

Masterarbeit

**UNTERSUCHUNGEN
UNTERSCHIEDLICHER NO_x-
SPEICHERKONZEPTE FÜR PKW-
DIESELMOTOREN ZUR ERFÜLLUNG
KÜNFTIGER US-
EMISSIONSGESETZGEBUNGEN**

Verfasser

Lukas Draxler, BSc

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

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

Betreuer:

Dipl.-Ing. Klaus Hadl, BSc

Dipl.-Ing. Reinhard Ratzberger, BSc

Graz, 31.03.2015



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.

Graz, am

.....

Lukas Draxler



Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des COMET¹ Forschungsprogramms „K2-Mobility“ am Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik der Technischen Universität Graz in Zusammenarbeit mit der AVL List GmbH.

An dieser Stelle möchte ich mich recht herzlich bei allen Personen, die mich während der Durchführung dieser Arbeit tatkräftig unterstützt haben, bedanken.

An erster Stelle möchte ich mich beim Leiter des Instituts und Begutachter dieser Arbeit, Herrn Univ.-Prof. Dr. Helmut Eichseder, für die Möglichkeit bedanken, diese Arbeit am Institut absolvieren zu dürfen.

Mein besonderer Dank gilt meinen Betreuern, Herrn Dipl.-Ing. Klaus Hadl und Herrn Dipl.-Ing. Reinhard Ratzberger, die stets ein offenes Ohr für meine Fragen hatten und mir durchgehend mit Rat und Tat zur Seite standen.

Bei Herrn Dipl.-Ing. Dr. Eberhard Schutting möchte ich mich für die fachliche Unterstützung sehr herzlich bedanken.

Herrn Kurt Leopold danke ich für die kollegiale Zusammenarbeit am Motorprüfstand und seine Hilfe bei der Durchführung der zahlreichen Versuche.

Seitens der AVL möchte ich Herrn Dipl.-Ing. Ludwig Bürgler und Herrn Dr. Waldemar Rodriguez Linares für die sehr gute Zusammenarbeit danken.

Der größte Dank gebührt meiner Familie, meiner Partnerin und meinen Freunden auf deren Unterstützung ich während meines Studiums immer zählen konnte.

¹ Competence Centers for Excellent Technologies

Kurzfassung

Die vorliegende Masterarbeit widmet sich den Untersuchungen unterschiedlicher NO_x Speicherkonzepte bei Dieselmotoren. Die unterschiedlichen Konzepte wurden dabei auf ihr Potential zur Erreichung der SULEV30 Grenzwerte hin bewertet.

Dabei wurden Katalysatoren mit neuartigen Technologien zur passiven Stickoxidadsorption (PNA) sowie NO_x Speicherkatalysatoren (LNT) untersucht. Diese wurden dabei in einem ersten Schritt auf ihr Verhalten hinsichtlich Speicherfähigkeit und Light-Off-Verhalten im stationären Motorbetrieb analysiert. Es zeigte sich, dass die PNA-Konzepte bei wesentlich geringeren Temperaturen Schadstoffe reduzieren als herkömmliche LNTs. Besonders die Kombination aus Dieseloxydationskatalysator mit PNA-Beschichtung (DOC-PNA) zeigt äußerst beeindruckende Konvertierungsraten von CO und HC bei niedrigen Temperaturen. Auch das Maximum der NO_x Speicherfähigkeit wird bereits bei wesentlich geringeren Temperaturen erreicht. Die durch Adsorption gebundenen Stickoxide können dabei bei reiner Temperaturerhöhung wieder desorbiert werden. Die Kombination dieser PNA-Beschichtung zusammen mit einem NO_x Speicherkatalysator stellt das LNT-PNA-Konzept dar und bildet einen Konsens aus beiden Systemen. Als großen Nachteil hat sich der Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf die Umsatzraten der PNA-Konzepte herausgestellt. Der reine NO_x Speicherkatalysator weist die höchste NO_x Speicherkapazität auf, kann die Stickoxide jedoch erst bei höheren Temperaturen einspeichern, was in höheren NO_x Emissionen direkt nach dem Kaltstart des Motors resultiert. Bei den Untersuchungen im FTP75 Prüfzyklus mit komplettem Abgasnachbehandlungssystem inklusive Dieselpartikelfilter und SCR konnte das System mit degreentem DOC-PNA den SULEV30 Grenzwert am Motorprüfstand ohne zusätzliche Heizmaßnahmen erreichen.

Des Weiteren wurden Untersuchungen unternommen, um die Schwefelempfindlichkeit eines NO_x Speicherkatalysators zu beurteilen. Hier konnten deutliche Auswirkungen auf das Speicherverhalten nachgewiesen werden, was die Effektivität der Stickoxidreduktion vermindert und die Zyklusergebnisse wesentlich verschlechtert. Die anschließenden Desulfatisierungen konnten Aufschluss über die Abhängigkeit der Schwefelauflagerung von dem Luftverhältnis und den Mager- und Fettzeiten geben. Die effizienteste Desorption konnte mit hohen Mengen an Schwefelwasserstoff (H₂S) erreicht werden. Zudem wurden Strategien für eine möglichst effektive Schwefelauflagerung bei geringem Kraftstoffverbrauch gefunden.

Abstract

This master thesis describes the investigation of different NO_x storage concepts in Diesel engines. The different concepts were evaluated on their potential to achieve SULEV30 limits.

Catalysts with novel technologies for passive NO_x adsorption (PNA) and NO_x storage catalysts (LNT) were tested. In a first step, these concepts were analyzed with regard to storage capacity and light-off behavior in steady-state engine operation. It was found out that PNA concepts reduce pollutants at much lower temperatures than conventional catalysts. Especially the combination of a Diesel oxidation catalyst with PNA-coating (DOC-PNA) shows impressive conversion rates of CO and HC at low temperatures. The maximum of the NO_x storage capacity is also achieved at much lower temperatures. The bounded nitrogen oxides can thus be desorbed by simply increasing the temperature. The combination of the PNA coating along with a NO_x storage catalyst, referred to as LNT-PNA, forms a consensus from both systems. However the great disadvantage is the distinct influence of the space velocity. The NO_x storage catalyst has the largest NO_x storage capacity, but the nitrogen oxides can only be stored at higher temperatures, resulting in worsened cold-start NO_x emissions. In the FTP75 test cycle the complete system additionally including Diesel particulate filter and SCR was tested. The system with degreened DOC-PNA could reach the SULEV30 limit on the engine test bed without additional heating measures.

Further studies were taken to evaluate the sulfur sensitivity of a NO_x storage catalyst. A significant impact on the storage behavior could be detected, which reduces the effectiveness of nitrogen oxide reduction and significantly deteriorates the cycle results. The subsequent desulphuring gave information about an adequate sulfur removal under the influence of the air excess ratio as well as the lean and rich periods. The most efficient desorption was achieved with high amounts of hydrogen sulfide (H₂S). In addition, strategies for effective sulfur removal together with low fuel consumption were indentified.



Inhaltsverzeichnis

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG	I
VORWORT	III
KURZFASSUNG	V
ABSTRACT	VII
INHALTSVERZEICHNIS	IX
FORMELZEICHEN	XI
ABKÜRZUNGEN	XII
1 EINLEITUNG	1
2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN	2
2.1 SCHADSTOFFBILDUNG IM VERBRENNUNGSMOTOR	2
2.1.1 Kohlenmonoxid (CO)	3
2.1.2 Kohlenwasserstoffe (HC)	3
2.1.3 Partikel- und Rußemissionen	3
2.1.4 Stickoxide (NO _x)	4
2.2 GESETZLICHE LIMITIERUNG DER SCHADSTOFFEMISSIONEN	7
2.2.1 Amerikanische Gesetzgebung	7
2.2.2 Prüfzyklus FTP75	9
2.2.3 Prüfzyklus US06	9
2.2.4 Anforderungen SULEV	10
2.3 INNERMOTORISCHE MAßNAHMEN ZUR EMISSIONSMINDERUNG	10
2.4 ABGASNACHBEHANDLUNG	12
2.4.1 Dieseloxydationskatalysator (DOC)	12
2.4.2 Dieselpartikelfilter (DPF)	13
2.4.3 Selektive katalytische Reduktion (SCR)	14
2.4.4 NO _x Speicherkatalysator	16
2.4.5 Passiver NO _x Adsorber (PNA)	18
3 ALLGEMEINES	19
3.1 PRÜFSTANDSAUFBAU	19
3.2 MOTOR	19
3.3 MESSTECHNIK	21
3.3.1 CEB	21
3.3.2 FTIR	21
3.3.3 Air-Sense	21
3.3.4 H-Sense	22
3.4 VERSUCHSAUFBAU	22
3.5 AM PRÜFSTAND ABGEBILDETE FAHRZEUGE	22
3.6 BERECHNUNGEN VERSCHIEDENER GRÖßEN	23
3.6.1 Ermittlung der Massenemissionen	23
3.6.2 Berechnung der Konvertierungsraten im Katalysator	23
3.6.3 Berechnung der Raugeschwindigkeit	23
3.6.4 Berechnung der eingespeicherten NO _x Menge	24
3.6.5 Schwefelberechnung aus verbrauchtem Kraftstoff	24
4 NO_x SPEICHERKONZEPTE	25
4.1 GRUNDLEGENDE FUNKTIONEN	25
4.1.1 DOC-PNA	25
4.1.2 LNT-PNA	26
4.1.3 LNT	27
4.2 UNTERSUCHUNGEN AM PRÜFSTAND	27
4.2.1 Versuchsaufbau	28
4.2.2 Konditionierung	28
4.2.3 Speicher-Tests	28
4.2.4 Light-Off-Tests	34
4.2.5 Zyklusergebnisse (FTP 75)	36

4.2.6	<i>Alterung DOC-PNA</i>	38
4.3	ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE	40
5	LNT VER- UND ENTSCWEFELUNG	41
5.1	VERSCHWEFELUNG	41
5.1.1	<i>Versuchsaufbau</i>	41
5.1.2	<i>Verschwefelungsgrade</i>	41
5.1.3	<i>Speicher-Tests</i>	42
5.1.4	<i>Light-Off-Tests</i>	45
5.1.5	<i>Zyklusergebnisse (FTP75/US06)</i>	46
5.1.6	<i>Regeneration (DeNO_x)</i>	49
5.2	ENTSCWEFELUNG	50
5.2.1	<i>Abhängigkeit der Temperatur</i>	54
5.2.2	<i>Abhängigkeit der L/R-Zeiten</i>	55
5.2.3	<i>Schwefelbilanzierung</i>	56
5.2.4	<i>Desulfatisierungsstrategien</i>	60
5.3	ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE	64
6	SULEV SYSTEMUNTERSUCHUNGEN	66
6.1.1	<i>Versuchsaufbau</i>	66
6.2	UNTERSUCHTE SYSTEME	67
6.2.1	<i>DOC/PNA-SDPF-SCR</i>	67
6.2.2	<i>LNT/PNA-SDPF-SCR</i>	71
6.2.3	<i>LNT-cDPF-SCR</i>	74
6.3	ZUSAMMENFASSUNG UND VERGLEICH DER ERGEBNISSE	77
7	ZUSAMMENFASSUNG	81
	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	83
	TABELLENVERZEICHNIS	86
	LITERATURVERZEICHNIS	87
	ANHANG	89
A.	TESTZYKLEN	89

Formelzeichen

Lateinische Formelzeichen

D	m	Durchmesser
E_a	kJ/kmol	Aktivierungsenergie
K	$(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$	Geschwindigkeitskonstante
l	m	Länge
m	kg oder mol	Masse
\dot{m}	kg/s	Massenstrom
M	g/mol	molare Masse
M_d	Nm	Drehmoment
n	mol	Stoffmenge, Molzahl
N	min^{-1}	Drehzahl
p	bar, Pa	Druck
P	W	Leistung
Q	J	Wärme
R	J/(kgK)	spezifische Gaskonstante
T	K oder °C	Temperatur
V	m^3	Volumen
y	m	Koordinate
z	m	Koordinate

Griechische Formelzeichen

α	–	Dosierverhältnis
λ	–	Luftverhältnis, Luftzahl

Operatoren und Bezeichnungen

d	vollständiges Differential
“	Zoll
ppm	Parts per million

Abkürzungen

BMEP	Brake Mean Effective Pressure (Effektiver Mitteldruck)
BP	Betriebspunkt
CEB	Combustion Emission Bench
cDPF	katalytisch beschichteter Dieselpartikelfilter
CH ₄	Methan
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
COS	Carbonylsulfid
CRT	Continuously Regenerating Trap
DOC	Dieseloxydationskatalysator
DPF	Dieselpartikelfilter
Ds	Downstream (stromabwärts)
EO	Engine Out
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectrometer
FTP	Federal Test Procedure
H ₂ S	Schwefelwasserstoff
HC	Kohlenwasserstoffe
HD-AGR	Hochdruck Abgasrückführung
kum.	kumuliert
LNT	Lean NO _x Trap
ND-AGR	Niederdruck Abgasrückführung
NMHC	nicht methanhaltige Kohlenwasserstoffe
NMOG	nicht methanhaltige organische Gase
NO	Stickstoffmonoxid
N ₂ O	Lachgas
NO ₂	Stickstoffdioxid
NO _x	Stickoxide
NSK	NO _x Speicherkatalysator
O ₂	Sauerstoff
RG	Raumgeschwindigkeit
SCR	selektive katalytische Reduktion
SDPF	selektiv beschichteter Dieselpartikelfilter
SO ₂	Schwefeldioxid
THC	gesamte Kohlenwasserstoffe
TP	Tail Pipe
Us	Upstream (stromaufwärts)
VKM	Verbrennungskraftmaschine
VTG	Variable Turbinengeometrie

1 Einleitung

Weltweit steigen die gesetzlichen Anforderungen an die CO₂ Emissionen von PKW stetig. Der Dieselmotor bietet dahingehend prinzipbedingt deutliche Effizienzvorteile im Vergleich zu anderen Antriebskonzepten und zeigt auch für die Zukunft Potential zur Kraftstoffeinsparung durch konsequente Weiterentwicklung verbrauchsbestimmender Fahrzeugkomponenten. Nicht zuletzt deswegen soll der Dieselmotor auch in den USA dazu beitragen die CO₂ Zielwerte zu erreichen.

Ebenso sinken die gesetzlichen Grenzwerte zur Limitierung der Schadstoffkomponenten im Abgas. Die Einführung der LEV_{III} Emissionsgesetzgebung in den USA stellt die Fahrzeughersteller dabei vor eine enorme Herausforderung in Bezug auf die Einhaltung der Emissionsgrenzwerte bei PKW-Dieselmotoren. Für die schrittweise Absenkung des Flottengrenzwerts aus der Summe von Stickoxiden und nicht methanhaltigen Kohlenwasserstoffen auf 30 mg/mi bis 2025 ist eine überaus effiziente Abgasnachbehandlung nötig. Zudem müssen die Schadstoffgrenzen bis zu einer Laufzeit von 150.000 Meilen eingehalten werden.

Vor diesem Hintergrund ist für eine ausreichende Reduktion der Schadstoffkomponenten eine Kombination aus innermotorischer Maßnahmen und unterschiedlichster Abgasnachbehandlungskonzepte notwendig. Aufgrund der gesetzlichen Vorgabe ist hier besonders die Reduzierung der Stickoxidemissionen von großer Bedeutung. Dies wurde bislang durch den Einsatz von SCR-Systemen und NO_x Speicherkatalysatoren realisiert.

Mit der Minderung der CO₂ Emissionen und Steigerung der Effizienz geht eine Absenkung der Abgastemperaturen einher. Dies verschärft die ohnehin emissionskritische Phase nach dem Motorkaltstart zudem, als dass die Effizienz bisher eingesetzter Systeme bei niedrigen Temperaturen merklich sinkt. Neue Beschichtungstechnologien wie jene der passiven NO_x Adsorption weisen bereits bei niedrigen Temperaturen hohe Konvertierungsgrade auf.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Kombinationen aus Abgasnachbehandlungssystemen auf Basis unterschiedlicher Katalysatoren zur Stickoxidreduktion auf ihr Potential zur Erzielung zukünftiger Emissionsgrenzwerte hin bewertet. Dazu wurden in einem Schritt die verwendeten Katalysatoren getestet und auf ihre NO_x Speicherfähigkeit und ihr Oxidationsverhalten hin untersucht und verglichen.

Derartige Katalysatoren weisen überdies eine ausgeprägte Schwefelempfindlichkeit auf, weshalb im zweiten Teil der Arbeit auf die Untersuchungen hinsichtlich Schwefeleinlagerungen und der damit verbundenen Verschlechterung der NO_x Speicherfähigkeit eingegangen wird. Ein weiteres Ziel war es, optimale Betriebsstrategien zu finden um den zuvor eingespeicherten Schwefel möglichst effizient zu desorbieren. Dahingehend wurden in einer Desulfatisierung mehrere Variationen aus Luftverhältnis und unterschiedlichen Mager- und Fettzeiten eingestellt und der schwefelhaltige Austrag analysiert.

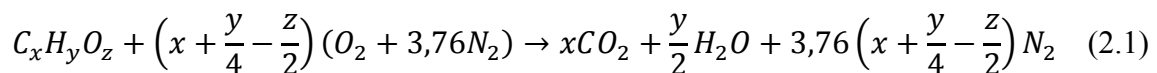
Im letzten Kapitel werden die unterschiedlichen Katalysatoren zur NO_x Reduktion in Kombination mit Dieselpartikelfilter und SCR in verschiedenen Prüfzyklen auf Einhaltung der SULEV30 Richtlinie hin bewertet.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel wird auf die theoretischen Grundlagen, die sich gemäß dem Fokus der Arbeit auf PKW Diesel Anwendungen beziehen, eingegangen. Angefangen bei der Schadstoffentstehung über deren gesetzlicher Limitierung bis hin zu den inner- und außermotorischen Maßnahmen zur Schadstoffreduzierung soll damit die Basis für die weiteren Untersuchungen gelegt werden.

2.1 Schadstoffbildung im Verbrennungsmotor

In herkömmlichen Verbrennungskraftmaschinen kommen Diesel- und Ottokraftstoffe zum Einsatz, welche aus Kohlenwasserstoffverbindungen bestehen, die durch die Summenformel $C_xH_yO_z$ beschrieben werden können. Bei idealer stöchiometrischer Verbrennung nach der Bruttoreaktionsgleichung (2.1) entstehen dabei die Reaktionsprodukte Kohlendioxid (CO_2) und Wasser (H_2O) sowie Stickstoff (N_2) welcher als inerter Stoff nicht an der Reaktion teilnimmt [1].



Bei realer Verbrennung entstehen jedoch unerwünschte Nebenprodukte wie Kohlenmonoxid (CO), Kohlenwasserstoffe (HC), Stickoxide (NO_x) und Partikel. Diese Schadstoffbildung und deren Konzentration ist abhängig vom globalen Luftverhältnis λ und in Abbildung 2.1 dargestellt. Unter Volllast steigen der Rauchwert und die CO-Emissionen aufgrund lokalen Luftmangels stark an. Bei leicht überstöchiometrischer Verbrennung und hohen Temperaturen erreicht die Bildung der Stickoxidemissionen ihr Maximum und flacht mit steigendem Luftverhältnis aufgrund geringerer Verbrennungstemperaturen ab. Hingegen steigen die Komponenten HC und CO bei größer werdendem Luftverhältnis wieder da es in den Randzonen des Brennraums aufgrund des Sauerstoffüberschusses zum Erlöschen der Flamme und zur unvollständigen Verbrennung kommt [2].

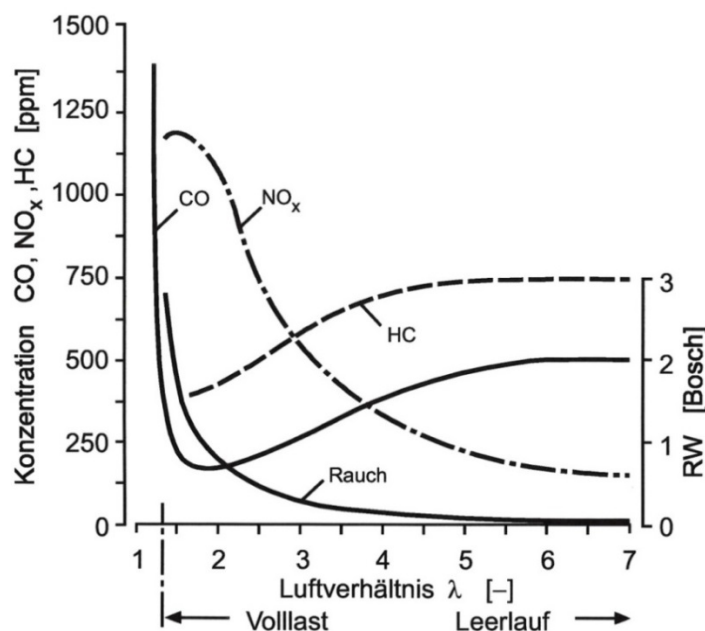


Abbildung 2.1: Schadstoffbildung im Dieselmotor über dem Luftverhältnis [2]

2.1.1 Kohlenmonoxid (CO)

Das farb-, geruch- und geschmacklose Atemgift Kohlenmonoxid zählt zu den limitierten Schadstoffen aufgrund der Fähigkeit sich stärker an den Blutfarbstoff Hämoglobin zu binden als Sauerstoff was zu einer Unterversorgung der Organe durch die abnehmende Sauerstoffkonzentration führt [3].

CO entsteht als Zwischenprodukt bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen zu CO₂. Aufgrund des Sauerstoffmangels bei unterstöchiometrischem Luftverhältnis kann CO nicht vollständig zu CO₂ oxidieren und die CO-Konzentration steigt stark an. Durch die Dissoziation von CO₂ entsteht aber auch bei magerer Verbrennung CO, welches während der Expansion teilweise oxidiert bis die Temperaturen zu gering sind und die CO-Konzentration einfriert [2] [3].

2.1.2 Kohlenwasserstoffe (HC)

HC bezeichnet alle Kohlenwasserstoffemissionen und ist ein Sammelbegriff für flüchtige organische Substanzen. Diese können sich zusammen mit Stickoxiden in schleimhautreizende organische Verbindungen umwandeln und sind mit für die Entstehung des Smog verantwortlich. Einige der Kohlenwasserstoffverbindungen gelten als krebserregend (u.a. polyzyklische Aromaten (PAH)) [3].

Nicht, oder nur teilweise verbrannter Kraftstoff stellt den Großteil der Kohlenwasserstoffemissionen an einem Verbrennungskraftmotor dar. Engstellen im Brennraum wie der Feuersteg oder kalte Brennraumwände bringen die Flamme zum Erlöschen, unverbrannte HC gelangen ins Abgas. Speziell bei Motoren mit Direkteinspritzung kommt es aufgrund der lokal unterschiedlichen Gemischzusammensetzung einerseits am Rand des Einspritzstrahls zu HC-Emissionen, da diese dort aufgrund des zu hohen Luftverhältnisses nicht oxidieren können, andererseits im Inneren durch zu fette Gemischzusammensetzung.

Hinzu kommen Kohlenwasserstoffe die nicht dem Kraftstoff entstammen. Diese können zum Beispiel aus dem Schmierfilm, der durch die Kolbenringe an der Kolbenlaufbuchse abgeschabt wird, entstehen.

2.1.3 Partikel- und Rußemissionen

Die Bildung von Ruß ist ein äußerst komplexer reaktionskinetischer Vorgang bei dem eine Vielzahl an Parametern Einfluss haben. Den Ausgangspunkt bildet dabei Ethin, welches durch thermo-chemische Spaltung der HC-Moleküle entsteht. Additionsreaktionen von Ethin mit Radikalen lassen immer größer werdende Aromate entstehen. Letztere wachsen schließlich durch Koagulation und Oberflächenwachstum zu Rußpartikeln heran und erreichen äquivalente Durchmesser von 50 bis 100 nm [3].

Die Partikelemissionen setzen sich gemäß Abbildung 2.2 neben Ruß noch aus weiteren Bestandteilen zusammen. Diese Partikel dienen als lungengängige Träger kanzerogener Stoffe und haben somit eine gesundheitsschädigende Wirkung. Aufgrund der immer besseren Verbrennung im Motor unter immer höherem Druck sinkt die Partikelgröße. Eine einfache Reglementierung nach der Partikelmasse ist demnach nicht mehr zielführend, da kleinere Partikel bei gleicher Masse in größerer Konzentration auftreten und bis in die tiefsten Lungenregionen (Alveolen) vordringen [3].

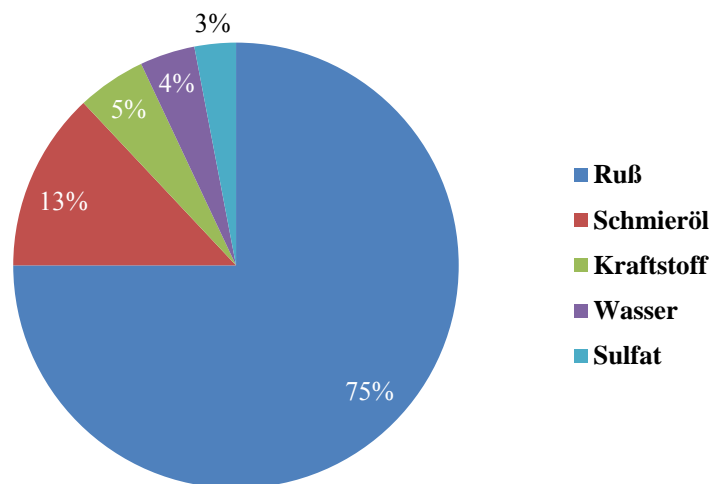


Abbildung 2.2: Partikelzusammensetzung bei dieselmotorischer Verbrennung [4]

2.1.4 Stickoxide (NO_x)

Der Überbegriff Stickoxide beinhaltet hauptsächlich die bei der Verbrennung im Motor entstehenden Komponenten Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO₂). Im Gegensatz zur zuvor beschriebenen idealen Verbrennung nimmt bei der realen Verbrennung der Stickstoff aus der Luft an den Reaktionen teil und Stickoxide werden gebildet. Letztere entstehen bei Sauerstoffüberschuss und hohen Temperaturen. Aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichts wird bei den im Motor vorherrschenden Temperaturen zum Großteil NO gebildet [4]. In der Atmosphäre wird unter Einwirkung von UV-Strahlung das emittierte NO zu einem großen Anteil in NO₂ umgewandelt. Letzteres ist als hochgiftiges Reizgas gesundheitsgefährdend, da es aufgrund seiner geringen Wasserlöslichkeit bis in die Lungenbläschen eindringen kann und bis zu lebensbedrohlichen Lungenödemen führen kann. Des Weiteren kommt es in der Troposphäre durch NO₂ zur Fotolyse (Formeln (2.2), (2.3)), bei der es durch die Energie des UV-Lichts $h\nu$ zunächst zur Bildung von O kommt welches in weiterer Folge durch Stoßpartner M zu Ozon reagiert.



Prinzipiell können vier verschiedene Mechanismen zur Bildung von NO unterschieden werden, nämlich der Bildung von thermischen NO aus dem Luftstickstoff bei hohen Verbrennungstemperaturen, jene bei niedrigen Temperaturen (promptes NO), über N₂O gebildetes NO und der Bildung aus im Brennstoff enthaltenem Stickstoff.

2.1.4.1 Thermisches NO

Die thermische Stickoxidbildung trägt den signifikantesten Anteil zur Bildung von NO bei. Im Vergleich zu den meisten Verbrennungsreaktionen läuft die Stickoxidbildung aufgrund von Nachflammreaktionen nicht so schnell ab, wodurch kein chemisches Gleichgewicht angenommen werden kann. Deswegen muss hier die Reaktionskinetik berücksichtigt werden. Folgende drei Reaktionen werden als Zeldovich-Mechanismus bezeichnet und dienen zur Berechnung der Bildung von NO bei hohen Temperaturen aus dem in der Luft enthaltenen Stickstoff [2]:



Die erste Reaktion (2.4) ist geschwindigkeitsbestimmend für den gesamten Mechanismus und weist eine hohe Aktivierungsenergie auf, was erst bei äußerst hohen Temperaturen zur Bildung von relevanten Mengen an NO führt und dem Mechanismus seinen Namen gibt [2]. Wie in Abbildung 2.3 ersichtlich steigert eine Verdopplung der Temperatur (2500 auf 5000K) die NO-Bildung um den Faktor 10^3 [5].

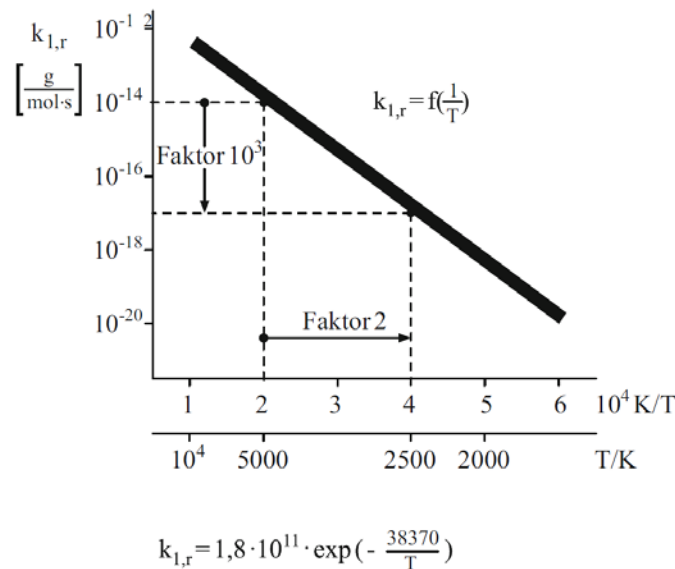


Abbildung 2.3: Temperaturabhängiger Geschwindigkeitskoeffizient der ersten Zeldovich-Reaktion [5]

Die in den Reaktionen angeführten Geschwindigkeitskonstanten k werden experimentell ermittelt und sind demnach je nach Literaturquelle unterschiedlich, siehe Tabelle 2.1 [3].

Tabelle 2.1: Geschwindigkeitskoeffizienten des Zeldovich-Mechanismus [5]

Reaktion <i>i</i>	$k_{i,r}$ [cm ³ /mol s]	Autor
k1	$1,8 \cdot 10^{14} \exp\left[-\frac{38.400}{T}\right]$	Baulch et al. (1991)
	$0,544 \cdot 10^{14} T^{0,1} \exp\left[-\frac{38.020}{T}\right]$	GRI-MECH 3.0 (2000)
	$0,76 \cdot 10^{14} \exp\left[-\frac{38.000}{T}\right]$	Heywood (1988)
	$4,93 \cdot 10^{13} T^{0,0472} \exp\left[-\frac{38.061}{T}\right]$	Pattas (1973)
k2	$6,4 \cdot 10^9 T \exp\left[-\frac{3.150}{T}\right]$	Baulch et al. (1969)
	$9,0 \cdot 10^9 T \exp\left[-\frac{3.280}{T}\right]$	GRI-MECH 3.0 (2000)
	$1,48 \cdot 10^8 T^{1,5} \exp\left[-\frac{2.860}{T}\right]$	Pattas (1973)
k3	$3,0 \cdot 10^{13}$	Baulch et al. (1991)
	$3,36 \cdot 10^{13} \exp\left[-\frac{195}{T}\right]$	GRI-MECH 3.0 (2000)
	$4,1 \cdot 10^{13}$	Heywood (1988)
	$4,22 \cdot 10^{13}$	Pattas (1973)

2.1.4.2 Promptes NO

Die Entstehung des Prompt-NO in der Flammenfront nimmt einen wesentlich kleineren Teil an der Gesamtbildung von NO im Vergleich zum thermischen NO ein und ist zudem deutlich komplexer. Der Prozess ist stark an die Bildung des CH-Radikals gebunden, welches zunächst mit N₂ zu HCN² beziehungsweise NCN³ reagiert (siehe Formeln (2.7), (2.8)) und später zu NO weiter reagiert. Aufgrund der geringen Aktivierungsenergie findet die Bildung von Prompt-NO bereits ab Temperaturen von 1000K unter brennstoffreichen Bedingungen statt [5].



2.1.4.3 NO Bildung über N₂O-Mechanismus

Dieser Reaktionsmechanismus kommt dann zum Tragen wenn aufgrund mageren Gemischs die Bildung von CH-Radikalen zurückgedrängt wird und die Temperaturen zu niedrig sind um thermisches NO zu bilden. Dabei wird Lachgas ähnlich der ersten Zeldovich-Reaktion unter Anwesenheit eines Stoßpartners gebildet, siehe Formel (2.9). Im weiteren Verlauf wird dann durch Oxidation des Lachgases NO gebildet [5].

² Cyanwasserstoff bzw. Blausäure

³ Zwischenspezies auf Basis von Cyanamid



Der NO-Bildungsmechanismus findet vor allem bei hohen Drücken statt, weshalb dieser insbesondere bei modernen Dieselmotoren mit hohen Einspritzdrücken von Bedeutung ist.

2.1.4.4 Umwandlung von Brennstoff-Stickstoff in NO

Die Reaktion vom im Kraftstoff gebundenen Stickstoff läuft nach Ansicht der Literatur über HCN und Ammoniak (NH₃) ab. Da bei dem für den Straßenverkehr zugelassenen Diesel jedoch praktisch kein Stickstoff enthalten ist, spielt diese Form der NO-Bildung hier keine Rolle [5].

2.2 Gesetzliche Limitierung der Schadstoffemissionen

Die Geschichte gesetzlicher Reglementierungen der Schadstoffemissionen bei Fahrzeugen reicht bis in die 1960er Jahre zurück. Damals beschloss die kalifornische Regierung aufgrund des erhöhten Verkehrsaufkommens Grenzwerte für Abgasemissionen festzulegen. Mittlerweile müssen in weiten Teilen der Welt Fahrzeuge Emissionsrichtlinien erfüllen um zugelassen und verkauft zu werden. Grundlage bildet dabei ein Abgastest, in dem das Fahrzeug während eines vorgegebenen Fahrprofils die maximalen Emissionsgrenzwerte nicht überschreiten darf. Aufgrund verschiedener Fahrweisen in den jeweiligen Ländern entwickelten sich unterschiedliche Prüfzyklen und Abgasvorschriften.

In weiterer Folge soll gemäß dem Schwerpunkt der Arbeit nur auf die amerikanische Gesetzgebung näher eingegangen werden.

2.2.1 Amerikanische Gesetzgebung

Die Einführung der LEVIII Gesetzgebung durch die CARB⁴ stellt die Fahrzeughersteller vor eine enorme Herausforderung. In den Jahren 2015 bis 2025 sollen die Emissionsgrenzwerte schrittweise nach Tabelle 2.2 für PKW mit einem Fahrzeuggewicht unter 3855 kg herabgesetzt werden. Das Abgasnachbehandlungssystem muss zudem eine hohe Langzeitstabilität aufweisen und die Einhaltung der Grenzwerte über eine Laufzeit von 150.000 Meilen gewährleisten.

Der Flottengrenzwert für die Summe aus Stickoxiden und nicht methanhaltigen Kohlenwasserstoffen stellt dabei die größte Herausforderung dar und wird gemäß Abbildung 2.4 bis 2025 auf das SULEV30 Limit sukzessive herabgesetzt. Für jedes einzelne Fahrzeug darf der Summenwert aus NO_x und NMOG 160 mg/mi nicht übersteigen. Die Zertifizierung der Fahrzeuge ist in den Emissionskategorien rechts möglich [6].

⁴ California Air Resources Board

Tabelle 2.2: Abgasmassenemissionsstandards für PKW und LDT⁵ nach LEV^{III} [6]

Abgasnorm	NMOG + NO _x	CO	HCHO	PM
	[g/mi]	[g/mi]	[g/mi]	[g/mi]
LEV160	0,160	4,2	4	0,01
ULEV125	0,125	2,1	4	0,01
ULEV70	0,070	1,7	4	0,01
ULEV50	0,050	1,7	4	0,01
SULEV30	0,030	1,0	4	0,01
SULEV20	0,020	1,0	4	0,01

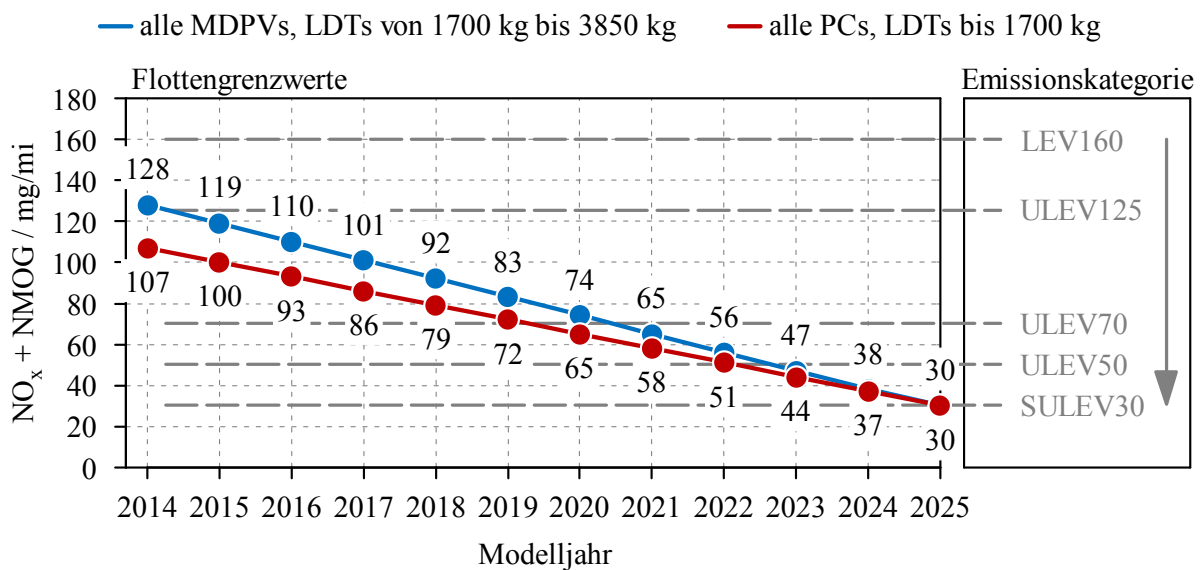


Abbildung 2.4: LEV^{III} Flottengrenzwerte über den Modelljahren 2015 bis 2025 [6]

Die Einhaltung der Emissionsgrenzwerte wird innerhalb der Prüfzyklen durch die SFTP⁶ Prozedur festgelegt. Diese setzt sich aus folgenden Einzeltests zusammen [6]:

- FTP75: Prüfzyklus mit Kaltstart der eine Stadtfahrt repräsentieren soll, siehe auch Kapitel 0
- US06: Prüfzyklus im Anschluss an den FTP75, große Beschleunigungen, lange Hochgeschwindigkeitsphasen, siehe Kapitel 2.2.3
- SC03: Prüfzyklus mit eingeschalteter Klimaanlage und einer Umgebungstemperatur von 35°C

⁵ Light Duty Truck

⁶ Supplemental Federal Test Procedure

2.2.2 Prüfzyklus FTP75

Der FTP75 Prüfzyklus kann in 3 Phasen unterteilt werden, siehe Abbildung 2.7. Die ersten 505 Sekunden werden als Kaltstartphase bezeichnet. In dieser wird der Motor des auf Umgebungstemperatur konditionierten Fahrzeugs kalt gestartet. Darauf folgt die sogenannte Stabilisierungsphase an deren Ende der Motor für 600 Sekunden abgestellt wird. Die dritte Phase gleicht vom Fahrprofil der ersten, jedoch wird der Motor nach der Pause warm gestartet. Der Test dauert ohne Pause rund 30 Minuten und es werden knapp 11 Meilen bei einer Durchschnittsgeschwindigkeit von 21 mph zurückgelegt. Die Emissionen der einzelnen Phasen werden kumuliert und gewichtet nach folgender Formel berechnet [6]:

$$\frac{\text{Emissionen Phase 1 + 2}}{\text{Meilen Phasen 1 + 2}} * 0,43 + \frac{\text{Emissionen Phase 2 + 3}}{\text{Meilen Phasen 2 + 3}} * 0,57 \quad (2.11)$$

$$= \text{Gesamtemissionen}$$

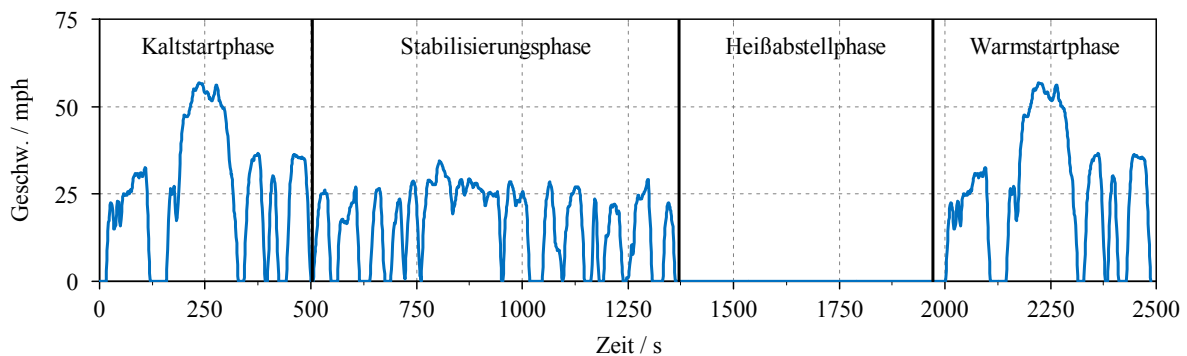


Abbildung 2.5: Geschwindigkeitsprofil im FTP75 Prüfzyklus [6]

2.2.3 Prüfzyklus US06

Der US06 Prüfzyklus besitzt im Gegensatz zum FTP75 ein dynamischeres Fahrprofil. Die starken Beschleunigungen und der lange Hochgeschwindigkeitsanteil sollen einen aggressiveren Fahrstil repräsentieren. Der zehnminütige Test geht über knapp 8 Meilen bei einer Durchschnittsgeschwindigkeit von 48 mph.

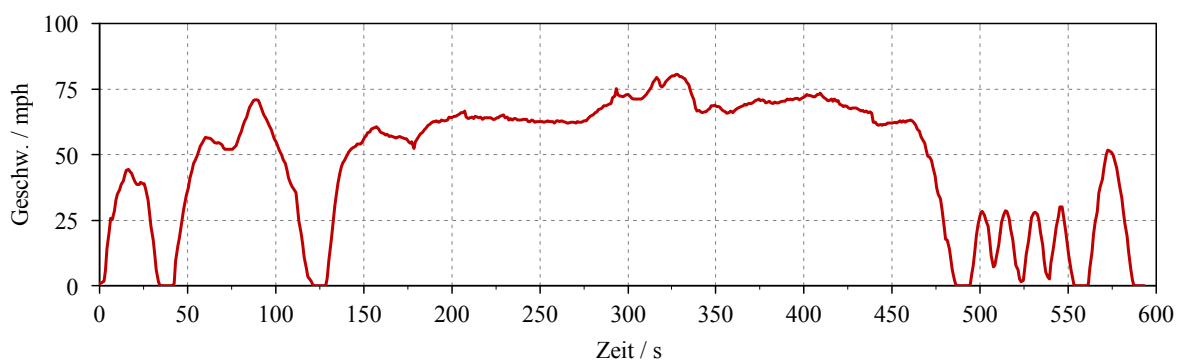


Abbildung 2.6: Geschwindigkeitsprofil im US06 Prüfzyklus [6]

2.2.4 Anforderungen SULEV

Um die hohen Anforderungen der LEVIII Gesetzgebung zu verdeutlichen sind in Abbildung 2.7 die Grenzwerte der Emissionskategorien Euro5 und Euro6 auf mg/mi skaliert zusammen mit der SULEV30 Richtlinie dargestellt. Abgesehen vom Grenzwert für Kohlenmonoxid sind alle restlichen Emissionslimits deutlich unter jenen der europäischen Gesetzgebung. Auch unter Berücksichtigung anderer Randbedingungen wie z.B. unterschiedlicher Prüfzyklen bedeutet diese Zielvorgabe dabei eine massive Limitierung der Emissionsgrenzwerte, besonders in Hinsicht auf $\text{NO}_x + \text{NMOG}$. Diese Reglementierung stellt höchste Anforderung an das Anspringen (Light-Off) aller Abgasnachbehandlungskomponenten nach dem Kaltstart, in Kombination mit hoher Alterungsbeständigkeit um die Emissionen bis 150.000 Meilen Laufzeit noch einhalten zu können.

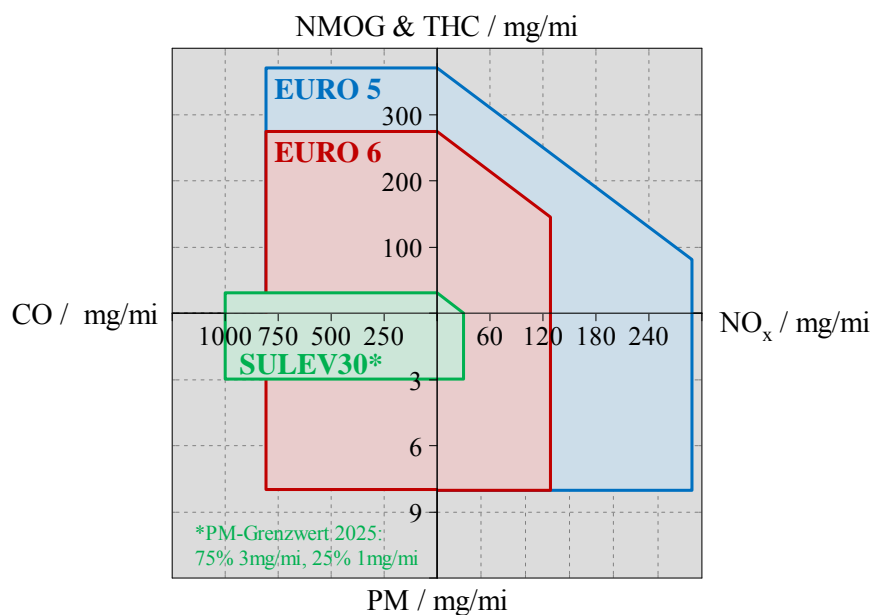


Abbildung 2.7: Vergleich der Abgasnormen in USA und Europa

2.3 Innermotorische Maßnahmen zur Emissionsminderung

Je niedriger die Rohemissionen eines Motors, desto geringer können die Anforderungen an die spätere Abgasnachbehandlung getroffen werden. Besonders die Stickoxid- und Rußemissionen gelten dabei als kritisch anzusehende Schadstoffkomponenten in der dieselmotorischen Verbrennung. In Abbildung 2.8 ist der prinzipielle Zusammenhang der Bildung von Stickoxiden und Ruß in Abhängigkeit des lokalen Luftverhältnisses und der lokalen Flammentemperatur dargestellt. Für eine möglichst emissionsfreie Verbrennung ist demnach eine möglichst homogene Verbrennung in Kombination mit niedrigen Temperaturen erstrebenswert.

Als besondere Herausforderung gilt dabei der Zielkonflikt (Trade-Off) zwischen Stickoxid- und Rußemissionen. Während hohe Verbrennungstemperaturen bei magerem Luftverhältnis den Rußabbrand begünstigen, kommt es gerade unter diesen Bedingungen zur vermehrten Stickoxidbildung. Maßnahmen zur Senkung von Ruß haben somit einen Anstieg der NO_x Emissionen zur Folge. Mit der Einbringung von Inertgas gemäß Abbildung 2.8 kann die Verbrennungstemperatur gesenkt und vor allem die Stickoxidbildung reduziert werden.

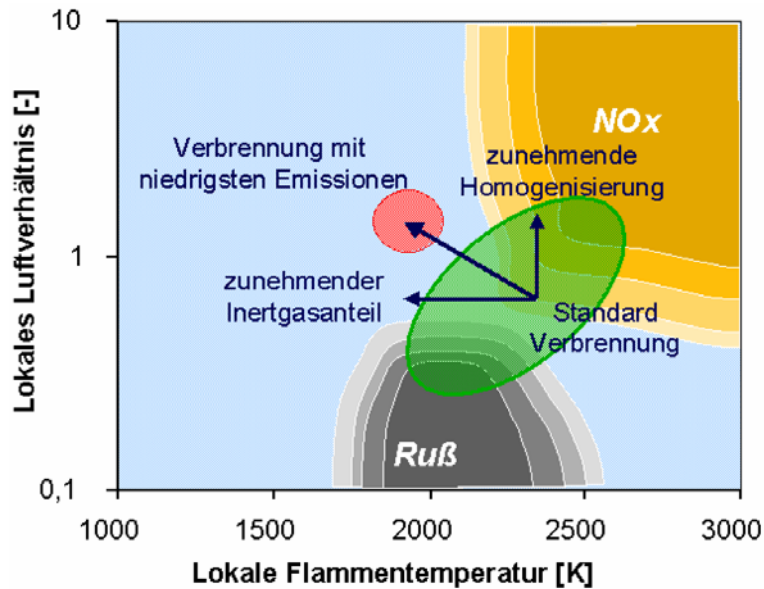


Abbildung 2.8: Schadstoffbildung in Abhängigkeit von Luftverhältnis und Temperatur [3]

Eine solche Maßnahme stellt die Abgasrückführung (AGR) dar. Dabei wird ein Teil des Abgases dem angesaugten Frischgas zugeführt. Dies kann einerseits intern durch geeignete Wahl der Steuerzeiten erfolgen, die das Abgas durch längeres Öffnen des Auslassventils beim Ansaugtakt zurück in den Brennraum saugt. Andererseits kann eine Rückführung des Abgases auch extern, durch Abzweigung eines Teils des Abgasmassenstroms und anschließende Zuführung in den Ansaugtrakt, erfolgen. Die daraus resultierende Abnahme der Sauerstoffkonzentration der Zylinderladung führt zu einem Absinken der Verbrennungstemperatur, da von der Flamme eine größere Ladungsmasse erfasst werden muss. Zusätzlich nimmt die Flammengeschwindigkeit ab. Beides begünstigt die Abnahme der NO_x Emissionen, da die Bildung der Stickoxide, wie in Kapitel 2.1.4 beschrieben, exponentiell mit der Verbrennungstemperatur zusammenhängt [7].

Abbildung 2.9 zeigt schematisch beide Varianten einer externen Abgasrückführung. Links ist eine Hochdruck-AGR skizziert. Hier wird das Abgas bereits vor dem Eintritt in den Turbolader entnommen und dem Ansaugkrümmer nach Ladeluftkühler zugeführt. Diese Strecke kann dabei sowohl gekühlt, als auch ungekühlt ausgeführt sein. Rechts ist die Variante mit Niederdruck-AGR dargestellt, bei der das Abgas nach Turbolader und Partikelfilter entnommen wird und der angesaugten Luftmasse vor dem Verdichter zugeführt wird. Im Gegensatz zum Hochdruck-AGR wird somit eine Verschmutzung der Saugrohranlage weitestgehend verhindert. Aufgrund des geringeren Druckgefälles wird in den meisten Fällen eine Drosselklappe im Ansaugtrakt verbaut, was wiederum Strömungsverlust zur Folge hat. Vorteile der Niederdruck- im Vergleich zur Hochdruck-AGR sind jedoch die größere Füllung aufgrund geringerer Erwärmung der Ansaugluft durch kühleres Abgas und die Erhaltung der Abgasenthalpie vor der Turbine. Nachteilig wirkt sich die Taupunktunterschreitung des Abgases infolge der gekühlten ND-AGR Strecke aus. Das gebildete Kondensat kann den Verdichter beschädigen. Aus diesem Grund muss sichergestellt sein, dass das Wasser rechtzeitig vor dem Verdichter kondensiert und abgeschieden werden kann [7] [8].

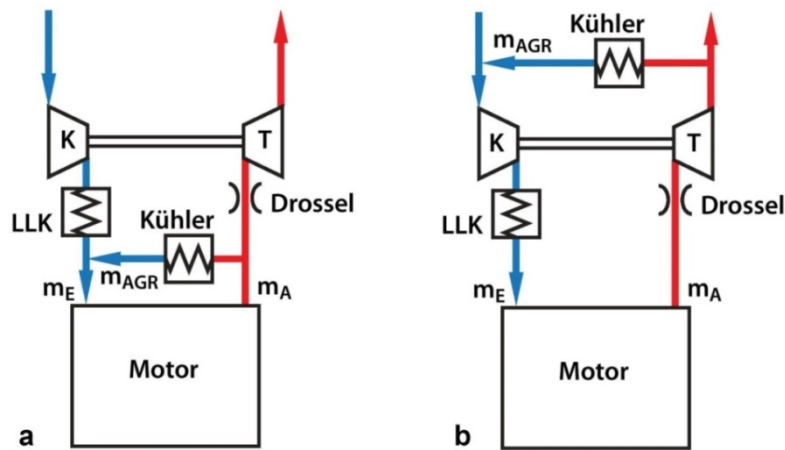


Abbildung 2.9: **a** Hochdruck- sowie **b** Niederdruck-AGR [7]

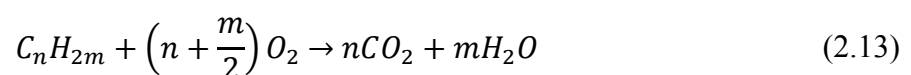
2.4 Abgasmachbehandlung

Den innermotorischen Maßnahmen zur Emissionsreduzierung des Rohabgases sind Grenzen gesetzt. Um die immer strenger werdenden Grenzwerte des Gesetzgebers einhalten zu können, sind somit Abgasmachbehandlungskonzepte nötig, die durch physikalische und chemische Vorgänge die gebildeten Schadstoffe effektiv reduzieren können.

Beim herkömmlichen Ottomotor mit stöchiometrischer Verbrennung wird dies seit jeher mittels eines Dreiwegekatalysator erreicht. Bedingt durch den Magerbetrieb kommen beim Dieselmotor zum Teil weitere Technologien zum Einsatz auf die in den nachfolgenden Kapiteln näher eingegangen werden soll.

2.4.1 Dieseloxidationskatalysator (DOC)

Der Oxidationskatalysator kommt bei Motoren mit Magerbetrieb zum Einsatz und fördert die Oxidation von Abgaskomponenten, wie CO, NO und teil- beziehungsweise unverbrannten Kohlenwasserstoffen. Um eine möglichst große Oberfläche zu erreichen wird auf die stranggepresste keramische oder metallische Trägerstruktur ein sogenannter Washcoat aufgebracht. Letzterer besteht aus Materialien wie Aluminiumoxid (Al_2O_3), Ceroxid (CeO_2) und Zirkonoxid (ZrO_2) und ist mit katalytisch aktiven Edelmetallen wie Platin (Pt), Rhodium (Rh) und Palladium (Pd) beschichtet. Das Verhältnis und die Beladung der Edelmetallbeschichtung haben dabei direkten Einfluss auf das Light-Off-Verhalten sowie auf die im Katalysator ablaufenden Reaktionen. Letztere sind in den nachstehenden Formeln (2.12) bis (2.14) für die Oxidation von CO, NO und unverbrannter Kohlenwasserstoffe aufgeführt [3] [5].



Die in Formel (2.14) dargestellte Oxidation von Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid wirkt sich positiv auf die weitere Abgasnachbehandlung aus. Zum einen fördert NO_2 die kontinuierliche Rußoxidation des Partikelfilters (CRT⁷-Prinzip), zum anderen verbessert ein höheres NO_2/NO_x Verhältnis die Reaktionen zur Stickoxidreduktion im SCR [8].

2.4.2 Dieselpartikelfilter (DPF)

Keramische Dieselpartikelfilter sind wabenförmig aufgebaut, das Substrat besteht aus Siliziumkarbid oder Cordierit. Dabei sind benachbarte Kanäle jeweils an der gegenüberliegenden Seite verschlossen. Das Abgas muss demnach über die porösen Wände strömen was eine Abscheidung von Rußpartikeln und Ölasche zur Folge hat. Bei Dieselpartikelfilter in geschlossener Form wird je nach Funktionsprinzip zwischen Tiefen- und Oberflächenfilterung unterschieden. Bei letzteren werden die Partikel an der Oberfläche der Keramikwände gespeichert. Diese Art der Filter wird Wall-Flow-Filter genannt. Bei der Tiefenfilterung kommt es zunächst zur Anhaftung der Rußpartikel durch Diffusion zu den Porenwänden. Mit zunehmender Beladung bildet sich eine Rußschicht, die zusätzlich als effektiver Oberflächenfilter fungiert und den Abscheidegrad steigen lässt. Der dadurch steigende Abgasgedruck bewirkt jedoch eine Verschlechterung des Motorwirkungsgrades, weshalb der Partikelfilter in zeitlichen Abständen regeneriert werden muss [3] [8].

Bei der Regeneration eines Partikelfilters wird zwischen aktivem und passivem Rußabbrand unterschieden. Bei der passiven Regeneration erfolgt nach dem CRT-Prinzip der Rußabbrand durch im Abgas vorhandenes NO_2 bereits bei niedrigeren Temperaturen von 300 bis 500°C, siehe Formeln (2.15) bis (2.17). Das NO_2 wird dabei durch einen stromaufwärts angebrachten DOC gebildet, vergleiche Kapitel 2.4.1 [5] [8].



Eine aktive Regeneration wird bei Temperaturen zwischen 550 und 650°C eingeleitet. Die dafür nötige Temperatur wird durch innermotorische Maßnahmen zur Anhebung der Abgastemperatur wie auch durch Oxidation unverbrannter Kohlenwasserstoffe im DOC erreicht. Der Abbrand des im Partikelfilter gespeicherten Rußes erfolgt schließlich durch Oxidation mit dem vorhandenen Sauerstoff gemäß Formel (2.18) [5].



⁷ Continuously Regenerating Trap

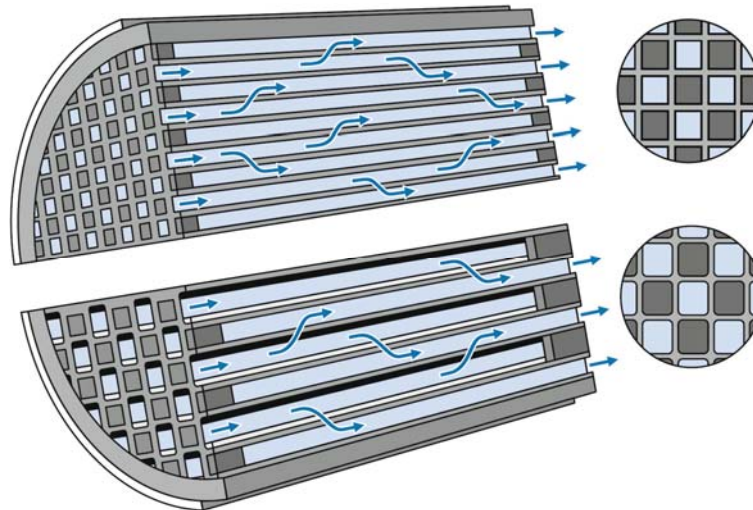
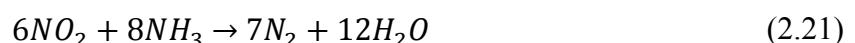
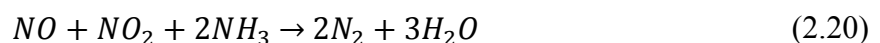
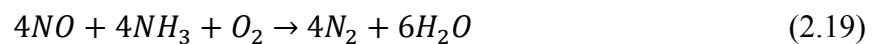


Abbildung 2.10: Funktionsweise eines keramischen Dieselpartikelfilters, oben quadratischer Kanalquerschnitt, unten Octosquare-Design [8]

In Abbildung 2.10 oben sind Filter mit gleichen quadratischen Querschnitten an Ein- und Austritt dargestellt. Darüber hinaus gibt es Substratformen im sogenannten Octosquare-Design, welche größere achteckige Eingangskanäle und kleinere quadratische Ausgangskanäle besitzen. Dies erhöht die Speicherkapazität und verringert die Neigung Asche anzulagern [8].

2.4.3 Selektive katalytische Reduktion (SCR)

Die selektive katalytische Reduktion ist als wirkungsvolle Maßnahme zur Reduktion der Stickoxidemissionen vor allem bei Nutzfahrzeugen schon seit längerem im Einsatz. Dabei werden durch Zuführung eines geeigneten Reduktionsmittels NO und NO_2 selektiv reduziert. Selektiv bedeutet dabei in diesem Zusammenhang, dass gewisse Reduktionsmittel wie Ammoniak (NH_3) den in NO und NO_2 gebundenen Sauerstoff, anstelle des im Dieselaabgas in hoher Konzentration vorliegenden molekularen Sauerstoffs, vorziehen. Die Reduktion der Stickoxide kann dabei unterschiedlich erfolgen, je nach NO_2/NO_x Verhältnis laufen einige Reaktionen in den Formeln (2.19) bis (2.21) bevorzugt ab [3].



Während Reaktion (2.19) bevorzugt bei überwiegendem NO -Anteil abläuft, findet die sogenannte schnelle SCR-Reaktion (2.20) bei ausgeglichenem NO_2/NO Verhältnis statt. Bei überwiegender NO_2 Konzentration läuft die langsame SCR-Reaktion nach Formel (2.21) statt. Um also eine möglichst hohe Reaktionsgeschwindigkeit zu erreichen, ist ein NO_2 zu NO Verhältnis nahe 1:1 erstrebenswert. Zudem werden bei gleicher Konzentration von NO_2 und NO bereits bei niedrigeren Temperaturen hohe Konvertierungsraten erreicht, siehe Abbildung

2.11. Übersteigt der NO_2 Anteil jedoch jenen des NO weit, begünstigt dies die Bildung des klimaschädlichen Lachgases N_2O [3].

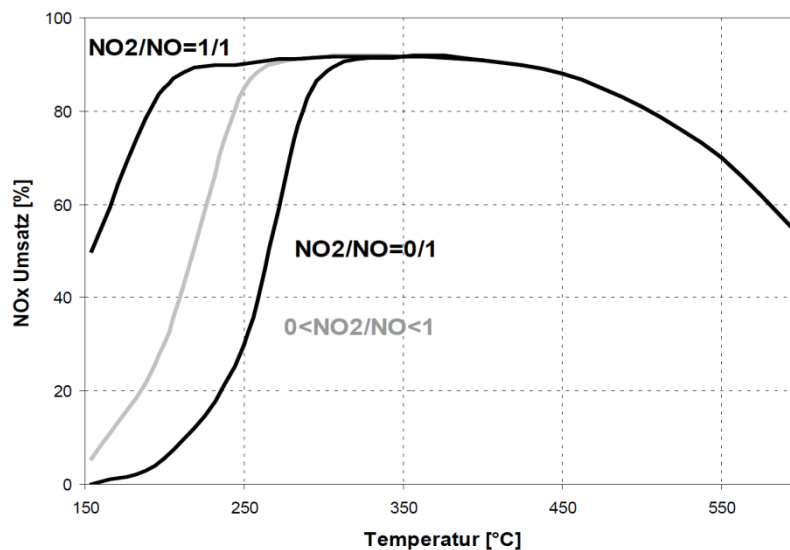


Abbildung 2.11: Abhängigkeit der NO_x Konvertierung vom NO_2/NO Verhältnis vor SCR [3]

Ammoniak gilt als toxisches Reizgas und darf deshalb aus sicherheitstechnischen Gründen nicht im Fahrzeug mitgeführt werden. Als Alternative hat sich AdBlue als eine Harnstoff-Wasserlösung (HWL) mit 32,5 % Harnstoff etabliert. Dieses wird im Fahrzeug mitgeführt und wie in Abbildung 2.12 dargestellt vor dem SCR eindosiert und verdampft. Bei Temperaturen über 250°C erfolgt schließlich die Bildung von Ammoniak durch Thermolyse (Formel (2.22)) und Hydrolyse (Formel (2.23)) [3] [8].

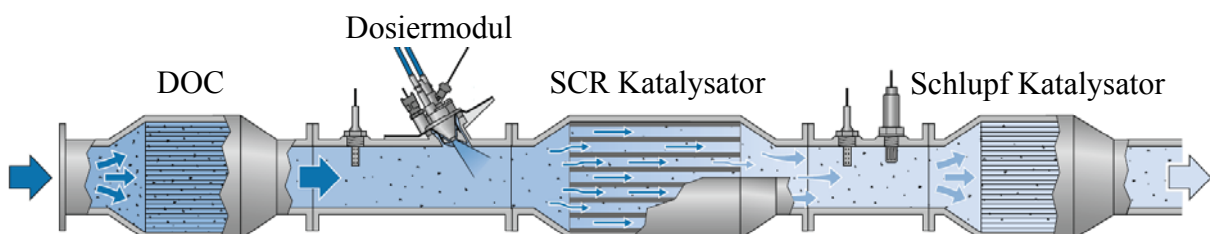


Abbildung 2.12: Schematischer Aufbau eines SCR Abgasnachbehandlungssystems [8]

Neben dem NO_2/NO Verhältnis und der Temperatur gibt es weitere wichtige Einflussfaktoren auf die Konvertierungsraten im SCR:

- Raumgeschwindigkeit
- Gespeicherte Reduktionsmittelmenge
- Stickoxidkonzentration im Abgas

Die eindosierte Menge an AdBlue ist von großer Bedeutung, da es bei Überdosierung zum unerwünschten NH_3 Schlupf kommen kann. Der Zusammenhang zwischen eingebrachter NH_3 Menge und reduzierten Stickoxiden ist in der Reaktionsgleichung (2.24) formuliert und wird als Dosierverhältnis α bezeichnet [4].

$$\alpha = \frac{\dot{n}_{\text{NH}_3}}{\dot{n}_{\text{NO}_x}} = \frac{2\dot{n}_{\text{Harnstoff}}}{\dot{n}_{\text{NO}_x}} \quad (2.24)$$

Eine vollständige Stickoxidreduktion wäre somit theoretisch bei einem Dosierverhältnis von $\alpha = 1$ möglich, real hingegen kann dies aufgrund von unzureichender Homogenisierung des Harnstoffs nicht erreicht werden. Zudem kann es bei unvollständiger Hydrolyse zur Bildung von Abscheidungen kommen. Eine Überdosierung kann dem entgegenwirken und führt zur Reduktionsmitteleinspeicherung im Substrat. Bei erschöpfter Speicherfähigkeit kommt es allerdings wie bereits erwähnt zum Schlupf von nicht umgesetzten NH_3 [8].

Der hohen Effektivität des SCR-Systems stehen auch Nachteile gegenüber. Neben der steigenden Systemkomplexität durch zusätzliche Einspritz- und Regelstrategien, Bauraum- und Packaging-Herausforderungen durch Harnstofftank und Katalysator, sind nicht zuletzt die Kosten des Systems hoch. Des Weiteren müssen aktive Heizmaßnahmen ergriffen werden um ein Einfrieren des Harnstoffs bei Temperaturen unter 11°C zu verhindern. Auch die Gleichverteilung des AdBlue ist eine strömungstechnische Herausforderung, insbesondere die kurze Strecke zur Homogenisierung bei aktuellen Technologietrends, die eine motornahe NO_x Reduktion durch Einsatz eines selektiv beschichteten Dieselpartikelfilters (SDPF) vorsehen.

2.4.4 NO_x Speicherkatalysator

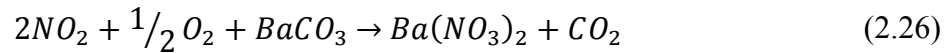
Im Normalbetrieb wird ein Dieselmotor mit Luftüberschuss betrieben, wobei Stickoxide unter diesen Bedingungen ohne ein weiteres Reduktionsmittel nicht reduziert werden können. NO_x Speicherkatalysatoren (NSK) beruhen auf der Technik der diskontinuierlichen Stickoxidreduzierung und werden auch als LNT (Lean NO_x Trap) bezeichnet.

Sie sind im Aufbau einem Dieseloxydationskatalysator ähnlich, beinhalten aber neben den oxidativen Komponenten auch Materialien zur Stickoxidspeicherung in der Beschichtung. Dafür geeignet sind Erdalkalimetalle, wobei Barium zu den am meisten eingesetzten gehört. Die Speicherkapazität ist dabei begrenzt, weshalb in zeitlichen Abständen eine Regeneration eingeleitet werden muss, um die zuvor eingespeicherten Stickoxide wieder auslagern zu können und Platz für neue zu schaffen. Eine solche Regeneration findet durch einen gepulsten Betrieb statt, in dem immer wieder zwischen Mager- und Fettbetrieb gewechselt wird [8].

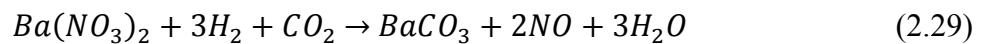
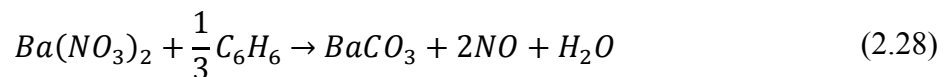
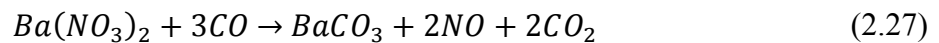
Grundsätzlich kann der Betrieb eines NO_x Speicherkatalysators daher in 4 Phasen unterteilt werden. Prinzipbedingt kann der Speicherkatalysator nur NO_2 in Form von Nitraten anlagern. Im Normalbetrieb bei magerem Luftverhältnis ist daher die Oxidation von Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid am Platin (Pt) nach Reaktion (2.25) erwünscht.



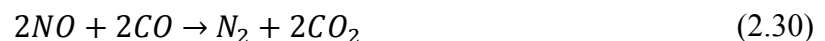
Daraufhin findet die Phase der eigentlichen Einspeicherung statt. Das generierte NO_2 reagiert mit Bariumcarbonat (BaCO_3) zu Bariumnitrat ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) nach Reaktionsgleichung (2.26) und wird an der Oberfläche adsorbiert [8].



Je mehr Stickoxide eingespeichert werden, desto weniger Platz steht für weitere Stickoxide zur Verfügung, der Schlupf am Ausgang des Katalysators steigt. Dies wiederum bedeutet, dass der Konvertierungsgrad sinkt. In der Phase der Regeneration wird der Motorbetrieb auf unterstöchiometrische Verbrennung umgestellt, um Reduktionsmittel wie CO , HC und H_2 zu generieren. Unter diesen Bedingungen, in Kombination mit ausreichend hoher Temperatur, reagiert das in der Adsorptionsphase gebildete Bariumnitrat nach den Formeln (2.27) bis (2.29) [9].



Das gebildete NO wird in der anschließenden Regenerationsphase am Rhodium (Rh) zu N_2 reduziert. In der Reaktionsgleichung (2.30) ist dies beispielhaft an der Reduktionskomponente CO dargestellt.



Überschüssige Reduktionsmittel werden mit Sauerstoff oxidiert, der trotz Fettphase aufgrund der Einspeicherung am Ceroxid ausreichend vorhanden ist [4].

Problematisch ist die hohe Affinität des Bariums in der Beschichtung des NO_x Speicherkatalysators zu dem im Kraftstoff und Schmieröl gebundenen Schwefel. Letzterer wird in Form von Sulfaten an der Katalysatoroberfläche angelagert. Das aus der Verbrennung entstehende Schwefeldioxid SO_2 wird dabei zunächst nach Reaktionsgleichung (2.31) oxidiert [3].



SO_3 reagiert in weiterer Folge nach Formel (2.32) mit Bariumoxid (BaO) zu Bariumsulfat (BaSO_4), welches wesentlich stabiler ist als die durch Stickoxid gebildeten Nitrate. Aus diesem Grund muss eine Desulfatisierung bei höheren Temperaturen als eine herkömmliche NO_x Regeneration stattfinden. Die Sulfate versperren Speicherplätze für Nitrate, was die NO_x Konvertierung herabsetzt [3] [8].

Bei einer solchen Entschwefelung, aber auch bei einer DPF-Regeneration, können Temperaturen von bis zu 700°C und mehr auf den NO_x Speicherkatalysator wirken. Dies fördert die Alterungserscheinungen wesentlich. Hierbei kommt es durch Sinterung der Edelmetallbeschichtung zu einer Verringerung der katalytischen Oberfläche, woraufhin weniger NO zu NO_2 oxidieren kann und dadurch auch weniger NO_2 eingespeichert werden kann, wie auch in Abbildung 2.13 schematisch dargestellt ist [8] [10].

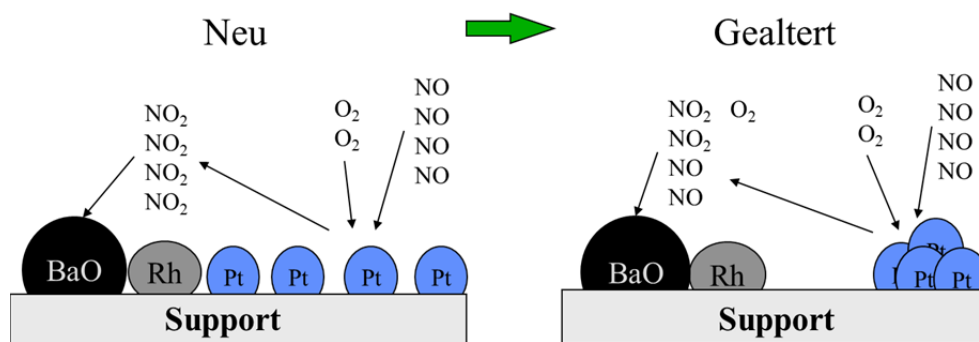


Abbildung 2.13: Alterung eines Speicherkatalysators in Form von Sinterung [10]

2.4.5 Passiver NO_x Adsorber (PNA)

Beim passiven NO_x Adsorber handelt es sich um eine neuartige Beschichtungstechnologie zur Adsorption von Stickoxiden an der Katalysatoroberfläche. Dabei werden basierend auf einem Dieseloxydationskatalysator zusätzliche Oxide der Erdalkalimetalle (BaO , La_2O_3 ⁸, CeO_2 nach [11]) aufgebracht, welche bereits bei niedrigen Temperaturen, vermutlich durch Nitratbildung, Stickoxide adsorbieren. Der große Vorteil gegenüber einem herkömmlichen NO_x Speicherkatalysator besteht darin, dass die gebundenen Stickoxide selbstständig unter höheren Temperaturen wieder ausgespeichert werden. Eine Umstellung auf Fettbetrieb zur Regeneration verfällt damit genauso wie der dadurch verursachte höhere Kraftstoffverbrauch [12].

Eine Anlagerung von Stickoxiden bei niedrigeren Temperaturen, als dies beim NO_x Speicherkatalysator der Fall ist, entschärft zudem die Emissionsproblematik direkt nach dem Kaltstart. Die bei höheren Temperaturen wieder desorbierten Stickoxide könnten danach durch einen bereits angesprungenen SCR konvertiert werden.

Einsatz findet ein solches PNA Konzept bereits bei einem 2,8 Liter Dieselmotor der Firma Cummins. Unter Zusammenarbeit mit dem Beschichtungsspezialisten Johnson Matthey zeigten sich beeindruckende Ergebnisse der Stickoxidverläufe direkt nach dem Kaltstart [13].

Derzeitige Probleme des Konzepts sind die Sicherstellung eines entleerten PNA beim Kaltstart des Motors, sowie der erhebliche Einfluss von Alterung und Schwefelbeladung auf die Langzeitstabilität und die Konvertierungsrate von Stickoxiden [11].

⁸ Lanthanoxid

3 Allgemeines

In diesem Kapitel wird auf die Versuchsdurchführung näher eingegangen. Neben einer kurzen Darstellung des Prüfstandsbaus wird in weiterer Folge auch auf den Versuchsträger, die verwendete Messtechnik und verschiedene Berechnungen näher eingegangen.

3.1 Prüfstands Aufbau

Die im Rahmen dieser Arbeit getätigten Versuche wurden auf einem Motorprüfstand des Instituts für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik der TU Graz durchgeführt. Der Aufbau ist in der vorhandenen Konfiguration bereits seit mehreren Jahren im Einsatz, weshalb keine neuerliche Inbetriebnahme unternommen werden musste.

In Abbildung 3.1 ist die Prüfwelle ersichtlich. Kern der Anlage ist die volldynamische Leistungsbremse, an der der Motor angeflanscht ist. Des Weiteren sind die Konditioniereinrichtungen, die Abgasstrecke sowie die Messtechnik zu erkennen.

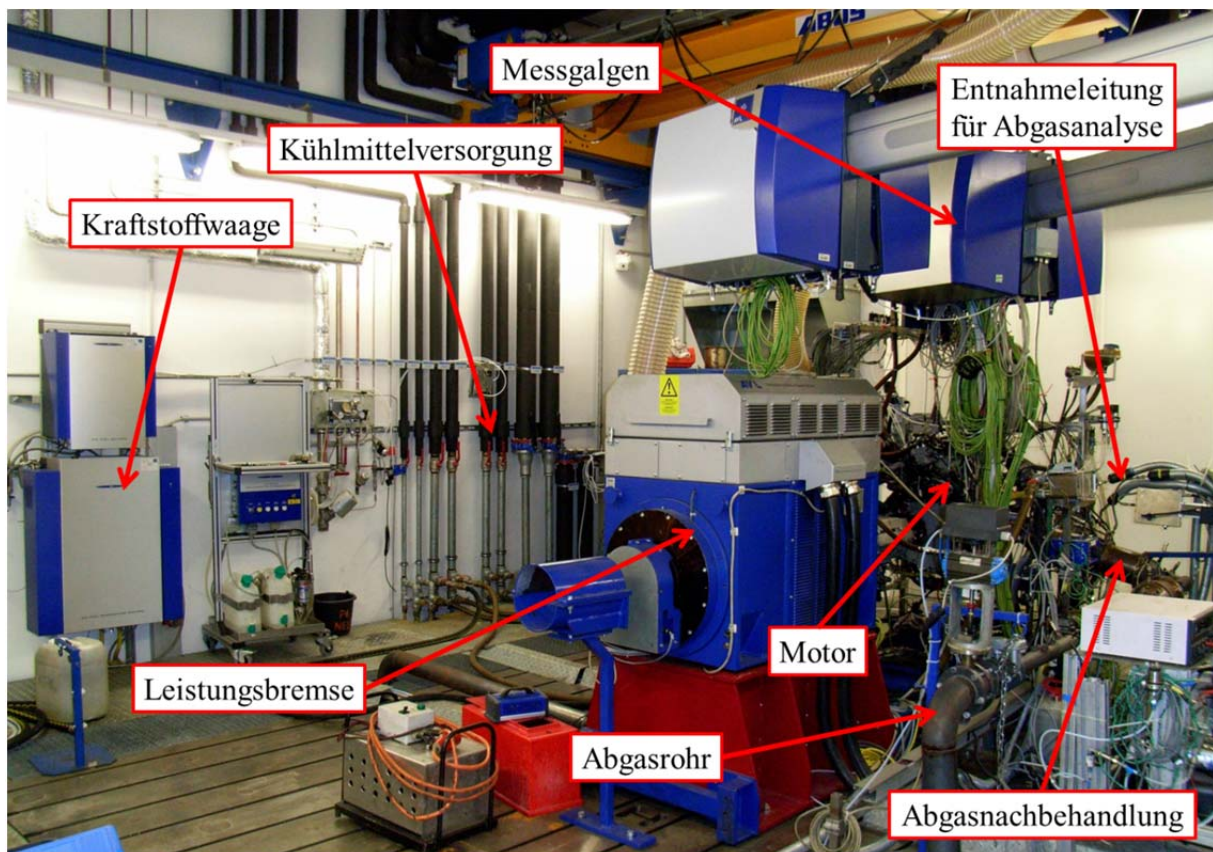


Abbildung 3.1: Ansicht des Prüfstandsbaus

3.2 Motor

Beim Versuchsträger handelt es sich um einen 2,4 Liter 5-Zylinder Vollmotor des Fahrzeugherstellers Volvo. Der Dieselmotor ist geringfügig adaptiert und entspricht deshalb nicht mehr zu Gänze dem Stand des Serienmotors. Er ist einstufig mittels Abgasturbolader mit variabler Turbinengeometrie (VTG) aufgeladen und verfügt über ein Common-Rail-Direkteinspritzsystem. Die Druckindizierung wird durch Druckaufnehmer vorgenommen, welche anstatt der Glühstifte verbaut sind. Abgasseitig verfügt der Motor sowohl über eine

ungekühlte Hochdruck-Abgasrückführung, als auch über eine gekühlte Niederdruck-Abgasrückführung, siehe Abbildung 3.2. Des Weiteren ist die Anordnung der Abgasmachbehandlung erkennbar.

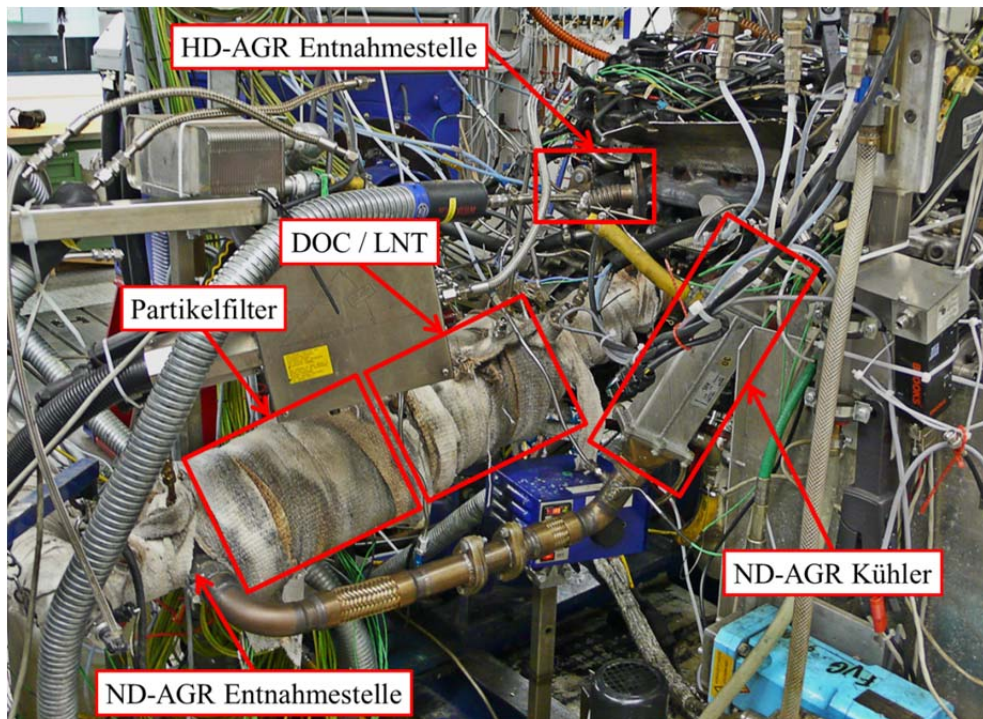


Abbildung 3.2: Abgasseitige Konfiguration des Motors

Die weiteren technischen Details zum verwendeten Versuchsträger sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Tabelle 3.1: Technische Daten

Hersteller:	Volvo	
Bezeichnung:	I5D	D5244T10
Type:	TCI	4-Takt
Zylinderanordnung:	Reihe	
Zylinderanzahl:	5	
Hubvolumen:	2,4 dm ³	
Nennleistung:	151 kW	bei 4000 min ⁻¹
Drehmoment:	max. 420 Nm	Drehzahlbereich: 1500 - 3250 min ⁻¹
Drehzahl:	min. 550 min ⁻¹	max. 4800 min ⁻¹
Hubraummaße:	Bohrung: 81 mm	Hub: 93 mm
Verdichtungsverhältnis:	16,5 : 1	
Ventiltrieb:	4 Ventile, DOHC ⁹	

⁹ double overhead camshaft: doppelte obenliegende Nockenwelle

3.3 Messtechnik

Die am Prüfstand verwendeten Messgeräte zur Abgasanalyse beinhalteten neben einer CEB (Combustion Emission Bench) auch ein FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrometer). Beide Geräte werden von der AVL List GmbH produziert. Zur genaueren Messungen der Abgaskomponenten Schwefel und Wasserstoff wurden Messgeräte der Firma V&F Analyse- & Messtechnik verwendet. Zum einen das Air-Sense und andererseits das H-Sense. Nachfolgend soll auf die einzelnen Geräte näher eingegangen werden.

3.3.1 CEB

Eine CEB (Combustion Emission Bench) ist eine Abgasmessanlage zur Analyse der Motoremissionen. Die einzelnen Abgaskomponenten werden teilweise mit speziellen Messgeräten detektiert. Eine übergeordnete Steuerung koordiniert die Messungen der einzelnen Geräte. Sowohl die Genauigkeit als auch die Abtastrate (10Hz) liegen über den Spezifikationen des FTIR. Nachteilig wirkt sich die Limitierung der zu erfassenden Gaskomponenten aus. Folgende Gase werden gemessen:

- CO und CO₂ mittels eines NDIR¹⁰-Analysator
- THC mit FID¹¹
- NO und NO_x mittels CLD¹²
- O₂ mit paramagnetischen Analysator

3.3.2 FTIR

Das Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer, kurz FTIR, ist ein Messgerät zur Analyse gasförmiger Emissionskomponenten durch eine optische Messmethode. Dabei durchläuft im Spektrometer ein breites Wellenband im Infrarotbereich den Abgasstrom. Einzelne Wellenlängen werden von den Gaskomponenten absorbiert und erzeugen ein Interferogramm. Letzteres wird durch Fourier-Transformation in ein Infrarotspektrum gewandelt, was Aufschluss über die Konzentrationen der einzelnen gasförmigen Komponenten liefert [4]. Nachteilig wirkt sich die geringe Abtastrate von nur 1 Hz aus, was unter Umständen auch zu Messungenauigkeiten führen kann [14]. Folgende Abgaskomponenten können detektiert werden:

CO, CO₂, H₂O, NO, NO₂, N₂O, NH₃, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, C₄H₆, C₂H₅OH, CH₃HO, CH₃CHO, HCHO, HCOOH, SO₂, IC₅, NC₅, NC₈, HNCO, HCN, COS, AHC

3.3.3 Air-Sense

Beim Air-Sense handelt es sich um ein Massenspektrometer zur Detektion einer Vielzahl von Gaskomponenten. Das Messprinzip basiert dabei auf der Ionen-Molekül Reaktion [15]. Speziell für diese Arbeit wurden damit schwefelhaltige Komponenten gemessen.

¹⁰ NDIR: Nicht dispersive Infrarotabsorption

¹¹ FID: Flammenionisationsdetektor

¹² CLD: Chemilumineszenzdetektor

3.3.4 H-Sense

Bei unterstöchiometrischem Motorbetrieb kommt es zu erhöhten Wasserstoffkonzentrationen im Abgas, weshalb zusätzlich zu CEB und FTIR zwei Wasserstoff-Analysatoren der Firma V&F Analyse- & Messtechnik zum Einsatz kamen. Diese detektieren H₂ mit dem Prinzip der Elektronenstoss-Ionisierung, welche eine sehr große Genauigkeit zulassen [16].

3.4 Versuchsaufbau

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei verschiedene Abgasnachbehandlungskonzepte untersucht. Den schematischen Aufbau zusammen mit den Entnahmestellen für die Abgasanalyse und den Sensorpositionen zeigt Abbildung 3.3. Nach dem Abgasturbolader befindet sich je nach Konzept ein PNA bzw. LNT. Danach ist ein SDPF bzw. cDPF angeordnet. Zwischen diesem und den stromabwärts platzierten SCR ist die Entnahmestelle der Niederdruck-AGR angebracht. Durch eine Vielzahl an Entnahmestellen können die Emissionen vor bzw. nach jeder einzelnen Komponente gemessen werden.

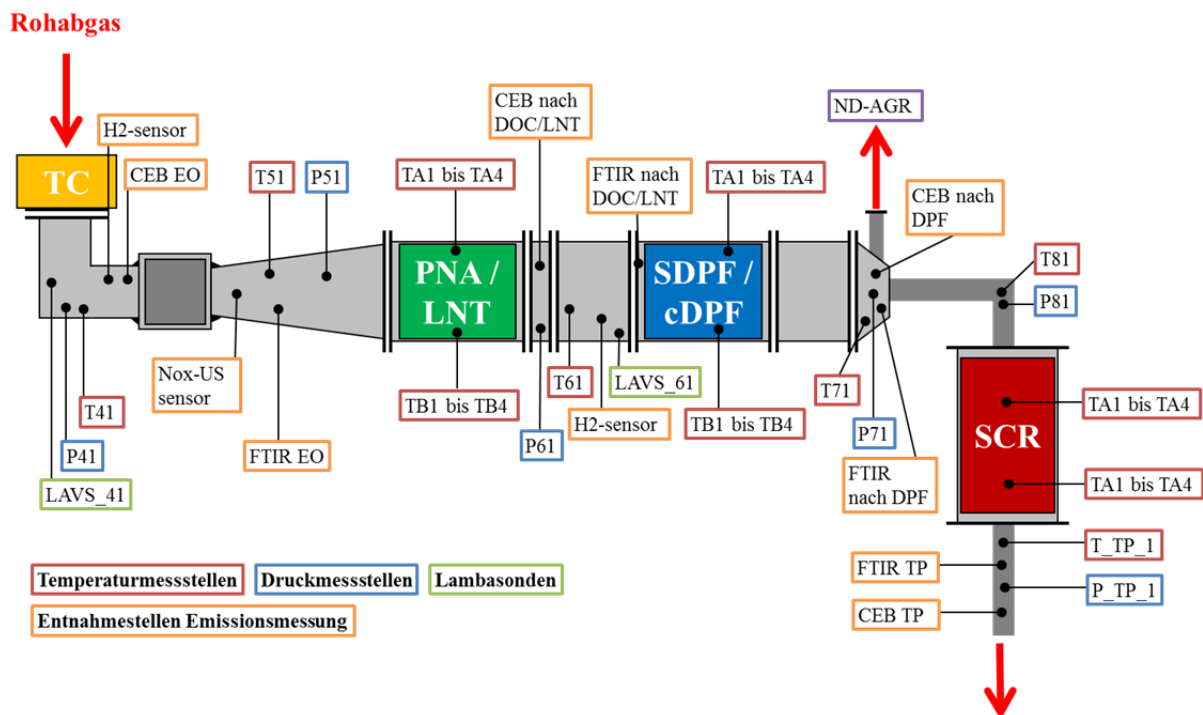


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus

3.5 Am Prüfstand abgebildete Fahrzeuge

Um die Emissionen am Motorprüfstand mit jenen eines Fahrzeug am Rollenprüfstand vergleichen zu können, wurden Prüfzyklen durch Vorgabe des Drehmoment- und Drehzahlverlaufes initiiert. Dabei soll der PKW S80 des Fahrzeugherstellers Volvo abgebildet werden. Dieses Fahrzeug entspricht einem oberen Mittelklassewagen mit einem Leergewicht von 1718 kg.

3.6 Berechnungen verschiedener Größen

Nachfolgend werden in diesem Kapitel die Berechnungen jener mathematischen Größen beschrieben, welche im Laufe der Untersuchungen zur Auswertung benötigt wurden.

3.6.1 Ermittlung der Massenemissionen

Die Messgeräte in Kapitel 3.3 detektieren die Abgaszusammensetzung in Molanteilen (v_i in ppm). Zur Umrechnung auf Massenemissionen pro Zeiteinheit (mg/s) wird Formel (3.1) verwendet. Dabei steht der Index x für die jeweilige Abgaskomponente und AG für Abgas. Die für die Berechnung verwendeten Molmassen sind in Tabelle 3.2 dargestellt. Die Umrechnung von den gemessenen THC Emissionen zu den nicht methanhaltigen Kohlenwasserstoffen ist in Formel (3.2) ersichtlich. Die Berechnung der NO Werte wird nach Formel (3.3) durchgeführt.

$$\dot{m}_x = v_x * \frac{M_x}{M_{AG}} * \dot{m}_{AG} \quad (3.1)$$

$$m_{NMHC} = m_{THC} - m_{CH_4} \quad (3.2)$$

$$m_{NO} = m_{NO_x} - m_{NO_2} \quad (3.3)$$

Tabelle 3.2: Molmassen der Schadstoffe

M	Abgas	NO _x	NO ₂	NO	THC	CO	CH ₄	N ₂ O	S	SO ₂	H ₂ S
kg/kmol	28,96	46	46	30	13,86	28,01	16,04	44,01	32,07	64,07	34,08

3.6.2 Berechnung der Konvertierungsraten im Katalysator

Die Konvertierung k gibt die Effektivität der Umsetzung einer Abgaskomponente bei nichtstetigen Vorgängen im Katalysator wieder, siehe Formel (3.4).

$$k = \frac{\text{Eingangskonzentration} - \text{Ausgangskonzentration}}{\text{Eingangskonzentration}} [\%] \quad (3.4)$$

3.6.3 Berechnung der Raumgeschwindigkeit

Die Raumgeschwindigkeit hat einen wichtigen Einfluss auf die Katalysatorwirkungsgrade und gibt den Kehrwert der Verweilzeit wieder [7]:

$$RG = \frac{\text{Volumenstrom pro Stunde}}{\text{Katalysatorvolumen}} [h^{-1}] \quad (3.5)$$

3.6.4 Berechnung der eingespeicherten NO_x Menge

Die Berechnung der im Katalysator eingespeicherten Menge an NO_x in g/l wird wie in Formel (3.6) ersichtlich durchgeführt. Dazu werden die kumulierten Stickoxidmengen vor und nach Katalysator bei einem NO_x Schlupf von 50% ermittelt, voneinander abgezogen und durch das Katalysatorvolumen dividiert.

$$m_{NO_x} = \frac{m_{kum. NO_x \text{ vor Kat}} - m_{kum. NO_x \text{ nach Kat}}}{V_{Kat}} \quad (3.6)$$

3.6.5 Schwefelberechnung aus verbrauchtem Kraftstoff

In folgender Formel (3.7) wird die Stoffmenge an Schwefel n_S über den verbrauchten Kraftstoff V_{Diesel} berechnet. Dazu wird mittels der Schwefelmassenkonzentration c_S , welche während der Sulfatisierung bei 50 ppm lag, die theoretisch maximal mögliche Einspeichermenge an schwefelhaltigen Komponenten in Mol berechnet.

$$n_S = c_S * V_{Diesel} * \rho_{Diesel} * \frac{1}{M_S} \quad (3.7)$$

4 NO_x Speicherkonzepte

In diesem Kapitel werden die untersuchten Abgasnachbehandlungskonzepte zur Stickoxidspeicherung charakterisiert und verglichen. Zu Beginn werden die grundlegenden Funktionen beschrieben, danach wird auf die spezifischen Untersuchungen am Prüfstand eingegangen. Anhand derer lassen sich wichtige Eigenschaften der Konzepte ableiten, um diese objektiv vergleichen und ihre Vor- und Nachteile zusammenfassend diskutieren zu können.

4.1 Grundlegende Funktionen

Konzepte zur Stickoxidspeicherung im Magerbetrieb sind bereits in EURO-5-Anwendungen zum Einsatz gekommen und haben sich hinsichtlich Speicherfähigkeit und Langzeitstabilität bewährt [17].

Untersuchungen haben gezeigt, dass der Einsatz von Speicherkatalysatoren in Kombination mit einem SCR-System für die künftige US-Emissionsgesetzgebung vielversprechend erscheint, da ein motornahes NO_x Speicherprinzip die Emissionen bei Kaltstart und während Niedriglastpunkten auf einem niedrigen Niveau halten kann [17].

Eine neue, vielversprechende Technologie stellt hier der passive NO_x Adsorber (PNA) dar, der eine mögliche Alternative zum herkömmlichen NO_x Speicherkatalysator darstellt. Aufgrund der nicht notwendigen Fettphasen im Regenerationsbetrieb sinken der Kraftstoffverbrauch und gleichzeitig die Systemkomplexität hinsichtlich des Kalibrieraufwands.

In den folgenden Kapiteln sollen neuartige Katalysatortechnologien mit und ohne PNA Beschichtung auf ihr Stickoxidreduktionspotential hin untersucht werden.

4.1.1 DOC-PNA

Wie in Kapitel 2.4.5 beschrieben speichert ein passiver NO_x Adsorber Stickoxide unter niedrigen Temperaturen ein und desorbiert diese wieder wenn die Katalysatortemperatur steigt. Durch optimale Abstimmung kann somit erreicht werden, dass bei Temperaturen unterhalb des SCR-Light-Offs Stickoxide eingespeichert werden, welche später bei höheren Temperaturen desorbiert und durch einen bereits aufgewärmten SCR reduziert werden können [13].

Beim DOC-PNA-Konzept handelt es sich um einen Oxidationskatalysator mit zusätzlicher Erweiterung zur Stickoxidspeicherung im Niedertemperaturbereich, welche durch Adsorption im Washcoat und Anlagerung am Ceroxid und am kondensierten Wasser geschieht. Des Weiteren ergibt sich eine zusätzliche Kohlenwasserstoffreduktion im Warmlauf durch seine Zeolith-Beschichtung. Ein großer Vorteil dieses Konzepts besteht darin, die eingespeicherten Stickoxide alleinig durch thermische Desorption und ohne Anwendung einer Fettverbrennung ausgelagert werden können [12].

Der untersuchte DOC-PNA besteht aus ein Keramiksustrat mit einer Zelldichte von 600 cps¹³ und einer Wandstärke von 3,5 mil¹⁴. Auf einem Volumen von 1,65 Liter ist eine Edelmetallbeschichtung mit den Komponenten Platin und Rhodium aufgebracht (weitere

¹³ cpsi – cells per square inch (600 cpsi entsprechen 93 Zellen pro cm²)

¹⁴ mil – 1/1000 inch (3,5 mil entsprechen ca. 0,09 mm)

Details siehe Tabelle 4.1). Die zusätzliche Beschichtung mit Zeolith fördert die HC-Adsorption im Kalten [18].

Tabelle 4.1: Technische Details der PNA Speicherkatalysatoren [18]

Bezeichnung	Edelmetallbeschichtung		Substrat		Volumen
	g/ft ³	(Pt:Pd:Rh)	cpsi	mil	
DOC-PNA	135	3:0:1	600	3,5	1,65
LNT-PNA	137	120:12:5	600	3,5	1,65

Im Vorfeld wurde die DOC-PNA-Kombination zusammen mit einem LNT-PNA, der in Kapitel 4.1.2 noch näher beschrieben wird, und einem LNT (siehe Kapitel 4.1.3) bereits auf einem Synthesegasprüfstand der AVL List GmbH untersucht. Die Anströmung sowie die Ergebnisse dazu sind in Abbildung 4.1 links dargestellt und zeigen einen ähnlichen Verlauf der Speicherkapazität von DOC-PNA und LNT bei Temperaturen bis 200°C. Hier ist ersichtlich, dass das DOC-PNA-Konzept sein Maximum der Speicherfähigkeit schon bei geringeren Temperaturen erreicht als der LNT.

Beim direkten Vergleich mit dem LNT-PNA (Abbildung 4.1 rechts) weist das DOC-PNA-Konzept bei CO und HC ein besseres Light-Off-Verhalten auf. Auch das Verhältnis von NO₂ zu NO_x liegt konstant über dem des LNT-PNA.

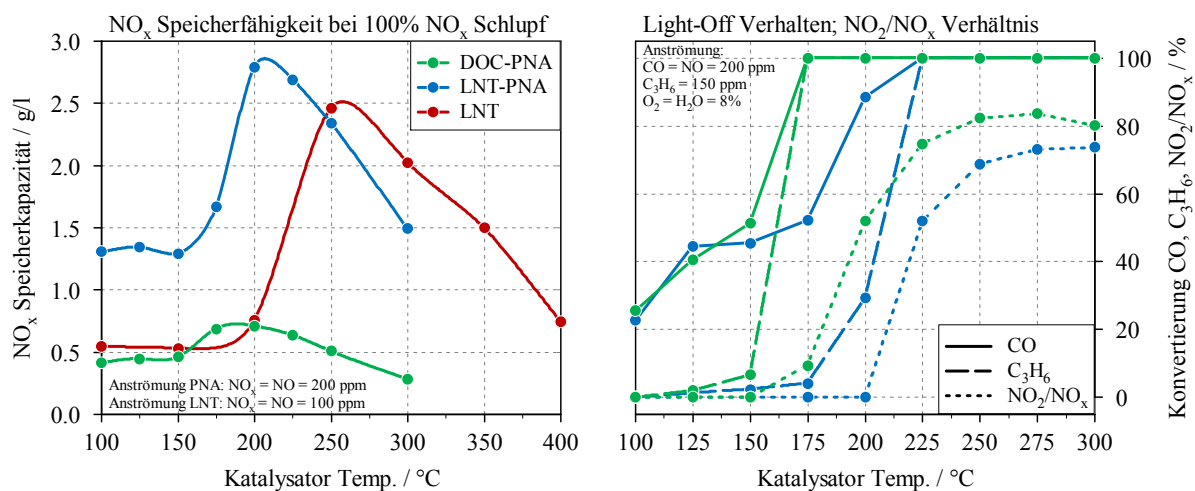


Abbildung 4.1: Charakterisierung am Synthesegasprüfstand [18]

4.1.2 LNT-PNA

Ähnlich dem Prinzip des DOC-PNA wird beim LNT-PNA-Konzept ein bestehender LNT-Katalysator um eine Beschichtung erweitert um eine bessere NO_x Umsetzung bei niedrigen Temperaturen zu gewährleisten. Diese Anlagerung der Stickoxide findet analog zum DOC-PNA am Washcoat, dem Ceroxid bzw. am kondensierten Wasser statt. Durch die Kombination beider Konzepte ergibt sich eine höhere Stickoxidspeicherdichte als beim DOC-PNA zu Lasten schlechterer Oxidationseigenschaften. Bedingt durch die LNT-Technologie findet die Desorption der eingelagerten NO_x durch Phasen der Fettverbrennung statt.

In Tabelle 4.1 sind die technischen Details des untersuchten LNT-PNA-Konzepts eingetragen. Die Unterschiede in der Edelmetallbeschichtung beschränken sich dabei auf Palladium, welches zusätzlich zu Platin und Rhodium eingebracht worden ist [18].

Platin und Palladium liefern dabei die Voraussetzung für eine hohe Oxidationsaktivität, während Rhodium die Stickoxidreduktion beschleunigt [19].

Die Ergebnisse der Messungen am Synthesegasprüfstand in Abbildung 4.1 links lassen eine wesentlich bessere Einspeicherung von Stickoxiden bei niedrigen Temperaturen im Vergleich zum LNT erwarten. So konnte nicht nur eine höhere NO_x Speicherkapazität sondern auch eine Verschiebung hin zu geringeren Temperaturen beobachtet werden.

Das Light-Off Verhalten von CO und HC ist im Vergleich zum DOC-PNA-Konzept hingegen aufgrund der geringeren oxidierenden Komponenten schlechter, was auch die geringere Bildung von NO₂ gegenüber NO erklärt.

4.1.3 LNT

Die theoretischen Grundlagen des hier untersuchten Speicherkatalysators wurden bereits in Kapitel 2.4.4 näher erörtert. Das Prinzip der NO_x-Speicherung im Magerbetrieb mit anschließender Desorption unter kurzer understöchiometrischer Verbrennung ist bereits in Serie. Der hier verwendete LNT mit Keramiksubstrat und einer Zelldichte von 600 cpsi entspricht dem Stand der Technik. Das Volumen ist mit 1,65 Liter dem der PNA Katalysatoren gleich.

Tabelle 4.2: Technische Details des LNT Speicherkatalysators

Bezeichnung	Edelmetallbeschichtung		Substrat		Volumen
	g/ft ³	(Pt:Pd:Rh)	cpsi	mil	
LNT	161	120:36:5	600	3,5	1,65

Bei den Untersuchungen am Synthesegasprüfstand ergab sich eine Speicherfähigkeit des LNT wie in Abbildung 4.1 links dargestellt. Die maximale Stickoxideinlagerung wird dabei bei einer Temperatur von 250°C und somit deutlich später als bei den zuvor beschriebenen PNA-Konzepten erreicht. Inwiefern die unterschiedliche Anströmung von 100 ppm NO im Vergleich zu jener bei den PNA Untersuchungen (200 ppm NO) Auswirkungen auf die Ergebnisse hat, kann an dieser Stelle nicht beurteilt werden.

4.2 Untersuchungen am Prüfstand

Um die vorangegangenen Untersuchungen am Syntheseprüfstand zu verifizieren und eine Aussage über das Verhalten der Speicherkatalysatoren unter realen Motorabgasbedingungen treffen zu können wurden diese zuvor vorgestellten Konzepte am Motorprüfstand aufgebaut und detailliert untersucht.

4.2.1 Versuchsaufbau

Der Aufbau des Systems ist in Abbildung 4.2 schematisch dargestellt. Die untersuchten Katalysatoren wurden nach dem Abgasturbolader eingebaut. Direkt im Anschluss daran war ein Partikelfilter angeschlossen um einen Betrieb mit Niederdruckabgasrückführung zu ermöglichen. Auf ein SCR-System wurde in diesen Versuchen verzichtet.

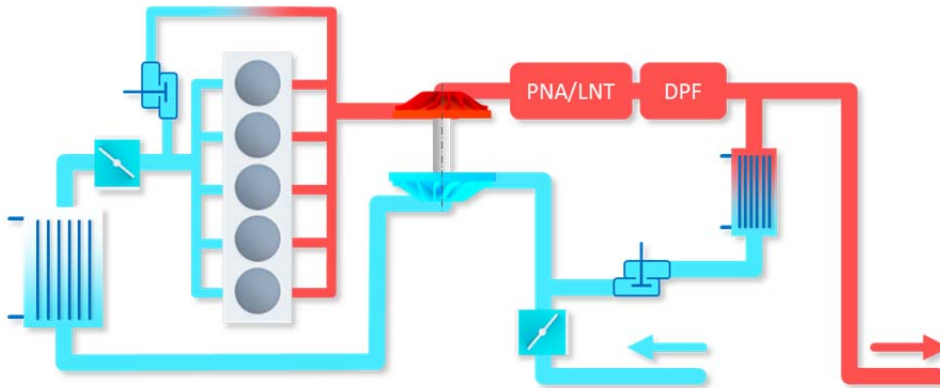


Abbildung 4.2: Schema der Versuchsanordnung zur Untersuchung der NO_x Speicherkonzepte

4.2.2 Konditionierung

Für die einzelnen Testläufe wurde jeweils ein eigenes Prozedere zur Konditionierung festgelegt, um vergleichbare Resultate zu erzielen.

Vor Beginn eines jeden Speicher- und Light-Off-Tests sowie vor jedem FTP-Zyklus wurde versucht die Katalysatoren thermisch (DOC-PNA) beziehungsweise durch kurze Fettphasen (LNT-PNA, LNT) zu regenerieren und somit zu entleeren. Daraufhin wurde der Motor so lange geschleppt bis sich die gewünschte Temperatur am Eintrittsquerschnitt des Katalysators eingestellt hat. Nach Abstellen des Motors wurde der darauffolgende Test durch einen Warmstart (Speicher-, Light-Off-Test) beziehungsweise Kaltstart (FTP-Zyklus) begonnen.

4.2.3 Speicher-Tests

Die Speicherfähigkeit eines NO_x Speicherkatalysators hängt im Wesentlichen von der Temperatur und der Raumgeschwindigkeit (RG) im Inneren des Katalysators ab. Um eine gute Aussagefähigkeit über beide Bereiche hinweg zu erhalten, wurden, wie in Abbildung 4.3 ersichtlich, eine Vielzahl an Betriebspunkten bei drei unterschiedlichen Drehzahlen gemessen.

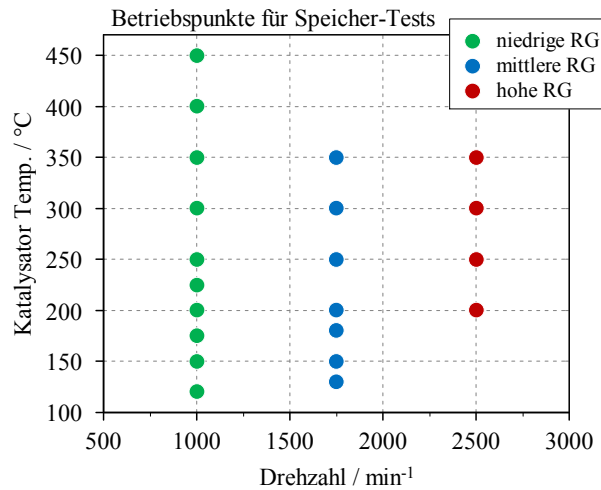


Abbildung 4.3: Untersuchte Betriebspunkte der Katalysatoren

Unter Annahme eines vollkommen NO_x-freien Katalysators ist zu Beginn eines Speicher-Tests die Fähigkeit NO_x einzulagern groß, verringert sich aber über die Laufzeit, da immer weniger Speicherplätze zur Verfügung stehen. In Abbildung 4.4 ist beispielhaft ein Speichertest für den DOC-PNA bei einer Durchschnittstemperatur von 270°C über der Zeit dargestellt. Dabei ist die rote Fläche zwischen den Linien der aktuellen NO_x Emissionen vor und nach Katalysator ein Maß für die Speicherkapazität. Die blaue Linie, welche der eingespeicherten Stickoxidmasse im Katalysator entspricht, ist definiert durch die Differenz der kumulierten Stickoxidemissionen. Ein NO_x Schlupf von 50% wird in diesem Beispiel bereits nach rund 85 Sekunden erreicht. Beim einem NO_x Schlupf von 100% werden bei diesem Betriebspunkt absolut 0,4 g Stickoxide eingespeichert.

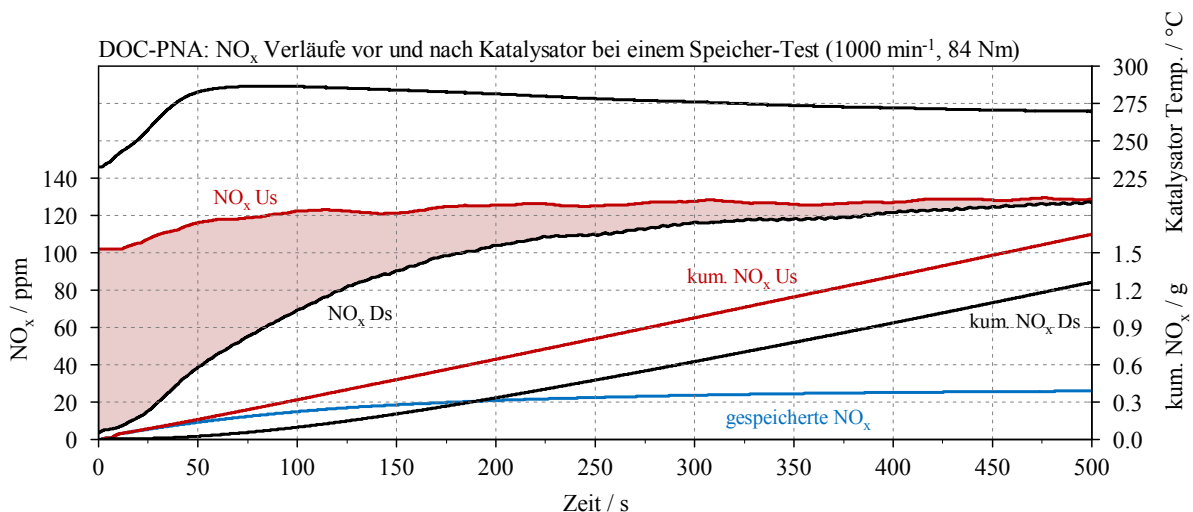


Abbildung 4.4: Stickoxidverläufe vor und nach Katalysator bei Speicher-Test für DOC-PNA

In Abbildung 4.5 links sind gemäß der Berechnung in Kapitel 0 die eingespeicherten Mengen an Stickoxide pro Katalysatorvolumen über der mittleren Katalysatortemperatur bei einem NO_x Schlupf von 50% für alle Katalysatoren zusammen aufgetragen. Das DOC-PNA-Konzept zeigt eine erwartungsgemäß geringere Kapazität zur Einspeicherung der Stickoxide als die beiden anderen Technologien, erreicht das Maximum des Speichervermögens

allerdings bereits bei einer niedrigen Temperatur von 200°C. Dem marginal geringeren Speichermaximum des LNT-PNA-Konzepts im Gegensatz zum LNT steht die Fähigkeit bereits bei niedrigeren Temperaturen mehr NO_x einzulagern positiv gegenüber. Bei Temperaturen über 250°C lässt bei beiden PNA-Konzepten die Speicherkapazität nach.

In Abbildung 4.5 rechts sind die NO₂ zu NO_x Verhältnisse der einzelnen Konzepte und das thermodynamische Gleichgewicht als Grenze eingezeichnet. Zwar liegt das thermodynamische Gleichgewicht bei niedrigen Temperaturen bei NO₂, der limitierende Prozess ist aber die Reaktionskinetik [20].

Der DOC-PNA zeigt bereits eine NO₂ Bildung ab einer Temperatur von 150°C, was durch den frühen CO- und HC-Light-Off (siehe Kapitel 4.2.4) zu erklären ist. Wie in [20] beschrieben, dient bis dahin das vorhandene NO₂ als Oxidationsmittel für CO und HC. Beim LNT-PNA startet die NO₂ Bildung ab einer Temperatur von 175°C. Der LNT zeigt vergleichbare NO₂/NO_x Verhältnisse erst ab Temperaturen von über 200°C. Der DOC-PNA bildet über das gesamte Temperaturspektrum mehr NO₂ als der LNT-PNA. Es kann demnach angenommen werden, dass ein höheres NO₂/NO_x Verhältnis auf bessere Oxidationseigenschaften zurückzuführen ist.

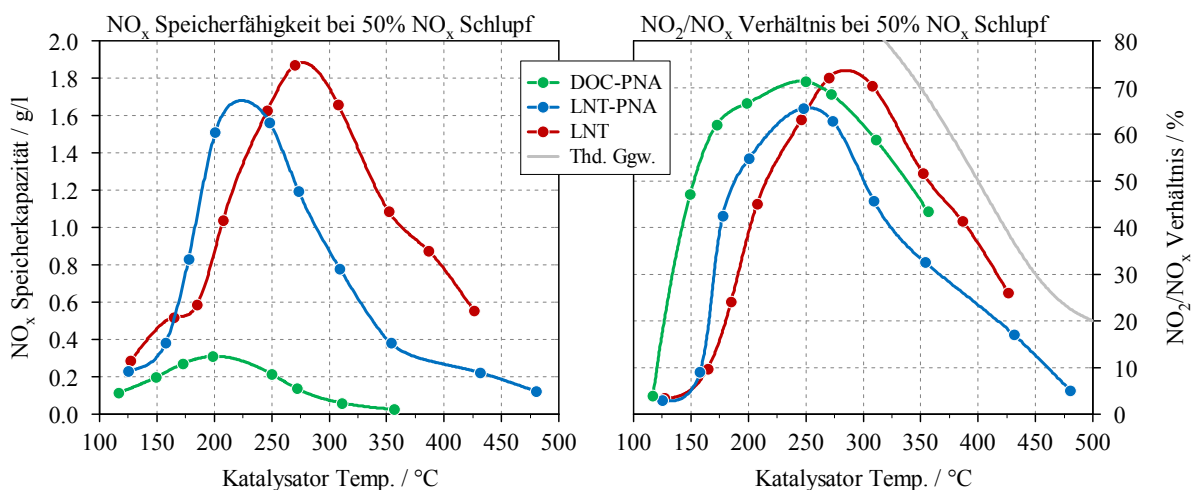


Abbildung 4.5: NO_x Speicherkapazität (links) und NO₂ zu NO_x Verhältnis (rechts) über Temperatur

Der Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf die Speicherkapazität ist in Abbildung 4.6 ersichtlich. Hier zeigt sich vor allem für das DOC-PNA-Konzept (links oben) eine deutliche Kapazitätsminderung in der Einspeicherung von Stickoxiden bei höheren Raumgeschwindigkeiten. Während bei tiefen Temperaturen beim LNT-PNA (rechts oben) der Einfluss noch sehr ausgeprägt ist, verändert eine Erhöhung der Raumgeschwindigkeit ab Temperaturen von über 250°C die Speicherkapazität kaum. Das LNT-Konzept (unten) zeigt über den gesamten Temperaturbereich eine Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit, wohingegen der Einfluss jedoch geringer erscheint als bei den PNA Konzepten.

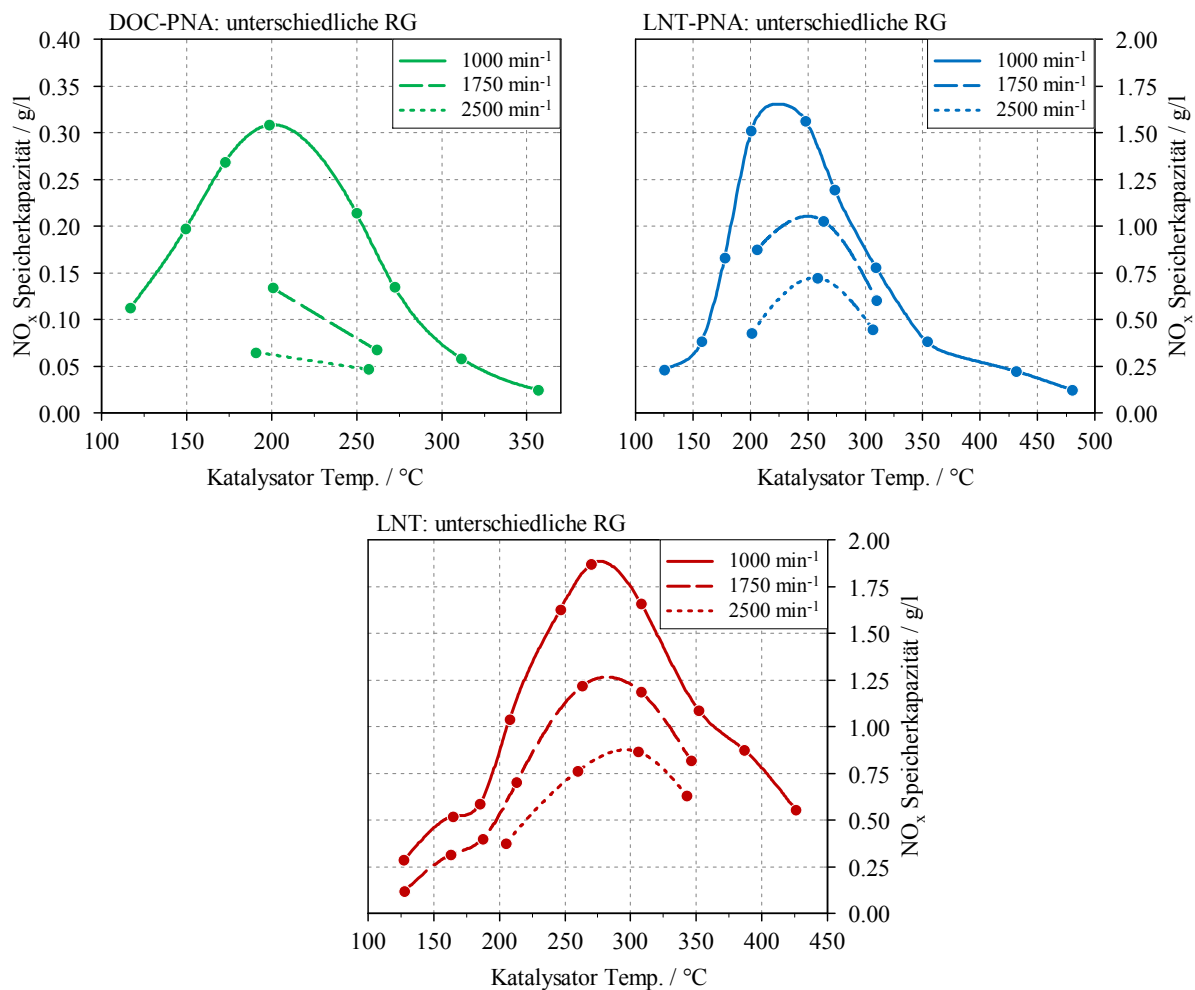


Abbildung 4.6: Vergleich der NO_x Speicherfähigkeit über Temperatur bei verschiedenen Raumgeschwindigkeiten

Im Vergleich der verschiedenen Konzepte bei einer gemittelten Katalysatortemperatur von 200°C (siehe Abbildung 4.7 rechts) zeigt sich das zuvor Beschriebene noch deutlicher. Der Verlauf der in diesem Diagramm normiert dargestellten Speicherkapazität ist beim DOC-PNA leicht konvex, wohingegen bei den anderen Konzepten der Einfluss auf die Speicherfähigkeit erst bei höherer Raumgeschwindigkeit zunimmt. Der LNT zeigt im Vergleich dabei den geringsten Einfluss der Raumgeschwindigkeit, der DOC-PNA hingegen den größten.

Im linken Diagramm in Abbildung 4.7 ist die Speicherkapazität des DOC-PNA bis zu einem vollkommenen Durchbruch der Stickoxide (100% Schlupf) aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass bei niedrigen Temperaturen noch deutlich mehr NO_x zwischen 50 und 100% Schlupf eingespeichert werden als bei höheren Temperaturen. Dieser Unterschied der Speicherfähigkeit wird mit größer werdendem Schlupf immer geringer.

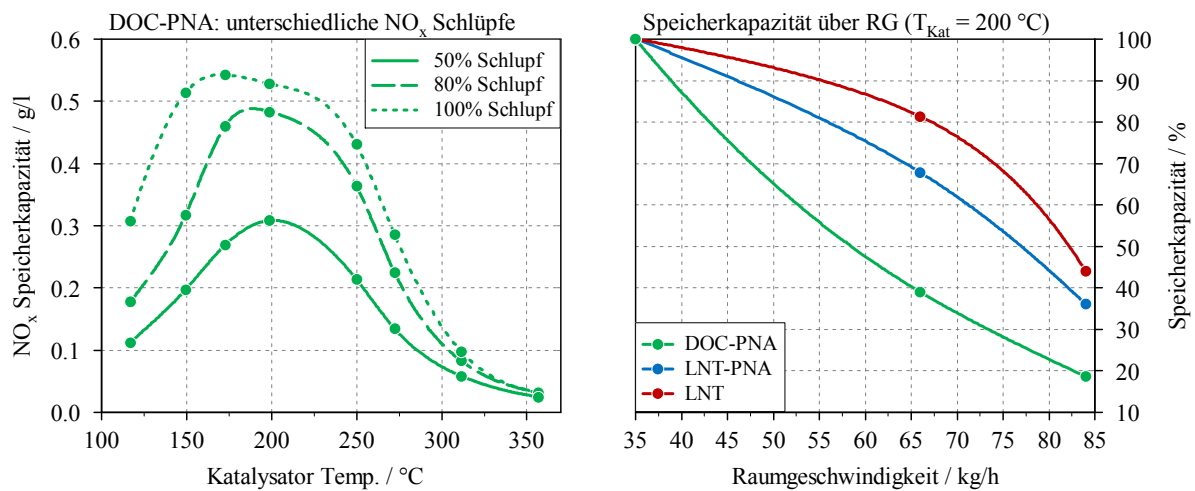


Abbildung 4.7: Vergleich der NO_x Speicherfähigkeit über Temperatur bei verschiedenen NO_x Schlüpfen (links) und über verschiedene Raumgeschwindigkeiten (rechts)

Um festzustellen, wie das Verhalten der Katalysatoren bei einer Temperaturrampe aussieht, wurde in Abbildung 4.8 und Abbildung 4.9 die Last in kleinen Schritten bei konstanter Drehzahl erhöht und dabei die NO_x Verläufe untersucht. Durch diesen Prozess kann festgestellt werden, ab wann keine Stickoxidspeicherung mehr stattfindet. An diesem Punkt gleicht die NO_x Konzentration nach dem Katalysator (NO_x Ds) jene vor dem Katalysator (NO_x Us). Die Fläche zwischen den beiden Kurven entspricht dabei der Menge ein- bzw. ausgespeicherter Stickoxide. Durch eine anschließende Lastreduzierung, woraufhin auch die Temperatur im Katalysator sinkt, lässt sich bestimmen, ab welcher Temperatur ein Katalysator wieder beginnt NO_x einzuspeichern (Diagramme rechts).

Im Vergleich der beiden PNA-Konzepte ist ersichtlich, dass der LNT-PNA (Abbildung 4.9) bis zu einer Temperatur von etwa 350°C Stickoxide einspeichert und erst danach damit beginnt letztere wieder zu desorbieren. Im Gegensatz dazu hat der DOC-PNA (Abbildung 4.8) bereits bei 320°C sein Speichermaximum erreicht. Der Verlauf der kumulierten gespeicherten NO_x Menge steigt bis zum Beginn der Ausspeicherung beim LNT-PNA stetig an, während beim DOC-PNA-Konzept die Kurve deutlich abflacht. Auch das absolute Niveau der eingespeicherten Stickoxidmenge liegt beim DOC-PNA, wie zuvor bereits gesehen, deutlich unter jenem des LNT-PNA.

In den beiden rechten Diagrammen in Abbildung 4.8 und Abbildung 4.9 ist der Beginn der erneuten Einspeicherung durch konstante Verringerung der Last und somit der Temperatur im Katalysator ersichtlich. Hier zeigt sich, dass beide Konzepte ungefähr bei derselben Temperatur wieder Stickoxide einspeichern (~370°C). Auch der Verlauf der kumulierten gespeicherten Stickoxidmenge ist bei beiden Katalysatoren ähnlich.

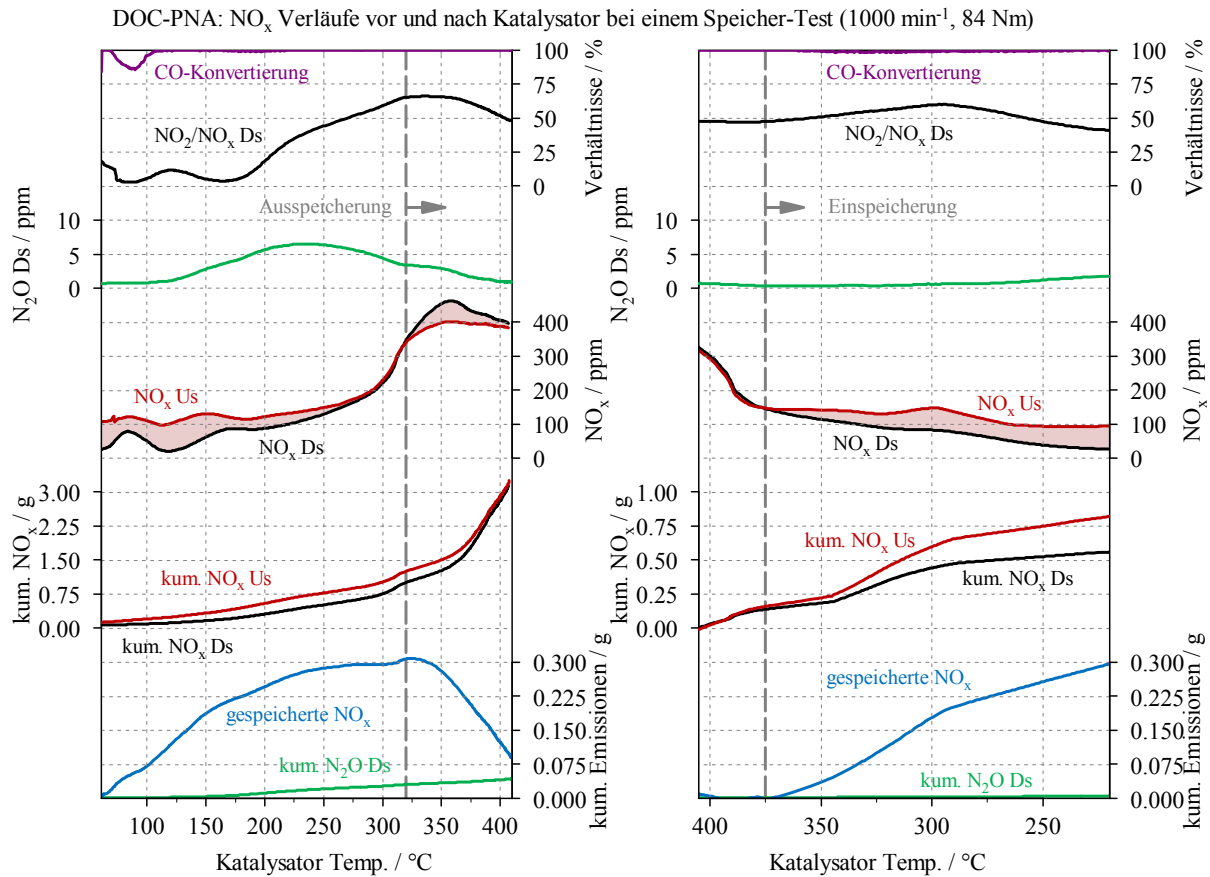


Abbildung 4.8: Beginn der Ein- bzw. Auspeicherung beim DOC-PNA

In Bezug auf die Lachgasemissionen ist aus den Diagrammen zu erkennen, dass beim DOC-PNA bereits ab 120°C signifikante Mengen an N₂O gebildet werden. Selbiges ist beim LNT-PNA in Abbildung 4.9 zu beobachten, wobei hier die Emissionen noch höher sind. Durch überschlagsmäßige Bilanzierung der stickstoffhaltigen Komponenten nach Formel (4.1) bei einer Abgastemperatur von 400°C ergibt sich eine NO_x Konvertierung im DOC-PNA von <2%. Der Rest wird ein- beziehungsweise ausgespeichert oder verlässt den Katalysator in Form von N₂O.

$$kum. NO_x Us = kum. NO_x Ds + 2 * kum. N_2O Ds + NO_x konvertiert \quad (4.1)$$

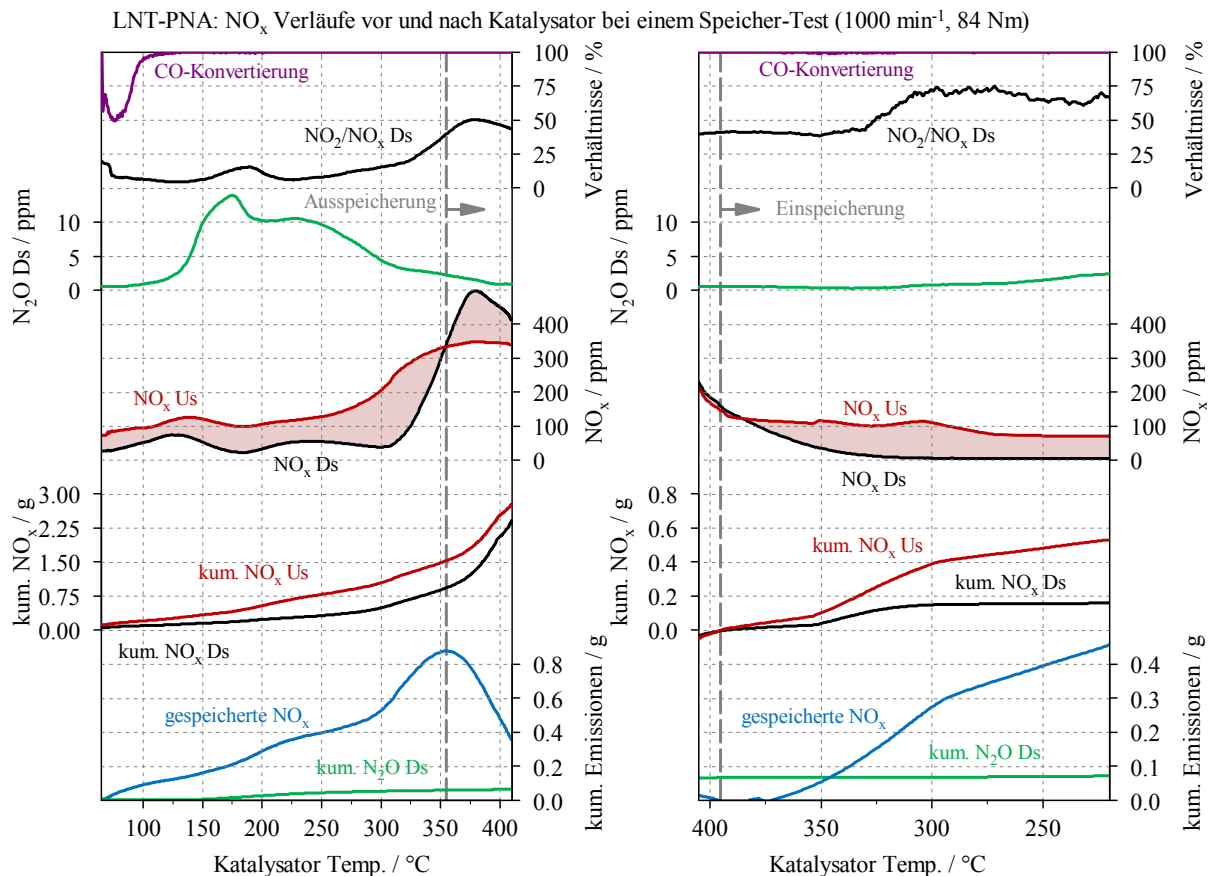


Abbildung 4.9: Beginn der Ein- bzw. Ausspeicherung beim LNT-PNA

4.2.4 Light-Off-Tests

Zur Konditionierung vor einem Light-Off-Test wurde nach vollständiger Regeneration (DOC-PNA: thermische Desorption bei 2000 min⁻¹ und 300 Nm; LNT-PNA/LNT: mager/fett Intervalle bei 1500 min⁻¹ und 100 Nm) der Motor solange geschleppt bis die Temperatur am Eintrittsquerschnitt des Katalysators 60°C erreicht hat. Danach ist ein Betriebspunkt mit niedriger Raumgeschwindigkeit (1000 min⁻¹) und unterschiedlichen Drehmomenten eingestellt worden um verschiedene Abgastemperaturniveaus zu erreichen. Das Light-Off Verhalten der einzelnen Katalysatoren wurde auf folgenden Temperaturstufen untersucht:

- 150°C
- 200°C
- 250°C
- 300°C

In Abbildung 4.10 sind die Ergebnisse der Light-Off-Tests dargestellt. Dabei sind die Konvertierungsraten in Prozent (Berechnung siehe Kapitel 3.6.2) der Abgaskomponenten NO_x, CO und HC über der gemittelten Temperatur im Katalysator aufgetragen.

Bei dem Light-Off-Test bis 200°C (siehe linkes Diagramm) ist eine deutlich bessere NO_x-Konvertierung des DOC-PNA bei Temperaturen zwischen 100°C und 140°C erkennbar. Auch weist letzteres Konzept im Vergleich zu den anderen Technologien ein Maximum der Konvertierungsrate bei niedrigeren Temperaturen auf. Das LNT-PNA- und das LNT-Konzept zeigen einen durchaus ähnlichen Verlauf der NO_x-Konvertierung. Die Maxima aller Konzepte erreichen ein vergleichbares Niveau bei Werten von 80-90%.

In Bezug auf die Oxidation von CO und HC stellen sich beim DOC-PNA Konzept bereits bei niedrigen Temperaturen äußerst gute Konvertierungsraten (>90%) ein, was auf eine deutlich bessere Adsorption im Kalten (Washcoat, Ceroxid, kondensiertes Wasser) schließen lässt und bereits ab 70°C von einem Light-Off gesprochen werden kann. Die Konvertierungsraten des LNT-PNA-Konzepts liegen im Warmlauf unter jenen des DOC-PNA aber über denen des LNT. Für eine höhere NO_x Konvertierung wird demnach eine geringere HC Konvertierung in Kauf genommen.

Da beim Light-Off-Test bis 300°C (siehe Diagramm rechts) der 200°C-Bereich schneller durchfahren wurde und die Speicherkatalysatoren dadurch weniger beladen wurden, ergeben sich in diesem Bereich bessere Konvertierungen der Stickoxide. Wiederum zeigen LNT und LNT-PNA vergleichbare Verläufe in der NO_x Konvertierung, wobei letzterer ab Temperaturen von über 160°C eine bessere Einspeicherung aufweist.

Während die Light-Off Temperatur von LNT-PNA und LNT bei der Oxidation von CO im Vergleich zwischen beiden Messungen relativ konstant bei 100°C bleibt, verschiebt sich der Light-Off bei HC beim 300°C Light-Off-Test um fast 50°C nach hinten. Weiters zeigt sich, dass beim LNT am Übergang von Adsorption zum Light-Off im Temperaturbereich von 125 bis 150°C die HC Konvertierung zum Erliegen kommt.

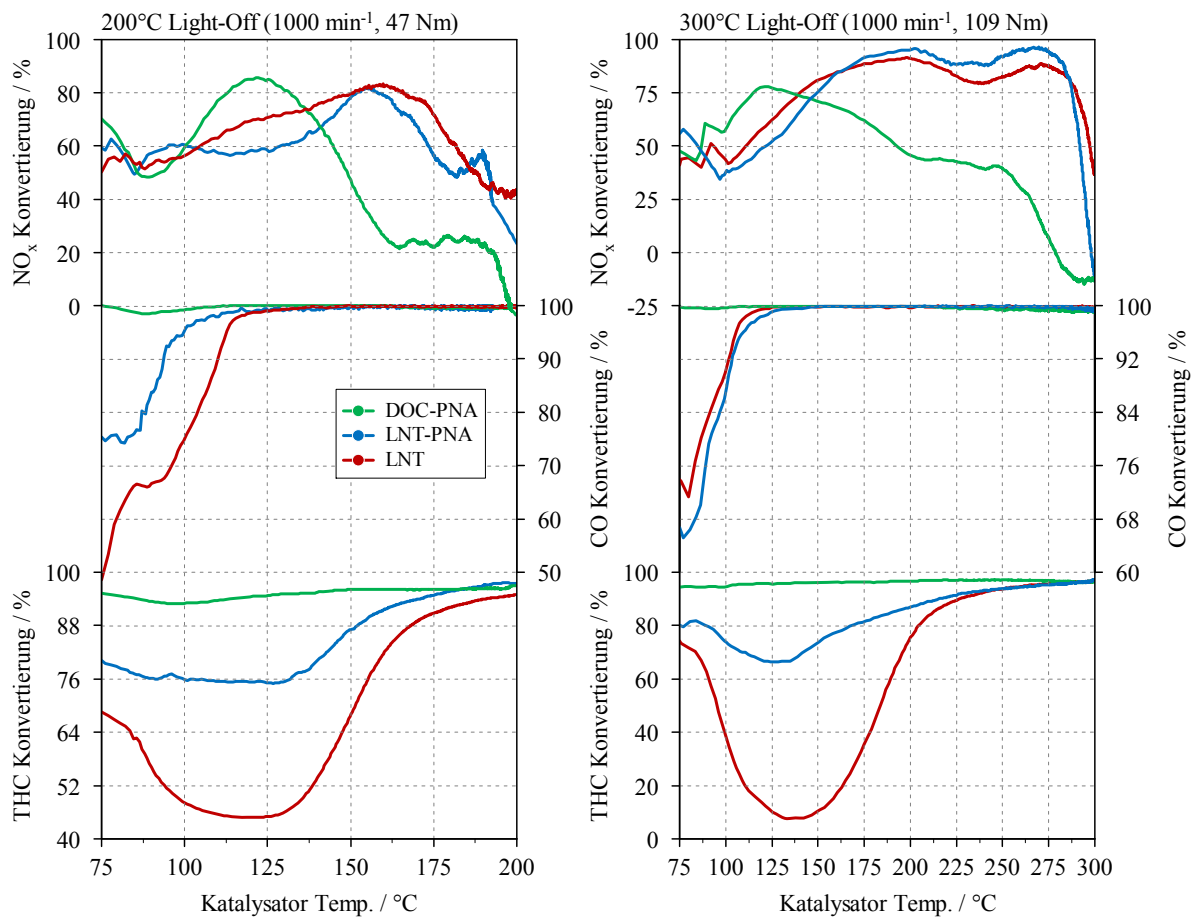


Abbildung 4.10: Verhalten der Speicherkatalysatoren beim Light-Off bei 200°C (links) und 300°C (rechts)

4.2.5 Zyklusergebnisse (FTP 75)

Um das Verhalten der Katalysatoren im dynamischen Bereich zu beurteilen, wurden alle Technologien im FTP75 Prüfzyklus untersucht. Dabei wurde der Motor kalt gestartet und der Verlauf der Emissionen sowie der Temperaturen vor und nach Katalysator bewertet und verglichen. Um ein reales Fahrverhalten am Motorprüfstand zu simulieren, wurden für LNT-PNA und LNT, zwei Regenerationsphasen für jeweils 10s bei Sekunde 400 und kurz vor Ende bei Sekunde 2400 durchgeführt. In Abbildung 4.11 ist dies an den oben dargestellten Buchstaben R („Rich“) für den Fettbetrieb und L („Lean“) für den überstöchiometrischen Normalbetrieb gekennzeichnet.

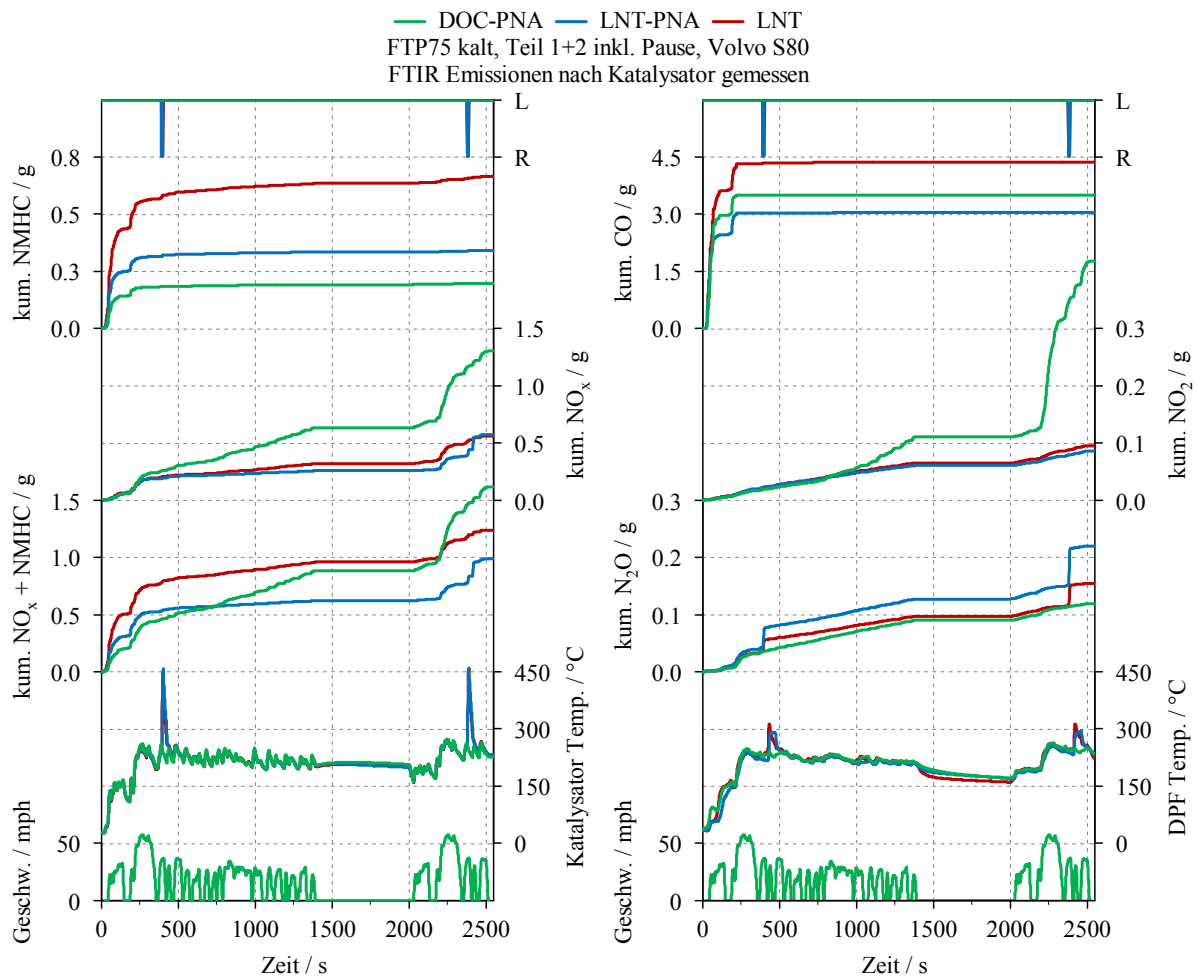


Abbildung 4.11: Kumulierte Emissionsverläufe nach Katalysator im FTP75

Beide PNA-Konzepte zeigen eine gute Oxidation von CO und HC. Die Emissionsergebnisse liegen dabei deutlich unter jenen des LNT. Beim Verlauf der Stickoxidemissionen in Abbildung 4.11 ist zu erkennen, dass der DOC-PNA anfänglich noch auf gleichem Niveau mit den anderen Konzepten ist, danach aber konstant NO_x durchlässt, da die Speicherkapazität erschöpft ist. In Anbetracht dessen, dass dieses Konzept auf eine Kombination mit einem nachgeschalteten System zur Reduzierung der Stickoxide ausgelegt ist, reicht es diese zu speichern bis der Light-Off des nachfolgenden Systems erreicht ist. Zudem erscheinen auch die hohen NO_2 Emissionen des DOC-PNA ab der Mitte des Prüflaufs als förderlich. Die Fettphasen bei den LNT-Konzepten haben neben der Temperaturerhöhung vor allem einen Einfluss auf die Lachgasemissionen, welche jedoch beim LNT-PNA höher ausfallen. Des

Weiteren steigen auch die NO_x-Emissionen während der Fettphase beim LNT-PNA merklich an.

In Abbildung 4.12 sind die Verläufe der Emissionen in den ersten 250 Sekunden des FTP75 aufgetragen. Die zuvor bereits erwähnten besseren Umsätze von CO und HC beider PNA sind auch hier deutlich zu erkennen. Während anfangs die Stickoxidemissionen von DOC- und LNT-PNA noch unter denen des LNT liegen, steigen diese beim hochlastigen zweiten Hügel bei Sekunde 190 stärker an. Hier zeigt sich die Empfindlichkeit gegenüber der in diesem Punkt hohen Raumgeschwindigkeit. Die beiden PNA-Konzepte scheinen die NO_x Rohemissionen nicht effizient und schnell genug speichern zu können. Dennoch sind alle Technologien in den ersten Sekunden nach dem Kaltstart in Bezug auf die Stickoxidemissionen auf annähernd gleichem Niveau. Selbiges gilt für die Verläufe von NO₂ und N₂O. Die Temperaturen sowohl vor, als auch nach dem Katalysator sind in allen drei Fällen ähnlich, die Light-Off-Temperatur für SDPF und SCR wird erst nach 225 Sekunden erreicht.

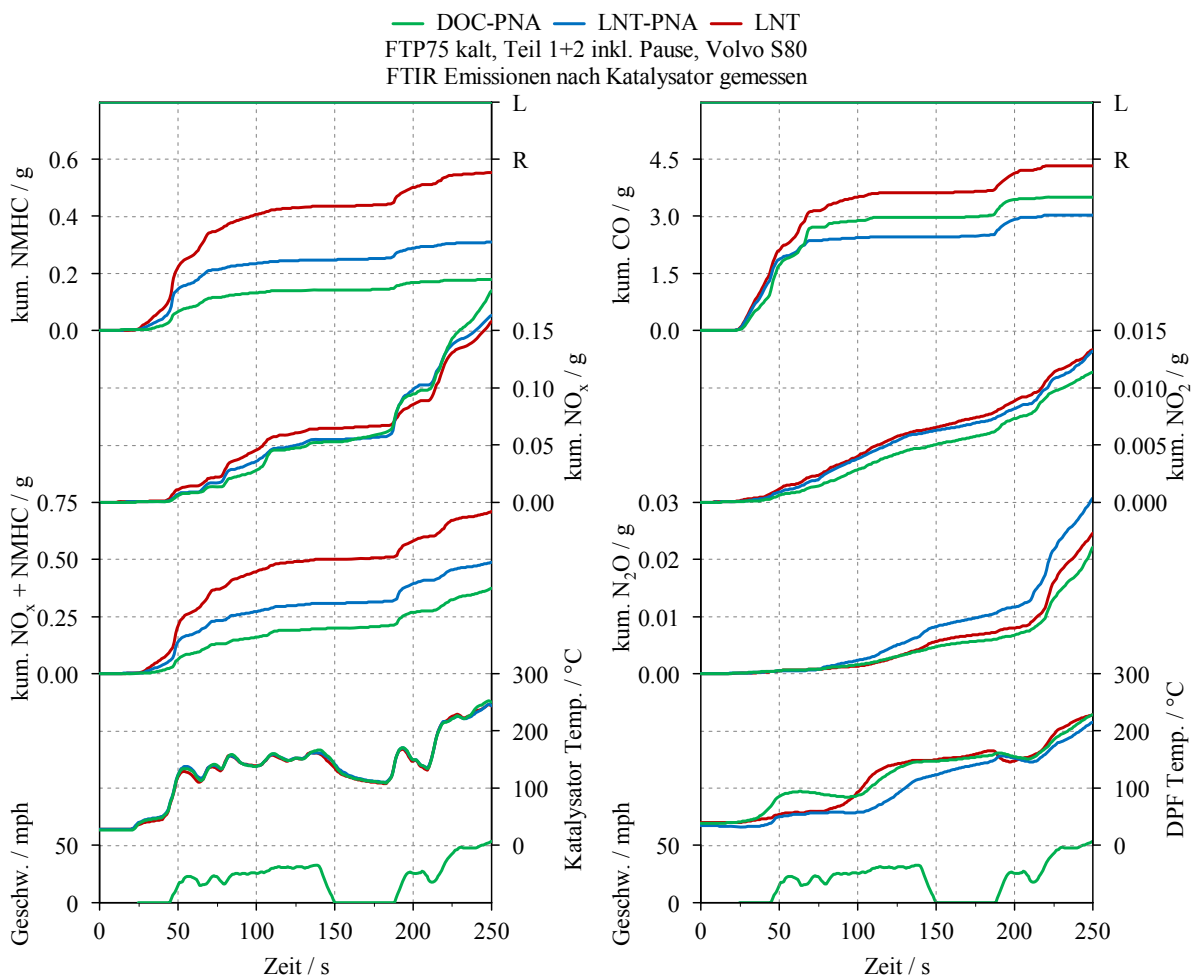


Abbildung 4.12: Kumulierte Emissionsverläufe nach Katalysator in den ersten 250s des FTP75

4.2.6 Alterung DOC-PNA

Im Verlauf der Messungen am Motorprüfstand konnte beim DOC-PNA-Konzept eine chronologische Verschlechterung der Speicherkapazität beobachtet werden. Abbildung 4.14 links zeigt die Ergebnisse mehrerer Speichertests bei niedriger Raumgeschwindigkeit und 50% NO_x Schlupf.

Im Zuge der SULEV30 Systemuntersuchungen, auf die später in Kapitel 6 noch näher eingegangen wird, wurde ein Abgasnachbehandlungskonzept mit DOC-PNA in Kombination mit SDPF und SCR verwendet, siehe Abbildung 4.13. Durch den prinzipbedingten Schlupf an Ammoniak nach dem SDPF zur aktiven Beladung des nachgeschalteten SCR kommt es aufgrund des Niederdruck-AGR zur Rückführung von NH₃ in die Saugrohranlage. Letzteres wird dem Brennraum rückgeführt und es kommt teilweise zur Bildung von N₂, NO_x oder N₂O, wie in [21] detailliert beschrieben. Der Rest des Ammoniaks verlässt den Brennraum unverändert und wird somit dem DOC-PNA zugeführt, was möglicherweise zur Vergiftung des Katalysators führt.

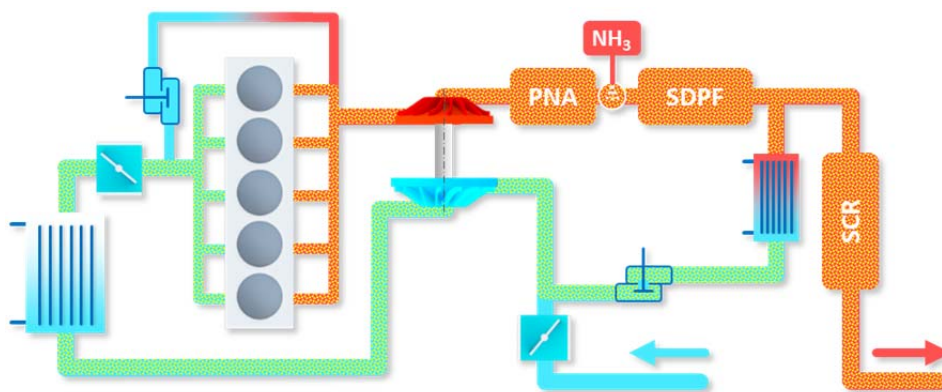


Abbildung 4.13: NH₃ Rückführung über das ND-AGR in die Saugrohranlage

Nicht nur die absolute Speicherkapazität hat sich gegenüber der Basis verschlechtert, sondern auch der Verlauf der Stickoxideinspeicherung (siehe Abbildung 4.14 rechts). Verglichen mit der Basis, die einen zunächst linearen, später konvexen Verlauf vorweist, steigt bei den Referenztests bereits zu Beginn die Speicherkurve wesentlich steiler an.

Unter der Annahme eines nicht vollständig entleerten Speicherkatalysators wurden verschiedenste Maßnahmen wie kurze Fettimpulse ähnlich dem Regenerationsprinzip des LNT, Vollastbetrieb, Beladung mit NH₃ und Hochtemperaturregeneration von 700°C bis 800°C ergriffen, um eine mögliche reversible Vergiftung wieder rückgängig zu machen. Letztere Maßnahmen erwiesen sich jedoch als unzureichend, möglicherweise handelt es sich auch um eine irreversible Vergiftung.

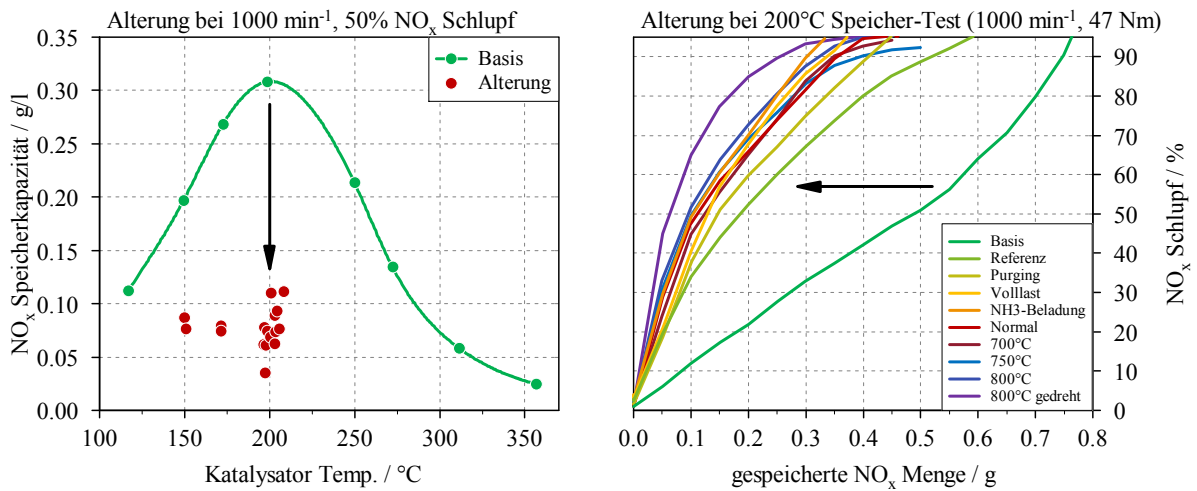


Abbildung 4.14: Alterungserscheinungen des DOC-PNA-Konzepts, links bei 1000 min⁻¹ und 50% Schlupf, rechts über einen Betriebspunkt

In Abbildung 4.15 sind die Konvertierungsraten der Abgaskomponenten NO_x, CO und HC über der gemittelten Katalysatortemperatur bei einem Light-Off-Test bis 200°C aufgetragen. Punktiert sind dabei die Basismessungen aus Abbildung 4.10 eingezeichnet. Auch hier zeigen die Referenzmessungen eine Verschlechterung der Konvertierung sowie eine Erhöhung der Light-Off-Temperaturen. So verringert sich beim DOC-PNA, wie aus den Ergebnissen der Speichertests zu erwarten, die maximale Stickoxidkonvertierung von 85% auf 50%.

Die Light-Off-Temperatur zur Oxidation von CO verschiebt sich um mehr als 50°C hin zu höheren Temperaturen. Auch die Einspeicherung im Kalten durch Adsorption sinkt deutlich.

Bei der HC-Konvertierung fällt die Verschlechterung der Light-Off-Temperatur vergleichsweise gering aus, allerdings geht hier die Fähigkeit zur Einlagerung im Kalten zurück.

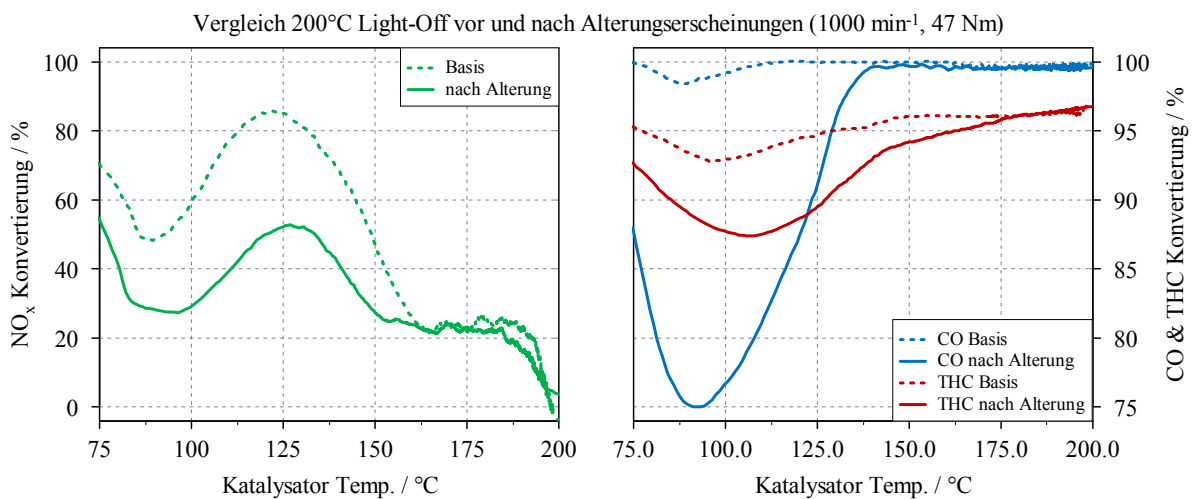


Abbildung 4.15: Alterungserscheinungen des DOC-PNA bzgl. Light-Off-Verhalten

4.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die hier untersuchten NO_x Speicherkonzepte als Teil einer Abgasnachbehandlung erscheinen vielversprechend die strenge LEVIII Emissionsgesetzgebung erfüllen zu können. Besonders für die kritische Zeit nach dem Kaltstart des Motors bis zum Light-Off des SCR-Systems bieten diese Konzepte Maßnahmen zur Stickoxidreduktion. Durch den kombinierten Grenzwert aus NMHC und NO_x ist aber auch der Light-Off und die Umsetzung der HC Komponenten im Abgas von entscheidender Bedeutung. Hier konnten die PNA-Konzepte einen deutlichen Vorteil gegenüber dem LNT zeigen. Gesamt gesehen liegen LNT-PNA und LNT hinsichtlich NO_x Emissionen auf annähernd gleichem Niveau. Unter der Annahme, dass nach dem Erreichen des SCR-Light-Offs die Stickoxide in letzterem wirksam reduziert werden können, zeigt auch der DOC-PNA vielversprechende Ergebnisse zumal hier die Oxidation von HC am höchsten und somit diese Emissionen am geringsten sind. Ein weiterer Vorteil besteht in der thermischen Desorption der Stickoxide, was eine Regeneration durch unterstöchiometrischen Betrieb überflüssig macht und einen dadurch bedingten Kraftstoffmehrverbrauch vorbeugen kann.

Bei den stationären Messungen konnten die PNA-Konzepte vor allem in den unteren Temperaturbereichen mit guter NO_x Speicherkapazität sowie hohem NO₂ zu NO_x Verhältnis überzeugen. Insbesondere der LNT-PNA zeigt eine erweiterte NO_x Speicherfähigkeit hin zu niedrigeren Temperaturen im Vergleich zum LNT. Mit steigender Raumgeschwindigkeit sinken die Speicherwerte aller Technologien, besonders die des DOC-PNA. Der LNT-PNA hingegen ist bei höheren Temperaturen hier deutlich robuster, dennoch sensibler als der LNT. Im Light-Off-Verhalten fällt die äußerst gute Konvertierung von CO und HC des DOC-PNA auf, der LNT-PNA befindet sich emissionstechnisch zwischen den beiden anderen Konzepten. Bei der Umsetzung der Stickoxide erreicht der DOC-PNA deutlich früher sein Konvertierungsmaximum als LNT-PNA und LNT, die annähernd gleiche Verläufe zeigen.

Die Trends der Ergebnisse vom Synthesegasprüfstand konnten zum Großteil verifiziert werden, wenn auch aufgrund der realen Bedingungen und der damit verbundenen unterschiedlichen Anströmung, Abgaszusammensetzung und -konzentration unterschiedliche Randbedingungen vorherrschen.

Die über der Zeit verzeichnete Alterung des DOC-PNA ist beträchtlich. Eine Vergiftung der PNA Beschichtung durch Ammoniak könnte hier eine mögliche Erklärung bieten. Durch den NH₃ Schlupf nach SDPF wird ein Teil des Ammoniaks über die Niederdruck-AGR dem Motor rückgeführt. Letzteren verlässt es teilweise unverändert wieder und gelangt so in den Katalysator, wodurch es möglicherweise zu einer irreversiblen Vergiftung kommt.

5 LNT Ver- und Entschwefelung

In diesem Kapitel soll der Einfluss des Schwefels auf einen NO_x Speicherkatalysator untersucht werden. Dabei wird letzterer zu Beginn unterschiedlich lange mit Schwefel beladen und die Auswirkungen hinsichtlich Speichervermögen, Light-Off-Verhalten, Emissionen im Zyklus und Einfluss auf das Regenerationsverhalten analysiert. Des Weiteren werden verschiedene Methoden zur Entschwefelung charakterisiert und bewertet. Die Ergebnisse werden abschließend noch einmal zusammengefasst und erörtert.

5.1 Verschwefelung

Wie bereits in den theoretischen Grundlagen beschrieben speichert ein NO_x Speicherkatalysator Schwefeldioxid (SO_2) ein, welches durch die innermotorische Verbrennung des Schwefels im Kraftstoff entsteht. Durch die hohe Bindungsstärke des in der Beschichtung verwendeten Bariums zu Sulfaten wird das SO_2 allerdings während einer normalen Regeneration im unterstöchiometrischen Bereich nicht ausgespeichert. Dadurch werden Speicherplätze am Barium versperrt, wodurch die NO_x Speicherkapazität im Gesamten sinkt – der Katalysator wird „vergiftet“ [22] [8].

Welche Auswirkungen eine derartige Verschwefelung auf einen NO_x Speicherkatalysator hat, soll in den nächsten Kapiteln untersucht werden.

5.1.1 Versuchsaufbau

Der Aufbau des Systems ist in Abbildung 5.1 schematisch dargestellt. Der untersuchte Speicherkatalysator wurde nach dem Abgasturbolader eingebaut. Direkt im Anschluss daran war ein Partikelfilter angeschlossen um einen Betrieb mit Niederdruckabgasrückführung zu ermöglichen. Auf ein SCR-System wurde in diesen Versuchen verzichtet.

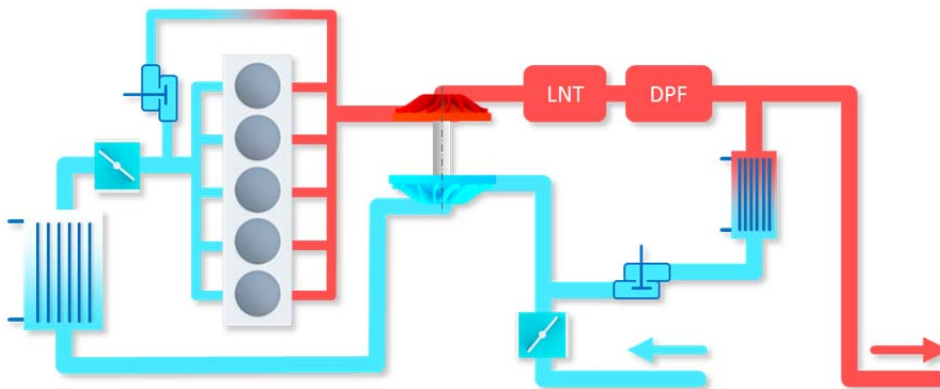


Abbildung 5.1: Schema der Versuchsanordnung zur Untersuchung der Ver- und Entschwefelung eines Speicherkatalysators

5.1.2 Verschwefelungsgrade

Unter normalen Betriebsbedingungen dauert eine Schwefeinspeicherung im Fahrzeug je nach Kraftstoffqualität, Motorisierung und Fahrzeuggewicht mehrere tausend Kilometer. Um die Zeit der Verschwefelung am Prüfstand gering zu halten wurde dabei auf einen speziellen Dieselmotorkraftstoff mit einem hohen Schwefelanteil von 50 ppm zurückgegriffen. Unter der

Annahme einer vollständigen Ablagerung des Schwefels im Katalysator kann somit wie in Kapitel 3.6.5 beschrieben, der theoretisch eingespeicherte Schwefelgehalt berechnet werden.

In Tabelle 5.1 sind die verschiedenen Verschwefelungsgrade dargestellt. Der Betriebspunkt wurde dabei so eingestellt, dass am Katalysator konstant 200°C vorherrschen. Je nach Dauer der Beladung ergibt sich durch den Kraftstoffverbrauch die theoretisch eingespeicherte Menge an Schwefel.

Tabelle 5.1: Verschwefelungsgrade

Beladungsdauer	Drehzahl	Drehmoment	Temperatur	theoretisch eingespeicherter Schwefel	Gespeichertes SO ₂
h	min ⁻¹	Nm	°C	mmol	g/l
2	2000	44	200	6,7	0,13
4	2000	44	200	14,47	0,28
7	2000	44	200	24,02	0,47
9,5	2000	44	200	27,94	0,55
12	2000	44	200	32,06	0,63

5.1.3 Speicher-Tests

Um die Verringerung des Speichervermögens beurteilen zu können, wurden direkt im Anschluss an eine Verschwefelung Speicher-Tests bei mittlerer Raumgeschwindigkeit (1750 min⁻¹)¹⁵ über Temperaturen von 120°C bis 350°C mit normalem Diesel-Kraftstoff (< 3 ppm) durchgeführt.

Abbildung 5.2 zeigt die Resultate der einzelnen Messungen bei einem NO_x Schlupf von jeweils 50%. Im Diagramm links oben ist die Minderung der Speicherfähigkeit aufgrund der Sulfatisierung erkennbar. Dabei sinkt das Maximum der Speicherkapazität deutlich im Vergleich zwischen einem vollkommen entschwefelten Katalysator. Des Weiteren verschlechtert sich die Speicherfähigkeit bei niedrigen Temperaturen prozentual geringer als bei höheren Temperaturen, die Charakteristik des Speicherverlaufs bleibt jedoch bestehen.

¹⁵ Die Drehzahl wurde aus Gründen einer besseren Einbindung in eine Simulation gewählt, die später zur Modellbildung eines Speicherkatalysators dienen soll.

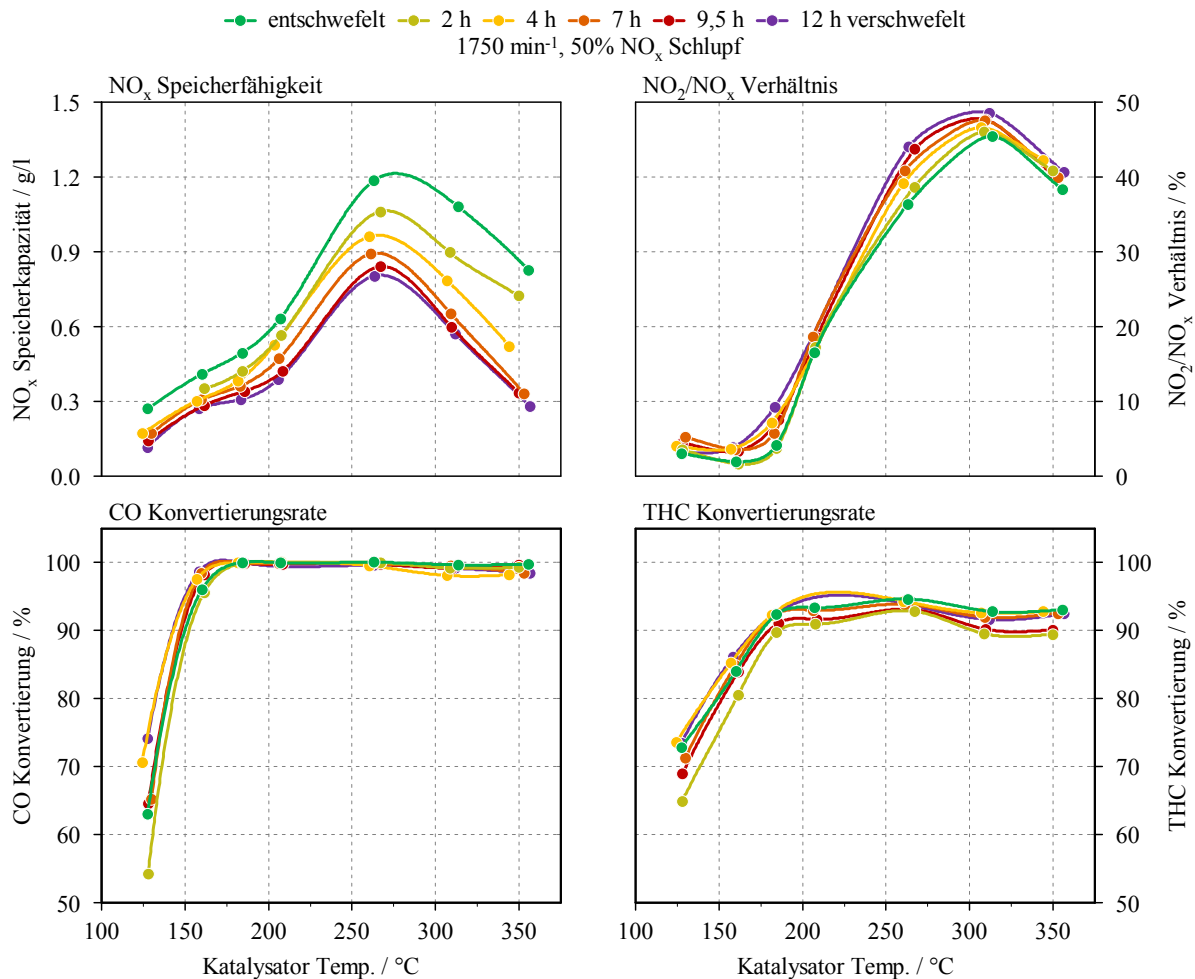


Abbildung 5.2: Auswirkungen der unterschiedlichen Verschwefelungsgrade auf den Speicherkatalysator über der Temperatur

Das Verhältnis von NO_2 zu NO_x , welches im rechten oberen Diagramm zu sehen ist, steigt erwartungsgemäß mit einer höheren Sulfatisierung. Das oxidierte NO_2 kann aufgrund der durch den Schwefel versperrten Speicherplätze in geringerer Form eingespeichert werden und verlässt dadurch in höherer Konzentration den Katalysator.

Bei der Konvertierung von CO lassen sich keine ähnlich deutlichen Aussagen wie zuvor über die Abhängigkeit der Schwefelbeladung treffen. Die Ergebnisse liegen dabei innerhalb der Messtoleranz. Die Konvertierungsraten sind durchgehend ab ungefähr 175°C nahe der 100% Marke. Auch über eine Verschiebung der Light-Off-Temperatur lässt sich keine Aussage treffen.

Selbiges gilt für die Konvertierung der Kohlenwasserstoffe. Die Messergebnisse schwanken dabei innerhalb von 5% der Konvertierungsraten. Trend und Light-Off-Verhalten scheinen vergleichbar und somit kann auch hier keine eindeutige Aussage über den Einfluss einer Sulfatisierung gemacht werden.

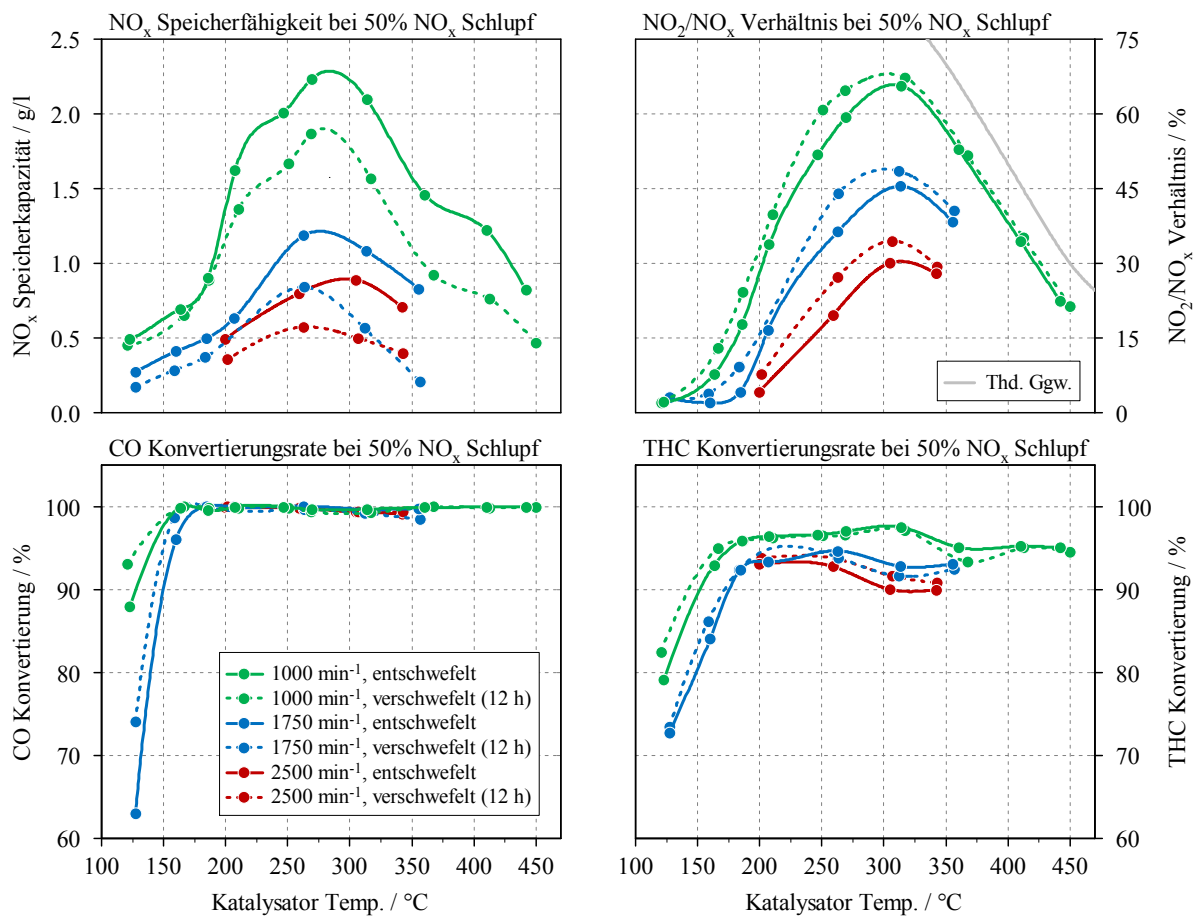


Abbildung 5.3: Vergleich zwischen entschwefeltem und verschwefeltem (12h) Katalysator bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten

Nach einer Beladungsdauer von 12 Stunden mit Schwefel wurden zudem Messungen bei niedriger (1000 min⁻¹) und hoher Raumgeschwindigkeit (2500 min⁻¹) durchgeführt. Abbildung 5.3 zeigt die Veränderung eines mit Schwefel beladenen Katalysators zu jenen eines entleerten. Die NO_x Speicherkapazität sinkt dabei bei allen Motordrehzahlen über den gesamten Temperaturbereich hinweg. Allerdings zeigt sich auch hier das die Verschlechterung prozentual gesehen bei niedrigen Temperaturen geringer ausfällt, als bei hohen. Absolut gesehen vermindert sich die Speicherkapazität bis zu 0,5 g/l über alle Raumgeschwindigkeiten, was bedeutet, dass der Grad der Verschlechterung mit steigender Temperatur und Motordrehzahl zunimmt.

Auch beim Verhältnis von NO₂ zu NO_x konnten die zuvor beschriebenen Merkmale über verschiedene Raumgeschwindigkeiten hin bestätigt werden. So steigen die Kurven des NO₂/NO_x Verhältnisses im verschwefelten Zustand absolut gesehen leicht an.

Die Konvertierungsraten von CO und HC in den beiden unteren Diagrammen zeigen ab circa 175°C gleiche Umsätze für einen ver- sowie entschwefelten Katalysator. Unterhalb dieser Temperatur jedoch sind die Konvertierungsraten bei CO merklich, bei HC geringfügig höher. Dies ist vermutlich auf das Mehrangebot von NO₂ zurückzuführen, welches CO und HC oxidiert, auch wenn der Katalysator noch nicht seinen Light-Off erreicht hat.

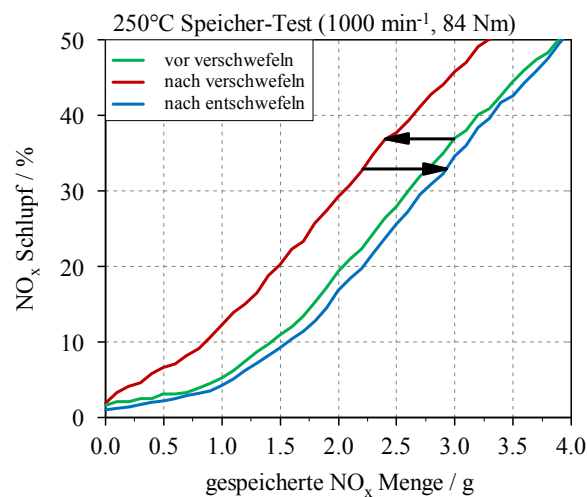


Abbildung 5.4: Reproduzierbarkeit der Speicher-Tests

Um irreversible Schäden an der Katalysatorbeschichtung durch die Verschwefelung und die jeweils darauf folgende Desulfatisierung ausschließen zu können, wurden Referenzmessungen durchgeführt. In Abbildung 5.4 sind drei Speicher-Tests dargestellt welche vor und nach der Verschwefelung, sowie direkt im Anschluss an die Desulfatisierung durchfahren wurden. Zu erkennen ist, dass die NO_x Speicherfähigkeit im Referenzzustand nicht beeinträchtigt wurde und dieselbe Speichermenge bei einem NO_x Schlupf von 50% erreicht werden konnte wie davor.

5.1.4 Light-Off-Tests

Die Einspeicherung von Schwefel im Katalysator hat, wie in Abbildung 5.5 dargestellt, ebenfalls Auswirkungen auf das Light-Off-Verhalten. Die Speicherkapazität von NO_x lässt deutlich nach. In Temperaturbereiche die im Test schnell durchfahren wurden (<150°C beim 200°C Light-Off und <200°C beim 300°C Light-Off), kann keine einheitlich gültige Aussage gemacht werden.

In Bezug auf die Konvertierung der CO und HC Komponenten kann keine eindeutige Aussage getroffen werden. Die Konvertierungsraten bei unterschiedlichen Graden der Verschwefelung streuen innerhalb 10%. Die bessere CO und HC Konvertierung des mit 12 Stunden verschwefelten Katalysators wäre durch die Reaktion von NO₂ mit CO und HC zu erwarten, kann jedoch nicht bestätigt werden.

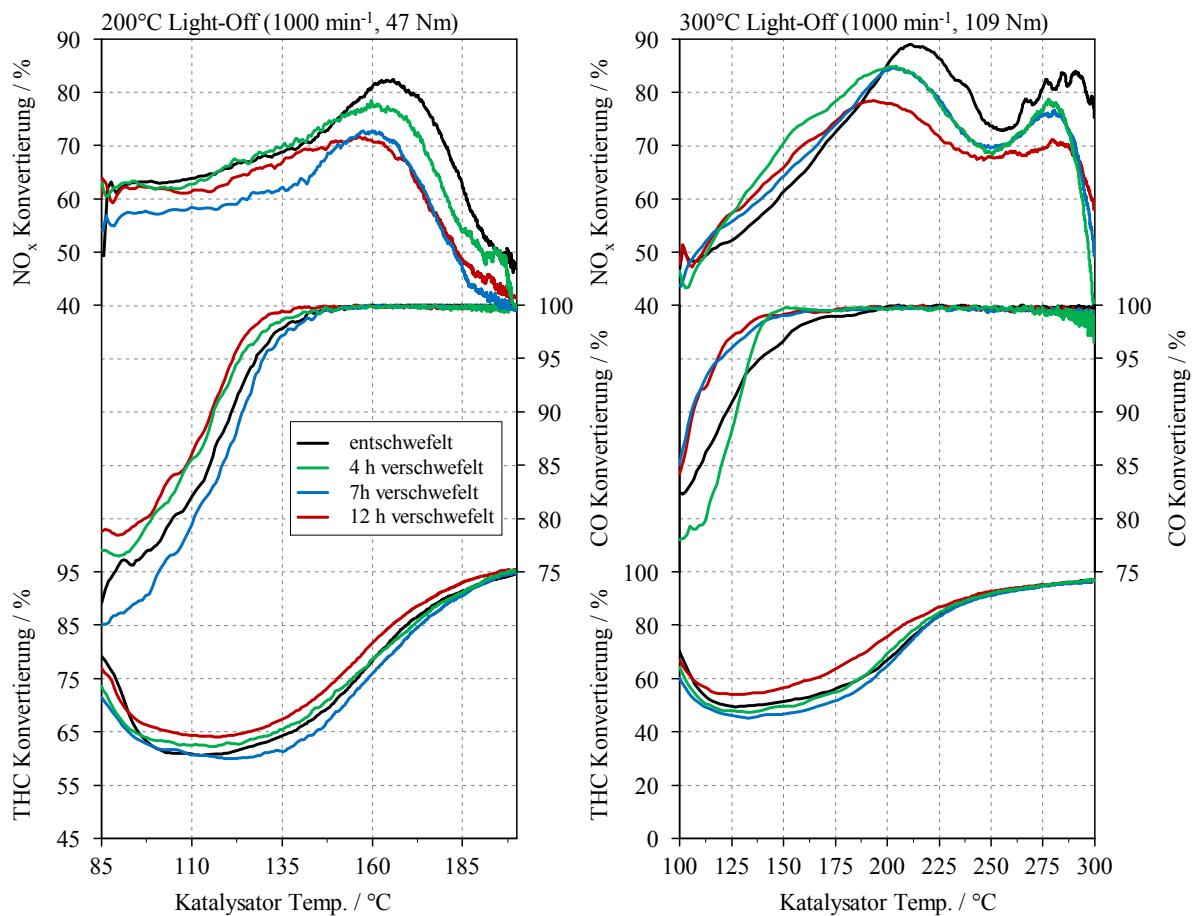


Abbildung 5.5: Verhalten bei unterschiedlichem Verschwefelungsgrad beim Light-Off bei 200°C (links) und 300°C (rechts)

5.1.5 Zyklusergebnisse (FTP75/US06)

Die zuvor beobachteten Auswirkungen auf einen NO_x Speicherkatalysator sollen nun auch hinsichtlich des transienten Verhaltens in einem Prüfzyklus untersucht werden. Hierfür wurden der FTP75 und der höherlastige US06 zur Bewertung herangezogen.

In Abbildung 5.6 sind die kumulierten Emissionsverläufe nach Katalysator eines FTP75 über der Gesamtdauer bei unterschiedlichen Graden der Verschwefelung aufgetragen. Aufgrund der geringeren Stickoxidspeicherkapazität steigen die kumulierten NO_x umso stärker an, je höher der Verschwefelungsgrad und größer die eingelagerte Schwefelmenge ist. Die Differenz zwischen einem vollkommen entschwefelten Katalysator und jenem mit der maximalen Schwefelmenge beträgt absolut mehr als 0,28 g. Nach einer Schwefelbeladung mit 12 Stunden verschlechtern sich die Stickoxidemissionen im FTP75 Prüfzyklus demnach um 40%. Bei den anderen Emissionen konnten keine eindeutigen Trends festgestellt werden.

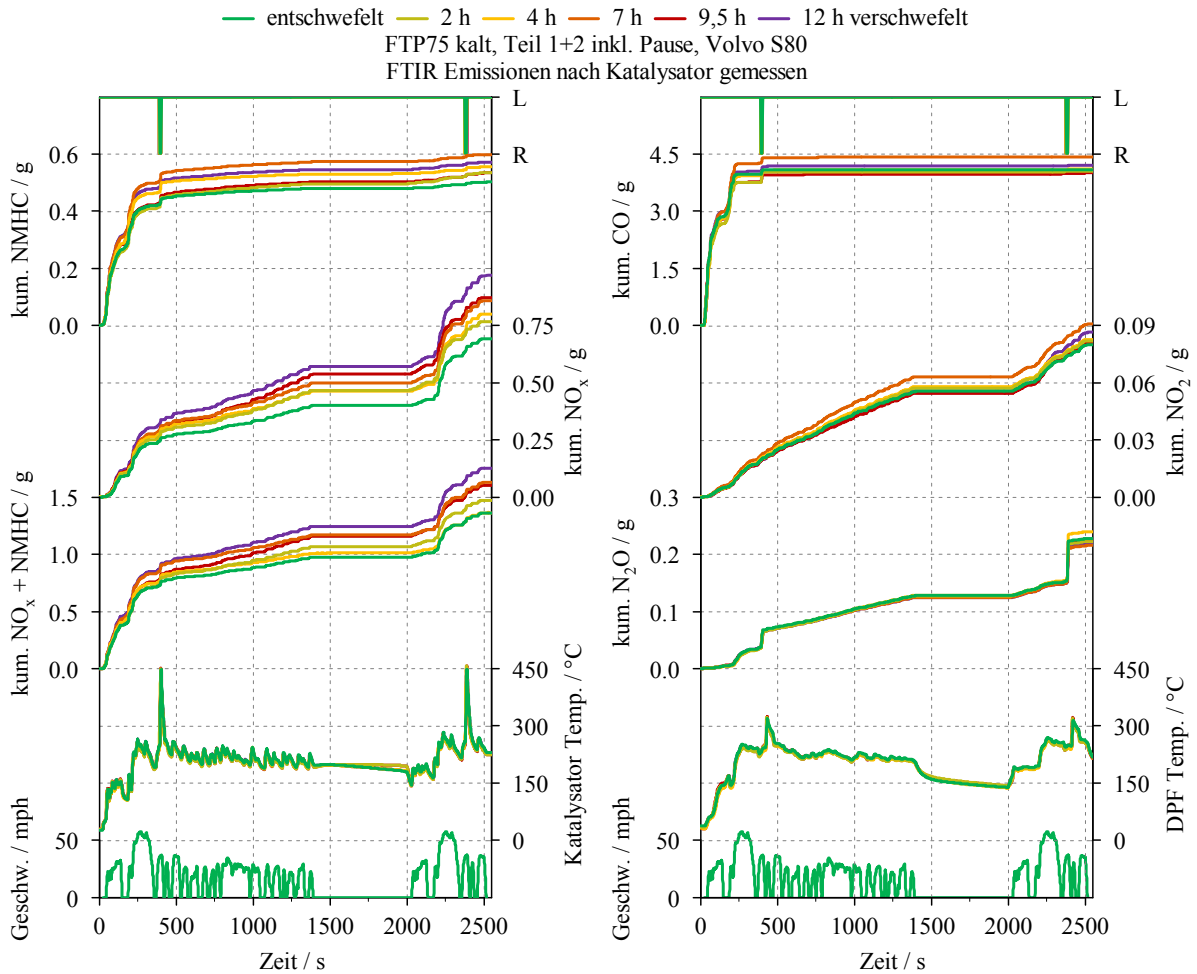


Abbildung 5.6: Kumulierte Emissionsverläufe der unterschiedlichen Verschwefelungsgrade nach Katalysator im FTP75

Abbildung 5.7 zeigt im Detail den Verlauf der Emissionen direkt nach dem Kaltstart in den ersten 250 Sekunden. Auch hier wird die kontinuierlich höhere Stickoxidemittierung durch die verschlechterte Speicherfähigkeit des Katalysators ersichtlich. Die NO_x Speicherfähigkeit im Kalten ist von der Verschwefelung jedoch nicht so stark betroffen.

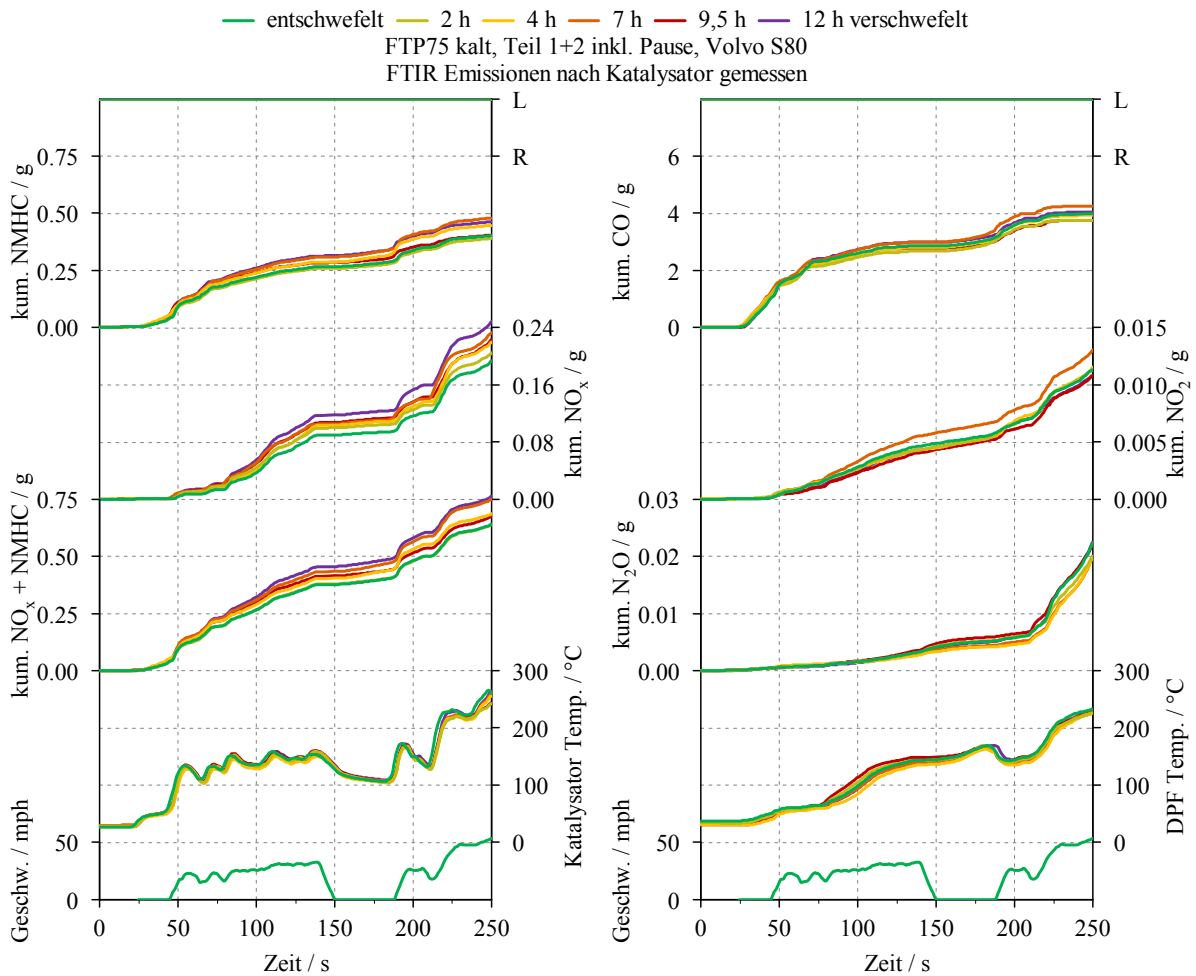


Abbildung 5.7: Kumulierte Emissionsverläufe der unterschiedlichen Verschwefelungsgrade nach Katalysator in den ersten 250s des FTP75

Direkt im Anschluss an den FTP75 wurde der US06 Prüfzyklus mit warmem Motor gestartet. Bei gleichen Rohemissionen ist auch hier in Abbildung 5.8 die deutliche Erhöhung der Stickoxidemissionen ersichtlich. Diese steigen im Vergleich zum desulfatisierten Katalysator um 38%, vergleichbar mit der Steigerung im FTP75. Allerdings differieren im US06 die NO_2 Emissionen beider Varianten deutlich stärker, was auf das höhere Temperaturniveau im LNT zurückzuführen ist. Einerseits wird aufgrund der erhöhten Katalysatortemperatur das vorhandene NO_2 nicht mehr für die Oxidation von CO und HC verwendet und steht somit in höherer Konzentration zur Verfügung, andererseits kann es aber wegen der Schwefelbeladung auch nicht am Barium eingespeichert werden. Offensichtlich wird im FTP75 folglich ein Teil der NO_2 wieder zur Oxidation von CO und HC verbraucht.

Die NMHC Emissionen beider Varianten sind annähernd gleich, anders als beim FTP75 Prüfzyklus zeigt sich allerdings eine verschlechterte CO Konvertierung und daher eine höhere Kohlenmonoxid Konzentration, was aber möglicherweise auf Messungenauigkeiten durch das niedrige Absolutniveau zurückzuführen ist.

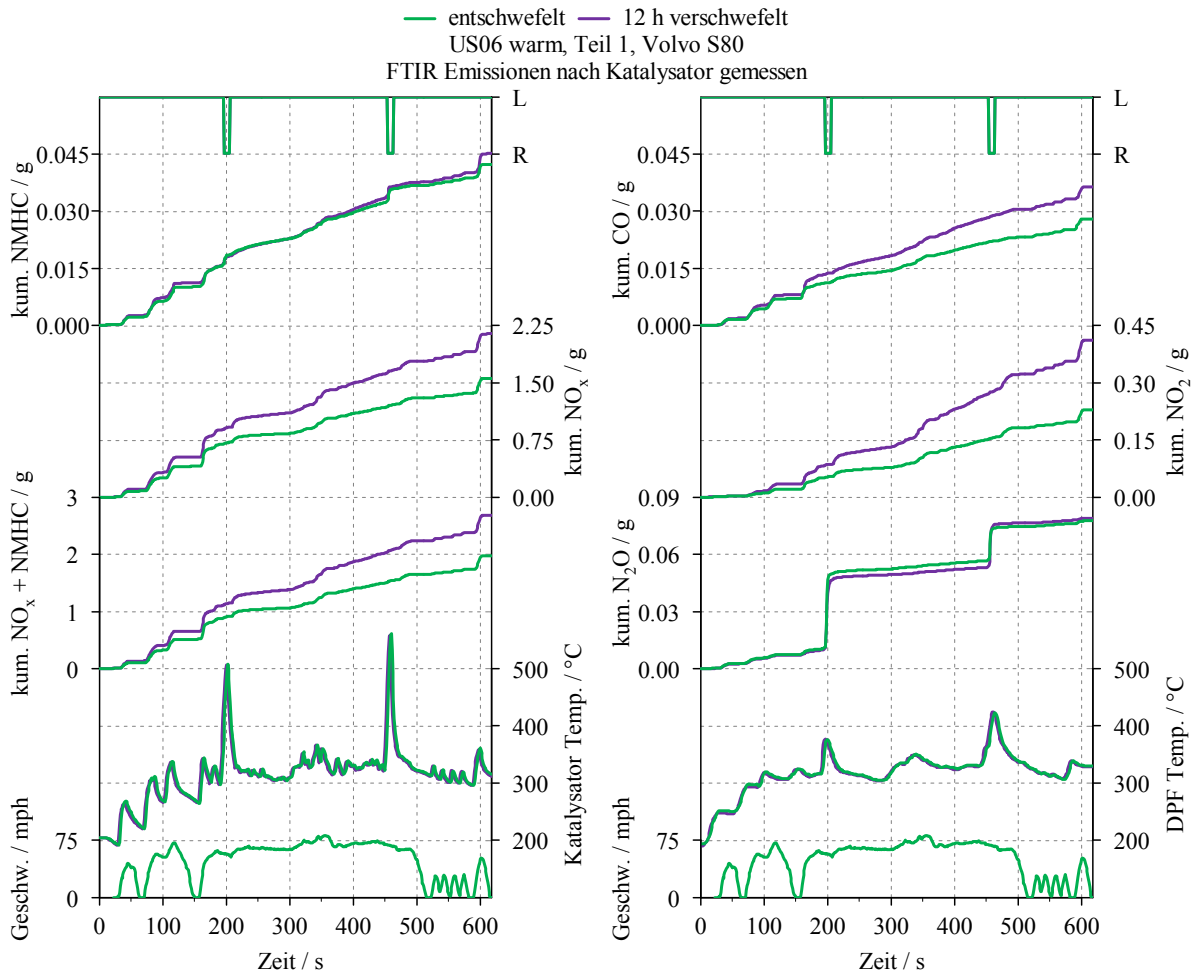


Abbildung 5.8: Kumulierte Emissionsverläufe des min. und max. Verschwefelungsgrades nach Katalysator im US06

5.1.6 Regeneration (DeNO_x)

Um eine mögliche Beeinflussung des im Katalysator gespeicherten Schwefels auf das Regenerationsverhalten abschätzen zu können, wurden, wie in Abbildung 5.9 dargestellt, zwei idente Fettphasen mit entschwefeltem sowie beladenen Katalysator untersucht.

Direkt nach der Umschaltung verhalten sich beide Katalysatoren ähnlich. Die charakteristischen NO_x und N₂O Peaks zu Beginn werden durch die schlagartig ausgelagerten Stickoxide verursacht. Diese können nicht zur Gänze umgesetzt werden, da besonders im hinteren Teil des Katalysators zu Beginn der Regeneration ein Mangel an Reduktionsmitteln herrscht. Im linken Diagramm ist ersichtlich, dass der Peak bei den NO_x Emissionen des verschwefelten Katalysators niedriger ist als jener beim Katalysator ohne Schwefelbeladung. Bei letzterem fällt aufgrund der höheren Menge an eingespeicherten NO_x der Austrag zu Beginn dementsprechend höher aus. Dies ist auch der Grund warum beim LNT mit Schwefelbeladung die N₂O Emissionen beim ersten Anstieg niedriger sind, da eben auch weniger Stickoxide gespeichert wurden.

Die Reduktionsmittel CO, HC und H₂ wandern, wie in [20] beschrieben, als eine Art Regenerationsfront durch den Katalysator. Dies kann auch am Versatz der Temperaturverläufe zwischen Ein- und Austritt des LNT beobachtet werden.

Ein Ende der Regeneration kann durch den Durchbruch der Reduktionsmittel oder der Kreuzung der Lambdawerte vor und nach Katalysator festgestellt werden. Aus Abbildung 5.9

rechts ist ersichtlich, dass beides beim verschwefelten Katalysator früher einsetzt als beim entschwefelten, da aufgrund der durch den Schwefel versperreten Speicherplätze auch weniger Stickoxide eingelagert werden können. Dementsprechend geringer ist auch die auszuspeichernde NO_x Menge, was die Regenerationsdauer verkürzt. Die Lambdakreuzung korreliert zudem wie erwartet mit dem Durchbruch von CO und H_2 . Bei HC kann hingegen keine eindeutige Aussage getroffen werden, die Emissionsverläufe beider Katalysatoren sind ähnlich und scheinen keinen Einfluss auf die Regeneration zu haben. Die Peaks beider Reduktionsmittel sind dabei im Vergleich der Katalysatoren auf gleichem Niveau. Nach Ende der Fettphase und Rückschaltung auf Magerbetreib fallen CO und H_2 gleichzeitig schlagartig ab.

Der Anstieg des Ammoniaks findet beim verschwefelten NO_x Speicherkatalysator nach Erreichen der Lambdakreuzung statt. Jener des schwefelfreien Katalysators findet später statt, da der Katalysator erst später leer wird.

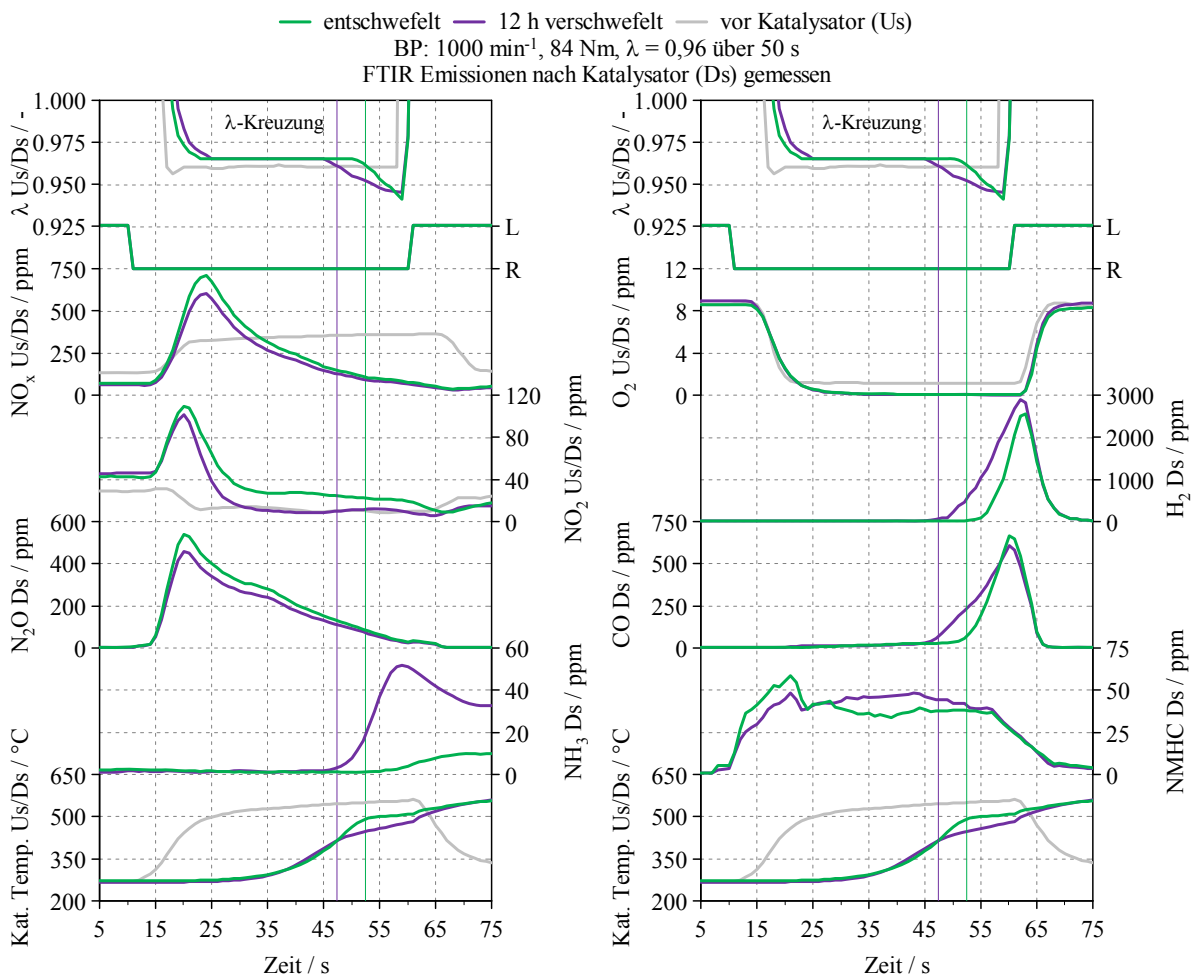


Abbildung 5.9: Unterstöchiometrischer Betrieb zur Regeneration des Speicherkatalysators

5.2 Entschwefelung

Die im vorigen Kapitel untersuchten Auswirkungen einer Sulfatisierung des NO_x Speicherkatalysators machen es nötig, geeignete Maßnahmen zur effektiven Entschwefelung zu finden um eine hohe Langzeitstabilität des Systems zu gewährleisten.

Die Ausspeicherung des Schwefels (Desulfatisierung, kurz DeSO_x) muss oberhalb des Temperaturbereichs einer normalen Regeneration (DeNO_x) stattfinden, da das Barium in der Beschichtung eine höhere Affinität zu Sulfaten als zu den durch Stickoxide gebildeten Nitraten aufweist. Dieses Temperaturfenster beginnt bei rund 550°C und darf eine maximale Temperatur von 700°C nicht überschreiten um eine zu starke Alterung des Katalysators zu verhindern. Die notwendige Temperatur wurde dabei auf zwei verschiedene Arten erreicht:

- Volllastbetrieb bei 3000 min^{-1} , 20 bar und Verschiebung des Verbrennungsschwerpunktes in Richtung spät
- Abwechselnder Mager-/Fettbetrieb bei 1500 min^{-1} und 100 Nm

Während dieser Maßnahmen wurden vor und nach dem Katalysator die schwefelhaltigen Abgaskomponenten Schwefeldioxid (SO_2), Schwefelwasserstoff (H_2S) und Carbonylsulfid (COS) gemessen und bilanziert. Das Resultat solch einer Desulfatisierung ist in Abbildung 5.10 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bei einer reinen Temperaturerhöhung auf 650°C unter Volllast und mageren Motorbetrieb keine Ausspeicherung des Schwefels stattfindet. Hingegen zeigt ein Wechsel zwischen unter- und überstöchiometrischer Verbrennung Wirkung auf die Desorption der Schwefelkomponenten, obwohl die Katalysatortemperaturen auf gleichem Niveau wie zuvor bei der thermischen Desorption sind. Analog der NO_x Regeneration ist demnach die Anwesenheit von Reduktionsmitteln für eine Schwefelausspeicherung erforderlich.

Unterschiedliche Zeiten der Mager- und Fettphasen haben Auswirkungen auf die Art und Menge des Schwefelaustrags, dies wird in Kapitel 5.2.2 noch näher beschrieben. In Abbildung 5.10 wurde eine Magerzeit von 6 und eine Fettzeit von 23 Sekunden eingestellt.

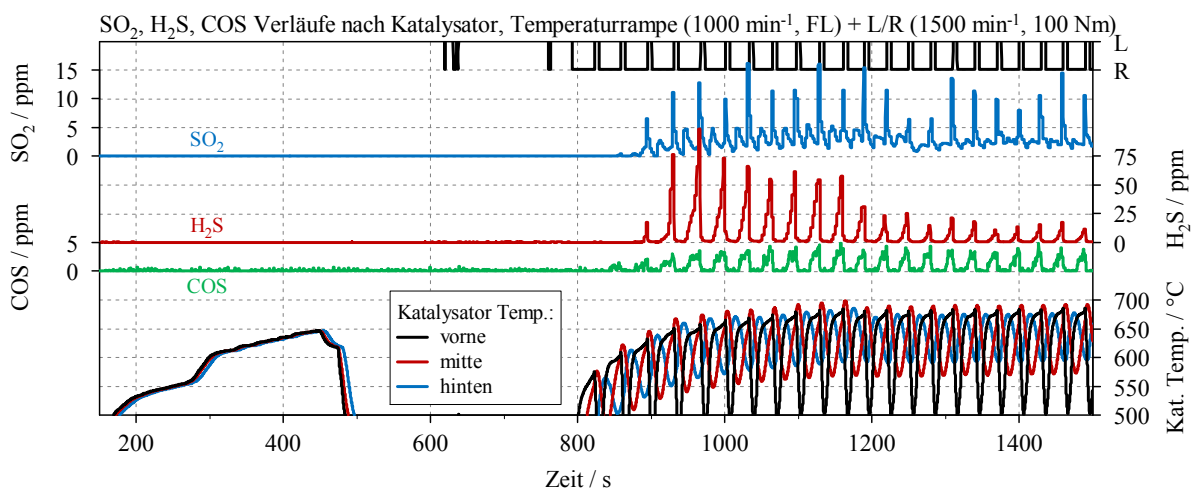


Abbildung 5.10: Unterschied zwischen reiner Temperaturrampe und L/R-Regeneration

Abbildung 5.11 zeigt im Detail eine Fettphase mit einer Dauer von 23 Sekunden bei einem Luftverhältnis von 0,95. SO_2 und COS werden hier deutlich geringer ausgespeichert als H_2S .

Aufgrund der kurzen Magerzeit wird wenig Sauerstoff eingespeichert. Demzufolge steht während der Fettphase bereits nach kurzer Zeit kein gespeichertes O_2 mehr zur Verfügung und die geringe Menge Sauerstoff von der Verbrennung reicht nicht aus um SO_2 zu produzieren, weshalb die Mengen an H_2S deutlich überwiegen. Um große Mengen des unerwünschten Schwefelwasserstoffs zu vermeiden müssten die L/R-Zeiten verkürzt und das λ erhöht werden.

Zu Beginn der Auslagerung ist ein kleiner SO_2 Peak zu erkennen, erst danach steigen die H_2S Werte kontinuierlich bis zum Ende des unterstöchiometrischen Betriebs an. Eine beliebige Verlängerung der Fettphase um noch mehr H_2S auszulagern, ist aufgrund der hohen Temperaturen in der Mitte und am Ende des Katalysators nicht möglich. Bereits eine minimale Ausweitung lässt die Temperaturen an die Grenze der Beschichtung von 700°C kommen.

Am Ende der Fettphase tritt neuerlich ein SO_2 Peak auf, hier wird aufgrund der Umschaltung auf Magerbetrieb dem Katalysator wieder Sauerstoff aus der Verbrennung zugeführt. Diese sauerstoffreiche Zone läuft der Regenerationsfront hinterher und es kommt neuerlich zur Auslagerung von Schwefeldioxid.

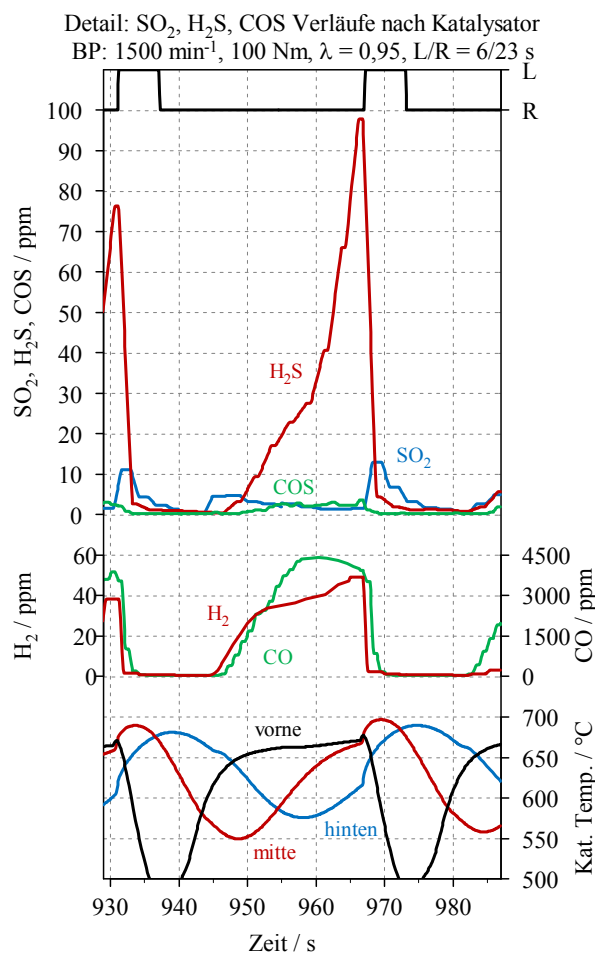


Abbildung 5.11: Ausspeicherung der Schwefelkomponenten im Detail

Gleichzeitig mit dem Durchbruch des Reduktionsmittels H_2 ist H_2S am Katalysatoraustritt zu erkennen, selbiges gilt für CO und COS . Die Konzentration des Wasserstoffs ist nach dem Katalysator wesentlich höher als zuvor, was auf die im Katalysator ablaufende Wassergasshiftreaktion (5.1) zurückzuführen ist. Das Wassergasgleichgewicht liegt bei den Temperaturen im Katalysator aufseiten von H_2 .



Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass der motorisch generierte Wasserstoff über die Katalysatorlänge zunächst verbraucht wird, siehe Abbildung 5.12. Erst nach Reduktion aller Stickoxide im Katalysator steigt die Wasserstoffkonzentration durch die oben erwähnte Wassergasshiftreaktion wieder an [20].

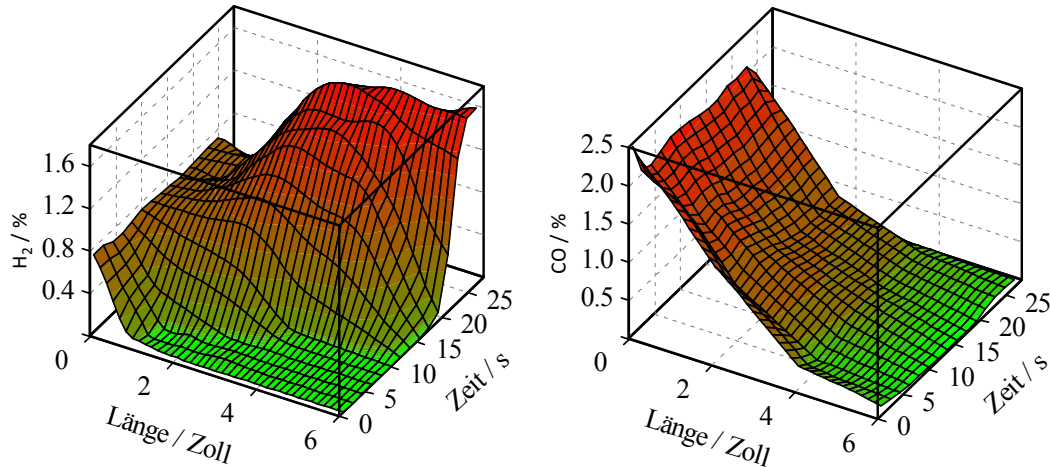


Abbildung 5.12: Wasserstoff- und Kohlenmonoxidkonzentration im Katalysator über Lauflänge und Zeit [20]

Wie zuvor beschrieben ist der Durchbruch von H_2S an jenen des Wasserstoffs gebunden. Den Grund hierfür liefert die schematische Darstellung der ablaufenden Reaktionsmechanismen im Katalysator in Abbildung 5.13. Wie in der oberen Darstellung ersichtlich, lagert der motorisch generierte Wasserstoff den im Barium gespeicherten Schwefel als H_2S aus. Der Sauerstoff aus der Verbrennung und jener, der im Ceroxid gespeichert wurde, dient zur Oxidation zu SO_2 , siehe Formel (5.2).



Das am Anfang gebildete Schwefeldioxid wird allerdings in den hinteren Bereichen des Katalysators neuerlich eingespeichert.

Dieses Verhalten wiederholt sich bis die Regenerationsfront soweit durch den Katalysator gewandert ist, dass SO_2 am Austritt gemessen wird (mittlere Darstellung).

Sobald der gesamte Sauerstoff verbraucht ist, findet nur noch die Bildung von H_2S , ohne weitere Oxidation zu SO_2 , statt, was in der unteren Darstellung gezeigt wird.

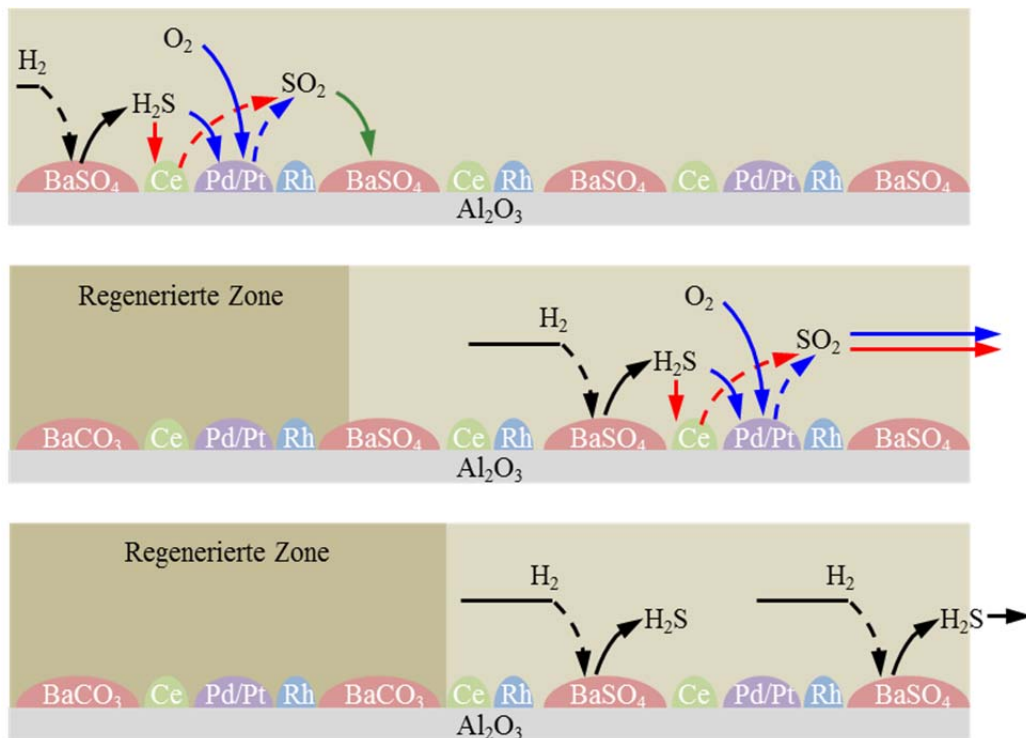


Abbildung 5.13: Reaktionsmechanismen im Speicherkatalysator während einer Desulfatisierung [21]

5.2.1 Abhängigkeit der Temperatur

Anhand Abbildung 5.14 soll die Abhängigkeit der Temperatur auf das Desorptionsverhalten während einer Desulfatisierung beschrieben werden. Dabei wurde mit einem Luftverhältnis von 0,95 und kurzen L/R-Zeiten gefahren.

Der Schwefel beginnt sich im linken Diagramm erst auszulagern sobald auch die Temperaturen im hinteren Teil des Katalysators die kritische Temperaturgrenze von etwa 540°C erreicht haben. Bis zu diesem Zeitpunkt wird der in den vorderen Teilen des Katalysators ausgespeicherter Schwefel wie vorhin beschrieben im hinteren Teil wieder eingespeichert. Alle Temperaturen im Katalysator sollten demnach über einer Temperatur von 550°C liegen, um eine ausreichende Desulfatisierung über der gesamten Katalysatorlänge zu gewährleisten. Des Weiteren ist ersichtlich, dass die Menge der Schwefelauslagerung mit der Temperatur steigt.

Im rechten Diagramm wurde bei Sekunde 1790 bewusst eine längere Magerzeit eingestellt, woraufhin die Temperaturen im Katalysator sinken und die Desorption zum Erliegen kommt. Erst nachdem alle Temperaturen wieder über die kritische Start-Temperatur von 540°C gestiegen sind, startet die Schwefeldesorption erneut.

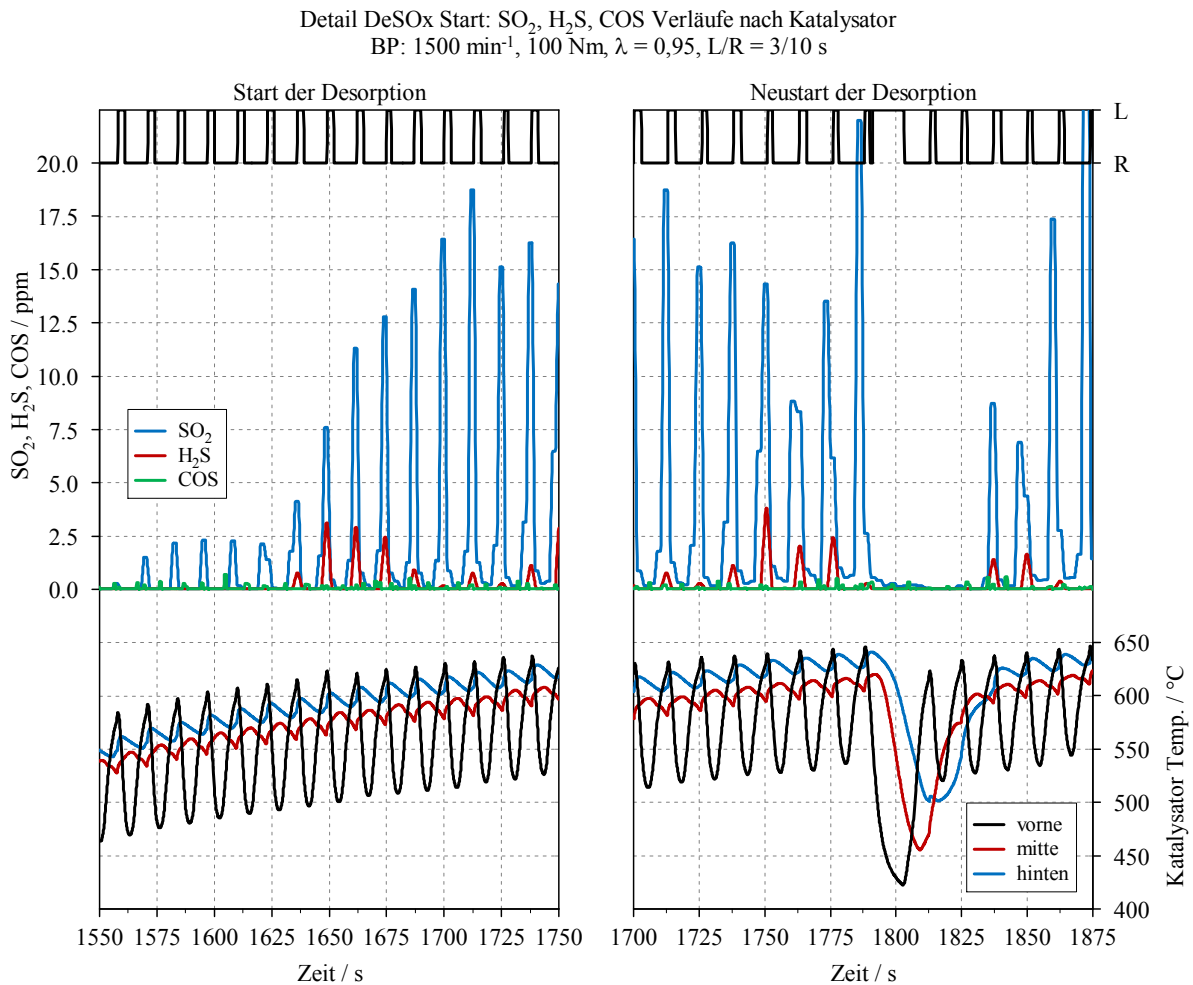


Abbildung 5.14: Einfluss der Temperatur auf das Desorptionsverhalten

5.2.2 Abhängigkeit der L/R-Zeiten

Die Zeiten für Mager- und Fettbetrieb sind nicht gänzlich unabhängig, was in Abbildung 5.15 gezeigt werden soll. Durch Erhöhung der Dauer des Magerbetriebs bei gleichbleibender Rich-Zeit sinkt die Temperatur unter die Schwelle an der Schwefel gerade noch ausgespeichert wird. Je länger die Dauer der überstöchiometrischen Verbrennung, desto mehr kühlt der Katalysator in dieser Zeit wieder ab. Bei Fixierung der lean-Zeit und gleichzeitiger Erhöhung der Dauer des Fettbetriebs, steigt die Temperatur. Eine größere Menge an Reduktionsmitteln oxidiert nun im Katalysator und erwärmt diesen dadurch. Dies ist nur bis zu jenen Temperaturen möglich, die unter der kritischen Alterungsgrenze liegen. Somit ergibt sich ein Korridor aus lean- und rich-Zeiten, der einzuhalten ist, um ein optimales Temperaturfenster für die Desulfatisierung zu ermöglichen.

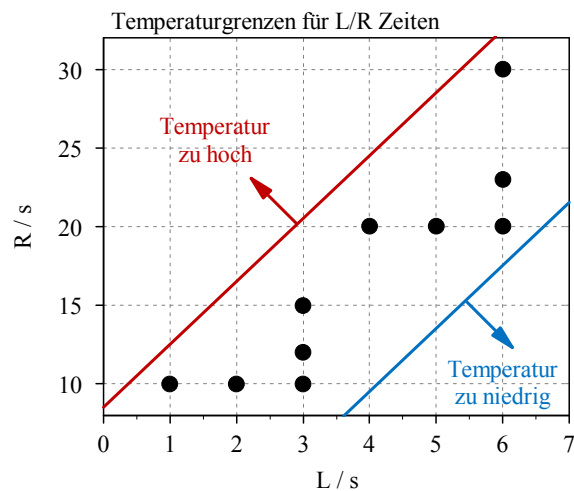


Abbildung 5.15: Temperaturgrenzen für die Zeiten von Mager- und Fettbetrieb

5.2.3 Schwefelbilanzierung

Um neben den Auswirkungen der unterschiedlichen Verschwefelungsgrade (vgl. Kapitel 5.1) auch Aussagen über die tatsächliche Einspeicherung des Schwefels machen zu können, wurden durch Messungen vor und nach Katalysator die Schwefelmengen bilanziert. In Abbildung 5.16 sind verschiedene Verschwefelungen dargestellt, welche alle stationär unter gleichen Bedingungen hinsichtlich Temperaturen und Massenströmen durchgeführt wurden.

Im linken oberen Diagramm ist die theoretisch eingespeicherte Schwefelmenge kumuliert ersichtlich, diese ergibt sich aus der im Kraftstoff vorhandenen Schwefelkonzentration (siehe Kapitel 3.6.5). Die reale Kurve wurde über die während einer Desulfatisierung ausgespeicherten Schwefelmenge ermittelt. Es zeigt sich ein Sättigungsverhalten, das heißt der Katalysator kann nur eine begrenzte Menge an Schwefel einspeichern. Der extrapolierte Bereich stellt dabei einen theoretisch wahrscheinlichen Verlauf über eine zunehmende Verschwefelungsdauer dar. Prozentuell gesehen verringern sich die eingespeicherten SO_x , der Schlupf hingegen steigt (siehe rechtes Diagramm). Werden allerdings die SO_2 Emissionen nach dem Katalysator verglichen, so steigen sie nicht im selben Ausmaß wie der Gesamtschlupf, was darauf schließen lässt, dass die Differenz das SO_3 darstellt. Letzteres wird durch Oxidation von SO_2 zu SO_3 im Katalysator gebildet und kann bei steigender Verschwefelungsdauer immer schlechter eingespeichert werden. Dies deutet darauf hin, dass ein Großteil des Schwefels bei dieser Temperatur als SO_3 eingespeichert wird und der SO_3 Schlupf steigt, wenn der Schwefel nicht mehr eingespeichert werden kann.

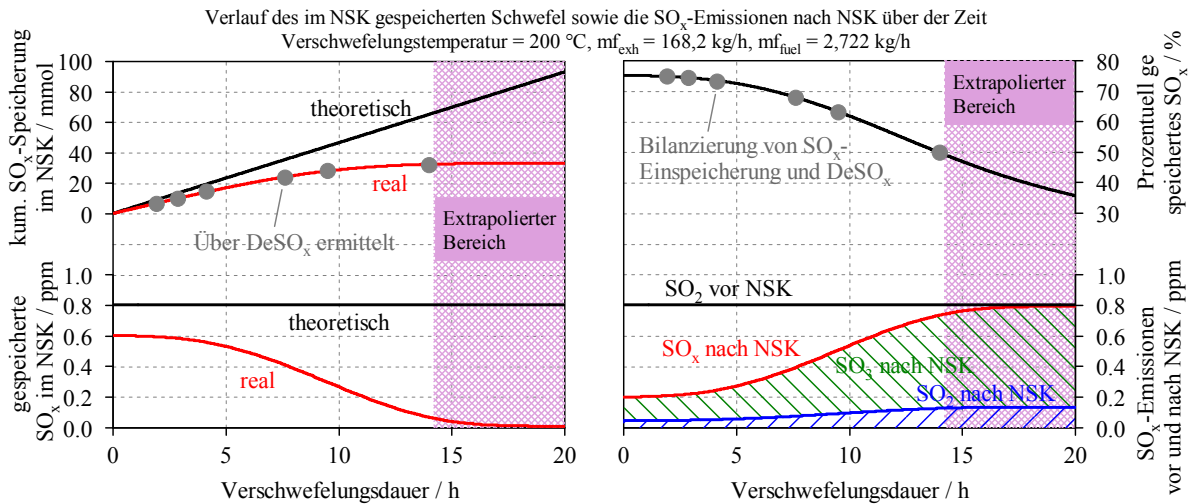
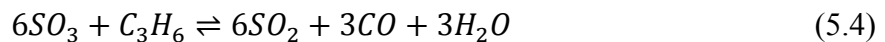


Abbildung 5.16: Bilanzierung der Schwefelmengen vor, im und nach dem Katalysator

Abbildung 5.17 zeigt den Verlauf des prozentual eingespeicherten Schwefels über der gemittelten Katalysatortemperatur. Dazu wurden Verschweifungen bei unterschiedlichen Temperaturen aber gleichem Kraftstoffgesamtverbrauch durchgeführt. Aus dem linken Diagramm ist erkennbar, dass bei steigender Temperatur immer weniger Schwefel eingespeichert wird. Während bei 150°C noch über 80% des im Kraftstoff befindlichen Schwefels im Speicherkatalysator eingelagert wurden, sinkt die Einspeicherrate bei 450°C bereits unter 10%. Bei Temperaturen unter 250°C zeigt sich unter Verwendung der Abgasrückführung auch noch eine weitere Absenkung der Einspeicherrate des Schwefels. Dies ist zum einen dadurch zu erklären, dass aufgrund der erhöhten CO und HC Werte durch die AGR weniger Sauerstoff für die Oxidation zu SO₃ zur Verfügung steht. Letzteres wird aber besser als SO₂ eingespeichert. Des Weiteren findet möglicherweise bei diesen Temperaturen die Oxidation von CO und HC unter anderem durch die Reduktion von SO₃ nach den Formeln (5.3) und (5.4) statt.



Im rechten Diagramm ist der Anteil der eingespeicherten Menge an Schwefel ersichtlich. Diese wird wie bereits erwähnt bei gleichbleibender Gesamtschwefelmenge über der Temperatur geringer, der Prozentsatz des Schlupfs steigt demnach. Ebenso steigt der Anteil von SO₃ nach LNT, jener des SO₂ sinkt jedoch. Diese Bilanzierung wurde über Formel (5.5) ermittelt. Jener Schwefel, der durch die Verbrennung in den Katalysator gelangt (S_{ein}), muss entweder im Katalysator in Form von Sulfaten gespeichert sein ($S_{gespeichert}$) oder diesen in Form von SO₂ oder SO₃ wieder verlassen. Der eintretende Schwefel kann durch Kumulation des Schwefels im Rohabgas ermittelt werden, der gespeicherte Anteil wird beim DeSO_x gemessen und die SO₂ Emissionen nach dem Katalysator wurden mit dem Air-Sense (siehe Kapitel 3.3.3) gemessen. Somit kann auf die Menge an Schwefeltrioxid rückgerechnet werden.

$$S_{ein} = S_{gespeichert} + (SO_2 + SO_3)_{durchgelassen} \quad (5.5)$$

Aus den Bilanzen in Abbildung 5.17 rechts lässt sich folgern, dass bei einer Verschwefelungstemperatur von 150°C der Schwefel beinahe zur Gänze in Form von SO₂ eingespeichert wird, jedoch mit steigender Temperatur vermehrt SO₃ eingelagert wird. Es kommt somit zu einer Änderung des Einspeichermechanismus zwischen 200 und 250°C, was auch den kleinen Abfall in der Kurve des gespeicherten Schwefels bei 200°C erklärt (siehe Abbildung 5.17 links)

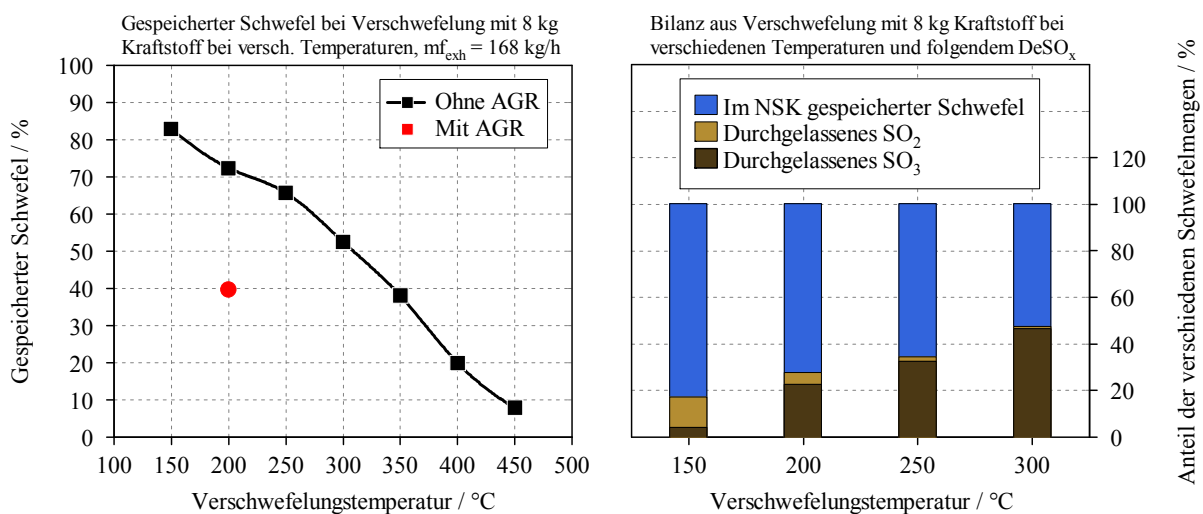


Abbildung 5.17: Schwefeleinspeicherung und -bilanzierung bei unterschiedlichen Temperaturen

Die zuletzt gezeigten Ergebnisse basieren auf Verschwefelungen im stationären Motorbetrieb. Um auch das dynamische Verhalten berücksichtigen zu können, wurden mehrere Prüfzyklen hintereinander gefahren bis die gleiche Menge an Kraftstoff aufgebraucht wurde wie in den Untersuchungen zuvor. Der unter der jeweiligen Temperatur verbrauchte Kraftstoff wurde kumuliert und prozentuell der Temperaturklasse zugeteilt. Somit ergibt sich in Abbildung 5.18 die Einteilung des prozentuellen Kraftstoffverbrauchs über der Temperatur für den US06 Prüfzyklus. Durch Berechnung der eingelagerten Menge an Schwefel mit dem Modell¹⁶, ergibt sich gemessen an der theoretisch möglichen Schwefelmenge eine Gesamtspeicherrate von 43,4%. Die tatsächlich gemessene Menge an SO_x während der anschließenden Desulfatisierung entspricht einer Einspeicherung von 45,8%. Die Übereinstimmung beider Werte stützt das zuvor gebildete Modell.

¹⁶ Im Modell wird für den beladenen Zustand eine konstante Einspeicherrate gemäß Abbildung 5.17 angenommen

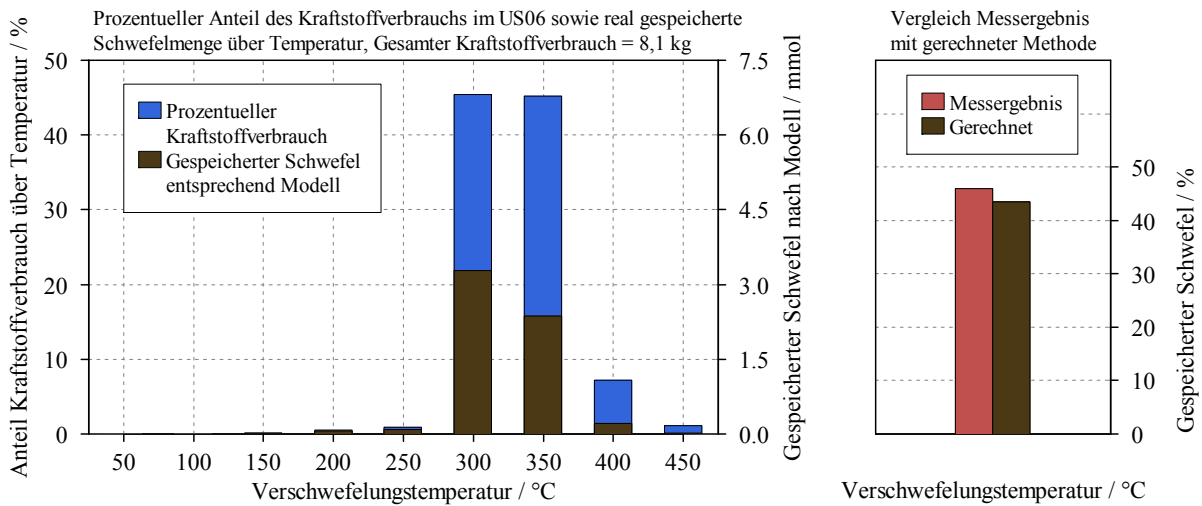


Abbildung 5.18: Speicherverhalten von Schwefel über der Temperatur im US06 Prüfzyklus

Nach dem gleichen Prinzip wurden auch beim FTP75 mehrere Prüfzyklen hintereinander gefahren bis die gleiche Kraftstoffmenge verbraucht wurde. Die Ergebnisse nach Zuteilung der jeweiligen Kraftstoffverbräuche zu den Temperaturklassen sind in Abbildung 5.19 dargestellt. Der Hauptanteil des Kraftstoffs wird zwischen Temperaturen von 175°C bis 275°C verbraucht, was aufgrund der niedrigeren Lasten im FTP75 deutlich unter dem Temperaturmittel des US06 liegt. Bei Anwendung des Modells aus Abbildung 5.17 ergibt sich ein zu hoher Speicherwert als tatsächlich durch die darauffolgende Desulfatisierung gemessen wurde. Aus dem US06 ist jedoch bekannt, dass das Modell ab Temperaturen von 250°C gut mit den realen Ergebnissen korreliert. Hier hat die Abgasrückführung offenbar keinen Einfluss mehr auf die Speichermenge. Der Grund für die Abweichungen im FTP75 muss demzufolge an den Modellwerten bei 200°C liegen. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die zuvor schon beschriebene schlechtere Oxidation von CO und HC im Katalysator. Die ohnehin schon geringeren Mengen an SO₃ dienen zudem als Oxidationsmittel für CO und HC. Die Einspeicherung sinkt demzufolge. Wird im Modell der Speicherwert bei 200°C mit dem Wert mit AGR (Abbildung 5.17 links) ersetzt, stimmen Messergebnis und Modell überein.

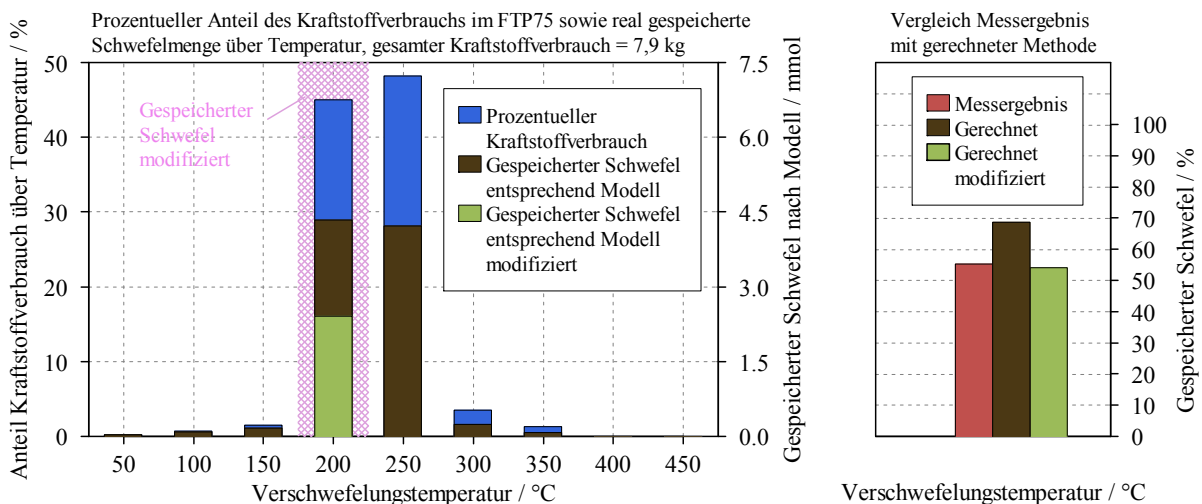


Abbildung 5.19: Speicherverhalten von Schwefel über der Temperatur im FTP75 Prüfzyklus

5.2.4 Desulfatisierungsstrategien

Wie bereits im Vergleich der Schwefelauslagerungen in Abbildung 5.10 und Abbildung 5.14 zu erkennen ist, hängt die Effizienz der Desorption entscheidend von der Wahl der L/R-Zeiten in Kombination mit dem Luftverhältnis ab. Während H_2S als übel riechendes Gas als Abgaskomponente im realen Fahrzeugbetrieb eher unerwünscht ist, ist die Effizienz der Desulfatisierung bei reiner SO_2 Desorption jedoch deutlich geringer, was in Abbildung 5.20 veranschaulicht werden soll. In der linken Hälfte des Diagramms ist eine Entschwefelung bei einem Luftverhältnis von 0,98 dargestellt. Dabei findet bei einem Verhältnis der Mager- zu Fettzeiten von 30/35 Sekunden nur eine Ausspeicherung von Schwefeldioxid statt. Es ist ersichtlich, dass die Mengen der Ausspeicherung von zunächst 30 ppm bis zu Sekunde 2200 langsam zurückgehen. Dies könnte darauf schließen lassen, dass der Katalysator frei von Schwefel ist. Nach Umstellung des Luftverhältnisses auf 0,95 und Anpassung der Mager- und Fettzeiten auf 6/23 Sekunden ist noch eine deutliche Ausspeicherung an H_2S und COS zu beobachten, was bedeutet, dass der Katalysator bei $\lambda = 0,98$ nicht leer geworden ist, obwohl keine Desorptionspulse mehr sichtbar waren.

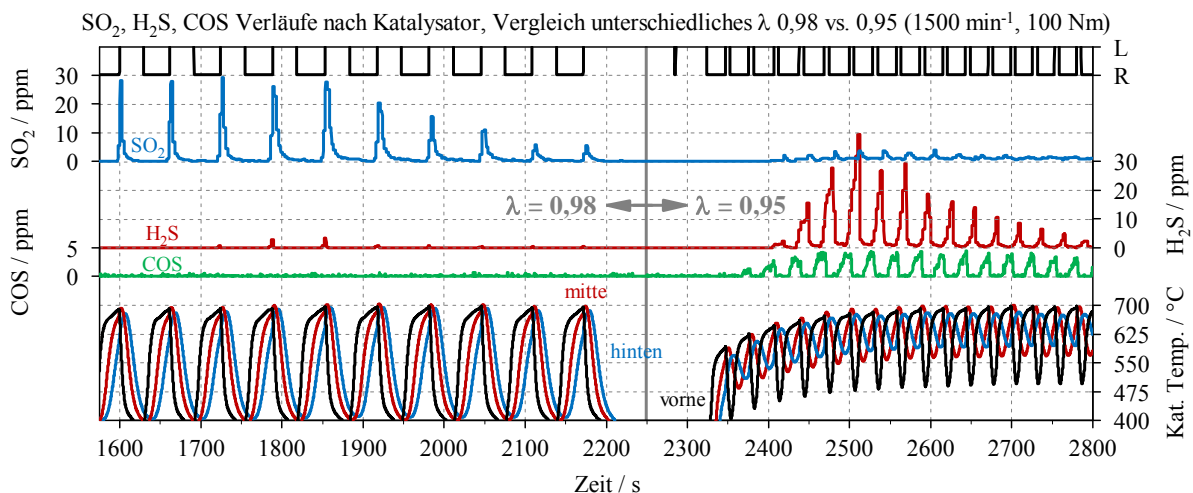


Abbildung 5.20: Lambdavarisation während Desulfatisierung

Die Verläufe der Schwefelkonzentrationen und –mengen der einzelnen Komponenten über der Magerzeit bei einem Schnitt bei $\lambda = 0,95$ ist in Abbildung 5.21 dargestellt. Mit Ausnahme von SO_2 steigen die Schwefelausträge mit steigender Magerzeit zunächst stark, später nur noch langsam an und haben ihr Maximum bei 30 Sekunden. Die Zeiten der Fettphase steigen entsprechend Kapitel 5.2.2 mit der Magerzeit mit an.

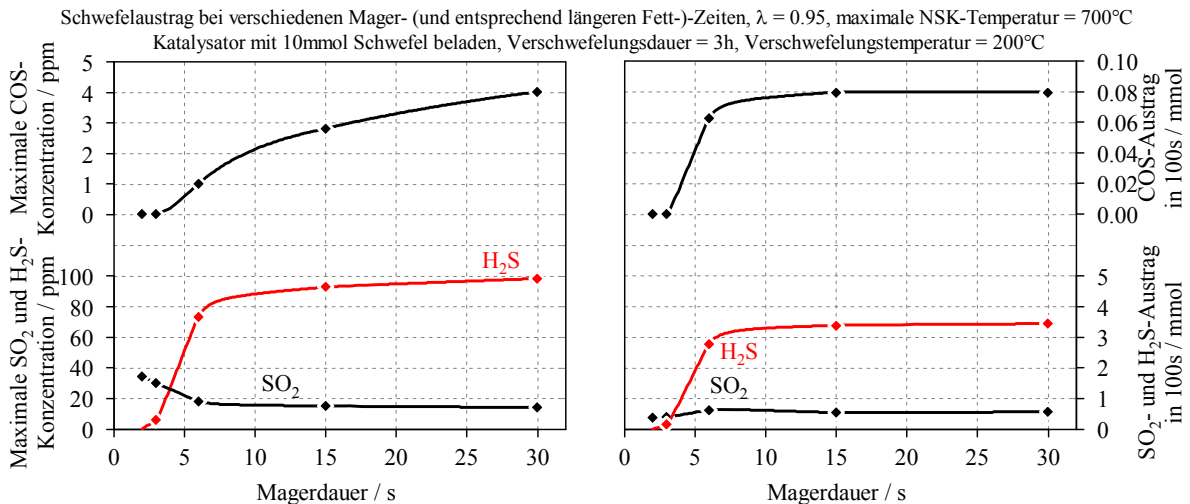


Abbildung 5.21: Verlauf der Schwefelkonzentrationen und -mengen bei einem λ -Schnitt über der Magerzeit

Aus Abbildung 5.22 sind die maximal gemessenen Desorptionsmengen der einzelnen Schwefelverbindungen über dem Luftverhältnis λ sowie der Dauer der L/R-Phasen ersichtlich. Die auf der Ordinate aufgetragenen Zahlen stellen dabei die Kombination aus Magerzeit und dementsprechender Dauer der Fettphase gemäß Kapitel 5.2.1 dar. Schwefeldioxid wird bevorzugt bei niedrigem λ und kurzen L/R-Zeiten oder hohem λ und längeren Zeitintervallen ausgespeichert. Dies liegt daran, dass auch bei einem Lambda von 0,98 und langen L/R-Zeiten noch geringfügig O₂ aus der Verbrennung vorhanden ist, das auch während der Fettphase immer genügend Sauerstoff zur Verfügung steht. Das Problem dabei ist die langsame Auslagerung aufgrund der langen Zeiten von Mager- und Fettphase und die Tatsache, dass der Katalysator nicht vollständig entleert wird (vgl. Abbildung 5.20). Bei niedrigem Lambda und kurzen L/R-Zeiten ist immer wieder Sauerstoff durch die oftmaligen Magerzeiten vorhanden, in denen O₂ aus der Verbrennung eingespeichert werden kann, der dann in der Fettphase zur Verfügung steht.

Schwefelwasserstoff wird erst gemessen, sobald kein Sauerstoff mehr im Katalysator vorhanden ist und H₂ zur Verfügung steht. Demzufolge steigen die Desorptionspeaks je länger die Fettphasen und kleiner das Luftverhältnis. Dies korreliert mit der H₂ Konzentration am Katalysatoraustritt, siehe Abbildung 5.23.

Die maximale Konzentration an COS ergibt sich bei möglichst geringem λ und langen L/R-Zeiten. Dies stimmt mit der CO Konzentration bei Durchbruch am Austritt des Katalysator (Abbildung 5.23) überein, jedoch zeigt sich unabhängig vom Luftverhältnis bei kürzeren L/R-Zeiten keine Bildung von COS. Das Niveau der Auslagerungsmengen liegt deutlich unter jenen des SO₂ und des H₂S, weshalb dessen Bedeutung für die Entschwefelungseffizienz geringer ausfällt.

Durch Summierung aller schwefelhaltigen Komponenten ergibt sich das rechte untere Diagramm in Abbildung 5.22. Die höchsten Konzentrationen werden demnach bei niedrigem λ und langen L/R-Zeiten erreicht.

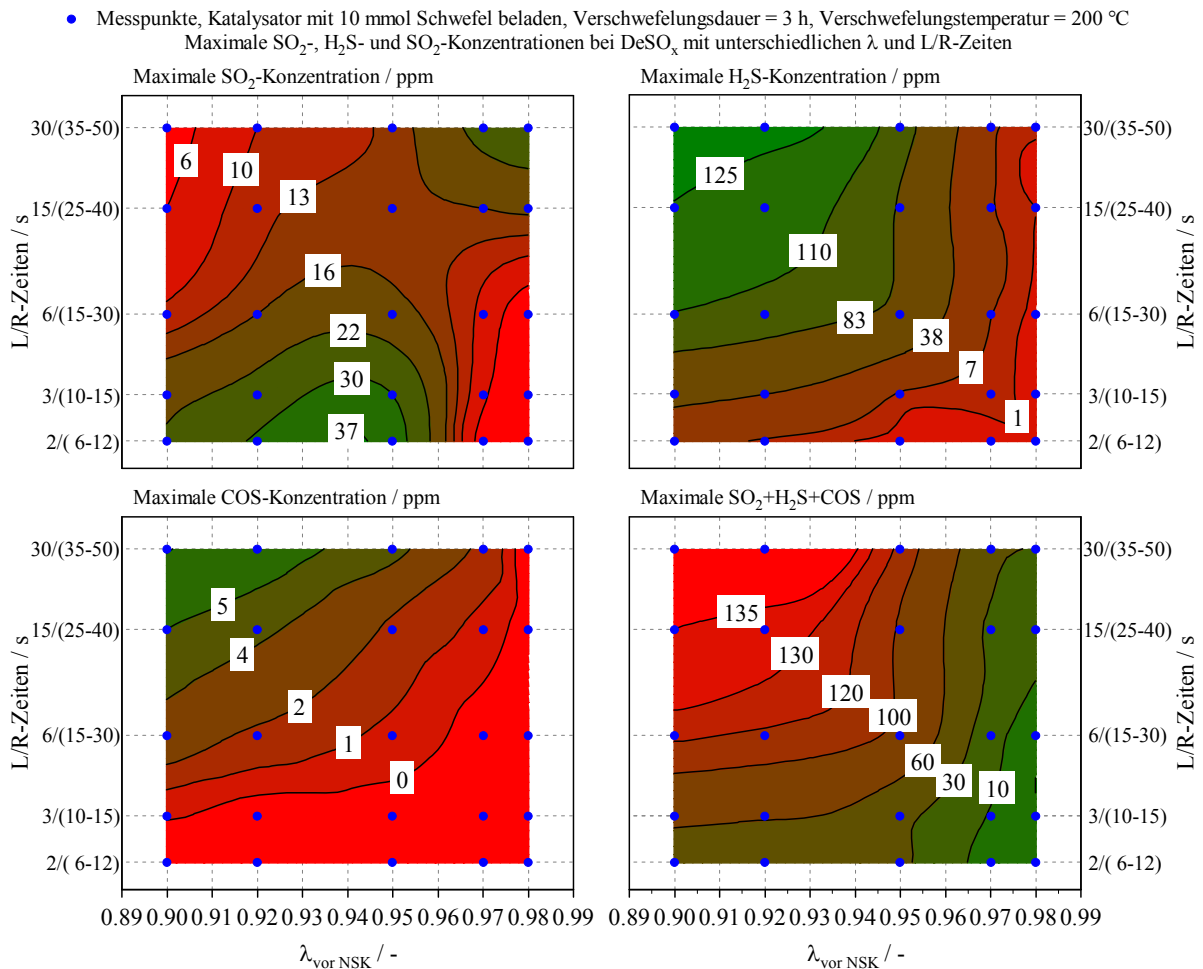


Abbildung 5.22: Maximale Schwefelauslagerungen in Abhängigkeit vom Luftverhältnis und den L/R-Zeiten

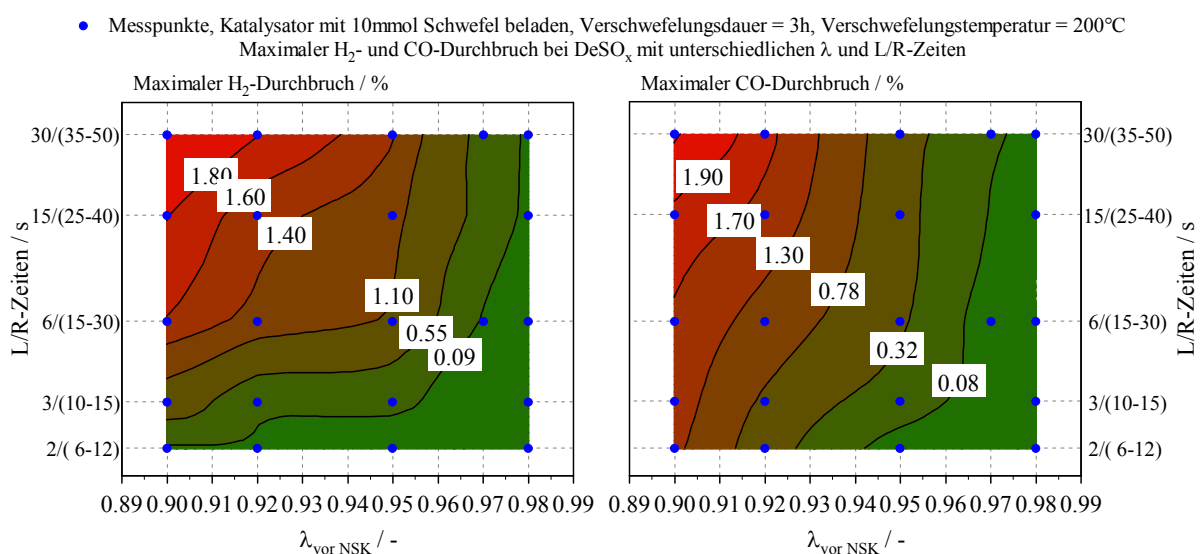


Abbildung 5.23: H₂ und CO Konzentrationen bei Durchbruch am Austritt des Katalysators

Um den maximalen Schwefelaustrag in möglichst kurzer Zeit zu erreichen, müssen die ausgespeicherten Mengen pro Zeit näher betrachtet werden. In Abbildung 5.24 sind im

rechten oberen Diagramm die Stoffmengen von SO₂, H₂S und COS bezogen auf den Schwefel pro 100 Sekunden eingetragen. Die höchste Schwefelauflagerung wird dabei bei niedrigen λ und langen L/R-Zeiten erreicht.

Wird der Kraftstoffmehrverbrauch aufgrund der Desulfatisierung im Vergleich zum Normalbetrieb über 100 Sekunden kumuliert, so ergibt sich das Diagramm rechts unten. Umso kürzer die L/R-Zeiten und niedriger das Luftverhältnis desto höher der Kraftstoffverbrauch.

Bei Division der Auslagerungsmenge durch den Kraftstoffmehrverbrauch ergibt dies den kraftstoffspezifischen Schwefelaustrag. Der Bestpunkt aus hoher Schwefelauflagerung bei minimalem Kraftstoffverbrauch liegt bei $\lambda = 0,94$ und langen L/R-Zeiten.

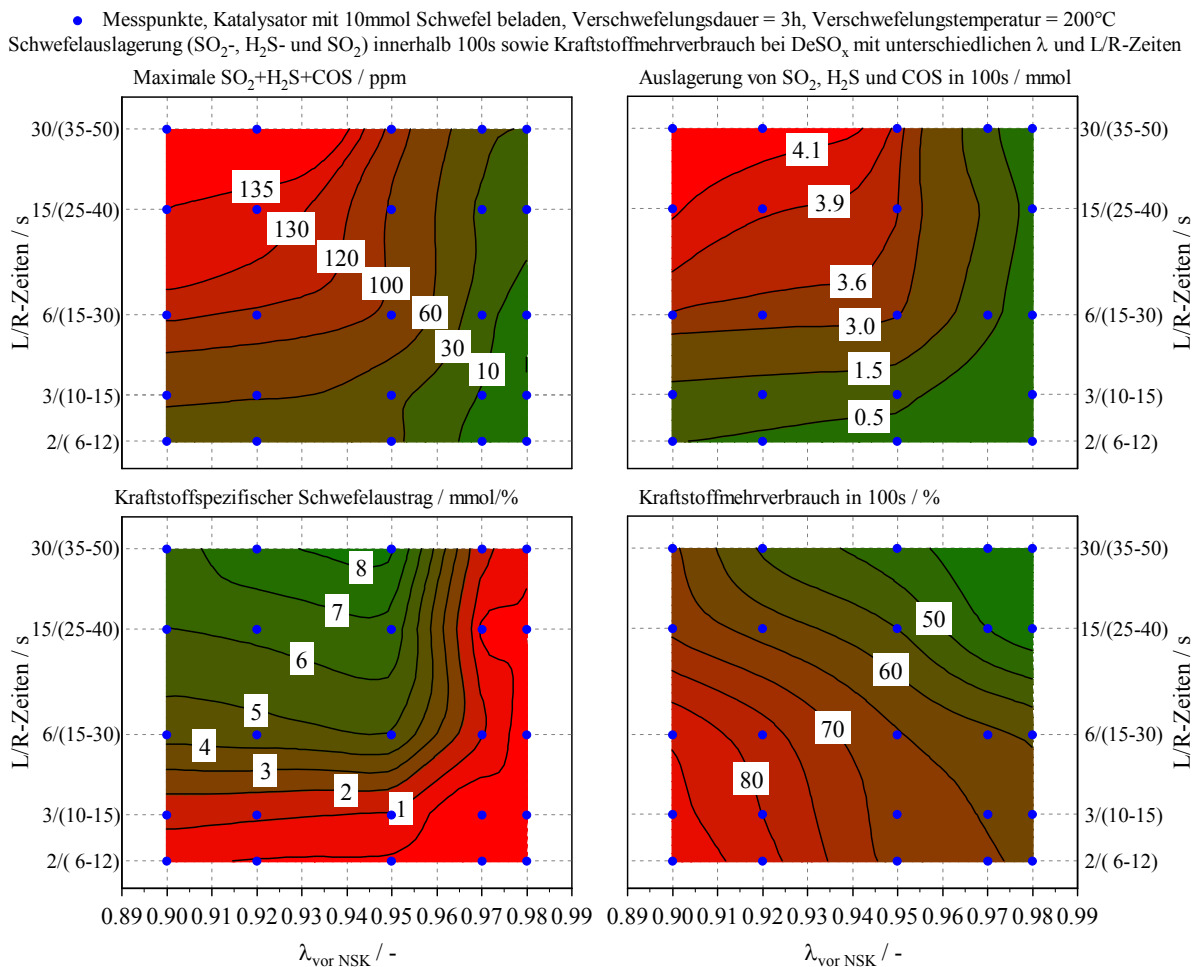


Abbildung 5.24: Ermittlung des kraftstoffspezifischen Schwefelaustrags

Dies deckt sich auch mit den Erkenntnissen in Abbildung 5.25 die im Rahmen der Untersuchungen gewonnen wurden. Dabei können folgende vier ungünstige Bereiche für Kombinationen aus λ und den L/R-Zeiten bestimmt werden:

- Durch Wahl eines zu hohen Luftverhältnisses bei gleichzeitig langen L/R-Zeiten werden zu wenig Reduktionsmittel generiert, der Sauerstoffgehalt ist zudem zu hoch. Die Desorption findet sehr langsam statt, was die Dauer der Desulfatisierung in die Länge zieht.

- b) Durch Verkürzung der L/R-Zeiten bei hohem λ sind die Fettphasen nicht ausreichend lang und es ist kein H_2 zur Schwefelauslagerung vorhanden. Es findet keine ausreichende Desorption statt und der Schwefel wird nicht ausgelagert.
- c) Kurze L/R-Zeiten haben eine lang andauernde Desorption zur Folge. Der Katalysator wird aufgrund der fortlaufenden Magerzeiten nur sehr langsam entleert. Bei kleiner werdendem Luftverhältnis steigt zudem der Kraftstoffmehrverbrauch stark an.
- d) Eine niedriges Luftverhältnisses erhöht den Kraftstoffverbrauch, die Desorption wird ineffizient. Es entsteht ein große Reduktionsmittelangebot wodurch ein hoher CO-Durchbruch entsteht. Letzterer verursacht aufgrund der fehlenden Oxidationsmöglichkeit im weiteren Verlauf des Abgasnachbehandlungssystems hohe Emissionen.

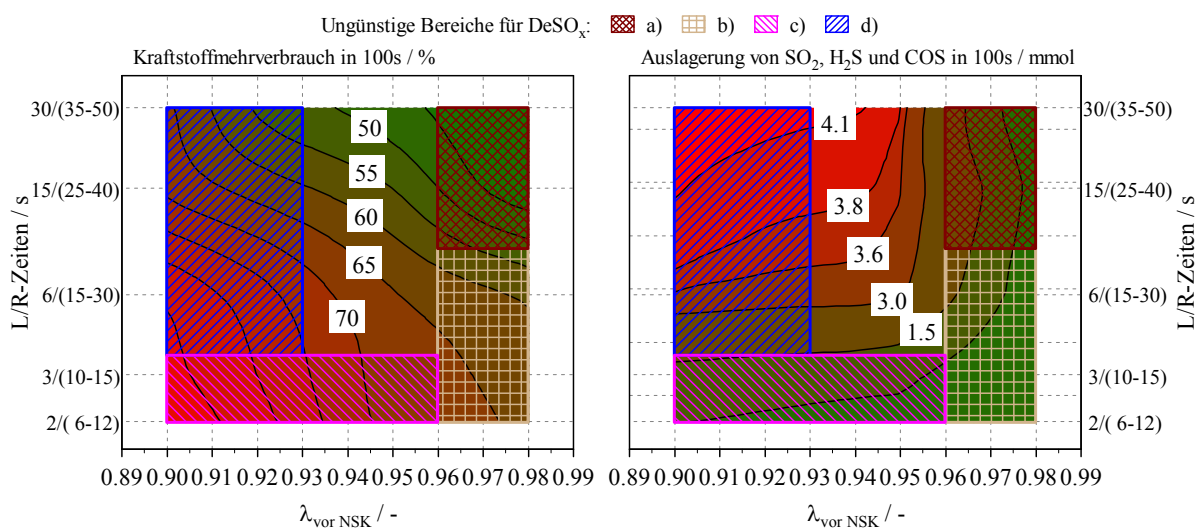


Abbildung 5.25: Ungünstige Bereiche in Bezug auf Kraftstoffmehrverbrauch und Auslagerungsmenge

5.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Einspeicherung des im Kraftstoff und Schmieröl gebundenen Schwefels zeigt nachweisliche Auswirkungen auf das Speicherverhalten eines NO_x Speicherkatalysators. Die durch den Schwefel versperrten Speicherplätze hindern das NO_2 an der Einspeicherung und vermindern somit die Effektivität der Stickoxidreduktion. Vor allem im dynamischen Betrieb im FTP75 und US06 wurden merklich schlechtere Zyklusergebnisse erreicht. Das $DeNO_x$ Verhalten wurde im Gegenzug dazu nur unwesentlich beeinflusst, eine höhere Verschwefelung hat aufgrund der geringeren eingespeicherten Stickoxidmenge kürzere Regenerationen zur Folge.

Bei der Desulfatisierung konnten durch abwechselnden Mager- und Fetttrieb in Abhängigkeit von Temperatur, L/R-Zeiten und dem Luftverhältnis neue Erkenntnisse der Schwefelausspeicherung gewonnen werden. Bei reiner Temperaturerhöhung im Katalysator ist keine Desorption möglich. Die Komponenten H_2S und COS sind direkt vom Reduktionsmitteldurchbruch abhängig, der Austrag von SO_2 findet hingegen nur bei ausreichendem Sauerstoffgehalt statt. Schwefelwasserstoff weist die größten Auslagerungsmengen pro Zeit auf, was demnach deutlich effizienter als eine Auslagerung mit Schwefeldioxid ist, im realen Fahrbetrieb aufgrund des unangenehmen Geruchs allerdings unerwünscht ist.

Der Schwefel wird im Katalysator ab 200°C hauptsächlich als SO₃, darunter in Form von SO₂, eingespeichert und es entsteht nach einer gewissen Verschwefelungsdauer ein Sättigungsverhalten. Zudem sinkt die Menge des eingespeicherten Schwefels mit steigender Temperatur. Die Menge des im Katalysator gespeicherten Schwefels ist demzufolge abhängig von Verschwefelungstemperatur und -dauer.

Die optimale Kombination aus L/R-Zeiten und Luftverhältnis hinsichtlich maximalen Schwefelaustrags pro Zeit und geringem Kraftstoffmehrverbrauch wurde bei einem λ von rund 0,94 und langen L/R-Zeiten ermittelt. Zudem konnten ungünstige Bereiche identifiziert werden.

6 SULEV Systemuntersuchungen

Dieses Kapitel soll die Potentiale zur Erreichung der SULEV30 Emissionsgrenzwerte mit den in Kapitel 4 vorgestellten Katalysatoren aufzeigen. Ergänzt wurden letztere dabei um die Kombination aus Dieselpartikelfilter und SCR. Es soll ermittelt werden, ob die Einhaltung der Grenzwerte mit diesen Systemen ohne zusätzliche Heizmaßnahmen möglich ist, um die dieselmotorischen Vorteile hinsichtlich geringen Verbrauchs beizubehalten.

Als besonders effektiv um einen frühen Light-Off der Abgasnachbehandlungskomponenten zu erreichen, hat sich diesbezüglich die Verwendung eines elektrisch beheizten Katalysators (E-Kat) herausgestellt [21]. Mit diesem wurde in früheren Untersuchungen die Einhaltung der SULEV30 Grenzwerte am Motorprüfstand bereits gezeigt. Nun soll ermittelt werden, ob auch ohne E-Kat die Einhaltung der SULEV30 Grenzwerte möglich ist. Die Kalibrierung ist dabei unverändert [23].

Nach der Beschreibung des Versuchsaufbaus wird auf die Ergebnisse der einzelnen Systeme näher eingegangen. Abschließend werden diese noch zusammenfassend verglichen und diskutiert.

6.1.1 Versuchsaufbau

Für die Untersuchungen zur Einhaltung der Grenzwerte wurde die Abgasnachbehandlung, wie auch in Kapitel 3.4 zu sehen, um einen SCR und die Eindosierung des Reduktionsmittels erweitert. Die jeweiligen Gesamtkonzepte unterscheiden sich dabei, weshalb im Folgenden separat darauf eingegangen wird.

6.1.1.1 PNA-Systeme

Der Aufbau beider PNA-Systeme ist in Abbildung 6.1 schematisch dargestellt. Sowohl DOC- als auch LNT-PNA wurden nach dem Abgasturbolader eingebaut. Direkt im Anschluss daran wurde die Eindosierung des Ammoniaks (NH_3) vorgenommen, das anstelle des im realen Fahrbetrieb angewendeten AdBlue-Mittels zum Einsatz kommt. Ein Mischer zur besseren Aufbereitung und Gleichverteilung des NH_3 ist vor dem selektiv beschichteten Dieselpartikelfilter (SDPF) positioniert. Durch eine Überdosierung mit NH_3 wird erreicht, dass auch der nachfolgende motorferne SCR Katalysator aktiv mit Ammoniak beladen wird. Dies bedingt aber auch, dass Teile des NH_3 durch das Niederdruck AGR wieder dem Motor zugeführt werden (Details siehe Kapitel 0).

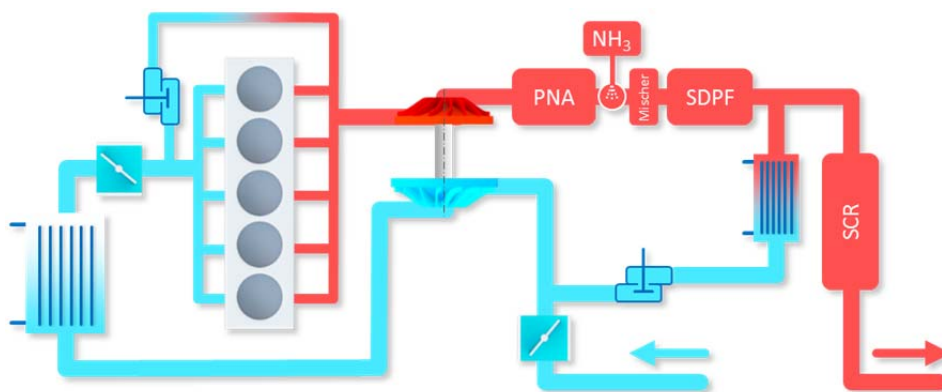


Abbildung 6.1: Schema der Versuchsanordnung des PNA-SDPF-SCR Systems

6.1.1.2 LNT-System

Der Aufbau des LNT-Systems ist jenem der PNA-Systeme ähnlich. Auch hier wird der Speicherkatalysator im Anschluss an den Abgasturbolader angebracht. Auf eine motornahe Eindosierung des Ammoniaks wird allerdings zu Gunsten eines cDPF und einer Eindosierung direkt vor dem SCR zur aktiven Beladung verzichtet. Anders als bei den Systemen mit PNA-Konzept wurde hier flüssiger Harnstoff (AdBlue) eindosiert.

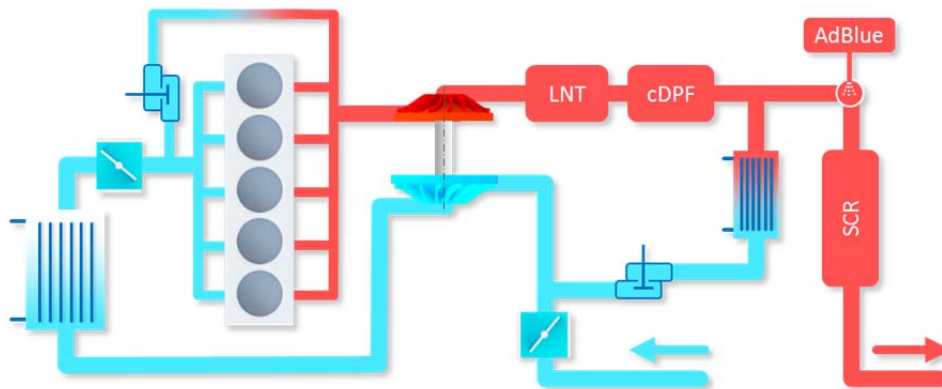


Abbildung 6.2: Schema der Versuchsanordnung des LNT-cDPF-SCR Systems

6.2 Untersuchte Systeme

Nachfolgend wird auf die untersuchten Systeme und deren Ergebnisse in den Emissionszyklen näher eingegangen.

6.2.1 DOC/PNA-SDPF-SCR

Im Vorhinein wurden Messungen der Einzelkomponenten DOC-PNA und SDPF durchgeführt. Dabei wurde bei beiden Systemen die Fähigkeit der Stickoxidreduktion unter verschiedenen Temperaturen betrachtet, siehe Abbildung 6.3. Daher sind die Ergebnisse im stationären Motorbetrieb über der Temperatur in den jeweiligen Komponenten ersichtlich. Auf die Speicherfähigkeit des passiven NO_x Adsorbers wurde bereits in Kapitel 4.2.3 näher eingegangen, hier ist der Verlauf zusammen mit der Konvertierungsrate von NO_x des selektiv katalytisch beschichteten Dieselpartikelfilters zu sehen. Die Kombination beider Systeme scheint vielversprechend um hohe Stickoxidemissionen auch bei geringeren Temperaturen, wie etwa nach einem Kaltstart, vermeiden zu können. Der DOC-PNA adsorbiert NO_x im Kalten. Unter diesen Temperaturen ist die Konvertierungsrate des SDPF noch nicht ausreichend um Stickoxide zu reduzieren. Die höchste Speicherkapazität erreicht der DOC-PNA bei einer Temperatur von 200°C , die Konvertierungsrate des SDPF liegt hier bei 60%. Ab einer Temperatur von 250°C werden Umsatzraten von über 80% erzielt, sprich der Light-Off des SDPF ist erreicht. Gleichzeitig beginnt der passive NO_x Adsorber die Stickoxide zu desorbieren, welche dann im Anschluss im SDPF wirksam reduziert werden können. Die Kombination beider Systeme zeigt demnach Potential für ein effizientes Abgasmachbehandlungssystem zur Einhaltung der Stickoxidgrenzwerte.

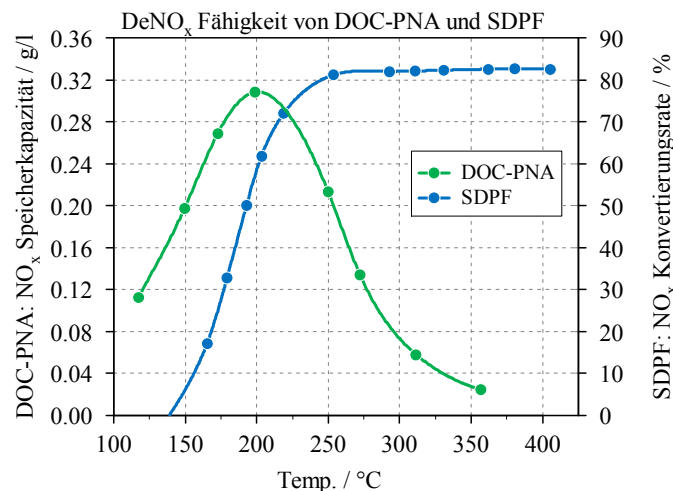


Abbildung 6.3: Fähigkeit der Stickoxidreduktion von DOC-PNA und SDPF im Stationärbetrieb

Die Ergebnisse nach einem FTP75 Prüfzyklus dieses Systems sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Das Abgasnachbehandlungskonzept bestehend aus DOC-PNA, SDPF und SCR kommt, wie bereits erwähnt, ohne Umschaltung auf Fettbetrieb (kein Sprung im Diagramm auf „R“ für rich) zur Reduktion der Stickoxide aus. Letztere werden in der PNA Beschichtung von Beginn an adsorbiert und automatisch beim Erreichen höherer Temperaturen wieder ausgespeichert. Zur Erreichung niedrigster NO_x Ergebnisse wurde sichergestellt, dass der DOC-PNA vor jedem Prüfzyklus vollständig entleert ist. Wie und in welcher Form so ein Zustand im realen Fahrbetrieb möglich ist, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

Im linken Diagramm sind die Emissionen der nicht methanhaltigen Kohlenwasserstoffe (NMHC) und Stickoxide sowie die Summe beider aufgetragen. Die HC Emissionen am Ausgang des DOC-PNA sind bereits auf einem niedrigen Niveau. Der Dieselpartikelfilter senkt letztere danach nur minimal, im SCR findet dann nochmals eine Anlagerung statt.

Beim Verlauf der Stickoxide nach DOC-PNA ist zu erkennen, dass diese aufgrund des bereits überladenen DOC-PNA ab Sekunde 500 massiv steigen. Zu diesem Zeitpunkt ist der Light-Off des SDPF allerdings erreicht und die Stickoxide können zum Großteil bereits reduziert werden. Eine nochmalige Senkung wird letztlich durch den SCR erreicht.

Im rechten Diagramm sind die Verläufe der restlichen Emissionen aufgezeichnet. Kohlenmonoxid steigt zu Beginn stark, kann nach dem Light-Off jedoch zufriedenstellend konvertiert werden. Auch hier ist eine Anlagerung im SDPF und SCR vor allem im Kalten ersichtlich.

Das durch den PNA generierte NO₂ verbessert zudem die DeNO_x Reaktionen im SDPF und SCR [24].

Die Lachgasemissionen nehmen über die Abgasstrecke von SDPF und SCR geringfügig zu.

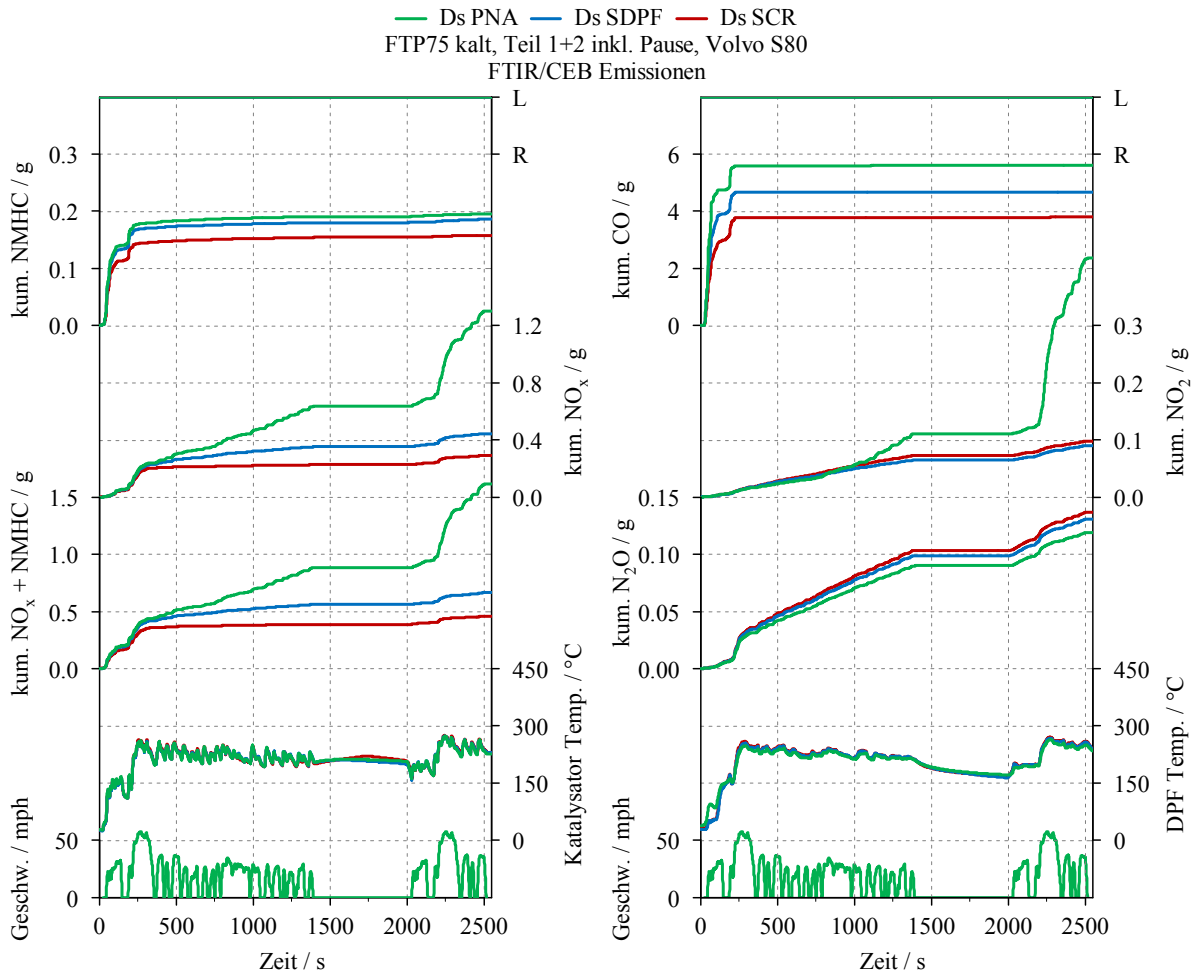


Abbildung 6.4: Kumulierte Emissionsverläufe nach den einzelnen Abgaskomponenten im FTP75

Die Verläufe der einzelnen Emissionskomponenten in den ersten 250 Sekunden des FTP75 Prüfzyklus sind in der Abbildung 6.5 dargestellt. Links ist ersichtlich das direkt nach dem Kaltstart der SDPF sowie der SCR nicht zur Minimierung der Stickoxidreduktion beitragen, die Verläufe von NO_x sind praktisch deckungsgleich.

Die Light-Off-Temperatur von 200°C im SDPF wird erst nach circa 230 Sekunden erreicht. Davor reichen die Konvertierungsraten nicht aus um merkliche Stickoxidvermindernungen wahrzunehmen.

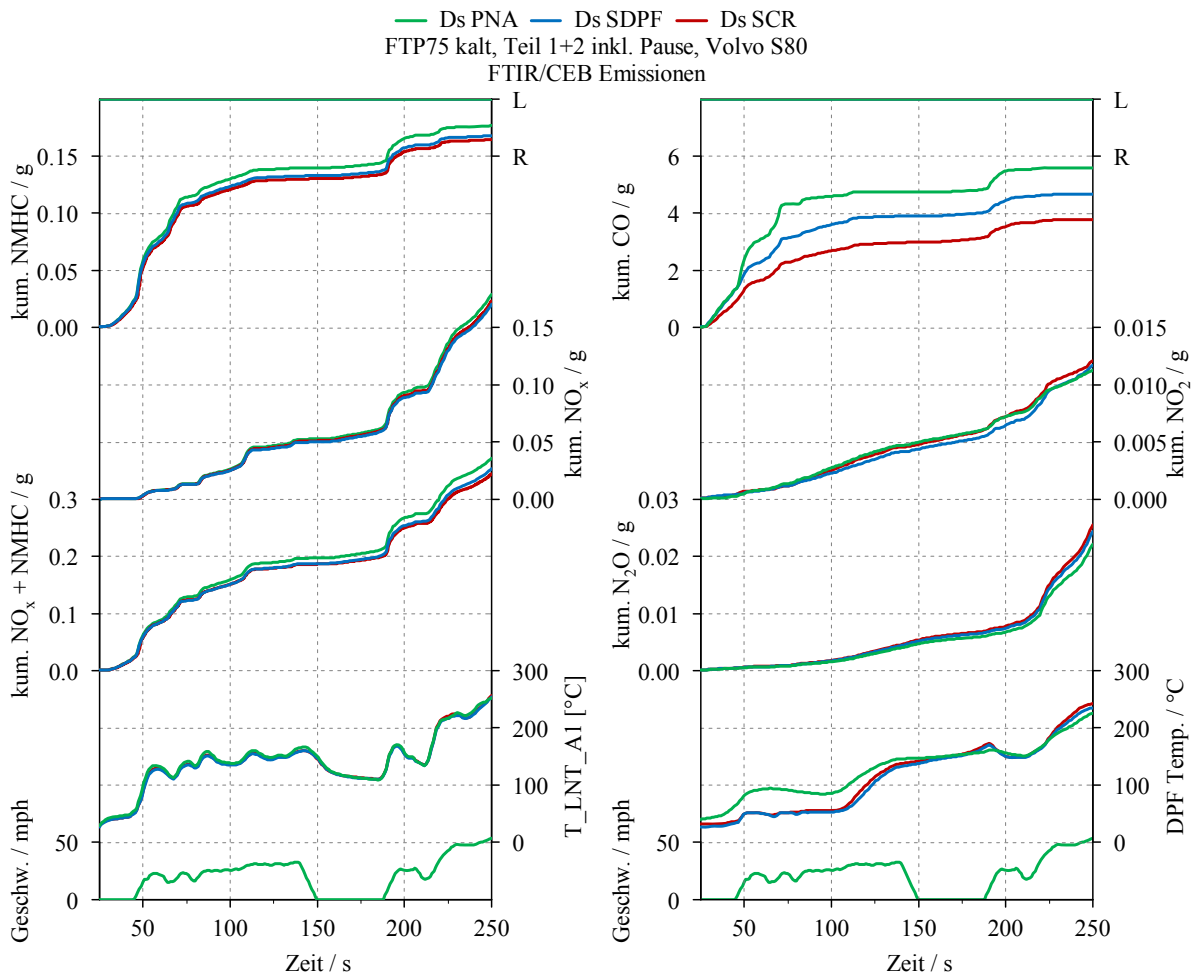


Abbildung 6.5: Kumulierte Emissionsverläufe nach den einzelnen Abgaskomponenten in den ersten 250s des FTP75

Bei Betrachtung der Endresultate im Balkendiagramm in Abbildung 6.6 ist ersichtlich, dass die Gesamtemissionen aus NO_x und NMHC nach SCR unter dem Grenzwert der SULEV30 Richtlinie liegen. Das Gesamtsystem aus DOC-PNA, SDPF und SCR kann also am Motorprüfstand die strengen Abgasrichtlinien in Hinsicht auf Stickoxide und nicht methanhaltige Kohlenwasserstoffe erfüllen. Einzig der Grenzwert für Lachgas (N₂O) wurde minimal überschritten.

In der Grafik links unten lassen sich die Emissionsreduzierungen durch SDPF und SCR erkennen. Nur mit DOC-PNA wäre der NO_x Wert viel zu hoch, durch Verwendung eines SDPF wird ULEV50 erreicht, erst durch SCR als weitere Maßnahme kann das SULEV30 Limit knapp unterboten werden.

Weitere Untersuchungen und mögliche Verbesserungen der Gesamtergebnisse konnten aufgrund der zunehmenden Alterungserscheinung, wie in Kapitel 0 beschrieben wurden, nicht durchgeführt werden. Dennoch kann festgehalten werden, dass diese Kombination aus Abgasnachbehandlungssystemen ein vielversprechendes Konzept für zukünftige Motorvarianten bieten könnte.

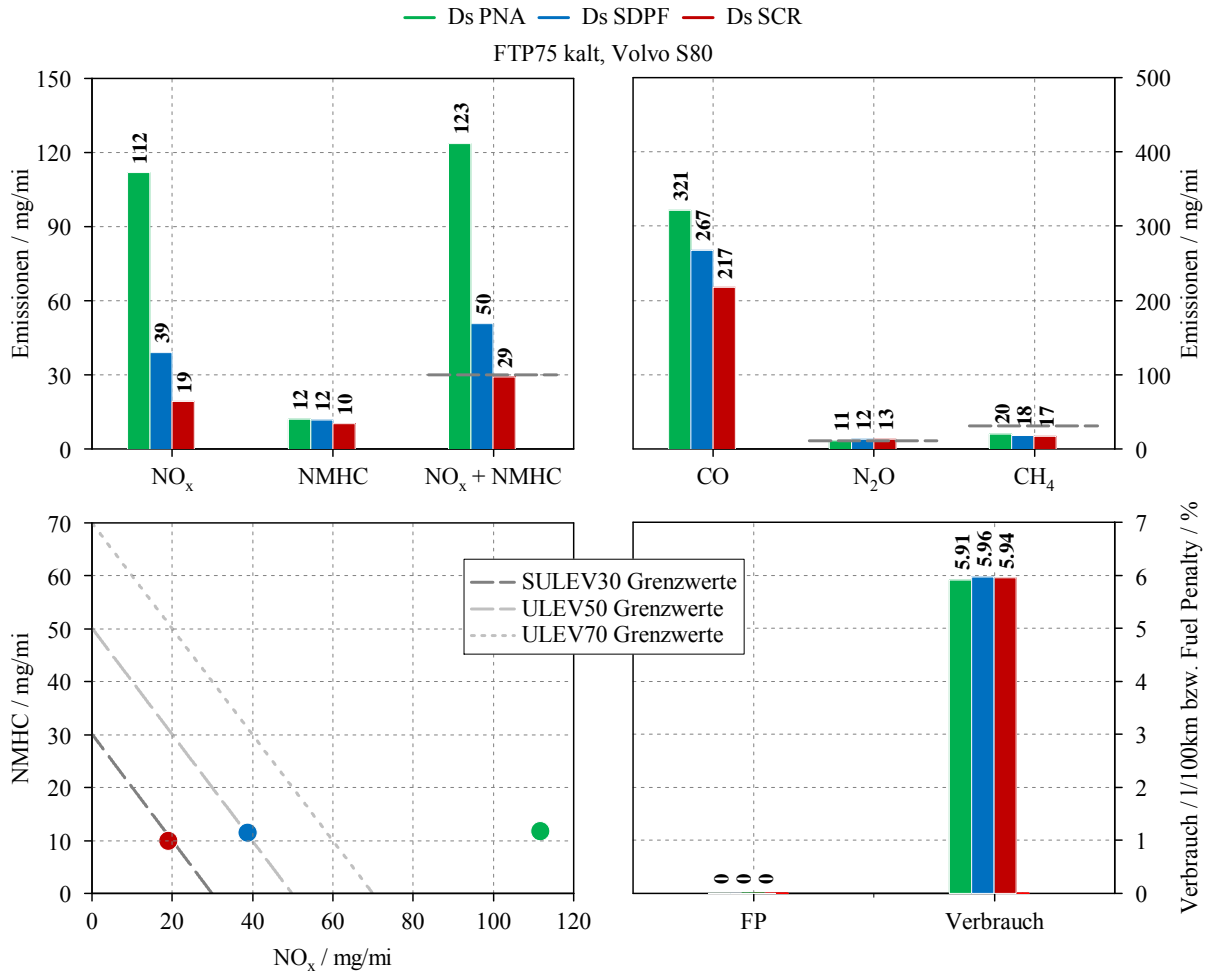


Abbildung 6.6: Gesamtemissionen der unterschiedlichen Abgaspositionen

6.2.2 LNT/PNA-SDPF-SCR

Dieses Gesamtsystem ist dem vorherigen bis auf den Einsatz eines LNT-PNA anstelle des DOC-PNA gleich. Durch die Verwendung eines NO_x-Speicherkatalysators als Träger der zusätzlichen PNA-Beschichtung müssen in definierten Abständen Fettphasen in den Prüfzyklus eingestellt werden, um die Stickoxide auszuspeichern zu können und den Katalysator nicht zu überladen. Diese finden am Anfang und am Ende des FTP75 statt, wie an der Umschaltung auf „R“ (rich) in Abbildung 6.7 zu sehen ist.

Die HC Emissionen werden hier hauptsächlich in der Kaltstartphase aufgebaut. Die Temperaturen im Katalysator sind für eine ausreichende Oxidation noch zu gering, die Anlagerung im Kalten begrenzt.

Die Emissionen der Stickoxide steigen bis zur starken Beschleunigung im zweiten Hügel deutlich an, flachen dann allerdings, sobald die restlichen Abgaskomponenten ihren Light-Off erreicht haben, ab. Der neuerliche Anstieg der NO_x nach LNT-PNA im hinteren Teil des Prüfzyklus lässt auch die Werte nach SDPF und SCR nochmals höher werden. Hier und auch zu Beginn des Tests macht sich die Abhängigkeit des Speicherprinzips von der Raumgeschwindigkeit analog zu den Untersuchungen im Stationärbetrieb bemerkbar.

Während der Fettphasen nehmen nicht nur die Temperaturen von Katalysator und Dieselpartikelfilter zu, vor allem die N₂O Emissionen erhöhen sich merklich.

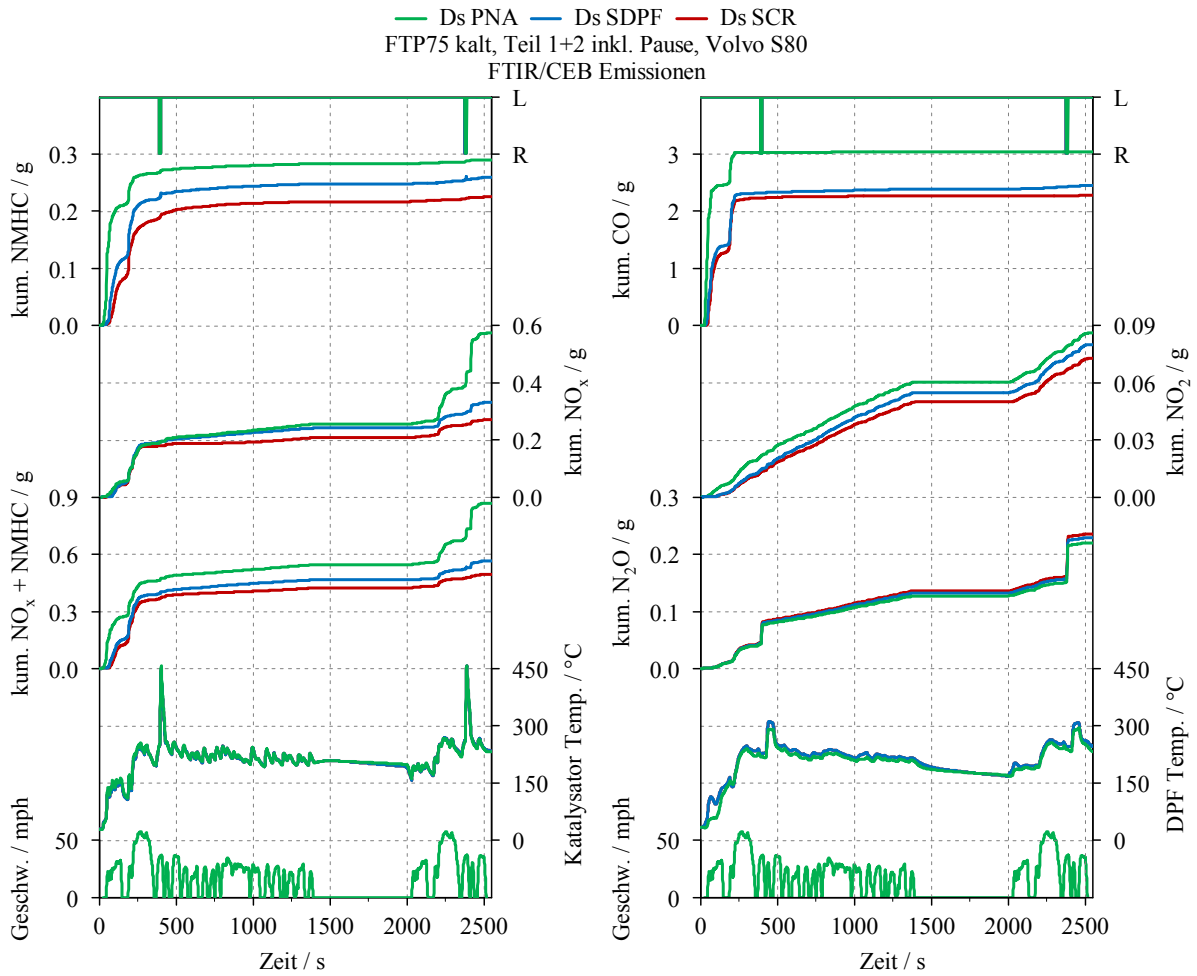


Abbildung 6.7: Kumulierte Emissionsverläufe nach den einzelnen Abgaskomponenten im FTP75

Nach Betrachtung der ersten 250 Sekunden des Tests in Abbildung 6.8 fällt die hohe Anlagerung der Reduktionsmittel CO und HC im SDPF auf. Dies resultiert in besseren Summenergebnissen aus NO_x und NMHC in den ersten Sekunden trotz annähernd gleicher Stickoxidemissionen. Letztere sind im Verlauf jenen des DOC-PNA ähnlich.

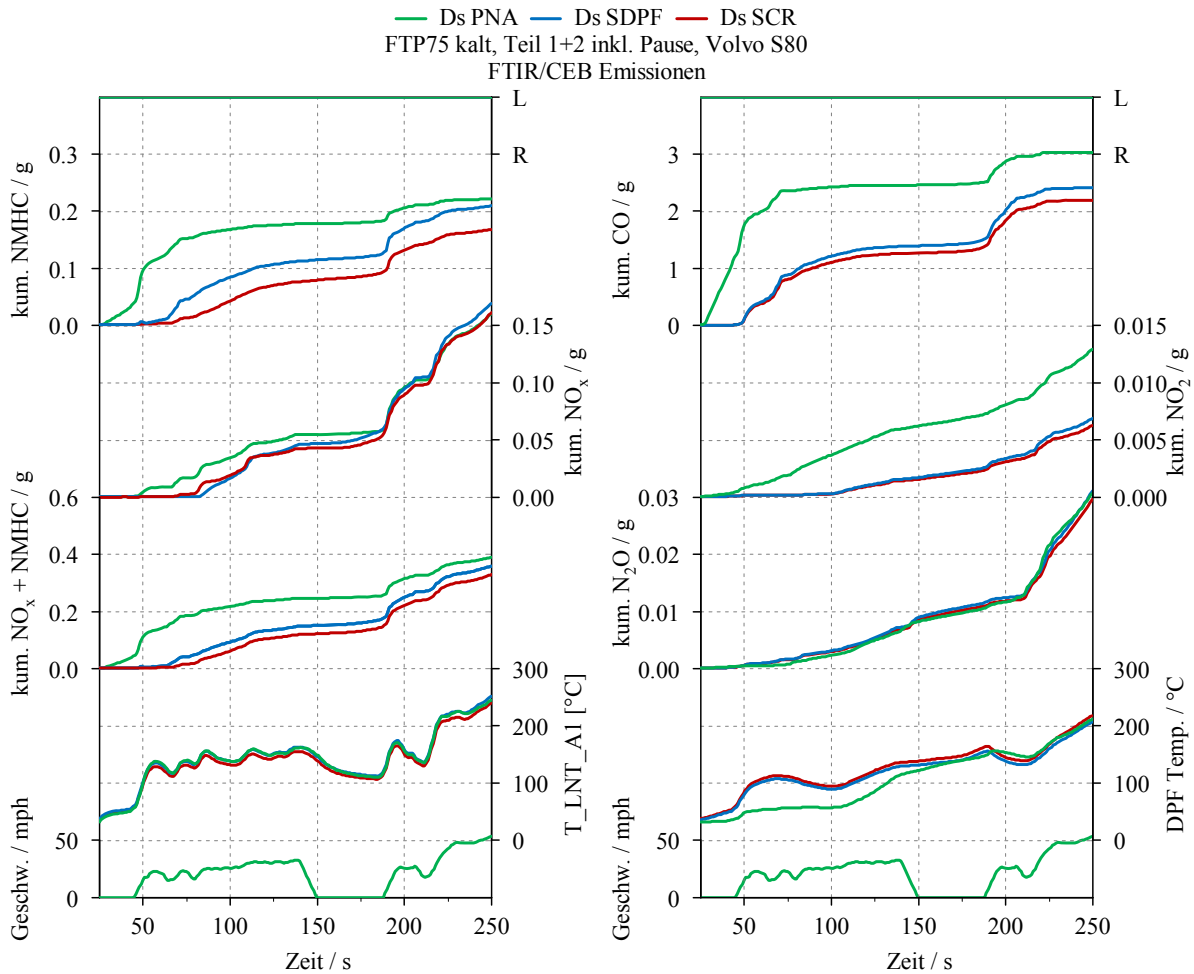


Abbildung 6.8: Kumulierte Emissionsverläufe nach den einzelnen Abgaskomponenten in den ersten 250s des FTP75

Abbildung 6.9 zeigt die Emissionsergebnisse nach Ende des Prüfzyklus. Mit 32 mg/mi ist das Gesamtergebnis für das System bestehend aus LNT-PNA, SDPF und SCR nur knapp über dem SULEV30 Grenzwert für die Summe aus NO_x und NMHC. Im Vergleich zum DOC-PNA liegt dies vor allem an den schlechteren HC Werten. Die Stickoxidspeicherfähigkeit hingegen ist beim LNT-PNA höher, was sich auch in den besseren Ergebnissen widerspiegelt. Die N_2O liegen aufgrund der zwei kurzen Fettphasen deutlich über dem Grenzwert.

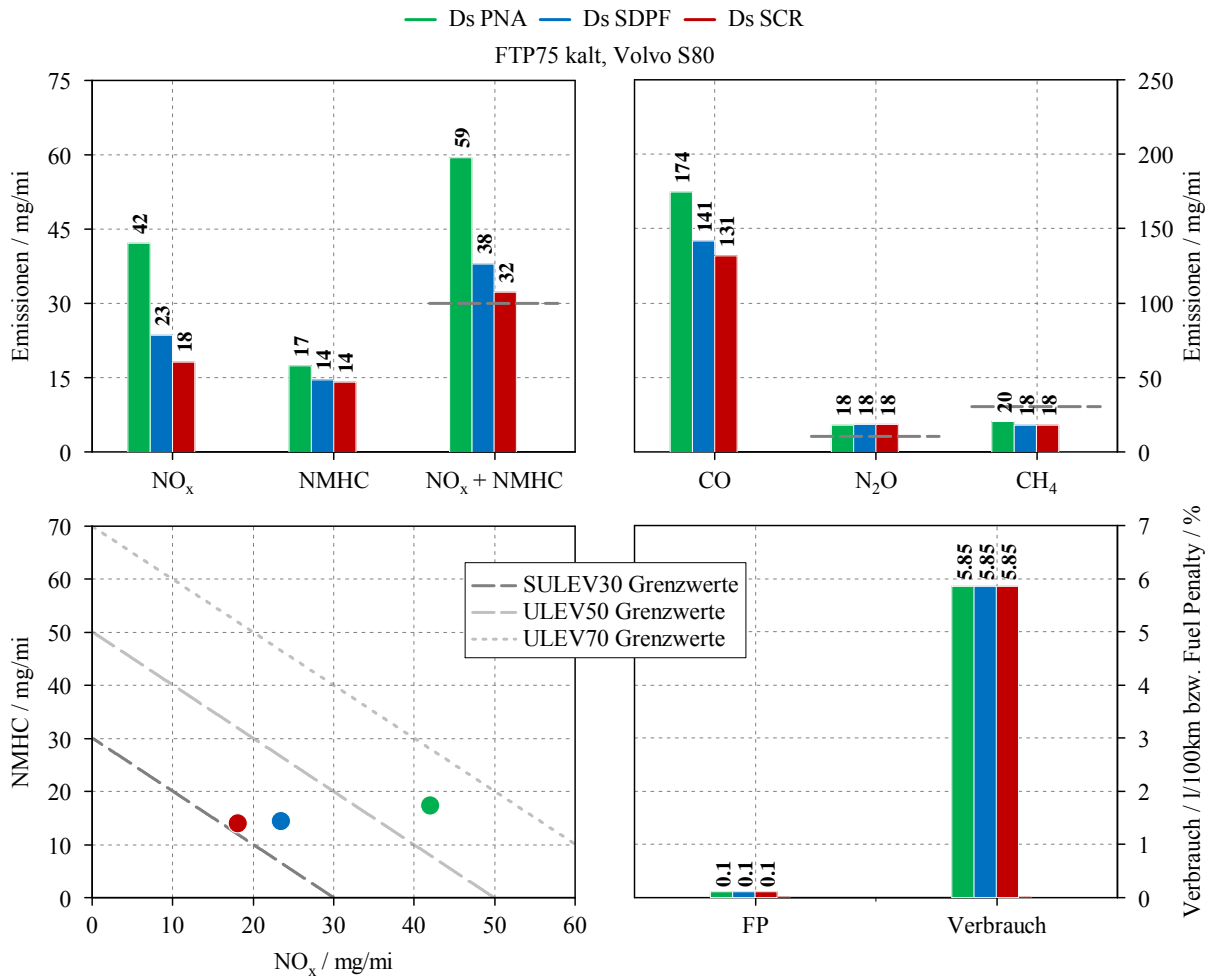


Abbildung 6.9: Gesamtemissionen der unterschiedlichen Abgaspositionen

6.2.3 LNT-cDPF-SCR

Das dritte untersuchte System besteht wie in Abbildung 6.2 bereits gezeigt, aus einem NO_x Speicherkatalysator (LNT) in Verbindung mit einem katalytisch beschichteten Dieselpartikelfilter (cDPF) und einem SCR. Anders als bei den ersten beiden Systemen wo alle Abgaskomponenten mitunter zur Stickoxidverminderung verwendet wurden, übernimmt der cDPF keinerlei reduzierende Maßnahmen hinsichtlich NO_x. Stattdessen soll die zusätzliche katalytische Beschichtung im Dieselpartikelfilter dazu dienen den Grad der Konvertierung von CO und HC zu erhöhen. Dies ist in der Differenz der Emissionsverläufe von CO und NMHC vor (Ds LNT) und nach Dieselpartikelfilter (Ds cDPF) in Abbildung 6.10 deutlich erkennbar. Der cDPF leistet hier einen entscheidenden Beitrag zur Senkung dieser Schadstoffe.

Der NO_x Speicherkatalysator kann die Stickoxide zuverlässig einspeichern und erreicht nach Katalysator den besten NO_x Wert im Vergleich zu den beiden anderen Konzepten mit PNA Beschichtung. Speziell in der dritten Phase des FTP75 Prüfzyklus (ab Sekunde 2000) funktioniert der LNT deutlich besser als DOC- und LNT-PNA. Dies deckt sich mit den Ergebnissen aus den stationären Untersuchungen, in denen die Speicherfähigkeit des LNT bei hohen Temperaturen und Raumgeschwindigkeiten besser ist als die anderen Konzepte.

Der mit Harnstoff beladene SCR Katalysator kann nach dessen Light-Off die NO_x Emissionen merklich eindämmen. Die Konvertierungsrate im hinteren Teil des FTP75 liegt dabei über 83%.

Des Weiteren ist zu beobachten, dass auch hier die N₂O Emissionen steigen aufgrund der kurzen Fettphasen zur Regeneration des LNT, wenngleich der absolute Wert deutlich niedriger ausfällt als beim LNT-PNA.

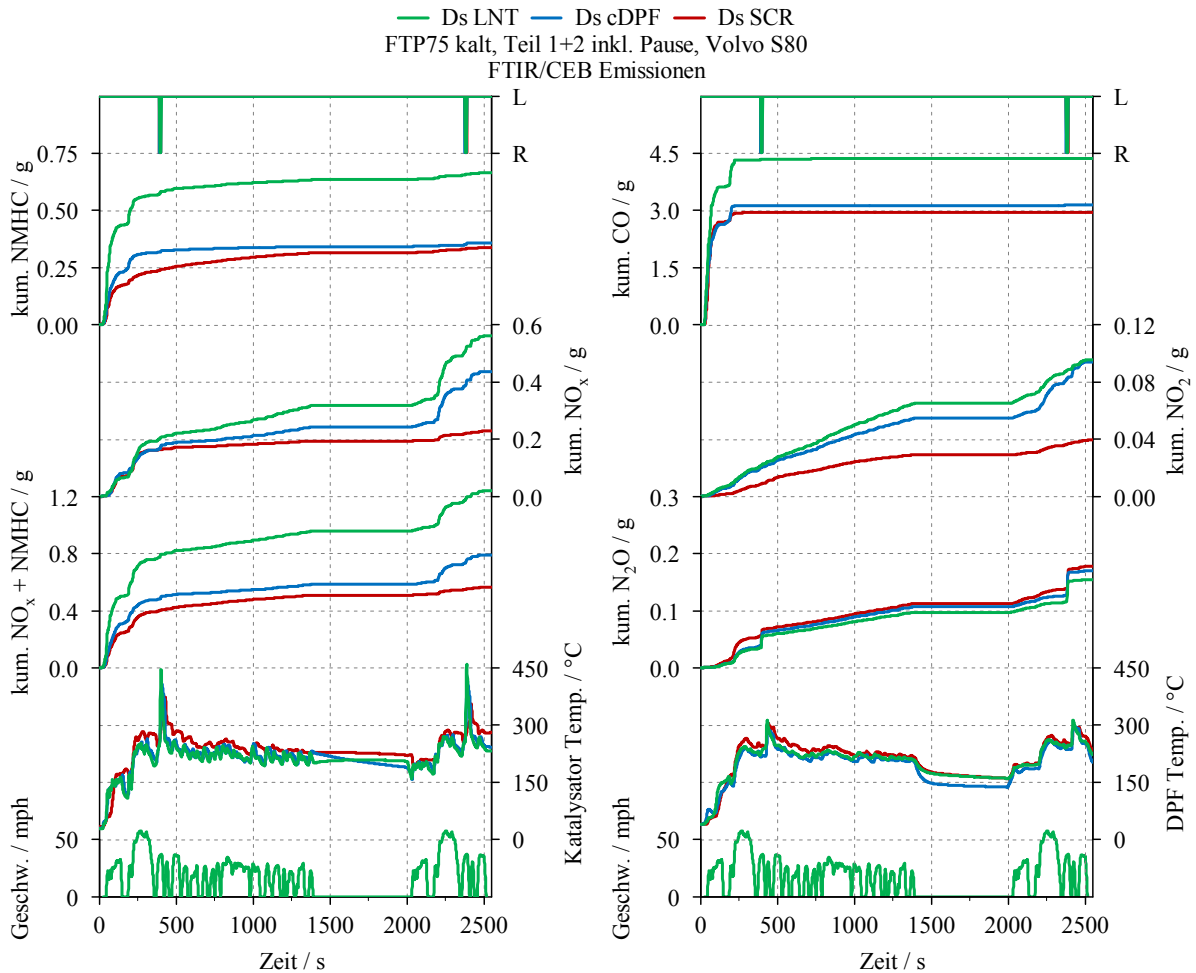


Abbildung 6.10: Kumulierte Emissionsverläufe nach den einzelnen Abgaskomponenten im FTP75

Abbildung 6.11 zeigt die ersten 250 Sekunden nach dem Kaltstart im Detail. Hier wird zunächst deutlich, dass nach dem NO_x Speicherkatalysator keinerlei Stickoxidreduktion stattfindet, der Light-Off des SCR findet erst später statt.

Die Anlagerung von CO und HC im Kalten sowie deren Oxidation im cDPF hingegen funktioniert bereits niedrigen Temperaturen.

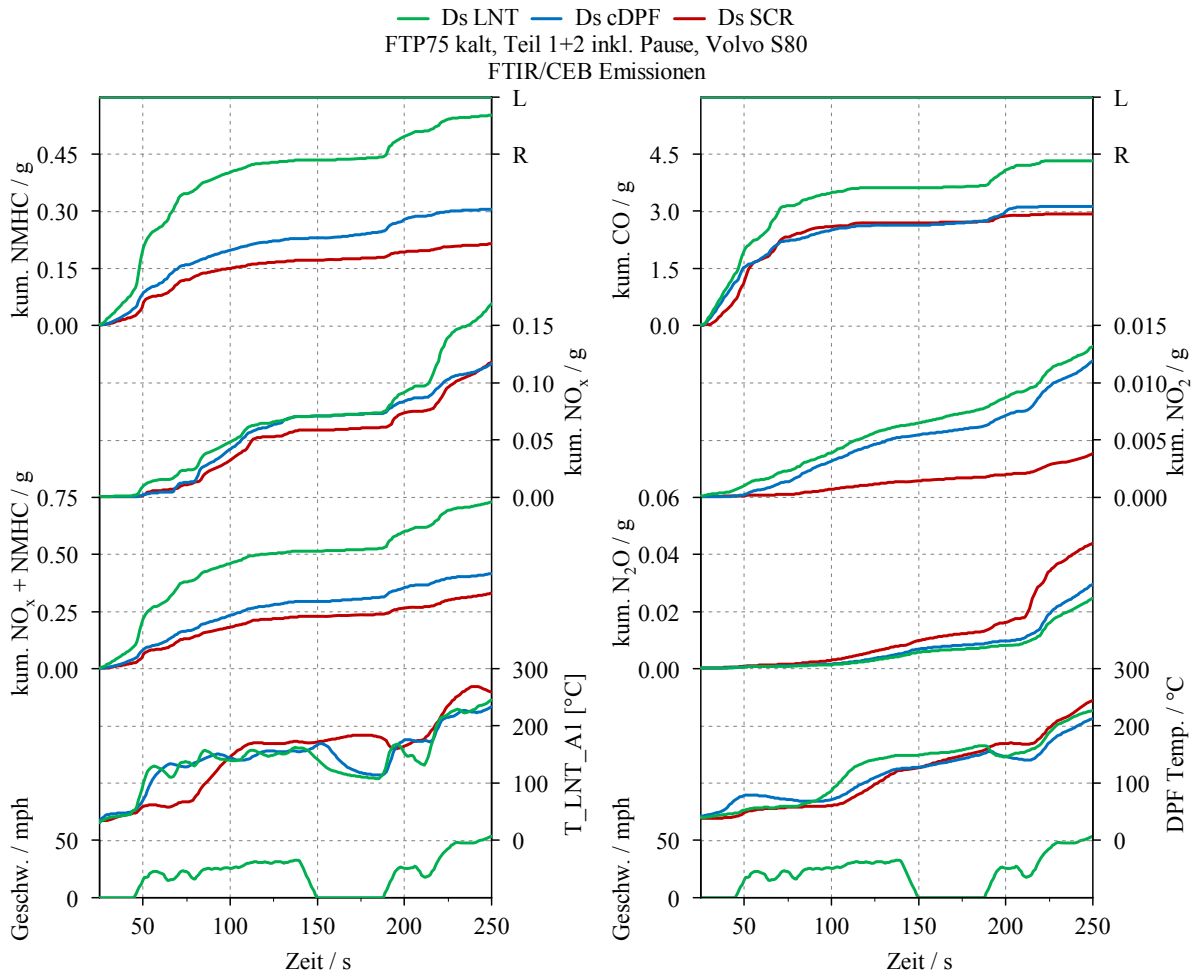


Abbildung 6.11: Kumulierte Emissionsverläufe nach den einzelnen Abgaskomponenten in den ersten 250s des FTP75

In Summe liegt das System leicht über den Grenzwerten der SULEV30 Emissionsgesetzgebung aufgrund der zu hohen Werte für nicht-methanhaltige Kohlenwasserstoffe. Die Limitierung von CO und CH₄ konnte eingehalten werden, die Emissionen für Lachgas liegen leicht über dem erlaubten Grenzwert.

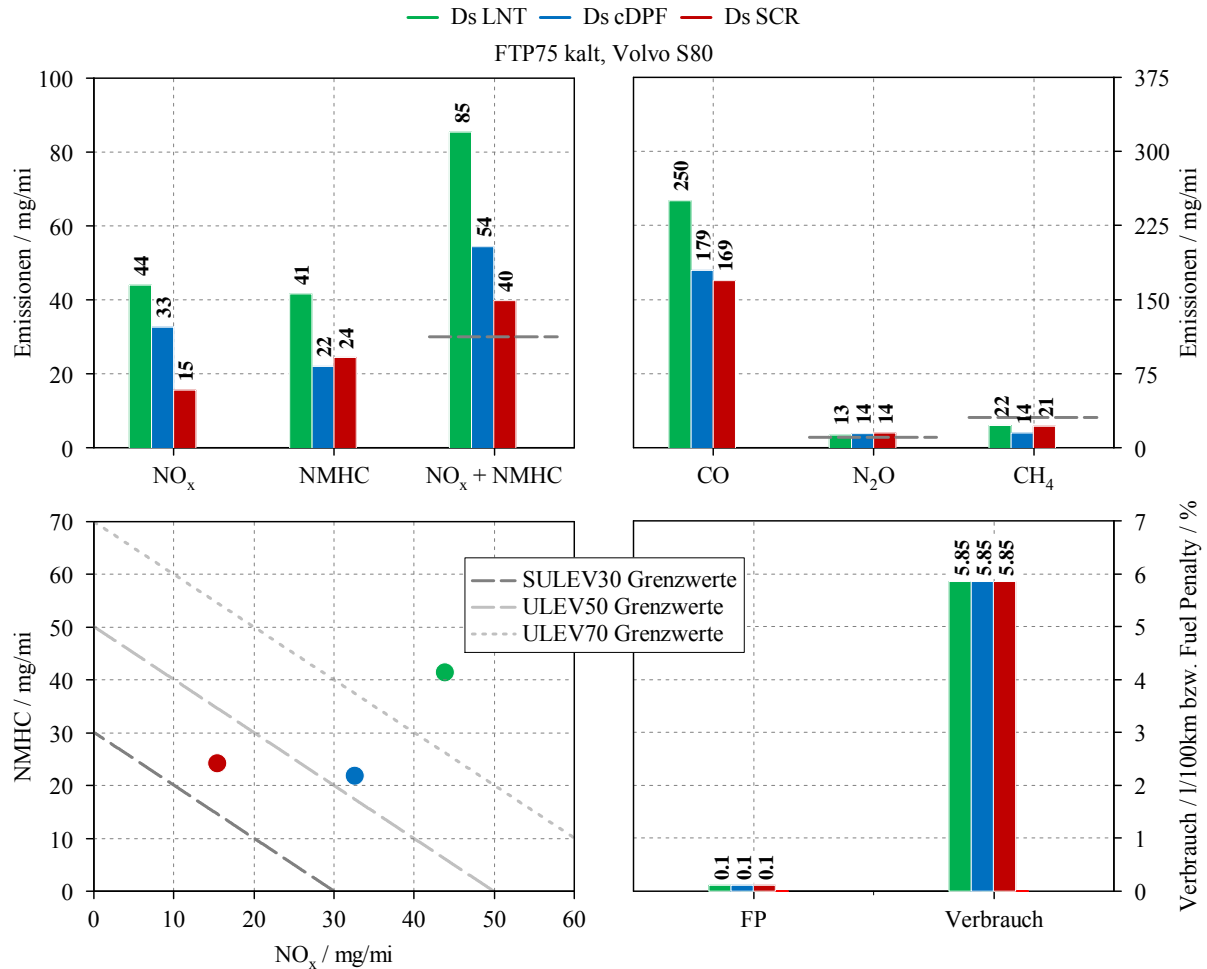


Abbildung 6.12: Gesamtemissionen der unterschiedlichen Abgaspositionen

6.3 Zusammenfassung und Vergleich der Ergebnisse

Alle drei in diesem Kapitel untersuchten Abgasnachbehandlungssysteme werden in den nachfolgenden Abbildungen nochmals miteinander verglichen. Die Emissionsverläufe stellen dabei die kumulierten Werte am Ende des Abgasstranges, also nach SCR Katalysator der unterschiedlichen Systeme dar.

Aus Abbildung 6.13 links ist ersichtlich, dass das LNT System zwar die geringsten Stickoxidemissionen am Ende des FTP75 aufweist, aufgrund der höheren HC Werte die Summe aus NO_x und nicht methanhaltigen Kohlenwasserstoffen allerdings über denen der Systeme mit PNA Beschichtung liegen.

Im Detail steigen die NO_x Emissionen des LNT Systems zu Beginn speziell bei Sekunde 150 aufgrund der schlechteren Einspeicherung bei geringen Temperaturen schneller an als bei den PNA Konzepten, siehe auch Abbildung 6.14. Die Konvertierungsrate nimmt allerdings ab dem zweiten Hügel zu, hier können die PNA Beschichtungen aufgrund höherer Raumgeschwindigkeiten die Stickoxide nicht mehr optimal adsorbieren. Auch liegen die Temperaturen bereits über dem optimalen Betriebsbereich der passiven NO_x Adsorber. In der niederlastigen zweiten Phase des FTP75 (rund Sekunde 500-1500) weist das System aus DOC-PNA, SDPF und SCR die höchste Konvertierungsrate hinsichtlich NO_x auf. In der dritten Phase kann das LNT System die erhöhten Stickoxidemissionen der erneuten starken Beschleunigung am besten kompensieren.

Zusätzlich zur äußerst hohen Anlagerung der HC im Kalten beim LNT-PNA System in den ersten Sekunden nach dem Kaltstart (Abbildung 6.14), ist die Konvertierungsrate des Systems mit DOC-PNA über den gesamten Test hinweg am höchsten. Das LNT System kann die Kohlenwasserstoffe im Vergleich am schlechtesten umsetzen.

In Bezug auf die CO Emissionen kann das DOC-PNA System die guten Konvertierungsraten aus den Untersuchungen im Stationärbetrieb nicht zeigen, jene des Systems mit LNT-PNA sind deutlich besser. Aufgrund des hohen Grenzwertes von 1 g/mi erfüllen jedoch alle Systeme den Grenzwert.

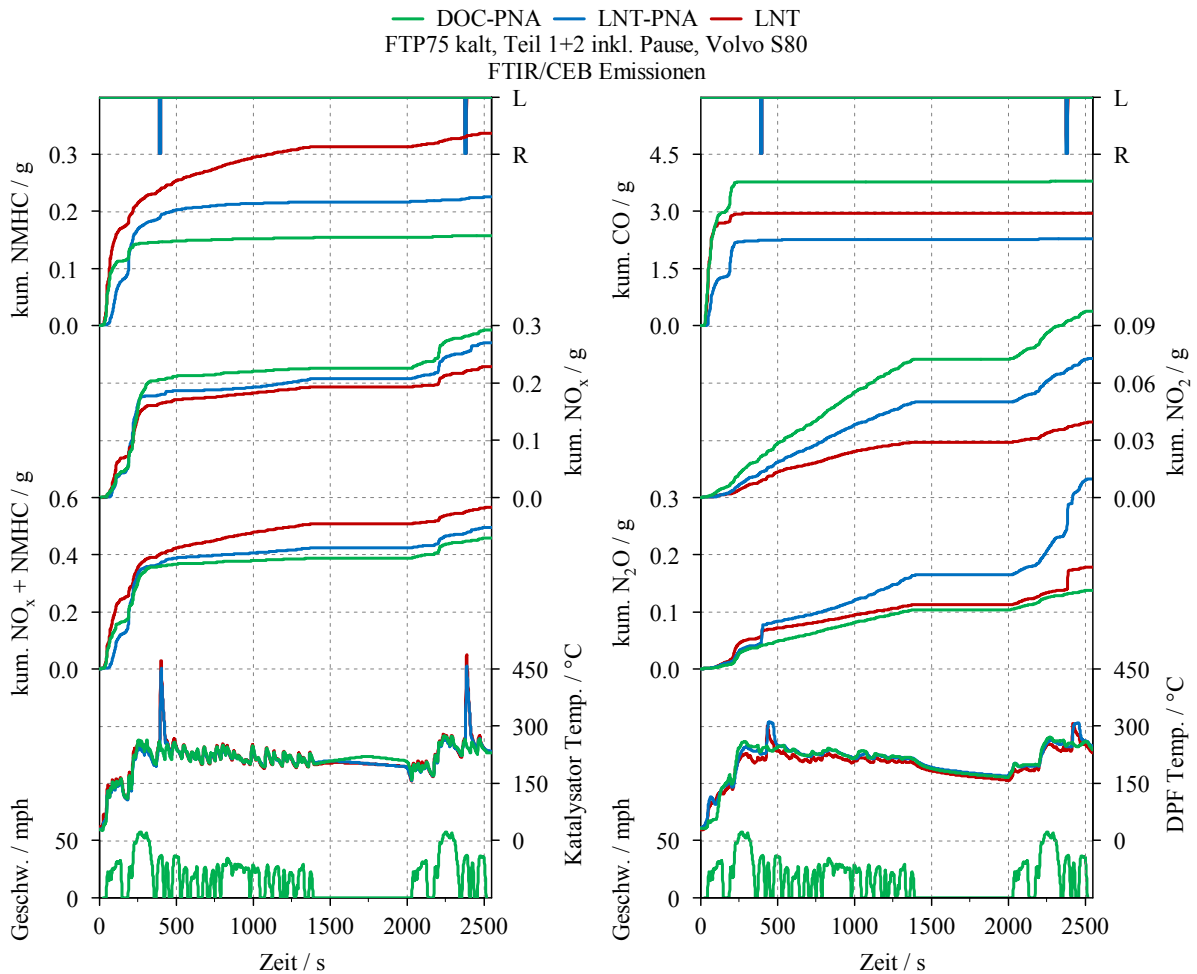


Abbildung 6.13: Kumulierte Emissionsverläufe der einzelnen Abgasnachbehandlungssysteme im FTP75

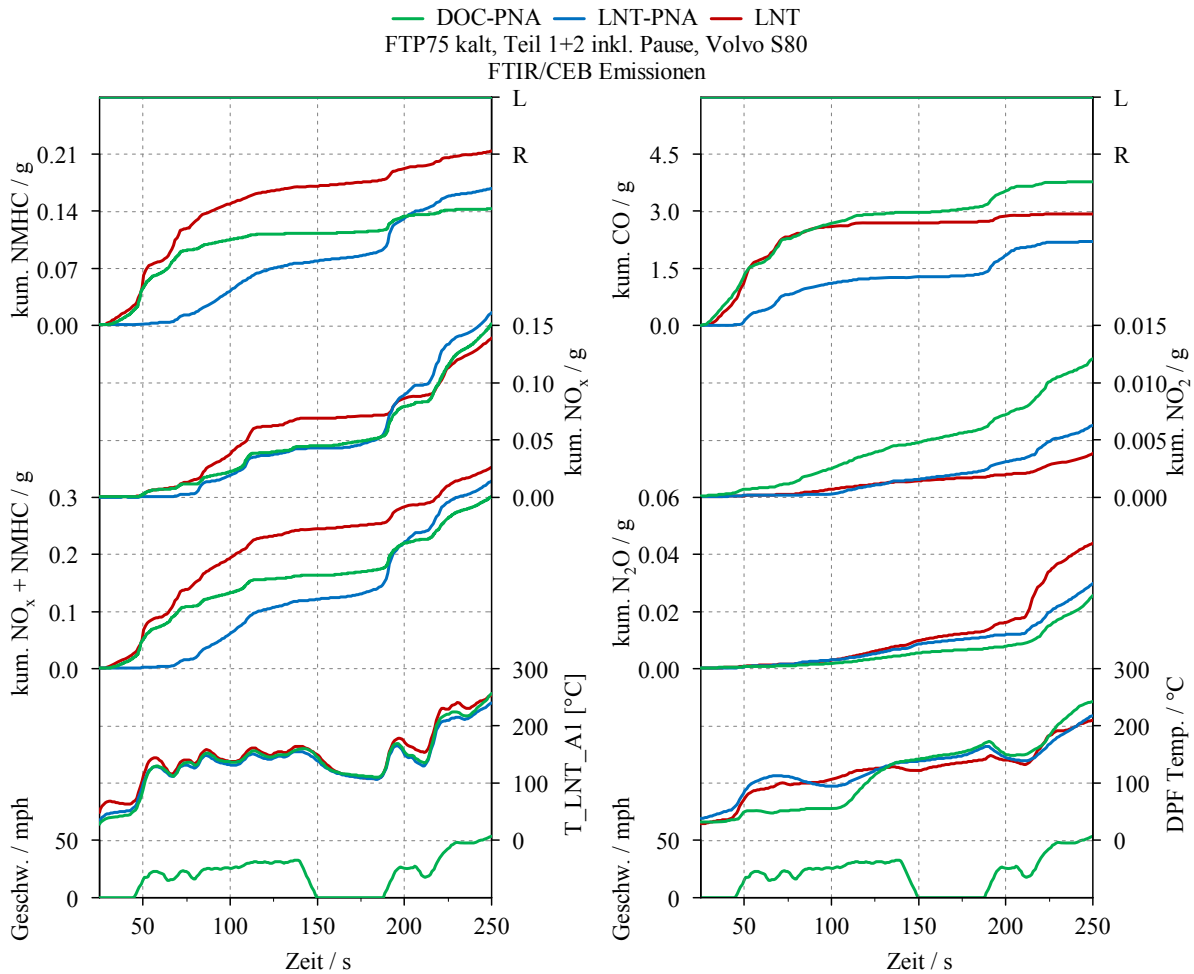


Abbildung 6.14: Kumulierte Emissionsverläufe der einzelnen Abgasnachbehandlungssysteme in den ersten 250s des FTP75

Bei Vergleich der Summenergebnisse zeigen sich die Vor- und Nachteile der jeweiligen Systeme. Durch die bessere Konvertierung der Kohlenwasserstoffe konnte das DOC-PNA System trotz schlechterer NO_x Ergebnisse den SULEV30 Grenzwert unterbieten. Hier ist das System mit LNT-PNA jeweils genau zwischen DOC-PNA und LNT. Die Einhaltung der Lachgasemissionen stellt ebenfalls eine Herausforderung dar. Auch wenn nicht explizit darauf hin optimiert wurde, dürfte dieser Grenzwert neben der Kombination aus NO_x und NMHC die größte Aufgabe darstellen, abgesehen von den CO₂ Emissionen. Sowohl CO als auch CH₄ liegen bei allen Systemen unter dem Grenzwert.

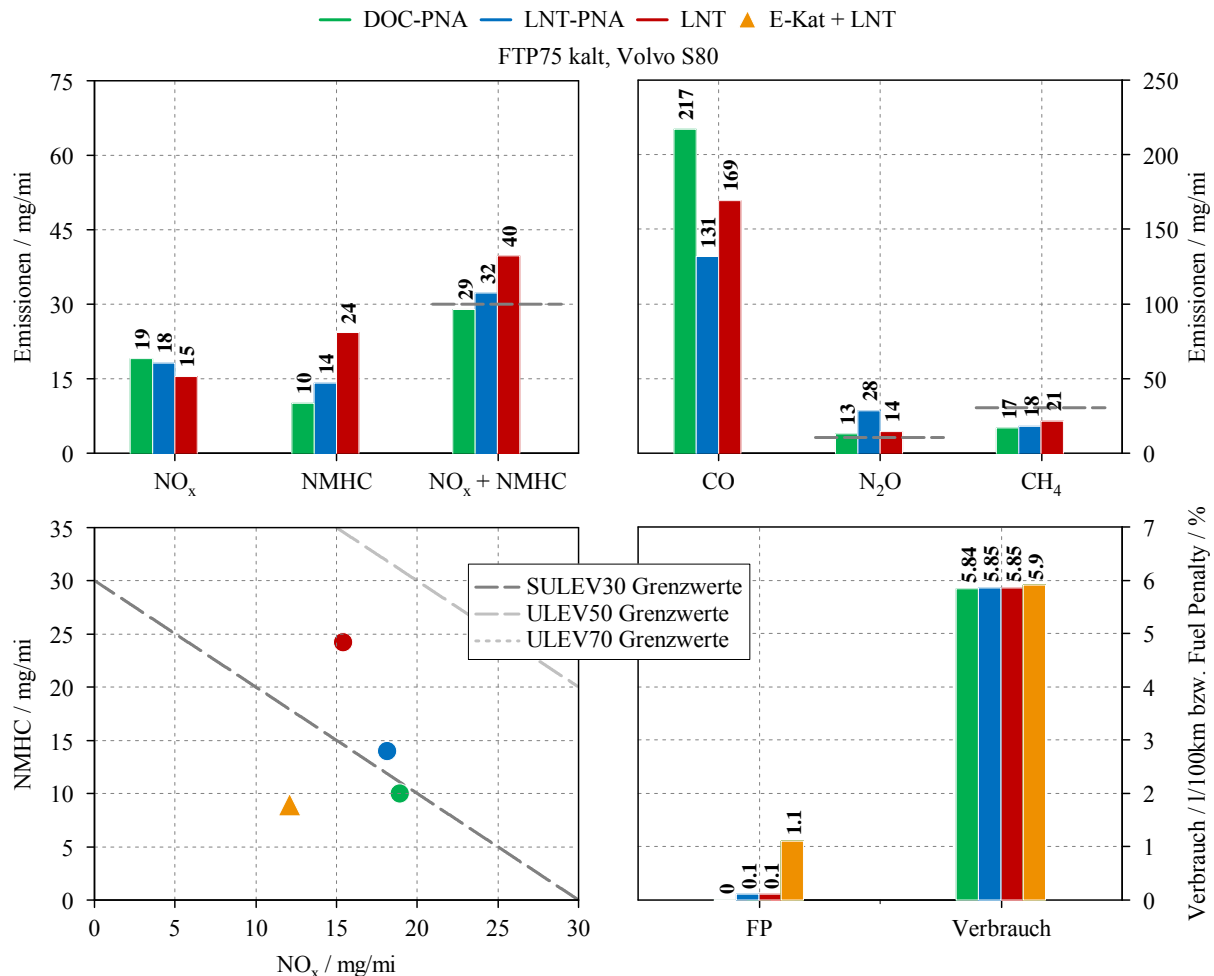


Abbildung 6.15: Gesamtemissionen der einzelnen Abgasnachbehandlungssysteme

Bisherige Untersuchungen am Institut mit gleichem Motor und vergleichbarer Systemkonfiguration konnten bereits den SULEV30 Grenzwert am Motorprüfstand mit elektrischer Heizlast erfüllen. In Abbildung 6.15 ist das Ergebnis aus NO_x und nicht methanhaltigen Kohlenwasserstoffen in der Summengrafik links unten eingezeichnet. Bei dem damaligen System handelte es sich wie eingangs bereits erwähnt um ein System bestehend aus NO_x Speicherkatalysator (LNT), katalytisch beschichteten Dieselpartikelfilter (cDPF), Unterboden SCR in Kombination mit einem elektrisch beheizbaren Katalysator (E-Kat) direkt nach dem Turbolader.

Durch die zusätzlich generierte Wärme konnte der Light-Off im SCR früher erreicht werden. Die Stickoxide konnten somit früher reduziert werden, was das bessere Ergebnis im Vergleich zu den drei hier untersuchten Systemen erklärt.

Auch wenn noch eine Differenz sowohl im Bereich der NO_x Emissionen als auch der NMHC der Systeme zu jenem mit E-Kat besteht, konnte gezeigt werden das auch ohne zusätzliche Heizmaßnahmen und den damit verbundenen Nachteilen wie Kraftstoffmehrverbrauch und Systemkomplexität die Erfüllung der strengen SULEV30 Richtlinie zumindest am Motorprüfstand mit Teilen im degreenten Zustand möglich ist.

7 Zusammenfassung

Die Untersuchungen konnten zeigen, dass mit dem Einsatz modernster Abgasnachbehandlungstechnologien die Einhaltung der Grenzwerte der SULEV30 Emissionsrichtlinie am Motorprüfstand mit degreenten Katalysatoren möglich ist. Dies wurde zudem erstmals ohne die Verwendung zusätzlicher Heizmaßnahmen erreicht, was Vorteile hinsichtlich Kraftstoffmehrverbrauch und Systemkomplexität mit sich bringt.

Die Basis dieser Arbeit bildete dabei die Untersuchung dreier verschiedener Katalysatoren auf ihr Potential zur Stickoxidreduzierung. Durch die motornahe Anbringung sind diese Konzepte daher insbesondere für die so kritische Phase nach dem Motorkaltstart von großer Bedeutung. Durch den kombinierten Grenzwert aus Stickoxiden und nicht methanhaltigen Kohlenwasserstoffen der LEVIII Emissionsgesetzgebung müssen die Konzepte neben einer NO_x Adsorption auch HC effizient oxidieren, was wiederum einen frühen Light-Off voraussetzt.

Hier zeigt vor allem die Kombination aus herkömmlichem Dieseloxydationskatalysator mit zusätzlicher Beschichtung zur passiven NO_x Adsorption (DOC-PNA) vielversprechende Ergebnisse. Die Konvertierung von CO und HC findet bei diesem Katalysator bereits bei äußerst niedrigen Temperaturen statt. Ein weiterer Vorteil dieses Konzepts besteht in der thermischen Desorption der Stickoxide, was keinerlei Regeneration durch unterstöchiometrischen Betrieb nötig macht. Das Maximum der NO_x Speicherfähigkeit wird bereits bei niedrigen 200°C erreicht, die absolut eingespeicherte Menge an Stickoxiden ist bei diesem System allerdings deutlich niedriger als bei den anderen. Durch richtige Auslegung reicht dies aber zur Reduktion der Stickoxide nach Kaltstart bis zum Anspringen nachfolgender selektiv reduzierender Abgasnachbehandlungskonzepte wie SDPF und SCR. Es muss jedoch sichergestellt werden, dass der DOC-PNA auch für jeden Kaltstart entleert ist. Der LNT-PNA als Kombination eines NO_x Speicherkatalysators mit zusätzlicher PNA-Beschichtung zeigt hier eine wesentlich höhere Einspeicherung der Stickoxide, muss jedoch prinzipbedingt in zeitlichen Abständen durch Fettbetrieb regeneriert werden. Beide Systeme mit PNA-Beschichtung zeigten einen hohen Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf die NO_x Speicherfähigkeit. Durch die bessere Konvertierung von CO und HC weisen die PNA-Konzepte ein höheres NO_2/NO_x Verhältnis auf, was den kontinuierlichen Rußabbrand im DPF sowie die DeNO_x Reaktionen im SCR fördert. Im Laufe der Untersuchungen mussten jedoch Alterungserscheinungen der PNA Beschichtung beim DOC-PNA beobachtet werden. Die NO_x Speicherkapazität sowie der Light-Off von CO und HC verschlechterten sich deutlich. Im vorliegenden Fall könnte eine Vergiftung der PNA Beschichtung durch Ammoniak der Grund dafür sein. Durch den NH_3 Schlupf nach SDPF wird ein Teil des Ammoniaks über die Niederdruck-AGR dem Motor rückgeführt, den es teilweise unverändert verlässt und so in den Katalysator gelangt.

Beim dritten Konzept handelt es sich um einen herkömmlichen NO_x Speicherkatalysator (LNT). Dieser weist im Vergleich die größte NO_x Speicherfähigkeit auf, wenngleich die Stickoxide hier erst bei höheren Temperaturen eingelagert werden können. Dies bedingt höhere NO_x Emissionen nach Kaltstart, was, wie in Untersuchungen zuvor gezeigt wurde, durch den Einsatz eines elektrisch beheizten Katalysators kompensiert werden kann. Durch diesen wurde der Light-Off früher erreicht und begünstigt die Konvertierung zu Beginn im Prüfzyklus. Die Einspeicherung am Barium zeigt wesentlich geringeren Einfluss der Raumgeschwindigkeit als dies bei den PNA-Konzepten der Fall ist.

Bei Untersuchungen des LNT auf dessen Schwefelempfindlichkeit konnten nachweisliche Auswirkungen auf das Speicherverhalten beobachtet werden. Die durch den Schwefel versperrten Speicherplätze hindern weitere Stickoxide an der Nitratbildung und vermindern so die Effektivität der NO_x Adsorption. Sowohl bei stationären Messungen, als auch bei

dynamischen Versuchen im FTP75 wurden merklich schlechtere Ergebnisse erzielt. Das DeNO_x Verhalten wurde im Gegenzug dazu nur unwesentlich beeinflusst, eine höhere Verschwefelung hat aufgrund der geringeren eingespeicherten Stickoxidmenge kürzere Regenerationen zur Folge. Der Schwefel lagert sich dabei bis 200°C vor allem in Form von Schwefeldioxid (SO₂) ab, bei höheren Temperaturen hauptsächlich als Schwefeltrioxid (SO₃). Es konnte zudem ein Sättigungsverhalten über der Verschwefelungsdauer beobachtet werden, obwohl theoretisch noch genügend Speicherplätze im Katalysator zu Verfügung stehen würden.

Bei der Desulfatisierung konnten durch abwechselnden Mager- und Fetttrieb in Abhängigkeit von Temperatur, L/R-Zeiten und dem Luftverhältnis neue Erkenntnisse der Schwefelausspeicherung gewonnen werden. Eine thermische Desorption des Schwefels durch reine Temperaturerhöhung ist dabei nicht zielführend. Die gewünschte Ausspeicherung durch SO₂ ist dabei nur bedingt effektiv, da die Mengen wesentlich geringer sind als bei Schwefelwasserstoff (H₂S), die Desulfatisierungsdauer aufgrund der längeren Mager- und Fettzeiten mehr Zeit in Anspruch nimmt und allein durch Auslagerung von SO₂ der Katalysator nicht vollständig entleert werden kann. H₂S wird hier in deutlich größeren Mengen pro Zeiteinheit ausgespeichert. Mit dem Ziel einer möglichst effizienten und kraftstoffarmen Desulfatisierungsprozedur konnte ein Bestpunkt bei einem Lambda von 0,94 und langen L/R-Zeiten gefunden werden.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Schadstoffbildung im Dieselmotor über dem Luftverhältnis [2]	2
Abbildung 2.2: Partikelzusammensetzung bei dieselmotorischer Verbrennung [4].....	4
Abbildung 2.3: Temperaturabhängiger Geschwindigkeitskoeffizient der ersten Zeldovich-Reaktion [5].....	5
Abbildung 2.4: LEVIII Flottengrenzwerte über den Modelljahren 2015 bis 2025 [6].....	8
Abbildung 2.5: Geschwindigkeitsprofil im FTP75 Prüfzyklus [6].....	9
Abbildung 2.6: Geschwindigkeitsprofil im US06 Prüfzyklus [6].....	9
Abbildung 2.7: Vergleich der Abgasnormen in USA und Europa.....	10
Abbildung 2.8: Schadstoffbildung in Abhängigkeit von Luftverhältnis und Temperatur [3] .	11
Abbildung 2.9: a Hochdruck- sowie b Niederdruck-AGR [7].....	12
Abbildung 2.10: Funktionsweise eines keramischen Dieselpartikelfilters, oben quadratischer Kanalquerschnitt, unten Octosquare-Design [8]	14
Abbildung 2.11: Abhängigkeit der NO _x Konvertierung vom NO ₂ /NO Verhältnis vor SCR [3]	15
Abbildung 2.12: Schematischer Aufbau eines SCR Abgasnachbehandlungssystems [8]	15
Abbildung 2.13: Alterung eines Speicherkatalysators in Form von Sinterung [10]	18
Abbildung 3.1: Ansicht des Prüfstandaufbaus	19
Abbildung 3.2: Abgasseitige Konfiguration des Motors	20
Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus	22
Abbildung 4.1: Charakterisierung am Synthesegasprüfstand [18].....	26
Abbildung 4.2: Schema der Versuchsanordnung zur Untersuchung der NO _x Speicherkonzepte	28
Abbildung 4.3: Untersuchte Betriebspunkte der Katalysatoren.....	29
Abbildung 4.4: Stickoxidverläufe vor und nach Katalysator bei Speicher-Test für DOC-PNA	29
Abbildung 4.5: NO _x Speicherfähigkeit (links) und NO ₂ zu NO _x Verhältnis (rechts) über Temperatur	30
Abbildung 4.6: Vergleich der NO _x Speicherfähigkeit über Temperatur bei verschiedenen Raumgeschwindigkeiten	31
Abbildung 4.7: Vergleich der NO _x Speicherfähigkeit über Temperatur bei verschiedenen NO _x Schlüpfen (links) und über verschiedene Raumgeschwindigkeiten (rechts)	32
Abbildung 4.8: Beginn der Ein- bzw. Ausspeicherung beim DOC-PNA.....	33
Abbildung 4.9: Beginn der Ein- bzw. Ausspeicherung beim LNT-PNA.....	34
Abbildung 4.10: Verhalten der Speicherkatalysatoren beim Light-Off bei 200°C (links) und 300°C (rechts)	35
Abbildung 4.11: Kumulierte Emissionsverläufe nach Katalysator im FTP75.....	36
Abbildung 4.12: Kumulierte Emissionsverläufe nach Katalysator in den ersten 250s des FTP75	37
Abbildung 4.13: NH ₃ Rückführung über das ND-AGR in die Saugrohranlage	38
Abbildung 4.14: Alterungserscheinungen des DOC-PNA-Konzepts, links bei 1000 min ⁻¹ und 50% Schlupf, rechts über einen Betriebspunkt	39
Abbildung 4.15: Alterungserscheinungen des DOC-PNA bzgl. Light-Off-Verhalten	39
Abbildung 5.1: Schema der Versuchsanordnung zur Untersuchung der Ver- und Entschwefelung eines Speicherkatalysators.....	41
Abbildung 5.2: Auswirkungen der unterschiedlichen Verschwefelungsgrade auf den Speicherkatalysator über der Temperatur	43
Abbildung 5.3: Vergleich zwischen entschwefeltem und verschwefeltem (12h) Katalysator bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten	44
Abbildung 5.4: Reproduzierbarkeit der Speicher-Tests.....	45

Abbildung 5.5: Verhalten bei unterschiedlichem Verschwefelungsgrad beim Light-Off bei 200°C (links) und 300°C (rechts).....	46
Abbildung 5.6: Kumulierte Emissionsverläufe der unterschiedlichen Verschwefelungsgrade nach Katalysator im FTP75	47
Abbildung 5.7: Kumulierte Emissionsverläufe der unterschiedlichen Verschwefelungsgrade nach Katalysator in den ersten 250s des FTP75.....	48
Abbildung 5.8: Kumulierte Emissionsverläufe des min. und max. Verschwefelungsgrades nach Katalysator im US06.....	49
Abbildung 5.9: Unterstöchiometrischer Betrieb zur Regeneration des Speicherkatalysators .	50
Abbildung 5.10: Unterschied zwischen reiner Temperaturrampe und L/R-Regeneration.....	51
Abbildung 5.11: Ausspeicherung der Schwefelkomponenten im Detail	52
Abbildung 5.12: Wasserstoff- und Kohlenmonoxidkonzentration im Katalysator über Lauflänge und Zeit [20].....	53
Abbildung 5.13: Reaktionsmechanismen im Speicherkatalysator während einer Desulfatisierung [21].....	54
Abbildung 5.14: Einfluss der Temperatur auf das Desorptionsverhalten	55
Abbildung 5.15: Temperaturgrenzen für die Zeiten von Mager- und Fettbetrieb	56
Abbildung 5.16: Bilanzierung der Schwefelmengen vor, im und nach dem Katalysator	57
Abbildung 5.17: Schwefeinspeicherung und -bilanzierung bei unterschiedlichen Temperaturen	58
Abbildung 5.18: Speicherverhalten von Schwefel über der Temperatur im US06 Prüfzyklus	59
Abbildung 5.19: Speicherverhalten von Schwefel über der Temperatur im FTP75 Prüfzyklus	59
Abbildung 5.20: Lambdavarisation während Desulfatisierung	60
Abbildung 5.21: Verlauf der Schwefelkonzentrationen und -mengen bei einem λ -Schnitt über der Magerzeit.....	61
Abbildung 5.22: Maximale Schwefelauslagerungen in Abhängigkeit vom Luftverhältnis und den L/R-Zeiten	62
Abbildung 5.23: H ₂ und CO Konzentrationen bei Durchbruch am Austritt des Katalysators.	62
Abbildung 5.24: Ermittlung des kraftstoffspezifischen Schwefelaustrags	63
Abbildung 5.25: Ungünstige Bereiche in Bezug auf Kraftstoffmehrverbrauch und Auslagerungsmenge	64
Abbildung 6.1: Schema der Versuchsanordnung des PNA-SDPF-SCR Systems	66
Abbildung 6.2: Schema der Versuchsanordnung des LNT-cDPF-SCR Systems	67
Abbildung 6.3: Fähigkeit der Stickoxidreduktion von DOC-PNA und SDPF im Stationärbetrieb	68
Abbildung 6.4: Kumulierte Emissionsverläufe nach den einzelnen Abgaskomponenten im FTP75.....	69
Abbildung 6.5: Kumulierte Emissionsverläufe nach den einzelnen Abgaskomponenten in den ersten 250s des FTP75.....	70
Abbildung 6.6: Gesamtemissionen der unterschiedlichen Abgaspositionen	71
Abbildung 6.7: Kumulierte Emissionsverläufe nach den einzelnen Abgaskomponenten im FTP75.....	72
Abbildung 6.8: Kumulierte Emissionsverläufe nach den einzelnen Abgaskomponenten in den ersten 250s des FTP75.....	73
Abbildung 6.9: Gesamtemissionen der unterschiedlichen Abgaspositionen	74
Abbildung 6.10: Kumulierte Emissionsverläufe nach den einzelnen Abgaskomponenten im FTP75.....	75
Abbildung 6.11: Kumulierte Emissionsverläufe nach den einzelnen Abgaskomponenten in den ersten 250s des FTP75	76
Abbildung 6.12: Gesamtemissionen der unterschiedlichen Abgaspositionen	77

Abbildung 6.13: Kumulierte Emissionsverläufe der einzelnen Abgasnachbehandlungssysteme im FTP75.....	78
Abbildung 6.14: Kumulierte Emissionsverläufe der einzelnen Abgasnachbehandlungssysteme in den ersten 250s des FTP75.....	79
Abbildung 6.15: Gesamtemissionen der einzelnen Abgasnachbehandlungssysteme	80
Abbildung 0.1: verschiedene Abgastestzyklen für PKW [4]	89

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Geschwindigkeitskoeffizienten des Zeldovich-Mechanismus [5]	6
Tabelle 2.2: Abgasmassenemissionsstandards für PKW und LDT nach LEVIII [6].....	8
Tabelle 3.1: Technische Daten	20
Tabelle 3.2: Molmassen der Schadstoffe	23
Tabelle 4.1: Technische Details der PNA Speicherkatalysatoren [18]	26
Tabelle 4.2: Technische Details des LNT Speicherkatalysators	27
Tabelle 5.1: Verschwefelungsgrade	42

Literaturverzeichnis

- [1] A. Wimmer, Thermodynamik des Verbrennungsmotors, Graz: IVT TU Graz, 2012.
- [2] R. Pischinger, T. Sams und M. Klell, Thermodynamik der Verbrennungskraftmaschine, Wien: Springer-Verlag, 2009.
- [3] T. Sams, Schadstoffbildung und Emissionsminimierung bei Kfz, Graz: IVT TU Graz, 2010.
- [4] K. Mollenhauer und H. Tschöke, Handbuch Dieselmotoren, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2007.
- [5] G. P. Merker und R. Teichmann, Grundlagen Verbrennungsmotoren, Wiesbaden: Springer-Verlag, 2014.
- [6] Delphi, „Worldwide Emissions Standards Passenger Cars and Light Duty Vehicles,“ Delphi, Michigan, 2014.
- [7] H. Eichlseder, Verbrennungskraftmaschinen - Vertiefte Ausbildung, Graz: IVT TU Graz, 2012.
- [8] K. Reif, Dieselmotor-Management im Überblick, Wiesbaden: Springer-Verlag, 2014.
- [9] D. Chan, „Wechselwirkung zwischen Sauerstoff- und NO_x-Speicherung in Diesellabgaskatalysatoren,“ Universität Karlsruhe - Institut für technische Chemie und Polymerchemie, Universität Karlsruhe, 2009.
- [10] C. R. Wanek, A. Beichtbuchner und T. Überriegler, „DES/DEO Training - NSC NO_x Storage Catalyst,“ AVL List GmbH, Graz, 2012.
- [11] A. Mackensen, „NO_x-Minimierung durch Einsatz passiver NO_x-Adsorber,“ Institut für Engergieverfahrenstechnik und Brennstofftechnik, TU Clausthal, 2012.
- [12] T. V. Johnson, „Vehicular emissions control highlights of the annual Society of Automotive Engineers (SAE) international congress,“ Johnson Matthey, Corning, USA, 2013.
- [13] M. J. Ruth, „Cummins Next Generation Tier 2 Bin 2 Diesel Engine,“ Cummins Inc., USA, 2013.
- [14] AVL List GmbH, SESAM FTIR's User Guide, AVL List GmbH, 11.2007.
- [15] V&F Analyse- und Messtechnik GmbH, „AirSense,“ [Online]. Available: <http://www.vandf.com/de/produkte/vf-messgeraete/airsense/allgemeines.html>. [Zugriff am 18 03 2015].
- [16] V&F Analyse- und Messtechnik GmbH, „H-Sense,“ [Online]. Available: <http://www.vandf.com/de/produkte/vf-messgeraete/hsense/allgemeines.html>. [Zugriff am 18 03 2015].
- [17] D. Samuelsen, J. Gerhardt, M. Strobel, H. Lüders und S. Scherer, „With Diesel into the age of super ultra low,“ in *14. Internationales Stuttgarter Symposium - Automobil- und Motorentchnik - Band 2*, Stuttgart, Springer Vieweg, 2014, pp. 595-623.
- [18] W. Linares-Rodriguez, „Status R&D EAS PC,“ AVL, Graz, 2014.

- [19] V. Schmeißer und J. Koop, „Modellierung und Simulation der NO_x-Minderung an Speicherkatalysatoren in sauerstoffreichen Abgasen,“ Institut für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT), Institut für Technische Chemie und Polymerchemie (TCP), Stuttgart, Karlsruhe, 2006.
- [20] M. Brandecker, Experimentelle Untersuchungen an NO_x-Speicherkatalysatoren bei einem PKW-Dieselmotor, Technische Universität Graz: Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik, 2013.
- [21] K. Hadl, H. Eichlseder, E. Schutting, A. Beichtbuchner und L. Bürgler, „Diesel-Abgasnachbehandlungskonzepte für die Richtlinie LEV_{III} SULEV,“ Technische Universität Graz und AVL List GmbH, Graz, 2015.
- [22] R. Basshuvsen und F. Schäfer, Lexikon Motorentechnik: Der Verbrennungsmotor von A-Z, Bd. 2. Auflage, Wiesbaden: Vieweg Verlag, 2006.
- [23] A. Beichtbuchner, L. Bürgler, M. Weißbäck, R. Cerna und K. Hadl, „SULEV Emissions for PC Diesel? – An integrated approach for lowest emissions,“ AVL List GmbH, Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik TU Graz, Graz, 2014.
- [24] T. V. Johnson, „Corning Environmental Technologies,“ Corning Incorporated, Corning, 2012.

Anhang

A. Testzyklen

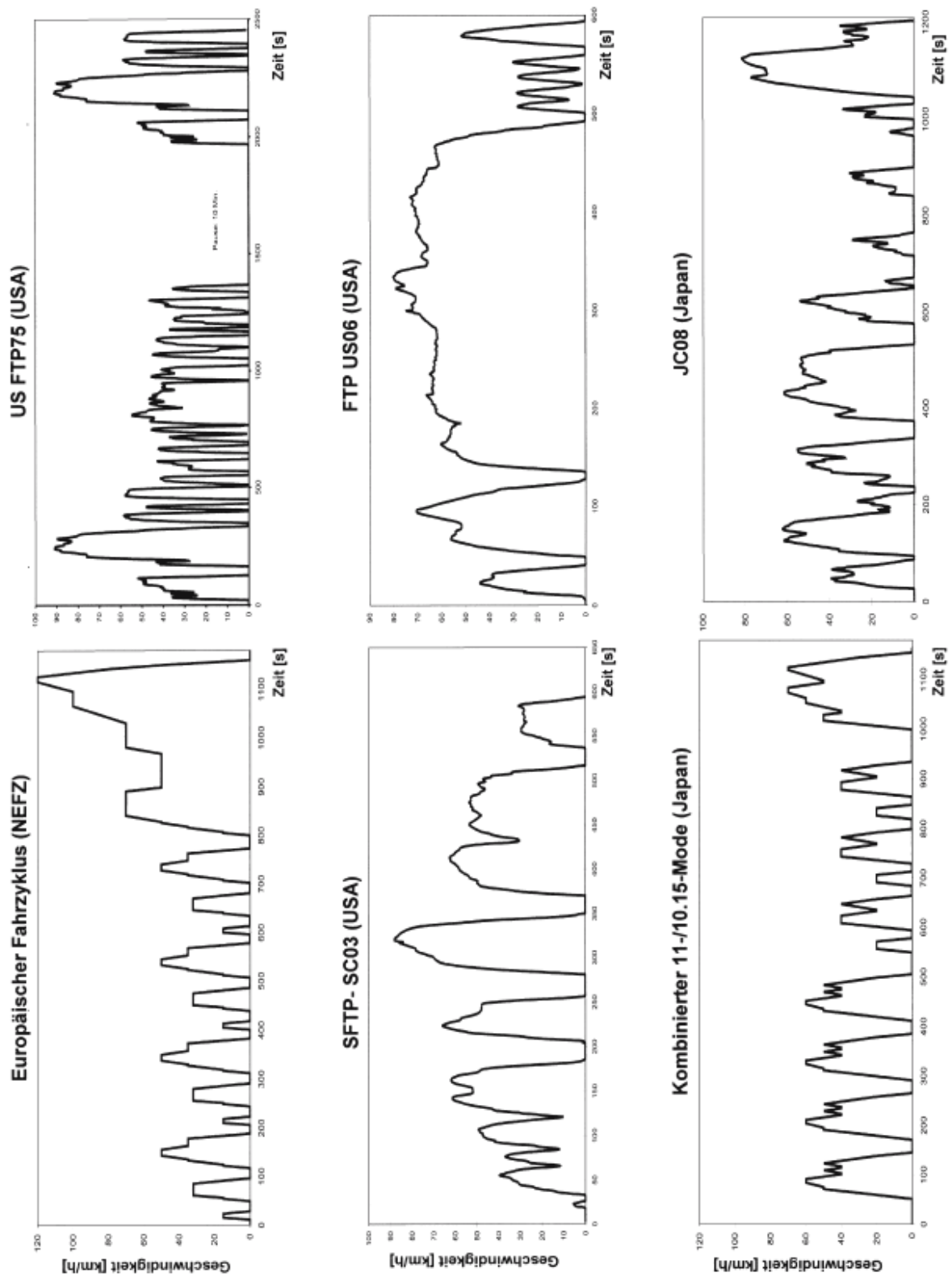


Abbildung 0.1: verschiedene Abgastestzyklen für PKW [4]