Orban, R. Gorse, O. Bailey und J. Hoelzer, Development of a Desulfurization Strategy for a NO_x Adsorber Catalyst System, SAE technical papers, 2001-01-0510, 2001.
- [44] A. Maßner, NO_x-Minderung bei Dieselnutzfahrzeugen mittels Kombination von NO_x-Speicherkatalysatoren und SCR-Katalysator, Dissertation, Universität Stuttgart, 2009.
- [45] C. Brinkmeier, G. Eigenberger, J. Bernnat, U. Tuttlies, V. Schmeisser und F. Opferkuch, Autoabgasreinigung - eine Herausforderung für die Verfahrenstechnik, *Chemie Ingenieur Technik*, 77 (9): 1333-1355, 2005.
- [46] „DieselNet,“ [Online]. Available: www.dieseln.net. [Zugriff am 16. 07. 2014].
- [47] N. Steininger, Competing European Emission Targets with RDE test procedures for light duty vehicles, International Conference on Real Driving Emissions, Bonn, 2013.
- [48] O. Herrmann, S. Visser, D. Queck, K. Uchiyama, K. Takeuchi, K. Ishizuka, T. Schnorbus und J. Schraub, Combustion Improvement and Emission Control Technologies Supporting the Coming New Cycle Requirements for Passenger Car Diesel Engines, 22nd Aachen Colloquium Automobile and Engine Technology, Aachen, 2013.
- [49] K. Hadl, H. Eichseder, E. Schutting, A. Beichtbuchner und L. Bürgler, Diesel-Abgasnachbehandlungskonzepte für die Richtlinie LEVIII SULEV, 2. Internationaler Motorenkongress, Baden-Baden, 2015.
- [50] H. Wancura, Simulatorische Untersuchung von Hardwarekonfigurationen eines Diesel-PKW-Abgasstranges, Masterarbeit, Technische Universität Graz, 2012.
- [51] L. Krämer, G. Buschmann, L. Stiegler, F. Bunar, S. Richardson und F. Hansen, Mit der Diesel-Abgasnachbehandlung auf dem Weg zum "Super-Ultra-Niedrig-Emissionsfahrzeug (SULEV)", 34. Internationales Wiener Motorensymposium, Wien, 2013.
- [52] „California Air Resources Board,“ [Online]. Available: www.arb.ca.gov. [Zugriff am 15. 11. 2014].
- [53] Worldwide Emissions Standards - Passenger Cars and Light Duty Vehicles, Delphi Innovation for the Real World, 2014/2015.

- [54] EPA and NHTSA Set Standards to Reduce Greenhouse Gases and Improve Fuel Economy for Model Years 2017-2025 Cars and Light Trucks, Office of Transportation and Air Quality, EPA-420-F-12-051, August 2011.
- [55] J. Neeft, M. Makkee und J. Moulijn, Diesel particulate emission control, *Fuel Processing Technology*, 47: 1-69, 1996.
- [56] H. Abdulhamid, E. Fridell und M. Skoglundh, Influence of the type of reducing agent (H_2 , CO , C_3H_6 and C_3H_8) on the reduction of stored NO_x in a $Pt/BaO/Al_2O_3$ model catalyst, *Topics in Catalysis*, 30/31: 161-168, 2004.
- [57] T. Szailer, H. K. Ja, H. K. Do, J. Hanson, C. Peden und J. Szanyi, Reduction of stored NO_x on Pt/Al_2O_3 and $Pt/BaO/Al_2O_3$ catalysts with H_2 and CO , *Journal of catalysis*, 239 (1): 51-64, 2006.
- [58] L. Lietti, P. Forzatti, I. Nova und E. Tronconi, NO_x Storage Reduction over $Pt/Ba/y-Al_2O_3$ Catalyst, *Journal of Catalysis*, 204 (1): 175-191, 2001.
- [59] B. West, S. Huff, J. Parks, S. Lewis, J.-S. Choi, W. Partidge und J. Storey, Assessing Reductant Chemistry During In-Cylinder Regeneration of Lean NO_x Traps, SAE technical papers, 2004-01-3023, 2004.
- [60] S. Huff, B. West, J. Parks, M. Swartz, J. Green und R. Graves, In-Cylinder Regeneration of Lean NO_x Trap Catalysts Using Low Temperature Combustion, SAE technical papers, 2006-01-1416, 2006.
- [61] M. Swartz, S. Huff, J. Parks und B. West, Intra-Catalyst Reductant Chemistry and NO_x Conversion of Diesel Lean NO_x Traps at Various Stages of Sulfur Loading, SAE technical papers, 2006-01-3423, 2006.
- [62] J. Hadler, F. Rudolph, R. Dorenkamp, M. Kösters, D. Mannigel und B. Veldten, Der neue 2.0-l-TDI-Motor von Volkswagen für niedrigste Abgasgrenzwerte - Teil 2, *MTZ*, 69 (6): 534-539, 2008.
- [63] F. Otto, K. Rößler, C. Bertram und A. Fürhapter, Potenziale des aufgeladenen monovalenten Ergasmotors beim PKW, 11. Tagung Der Arbeitsprozess des Verbrennungsmotors, Graz, 2007.
- [64] P. Koci, F. Plat, J. Stepanek, S. Barova, M. Marek, M. Kubicek, V. Schmeißer, D. Chatterjee und M. Weibel, Global kinetic model for the regeneration of NO_x storage catalyst with CO , H_2 and C_3H_6 in the presence of CO_2 and H_2O , *Catalysis Today*, 147: 257-264, 2009.
- [65] A. Beichtbuchner, L. Bürgler, H. Wancura, M. Weißbäck, J. Pramhas und E. Schutting, HSDI Diesel on the way to SULEV - Concept Evaluation, 21st Aachen Colloquium Automobile and Engine Technology, Aachen, 2012.
- [66] E. Fridell, H. Persson, B. Westerberg, L. Olsson und M. Skoglundh, The mechanism for NO_x storage, *Catalysis Letters*, 66 (1-2): 71-74, 2000.
- [67] J. Gerhardt, T. Heiter, C. Kern, R. Maier, D. Samuelsen, M. Strobel und D. Welting, Denoxtronic 5 und weitere BOSCH-Systemlösungen zur Erfüllung der "Post EU6"-Anforderungen, 34. Internationales Wiener Motorensymposium, Wien, 2013.
- [68] C. Stach, R. Maier, J. Gerhardt und S. Scherer, Aktive $DeNO_x$ Maßnahmen für kleine Diesel-PKW: DiAir - eine Alternative zur SCR, 8. Internationales Forum Abgas- und Partikelemissionen, Ludwigsburg, 2014.

- [69] A. Paterson, D. Rosenberg und J. Anderson, Possible role of spillover processes in the operation of NO_x storage and reduction catalysts, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 138: 429-436, 2001.
- [70] K. Kabin, P. Khanna, R. Muncrief, V. Medhekar und M. Harold, Monolith and TAP reactor studies of NO_x storage on Pt/BaO/Al₂O₃: Elucidating the mechanistic pathways and roles of Pt, *Catalysis Today*, 114: 72-85, 2006.
- [71] E. Fridell, M. Skoglundh, B. Westerberg, S. Johansson und G. Smedler, NO_x Storage in Barium-Containing Catalysts, *Journal of Catalysis*, 183 (2): 196-209, 1999.
- [72] D. Chatterjee, P. Koci, V. Schmeißler, M. Marek, M. Weibel und B. Krutzsch, Modelling of a combined NO_x storage and NH₃-SCR catalytic system for Diesel exhaust gas aftertreatment, *Catalysis Today*, 151: 395-409, 2010.
- [73] L. Cao, J. Ratts, A. Yezerets, N. Currier, J. Caruthers, F. Ribeiro und W. Deglass, Kinetic Modeling of NO_x Storage/Reduction on Pt/BaO/Al₂O₃ Monolith Catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47: 9006-9017, 2008.
- [74] L. Cumaratunge, S. Mulla, A. Yezerets, N. Currier, W. Delgass und F. Ribeiro, Ammonia is a hydrogen carrier in the regeneration of Pt/BaO/Al₂O₃ NO_x traps with H₂, *Journal of Catalysis*, 246 (1): 29-34, 2007.
- [75] S. Mulla, S. Chaugule, A. Yezerets, N. Currier, W. Delgass und F. Ribeiro, Regeneration mechanism of Pt/BaO/Al₂O₃ lean NO_x trap catalyst with H₂, *Catalysis Today*, 136: 136-145, 2008.
- [76] B. Breitegger, C. Doppler, M. Kilinc, A. Beichtbuchner und K. Hadl, Regeneration control of a LNT via a dynamic NO_x-Sensor, 14th Stuttgart International Symposium Automotive and Engine Technology, Stuttgart, 2014.
- [77] T. Szailer, J. Kwak, D. Kim, J. Hanson, C. Peden und J. Szanyi, Reduction of stored NO_x on Pt/Al₂O₃ and Pt/BaO/Al₂O₃ catalysts with H₂ and CO, *Journal of Catalysis*, 239 (1): 51-64, 2006.
- [78] P. Spurk, S. Frantz, F. Schütze, H. Noack und W. Müller, Die NO₂-Bildung am DOC/DPF-System - Eine Systemanalyse, 6. Internationales Forum Abgas- und Partikel-Emissionen, Ludwigsburg, 2010.
- [79] K. Hauff, U. Tuttlies, G. Eigenberger und U. Nieken, Reaction Kinetics of Aged NO_x Storage Catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(25): 8399-8409, 2013.
- [80] D. Chan, K. Hauff, U. Nieken und O. Deutschmann, Vereinfachte Modellanpassung für gealterte Dieseloxydations- und NO_x-Speicherkatalysatoren, *MTZ*, 74 (12): 1002-1009, 2013.
- [81] N. Rankovic, C. Chizallet, A. Nicolle, D. Berthout und P. Da Costa, Sulfur Deactivation of NO_x Storage Catalysts: A multiscale Modeling Approach, *OGST Journal*, 68 (6): 995-1005, 2013.
- [82] D. Maroteaux, J. Beaulieu und S. D'Oria, Entwicklung der NO_x-Nachbehandlung für Renault Dieselmotoren, *MTZ*, 71 (3): 184-189, 2010.
- [83] I. Hachisuka, H. Hirata, Y. Ikeda und S. Matsumoto, Deactivation Mechanism of NO_x Storage-Reduction Catalyst and Improvement of Its Performance, *SAE technical papers*, 2000-01-1196, 2000.
- [84] A. Amberntsson, M. Skoglundh, M. Jonsson und E. Fridell, Investigations of sulphur

- deactivation of NO_x storage catalysts: in uence of sulphur carrier and exposure conditions, *Catalysis Today*, 73: 279-286, 2002.
- [85] L. Draxler, Untersuchungen unterschiedlicher NO_x-Speicherkonzepte für PKW-Dieselmotoren zur Erfüllung künftiger US-Emissionsgesetzgebungen, Masterarbeit, Technische Universität Graz, 2015.
- [86] L. Hu und S. Williams, Sulfur Poisoning and Regeneration of Pd Catalyst under Simulated Emission Conditions of Natural Gas Engine, SAE technical papers, 2007-01-4037, 2007.
- [87] P. Gelin, L. Urfels, M. Primet und E. Tena, Complete oxidation of methane at low temperature over Pt and Pd catalysts for the abatement of lean-burn natural gas fuelled vehicle emissions: influence of water and sulphur containing compounds, *Catalysis Today*, 83: 45-57, 2003.
- [88] J. Pazmino, J. Miller, S. Mulla, N. Delgass und F. Rbeiro, Kinetic studies of the stability of Pt for NO oxidation: Effect of sulfur and long-term aging, *Journal of Catalysis*, 282 (1):13-24, 2011.
- [89] P. Engström, A. Amberntsson, M. Skoglundh, E. Fridell und G. Smedler, Sulphur dioxide interaction with NO_x storage catalysts, *Applied Catalysis B*, 22 (4): L241-L248, 1999.
- [90] A. Amberntsson, E. Fridell und M. Skoglundh, Influence of patinum and rhodium composition on the NO_x storage and sulphur tolerance of a barium based NO_x storage catalyst, *Applied Catalysis B*, 46 (3): 429-439, 2003.
- [91] E. Fridell, A. Amberntsson, L. Olsson, A. Grant und M. Skoglundh, Patinum oxidation and sulphur deactivation in NO_x storage catalysts, *Topics in Catalysis*, 30/31: 143-146, 2004.
- [92] A. Amberntsson, M. Skoglundh, S. Ljungström und E. Fridell, Sulfur deactivation of NO_x storage catalysts: in uence of expsure conditions and noble metal, *Journal of Catalysis*, 217 (2):253-263, 2003.
- [93] R. van Basshuysen und F. Schäfer, *Handbuch Verbrennungsmotor*, Springer Verlag, 2014.
- [94] F. Rohr, I. Grißtede, U. Göbel und W. Müller, Dauerhaltbarkeit von NO_x-Nachbehandlungssystemen für Dieselmotoren, *MTZ*, 69 (3): 212-219, 2008.
- [95] J. Li, J. Theis, W. Chun, C. Goralski, R. Kudla, J. Ura, W. Watkins, M. Chattha und R. Hurley, Sulfur Poisoning and Desulfation of the Lean NO_x Trap, SAE technical papers, 2001-01-2503, 2001.
- [96] J. Theis, J. Ura und R. McCabe, The Effects of Sulfur Poisoning and Desulfation Temperature on the NO_x Conversion of LNT+SCR Systems for Diesel Applications, SAE technical papers, 2010-01-0300, 2010.
- [97] D. Monroe und W. Li, Desulfation Dynamics of NO_x Storage Catalysts, SAE technical papers, 2002-01-2886, 2002.
- [98] M. Guyon, F. Blejean, C. Bert und L. Faou, Impact of Sulfur on NO_x Trap Catalyst Activity - Study of the Regeneration Conditions, SAE technical papers, 982607, 1998.
- [99] F. A. Lafossas, A. Manetas, A. Mohammadi, M. Kalogirou, G. Koltsakis, Z. Samaras, M. Iida und K. Yoshida, Evaluation of Sulfation and Lean/Rich Desulfation of a NO_x Storage Reduction Catalyst Using an Advanced NSR Model, SIA Conference 2014, Rouen, 2014.
- [100] F. A. Lafossas, C. Manetas, A. Mohammadi, M. Kalogirou, G. Koltsakis, Z. Samaras, M. Iida

- und M. Inoue, Sulfation and lean/rich desulfation of a NO_x storage reduction catalyst: Experimental and simulation study, *International Journal of Engine Research*, 16 (2): 197-212, 2014.
- [101] AVL List GmbH, AVL Emission Report Pollutant EU Passenger Cars, Light & Medium Duty Vehicles, AVL List GmbH, Broschüre, Stand: 13.01.2014.
- [102] S. Hausberger, M. Rexeis, R. Luz und N. Furian, Die Rolle von CO₂ und RDE in der zukünftigen Emissionsgesetzgebung von PKW und Nutzfahrzeugen, 14. Tagung der Arbeitsprozess des Verbrennungsmotors, Graz, 2013.
- [103] S. Hausberger und S. Lipp, Auswertemethoden für On-Board Emissionstests von PKW und LNF für die zukünftige Emissionsgesetzgebung, 8. Internationales Forum Abgas- und Partikelemissionen, 2014.
- [104] M. Inoue, T. Fukuma, Y. Bisaiji und K. Yoshida, Di-Air: The new DeNO_x System for Future Emission Compliance, 20th Aachen Colloquium Automobile and Engine Technology, Aachen, 2011.
- [105] Y. Bisaiji, K. Yoshida, M. Inoue, K. Umemoto und T. Fukuma, Development of Di-Air - A New Diesel deNO_x System by adsorbed Intermediate Reductants, SAE technical papers, 2011-01-2089, 2011.
- [106] T. Fukuma, N. Oikawa, M. Takeda, S. Nakayama, K. Yoshida und Y. Nozaki, Toyota's Entwicklungsstrategie für Diesel-PKW Abgasnachbehandlungstechnologie, 35. Internationales Wiener Motorensymposium, Wien, 2014.
- [107] J. Schommers, C. Enderle, H. Breitbach, B. Lindemann, M. Stotz und M. Paule, Weltweite Emissionsstrategie mit BLUETEC für Pkw-Diesel-Antriebe, 15. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentchnik, Aachen, 2006.
- [108] A. Kaiser und B. Keppeler, Verfahren zum Betrieb einer Brennkraftmaschine mit Abgasreinigungsanlage, Patent DE 10 2005 005 664 A1, 20.04.2006.
- [109] K. Harth, M. Caudle, Y. Li, A. Punke, M. Hilgendorff, G. Grubert und T. Neubauer, Emissionskontrolle in Diesel-PKW für die strenge Euro 6c Norm, 35. Internationales Wiener Motorensymposium, Wien, 2014.
- [110] G. Grubert, A. Punke, M. Hilgendorff, T. Neubauer, M. Caudle und Y. Li, Passenger Car Diesel meeting Euro 6c Legislation: The next Generation LNT Catalyst Systems, 5th IAV MinNO_x Conference, Berlin, 2014.
- [111] „Diesel und die USA,“ [Online]. Available: www.welt.de. [Zugriff am 30.04.2015].
- [112] A. Beichtbuchner, H. Wancura, M. Weissbäck und K. Hadl, Konzepte zur Diesel-Abgasnachbehandlung für die Richtlinie LEV 3, *MTZ*, 74 (7-8): 574-579, 2013.
- [113] A. Beichtbuchner, L. Bürgler, M. Weissbäck, R. Cerna und K. Hadl, SULEV Emissions for PC Diesel? - An integrated approach for lowest emissions, SIA Conference 2014, Rouen, 2014.
- [114] M. Weissbäck, R. Dreisbach, A. Beichtbuchner und L. Bürgler, Der zukünftige HSDI Diesel - Dynamisch, sauber und effizient, 26. Internationale AVL Konferenz "Motor und Umwelt", Graz, 2014.
- [115] AVL List GmbH, AVL Emission Report Pollutant - CALIFORNIA Greenhouse Gas Emissions, AVL List GmbH, Broschüre, Stand: 10.01.2014.

- [116] AVL List GmbH, AVL Emission Report Pollutant CALIFORNIA LEV III Regulation, AVL List GmbH, Broschüre, Stand: 13.01.2014.
- [117] Y. Yasui, E. Hashimoto, H. Matsunaga, H. Hardam, M. Yamada und T. Takahashi, A New Clean Diesel Concept for US LEV-III SULEV. First Report: A New Emission Strategy and Aftertreatment Management Control, 4th IAV MinNO_x Conference, Berlin, 2012.
- [118] J. Hartland, K. Hansen, F. Bunar und L. Krämer, Diesel Exhaust Gas Aftertreatment System to meet Future Low Emissions Requirements, 5th IAV MinNO_x Conference, Berlin, 2014.
- [119] H.-J. Neußer, J. Kahrstedt, H. Jelden, R. Dorenkamp und T. Düsterdiek, Die EU6-Motoren des Modularen Dieselbaukastens von Volkswagen - innovative motornahe Abgasreinigung für weitere NO_x- und CO₂-Minderung, 34. Internationales Wiener Motorensymposium, Wien, 2013.
- [120] H. Lörch, U. Weiß, G. Pamio, R. Bauer, T. Schütte, J. Kahrstedt, T. Düsterdiek und M. Kösters, The New EU6 R4 and V6 TDI Engines from Volkswagen and Audi: Integration of SCR Functionality in a Close-Coupled Diesel Particulate Filter, 22nd Aachen Colloquium Automobile and Engine Technology, Aachen, 2013.
- [121] D. Crabb, M. Fleiss, J.-E. Larsson und J. Somhorst, Neue modulare Motorenplattform von Volvo, MTZ, 74 (9): 632-641, 2013.
- [122] M. Laurell, J. Sjörs, S. Oveesson, M. Lundgren, R. Brück und M. Presti, The Innovative Exhaust Gas Aftertreatment System for the New Volvo 4 Cylinder Engines; a Unit Catalyst System for Gasoline and Diesel, 22nd Aachen Colloquium Automobile and Engine Technology, Aachen, 2013.
- [123] J. Pramhas, Evaluation of Valve Train Variability in Passenger Car Diesel Engines, Dissertation, Technische Universität Graz, 2015.
- [124] R. Ratzberger, T. Kraxner, J. Pramhas, K. Hadl, H. Eichlseder und L. Bürgler, Evaluation of Valve Train Variability in Diesel Engines, SAE technical papers, 2015-24-2532, 2015.
- [125] J.-Y. Luo, A. Yezerets, C. Henry, H. Hess, K. Kamasamudram, H.-Y. Chen und W. Epling, Hydrocarbon Poisoning of Cu-Zeolithe SCR Catalysts, SAE technical papers, 2012-01-1096, 2012.
- [126] H. Schweiger, Untersuchung des Einflusses von Kohlenwasserstoffen auf den NO_x-Umsatz bei Selektiver Katalytischer Reduktion, Diplomarbeit, Technische Universität Graz, 2009.
- [127] A. Kumar, K. Kamasamudram und A. Yezerets, Hydrocarbon Storage on Small-Pore Cu-Zeolithe SCR Catalyst, SAE technical papers, 2013-01-0508, 2013.
- [128] R. Allansson, P. Blakeman, B. Cooper, H. Hess, P. Silcock und A. Walker, Optimising the Low Temperature Performance and Regeneration Efficiency of the Continuously Regenerating Diesel Particulate Filter (CR-DPF) System, SAE technical papers, 2002-01-0428, 2002.
- [129] J. Pramhas, E. Schutting, H. Eichlseder, L. Bürgler und A. Danninger, Ladungswechselseitige Thermomanagementmaßnahmen am Dieselmotor, 14. Tagung der Arbeitsprozess des Verbrennungsmotors, Graz, 2013.
- [130] J. Pramhas, E. Schutting und L. Bürgler, Ladungswechselseitige Thermomanagementmaßnahmen für Pkw-Dieselmotoren unter zukünftigen Randbedingungen, 6. MTZ-Fachtagung Ladungswechsel im Verbrennungsmotor, Ludwigsburg, 2013.

- [131] C. Henry, D. Langenderfer, A. Yezerets, M. Ruth, H.-Y. Chen, H. Hess und M. Naseri, Passive Catalytic Approach to Low Temperature NO_x Emission Abatement, Deer 2011 Directions in Engine-Efficiency and Emission Research, Detroit, 2011.
- [132] T. Johnson, Vehicular Emissions in Review, SAE technical papers, 2012-01-0368, 2012.
- [133] A. Mackensen, NO_x-Minimierung durch Einsatz passiver NO_x-Adsorber, Dissertation, Technische Universität Clausthal, 2012.
- [134] N. Waldbüßer, T. Stutte, J. Zeger und C. Bauer, Erster SULEV-Dieselmotor im Mercedes-Benz Sprinter, MTZ, 76 (4): 24-31, 2015.
- [135] „Wikipedia,“ [Online]. Available: www.wikipedia.org. [Zugriff am 24. 07. 2014].

Anhang

A. Fettverbrennung

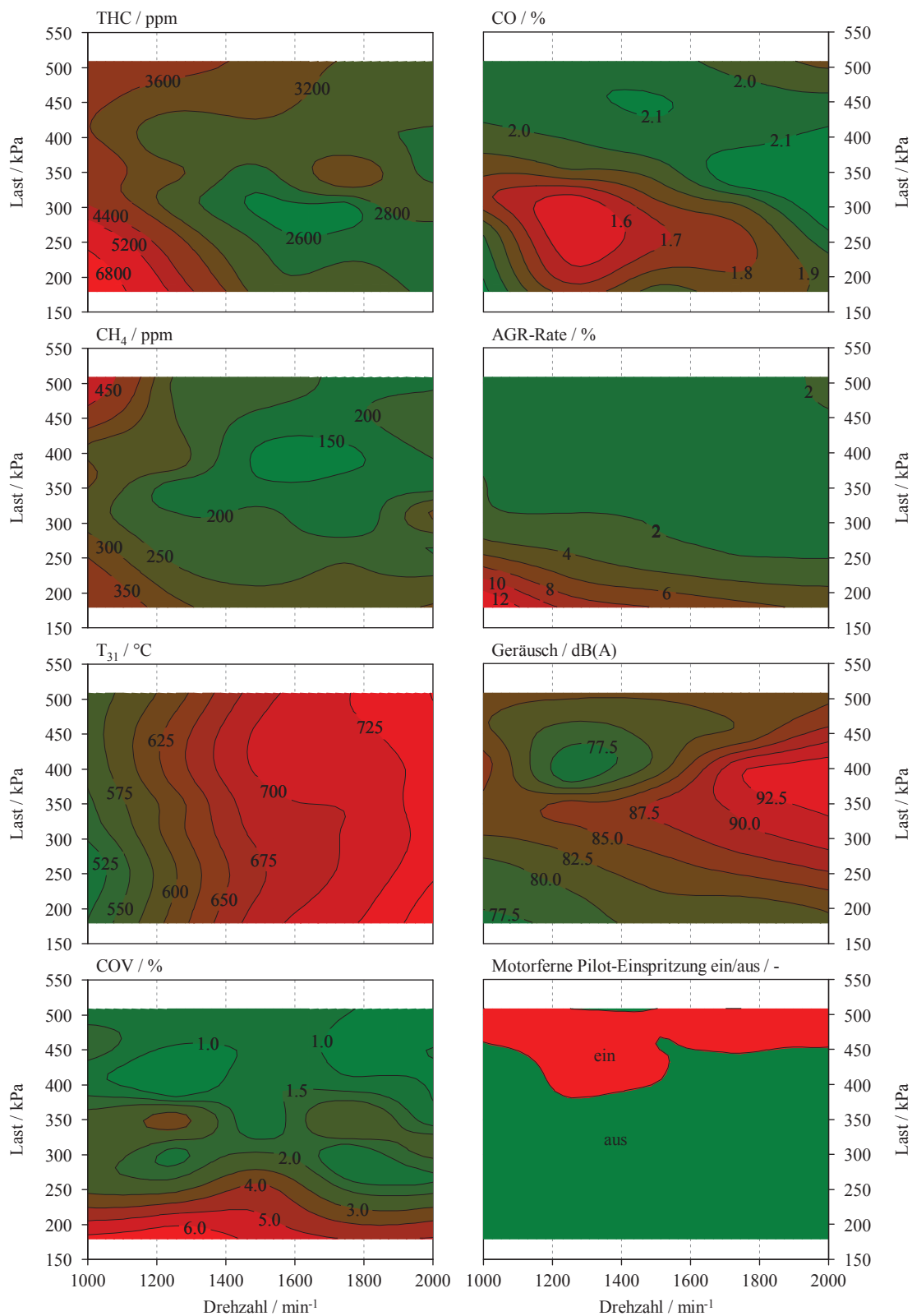


Abbildung 0-1: Weitere Kennfelder der Fettkalibrierung

B. Detailfunktion des NO_x-Speicherkatalysators

Tabelle 0-1: Untersuchte NO_x-Speicherkatalysatoren

Name	Edelmetall-Beschichtung/Beladung	Größe in Zoll	Typ	Substrat
MY 11	Pt/Pd/Rh 135g/ft ³ (110/20/5)	5.66x6	NSK Ba/Ce/Al ₂ O ₃	400 cpsi – 4.3 mil
MY 12	Pt/Pd/Rh 134g/ft ³ (110/19/5)	5.66x4	NSK Ba/Ce/Al ₂ O ₃	400 cpsi – 4.3 mil
RDE neu	Pt/Pd/Rh 118g/ft ³ (90/25/3)	5.66x4	NSK Ba/Ce/Al ₂ O ₃	400 cpsi – 4.3 mil
RDE gealtert	Pt/Pd/Rh 118g/ft ³ (90/25/3)	5.66x4	NSK Ba/Ce/Al ₂ O ₃	400 cpsi – 4.3 mil
Verschwe- felung	Pt/Pd/Rh 135g/ft ³ (101/30/4)	5.66x4	NSK Ba/Ce/Al ₂ O ₃	600 cpsi – 4.3 mil

Tabelle 0-2: Parametrierungswerte für das Verschweifelungsmodell

Parameter	Einheit	Wert	Parameter	Einheit	Wert
A _S	-	512.0244	n _T	-	6
B _S	gs/L	0.19244648	A _{CO}	-	0.00027506
S _{Max}	gs/L	0.71	B _{CO}	1/K ²	0.00002
m _S	-	3	A _{C3H6}	-	0.000051
A _T	-	401.77	B _{C3H6}	1/K ²	0.00002
B _T	1/K	3	y _S	ppm ¹⁵	54

¹⁵ Schwefelkonzentration in Massenanteil.

C. Emissionskonzepte mit NO_x-Speicherkatalysator

Tabelle 0-3: Verwendete Katalysatoren für NSK-Emissionskonzepte

Name	Edelmetall-Beschichtung/Beladung	Größe in Zoll	Typ	Substrat
cDPF	Pt/Pd 30g/ft ³ (26/4)	5.66x8	cDPF	300 cpsi – 12 mil
NSK HC-DeNO_x 1	Pt/Pd/Rh 134g/ft ³ (110/19/5)	5.66x4	NSK Ba/Ce/Al ₂ O ₃	400 cpsi – 4.3 mil
NSK HC-DeNO_x 2	Pt/Pd/Rh 93.3g/ft ³ (60/30/3.3)	5.66x6	NSK Ba/Ce/Al ₂ O ₃	400 cpsi – 4.3 mil
SCR	-	5.66x4	SCR Cu-Zeolith	400 cpsi – 4.0 mil

D. Niedrigstemissionskonzepte

Tabelle 0-4: Verwendete Katalysatoren für SULEV30-Konzeptvergleich

Name	Edelmetall-Beschichtung/Beladung	Größe in Zoll	Typ	Substrat
cDPF	Pt/Pd 30g/ft ³ (26/4)	5.66x6	cDPF HC-Speicher	300 cpsi – 12 mil
NSK	Pt/Pd/Rh 168.8g/ft ³ (126/37/8.5)	5.66x4	NSK Ba/Ce/Al ₂ O ₃	400 cpsi – 4.3 mil
DOC	Pt/Pd 125g/ft ³ (75/50)	5.66x4	DOC Ze/Ce/Al ₂ O ₃	400 cpsi – 4.3 mil
SCR	-	5.66x10	SCR Cu-Zeolith	400 cpsi – 4.0 mil
SDPF	SCR-Beschichtung	5.66x8	SDPF	300 cpsi – 12 mil

Tabelle 0-5: Verwendete Katalysatoren beim NSK/SCR-System ohne E-Heizer

Name	Edelmetall-Beschichtung/Beladung	Größe in Zoll	Typ	Substrat
cDPF	Pt/Pd 30g/ft ³ (26/4)	5.66x6	cDPF HC-Speicher	300 cpsi – 12 mil
NSK	Pt/Pd/Rh 161g/ft ³ (120/36/5)	5.66x4	NSK Ba/Ce/Al ₂ O ₃	600 cpsi – 4.3 mil
SCR	-	5.66x10	SCR Cu-Zeolith	600 cpsi – 4.0 mil

Tabelle 0-6: Verwendete Katalysatoren beim PNA/SDPF/SCR-System

Name	Edelmetall-Beschichtung/Beladung	Größe in Zoll	Typ	Substrat
SDPF	SCR-Beschichtung	5.66x8	SDPF	300 cpsi – 12 mil
PNA	Pt/Pd/Rh 135g/ft ³ (3/0/1)	5.66x4	PNA Ze/Ce/Al ₂ O ₃	600 cpsi – 4.3 mil
SCR	-	5.66x10	SCR Cu-Zeolith	600 cpsi – 4.0 mil