

Dissertation

Neue Herausforderungen bei einem Abgasnachbehandlungssystem mit integrierter SCR/DPF-Kombination am PKW-Dieselmotor

aufgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der technischen Wissenschaften unter der Leitung von

Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Bernhard Geringer

E315

Institut für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Thorsten Woog MSc.

Matrikelnummer: 1129895

Wildunger Straße 40, D-70372 Stuttgart

Wien, im Juni 2014

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Doktorand bei der Daimler AG in der Abteilung RD/RPD (Vorentwicklung PKW-Dieselmotoren) im Team Abgasnachbehandlung von Mai 2011 bis April 2014.

Für die Betreuung und Übernahme der vorliegenden Arbeit möchte ich mich bei Herrn Univ. Prof. Dr. Bernhard Geringer vom Institut für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik der TU Wien sehr herzlich bedanken. Herrn Ao. Univ. Prof. Dipl. Ing. Dr. Franz Winter danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferates.

Mein besonderer Dank gilt meinem Teamleiter Herrn Dr. Berthold Keppeler, der durch seine ausgezeichnete Unterstützung und seinem fachlichen Rat maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Ebenso danke ich meinen Teamkollegen Ortwin Balthes, Thomas Beckmann, Uwe Kronmüller, Herbert Latz und Siegfried Müller für die sehr angenehme und kollegiale Zusammenarbeit, sowie für die schnelle und unkomplizierte Unterstützung bei sämtlichen Problemstellungen. Außerdem möchte ich mich bei den Kollegen aus dem Team Verbrennung, Herrn Christian Covini für die Hilfe bei Problemen mit der Motorsteuerung und Prüfstandsautomatisierung, und Herrn Heiko Beil für die Unterstützung bei allen Fragen zum Thema Niederdruckabgasrückführung recht herzlich bedanken.

Bei Herrn Dr. Marcus Frey möchte ich mich für die Möglichkeit bedanken, im Rahmen einer Hospitanz die benötigten Simulationsrechnungen in der Abteilung RD/PMS in seinem Team durchführen zu können. In diesem Zusammenhang gilt mein Dank vor allem Dr. Karin Hauff für die Bereitstellung der Modelle und die tatkräftige Unterstützung bei allen Fragestellungen zum Thema Berechnung und Simulation.

Des Weiteren möchte ich mich sehr herzlich bei Herrn Herbert Gerstl für die Durchführung von Prüfstandsmessungen, im Rahmen der Kooperation mit der TU Wien, bedanken. Einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag zum Gelingen der Arbeit haben zudem alle Praktikanten und Diplomanden, sowie die Kollegen aus den Werkstatt- und Prüfstandsbereichen geleistet, denen ich ebenfalls meinen Dank aussprechen möchte.

Kurzfassung

Die weltweiten Ziele zur Reduktion der durchschnittlichen CO₂-Emission führen zu immer weiter abfallenden Abgastemperaturen. Für die katalytische Abgasnachbehandlung von Stickoxiden wird es dadurch deutlich schwieriger die gleichzeitig strenger werdenden gesetzlichen Emissionsgrenzwerte zu erfüllen. Motornahe SCR-Systeme spielen bei zukünftigen Abgasnachbehandlungskonzepten beim Dieselmotor eine entscheidende Rolle, um diesen gestiegenen Anforderungen begegnen zu können.

Der Partikelfilter mit integrierter SCR-Beschichtung (SDPF) stellt dabei eine sehr zentrale Komponente dar. Dieser bietet für den Stickoxidumsatz ein deutlich höheres Temperaturniveau und die sehr engen Platzverhältnisse im Motorraum werden durch die Kombination der Filter- und SCR-Funktion optimal ausgenutzt.

In dieser Arbeit wird zunächst auf neue Wechselwirkungen mit dem Gesamtsystem aus inner- und außermotorischer Abgasnachbehandlung eingegangen, wobei der Fokus auf der Kombination des motornahen SCR-Systems mit der Niederdruck-Abgasrückführung (ND-AGR) liegt. Hier ergeben sich aufgrund einer möglichen NH₃-Rückführung und der Änderung der Zusammensetzung des zurückgeführten Abgases eine verstärkte N₂O-Bildung sowie Auswirkungen auf die Stickoxidentstehung im Brennraum. Im Hochtemperaturbereich zeigen sich durch die Kombination beider Systeme ebenfalls starke Wechselwirkungen, die im Rahmen dieser Arbeit am Motorprüfstand und mit Hilfe der Simulation untersucht werden.

Der SDPF besitzt im Vergleich zu einem konventionellen DPF eine deutlich höhere Porosität und einen größeren mittleren Porendurchmesser, um die sehr große Menge an SCR-Washcoat in der Filterwand unterbringen zu können. Es werden dabei die sehr starken Abhängigkeiten zwischen dem NO_x-Umsatz, der Partikelabscheidung und dem Gegendruckverhalten des Filters im Rahmen dieser Arbeit näher betrachtet.

Durch die Integration der SCR-Funktionalität auf dem Partikelfilter ergeben sich ebenfalls neue Wechselwirkungen durch den direkten Kontakt des Cu-Zeolith-Washcoats mit der sich in und auf der Filterwand ausbildenden Rußschicht. Der Einfluss der Dosierung der Harnstoff-Wasser-Lösung (HWL) auf den kontinuierlichen Rußabbrand wird anhand von Prüfstandmessungen und Simulationsrechnungen genauer untersucht. Darüber hinaus werden Reaktionen betrachtet, die sich aufgrund des dosierten Ammoniaks und den im Abgas enthaltenen Stickoxiden in Verbindung mit Ruß ergeben. Die Auswirkungen einer sich auf dem Filter ausbildenden Rußschicht auf den Stickoxidumsatz und die NH₃-Speicherfähigkeit des SDPF bilden den Abschluss der durchgeführten Untersuchungen.

Abstract

Because of global environmental issues, improved fuel economy and the reduction of mean CO₂-emissions lead to further decreasing exhaust temperatures. For the catalytic exhaust aftertreatment it becomes increasingly difficult to fulfill the more stringent emission limits. In order to meet these challenges close coupled SCR-systems play an important role in future exhaust aftertreatment concepts for diesel engines.

The particulate filter with SCR-coating (SDPF) is a central component for these systems. With this part there is a higher temperature level for NO_x-reduction and the very tight space conditions in the motor compartment are optimally used.

Within this work new interactions with the overall system of internal and external exhaust aftertreatment are discussed with a focus on the combination of the close coupled SCR-system with the LP-EGR. Because of returning ammonia and the change in the composition of the recirculated exhaust gas there is an increasing formation of dinitrogen oxide and effects on nitric oxide formation in the combustion chamber. At high temperatures also strong interactions arise by the combination of the two systems, which are investigated in this work on the engine test bench and using the simulation.

In comparison with a conventional DPF, the SDPF has a significantly higher porosity and a larger average pore diameter to accommodate the very large amount of SCR-washcoat in the filter wall. There are very strong dependencies between the NO_x-conversion, the particle separation and the back pressure behavior of the filter, which are regarded in this thesis in more detail.

The integration of the SCR functionality on the particulate filter also results in new interactions of the Cu-zeolite washcoat with soot. The influence of the urea water solution dosage on the continuous soot regeneration effect is examined more closely by means of test bench measurements and simulations. In addition reactions are considered, which arise due to the ammonia dosing and the nitrogen oxides contained in the exhaust gas in combination with the soot loading. The effects of the soot layer on the NO_x-conversion and on NH₃-storage capacity of the SDPF form the conclusion of this thesis.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	V
Tabellenverzeichnis	X
Formelverzeichnis und Abkürzungen	XI
1 Einleitung	1
1.1 Motivation und Zielsetzung	5
2 Grundlagen / Stand der Technik	6
2.1 Chemische Grundlagen	6
2.1.1 Chemisches Gleichgewicht	6
2.1.1.1 Beeinflussung der chemischen Gleichgewichtslage . . .	7
2.1.2 Temperaturabhängigkeit chemischer Reaktionen / Arrhenius-Gleichung	8
2.1.3 Heterogene Katalyse	9
2.1.3.1 Film- und Porendiffusion	11
2.1.3.2 Adsorption / Desorption	11
2.1.3.3 Kinetik der heterogenen Katalyse	12
2.1.3.4 Reaktionsmechanismen / Geschwindigkeitsansätze . . .	14
2.2 Dieselmotorische Abgase	16
2.2.1 Kohlenstoffmonoxid CO	18
2.2.2 Unverbrannte Kohlenwasserstoffe HC	18
2.2.3 Partikelemissionen PM / PN	19
2.2.4 Stickoxide NO _x	21
2.2.5 Nicht limitierte Abgaskomponenten	24
2.2.5.1 Ammoniak NH ₃	25
2.2.5.2 Isocyansäure HNCO	25

2.2.5.3	Lachgas N ₂ O	25
2.2.5.4	Methan CH ₄	26
2.3	Maßnahmen zur Emissionsminderung	26
2.3.1	Innermotorische Maßnahmen	27
2.3.1.1	Abgasrückführung (AGR)	27
2.3.1.1.1	Hochdruck-Abgasrückführung	30
2.3.1.1.2	Niederdruck- / Mehrwege-Abgasrückführung	30
2.3.2	Außermotorische Maßnahmen	31
2.3.2.1	Autoabgaskatalysatoren	32
2.3.2.1.1	Katalysatorträger	32
2.3.2.1.2	Katalytische Beschichtung / Washcoat	33
2.3.2.1.3	Alterung / Deaktivierung	34
2.3.2.2	Oxidationskatalysator (DOC)	36
2.3.2.3	Partikelfilter (DPF)	39
2.3.2.4	NO _x -Speicherkatalysator (NSK)	42
2.3.2.5	Selektive katalytische Reduktion (SCR)	45
2.4	Motornahe SCR-Systeme	49
2.4.1	Potenziale motornaher SCR-Systeme	50
2.4.2	Partikelfilter mit SCR-Beschichtung (SDPF)	52
3	Methodik	56
3.1	Versuchsaufbau	56
3.1.1	Versuchsträger / Motor	56
3.1.2	Messtechnik	58
3.1.2.1	Überblick der verwendeten Messgeräte	58
3.1.2.2	Rollenprüfstand / CVS-Messtechnik	59
3.1.3	Prüfstands Aufbau	60
3.2	Übersicht der Muster / Katalysatoren	61
3.3	Auswertegrößen und Bewertungskriterien	63
3.3.1	Umsatz	63
3.3.2	Selektivität	64
3.3.3	Bilanzierung des NH ₃ -Füllstands	64
3.3.4	Fahrzyklen und Testreihen	65

3.3.4.1	NEFZ	66
3.3.4.2	FTP75	67
3.3.4.3	Sonstige Fahrzyklen	68
3.3.4.4	Versuchsreihen	69
3.3.5	Sonstige Kenngrößen	70
3.4	Simulation	70
4	Ergebnisse und Diskussion	73
4.1	Wechselwirkungen mit dem Gesamtsystem	73
4.1.1	NH ₃ -Rückführung über ND-AGR	74
4.1.2	”NO _x -freie” ND-AGR	87
4.1.3	NO _x -Umsatz bei SDPF-Regeneration mit ND-AGR	101
4.1.3.1	Simulation der SDPF-Regeneration mit ND-AGR	107
4.2	Neue Wechselwirkungen beim SDPF	114
4.2.1	Auswirkungen der Substrateigenschaften	114
4.2.1.1	H ₂ O-Einspeicherung beim SDPF	122
4.2.2	Wechselwirkungen zwischen der SCR-Funktionalität und Ruß	124
4.2.2.1	Einfluss der HWL-Dosierung auf den kontinuierlichen Rußabbrand	125
4.2.2.1.1	Simulation des kontinuierlichen Rußabbrands beim SDPF	132
4.2.2.2	SCR-Aktivität auf Ruß	144
4.2.2.3	Einfluss von Ruß auf NO _x -Umsatz	150
4.2.2.4	Auswirkungen von Ruß auf NH ₃ -Speicherfähigkeit	157
5	Zusammenfassung / Ausblick	163
	Literaturverzeichnis	XVII
	Anhang	XXXI
A.1	NO _x -freie AGR	XXXI
A.2	NO _x -Umsatz bei SDPF-Regeneration mit ND-AGR	XXXIII
A.3	Einfluss HWL-Dosierung auf CRT	XXXIV
A.3	SCR-Aktivität auf Ruß	XXXVII

A.5 Auswirkungen von Ruß auf NH₃-Speicherfähigkeit XXXVIII

Abbildungsverzeichnis

1.1	Entwicklung des Diesel-Anteils am PKW-Bestand in Österreich seit 1980 . . .	1
1.2	Entwicklung der EU-Emissionsgrenzwerte für Diesel-PKW seit 1992	2
1.3	Verschärfung der CARB-Emissionsgrenzwerte [9]	3
1.4	Entwicklung der CO ₂ -Ziele weltweit [10]	3
1.5	Zukünftige Entwicklung der Abgasnachbehandlung aufgrund steigender Anforderungen der CO ₂ -Gesetzgebung	4
2.1	Ablauf einer heterogen katalysierten Gasphasenreaktion $A_G \rightarrow P_G$ [17] . . .	9
2.2	Teilschritte einer heterogen katalysierten Reaktion [19]	10
2.3	Typische Konzentrationsverläufe für eine heterogen katalysierte Reaktion bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen [19]	13
2.4	Schematische Darstellung des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus [22] . . .	14
2.5	Schematische Darstellung Eley-Rideal-Mechanismus [22]	15
2.6	Rohemissionen des Dieselmotors [24]	16
2.7	Schadstoffkonzentrationen im Abgas aufgetragen über dem Luftverhältnis . .	17
2.8	Typische Partikelzusammensetzung beim Dieselmotor [23]	19
2.9	Thermische NO-Bildung im Brennraum	22
2.10	Simultangleichgewicht zwischen NO, N ₂ O und NO ₂ als Funktion der Temperatur [38]	24
2.11	Einfluss der AGR-Rate auf NO _x - und Partikelemissionen, sowie resultierendes λ für verschiedene Temperaturen nach Verdichter [23]	29
2.12	Schematische Darstellung der HD- und ND-AGR	30
2.13	Alterungsmechanismen eines Katalysators [64]	34
2.14	HRTEM-Aufnahmen eines frischen und thermisch gealterten Katalysators [66]	35
2.15	NO ₂ -Ausbeute während des HC- und CO-„Light-Off“ [75]	38
2.16	Aufbau eines keramischen Wall-Flow Dieselpartikelfilters [82]	39
2.17	Druckverlustverhalten über Filterbeladung beim DPF [82]	40
2.18	Funktionsweise des NO _x -Speicher-katalysators [96]	44

2.19	NO _x -Umsatz eines NSK über der Temperatur im frischen und gealterten Zustand [51]	44
2.20	SCR-Umsatz über der Temperatur für verschiedene NO ₂ -Anteile [47]	47
2.21	Vergleich Cu-/Fe-/V-basierender SCR-Katalysatoren	49
2.22	Potenzialabschätzung zukünftiger Abgasnachbehandlungssysteme für verschiedene Fahrzeugsegmente [124]	50
2.23	NO _x -Umsatz aufgetragen über der Abgastemperatur für unterschiedliche Abgasnachbehandlungskomponenten	51
2.24	Schematischer Aufbau eines SDPF [125]	53
2.25	Vergleich des stationären NO _x -Umsatzes einer alten Zeolithtechnologie A mit einer neuen Technologie [126]	53
2.26	REM-Aufnahme einer porösen Filterwand mit SCR-Washcoat [130]	54
3.1	Aufladung, Luft- und Abgasführung des Versuchsmotors OM651	57
3.2	Aufbau des Rollenprüfstands mit CVS-Anlage [139]	60
3.3	Überblick Messstellen (allgemein)	61
3.4	Geschwindigkeitsprofil des NEFZ und des EU91 [7]	66
3.5	Geschwindigkeitsprofil des FTP75 und des UDDS	67
3.6	Geschwindigkeitsprofil des Artemis(CADC) und des BAB	68
3.7	Grundlegende Modellgleichungen bei Axitrap [143]	71
4.1	Vergleich eines konventionellen EU6-Systems mit ND-AGR und einer motornahen SCR-Systemvariante	74
4.2	Übersicht Prüfaufbau (NH ₃ -Rückführung über ND-AGR)	75
4.3	U _{NH₃} und S _{NH₃,N₂O} über den Brennraum bei 6 mg/s NH ₃ -Dosierung	76
4.4	U _{NH₃} und S _{NH₃,N₂O} über den Brennraum bei 12 mg/s NH ₃ -Dosierung	77
4.5	U _{NH₃} , S _{NH₃,NO} , S _{NH₃,NO₂} und S _{NH₃,N₂O} über den Brennraum bei 6 mg/s NH ₃ -Dosierung	77
4.6	U _{NH₃} und S _{NH₃,N₂O} über den DOC bei 6 mg/s NH ₃ -Dosierung (vor Brennraum)	78
4.7	Zusammenfassung der N ₂ O-Bildung im Brennraum und am DOC bei 12 mg/s NH ₃ -Dosierung	79
4.8	Im Versuchsfahrzeug (X204) verbaute Abgasanlagenvarianten	80
4.9	Vergleich der wichtigsten Betriebsparameter im FTP75 für die gefahrenen Anlagen- und HWL-Dosierungsvarianten	81
4.10	N ₂ O-Emission EoP und zurückgeführte NH ₃ -Menge bei AGA-Variante 1 für verschiedene HWL-Dosierungsvarianten	82

4.11	Beutelergebnisse der Schadstoffemissionen bei AGA-Variante 1 für verschiedene HWL-Dosierungsvarianten	83
4.12	N ₂ O-Emission EoP und zurückgeführte NH ₃ -Menge bei AGA-Variante 1 und 2 bei normaler HWL-Dosierung ($\alpha = 1$)	84
4.13	Beutelergebnisse der Schadstoffemissionen bei AGA-Variante 1 und 2 bei normaler HWL-Dosierung ($\alpha = 1$)	85
4.14	CO-, HC- und NO _x -Emissionsverläufe bei BP1 mit $\alpha = 2$	88
4.15	NO _x - und NH ₃ -Emissionsverläufe bei BP1 mit $\alpha = 2, 4$ und 6	89
4.16	NO _x - und NH ₃ -Emissionsverläufe bei BP1 mit $\alpha = 2, 4$ und 6 (2000 s - 3000 s)	90
4.17	NO _x -Rohemissionsabsenkung über der ND-AGR-Rate für alle Betriebspunkte	91
4.18	Variation der HD- und ND-AGR am Betriebspunkt N = 2000 1/min und $p_{m,eff} = 7$ bar, ohne und mit HWL-Dosierung	92
4.19	NO-Dosierung vor LLK am Betriebspunkt N = 2000 1/min und $p_{m,eff} = 7$ bar, ohne ND-AGR	93
4.20	Änderung der NO-Bildung im Brennraum aufgrund von NO in der Ansaugluft	94
4.21	Zusammensetzung der NO _x -Rohemission am Betriebspunkt N = 2000 1/min, $p_{m,eff} = 7$ bar und 34 % ND-AGR, mit und ohne HWL-Dosierung	95
4.22	Vergleich der wichtigsten Betriebsparameter im FTP75 ($\alpha = 0$ und $\alpha = 1$) .	96
4.23	Vergleich von NO _{x,vor DOC} in den ersten 300 s des FTP75 ($\alpha = 0$ und $\alpha = 1$)	97
4.24	Vergleich der NO _x -Rohemissionen in Phase 2 des FTP75 ($\alpha = 0$ und $\alpha = 1$)	98
4.25	Vergleich der NO _x -Rohemissionen in Phase 3 des FTP75 ($\alpha = 0$ und $\alpha = 1$)	99
4.26	NO _x -Umsatz über der Raumeschwindigkeit ohne ND-AGR, $\alpha = 1$	103
4.27	NO _x -Umsatz und NO _x -Massenströme am Betriebspunkt 1 über der ND-AGR-Rate für $T_{vorSDPF} = 570$ °C	104
4.28	NO _x -Umsatz und NO _x -Massenströme am Betriebspunkt 1 über der ND-AGR-Rate für $T_{vorSDPF} = 600$ °C	105
4.29	NO _x -Umsatz und NO _x -Massenströme am Betriebspunkt 1 über der ND-AGR-Rate für $T_{vorSDPF} = 650$ °C	106
4.30	Vergleich des NO _x -Umsatzes über den SDPF zwischen der Messung und Simulation am BP2 bei $T_{vorSDPF} = 600$ °C ($\alpha = 1$ und $\alpha = 2$)	109
4.31	Vergleich der NO _x -Konversion der Simulationsrechnungen mit unterschiedlicher O ₂ - und NO _x -Eingangskonzentration	110
4.32	Vergleich der normierten Reaktionsraten der SCR-Reaktionen und der NH ₃ -Oxidation bei konstantem O ₂ und $\alpha = 1$	111

4.33	NO _x -Umsatz über den SDPF bei verschiedenen NO _x -Eingangskonzentrationen und Temperaturen bei $\alpha = 1$	112
4.34	"Trade-off" zwischen NO _x -Umsatz, Δp und Partikelabscheidung beim SDPF	115
4.35	Aufbau der Abgasanlage im Versuchsfahrzeug W212-362	115
4.36	NO _x -Umsatz im NEFZ bei verschiedenen SDPF-Technologien	117
4.37	NO _x -Umsatz im FTP75 bei verschiedenen SDPF-Technologien	117
4.38	NO _x -Umsatz im Artemis bei verschiedenen SDPF-Technologien	118
4.39	Einfluss der Washcoatmenge und der Substrateigenschaften auf den Differenzdruck Δp_{SDPF}	119
4.40	Differenzdruck Δp_{Filter} , PM und PN nach Filter für unterschiedliche Partikelfiltertechnologien	121
4.41	Vergleich der H ₂ O-Einspeicherung beim cDPF und SDPF	123
4.42	Übersicht Prüfstands Aufbau (Einfluss der HWL-Dosierung auf CRT-Effekt) .	125
4.43	Rußbelastung im NEFZ	126
4.44	Vergleich der Filterrestbelastung von cDPF und SDPF ($\alpha = 0$ und $\alpha = 1$) nach BP1 und BP2	127
4.45	Vergleich von ΔCO_{Filter} bei $\alpha = 0$ und $\alpha = 1$ (BP1)	128
4.46	Vergleich von ΔCO_{Filter} bei $\alpha = 0$ und $\alpha = 1$ (BP2)	129
4.47	Vergleich der verschiedenen Varianten nach der Berußung im NEFZ	130
4.48	Wechselwirkung der CRT- und SCR-Reaktion beim SDPF	131
4.49	Abgleich der Simulation mit der Messung am Betriebspunkt N = 1500 1/min und $p_{m,eff} = 21$ bar ohne aktive HWL-Dosierung	134
4.50	Vergleich der Simulation mit der Messung am Betriebspunkt N = 1500 1/min und $p_{m,eff} = 21$ bar mit aktiver HWL-Dosierung ($\alpha = 1,44$)	135
4.51	Darstellung der NO ₂ -Konzentration im radialen Schnitt durch einen Einlasskanal und die angrenzende Wand über der Filterlänge	137
4.52	Vergleich der Rußabnahme bei den verschiedenen Varianten am Basispunkt .	137
4.53	NO ₂ -Verteilung im Filter bei den verschiedenen Varianten am Basispunkt zum Zeitpunkt $t = 100$ s und $t = 3000$ s	139
4.54	Kontinuierlicher Rußabbrand bei den verschiedenen Filtervarianten zwischen $T_{vor Filter} = 330$ °C und $T_{vor Filter} = 420$ °C	140
4.55	Kontinuierlicher Rußabbrand und NO _x -Umsatz über α beim SDPF	141
4.56	NO ₂ -Verteilung im SDPF bei unterschiedlichen α zum Zeitpunkt $t = 100$ s .	142
4.57	Kontinuierlicher Rußabbrand und NO _x -Umsatz beim SDPF für verschiedene Anfangsbelastungen	143

4.58	Übersicht Prüfstands Aufbau (SCR-Aktivität auf Ruß)	144
4.59	NO _x -Umsatz über unbeschichteten SDPF mit 0 und 6 g/l Rußbelastung und gasförmiger NH ₃ -Dosierung ($\alpha = 1$ und $\alpha = 2$)	146
4.60	Vorgeschlagener Mechanismus für SCR auf Dieselruß [147]	147
4.61	N ₂ O-Konzentration vor und nach Filter bei einer Rußbelastung von 0 g/l und 6 g/l ($\alpha = 0$ und $\alpha = 1$)	148
4.62	Vergleich des NO _x -Umsatzes zwischen gasförmiger NH ₃ - und flüssiger HWL- Dosierung ($\alpha = 1$ und $\alpha = 2$)	149
4.63	Übersicht Prüfstands Aufbau (Einfluss von Ruß auf NO _x -Umsatz)	150
4.64	NO _x -Umsatz über SDPF mit einer Rußbelastung von 0 g/l bis 6 g/l bei nied- rigem NO ₂ -Niveau ("low NO ₂ "-DOC)	151
4.65	NO _x -Umsatz über SDPF mit einer Rußbelastung von 0 g/l bis 6 g/l bei mitt- lerem NO ₂ -Niveau ("mid NO ₂ "-DOC)	152
4.66	NO _x -Umsatz über SDPF mit einer Rußbelastung von 0 g/l bis 6 g/l bei hohem NO ₂ -Niveau ("high NO ₂ "-DOC)	153
4.67	Vergleich des NO _x -Umsatzes der DOC-Varianten bei 0 g/l und 6 g/l Rußbe- lastung im Temperaturbereich $T_{vor\ SDPF} \leq 300$ °C	154
4.68	Vergleich von ΔN_2O_{SDPF} für die verschiedenen DOC-Varianten bei 0 g/l und 6 g/l Rußbelastung	156
4.69	NH ₃ -Speicherfüllstand für den "high-NO ₂ "-DOC bei verschiedenen Rußbe- lastungen	158
4.70	NH ₃ -Speicherfüllstand beim SDPF und unbeschichtetem Filter bei 0 g/l und 6 g/l Rußbelastung	159
4.71	NH ₃ -Masse nach SDPF bei stufenweiser Temperaturerhöhung am Heißgas- prüfstand	161

Tabellenverzeichnis

3.1	Technische Daten OM651 [45]	57
3.2	Verwendete externe Messtechnik	58
3.3	Nomenklatur der Messgrößen	61
3.4	Übersicht der verwendeten DPF-Substrate	62
3.5	Übersicht der verwendeten Substrat- und Beschichtungskombinationen	62
3.6	EU-Testreihe	69
3.7	USA-Testreihe	69
3.8	Übersicht der für die SDPF-Modellierung berücksichtigten chemischen Reaktionen	72
4.1	Übersicht der untersuchten Betriebspunkte (NH ₃ -Rückführung über ND-AGR)	75
4.2	Übersicht der untersuchten Betriebspunkte (NO _x -freie ND-AGR)	87
4.3	Übersicht der untersuchten Betriebspunkte (NO _x -Umsatz bei SDPF-Regeneration mit ND-AGR)	102
4.4	Übersicht der untersuchten Betriebspunkte (Einfluss der HWL-Dosierung auf CRT-Effekt)	126
4.5	Übersicht der untersuchten Betriebspunkte (SCR-Aktivität auf Ruß)	145
4.6	Übersicht über die eingesetzten DOC-Technologien	151

Formelverzeichnis und Abkürzungen

Lateinische Buchstaben

Symbol	Erläuterung	Dimension
c	Konzentration	—
D	Zurückgelegte Strecke	mi
E_a	Aktivierungsenergie	J mol^{-1}
FSN	Schwarzrauchzahl	—
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	—
k_0	Präexponentieller Faktor (Stoßfaktor)	—
K_c	Chemische Gleichgewichtskonstante	—
m	Masse	g
\dot{m}	Massenstrom	kg h^{-1}
N	Drehzahl	min^{-1}
\dot{n}	Stoffstrom	mol h^{-1}
PM	Partikelmasse	mg km^{-1}
PN	Partikelanzahl	km^{-1}
p	Druck	bar
$p_{m,eff}$	Effektiver Mitteldruck	bar
R	Universelle Gaskonstante	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
S	Selektivität	%
SV	Raumgeschwindigkeit	h^{-1}

Symbol	Erläuterung	Dimension
t	Zeit	s
T	Temperatur	°C
T ₂	Temperatur nach Verdichter	°C
T ₉₀	„Light-Off“-Temperatur	°C
U	Umsatz	%
V	Volumen	l
\dot{V}	Volumenstrom	m ³ h ⁻¹
v	Geschwindigkeit	km h ⁻¹
w	Radiale Koordinate	mm
x _{AGR}	Abgasrückführrate	%
z	Axiale Filterkoordinate	mm

Griechische Buchstaben

Symbol	Erläuterung	Dimension
α	Stöchiometrische HWL-Dosiermenge	-
Δ_{CO}	CO-Differenz	-
ΔH_R	Reaktionsenthalpie	J mol ⁻¹
Δm	Massenabnahme	g
Δp	Druckdifferenz	mbar
λ	Luftverhältnis	-
ν	Stöchiometrischer Koeffizient	-
φ	Kurbelwinkel	°KW

Chemische Formelzeichen

Symbol	Erläuterung
Al_2O_3	Aluminiumoxid
BaCO_3	Bariumcarbonat
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Bariumnitrat
BaSO_4	Bariumsulfat
CH_4	Methan
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO_2	Kohlenstoffdioxid
CeO_2	Cerdioxid
Cu	Kupfer
Fe	Eisen
H_2	Wasserstoff
H_2O	Wasser
H_2S	Schwefelwasserstoff
HCN	Cyansäure
HNCO	Isocyansäure
HNO_2	Salpetrige Säure
HNO_3	Salpetersäure
HO_2	Hydroperoxyl -(Radikal)
La_2O_3	Lanthanoxid
M	Stoßpartner
$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	Cordierit
N_2	Stickstoff
N_2O	Distickstoffmonoxid (Lachgas)
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	Harnstoff
NH_3	Ammoniak
NH_4NO_2	Ammoniumnitrit
NH_4NO_3	Ammoniumnitrat

Symbol	Erläuterung
NO	Stickstoffmonoxid
NO ₂	Stickstoffdioxid
NO _x	Stickoxide
O ₂	Sauerstoff
OH	Hydroxyl -(Radikal)
Pd	Palladium
Pt	Platin
Rh	Rhodium
SiC	Siliziumcarbid
SiO ₂	Siliziumdioxid
SO ₂	Schwefeldioxid
TiO ₂	Titandioxid
V	Vanadium
V ₂ O ₅	Vanadiumpentoxid

Indizes

Symbol	Erläuterung
<i>G</i>	Gasphase
<i>i</i>	Zählindex
<i>n</i>	Zählindex
<i>m</i>	Zählindex
<i>st</i>	Stöchiometrisch

Abkürzungen

Symbol	Erläuterung
AGR	Abgasrückführung
ALD	Ansaugluftdrosselklappe
AMA	Abgasmessanlage
ASC	Ammoniaksperrkatalysator
AT	Aluminiumtitanat
ATL	Abgasturbolader
BAB	Bundesautobahntest
BP	Betriebspunkt
BR	Brennraum
CARB	California Air Resources Board
CRT	Continuous Regeneration Technologie
CVS	Constant Volume Sampling
cDPF	Katalytisch beschichteter Dieselpartikelfilter
DOC	Diesel Oxidation Catalyst
DPF	Dieselpartikelfilter
E-Kat	Elektrisch beheizter Katalysator
EKAS	Einlasskanalabschaltung
EoP	„End of Pipe“ (Ende der Abgasanlage)
EPA	Environmental Protection Agency
FTP75	Federal Test Procedure (1975)
HD-AGR	Hochdruckabgasrückführung
HRTEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
HT	Hydrothermal
HWL	Harnstoff-Wasser-Lösung
LLK	Ladeluftkühler
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
MW-AGR	Mehrwegeabgasrückführung

Symbol	Erläuterung
ND-AGR	Niederdruckabgasrückführung
NEFZ	Neuer europäischer Fahrzyklus
NSK	NO _x -Speicherkatalysator
OBD	On-Board-Diagnose
OT	Oberer Totpunkt
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PEMS	Portable Emission Measurement System
PGM	Platinum Group Metals
RDE	Real driving emissions
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SCR	Selective Catalytic Reduction
SDPF	Dieselpartikelfilter mit SCR-Beschichtung
SULEV	Super Ultra Low Emission Vehicle
(T)HC	(Alle) unverbrannte(n) Kohlenwasserstoffe
WLTP	Worldwide Harmonized Light Duty Test Procedure

Kapitel 1

Einleitung

In den letzten Jahrzehnten hat sich der Einsatz des schon immer als sehr sparsam und zuverlässig angesehenen Dieselmotors deutlich gewandelt. Das ehemals sehr träge und rußende Aggregat, welches auf der Straße hauptsächlich im Nutzfahrzeugbereich eingesetzt wurde, hat sich Dank entscheidender Weiterentwicklungen wie Common-Rail Einspritztechnik und Abgasturboaufladung zu einem effizienten und dynamischen Antriebskonzept für Personenkraftwagen entwickelt. Neben seinem niedrigen Kraftstoffverbrauch zeichnet sich der moderne Dieselmotor vor allem durch sein hohes Drehmoment in Verbindung mit einer großen spezifischen Leistung im gesamten Drehzahlbereich aus.

Besonders in Europa führten diese Entwicklungen zu einem stetigen Anstieg von Dieselfahrzeugen im PKW-Bereich.

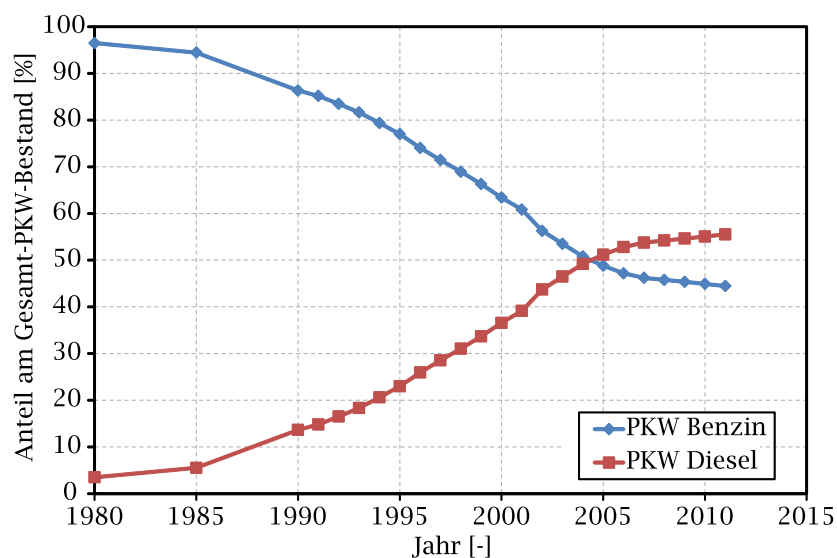


Abbildung 1.1: Entwicklung des Diesel-Anteils am PKW-Bestand in Österreich seit 1980 [1]

Während 1980 in Österreich gerade einmal 3,5 % der zugelassenen PKWs von einem Dieselmotor angetrieben wurden, liegt dieser Anteil im Jahr 2011 mit über 55 % sogar über dem des Ottomotors (siehe Abbildung 1.1). Auch in den USA, welche als klassischer Ottomotoren-Markt bekannt sind, gewinnt der Dieselmotor in den letzten Jahren aufgrund seines niedrigen Kraftstoffverbrauchs bei hoher Reichweite zunehmend an Attraktivität.

In Zeiten eines stetig wachsenden Verkehrsaufkommens und erkennbarer Veränderungen des Klimas werden vom Gesetzgeber immer strengere Anforderungen bezüglich der Schadstoffemissionen von Motoren gestellt. So hat die Europäische Union im Jahre 1992 mit der Euro 1 Gesetzgebung Grenzwerte für die Kohlenstoffmonoxid- (CO), Kohlenwasserstoff-(HC), Stickoxid- (NO_x) und Partikelemissionen eingeführt und diese immer drastischer verschärft (siehe Abbildung 1.2).

Analog zur EU-Abgasgesetzgebung gibt es auch in den USA sehr strenge Abgasnormen, welche von der US Environmental Protection Agency (EPA) auf Bundesebene, und der California Air Resources Board (CARB) für ca. ein Viertel der Bundesstaaten festgelegt werden [8, 9]. Dabei sind die Super Ultra Low Emission Vehicle (SULEV) Emissionsgrenzwerte der CARB aktuell die strengsten weltweit und werden im Rahmen der LEV III-Emissionsstandards, die ab dem Jahr 2015 schrittweise eingeführt werden, immer weiter verschärft (siehe Abbildung 1.3).

Eine Voraussetzung für die Zukunftsfähigkeit des Dieselmotors als Antrieb im PKW ist die Einhaltung der momentan gültigen sowie der zukünftigen Abgasnormen. Für die

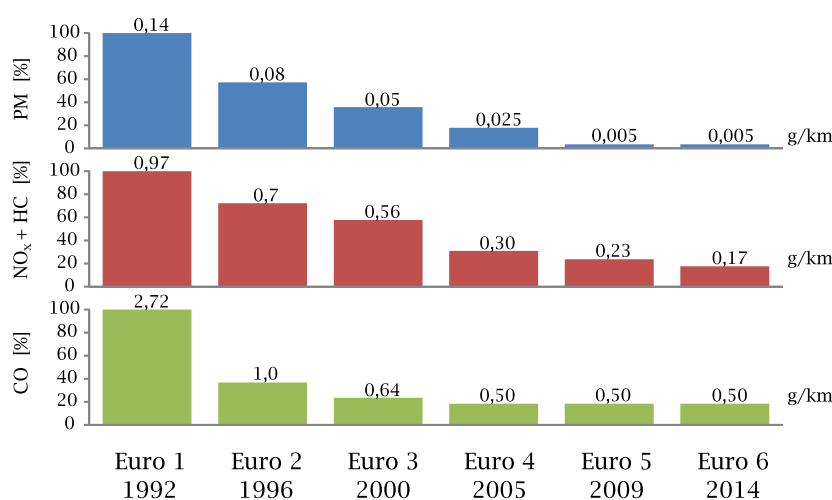


Abbildung 1.2: Entwicklung der EU-Emissionsgrenzwerte für Diesel-PKW seit 1992 [2 – 7]

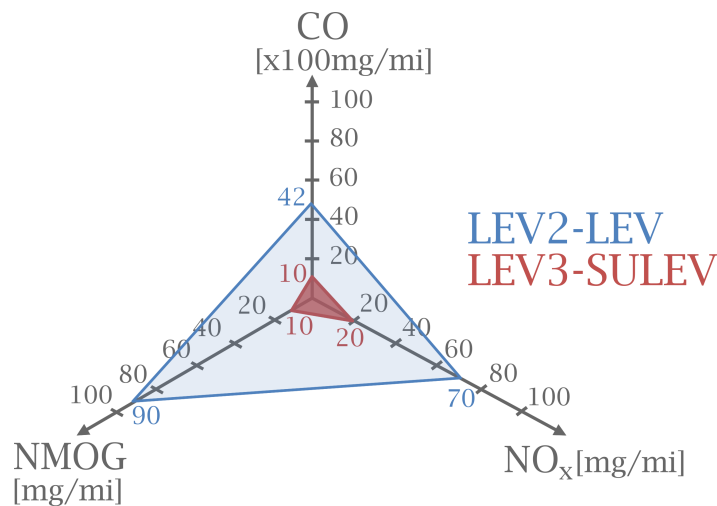


Abbildung 1.3: Verschärfung der CARB-Emissionsgrenzwerte [9]

Erfüllung der Euro 3 Gesetzgebung war es noch möglich die Emissionsgrenzwerte alleine durch innermotorische Verbesserungsmaßnahmen zu erreichen. Seit der Einführung von Euro 4 ist zudem eine katalytische Abgasnachbehandlung nötig, die wegen den steigenden Anforderungen neuer Emissionsgesetze ständig weiterentwickelt und verbessert werden muss.

Neben der Einhaltung der Emissionsgrenzwerte stellen die weltweiten Ziele zur Reduktion des CO₂-Ausstoßes eine große Herausforderung dar. Von der Europäischen Kommission wurde bereits 1995 eine Strategie zur Reduktion der durchschnittlichen CO₂-Emission von Personenkraftwagen veröffentlicht [11] und im Jahr 2009 ein Wert von 120 g/km (ab 2012) für die Neuwagenflotte der Fahrzeughersteller festgelegt [12]. Abbildung 1.4 gibt einen Überblick über die CO₂-Ziele der wichtigsten Fahrzeugmärkte.

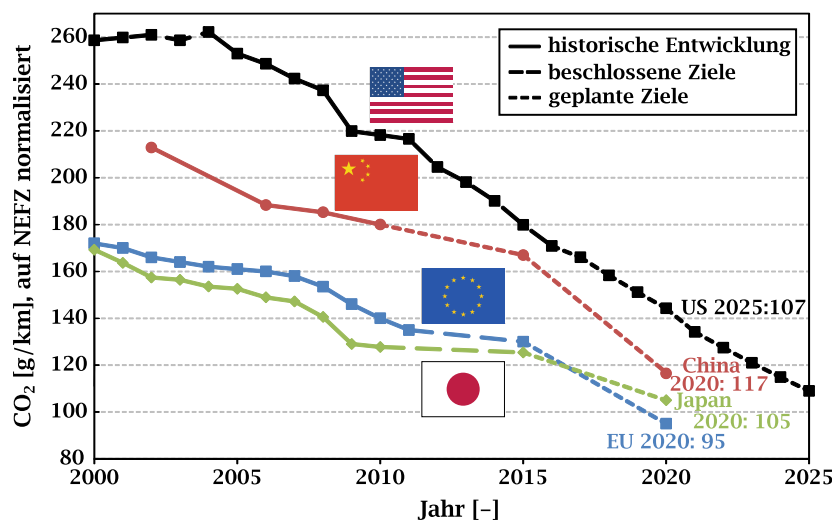


Abbildung 1.4: Entwicklung der CO₂-Ziele weltweit [10]

Der Dieselmotor bietet aufgrund seines hohen Wirkungsgrades und dem damit verbundenen niedrigen Kraftstoffverbrauch ein großes Potenzial zur Absenkung der CO₂-Emissionen. Die Verbrauchsoptimierung steht dabei aber im direkten Konflikt mit den innermotorischen Maßnahmen zur Minderung der limitierten Schadstoffkomponenten, da diese meist mit einem Kraftstoffmehrverbrauch verbunden sind.

Mit der Verringerung des Verbrauchs sinken aber auch die durchschnittlichen Abgastemperaturen, was zu neuen Herausforderungen bei den katalytischen Abgasnachbehandlungsmethoden führt. Bei diesen hängt vor allem die Umsatzrate der limitierten Schadstoffe stark von der Temperatur ab. In Abbildung 1.5 ist dieser Zielkonflikt anhand der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) von NO_x dargestellt. Durch eine möglichst motornahe Positionierung des SCR-Systems, und somit einer Erhöhung der durchschnittlichen Katalysatortemperatur kann die durch die CO₂-Optimierung des Motors abfallende Abgastemperatur teilweise kompensiert werden.

Eine Anpassung bereits vorhandener Systemkomponenten, bzw. die Integration verschiedener Systeme auf einem Bauteil stellen Möglichkeiten dar, um ein hohes Temperaturniveau für die komplette Abgasnachbehandlung zu halten und somit das Erreichen zukünftiger Grenzwerte zu garantieren.

Um sowohl den immer strenger werdenden Emissionsgrenzwerten und den unumgänglichen Maßnahmen zur Absenkung des CO₂-Ausstoßes gerecht zu werden ist außerdem eine sehr aufwendige Kombination von inner- und außermotorischen Maßnahmen und deren gezielte Abstimmung aufeinander notwendig.

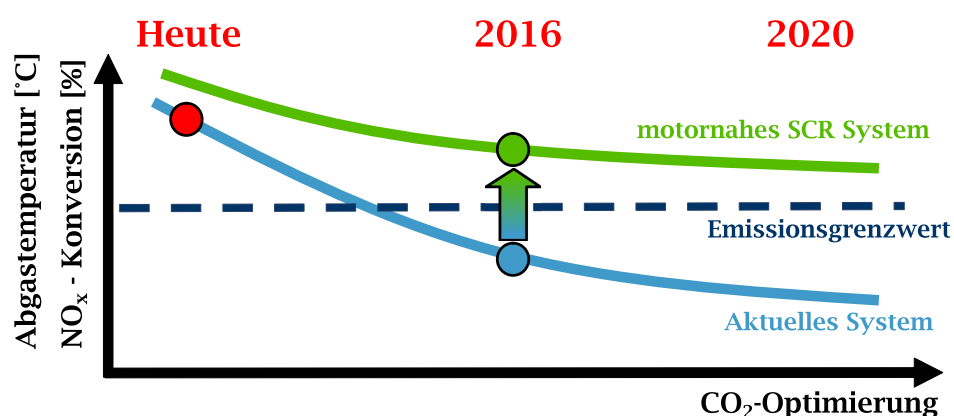


Abbildung 1.5: Zukünftige Entwicklung der Abgasnachbehandlung aufgrund steigender Anforderungen der CO₂-Gesetzgebung

1.1 Motivation und Zielsetzung

Die weltweiten Ziele zur Reduktion der durchschnittlichen CO₂-Emission führen zu immer weiter abfallenden Abgastemperaturen. Für die katalytische Abgasnachbehandlung von Stickoxiden wird es dadurch deutlich schwieriger die gleichzeitig strenger werdenden gesetzlichen Emissionsgrenzwerte zu erfüllen. Motornahe SCR-Systeme spielen bei zukünftigen Abgasnachbehandlungskonzepten beim Dieselmotor eine entscheidende Rolle, um diesen gestiegenen Anforderungen begegnen zu können. Der Partikelfilter mit integrierter SCR-Beschichtung (SDPF) stellt dabei eine sehr zentrale Komponente dar. Dieser bietet für den Stickoxidumsatz ein deutlich höheres Temperaturniveau und die sehr engen Platzverhältnisse im Motorraum werden durch die Kombination der Filter- und SCR-Funktion optimal ausgenutzt.

Der Einsatz eines motornahen SCR-Systems zieht große Veränderungen des gesamten Abgasnachbehandlungskonzepts beim Dieselmotor nach sich. Beispielsweise wandert die Eindosierung und Aufbereitung von HWL vom Unterboden des Fahrzeugs direkt hinter den DOC, was neben der zusätzlichen Kühlung des Injektors große Herausforderungen an die Verdampfung und Gleichverteilung der HWL stellt. Durch die direkte Positionierung der SCR-Komponente hinter dem DOC ergeben sich für diesen bezüglich der NO₂-Bildung und der Alterungsstabilität ebenfalls deutlich veränderte Anforderungen.

Neben diesen notwendigen Anpassungen der bestehenden Abgasnachbehandlungskomponenten ergeben sich aber auch sowohl durch die motornahe Positionierung, als auch durch die Kombination von Partikelfiltration und SCR-Funktion auf einem Bauteil neue Wechselwirkungen, die im Rahmen dieser Arbeit näher untersucht werden sollen. Der Fokus wird dabei zum einen auf die Effekte gelegt, die sich im Betrieb eines motornahen SCR-Systems in Verbindung mit der Niederdruckabgasrückführung (ND-AGR) zeigen. Zum anderen bilden die grundlegenden Zusammenhänge, die sich aus den neuen Substrateigenschaften, und die neuen Wechselwirkungen, die sich aus dem direkten Kontakt der auf dem Filter gesammelten Rußmasse und dem SCR-Washcoat ergeben, ein weiterer Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit. Ziel ist die wichtigsten neuen Wechselwirkungen mit dem Gesamtsystem und innerhalb des SDPF zu identifizieren, zu bewerten, und in Abhängigkeit ihrer Relevanz für den Betrieb des Abgasnachbehandlungssystems mögliche Abhilfemaßnahmen oder Verbesserungspotenziale zu ermitteln.

Kapitel 2

Grundlagen / Stand der Technik

Im vorliegenden Kapitel werden zunächst die zum weiteren Verständnis notwendigen Grundlagen vorgestellt, bevor die Entstehung der Schadstoffemissionen beim Dieselmotor und die wichtigsten inner- und außermotorische Nachbehandlungsmöglichkeiten betrachtet werden. Abschließend folgt ein kurzer Überblick über mögliche zukünftige Systemvarianten und daraus abgeleitet eine detaillierte Vorstellung des motornahen SCR-Systems mit SDPF.

2.1 Chemische Grundlagen

In den folgenden Abschnitten wird zunächst näher auf die chemischen Grundlagen eingegangen, die zum Verständnis der Vorgänge bei der Schadstoffentstehung der dieselmotorischen Verbrennung und deren inner- und außermotorischen Nachbehandlung notwendig sind.

2.1.1 Chemisches Gleichgewicht

Chemische Reaktionen laufen meist nicht nur in eine Richtung ab, sondern bestehen aus einer Hin- und einer Rückreaktion. Nach einiger Zeit wird dabei ein Punkt erreicht, an dem die chemischen Reaktionen auf mikroskopischer Ebene in beide Richtungen gleich schnell ablaufen, so dass makroskopisch betrachtet die Gesamtreaktion als ruhend erscheint. Dieser Punkt, der die Gleichgewichtslage des reagierenden Gemisches darstellt, wird als Reaktionsgleichgewicht oder auch chemisches Gleichgewicht bezeichnet [13]. Die Ausbeute einer chemischen Reaktion ist durch das Reaktionsgleichgewicht be-

grenzt, d.h. unter bestimmten gegebenen äußeren Bedingungen kann das Produkt einer chemischen Reaktion keinen höheren Stoffmengenanteil als denjenigen im Gleichgewicht erreichen. Bei vielen Reaktionen, insbesondere bei Oxidationsreaktionen liegt das chemische Gleichgewicht sehr stark auf der Produktseite, so dass der Eindruck eines vollständigen Umsatzes entstehen kann [13].



Die Gleichgewichtskonstante K_c einer chemischen Reaktion lässt sich am Beispiel einer Gasphasenreaktion (Gleichung 2.1) über die eingestellten Konzentrationen c_i und stöchiometrischen Koeffizienten ν_i der Edukte und Produkte folgendermaßen formulieren [13]:

$$K_c = \frac{c_C^{\nu_C} \cdot c_D^{\nu_D}}{c_A^{\nu_A} \cdot c_B^{\nu_B}} \quad (2.2)$$

Der Wert dieser Gleichgewichtskonstanten ist temperaturabhängig und für jede Reaktion charakteristisch.

2.1.1.1 Beeinflussung der chemischen Gleichgewichtslage

Die Lage eines chemischen Gleichgewichts lässt sich durch die Änderung der Konzentration, des Drucks oder der Temperatur beeinflussen. Dies geschieht nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges, welches von le Chatelier und Braun zwischen 1884 und 1888 formuliert wurde:

Wird auf ein im Gleichgewicht befindliches System durch Änderung der äußeren Bedingungen ein Zwang ausgeübt, so stellt sich infolge dieser Störung des Gleichgewichts ein neues Gleichgewicht, welches diesem Zwang ausweicht, ein [14].

Der Einfluss einer Konzentrationsänderung lässt sich direkt aus der Definition der Gleichgewichtskonstanten (Gleichung 2.2) ableiten. Wird beispielsweise ein Produkt aus dem Ansatz entfernt, so reagiert das Gleichgewichtssystem, indem dieses Produkt nachproduziert wird, der Quotient aus Produkt- und Eduktkonzentration bleibt konstant.

Bei einer Erhöhung des Drucks, weicht das System so aus, dass die volumenverkleinernde Reaktion ($\sum \nu_i$ Produkte $<$ $\sum \nu_i$ Edukte) gefördert wird, und umgekehrt. Ein

bekanntes Beispiel für die Ausnutzung dieses Zusammenhangs ist die Herstellung von Ammoniak im Haber-Bosch-Verfahren aus Stickstoff und Wasserstoff [13].

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten wird über die Gleichung von van't Hoff beschrieben [13]:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta H_R}{R \cdot T^2} \quad (2.3)$$

Hierbei spielt das Vorzeichen der Reaktionsenthalpie ΔH_R eine wichtige Rolle. Mit steigender Temperatur wird bei einer exothermen, wärmeliefernden Reaktion diese zurückgedrängt, während sich bei einer endothermen Reaktion das Gleichgewicht in Richtung Produktseite verschiebt. Dem Zwang einer Temperaturerhöhung, die auf das Gleichgewichtssystem wirkt, wird mit Wärmeverbrauch ausgewichen [15].

2.1.2 Temperaturabhängigkeit chemischer Reaktionen / Arrhenius-Gleichung

Die Aktivierungsenergie stellt einen Mindestbetrag an Energie dar, der zum Starten einer chemischen Reaktion benötigt wird. Da zur Bildung neuer Substanzen die Bindungen in den Ausgangsstoffen gelöst und wieder neu geknüpft werden müssen sind viele thermodynamisch mögliche Reaktionen kinetisch gehemmt, d.h. sie laufen aufgrund ihrer hohen Aktivierungsenergie nur sehr langsam ab. Die Geschwindigkeit der meisten chemischen Reaktionen nimmt mit steigender Temperatur zu. Diese beiden Zusammenhänge werden mit Hilfe der empirischen Arrhenius-Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k miteinander verknüpft [16]:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (2.4)$$

Der Parameter T steht hierbei für die absolute Temperatur, R beschreibt die allgemeine Gaskonstante und E_a die Aktivierungsenergie der entsprechenden Reaktion. Der präexponentielle Faktor k_0 ist für die meisten Reaktionen temperaturunabhängig und kann experimentell ermittelt werden [17].

Aus Gleichung 2.4 ist ersichtlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur exponentiell zunimmt. Zusätzlich besteht aber auch eine Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Reaktion von der Aktivierungsenergie [15].

Die für den Ablauf einer Reaktion notwendige Aktivierungsenergie lässt sich durch die Verwendung von Katalysatoren beeinflussen, worauf im folgenden Kapitel genauer eingegangen wird.

2.1.3 Heterogene Katalyse

Neben der homogenen Katalyse, bei der die Edukte und der Katalysator in der gleichen, meist flüssigen Phase vorliegen, sind heterogen katalysierte Reaktionen von enormer technischer Bedeutung. Meistens handelt es sich dabei um Reaktionen gasförmiger Stoffe an einer festen Katalysatoroberfläche, die dort mit hoher Geschwindigkeit und Selektivität ablaufen [18].

Die Katalysatorwirkung beruht aus energetischer Sicht auf einer Herabsetzung der Aktivierungsenergie im Vergleich zur nicht katalytischen Reaktion. Diese reaktionsbeschleunigende Wirkung wird durch die Ermöglichung alternativer Reaktionswege vom Ausgangsstoff zum Produkt, welche eine niedrigere Aktivierungsenergie aufweisen, erreicht. Die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts bleibt dabei unverändert [16]. In Abbildung 2.1 wird dieser katalytische Effekt in vereinfachter Form dargestellt. Während die direkte Reaktion vom Ausgangsstoff A zum Produkt P über den Übergangszustand Z_1 in der Gasphase eine hohe Aktivierungsenergie $E_{A,0}$ erfordert, ist die benötigte Energie $E_{A,1}$ über die adsorbierte Spezies A^* , der Reaktion auf der Katalysatoroberfläche zu P^* und die anschließende Desorption deutlich geringer.

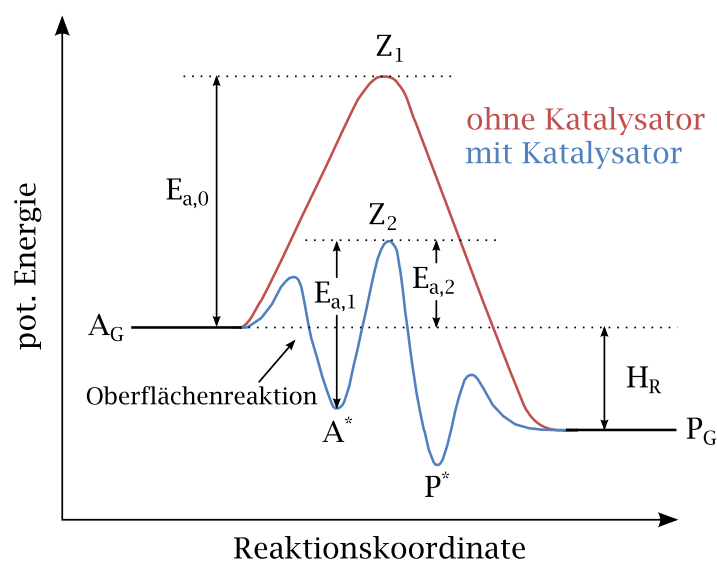


Abbildung 2.1: Ablaufdiagramm einer heterogen katalysierten Gasphasenreaktion $A_G \rightarrow P_G$ [17]

Diese Energie $E_{A,1}$, ausgehend vom adsorbierten Zustand zum Übergangszustand der Oberflächenreaktion Z_2 , wird als wahre, beziehungsweise katalytische Aktivierungsenergie bezeichnet, während $E_{A,2}$ vom Grundzustand des Ausgangsstoffs zu Z_2 nur eine scheinbare, aber messbare Energie darstellt. Die Reaktionsenthalpie ΔH_R beider Reaktionswege unterscheidet sich nicht voneinander [17].

Die aktiven Zentren, an denen die chemischen Reaktionen ablaufen, befinden sich hauptsächlich in den Poren des Katalysators. Neben der eigentlichen chemischen Reaktion sind daher Diffusions-, Adsorptions- und Desorptionsvorgänge für den Ablauf der heterogenen Katalyse von großer Bedeutung.

Katalysierte Prozesse setzen sich daher aus folgenden chemischen und rein physikalischen Teilschritten zusammen (siehe Abbildung 2.2) [19]:

1. Stoffübergang der Edukte durch die Grenzschicht zur Katalysatoroberfläche (Filmdiffusion)
2. Diffusion der Edukte in die Poren des Katalysators (Porendiffusion)
3. Adsorption der Reaktanden an die aktiven Zentren
4. Ablauf der chemischen Reaktion auf der Katalysatoroberfläche
5. Desorption der Produkte von den aktiven Zentren in die Gasphase
6. Diffusion der Produkte aus dem Inneren der Poren nach außen (Porendiffusion)
7. Stoffübergang der Produkte durch die Grenzschicht vom Katalysator in den Gasstrom (Filmdiffusion)

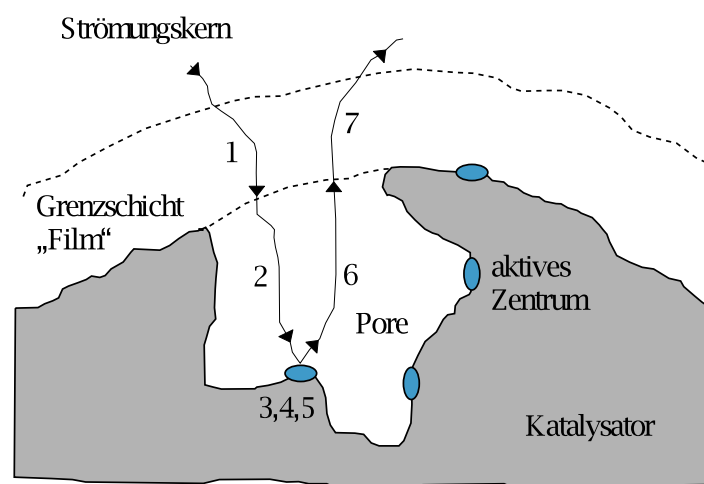


Abbildung 2.2: Teilschritte einer heterogen katalysierten Reaktion [19]

2.1.3.1 Film- und Porendiffusion

Die Filmdiffusion beschreibt den Transport der Reaktionsprodukte aus dem Strömungskern zur Katalysatoroberfläche. Der Gasfluß in den Kanälen typischer Abgaskatalysatoren (keramische Monolithe) ist komplett laminar, es findet also kein Impulsaustausch quer zur Strömungsrichtung statt. Die treibende Kraft der Diffusion stellt alleine der Konzentrationsgradient zwischen dem Kern der Strömung und der äußeren Oberfläche des Katalysators dar.

Der Stofftransport durch die Poren des Washcoats hin zu den aktiven Zentren wird durch die Porendiffusion beschrieben. Diese hängt von der Porengröße und der mittleren freien Weglänge der diffundierenden Moleküle ab. Daher wird zwischen der Normaldiffusion bei vergleichsweise großen Porendurchmessern, der Knudsendiffusion, bei der es aufgrund kleiner Poren zu einem Impulsaustausch mit der Porenwand kommt, und der konfigurrellen Diffusion, bei der die Porendurchmesser in der Größenordnung der Moleküldurchmesser liegen, unterschieden. Ein Beispiel für die konfigurrelle Diffusion, welche einen großen Einfluss auf den Diffusionskoeffizienten und die Selektivität hat, ist der Stofftransport im Porengefüge von Zeolithstrukturen [20, 21].

2.1.3.2 Adsorption / Desorption

Die Adsorption ist eine wichtige Vorstufe der eigentlichen Reaktion auf der Katalysatoroberfläche. Bei der Adsorption von Molekülen auf der inneren Oberfläche des Katalysators wird zwischen zwei verschiedenen Mechanismen unterschieden. Die erste Möglichkeit stellt die physikalische Adsorption, auch Physisorption genannt, dar. Sie wird hervorgerufen durch Van-der-Waals Kräfte, die zwischen den Molekülen der Gasphase und denen der festen Katalysatoroberfläche wirken. Es findet kein Transfer von Elektronen statt. Da diese Kräfte über eine relativ große Entfernung wirken ist eine mehrschichtige Bedeckung des Katalysators möglich.

Der zweite, für die heterogene Katalyse wichtigere Mechanismus stellt die aktivierte Adsorption (Chemisorption) dar. Gegenüber der Physisorption werden hierbei wirkliche chemische Bindungen zwischen dem Katalysator und den Reaktanden geknüpft. Dies zeigt sich vor allem an der deutlich höheren Adsorptionswärme, die im Bereich chemischer Reaktionswärmen liegt. Die so gebundenen Moleküle sind deutlich reaktiver als die Moleküle, welche über die Physisorption adsorbiert werden. Einen großen Ein-

fluss hat auch die Oberfläche des Katalysators. Bei der Physisorption ist nur die Größe der Oberfläche entscheidend, während die Chemisorption spezifisch von der Art der Oberfläche, deren Heterogenität, deren Gitterstruktur oder Stellen mit freien Valenzen (aktive Zentren) abhängt [17]. Die Aktivität eines Katalysators hängt sehr stark von der Intensität der Chemisorption ab. Auf der einen Seite muss die Chemisorption stark genug sein, um die Katalysatoroberfläche zum großen Teil mit den Reaktionsprodukten zu bedecken, was zu einer hohen Aktivität führt. Auf der anderen Seite dürfen die Bindungen zwischen dem Substrat und dem Adsorbat nicht zu stark sein, sodass die eigentliche Reaktion zwischen den adsorbierten Molekülen behindert wird oder diese auf der Oberfläche bewegungsunfähig sind.

Für die katalytische Nachbehandlung von motorischen Abgasen spielen vor allem die Platingruppenmetalle (vor allem Rh, Pd und Pt) eine wichtige Rolle, da sie gute Chemisorptionseigenschaften für CO, O₂ und unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC) aufweisen, aber CO₂ oder N₂ nicht chemisch binden [15].

Die Desorption gebundener Moleküle stellt den Umkehrprozess zur Adsorption dar. Zum Lösen der chemischen Bindung ist ein gewisser Bedarf an Energie notwendig (siehe Abbildung 2.1). Dieser wird bei Oxidationsreaktionen (exotherm) durch die Reaktionsenthalpie, und bei Reduktionsreaktionen (endotherm) durch die Abgaswärme abgedeckt.

2.1.3.3 Kinetik der heterogenen Katalyse

Die Geschwindigkeit der in Kapitel 2.1.3 beschriebenen Teilschritte der heterogenen Katalyse hängt auf verschiedene Weise von der Temperatur, der lokalen Konzentration der Edukte, den Strömungsbedingungen sowie den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Katalysators ab. Die Wechselwirkung der Stofftransportvorgänge mit der Reaktion wird als Makrokinetik, die auf der Katalysatoroberfläche stattfindenden Vorgänge wie die Adsorption der Edukte, die eigentliche Reaktion und die Desorption der Produkte wird als Mikrokinetik bezeichnet.

Die messbare Gesamtgeschwindigkeit der Reaktion wird immer vom langsamsten Teilschritt, beziehungsweise der Überlagerung mehrerer Teilschritte bestimmt. Je nach Reaktionsbedingungen kann somit ein anderer Teilschritt geschwindigkeitsbestimmend sein [19].

In Abbildung 2.3 sind typische Konzentrationsverläufe für eine heterogen katalysierte

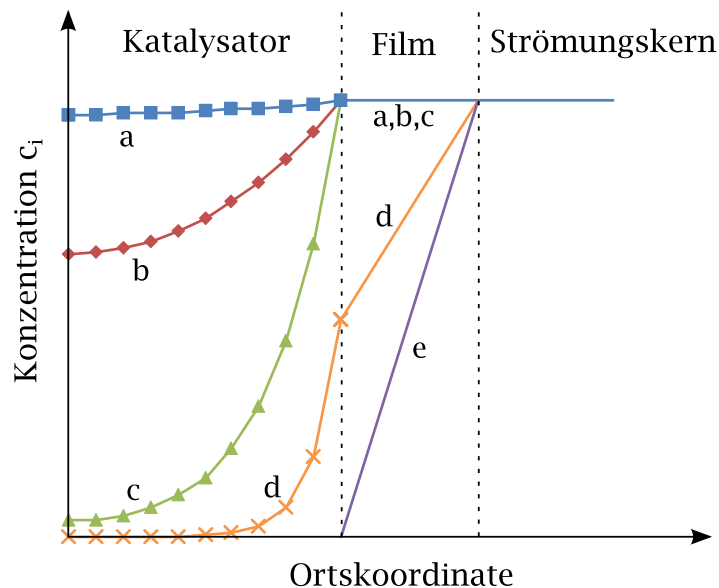


Abbildung 2.3: Typische Konzentrationsverläufe für eine heterogen katalysierte Reaktion bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen (ansteigend von a bis e) [19]

Reaktion eines Ausgangsstoffs A dargestellt. Die Reaktionstemperatur steigt dabei ausgehend vom Konzentrationsverlauf a bis zum Verlauf e immer weiter an. Anhand der Konzentrationsprofile des Ausgangsstoffs ergeben sich somit folgende Bereiche [19]:

- a) Kinetischer Bereich: Bei niedrigen Katalysatortemperaturen stellt die chemische Reaktion den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar, es ergibt sich nur ein schwach ausgeprägter Konzentrationsabfall. Die Film- und Porendiffusion sind schnell gegenüber der Reaktion, die Konzentration von A im Film und im Strömungskern ist gleich.
- b) Übergangsbereich: Bei einer etwas höheren Reaktionstemperatur nimmt der Einfluss der Porendiffusion bei gleichzeitig steigender Reaktionsgeschwindigkeit zu. Die Diffusion durch die Grenzschicht bietet immer noch einen ausreichenden Stofftransport.
- c) Porendiffusionsbereich: Die Porendiffusion ist in diesem Bereich der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt. Die Reaktion läuft aufgrund der gestiegenen Temperatur schnell genug ab, was zu einem starken Konzentrationsabfall im Katalysator führt. Durch die Filmdiffusion werden die Edukte immer noch ausreichend schnell nachgeliefert.
- d) Übergangsbereich: Mit steigender Temperatur und schnellerer Reaktion verlagert sich der starke Konzentrationsgradient in die äußeren Schichten des Katalysators.

Zusätzlich zur Porendiffusion wird die Gesamtgeschwindigkeit der Reaktion durch den Einfluss der Filmdiffusion gebremst.

- e) Filmdiffusionsbereich: Durch die sehr hohen Temperaturen läuft die Reaktion sehr schnell ab, die Konzentrationsunterschiede im Katalysator sind sehr gering. Der Stofftransport durch den Film wird zum geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt.

2.1.3.4 Reaktionsmechanismen / Geschwindigkeitsansätze

Die quantitative Beschreibung der heterogenen Katalyse ist aufgrund der in den vorherigen Kapiteln dargestellten physikalischen und chemischen Teilschritten sehr schwierig. Zum Beispiel sind die Konzentrationen der adsorbierten Reaktanden in den Katalysatorporen meist nicht direkt messbar, und hängen in sehr komplexer Weise über Adsorptions- und Desorptionsgleichgewichte mit den quantitativ bestimmbar Konzentrationen in der Gasphase zusammen. Der genaue Reaktionsmechanismus vieler heterogen katalysierter Reaktionen ist daher noch nicht im Detail bekannt [22]. Die Kenntnis des Mechanismus ist aber eine Voraussetzung um funktionelle Zusammenhänge zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und den Variablen, die diese beeinflussen, herzustellen. Für die Beschreibung der häufig vorkommenden bimolekularen Gasreaktionen, die entsprechend Gleichung 2.5 ablaufen, lässt sich die Mikrokinetik sehr gut mit Hilfe zweier verschiedener Ansätze beschreiben.



Der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus (siehe Abbildung 2.4) geht dabei von der Annahme aus, dass die Reaktion zwischen zwei benachbarten, auf der Oberfläche des Katalysators chemisorbierten Molekülen stattfindet. Das gebildete Produkt P ist eben-

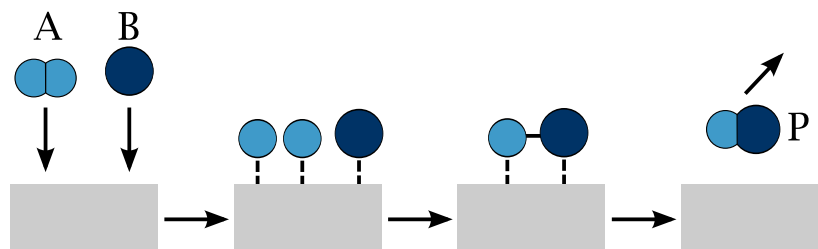


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus [22]

falls chemisch auf der Oberfläche gebunden und wird erst im letzten Schritt desorbiert. Je nach Reaktionsbedingungen und den Katalysatoreigenschaften kann jeder dieser einzelnen Teilschritte des Mechanismus den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellen. Ein typisches Beispiel für eine heterogen katalysierte Reaktion, die nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus abläuft, ist die Oxidation von CO zu CO₂ an einem Platinkatalysator [15].

Beim Eley-Rideal-Mechanismus wird nur einer der beiden gasförmigen Edukte chemisorbiert. In diesem aktivierten Zustand findet die Reaktion von A mit dem nicht adsorbierten Edukt B statt. Das gebildete, immer noch chemisorbierte Produkt C, wird erst im letzten Teilschritt von der Katalysatoroberfläche desorbiert (siehe Abbildung 2.5). Auch bei diesem Mechanismus kann jeder der einzelnen Teilschritte den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellen. Ein Beispiel für eine Reaktion, die nach dem Eley-Rideal-Mechanismus abläuft, ist die Oxidation von Ammoniak an einem Platin-katalysator [17].

Neben den beiden vorgestellten Mechanismen gibt es in der Literatur bis zu hundert verschiedene Ansätze um heterogen katalysierte Reaktionen zu beschreiben. In der Praxis ist es aber meist ausreichend einen Geschwindigkeitsansatz zu verwenden, der auf Grundlage des geschwindigkeitsbestimmenden Elementarschritts formuliert ist oder ein empirischer Ansatz, der den Einfluss der wichtigsten Variablen im betrachteten Bereich ausreichend genau beschreibt [19].

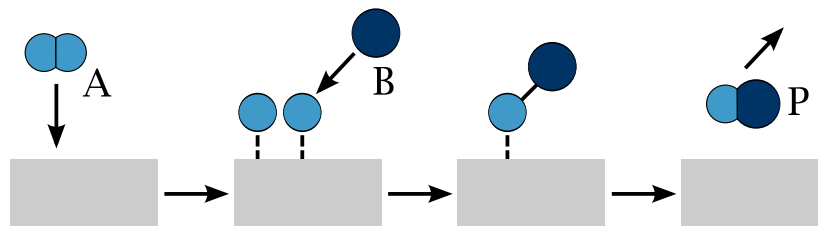
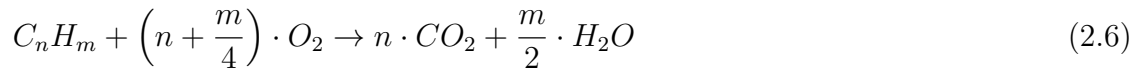


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung Eley-Rideal-Mechanismus [22]

2.2 Dieselmotorische Abgase

Die Verbrennung eines aus Kohlen- und Wasserstoff bestehenden Kraftstoffs findet unter idealen Bedingungen nach folgender Gleichung statt [23]:



Neben der Wärme, die über den Druck und folglich den Kurbeltrieb in mechanische Energie umgewandelt wird entstehen nur die Endprodukte Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Wasserdampf (H_2O).

Da die reale motorische Verbrennung nicht vollständig ist, emittiert der Dieselmotor zusätzlich weitere Stoffe, wie zum Beispiel unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC), Kohlenstoffmonoxid (CO), Stickoxide (NO_x) und Partikel (PM). Die Verwendung von schwefelhaltigen Kraftstoffen kann zusätzlich zur Entstehung von Schwefeldioxid (SO_2) führen [23, 24].

Abbildung 2.6 zeigt exemplarisch die Zusammensetzung der Abgase eines konventionellen Dieselmotors. Der sehr geringe Schadstoffanteil spielt beim Verbrennungsprozess des Motors aus energetischer Sicht keine Rolle. Ein Gefährdungspotenzial für die Umwelt und die Gesundheit des Menschen ist jedoch auch bei diesen geringen Konzentrationen vorhanden.

Der Anteil der bei der Verbrennung entstehenden Schadstoffemissionen ist in erster Linie vom Luftverhältnis λ abhängig, welches sich aus der zugeführten Luftmasse und

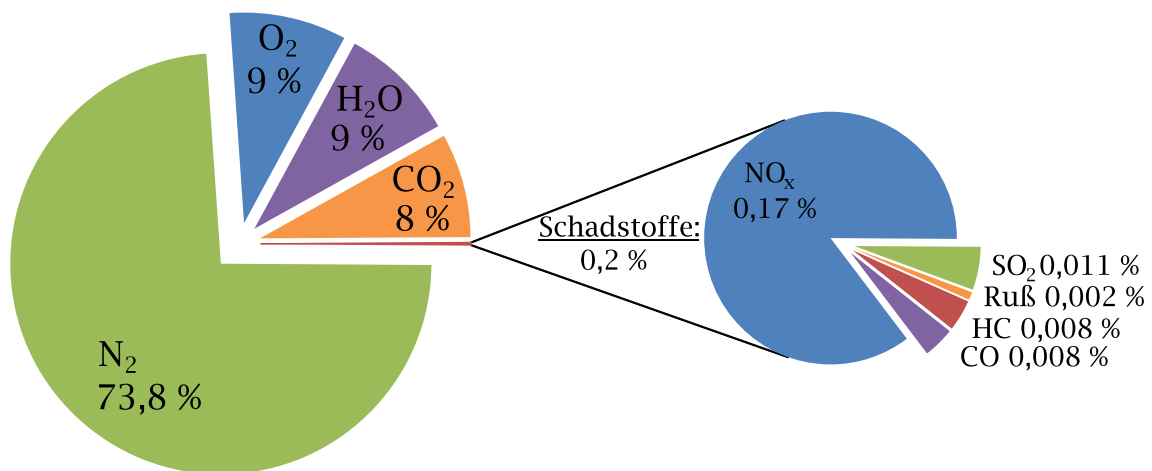


Abbildung 2.6: Rohemissionen des Dieselmotors in Volumenprozent [24]

dem stöchiometrischen Luftmassenbedarf zusammensetzt:

$$\lambda = \frac{m_{Luft}}{m_{Luft,st}} \quad (2.7)$$

Im Falle $\lambda > 1$ befindet sich mehr Luft im Brennraum als für die Verbrennung des eingespritzten Kraftstoffs notwendig ist (magere Verbrennung), während bei $\lambda < 1$ der Kraftstoff aufgrund von O_2 -Mangel nicht vollständig verbrennen kann (fette Verbrennung). Bei direkteinspritzenden Dieselmotoren wird der Kraftstoff erst gegen Ende des Kompressionshubes direkt in den Brennraum eingespritzt, was eine heterogene Gemischverteilung zur Folge hat. Somit gibt es dort lokal überstöchiometrische ($\lambda > 1$) und unterstöchiometrische Bereiche ($\lambda < 1$). Global über den gesamten Brennraum betrachtet werden Dieselmotoren im Normalbetrieb aber immer mager betrieben, je nach Last mit einem Luftverhältnis λ zwischen 1,2 und 6.

HC-, CO- und Rußemissionen entstehen überwiegend in Bereichen mit unterstöchiometrischen Bedingungen aus einer unvollständigen Verbrennung des Kraftstoffgemischs, weshalb diese bei niedrigen Werten für λ ansteigen (siehe [Abbildung 2.7](#)). Die Bildung von NO_x ist sehr stark von der Temperatur abhängig und wird hauptsächlich in Bereichen mit hoher Temperatur und ausreichendem Sauerstoffangebot begünstigt ($\lambda \approx 1,1$). Mit steigendem λ und damit verbunden immer mageren Bedingungen im Brennraum sinkt die Verbrennungstemperatur und somit die NO_x -Emission ab. Gleich-

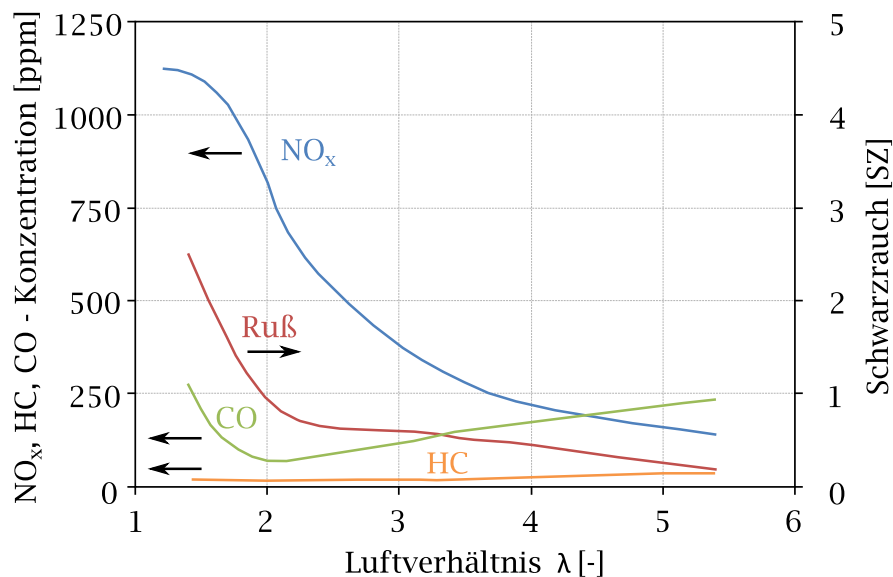


Abbildung 2.7: Schadstoffkonzentrationen im Abgas aufgetragen über dem Luftverhältnis λ [23]

zeitig erhöhen sich die HC- und CO-Konzentrationen im Abgas wieder, da in manchen Bereichen des Brennraums die lokalen Temperaturen für eine vollständige Verbrennung des Kraftstoffs nicht mehr ausreichend sind. [23, 24].

2.2.1 Kohlenstoffmonoxid CO

Kohlenmonoxid ist ein geruch- und geschmackloses, farbloses Gas. Es ist für den Menschen giftig, da CO im Vergleich zu Sauerstoff 200 bis 300 mal stärker an das Hämoglobin im Blut bindet. Weil es nur sehr langsam wieder abgegeben wird, behindert es den Sauerstofftransport im Blut und kann bei höheren Konzentrationen durch Blockierung der Atmung zum Tod führen [25].

Bei der dieselmotorischen Verbrennung entsteht CO als Zwischenprodukt der Oxidation vor allem in Bereichen mit unterstöchiometrischen Bedingungen ($\lambda < 1$). Hier läuft die CO-Oxidation wegen des Mangels an Sauerstoff in Konkurrenz zur H₂-Oxidation ab. Aber auch in extrem mageren Bereichen ($\lambda \gg 1$) kann wieder vermehrt CO aufgrund lokal niedriger Temperaturen und unvollständiger Verbrennung in Wandnähe entstehen (siehe Abbildung 2.7). Aufgrund des globalen Sauerstoffüberschusses wird das so entstandene Kohlenmonoxid aber größtenteils durch Nachoxidation noch innerhalb des Brennraums zu CO₂ oxidiert [24].

2.2.2 Unverbrannte Kohlenwasserstoffe HC

Unverbrannte Kohlenwasserstoffe setzen sich aus einer Vielzahl verschiedener Komponenten wie unverbranntem und teiloxidiertem Dieseldieselkraftstoff, sowie aus Crack- und Folgeprodukten zusammen. Aufgrund der Vielzahl einzelner Kohlenwasserstoffkomponenten im Abgas werden sie gewöhnlich nur als Summenemission angegeben.

Kohlenwasserstoffverbindungen haben beim Menschen eine narkotische und schleimhautreizende Wirkung und sind teilweise krebserregend. Außerdem tragen bestimmte HC-Verbindungen in Bodennähe zur Bildung von Sommersmog bei [25, 26].

Die HC-Emissionen entstehen beim Dieselmotor vor allem in Zonen unvollständiger Verbrennung. Diese können lokal zu fette Bereiche im Inneren des Kraftstoffsprays sein, in denen keine ausreichende Gemischbildung stattgefunden hat. Ebenso können auch unterstöchiometrische Bedingungen am Rand des Sprays vorliegen, an der sich das Kraftstoff-Luftgemisch unterhalb der Zündgrenze befindet [24].

Eine weitere Quelle erhöhter HC-Konzentrationen sind wandnahe und lokal sehr magerere Bereiche. In der Nähe der relativ kalten Zylinderwand kann es zum sogenannten „Wall Quenching Effekt“ kommen, bei dem die Flamme aufgrund der stark absinkenden Verbrennungsgeschwindigkeit erlischt. In stark überstöchiometrischen Zonen ist es ebenfalls zu kalt für eine optimale Verbrennung.

Ähnlich wie beim Kohlenmonoxid sind auch die HC-Rohemissionen eines Dieselmotors in dessen üblichen Betriebsbereich relativ gering (siehe Abbildung 2.7).

2.2.3 Partikelemissionen PM / PN

Die Partikelemissionen eines Fahrzeugs definieren sich als die Gesamtmasse von Feststoffen und angelagerten flüchtigen oder löslichen Bestandteilen, die nach bestimmten gesetzlich festgelegten Prüfbestimmungen durch Wägung ermittelt werden können [27]. Bei der dieselmotorischen Verbrennung sind dies neben Rußpartikeln zusätzlich Tröpfchen aus Kohlenwasserstoffen oder Säuren, Aschepartikeln und Metallabrieb. Die Vielzahl verschiedenster Partikel, die sich in Form, Größe und Zusammensetzung unterscheiden, erschweren dabei eine einheitliche Begriffsbildung.

In Abbildung 2.8 ist die typische Zusammensetzung der Partikelemissionen eines Dieselmotors dargestellt. Der größte Anteil stellt dabei aus elementarem Kohlenstoff bestehender Ruß dar, der zweitgrößte Teil sind organischen Verbindungen, die aus unverbrannten Kohlenwasserstoffen, Schmieröl oder dem Kraftstoff selbst stammen. Der Sulfatanteil der Partikelemissionen hängt im Wesentlichen vom Schwefelgehalt des Kraft-

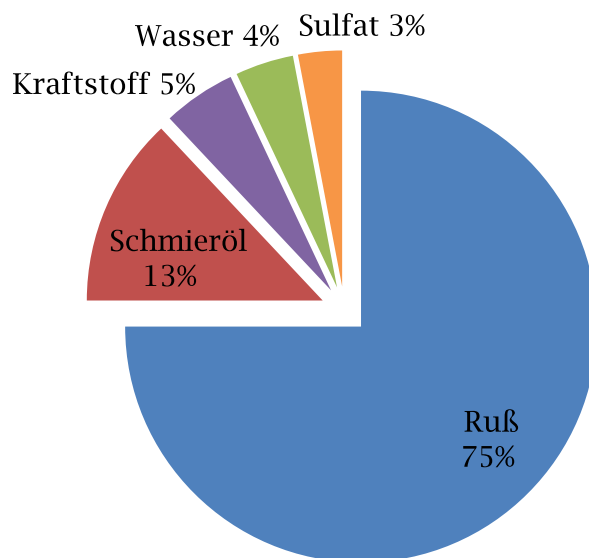


Abbildung 2.8: Typische Partikelzusammensetzung beim Dieselmotor [23]

stoffs und des eingesetzten Motorenöls ab [23].

Je nach Betriebsbedingungen kann sich die Zusammensetzung der Partikel deutlich unterscheiden. Bei einem niedrigen Luftverhältnis λ überwiegt der Anteil von elementarem Kohlenstoff, während bei einem hohen λ die organischen Komponenten den überwiegenden Teil der Partikelmasse ausmachen können [28]. Ebenso hängt die Partikelgröße von den Betriebsbedingungen, der Kraftstoffeinspritzung und Gemischaufbereitung im Brennraum ab [29].

Die Partikelemissionen haben eine sehr schädliche Wirkung auf die menschliche Gesundheit. Sehr feine Anteile der Partikel können sich in den Lungenbläschen des Menschen dauerhaft ablagern und haben ein sehr hohes karzinogenes Potenzial [25, 26].

Die Entstehung von Rußpartikeln im Brennraum ist eng mit den Vorgängen zur Bildung unverbrannter Kohlenwasserstoffe verbunden und findet generell in Zonen mit unterstöchiometrischen Bedingungen statt. Die Elementarkohlenstoff- und die Polyzyklen-Hypothese stellen dabei die geläufigste Bildungshypothesen dar, welche die Entstehung von sogenannten Primärpartikel beschreiben [23].

Aus diesen annähernd sphärischen Primärpartikeln, mit einem Durchmesser von unter 10 nm, entstehen im Folgenden die eigentlichen Rußpartikel durch Agglomeration dieser Teilchen, durch die Anlagerung von Ionen und Kondensation dampfförmiger Komponenten bei der Abkühlung im Brennraum in der Expansionsphase. Die Rußbildung ist auf Temperaturen zwischen 1000 K und 2000 K begrenzt da bei höheren Temperaturen die Vorläufersubstanzen des Rußes oxidiert werden und diese bei einer zu niedrigen Temperaturen nicht entstehen können [25].

Die Größe der so entstehenden Partikel erstreckt sich über einen großen Bereich von 2 bis 150 nm, wobei das Maximum der Größenverteilung bei ca. 100 nm liegt [24].

Ein großer Teil des bei der Verbrennung entstandenen Rußes oxidiert noch in mageren Zonen des Brennraums bei Temperaturen, die oberhalb von 1000 K liegen, nach. Im Gegensatz zum Ottomotor sinkt die Temperatur während der Expansionsphase sehr schnell unter einen kritischen Wert, wodurch die Nachverbrennung eingefroren wird und die verbleibenden Rußpartikel als Rohemission ausgestoßen werden [23].

Um den Ausstoß von ultrafeinen Partikeln (< 100 nm) zu begrenzen wird mit der Einführung der Euro 6 Abgasnorm vom Gesetzgeber neben der Partikelmasse ebenfalls die Anzahl der ausgestoßenen Partikel (PN) überwacht [3].

2.2.4 Stickoxide NO_x

Unter der Abkürzung NO_x werden alle gasförmigen Oxide des Stickstoffs zusammengefasst. Während des Verbrennungsvorgangs im Dieselmotor entsteht hauptsächlich NO, welches jedoch bei längeren Verweilzeiten unter atmosphärischen Bedingungen beinahe vollständig zu NO_2 umgewandelt wird. NO_2 wirkt reizend auf die Schleimhäute und Atmungsorgane des Menschen und ist in höheren Konzentrationen tödlich. Es trägt zudem in der Atmosphäre über die Bildung von Salpetersäure zur Entstehung von saurem Regen bei. Ebenso begünstigt Stickstoffdioxid die Bildung von bodennahem Ozon, welches vor allem in Großstädten im Sommer zu photochemischem Smog führt [23, 24, 30].

NO wird bei der dieselmotorischen Verbrennung über verschiedene Wege gebildet, wobei unter den meisten Betriebsbedingungen maßgeblich thermisches NO nach dem Zeldovich-Mechanismus (Gleichung 2.8 bis 2.10) entsteht [31 – 33]:



Für den Start der Kettenreaktion (Gleichung 2.8) wird aufgrund der stabilen N_2 -Dreifachbindung eine hohe Aktivierungsenergie benötigt. Daher läuft die Reaktion im Brennraum erst bei lokalen Spitzentemperaturen von über 2200 K unmittelbar hinter der Flammenfront ausreichend schnell ab. Bei der anschließenden Expansion und der damit verbundenen Abkühlung des Gasgemischs findet aufgrund der Verschiebung des chemischen Gleichgewichts (siehe Kapitel 2.1.1.1) zunächst eine leichte Rückbildung des entstandenen NO statt. Aufgrund der kinetischen Limitierung der Reaktion bei niedrigen Temperaturen wird dieser Prozess aber extrem verlangsamt, was zum Einfrieren der Rückreaktion führt (siehe Abbildung 2.9).

Neben dem thermischen Stickoxid existieren noch weitere NO-Bildungsmechanismen, die aber bei der dieselmotorischen Verbrennung eine eher untergeordnete Rolle spielen. Sogenanntes promptes NO entsteht unter lokal fetten Bedingungen über Gleichung 2.11, da in diesen Zonen eine erhöhte Anzahl von CH-Radikalen vorhanden ist [31, 34].



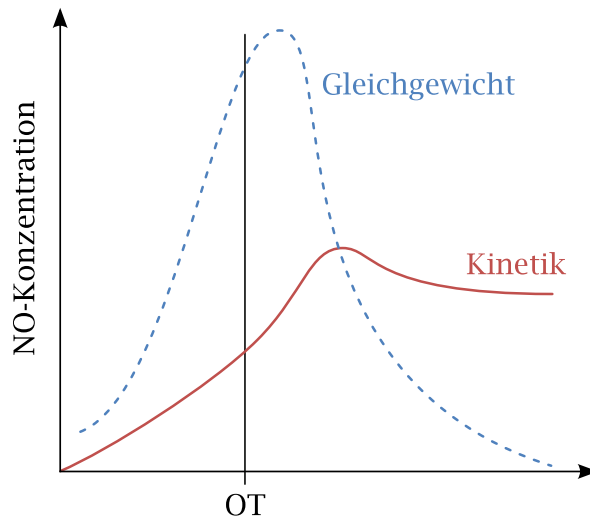


Abbildung 2.9: Thermische NO-Bildung im Brennraum [24]

Die hierbei entstehende Cyansäure (HCN) reagiert über verschiedene Reaktionspfade weiter zu Stickstoffmonoxid.

Ein weiterer Mechanismus ist die NO-Bildung über Lachgas (N_2O), die hauptsächlich bei sehr mageren Bedingungen stattfindet [35, 36]. Unter dieser Voraussetzung ist die Bildung von thermischem NO aufgrund der niedrigen Temperatur im Brennraum sehr stark eingeschränkt. Der N_2O -Mechanismus ist in diesem Bereich für den größten Teil des gebildeten NO verantwortlich, wobei die Gesamtmenge relativ gering ist.

Lachgas entsteht im Brennraum analog zur Gleichung 2.8 des Zeldovich-Mechanismus aus Stickstoff und atomarem Sauerstoff. Zusätzlich ist aber zur Reaktion ein Molekül M als inerter Stoßpartner erforderlich:



Die NO-Bildung erfolgt anschließend durch Oxidation von N_2O entsprechend Gleichung 2.13.



Die Bildung von N_2O erfolgt über eine Dreistoßreaktion und wird durch hohe Drücke begünstigt. Daher gewinnt dieser Reaktionsmechanismus bei modernen dieselmotorischen Brennverfahren mit sehr hohen Spitzendrücken zunehmend an Bedeutung [24].

Die Entstehung von NO über im Kraftstoff gebundenem Stickstoff spielt aufgrund

seines sehr geringen Anteils bei Verbrennungsmotoren keine Rolle [24].

Stickstoffdioxid wird bei der Verbrennung in erster Linie bei niedrigen Flammentemperaturen über die Gleichung 2.14 gebildet, und über Gleichung 2.15 bei höheren Temperaturen zum größten Teil wieder abgebaut [31].



Daher ist normalerweise das Verhältnis von NO_2 zu NO im Abgas sehr gering. Bei modernen direkteinspritzenden Dieselmotoren kann aber unter bestimmten Bedingungen verstärkt NO_2 nach Gleichung 2.16 gebildet werden.



Aufgrund schlechter Durchmischung und einer insgesamt sehr langsamen Verbrennung reagiert das auf diese Weise entstandene NO_2 nicht zu NO zurück, was zu einem höheren NO_2 Anteil im Abgas führt [35].

Zusätzlich zur Entstehung in der Oxidationszone der Flammen kann die Bildung von NO_2 auf dem Weg zwischen Brennraum, Abgaskrümmen und dem Austritt des Abgasturboladers erfolgen. Bei Temperaturen unterhalb von 650 °C findet dort in Abhängigkeit der Verweilzeit und dem Sauerstoffanteil eine Aufoxidation von NO nach Gleichung 2.16 statt.

Das thermodynamische Gleichgewicht dieser Reaktion liegt unter atmosphärischen Bedingungen fast vollständig auf der Seite von NO_2 (siehe Abbildung 2.10). Die Geschwindigkeit der Reaktion nach Gleichung 2.16 ist aber äußerst gering, weshalb der NO_2 -Anteil an den emittierten Stickoxiden insgesamt sehr niedrig bleibt. Das NO_2/NO_x -Verhältnis stellt für die außermotorische Abgasnachbehandlung der Stickoxide ein wichtiger Faktor für die Güte der Schadstoffreduktion dar und kann durch die Verwendung eines Oxidationskatalysators noch entsprechend beeinflusst werden [37].

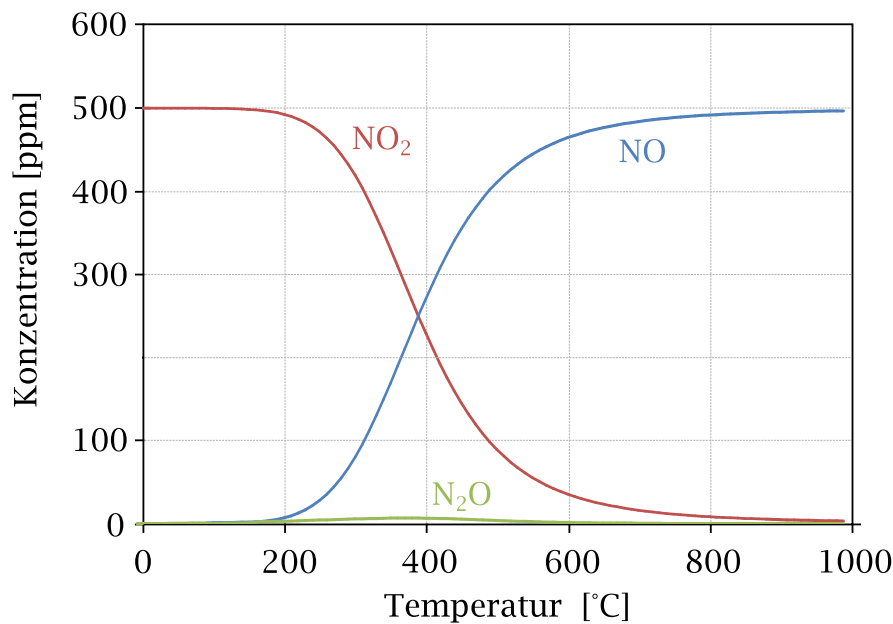


Abbildung 2.10: Simultangleichgewicht zwischen NO, N₂O und NO₂ als Funktion der Temperatur [38]

2.2.5 Nicht limitierte Abgaskomponenten

Neben den in den vorherigen Abschnitten vorgestellten Abgaskomponenten entstehen bei der dieselmotorischen Verbrennung und der katalytischen Abgasnachbehandlung weitere Schadstoffkomponenten, die vom Gesetzgeber im Rahmen der Emissionsgesetzgebung für Kraftfahrzeuge nicht limitiert sind. Hierzu zählen zum Beispiel Methan, Lachgas, Dioxine, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs), Ammoniak oder Isocyanensäure.

Diese Stoffe können aber dennoch einen negativen Einfluss auf Mensch und Umwelt haben, weshalb diese für zukünftige Abgasnormen immer mehr in den Fokus geraten. Die Verordnung zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (GefStoffV) gibt bereits für einige der genannten Stoffe maximal erlaubte Arbeitsplatzkonzentrationen (MAK) an. Bei der Immissionsschutzgesetzgebung spielen diese Stoffe ebenfalls eine wichtige Rolle. Mit der Einführung der LEV3-Gesetzgebung sieht die CARB erstmals eigene Grenzwerte für N₂O und CH₄ vor, bei deren Überschreitung diese Emissionen als zusätzlicher CO₂-Ausstoß angerechnet werden müssen [9]. In Europa werden bereits gesetzliche Grenzwerte für weitere Abgaskomponenten für Nachfolgeregelungen der Euro 6 Abgasnorm diskutiert. Einige dieser bisher nicht limitierten Schadstoffe werden im Folgenden vorgestellt.

2.2.5.1 Ammoniak NH_3

Ammoniak ist ein stechend riechendes, farbloses, giftiges Gas, das zu Tränen reizt und erstickende Wirkung besitzt. Ab einer Konzentration von 5 - 25 ppm ist Ammoniak geruchlich leicht wahrnehmbar. Die von der EU maximal erlaubte Arbeitsplatzkonzentration beträgt über einen 8-Stunden-Mittelwert betrachtet 20 ppm, und kurzzeitig 50 ppm [39].

NH_3 kann bei der dieselmotorischen Abgasnachbehandlung mit NO_x -Speicherkatalysatoren während des Fettbetriebs des Motors zur Katalysatorregeneration entstehen. Ebenso kann bei der Verwendung eines SCR-Systems infolge einer Überdosierung das zur Reduktion der Stickoxidemissionen generierte Ammoniak freigesetzt werden.

2.2.5.2 Isocyansäure HNCO

Die Isocyansäure ist eine farblose, wenig beständige Flüssigkeit, die bei Temperaturen oberhalb von 0 °C zur Polymerisation neigt und Feststoffe ausbilden kann. Sie hat einen stechenden Geruch und kann beim Menschen zur Reizung der Atemwege und Bronchialerkrankungen führen. In hohen Konzentrationen kann sie auch tödlich wirken. HNCO entsteht beim Einsatz eines SCR-Systems zur katalytischen NO_x -Nachbehandlung. Dabei fällt es als Zwischenprodukt bei der thermischen Zersetzung von Harnstoff und dessen Folgeprodukten zur Generierung des zur Reduktion benötigten Ammoniaks an [40].

2.2.5.3 Lachgas N_2O

Distickstoffmonoxid, auch bekannt unter dem Trivialnamen Lachgas, ist ein farbloses Gas welches früher lange Zeit als Narkosegas verwendet wurde. N_2O ist selbst in hohen Konzentrationen weder schleimhaut- noch hautreizend und gilt als gesundheitlich unbedenklich für den Menschen [39].

Lachgas trägt nicht wie andere Stickoxide zur Bildung von bodennahem Smog bei. Es gewinnt aber für die Gesetzgebung aufgrund seines um ungefähr 300-fach höheren Treibhauspotenzials im Vergleich zu Kohlenstoffdioxid immer mehr an Bedeutung und wird trotz seiner sehr geringen Konzentration in der Atmosphäre als klimarelevantes Gas eingestuft [41].

Neben geringen Mengen, die direkt bei der dieselmotorischen Verbrennung anfallen

können (siehe Kapitel 2.2.4), entsteht der größere Teil der N_2O -Emissionen als unerwünschtes Nebenprodukt an den katalytischen Beschichtungen der verschiedenen Abgasnachbehandlungssysteme [35, 41].

2.2.5.4 Methan CH_4

Methan ist ein brennbares, farb- und geruchloses Gas und stellt das einfachste Alkan aus der Gruppe der Kohlenwasserstoffe dar. Die Aufnahme des für den Menschen ungiftigen Methans kann aufgrund des damit einhergehenden Sauerstoffmangels zu erhöhten Atem- und Herzfrequenzen führen, verursacht aber keine dauerhaft bleibenden Schäden [39]. Methan besitzt aber ein ungefähr 25-fach höheres Treibhauspotenzial als Kohlenstoffdioxid und gilt, abgesehen von diesem, als zweitwichtigstes Treibhausgas. Daher erfolgt mit der Einführung der LEV3-SULEV-Gesetzgebung in den USA auch erstmals ab einem Grenzwert von 30 mg/mi eine Anrechnung der CH_4 -Emissionen auf den Kraftstoffverbrauch [9].

Zwischen 10 und 40 % der HC-Emissionen, die bei der dieselmotorischen Verbrennung auftreten (siehe Kapitel 2.2.2), bestehen aus Methan [42]. Aufgrund seiner sehr hohen Stabilität wird zur Aufspaltung von Methan im Vergleich zu länger-kettigen Kohlenwasserstoffen deutlich mehr Energie benötigt. Daher stellt bei zukünftig immer weiter fallenden Abgastemperaturen die Vermeidung zu hoher CH_4 -Emissionen eine große Herausforderung für die Abgasnachbehandlung dar.

2.3 Maßnahmen zur Emissionsminderung

Zur Reduktion der bei der Verbrennung entstehenden Schadstoffe gibt es, wie bereits in Kapitel 1 erwähnt, inner- und außermotorische Maßnahmen. Diese sind nötig um die immer strenger werdenden Emissionsgrenzwerte zu erfüllen und gleichzeitig die zukünftigen Ziele zur Reduktion des durchschnittlichen CO_2 -Ausstoßes zu erreichen.

Im folgenden Abschnitt 2.3.1 werden die wichtigsten innermotorischen Maßnahmen zur Minderung der entstehenden Schadstoffe vorgestellt. Im anschließenden Kapitel 2.3.2 wird zunächst auf den grundlegenden Aufbau eines Autoabgaskatalysators eingegangen, bevor in den darauffolgenden Abschnitten die unterschiedlichen Komponenten und Systeme zur katalytischen Abgasnachbehandlung im Einzelnen beschrieben werden.

2.3.1 Innermotorische Maßnahmen

Die innermotorischen Maßnahmen zur Reduktion der Schadstoffemissionen setzen bereits während der Schadstoffentstehung an, indem durch gezielte Steuerung von Gemischbildung und Verbrennung emissionsrelevante Parameter günstig beeinflusst werden. Diese Optimierungen werden vor allem bestimmt durch den Zielkonflikt zwischen der NO_x -Bildung auf der einen und Rußbildung und Kraftstoffverbrauch auf der anderen Seite. Um diesen Zielkonflikt zu umgehen ist daher eine Kombination mehrerer innermotorischer, sowie außermotorischer Maßnahmen und eine sehr gute Feinabstimmung des Motors erforderlich.

Neben der Abgasrückführung (AGR) stellt vor allem der Einsatz eines Common-Rail-Einspritzsystem eine wichtige Option zur Reduktion der entstehenden Schadstoffe dar, da bei diesem eine nahezu betriebspunktunabhängige Einstellung des Einspritzzeitpunkts, des Einspritzdrucks, der Dauer und der Anzahl der Einspritzungen ermöglicht wird [23]. Eine innermotorische Reduzierung der Schadstoffemissionen lässt sich außerdem durch die strömungstechnische Optimierung der Kolbenmulde und des Einlasskanals erreichen. Einen positiven Einfluss auf die Gemischbildung kann zudem durch Einsatz einer Einlasskanalabschaltung (EKAS) erzielt werden, da mit dieser das Drallniveau optimal an die einzelnen Betriebspunkte des Motors angepasst werden kann [23].

Da in der vorliegenden Arbeit nur die Wechselwirkung der AGR mit der katalytischen Abgasnachbehandlung im Fokus steht, wird an dieser Stelle auf eine genaue Beschreibung der einzelnen innermotorischen Maßnahmen zur Schadstoffnachbehandlung verzichtet. Die Funktionsweise der Abgasrückführung und deren unterschiedlichen Systemvarianten werden hingegen in den folgenden Kapiteln näher vorgestellt.

2.3.1.1 Abgasrückführung (AGR)

Eine äußerst wichtige Methode zur innermotorischen NO_x -Absenkung stellt die Abgasrückführung dar. Sie beeinflusst die Bildung von thermischem NO nach dem Zeldovich-Mechanismus (siehe Kapitel 2.2.4) vor allem durch eine Temperatur- und Sauerstoffpartialdruckabsenkung bei mageren Bedingungen im Brennraum (siehe Abschnitt 2.2) [23].

Der Verdünnungs- oder Inertgaseinfluss stellt dabei den größten Betrag an der tem-

peraturabsenkenden Wirkung durch die AGR dar und ist die Hauptursache für die Minderung der NO_x -Emissionen. Das in den Ansaugtrakt zurückgeführte Abgas wird mit der Ansaugluft vermischt und führt zum Absinken der Sauerstoffkonzentration der Zylinderladung. Da für eine leistungsneutrale Energiefreisetzung aber die gleiche Menge an O_2 umgesetzt werden muss, verteilt sich die durch die Verbrennung freigesetzte Wärme auf einen größeren Ladungsanteil und führt somit zum Absinken der lokalen Temperaturen im Brennraum [37].

Die Rückführung des Abgases führt auch aufgrund des größeren Anteils an dreiatomigen Gasen im Brennraum (vor allem CO_2 und H_2O) zu einer Erhöhung der spezifischen Wärmekapazität der Zylinderladung. Dieses gesteigerte Energieaufnahmevermögen trägt ebenfalls zur Senkung der Verdichtungsendtemperatur und der lokalen Verbrennungstemperaturen bei, wobei dessen Anteil im Vergleich zum Verdünnungseffekt wesentlich geringer ist [37].

Ein weiterer, schwächerer Effekt, der zur lokalen Temperaturabsenkung beiträgt, stellt der endotherme Zerfall von CO_2 und H_2O im Postflame-Bereich dar [37].

Die Abgasrückführrate x_{AGR} definiert sich als das Verhältnis des zurückgeführten Abgasmassenstroms zum Gesamtmassenstrom im Ansaugtrakt:

$$x_{AGR} = \frac{\dot{m}_{AGR}}{\dot{m}_{AGR} + \dot{m}_{Luft}} \quad (2.17)$$

Bei modernen Dieselmotoren liegt die Abgasrückführrate im Teillastbereich des Motors bei bis zu 50 %, weshalb die AGR ein sehr effektives Mittel zur Reduktion der Stickoxidemissionen darstellt. Bei sehr hohen Rückführraten und im oberen Lastbereich des Motors steigen die Partikelemissionen aufgrund der durch die niedrigere Sauerstoffkonzentration begrenzten Rufoxidation, und der Kraftstoffverbrauch durch die Verschiebung des Verbrennungsschwerpunkts nach spät, aber deutlich an. Dieses Verhalten stellt einen großen Nachteil der Abgasrückführung dar [43].

Die Brennraumtemperatur kann durch den Einsatz eines AGR-, beziehungsweise Ladeluftkühlers noch weiter abgesenkt werden. Dadurch ist eine Leistungssteigerung aufgrund der höheren Dichte der kalten Luft, sowie eine weitere Absenkung der NO_x -Emissionen bei höheren Abgasrückführaten möglich.

Abbildung 2.11 zeigt deutlich, dass die niedrigere Temperatur nach Verdichter zu einer besseren Befüllung der Zylinder führt. Die Absenkung des Sauerstoffpartialdrucks mit

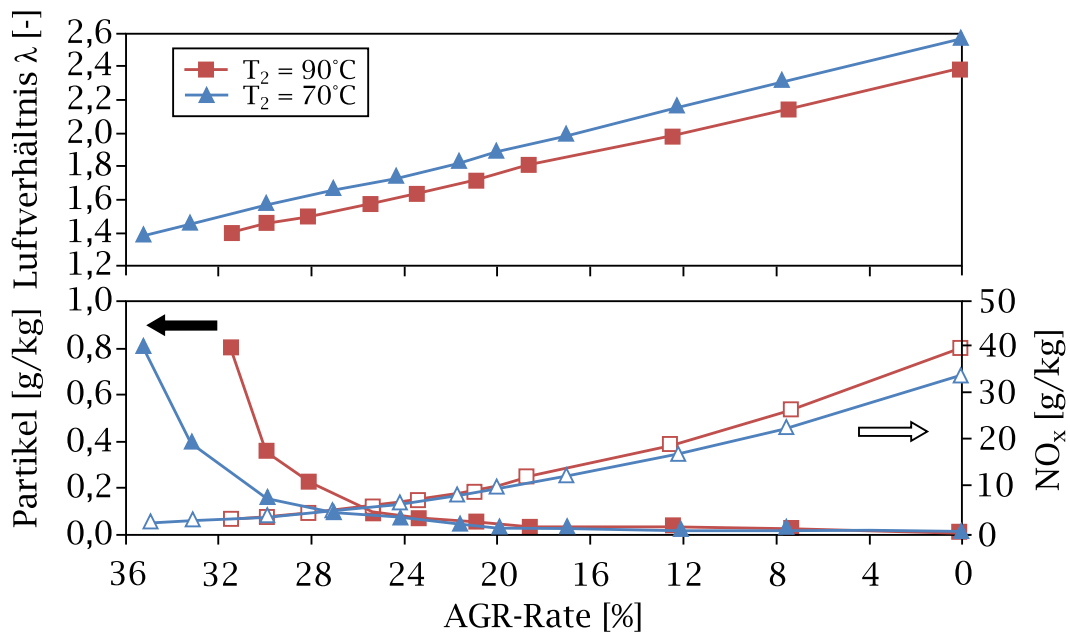


Abbildung 2.11: Einfluss der AGR-Rate auf NO_x - und Partikelemissionen, sowie resultierendes λ für verschiedene Temperaturen nach Verdichter bei 2000 min^{-1} und ca. 50 % Last [23]

steigender AGR-Rate, und somit die Absenkung des im Diagramm dargestellten Luftverhältnisses λ , ist ebenfalls zu erkennen. Im unteren Teil von Abbildung 2.11 ist der positive Einfluss der AGR und einer zusätzlichen Kühlung des rückgeführten Abgases im Bezug auf die Stickoxidemissionen des Motors dargestellt. Die Grenzen und Nachteile der AGR zeigen sich in diesem Beispiel aber auch sehr deutlich. Bei AGR-Raten von über 28 % steigen die Partikelemissionen stark an, wobei für den Fall der kälteren Ansaugluft noch etwas höhere Rückföhrtraten möglich sind [23].

Grundsätzlich wird zwischen der internen und der externen Abgasrückföhrung unterschieden. Die interne Rückföhrung kann durch zeitliche Überschneidung der Öffnung von Ein- und Auslassventilen realisiert werden. Dabei strömt entweder ein Teil der Abgase in der Expansionsphase in das Ansaugrohr oder wird aus dem Auslasskanal im Ansaugtakt in den Brennraum zurückgesaugt.

Bei den heutigen Dieselmotoren wird aber hauptsächlich die externe Abgasrückföhrung eingesetzt. Diese unterteilt sich wiederum in die Hochdruckabgasrückföhrung (HD-AGR) und die Niederdruckabgasrückföhrung (ND-AGR). Werden beide Systeme parallel verwendet, wird auch von einer Mehrwege-Abgasrückföhrung (MW-AGR) gesprochen [44]. In [Abbildung 2.12](#) wird dieser gleichzeitige Einsatz beider System schematisch dargestellt, und in den folgenden zwei Unterkapiteln näher beschrieben.

2.3.1.1.1 Hochdruck-Abgasrückführung

Bei der Hochdruckabgasrückführung wird eine Teilmenge des Abgases über ein pneumatisch oder elektrisch gesteuertes Ventil am Abgaskrümmter entnommen und der Frischluft auf der Hochdruckseite vor dem Ansaugkrümmer wieder zugeführt. Das Abgas wird dabei je nach Motorbetriebspunkt über den HD-AGR-Kühler gekühlt oder ungekühlt über einen Bypass in die Luftführung eingeleitet. Mit Hilfe einer Drosselklappe vor der Einleitestelle kann das Druckgefälle zwischen Frischluft und Abgas beeinflusst werden (siehe Abbildung 2.12) [45].

2.3.1.1.2 Niederdruck- / Mehrwege-Abgasrückführung

Bei der ND-Abgasrückführung wird Abgas hinter dem nach Abgasturbolader (ATL) angeordnetem Dieselpartikelfilter (DPF) entnommen, im ND-AGR-Kühler gekühlt, und niederdruckseitig vor ATL der Frischluft zugeführt. Die Regelung der ND-AGR erfolgt über ein elektrisch gesteuertes Ventil, welches hinter dem ND-AGR-Kühler sitzt, und über eine Abgasaufstauklappe, die hinter den katalytischen Abgasnachbehandlungskomponenten in der Abgasanlage verbaut ist und zur Erhöhung des Druckgefälles dient (siehe Abbildung 2.12).

Bei Verwendung einer Niederdruck-AGR besteht ein höheres treibendes Druckgefälle im Vergleich zur Hochdruck-AGR, weshalb über einen weiten Betriebsbereich höhere Abgasrückführraten erreicht werden können [44, 46]. Vor allem bei hochlastigen Betriebspunkten ist eine deutliche verbesserte Reduktion der Stickoxid-Emissionen möglich. Zusätzlich kann der Kraftstoffverbrauch durch den Entfall einer Androsselung und durch eine Betriebspunktverschiebung des Abgasturboladers gesenkt werden [47].

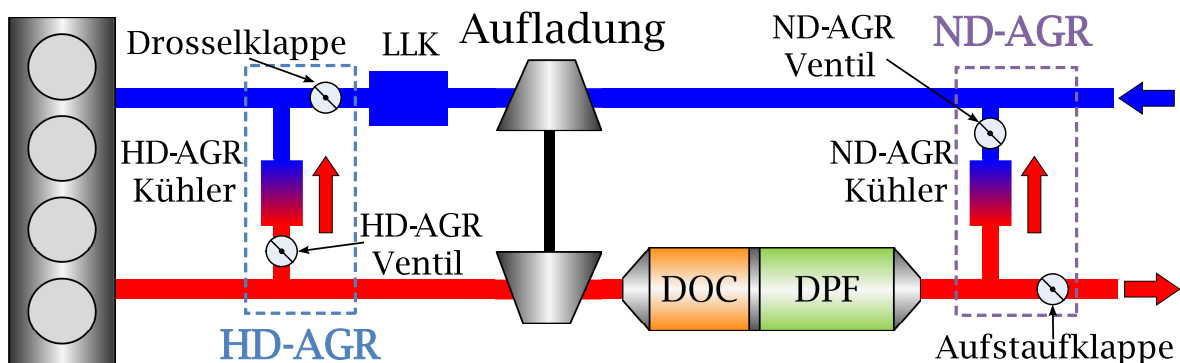


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der HD- und ND-AGR

Da bei der Hochdruckabgasrückführung die Abgasentnahme vor der Turbine erfolgt, verringert sich der Abgasmassenstrom, was negative Auswirkungen auf den Turbinenwirkungsgrad hat. Bei der ND-AGR hingegen wird stets der gesamte Abgasmassenstrom durch die Turbine geleitet. Dies hat neben dem besseren Wirkungsgrad den Vorteil, dass ein höherer Ladedruck ermöglicht wird und dieser weitestgehend von der AGR-Rate entkoppelt ist.

Ein weiterer Vorteil der ND-AGR besteht in einer besseren Vermischung des Abgas/Luft-Gemischs, die vor allem aus der längeren Laufstrecke hin zum Motor und dem Durchströmen des Verdichters resultiert. Dadurch wird eine homogenere Beaufschlagung der einzelnen Zylinder erreicht. Zudem kann im Vergleich zur HD-AGR grundsätzlich ein niedrigeres Temperaturniveau der Ansaugluft eingestellt werden, was zur weiteren Reduzierung der NO_x -Emissionen beiträgt (siehe Abbildung 2.11) [46].

Als Nachteile der Niederdruck-AGR sind vor allem die stärkere Belastung der Aufladekomponenten und des Ladeluftkühlers durch ein erhöhtes Temperaturniveau zu nennen. Ebenfalls problematisch für den Abgasturbolader sind mögliche Beschädigungen am Verdichterrad infolge von Tropfenschlag durch Kondenswasser, Korrosion durch saures Abgaskondensat oder Partikel, die über die ND-AGR-Strecke zurückgeführt werden [43, 46, 48].

Der parallele Einsatz von Hoch- und Niederdruck-AGR ermöglicht eine optimale NO_x -Reduzierung über einen sehr großen Betriebsbereich des Motors. Außerdem wird durch das Mehrwege-AGR-System die gleichzeitige Einstellung von verbrauchsoptimalen Parametern bezüglich der AGR, des Verbrennungsschwerpunkts und der Ladungstemperatur ermöglicht. Die genaue Abstimmung und Regelung dieses System stellt eine große Herausforderung dar [43, 45].

2.3.2 Außermotorische Maßnahmen

Mit Hilfe der in Kapitel 2.3.1 vorgestellten innermotorischen Maßnahmen können die Schadstoffemissionen nur bis zu einem gewissen Grad vermindert werden. Zur Erfüllung zukünftiger Emissionsgrenzwerte rücken daher die außermotorischen, katalytischen Abgasnachbehandlungsmaßnahmen immer mehr in den Vordergrund. Zur Verringerung der CO- und HC-Emissionen werden heutzutage Diesel-Oxidationskatalysatoren (DOC), und zur Vermeidung von Partikelemissionen Dieselpartikelfilter (DPF) eingesetzt, die

entweder als offenes oder geschlossenes System ausgeführt sind. Die Reduktion der Stickoxide erfolgt meist über einen NO_x -Speicherkatalysator (NSK) oder ein SCR-System, bei dem die NO_x -Emissionen mit Hilfe eines in die Abgasanlage eingebrachten Reduktionsmittels zu N_2 und H_2O umgesetzt werden. Nach der Beschreibung des grundlegenden Aufbaus eines Abgaskatalysators im Kapitel 2.3.2.1, werden in den darauffolgenden Abschnitten die eben genannten Systeme im Einzelnen vorgestellt.

2.3.2.1 Autoabgaskatalysatoren

Ein Pkw-Abgaskatalysator besteht aus einem keramischen oder metallischen Monolithen, dessen Oberfläche mit einem oberflächenreichen, oxidischen Washcoat beschichtet wird. Die Aktivkomponenten, von denen die eigentliche katalytische Eigenschaft ausgeht, sind in hoher Dispersion auf diesem Washcoat aufgebracht. Der Trägerkörper wird vom Abgas durch eine Vielzahl parallel angeordneter Kanäle durchströmt. Im Falle eines keramischen Trägers wird dieser mit einer speziellen Lagermatte umwickelt und in ein Metallgehäuse („Canning“) eingebracht. Dieser katalytische Konverter (kurz: Katalysator) kann direkt in den Abgasstrang in motornaher Position oder auch im Unterboden des Fahrzeugs verbaut werden [49, 50]. Je nach Motor und Fahrzeug werden mehrere Katalysatoren, die entsprechend ihrer Aufgabe unterschiedlich beschichtet sein können, in Reihe angebracht [51].

In den folgenden Abschnitten wird näher auf die einzelnen Bestandteile eines Katalysators eingegangen. Abschließend folgt in Kapitel 2.3.2.1.3 ein Überblick über die verschiedenen Mechanismen, die zur Alterung und somit zur Deaktivierung eines Abgaskatalysators führen.

2.3.2.1.1 Katalysatorträger

Der Katalysatorträger stellt den Grundbaustein eines Autoabgaskatalysators dar. Trotz der sehr engen Platzverhältnisse bei Kraftfahrzeugen muss der Katalysatorträger bei einem möglichst kleinen Volumen eine ausreichend große Oberfläche für die katalytisch aktive Schicht bereitstellen. Dabei ist der Träger großen thermischen und mechanischen Beanspruchungen ausgesetzt. Deshalb werden Materialien benötigt, die diesen hohen Temperaturschwankungen, Gaspulsationen und Vibrationen über die gesamte Lebensdauer standhalten [50]. Zumeist werden daher Metallträgerkatalysatoren [52]

oder Träger aus keramischen Werkstoffen [49, 53] eingesetzt.

Metallische Katalysatorträger bestehen aus dünnen, robusten und hitzebeständigen Metallfolien, die miteinander verlötet und gewickelt werden [52]. Bei diesen Trägern besteht die Möglichkeit durch eine elektrische Heizscheibe zusätzliche Wärme in den Katalysator einzubringen, was vor allem zu einer verbesserten Katalysatorwirkung beim Kaltstart des Motors beiträgt [54].

Die keramischen Monolithen, welche einen Großteil der heutzutage eingesetzten Trägerstrukturen darstellen, bestehen überwiegend aus Cordierit ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) und Siliciumcarbid (SiC).

Metall- und Cordierit-Träger werden bei Dieselmotoren überwiegend für Oxidationskatalysatoren, NO_x -Speicherkatalysatoren und für SCR-Katalysatoren eingesetzt [52, 55]. Träger aus Siliciumcarbid werden aufgrund ihrer hohen mechanischen und thermischen Stabilität vor allem bei Dieselpartikelfiltern verwendet [56].

2.3.2.1.2 Katalytische Beschichtung / Washcoat

Der Washcoat ist eine poröse Schicht, die auf den Katalysatorträger aufgebracht wird und ein Vielfaches von dessen Oberfläche bietet. Die eigentlichen katalytischen Aktivkomponenten, zumeist Edelmetalle, sind in hoher Dispersion auf diesem Washcoat aufgebracht. Als Materialien werden hauptsächlich anorganische Metalloxide wie $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , TiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 , V_2O_5 , La_2O_3 und verschiedene Arten von Zeolithen verwendet. Aluminiumoxid bildet dabei üblicherweise die Basis für verschiedene Washcoatvarianten. Die weiteren Metalloxide dienen zumeist als Träger für Edelmetalle und haben eine stabilisierende Funktion [57, 58]. Manche Materialien haben aber auch selbst katalytische Eigenschaften, wie zum Beispiel Cerdioxid (CeO_2) oder Vanadiumpentoxid (V_2O_5) [59]. Zeolithe besitzen im Vergleich zu Aluminiumoxid eine deutlich größere spezifische Oberfläche, weisen aber vor allem im Tieftemperaturbereich eine geringere Aktivität auf [60, 61].

Als katalytisch aktive Materialien werden für Oxidationsreaktionen Edelmetalle (meistens Platin) oder Platingruppenmetalle (PGM), wie zum Beispiel Ruthenium, Rhodium oder Palladium, verwendet [18]. Zur Katalyse von Reduktionsreaktionen können auch edelmetallfreie Materialien, wie zum Beispiel kupfer- oder eisenhaltige Zeolithe oder Katalysatoren auf Vanadiumpentoxid-Basis eingesetzt werden [61].

Neben der Vergrößerung der Oberfläche und Verteilung der katalytisch aktiven Komponenten spielt die Zusammensetzung und der Aufbau des Washcoats für den Ablauf der heterogenen Katalyse selbst eine große Rolle (siehe Kapitel 2.1.3).

2.3.2.1.3 Alterung / Deaktivierung

Mit zunehmender Betriebsdauer nimmt bei der heterogenen Katalyse die Aktivität des Katalysators stetig ab. Für diese unvermeidbare Alterung gibt es verschiedene chemische und physikalische Ursachen. In Abbildung 2.13 werden die wichtigsten Mechanismen für die Deaktivierung bzw. Alterung eines Katalysators dargestellt [62 – 64].

Im normalen Fahrzeugbetrieb stellen die chemische Vergiftung und die Agglomeration der aktiven Zentren, auch Sinterung genannt, die hauptsächlichsten Alterungsmechanismen dar. Zusätzlich zu diesen Effekten kann es zu einem Austrag der Aktivmaterialien über die Gasphase oder einer mechanischen Überbeanspruchung des Trägers kommen, was im normalen Lebenszyklus eines Katalysators aber eine eher untergeordnete Rolle spielt.

Vor allem hohe Abgastemperaturen, die zum Beispiel bei der aktiven Regeneration eines Dieselpartikelfilters auftreten, sind ein bedeutender Faktor bei der Alterung von Katalysatoren im Dieselfahrzeug [63, 65]. Hierbei tritt eine Agglomeration der Aktivkomponenten auf, die auf dem Washcoat in hoher Dispersion aufgebracht sind.

Abbildung 2.14 zeigt HRTEM-Aufnahmen eines frischen Katalysators auf der linken

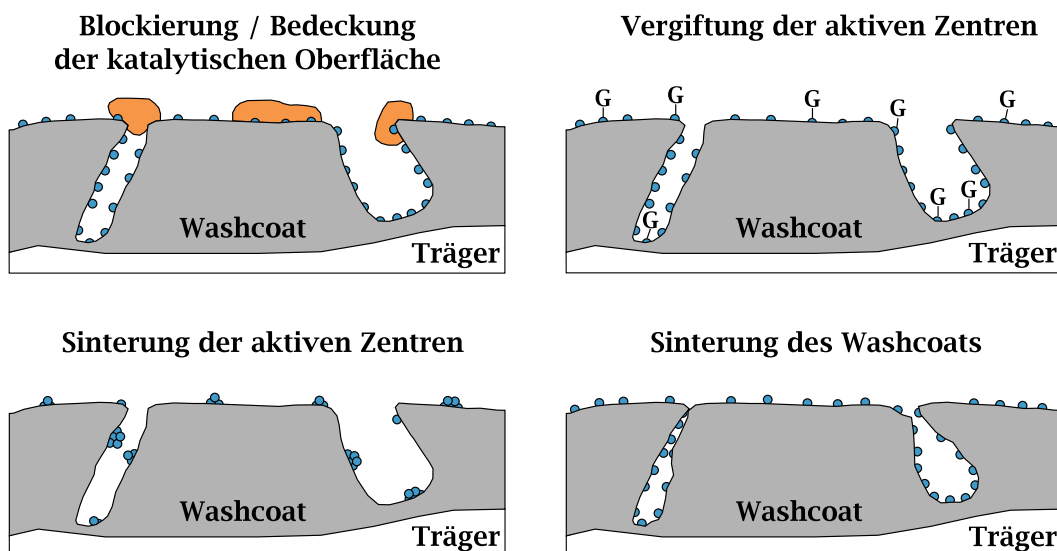


Abbildung 2.13: Alterungsmechanismen eines Katalysators [64]

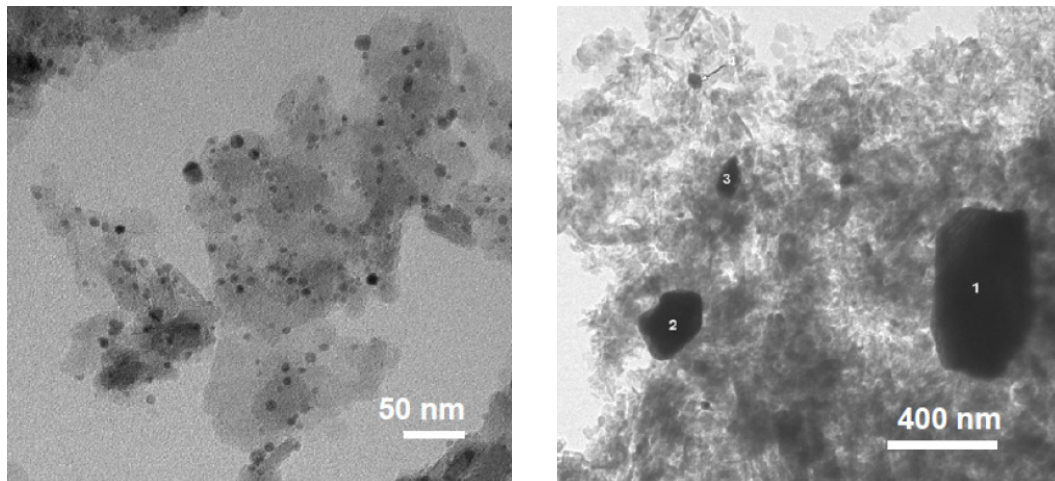


Abbildung 2.14: HRTEM-Aufnahmen eines frischen (links) und thermisch gealterten Katalysators (rechts); die schwarzen Punkte sind Platinpartikel [66]

Seite und eines 16 Stunden im Ofen bei 750 °C gealterten Katalysators auf der rechten Seite. Während die Platinpartikel (schwarze Punkte) im Frischzustand eine durchschnittliche Größe von wenigen Nanometern aufweisen, beträgt diese beim gealterten Muster bis zu 500 nm. Aufgrund der geringeren spezifischen Oberfläche der Platinpartikel (niedrigeres Verhältnis von Oberfläche zu Volumen) nimmt die Aktivität des Katalysators im gealterten Zustand deutlich ab [66].

Ein weiterer thermischer Alterungseffekt stellt die Sinterung des Washcoats dar, welche zum Verlust der Porenstruktur und zu kleineren Porenöffnungen führt. Durch die Verkleinerung der Porenradien nimmt der Einfluss der Porendiffusion (siehe Kapitel 2.1.3.3) zu, da aufgrund der schlechten Zugänglichkeit der aktiven Zentren im Katalysator die chemischen Reaktionen behindert werden. Es kann durch die Sinterung auch zum vollständigen Verschluss der Poren kommen, sodass die inneren aktiven Zentren unzugänglich sind und somit auch nicht mehr an einer Reaktion teilnehmen können [67].

Bei Katalysatoren, die auf einer Zeolithstruktur basieren, können zudem noch weitere thermische Alterungseffekte auftreten. Zu hohe Temperaturen führen teilweise zu Festkörperionenaustausch oder gar zu gänzlichem Strukturzerfall der Zeolithe. Bei kupferausgetauschten Zeolithen, die hauptsächlich bei SCR-Katalysatoren verwendet werden, spielt der Effekt der Dealuminierung unter hydrothermalen Bedingungen ebenfalls eine entscheidende Rolle für die Alterung des Katalysators [61].

Die Vergiftung eines Katalysators erfolgt aufgrund einer unerwünschten Chemisorption (siehe Kapitel 2.1.3.2) von schädlichen Substanzen im Abgasstrom an den aktiven

Zentren. Diese Blockade der Aktivkomponenten führt zu einem Abfall der Katalysatoraktivität. Dieser Prozess kann im Falle einer sehr starken chemischen Bindung irreversibel, bei einer schwächeren Verbindung auch reversibel sein, was in der Realität zumeist der Fall ist [62].

Je nach Katalysatortyp und Anwendung gibt es eine Vielzahl von Stoffen, die als Gift wirken können [64]. Bei der katalytischen Nachbehandlung von dieselmotorischen Abgasen sind dies vor allem Phosphor und Schwefel, die sich an die bei Oxidations- und NO_x -Speicherkatalysatoren häufig eingesetzten Komponenten Platin und Palladium binden. Als mögliche Eintragsquellen dieser Stoffe kommen Motoröl und Dieseldieselkraftstoff in Frage [63, 68, 69].

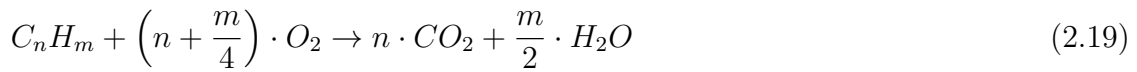
Bei metalldotierten Zeolithen, die häufig bei modernen SCR-Systemen als Katalysator eingesetzt werden, spielt vor allem die reversible Vergiftung mit unverbrannten Kohlenwasserstoffen eine große Rolle. Die HC-Emissionen des Motors werden bei tiefen Temperaturen in der Zeolithstruktur adsorbiert und blockieren so den Zugang für das Reduktionsmittel, welches für die Reaktion mit den Stickoxiden benötigt wird. Bei hohen Temperaturen können diese Kohlenwasserstoffe wieder desorbiert werden, was aber zu einer zusätzlichen thermischen Belastung der Zeolithen führt [70, 71].

2.3.2.2 Oxidationskatalysator (DOC)

Der Dieseloxidationskatalysator (DOC) stellt eine sehr wichtige Komponente zur Nachbehandlung von dieselmotorischen Abgasen dar und wird bereits seit vielen Jahren serienmäßig in Kraftfahrzeugen verbaut. Neben den klassischen Aufgaben, der Oxidation von CO und unverbrannten Kohlenwasserstoffen ergeben sich aus der Weiterentwicklung der Motoren und zusätzlicher anderer Abgasnachbehandlungssysteme immer neue Anforderungen, wie zum Beispiel die Aufbereitung des Abgases für die nachgeschalteten Systeme zur Stickoxidreduktion oder die Exothermieerzeugung zur Einleitung des Rußabbrandes im Partikelfilter.

Die im Abgas enthaltenen CO- und HC-Emissionen werden mit Hilfe des im mageren Abgas ebenfalls vorhandenen Restsauerstoffs als Oxidationsmittel entsprechend Gleichung 2.18 und 2.19 zu CO_2 und H_2O umgesetzt. Bei höheren Temperaturen desorbieren an Partikel angelagerte Kohlenwasserstoffe, welche am DOC ebenfalls oxidiert werden. Somit kann mit Hilfe des Dieseloxidationskatalysators die emittierte Partikel-

masse um bis zu 30 % abgesenkt werden [23].



Ein wichtiges Ziel dabei ist diese Reaktionen bei möglichst niedrigen Katalysatortemperaturen zu starten, d.h. durch die Gestaltung des Katalysators die Aktivierungsenergie, die für die Reaktion benötigt wird, stark abzusenken (siehe Kapitel 2.1.3). Um nach dem Kaltstart des Motors diese Anspringtemperaturen („Light-Off“-Temperaturen) möglichst schnell zu erreichen, und somit eine hohe Konversionsrate der HC- und CO-Emissionen zu ermöglichen, wird der DOC in einer motornahen Position verbaut. Außerdem werden dem Washcoat zur Verbesserung des Kaltstartverhaltens auch Zeolithe beigemischt, an denen unverbrannte Kohlenwasserstoffe unterhalb der Light-Off-Temperatur adsorbieren. Bei steigender Katalysatortemperatur desorbieren die gespeicherten Kohlenwasserstoffe wieder und werden anschließend an den aktiven Zentren nach Gleichung 2.19 oxidiert [72, 73].

Die Anforderungen an den Oxidationskatalysator zur Reduktion der CO- und HC-Emissionen sind vor allem durch alternative Brennverfahren und steigende AGR-Raten gewachsen. Im Vergleich zu den herkömmlichen Brennverfahren müssen zukünftig strengere Abgasgrenzwerte bei insgesamt niedrigeren Abgastemperaturen und höheren CO- und HC-Emissionen eingehalten werden [74].

Eine weitere Funktion heutiger Oxidationskatalysatoren liegt in der Bereitstellung von NO_2 für die passive Regeneration des Partikelfilters und für ein zur Reduktion der Stickoxide nachgeschaltetes SCR-System. Für letzteres ist eine genaue Abstimmung des Verhältnisses von NO_2 zu NO_x von großer Bedeutung, da dieses einen wesentlichen Einfluss auf die Umsatzrate der Stickoxide am SCR-Katalysators hat (siehe Kapitel 2.3.2.5).

Die Oxidation von NO zu NO_2 , welche durch Gleichung 2.20 beschrieben wird, findet aufgrund einer sehr niedrigen Reaktionsgeschwindigkeit bei tiefen Temperaturen und der Lage des chemischen Gleichgewichts (siehe Abbildung 2.10) nur in einem bestimmten Temperaturfenster in höherem Maße statt.



Während die maximal mögliche NO_2 -Ausbeute zu höheren Temperaturen hin nur aufgrund der Thermodynamik begrenzt ist, wird diese bei niedrigen Temperaturen vor allem durch die Anwesenheit von Kohlenstoffmonoxid und unverbrannten Kohlenwasserstoffen beeinträchtigt. Abbildung 2.15 zeigt, dass die Bildung von NO_2 im wesentlichen Umfang erst nach der vollständigen Umsetzung von CO und ungefähr 80 % Konversion von HC beginnt. Ursache hierfür ist die höhere Reaktivität von Stickstoffdioxid im Vergleich zu Sauerstoff, weshalb das bereits im Abgas vorhandene und am DOC gebildete NO_2 zunächst als Oxidationsmittel für diese beiden Abgaskomponenten wirkt [75].

Beim Einsatz von geschlossenen Partikelfiltersystemen (siehe Kapitel 2.3.2.3) wird der DOC zusätzlich als katalytischer Brenner verwendet. Hierbei werden gezielt große Mengen an Kohlenwasserstoffen vor dem DOC eingebracht, welche dieser unter starker Wärmefreisetzung umsetzt und somit das Erreichen der notwendigen Regenerations-temperatur im Filter (600 bis 700 °C) sicherstellt [76]. Diese Partikelfilterregeneration ist je nach Fahrzeug und Betriebsart alle 500 bis 1000 km notwendig, und führt zu einer extremen thermischen Beanspruchung des Oxidationskatalysators [77]. Daher ist eine hohe Alterungsstabilität des Dieseloxydationskatalysators von sehr großer Bedeutung, wobei immer ein Kompromiss zwischen der Alterungsstabilität, dem Light-Off-Verhalten und dem NO_2 -Bildungspotenzial gefunden werden muss.

Die meisten heutzutage eingesetzten Substrate für Dieseloxydationskatalysatoren werden entweder als Keramik (hauptsächlich Cordierit) oder teilweise auch aus Metall gefertigt (siehe Kapitel 2.3.2.1.1) [78].

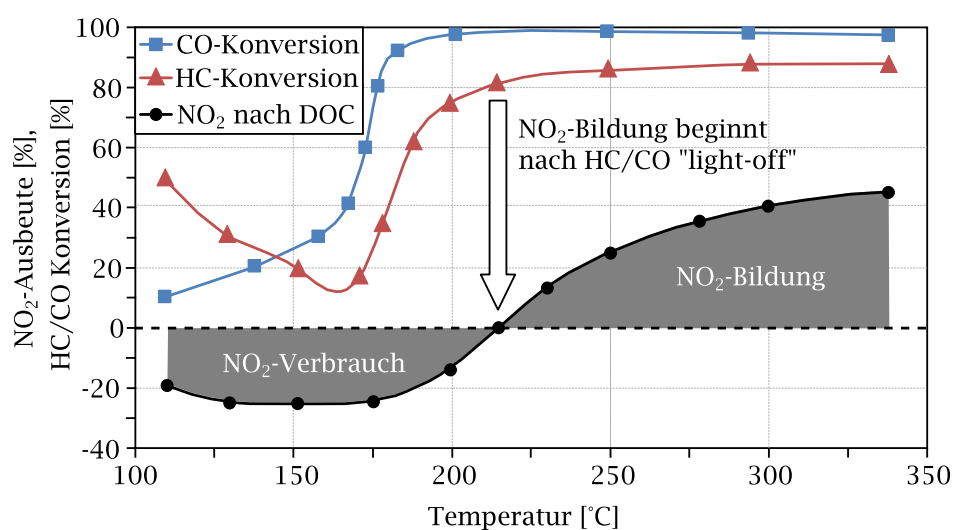


Abbildung 2.15: NO_2 -Ausbeute während des HC- und CO-Light-Off' [75]

Als aktive Komponenten werden in der Regel Platin und Palladium eingesetzt. Je nachdem welche der Anforderung an den Katalysator gestellt werden, können die Anteile von Platin und Palladium variieren. Neben dem reinen Einsatz von Platin werden heutzutage auch Verteilungen von Pt/Pd = 3/1 bis hin zu Pt/Pd = 1/1 eingesetzt. Platin bietet zwar eine sehr gute Performance bei der Oxidation von HC und CO sowie für die Erzeugung von NO₂, weist aber auch eine geringe Alterungsbeständigkeit auf. Eine ausreichende Lebensdauer reiner Platinsysteme kann nur durch eine sehr hohe Platinmenge auf dem Washcoat erreicht werden. Zur Stabilisierung der Platin-Dispersion und gleichzeitiger Kosteneinsparung wird zusätzlich Palladium eingesetzt [78, 79]. Palladium bietet neben einer deutlich besseren Alterungsbeständigkeit ebenfalls eine gute Performance in der CO- und HC- Oxidation. Allerdings zeigen sich gegenüber Platin Nachteile bei der Bildung von NO₂ [80]. Ermöglicht wird der Einsatz von Palladium erst durch die immer geringer werdenden Schwefelanteile im Dieselkraftstoff [81], da bei Palladium im Vergleich zu Platin ein viel höheres Vergiftungsrisiko besteht [76].

2.3.2.3 Partikelfilter (DPF)

Die wirkungsvollste Maßnahme zur außermotorischen Reduktion der Partikelemissionen stellt der geschlossene Dieselpartikelfilter dar, an dem über 99 % der Rußpartikel abgeschieden werden können [83]. Der Aufbau eines solchen Filters, der aus einem keramischen Monolithen mit alternierend verschlossenen Kanälen besteht, ist in Abbildung 2.16 dargestellt. Das Abgas strömt in Kanäle ein, die ausgangsseitig mit einem Stopfen verschlossen sind. Dadurch wird der Gasstrom gezwungen die porösen Wände zu durchdringen und anschließend über die benachbarten, auslassseitig geöffneten Kanäle den Filter zu verlassen. Beim Durchströmen der Porenwände werden

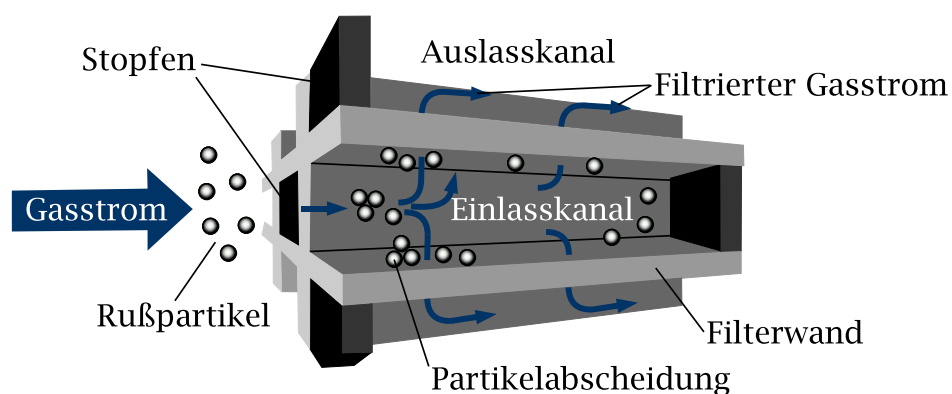


Abbildung 2.16: Aufbau eines keramischen Wall-Flow Dieselpartikelfilters [82]

dort die Partikel zunächst in der Filtermatrix angelagert (Tiefenfiltration). Mit zunehmender Beladung bildet sich auch an der Oberfläche der Kanäle ein Filterkuchen aus (Oberflächenfiltration) [82].

Neben der Porosität und der Porengrößenverteilung ist die Rußbeladung des Partikelfilters maßgeblich für dessen Druckverlustverhalten verantwortlich. Bei einem unbeladenen Filter werden die Partikel zunächst durch Tiefenfiltration in den Poren der Filterwand angelagert, was zu einer Verengung der Porenkanäle und einem raschen Anstieg des Druckverlustes führt. Mit zunehmender Rußbeladung können immer weniger Partikel der Strömung durch die verengten Kanäle folgen und werden am Eingang der Poren in Form eines Filterkuchens abgeschieden. Der Druckverlust steigt in dieser Beladungsphase proportional zur filtrierte Partikelmasse an (siehe Abbildung 2.17) [82]. Mit zunehmender Rußbeladung kann dies zu merklichen Leistungseinbußen, beziehungsweise einem erhöhten Kraftstoffverbrauch führen. Um ein vollständiges Zusetzen der keramischen Filterwände zu vermeiden ist daher eine regelmäßige DPF-Regeneration notwendig. Bei dieser wird hauptsächlich zwischen aktiven und passiven Regenerationsverfahren unterschieden. Bei der aktiven Regeneration, die in Abhängigkeit der Betriebsweise des Motors alle 500 - 1000 km erfolgt, wird der DOC als katalytischer Brenner verwendet um Temperaturen von über 600 °C am Partikelfilter zu erzeugen (siehe Kapitel 2.3.2.2). Oberhalb dieser Temperatur findet eine Oxidation des Rußes mit dem im Abgas enthaltenen Sauerstoff zu CO und CO₂ statt. Diese Regenerationsmethode stellt sehr hohe Anforderungen an die thermische Belastbarkeit des gesamten Abgassystems und ist mit einem gewissen Kraftstoffmehrerverbrauch verbunden. Mit Hilfe von Kraftstoffadditiven, die Übergangs- oder Edelmetalle enthalten [84], kann

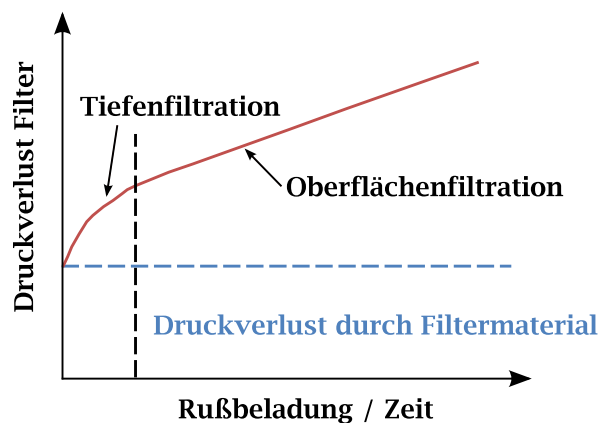


Abbildung 2.17: Druckverlustverhalten über Filterbeladung beim DPF [82]

die Light-Off-Temperatur der Rußoxidation deutlich abgesenkt werden, was sich positiv auf den Kraftstoffverbrauch auswirkt. Als Nachteil ist dabei aber vor allem die stark erhöhte Veraschung des Partikelfilters, sowie das Mitführen eines zusätzlichen Tanks mit Zudosiereinheit, zu sehen [85].

Neben dem bei hohen Temperaturen sehr schnell ablaufenden Rußabbrand mit O₂ findet bereits ab 320 °C eine Oxidation des Rußes mit NO₂ statt [86]:



Aufgrund der thermodynamisch bedingten Abnahme des NO₂-Anteils im Abgas zu hohen Temperaturen hin (siehe Abbildung 2.10), findet die Reaktion nur in einem sehr begrenzten Betriebsbereich des Motors statt. Diese passive, kontinuierlich ablaufende Regeneration ist aber deutlich langsamer als die Oxidation mit Sauerstoff und daher nicht ausreichend, um im normalen Fahrbetrieb eine vollständige Regeneration des Partikelfilters zu erreichen. Dennoch hilft der Rußabbrand mit NO₂ die Beladungsgeschwindigkeit des Partikelfilters zu senken und somit das Regenerationsintervall für die aktive Regeneration zu verlängern.

Eine Verbesserung des passiven Rußabbrandes kann über eine höhere NO₂-Bildung erreicht werden. Diese wird sowohl mit Hilfe eines vorgeschalteten DOC, wie in Kapitel 2.3.2.2 beschrieben, als auch über eine direkt auf dem Partikelfilter aufgebraute, edelmetallhaltige Beschichtung unterstützt [87].

Beim katalytisch beschichteten Partikelfilter (cDPF) wird zusätzlich die bei der aktiven Regeneration und die über Gleichung 2.22 entstehenden CO-Sekundäremissionen mit Sauerstoff zu CO₂ oxidiert.

Im PKW-Bereich werden heute hauptsächlich Partikelfilter aus Siliciumcarbid (SiC), Cordierit oder Aluminiumtitanat (AT) eingesetzt (siehe Kapitel 2.3.2.1.1). Am weitesten verbreitet ist dabei SiC, welches sich vor allem durch seine hohe Wärmeleitfähigkeit und Temperaturbeständigkeit auszeichnet, aber vergleichsweise teuer ist. Die kostengünstigeren Trägermaterialien Cordierit und AT dagegen sind aufgrund ihrer schlechteren thermischen Eigenschaften nur für bestimmte Anwendungen geeignet [82]. Übliche Zelldichten liegen beim DPF zwischen 200 und 400 cpsi, wobei die einzelnen Monolithkanäle meist quadratisch ausgeführt werden [88]. Ebenfalls kann durch eine asymmetri-

sche Ausgestaltung der Ein- und Auslasskanäle die katalytisch beschichtbare Oberfläche und das Speichervolumen für Ruß und Asche vergrößert werden [89].

2.3.2.4 NO_x-Speicherkatalysator (NSK)

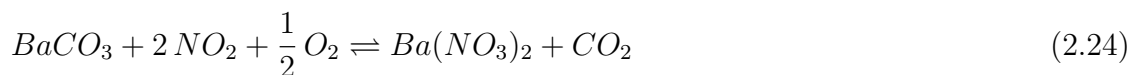
Der NO_x-Speicherkatalysator wird im PKW-Bereich sowohl bei mager betriebenen Otto- als auch bei Dieselmotoren zur Reduzierung der im Abgas vorhandenen Stickoxide eingesetzt. Es handelt sich hierbei um ein diskontinuierliches Verfahren, welches von zwei unterschiedlichen Phasen bestimmt wird.

Im Magerbetrieb ($\lambda > 1$) werden die im Abgas vorhandenen Stickoxide eingespeichert. Zur Regeneration des Katalysators wird kurzzeitig auf eine fette Verbrennung des Motors ($\lambda < 1$) umgestellt und die eingespeicherten Stickoxide über die in dieser Phase im Überschuss vorhandenen Reduktionsmittel CO, H₂ und HC zu N₂ umgewandelt.

Die Speicherung der Stickoxide erfolgt über eine feste chemische Bindung von NO₂ auf der Oberfläche des Katalysators über die Umwandlung eines Alkali- oder Erdalkalimetalloxids oder Carbonats in ein Nitrat. Meistens wird hierzu aufgrund seines günstigen thermischen Verhaltens Bariumcarbonat bzw. Bariumnitrat verwendet [90]. Da nur Stickstoffdioxid auf diese Weise direkt eingespeichert werden kann, wird das hauptsächlich im Abgas vorhandene NO zunächst an einer Edelmetallkomponente des Katalysators (meist Platin) zu NO₂ oxidiert [91]:

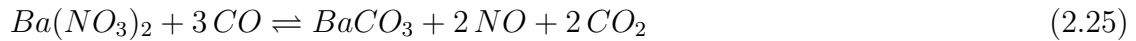


Im nächsten Schritt reagiert das so entstandene NO₂ mit Bariumcarbonat auf der Katalysatoroberfläche und Sauerstoff aus dem mageren Dieselabgas zu Bariumnitrat [91]:

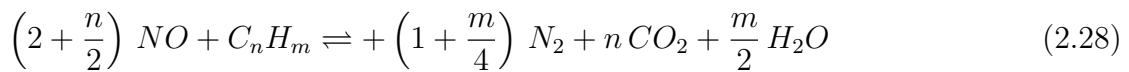


Mit steigender Beladung des Katalysators nimmt dessen Fähigkeit zur Stickoxideinspeicherung immer weiter ab. Zur Regeneration des Speichers wird deshalb der Betriebszustand des Motors kurzzeitig so verändert, dass im Abgas fette Bedingungen herrschen. Das Bariumnitrat auf der Katalysatoroberfläche wird dabei mit CO wieder

in seine Carbonatform zurückgeführt [91]:



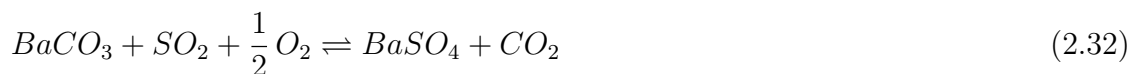
Das freigesetzte NO wird mit Hilfe der nun im Abgas vorhandenen Reduktionsmittel CO, H₂ und HC an entsprechenden Katalysatorkomponenten (Pt/Rh) zu Stickstoff reduziert [91]:



Als Nebenprodukte bei der Regeneration des NSK können sich außerdem noch Ammoniak und Lachgas entsprechend der Reaktionsgleichungen 2.29 bis 2.31 bilden [92]:



Ein Problem beim Betrieb des NO_x-Speicher-katalysators stellt das im Abgas vorhandene Schwefeldioxid dar (siehe Kapitel 2.3.2.1.3). Dieses wird im Vergleich zu NO₂ bevorzugt auf der Katalysatoroberfläche eingespeichert und bildet mit Sauerstoff aus dem Abgas Bariumsulfat nach folgender Reaktionsgleichung [68, 93]:



Die Sulfate werden bei der normalen Regeneration des Katalysators nicht zersetzt, weshalb die Anzahl der freien Sorptionsplätze für NO₂, und somit der NO_x-Umsatz kontinuierlich absinkt. Daher muss der NSK in regelmäßigen Abständen bei hohen Temperaturen von über 650 °C unter fetten Bedingungen regeneriert werden, damit das angesammelte Bariumsulfat wieder zerfällt [68, 93]:



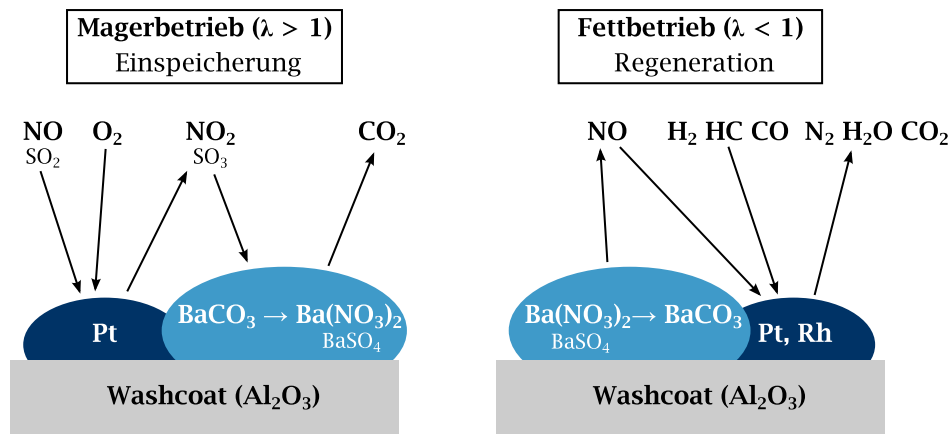


Abbildung 2.18: Funktionsweise des NO_x -Speicherkatalysators [96]

Abbildung 2.18 stellt den Mechanismus der Einspeicherung und Regeneration des NO_x -Speicherkatalysators in vereinfachter Form dar [94, 95].

Der aktive Temperaturbereich von NO_x -Speicherkatalysatoren liegt typischerweise zwischen $150\text{ }^\circ\text{C}$ und $500\text{ }^\circ\text{C}$, wobei sich das Konversionsmaximum zwischen $300\text{ }^\circ\text{C}$ und $400\text{ }^\circ\text{C}$ befindet (siehe Abbildung 2.19). Unterhalb von $300\text{ }^\circ\text{C}$ wird der NO_x -Umsatz hauptsächlich durch die Reaktionsgeschwindigkeit der NO -Oxidation (Gleichung 2.23) limitiert. Bei hohen Temperaturen ist vor allem die Speichereffizienz des Katalysators und der thermische Zerfall der Nitate für den Umsatzrückgang verantwortlich [90]. Neben dem alleinigen Einsatz des NSK zur Nachbehandlung der Stickoxid-Emissionen ist die zusätzliche Verwendung eines nachgeschalteten SCR-Katalysators möglich. Hierbei wird das beim Fettsprung zur Regeneration des NSK als Nebenprodukt über Gleichung 2.29 - 2.30 entstehende NH_3 einspeichert, womit über die SCR-Reaktionen (siehe

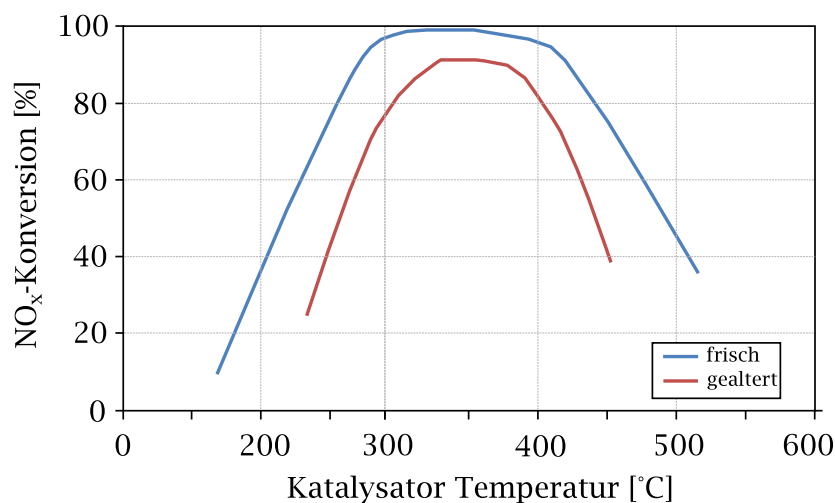


Abbildung 2.19: NO_x -Umsatz eines NSK über der Temperatur im frischen und gealterten Zustand [51]

Kapitel 2.3.2.5) zusätzliche Stickoxide umgesetzt werden können. Diese Technik wird im Allgemeinen auch als „passiv-SCR“ oder „NSK-Advanced“ bezeichnet [92].

Bei neueren Baureihen und Modellen wird teilweise auf den DOC zugunsten eines größeren Speicherkatalysators verzichtet, da dieser unter gewissen Voraussetzungen dessen Funktionen mit übernehmen kann. Oft werden dem NSK auch spezielle H₂S-Katalysatoren nachgeschaltet, um mögliche Schwefelwasserstoff-Emissionen zu vermeiden, die unter den typischen Betriebsbedingungen bei der Entschwefelung des NSK entstehen können [90].

2.3.2.5 Selektive katalytische Reduktion (SCR)

Die selektive katalytische Reduktion (SCR) stellt ein äußerst wirksames Verfahren dar um Stickoxide aus dem Abgas zu entfernen. Diese Technologie ist bereits seit Jahrzehnten im Kraftwerksbereich zur katalysierten Nachbehandlungen von Rauchgasen erprobt und befindet sich im LKW und PKW-Bereich sowohl in den USA, als auch schon in Europa im Serieneinsatz. Bei diesem kontinuierlichen Verfahren, das im Vergleich zum NO_x-Speicherkatalysator keinen Eingriff in die Motorsteuerung benötigt, werden die Stickoxide mit Hilfe von Ammoniak am SCR-Katalysator zu N₂ reduziert.

Da NH₃ toxische Eigenschaften hat wird das Reduktionsmittel in Form einer wässrigen Lösung, die einen Harnstoffanteil von 32,5 % besitzt (Markenname „Adblue“ [97, 98]), in einem Tank gespeichert und über ein Dosierventil in Abhängigkeit der NO_x-Konzentration im Abgas vor dem SCR-Katalysator eindosiert. Alternative Systeme, bei denen NH₃ in wässriger Form z.B. über Guanidiniumformiate [99] bereitgestellt wird oder als Feststoff gespeichert (z.B. über Ammoniumcarbanat [100] oder bestimmte Metallsalze [101]) und gasförmig dosiert wird, befinden sich derzeit nicht im Serieneinsatz. Die Freisetzung des Ammoniaks aus der Harnstoff-Wasser-Lösung (HWL) läuft in der Abgasanlage mit Hilfe der im Abgas vorhandenen Wärme in einem zweistufigen Prozess ab. Nach der Verdampfung des Wassers entsteht über die Thermolysereaktion NH₃ und Isocyanensäure (HNCO) als Zwischenprodukt [102]:



Die Isocyanensäure wird anschließend mit Wasserdampf zu Ammoniak und CO₂

hydrolysiert:



Die Hydrolyse findet zum Teil bereits in der Abgasanlage sowie auf dem SCR-Katalysator selbst statt. Bei zu niedrigen Temperaturen treten dabei unerwünschte Nebenreaktionen auf, die feste Ablagerungen von Cyanursäure und deren Folgeprodukte in der Abgasanlage verursachen können [103]. Die genaue Einbringung des Reduktionsmittels, die Verdampfung und Vermischung mit dem Abgasstrom und die gleichmäßige Verteilung über dem Katalysatorquerschnitt stellen bei der SCR-Technologie große Herausforderungen dar [104 – 107].

Unabhängig von der Ammoniakquelle erfolgt die eigentliche NO_x -Reduktion am SCR-Katalysator über folgende Bruttoreaktionen [38, 102]:



Den wichtigsten Betrag leistet die Reaktionsgleichung 2.37, die auch als „Standard-SCR-Reaktion“ bezeichnet wird. Die Umsetzung nach Gleichung 2.36 hingegen spielt aufgrund ihrer geringen Reaktionsgeschwindigkeit nur eine sehr untergeordnete Rolle [38]. Die „schnelle SCR-Reaktion“ nach Gleichung 2.38 stellt die effizienteste Möglichkeit zur Stickoxidreduktion dar, da diese Reaktion mit der 4 bis 10-fachen Geschwindigkeit der „Standard-SCR-Reaktion“ abläuft [108]. Da der NO_2 -Anteil im Abgas bei der dieselmotorischen Verbrennung nur sehr niedrig ist (siehe Kapitel 2.2.4), wird versucht diesen mit Hilfe des Oxidationskatalysators (siehe Kapitel 2.3.2.2) oder eines katalytisch beschichteten Partikelfilters (siehe Kapitel 2.3.2.3) über Gleichung 2.40 auf maximal 50 % anzuheben, was zu einer deutlichen Erhöhung der Umsatzaktivität des SCR-Katalysators führt [102, 109, 110].



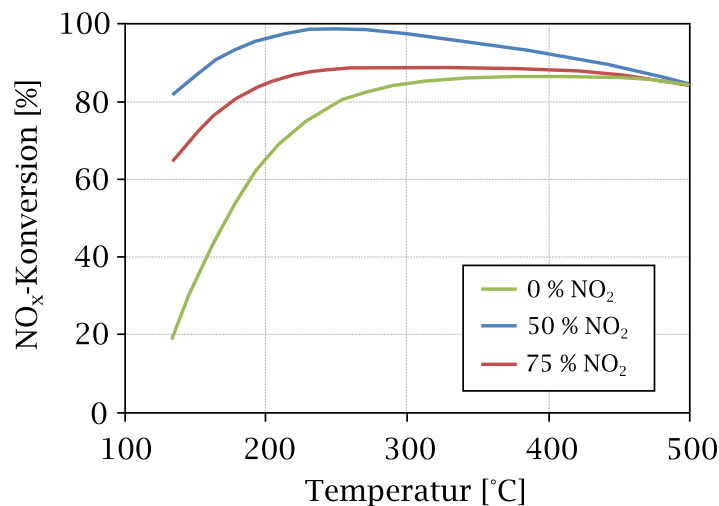


Abbildung 2.20: SCR-Umsatz über der Temperatur für verschiedene NO₂-Anteile [47]

Bei einem zu hohen Anteil von Stickstoffdioxid im Abgas (> 50 %) läuft die Reduktion vermehrt über die langsame Reaktion nach Gleichung 2.39 ab, was zu einer Abnahme der Umsatzrate führt [111]. Außerdem steigt aufgrund der ungünstigeren Stöchiometrie von 4 Teilen NH₃ zu 3 Teilen NO₂ der Reduktionsmittelverbrauch bei gleichem NO_x-Umsatz an [112]. Abbildung 2.20 soll den Einfluss des NO₂/NO_x-Verhältnisses auf die Umsatzaktivität des SCR-Katalysators nochmals verdeutlichen.

Neben der Umsetzung zu N₂ und H₂O kann es beim SCR-Katalysator je nach Betriebsbedingungen auch zu unerwünschten Nebenreaktionen kommen, wie zum Beispiel der Bildung von Lachgas (Gleichung 2.41) oder der Oxidation des als Reduktionsmittel eingesetzten Ammoniaks nach Gleichung 2.42 - 2.44 [38, 113].



Die Oxidation des Ammoniaks, welche vor allem bei hohen Katalysator-Temperaturen stattfindet, bedeutet einen Verlust an Reduktionsmittel und wirkt bei Ablauf nach Gleichung 2.44 der eigentlichen SCR-Reaktion sogar entgegen.

Vom DOC oder cDPF ausgetragene Edelmetallpartikel, die auf dem SCR-Katalysator eingelagert werden, führen zu einer verstärkten NH₃-Oxidation und Lachgasbildung

[114]. Daher ist beim Einsatz eines SCR-Systems eine stabile Beschichtung der vorgeschalteten oxidativen Abgasnachbehandlungskomponenten von großer Bedeutung (siehe Kapitel 2.3.2.2). Ebenfalls kann die Einlagerung von Schwefelverbindungen [115, 116], Phosphor [117] oder unverbrannten Kohlenwasserstoffen [70, 71] zur Vergiftung des Katalysators führen.

Als Träger für SCR-Katalysatoren kommen analog zum DOC und NO_x -Speicherkatalysator keramische Monolithe oder metallische Kanalstrukturen zum Einsatz [55, 118]. Für den SCR-Washcoat werden heutzutage hauptsächlich metallocdotierte Zeolithe verwendet. Neben dem großen Temperaturbereich, indem diese Zeolithe eingesetzt werden können, ermöglicht die Zeolithstruktur zum einen die Einlagerung von NH_3 und bietet zum anderen eine große Oberfläche für die Dotierung mit reaktiven Zentren. Für die Metallocdotierung werden vorzugsweise die katalytisch aktiven Metalle Kupfer (Cu) und Eisen (Fe) verwendet.

Klassische SCR-Katalysatoren auf Vanadiumpentoxid-Wolframtrioxid-Titandioxid-Basis werden vor allem als Vollextrudate im Nutzfahrzeuggereich und aufgrund ihrer schlechten Hochtemperaturstabilität und niedrigerer Aktivität hauptsächlich in Märkten eingesetzt, in denen aufgrund der Abgasgesetzgebung weniger strenge Emissionsgrenzwerte gelten und daher auch keine geschlossene Partikelfilter benötigt werden. In diesem Fall können zu hohe Temperaturen aufgrund einer DPF-Regeneration (siehe Kapitel 2.3.2.3), die sich negativ auf die Stabilität des Katalysators auswirken, vermieden werden. Der niedrige Einfluss von Schwefel auf den NO_x -Umsatz wirkt sich in diesen Märkten ebenfalls positiv aus, da dort noch ein hoher Schwefelanteil im Kraftstoff vorhanden ist [119].

Mischoxide auf Zirkonium- [120] oder Cer-Wolfram-Titan-Basis [121] stellen eine weitere Gruppe an Materialien dar, die als Aktivkomponente im SCR-Washcoat eingesetzt werden können. Diese Katalysatoren zeigen ein sehr gutes Anspringverhalten und eine gute Tieftemperaturaktivität. Sie haben aber große Nachteile aufgrund ihrer starken Neigung zur NH_3 -Oxidation bei hohen Temperaturen, ihrer thermischen Stabilität und Empfindlichkeit gegenüber Schwefel.

Abbildung 2.21 zeigt einen Vergleich typischer Umsatzraten über der Betriebstemperatur für die verschiedenen Katalysatortechnologien. Cu-dotierte Zeolithe zeichnen sich bereits bei niedrigen Temperaturen durch eine hohe NO_x -Konversion aus. Im Bereich hoher Temperaturen kommt es aber im Vergleich zu Fe-dotierten Zeolithen zu

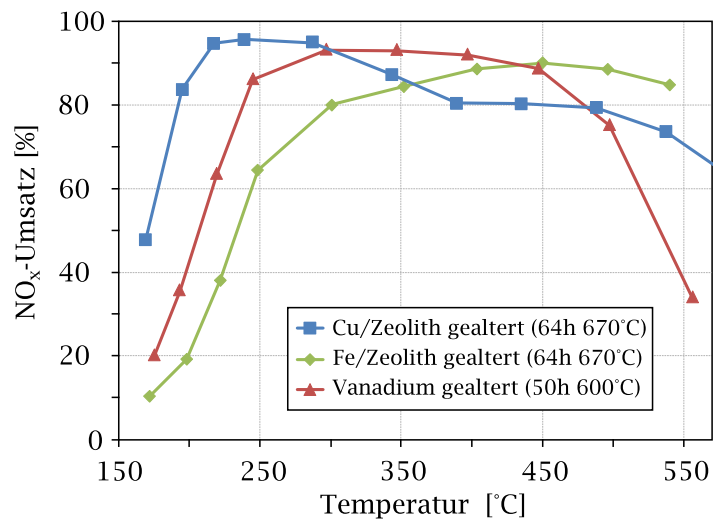


Abbildung 2.21: Vergleich der auf Cu-/Fe-/V-basierenden SCR-Katalysatoren (Raumgeschwindigkeit $SV = 30000$ 1/h, gealtert) [119]

einer verstärkten Ammoniakoxidation und dadurch zu einem niedrigeren Stickoxidumsatz. Diese Schwäche lässt sich aber durch eine leichte HWL-Überdosierung ausgleichen, weshalb die SCR-Systeme auf Kupfer-Basis aktuell zu den effizientesten NO_x -Nachbehandlungsmaßnahmen zählen. Der auf Vanadium basierende SCR-Katalysator zeigt bei einer moderaten Alterung (50 h bei 600 °C) ein ähnliches NO_x -Umsatzverhalten wie die beiden Zeolithvarianten, bricht aber bei höheren Alterungstemperaturen (DPF-Regeneration) sehr stark ein [122].

Insgesamt betrachtet stellt die Harnstoff-SCR-Technologie eine sehr effiziente Methode zur Stickoxidminderung dar. Diese hat neben dem sehr hohen Umsatzpotenzial ein sehr breites Temperaturfenster und eine sehr gute Alterungsstabilität und deckt somit zukünftig mögliche Anforderungen des Gesetzgebers wie zum Beispiel die Überprüfung real gefahrener Abgasemissionen (RDE) sehr gut ab. Als nachteilig sind beim SCR-System die hohen Kosten, die durch den HWL-Tank und das Dosiersystem entstehen, sowie der Platzbedarf für deren Unterbringung im Fahrzeug zu bewerten [51].

2.4 Motornahe SCR-Systeme

Aufgrund der Ziele zur CO_2 -Einsparung und den damit verbundenen immer weiter abfallenden Abgastemperaturen sind die im Kapitel 2.3 vorgestellten Systeme zur Schadstoffreduktion oft nicht mehr ausreichend, um die immer strenger werdenden gesetzlichen Emissionsgrenzwerte zu erfüllen. Daher rücken motornahe SCR-Systeme

immer mehr in den Fokus der Entwicklung. Im folgenden Kapitel werden verschiedene Möglichkeiten für zukünftige Abgasnachbehandlungssysteme und deren Potenziale vorgestellt. Anschließend wird auf den Dieselpartikelfilter mit SCR-Beschichtung (SDPF) näher eingegangen, der als eine Variante für die motornaher Anordnung eines SCR-Systems eine wichtige Rolle spielen kann.

2.4.1 Potenziale motornaher SCR-Systeme

Zur Erfüllung der immer strenger werdenden gesetzlichen Anforderungen in der EU (siehe Abbildung 1.2) und den USA (siehe Abbildung 1.3) sind zukünftig verschiedenste Abgasnachbehandlungssysteme denkbar. Hierbei spielt vor allem die Kaltstartphase, beziehungsweise das Anspringverhalten eine wichtige Rolle, um in den zertifizierungsrelevanten Fahrzyklen (NEFZ, FTP75) eine Unterschreitung der Emissionsgrenzwerte zu garantieren. Zusätzlich werden die Emissionen bei höheren Lasten und im realen Fahrbetrieb (RDE) deutlich wichtiger, da diese immer mehr in den Fokus der Politik rücken. Ab der Euro 6 Nachfolgeregelung sollen diese in der EU zusätzlich zur Zertifizierung auf dem Rollenprüfstand mittels portablen, im Fahrzeug mitgeführten Abgasmesssystemen (PEMS) im realen Fahrbetrieb überprüft werden [123].

Abbildung 2.22 zeigt eine Einschätzung möglicher Systemvarianten für Europa für die verschiedenen Fahrzeugsegmente. Vom Kleinwagen- bis hin zum Mittelklassensegment dominiert dabei voraussichtlich die Verwendung des NSK, da dieser vor allem bei sehr

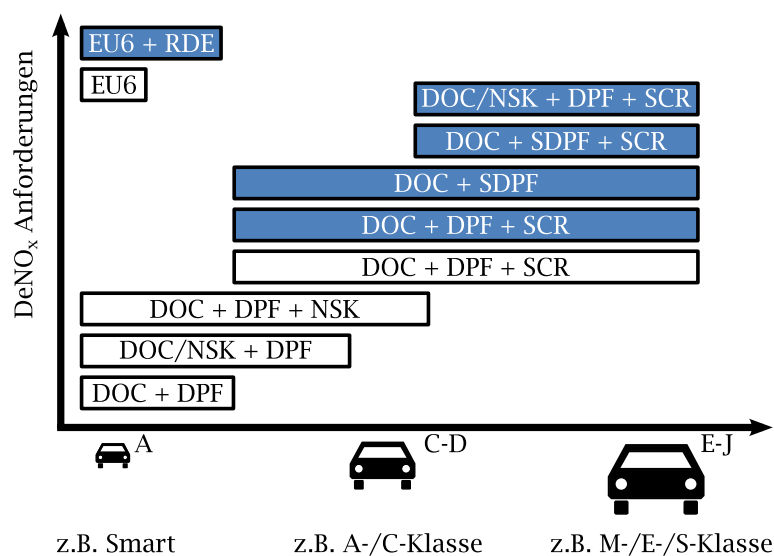


Abbildung 2.22: Potenzialabschätzung zukünftiger Abgasnachbehandlungssysteme für verschiedene Fahrzeugsegmente [124]

niedrigen Temperaturen eine sehr gute Stickoxidkonversion erreicht und sowohl kosten-
seitige als auch platzbedingte Vorteile gegenüber dem SCR-System besitzt. Bei steigen-
den Anforderungen bezüglich der Stickoxidemissionen und zu größeren Fahrzeugen hin
(Segmente E-J) spielen aber SCR-Systeme aufgrund ihres guten Wirkungsgrades bei
höheren Temperaturen eine entscheidende Rolle. Die höheren Kosten und der größere
Platzbedarf fallen in diesem Segment auch weniger ins Gewicht.

Abbildung 2.23 zeigt die Potenziale der unterschiedlichen Abgasnachbehandlungssy-
steme bezüglich ihrer NO_x -Konversion für verschiedene Temperaturen und Fahr-
anforderungen. Zur Abdeckung des im NEFZ relevanten Betriebsbereichs sind reine NSK-
Systeme ausreichend. Zur Ausweitung auf den zukünftig geforderten Bereich, in denen
sich der Artemis und WLTP befindet, ist eine Kombination aus NSK und passivem
SCR-Katalysator, ohne zusätzliche HWL-Einspritzung denkbar (siehe Kapitel 2.3.2.4).
Bei Temperaturen, die im realen Fahrbetrieb oder bei der Regeneration des Partikel-
filters erreicht werden, bietet ausschließlich das SCR-System einen ausreichend hohen
Wirkungsgrad, hat aber gegenüber dem NSK Nachteile im Tieftemperaturbereich. Die
Kombination von NSK und aktivem SCR-System vereinigt die Vorteile beider Vari-
anten, ist aber aufgrund der Wechselwirkungen beider Systeme sehr komplex und be-
dingt sehr hohe Anforderungen an die Applikation, Regelung und On-Board-Diagnose

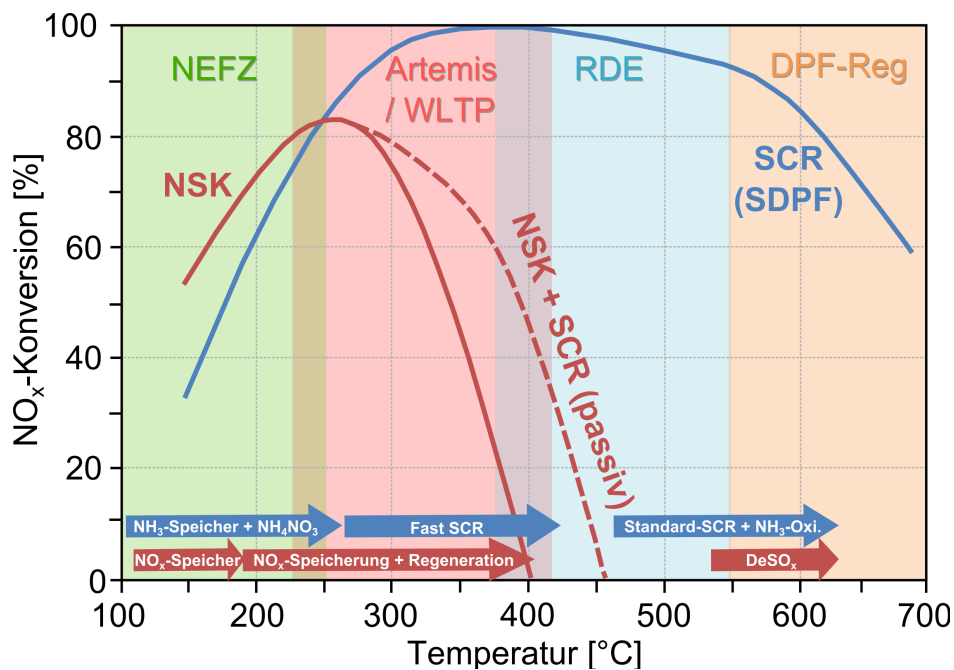


Abbildung 2.23: NO_x -Umsatz aufgetragen über der Abgastemperatur für unter-
schiedliche Abgasnachbehandlungskomponenten

(OBD). Als Nachteil ist außerdem der hohe Sensorikaufwand und die sehr hohen Kosten zu sehen.

Zur Verbesserung der NO_x -Konversion beim Kaltstart bei der alleinigen Verwendung eines SCR-Systems ist eine motornahe Anordnung des SCR-Katalysators notwendig. Im Vergleich zur aktuell üblichen Einbaulage im Unterboden des Fahrzeugs nach Partikelfilter, der aufgrund seiner hohen thermischen Masse ein schnelles Aufheizen der dahinterliegenden Abgasanlage verhindert, kann die Light-Off Temperatur des SCR-Katalysators in motornaher Position deutlich schneller erreicht werden. Durch die Integration des SCR-Washcoats auf den Partikelfilter (SDPF) kann darüberhinaus sowohl für die SCR-Reaktion im Normalbetrieb des Motors ein rasches Aufheizen, als auch bei der Regeneration des Partikelfilters ein ausreichend hohes Temperaturniveau für den Rußabbrand garantiert werden. Eine zusätzliche Maßnahme um ein schnelles Anspringen der Abgasnachbehandlungssysteme zu ermöglichen bietet die Verwendung eines elektrisch beheizten Oxidationskatalysators (E-Kat) (siehe Kapitel 2.3.2.1.1), was aber zusätzliche Kosten und erhöhte CO_2 -Emissionen bedeutet.

Die Kombination aus DOC (eventuell als E-Kat ausgeführt), SDPF und SCR-Katalysator, welche im Fokus dieser Arbeit steht, bietet somit ein sehr großes Potenzial um die zukünftigen Anforderungen an die dieselmotorische Abgasnachbehandlung zu annehmbaren Kosten und beherrschbarer Systemkomplexität zu erfüllen. Im folgenden Kapitel 2.4.2 wird daher der Partikelfilter mit SCR-Beschichtung als neue, wichtige Komponente noch genauer vorgestellt und diskutiert.

2.4.2 Partikelfilter mit SCR-Beschichtung (SDPF)

Beim SDPF handelt es sich um einen geschlossenen Partikelfilter (siehe Kapitel 2.3.2.3), in dem zusätzlich in der Filterwand eine SCR-Beschichtung zum Stickoxidumsatz integriert ist (siehe [Abbildung 2.24](#)). Der große Vorteil dieser Komponente stellt sowohl das schnellere Ansprungsverhalten der NO_x -Konversion beim Kaltstart durch die günstigere, näher am Motor liegende Position, dar [125].

Ermöglicht wird die Kombination beider Abgasnachbehandlungskomponenten vor allem durch die Entwicklung thermisch stabiler Zeolithe, die den hohen Temperaturen während der Regeneration des Partikelfilters standhalten [126, 127]. [Abbildung 2.25](#) zeigt diese Weiterentwicklung der Cu-dotierten Zeolithe für hydrothermale Alterungen

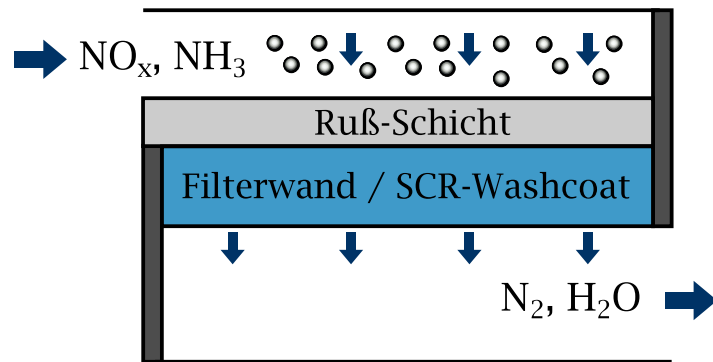


Abbildung 2.24: Schematischer Aufbau eines SDPF [125]

bei unterschiedlicher Temperatur und Alterungsdauer sehr deutlich.

Im Vergleich zum cDPF sind die für die SCR-Katalyse benötigten Washcoatmengen in der Filterwand deutlich höher. Diese betragen beim SDPF bis zu 120 g pro Liter Filtervolumen während für den cDPF typischerweise 20 - 30 g/l ausreichend sind. Um diese deutlich höhere Menge in der Filterwand unterzubringen werden Filtersubstrate benötigt, die einen größeren mittleren Porendurchmesser und auch eine deutlich höhere Porosität besitzen. Die genaue Abstimmung zwischen der maximal möglichen Washcoatmenge, der Filtrationseffizienz, dem Gegendruckverhalten des Filters, der thermischen und mechanischen Festigkeit sowie der Erreichbarkeit der aktiven Zentren für die SCR-Reaktion stellen dabei eine große Herausforderung dar [128 – 131]. Die hohe Porosität der keramische Filterwand und die darin enthaltene Menge an katalytischem SCR-Washcoat ist in Abbildung 2.26, die einen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) aufgenommenen Ausschnitt einer SDPF-Wand zeigt, erkennbar.

Im Vergleich zu einem herkömmlich Partikelfilter kann aufgrund dieser neuen Sub-

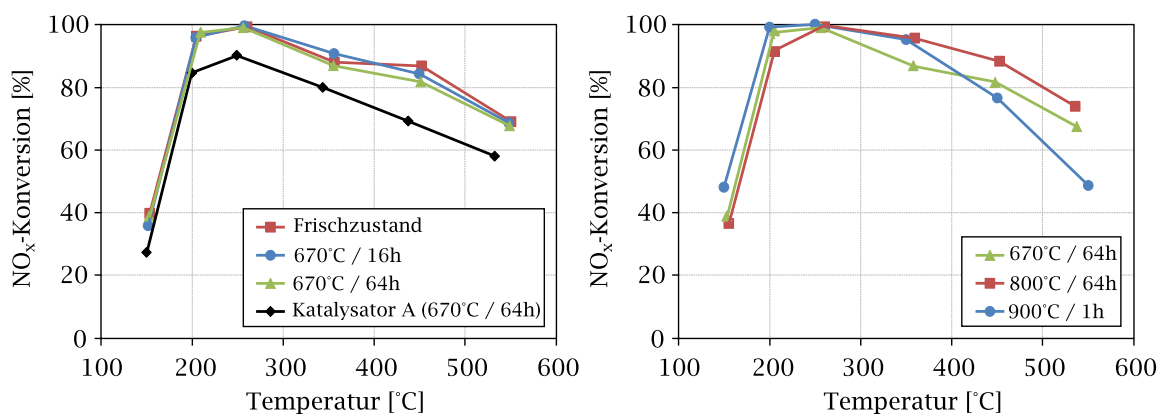


Abbildung 2.25: Stationärer NO_x -Umsatz ($\text{SV} = 30000 \text{ h}^{-1}$): Vergleich alte Zeolithtechnologie A mit neuer Technologie (frisch und unterschiedlich hydrothermal gealtert) [126]

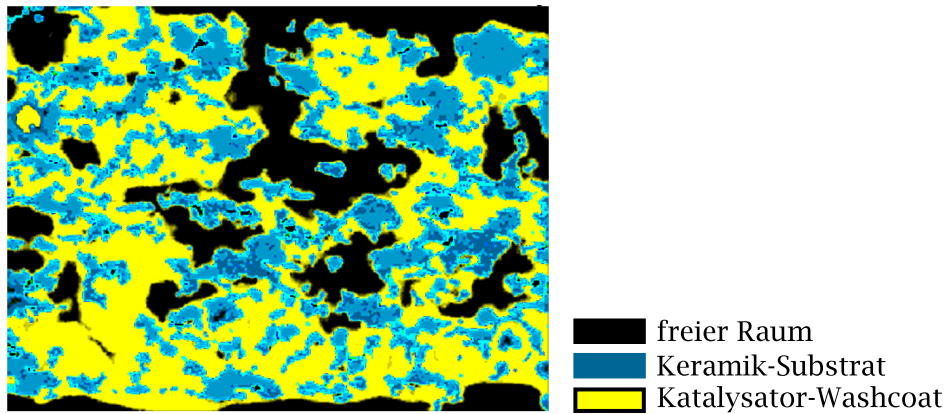


Abbildung 2.26: REM-Aufnahme einer porösen Filterwand mit SCR-Washcoat [130]

strategieigenschaften eine hohe Filtrationseffizienz nicht mehr alleine durch den keramischen Träger sichergestellt werden. Eine ausreichende Effizienz der Partikelabscheidung ist erst nach der Beschichtung mit dem SCR-Washcoat gewährleistet, was eine große Herausforderung für die Beschichtung, den Aufbringungsprozess und die genaue Abstimmung mit dem entsprechenden Substrat darstellt.

Für den Partikelfilter mit SCR-Beschichtung ergibt sich im Vergleich zu einem konventionellen Filter ein höherer Druckverlust, was als Nachteil dieser Technologie zu sehen ist [132, 133].

Im Vergleich zu einem konventionellen SCR-System ergeben sich durch räumliche Zusammenlegung von SCR-Katalysator und Partikelfilter bei einem motornahen SCR-System auch deutlich veränderte Randbedingungen für die übrigen Abgasnachbehandlungskomponenten. Zum Beispiel steht für die Bildung von NO_2 , welches für die Beschleunigung der SCR-Reaktion benötigt wird (siehe Kapitel 2.3.2.5), der mit Edelmetall beschichtete Partikelfilter (cDPF) nicht weiter zur Verfügung (siehe Abschnitt 2.3.2.3). Daher muss der DOC diese Aufgabe komplett übernehmen, was sich vor allem auf dessen Volumen und Zusammensetzung (Verhältnis Pt/Pd) auswirkt (siehe Kapitel 2.3.2.2). Die Verhinderung des alterungsbedingten Austrags von Edelmetall beim DOC spielt ebenfalls eine sehr wichtige Rolle. Im Gegensatz zum konventionellen SCR-System, bei dem der Partikelfilter ausgetragene Platinpartikel auffängt, landen diese direkt auf der SCR-Komponente und wirken dort als Katalysatorgift (siehe Kapitel 2.3.2.1.3). Aufgrund der beengten Verhältnisse im Motorraum und des sehr geringen Abstands zwischen DOC und SDPF wird die dazwischen angeordnete Dosierung der Harnstoff-Wasser-Lösung (HWL) und deren Aufbereitung und Gleichverteilung im Vergleich zur Position im Unterboden des Fahrzeugs deutlich erschwert [134].

Durch die räumliche Zusammenlegung von SCR-Katalysator und Partikelfilter ergeben sich auch neue Wechselwirkungen, da sich die im Ruß stattfindenden chemischen Prozesse und die parallel ablaufenden SCR-Reaktionen gegenseitig beeinflussen können. Ebenfalls führt die Verschiebung der Adblue-Dosierung zwischen DOC und SDPF zu einer möglichen Interaktion der HWL und deren Folgeprodukte mit der sich im Filter aufbauenden Rußschicht. Neben diesen neuen bauteilspezifischen Wechselwirkungen, die im Rahmen dieser Arbeit genauer untersucht und bewertet werden sollen, ergeben sich durch die motornahe Anordnung der SCR-Komponente auch für das Gesamtsystem aus inner- und außermotorischen Abgasnachbehandlungsmaßnahmen stark veränderte Randbedingungen. Hier stehen in der vorliegenden Arbeit die Effekte, die sich bei einem motornahen SCR-System in Verbindung mit der ND-AGR ergeben im Fokus.

Kapitel 3

Methodik

Die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden zum großen Teil am Motorprüfstand und direkt mit einem Fahrzeug auf der Fahrzeugrolle durchgeführt. Im folgenden Kapitel werden der Versuchsaufbau mit dem hierfür verwendeten Motor und der Messtechnik, der Rollenprüfstand und der allgemeine Aufbau am Prüfstand mit der entsprechenden Benennung der einzelnen Messgrößen vorgestellt. Nach einem kurzen Überblick der verwendeten Filtersubstrate und Beschichtungen (Kapitel 3.2) werden im Kapitel 3.3 für die durchgeführten Messungen wichtige Auswertegrößen und Bewertungskriterien definiert. Abschließend folgt eine kurze Beschreibung des verwendeten Simulationstools, der in der Simulation berücksichtigten Reaktionen und den hierfür getroffenen Annahmen.

3.1 Versuchsaufbau

3.1.1 Versuchsträger / Motor

Für einen sehr großen Teil der Untersuchungen wurde als Versuchsträger ein direkt einspritzender 4-Zylinder Dieselmotor mit Common-Rail Einspritzsystem und zwei-stufiger Abgasturboaufladung verwendet. Das Aggregat mit der firmeninternen Bezeichnung OM651 verfügt in der Basisvariante über zwei getrennte Einlasskanäle pro Zylinder zur Drallerzeugung, Ladeluftkühlung, einen Lanchester-Massenausgleich und eine gekühlte Hochdruckabgasrückführung. Die wichtigsten technischen Daten sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Motor	OM651
Zylinderanordnung / -Zahl	Reihenanordnung / 4
Hubraum	2143 cm ³
Hub / Bohrung	99 mm / 83 mm
Verdichtungsverhältnis ϵ	16,2
Nennleistung	150 kW bei 4200 min ⁻¹
Nennmoment	500 Nm bei 1600 - 1800 min ⁻¹
Spitzendruck (Zylinder)	200 bar
Einspritzsystem	Gesteuerte Common-Rail-Direkteinspritzung
Maximaler Raildruck	2000 bar
Aufladung	zweistufige Abgasturboaufladung

Tabelle 3.1: Technische Daten OM651 [45]

Bei dem aktuell für die Messreihen verwendeten Motor handelt es sich um eine noch nicht im Serieneinsatz befindliche Weiterentwicklung des ursprünglich zur Erfüllung der EU5-Abgasnorm entwickelten OM651. Die grundsätzlichen Leistungs- und Geometriedaten des Grundmotors bleiben nahezu unverändert. Neben zahlreicher Verbesserungen wie zum Beispiel der Reibungsoptimierung und Weiterentwicklung verschiedener Nebenaggregate ist für die Abgasnachbehandlung vor allem die Einführung

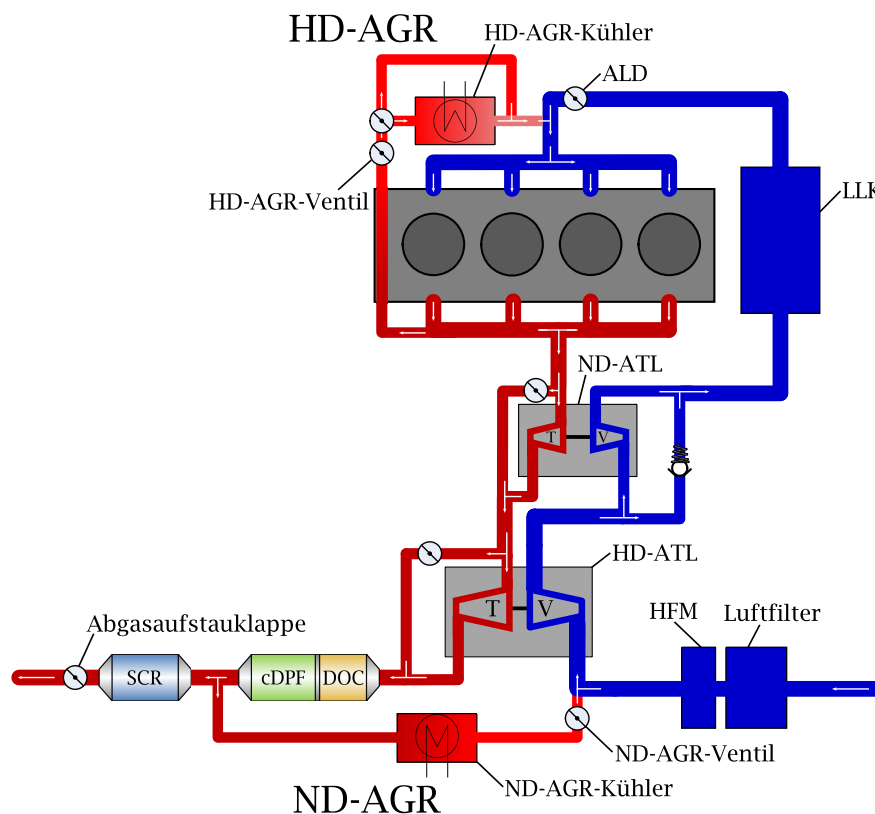


Abbildung 3.1: Aufladung, Luft- und Abgasführung des Versuchsmotors OM651

einer zusätzlichen, gekühlten Niederdruck-Abgasrückführung von großer Bedeutung. Abbildung 3.1 zeigt ein Schema der Luft- und Abgasführung des Versuchsmotors. Neben dem OM651 wurde ebenfalls dessen Vorgänger OM646 [135] und bei Fahrzeugmessungen zum Teil auch der V6-Dieselmotor OM642 [136] und dessen Weiterentwicklung OM642LS [137] verwendet.

3.1.2 Messtechnik

Im vorliegenden Kapitel wird ein kurzer Überblick über die am Prüfstand verwendete Messtechnik gegeben und der Aufbau des Rollenprüfstandes sowie die Funktionsweise des dort verbauten CVS-Messsystems erläutert.

3.1.2.1 Überblick der verwendeten Messgeräte

Für die Analyse der im Abgas auftretenden Schadstoffkomponenten wurde je nach Prüfstand eine Vielzahl unterschiedlicher externer Messgeräte verwendet. Tabelle 3.2 gibt einen Überblick über die verschiedenen Messprinzipien und die damit erfassten Abgaskomponenten.

Zum Teil werden diese Geräte über eine beheizte Probenentnahmeleitung direkt an die Abgasanlage gekoppelt oder sind in einer Abgasmessanlage (AMA), die verschiedene Messgeräte beinhaltet, integriert.

Zusätzlich zu der externen Abgasanalytik wurden die für den Betrieb eines SCR-Systems notwendigen und an der Abgasanlage verbauten NO_x -Sensoren zur Konzentrationsbestimmung der Stickoxide verwendet. Das Luftverhältnis λ im Abgasstrom wird über eine Breitbandlambdasonde bestimmt. Beide Sensoren basieren auf demselben Messprinzip, bei dem mittels elektrochemischer Pumpen die Sauerstoffkonzentration im Sensorelement erfasst wird.

Messverfahren / Messtechnik	Abgaskomponenten
Flammen-Ionisations-Detektor (FID)	HC (gesamt), CH_4
Nicht dispersiver Infrarot Analysator (NDIR)	CO , CO_2
Chemilumineszenz-Detektor (CLD)	NO_x , NO
Chemisch ionisierendes Massenspektrometer (CIMS)	NO , NO_2 , NH_3
Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FTIR)	NO , NO_2 , NH_3 , HNCO , N_2O , H_2O
Paramagnetischer Analysator	O_2
Quantenkaskadenlaser (QCL)	N_2O

Tabelle 3.2: Verwendete externe Messtechnik

Die NH_3 -Konzentration im Abgas kann ebenfalls mit Hilfe einer speziellen Messsonde ermittelt werden. Dieser elektrochemische Sensor detektiert die NH_3 -Konzentration über eine elektromotorische Kraft, welche sich proportional zum Logarithmus des NH_3 -Partialdrucks einstellt [138].

Zur Temperaturmessung an verschiedenen Stellen der Abgasanlage und am Motor werden Ni-CrNi-Thermoelemente (Typ K) eingesetzt. Zusätzlich werden auch die von der Motorsteuerung benötigten Platin-Widerstands-Temperaturfühler (PT200) ausgewertet, welche vor und nach dem Oxidationskatalysator und vor dem SCR-Katalysator in der Abgasanlage verbaut sind.

Der innerhalb der Abgasanlage herrschende Absolutdruck wird über piezoresistive Drucksensoren und der Druckdifferenz über den Dieselpartikelfilter mit Hilfe eines Differenzdrucksensors ermittelt.

Bei einem Teil der Versuche wurden Wägungen der Partikelfilter und Katalysatoren durchgeführt. Diese wurden entweder im Ofen oder direkt am Prüfstand auf 270 °C , beziehungsweise 300 °C konditioniert und anschließend deren Gewicht im heißen Zustand mit Hilfe einer Präzisionswaage, die eine Auflösung von $\mp 0,01\text{ g}$ aufweist, ermittelt.

3.1.2.2 Rollenprüfstand / CVS-Messtechnik

Zur Bestimmung der Abgasemissionen am Rollenprüfstand wird das Constant-Volume-Sampling-Verfahren (CVS) eingesetzt. Bei dieser Methode wird das während des Testzyklus erzeugte Abgas einem konstanten Volumenstrom in einem Verdünnungstunnel zugeführt. Dieser wird mit Hilfe eines konstant fördernden Gebläses und einem Venturirohr, in dem sich ein kritischer Strömungszustand einstellt, erzeugt. Die Differenz zwischen diesem gleichbleibenden Volumenstrom und der vom Fahrzeug erzeugten Abgasmenge wird durch das Ansaugen von gefilterter Frischluft ausgeglichen. Somit wird unabhängig vom Abgasmassenstrom des Fahrzeugs eine Berechnung der Massenemissionen aus der Konzentrationsmessung im Verdünnungstunnel möglich. Sowohl von der Frischluft, in der bereits geringe Schadstoffmengen enthalten sein können, als auch aus dem Verdünnungstunnel, wird zusätzlich über den gesamten Fahrzyklus ein konstanter Volumenstrom entnommen und in Beuteln gesammelt. Im Anschluss an den gefahrenen Test werden von diesen Integralproben die Schadstoffkonzentrationen gemessen [139]. Aus den Konzentrationen der Komponenten, der Feuchtigkeit und dem Gesamtvolumen im Beutel werden die Massenemissionen der Abgaskomponenten [7] und der

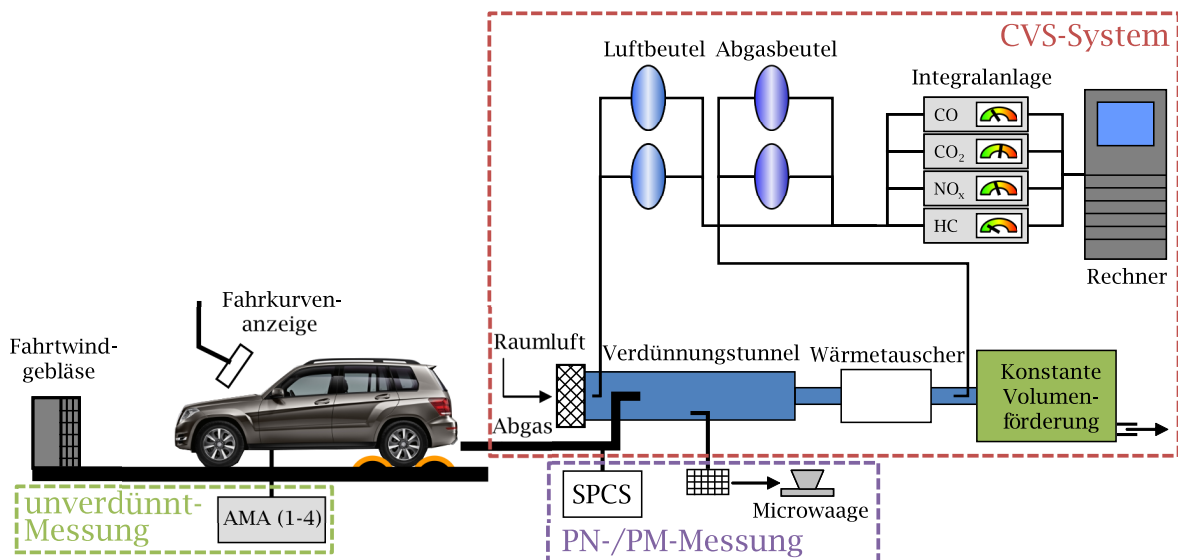


Abbildung 3.2: Aufbau des Rollenprüfstands mit CVS-Anlage [139]

Kraftstoffverbrauch [140] des Fahrzeugs berechnet.

Die gravimetrische Bestimmung der Partikelemissionen erfolgt durch die Entnahme eines Probevolumenstroms, der über ein Filterblättchen geleitet wird. Aus der Differenz des Blättchengewichts, welches vor und nach dem Test konditioniert und gewogen wird, lässt sich die emittierte Partikelmasse berechnen. Für die Bestimmung und Auswertung der Partikelanzahl wird ein Kondensationspartikelzähler (SPCS) verwendet, der diese mithilfe einer Streulichtmessung optische erfasst.

Zusätzlich zur Bestimmung der vom Fahrzeug am Endrohr ausgestoßenen Schadstoffe können am Rollenprüfstand die Konzentrationen der unverdünnten Abgasemissionen an beliebigen Stellen der Abgasanlage erfasst werden. Hierzu werden, analog zum Motorprüfstand, über Entnahmesonden und beheizte Probenentnahmeleitungen Abgasmessanlagen direkt an die Abgasanlage gekoppelt (siehe Kapitel 3.1.2.1).

In Abbildung 3.2 ist der Aufbau eines Rollenprüfstandes mit CVS-Anlage und der zusätzlich verwendeten Messtechnik dargestellt.

3.1.3 Prüfstandsaufbau

Im vorliegenden Kapitel werden die Bezeichnungen für die einzelnen Messstellen, der allgemeine Aufbau für den Motorprüfstand, die Versuchsfahrzeuge und für den Heissgasprüfstand definiert. Die Messstellenbezeichnung wird immer auf die Positionen der Abgasnachbehandlungskomponenten bezogen, das heißt sie liegen je nach Bezeichnung direkt vor oder nach der entsprechenden Komponente. Abbildung 3.3 zeigt beispielhaft

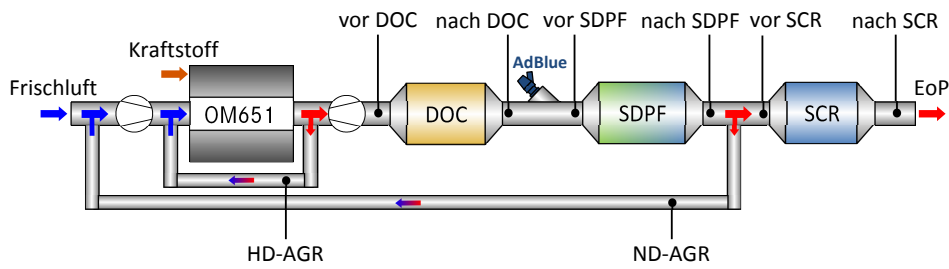


Abbildung 3.3: Überblick Messstellen

Messgröße	Symbol	Beispiel
Konzentration	X_y	CO_{vorDOC}
Temperatur	T_y	T_{vorDOC}
Druck	p_y	p_{vorDOC}
Differenzdruck	Δp_z	Δp_{SDPF}

Tabelle 3.3: Nomenklatur der Messgrößen

den Aufbau einer Abgasanlage mit dem im Kapitel 3.1.1 beschriebenen Versuchsaggregat, die in dieser Form für den Großteil der Untersuchungen im Versuchsfahrzeug und am Motorprüfstand verwendet wurde.

Mit dem Kürzel EoP („End-of-Pipe“) wird die Stelle nach der letzten verbauten Abgasnachbehandlungskomponente bezeichnet, was der endgültig von Fahrzeug ausgehenden Schadstoffemission entspricht. Die Benennung der einzelnen physikalischen Messgrößen erfolgt wie in Tabelle 3.3 angegeben. Für die Konzentration eines Stoffes X wird immer dessen chemisches Symbol verwendet. Die Mess- oder Entnahmestelle y wird entsprechend Abbildung 3.3 an die jeweilige Größe angehängt. Für berechnete Größen, wie zum Beispiel der Massenstrom eines Stoffes an einer bestimmten Position der Abgasanlage, wird sowohl dessen chemisches Symbol X, als auch die Messstelle y an das verwendete Größensymbol angehängt. Für den Massenstrom von CO vor dem Oxidationskatalysator ergibt sich somit die Bezeichnung $\dot{m}_{CO,vorDOC}$.

3.2 Übersicht der Muster / Katalysatoren

Für die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit wurde aufgrund der stetigen Technologieentwicklung und zur Bestimmung der Abhängigkeiten einzelner Substrateigenschaften, wie zum Beispiel dem Einfluss der Porosität auf den Gegendruck oder das Partikelabschleiverhalten (siehe Kapitel 4.2.1), eine Vielzahl von verschiedenen Substraten mit unterschiedlichsten Beschichtungen verwendet. Tabelle 3.4 gibt einen Überblick

Bezeichnung	Hersteller	Zelligkeit [cpsi]	Wandstärke [mil]	Porosität [%]	Porengröße [μm]
MSC14-MTB	NGK	300	12	58	23
MSC14-RH	NGK	300	12	60	20
MSC18	NGK	300	12	63	20
MSC19	NGK	300	11,5	66	20
RD111S	IBIDEN	350	11	61,5	24
SD061	IBIDEN	300	10	45	15
SD082	IBIDEN	350	11	42	12

Tabelle 3.4: Übersicht der verwendeten DPF-Substrate

über die eingesetzten SiC-Träger und deren wichtigsten Eigenschaften. Die Substrate haben einen Durchmesser von 5,66" und sind am Prüfstand meistens 6" ($V = 2,47 \text{ l}$) und im Fahrzeug 8" ($V = 3,3 \text{ l}$) lang.

Ebenfalls wurden je nach aktuellem Entwicklungsstand verschiedene Beschichtungen verwendet, die sich zum Teil sehr stark in der Washcoatzusammensetzung und der Beladungsmenge unterscheiden. Die maximale Beschichtungsmenge wird vor allem durch die Substrateigenschaften wie Porosität und Porengröße, den Aufbringprozess und das resultierende Gegendruckverhalten des Musters begrenzt. In Tabelle 3.5 sind die eingesetzten Beschichtungsvarianten dargestellt.

Sämtliche Versuchsteile wurden, wenn nicht anders angegeben, 16 Stunden bei 750 °C im Ofen hydrothermal (HT) gealtert um einen stabilen Zustand zu erreichen und alte-

Typ	Beschichtung	Hersteller	Substrat	Washcoat [g/l]
cDPF	DF584F	JM	SD082	10
cDPF	DPF144	Umicore	SD061	18
cDPF	DPF233	Umicore	SD082	18
SDPF	RL1452V	JM	MSC18	120
SDPF	SCREFA	JM	MSC14-MTB	67
SDPF	SF611G	JM	MSC14-MTB	49
SDPF	SF611K	JM	MSC14-MTB	67
SDPF	SF611K	JM	MSC14-RH	67
SDPF	SF611N	JM	MSC14-MTB	85
SDPF	SF611T	JM	MSC14-RH	110
SDPF	SF632V	JM	MSC18	120
SDPF	SF632V	JM	RD111S	120
SDPF	SF632V	JM	MSC19	120

Tabelle 3.5: Übersicht der verwendeten Substrat- und Beschichtungskombinationen

rungsbedingte Effekte auszuschließen (siehe Kapitel 2.3.2.1.3). Der Wasseranteil in der Atmosphäre liegt dabei bei ca. 10 %. Um eine eindeutige Zuordnung zu gewährleisten werden im Folgenden die verwendeten Versuchsmuster mit der jeweiligen Beschichtung und dem Substrat bezeichnet, beispielsweise „SF632V auf MSC18“.

3.3 Auswertegrößen und Bewertungskriterien

Um die im Kapitel 4 vorgestellten, sich bei einem motornahen SCR-System neu ergebenden Wechselwirkungen, wie zum Beispiel der Einfluss der Rußbelastung auf die Performance des SDPF (siehe Abschnitt 4.2.2.3), beurteilen und einordnen zu können, werden im Folgenden die hierfür notwendigen Bewertungskriterien vorgestellt. Ziel ist es dabei, anhand dieser Bewertungsgrößen und Methoden die Unterschiede und Einflüsse bezüglich der NO_x -Performance, der Bildung von Sekundäremissionen (siehe Kapitel 2.2.5), dem Partikelabscheide- oder dem Gegendruckverhalten bei verschiedenen Anordnungen oder unterschiedlicher verwendeter Einzelkomponenten des motornahen SCR-Systems herauszufinden. Anschließend werden anhand dieser Ergebnisse entsprechende Abhilfemaßnahme oder Optimierungen abgeleitet.

3.3.1 Umsatz

Zur allgemeinen Beurteilung der Effizienz und zur Charakterisierung einer katalytisch beschichteten Komponente wird der relative Umsatz nach Gleichung 3.1 verwendet.

$$U_X = \frac{X_{vor\ Kat} - X_{nach\ Kat}}{X_{vor\ Kat}} \cdot 100 [\%] \quad (3.1)$$

Er stellt das Verhältnis zwischen der im Katalysator umgesetzten Menge zur zugeführten Menge eines Edukts X dar.

Das Umsatzverhalten bezüglich der im Abgas vorhandenen Stickoxide über den SCR-Katalysator (siehe Abschnitt 2.3.2.5) oder den SDPF (siehe Kapitel 2.4.2) stellt eine wichtige Größe dar, um auf die Performance und Qualität eines SCR-Systems schließen zu können. Ein wichtiges Ziel ist dabei einen möglichst hohen Umsatz von NO_x zu erzielen. Deshalb nimmt die Betrachtung dieser Größe eine zentrale Rolle in der vorliegenden Arbeit ein.

3.3.2 Selektivität

Neben dem Umsatz einer Komponenten spielt auch die Kenntnis über den molaren Anteil eines bestimmten, dabei entstehenden Zielprodukts eine wichtige Rolle. Zur Charakterisierung, welche Menge eines Produkts Y aus einem Edukt X entsteht, wird daher der Begriff der Selektivität verwendet (siehe Gleichung 3.2).

$$S_{X,Y} = \frac{Y_{vor\ Kat} - Y_{nach\ Kat}}{X_{vor\ Kat} - X_{nach\ Kat}} \cdot 100 [\%] \quad (3.2)$$

Im Gegensatz zur Ausbeute, die sich auf die eingesetzte Eduktmenge bezieht, wird bei der Selektivität $S_{X,Y}$ die entstehende Menge eines bestimmten Produkts Y ins Verhältnis zur umgesetzten Menge eines Edukts X gesetzt.

Bei der selektiven katalytische Reduktion (siehe Kapitel 2.3.2.5) ist eine sehr hohe Selektivität der umgesetzten Stickoxide zu Stickstoff gewünscht, wogegen die Selektivität zu N_2O oder die Selektivität von NH_3 zu NO (Ammoniak-Oxidation nach Gleichung 2.44) möglichst gering ausfallen sollte.

Im Rahmen dieser Arbeit wird mithilfe dieser Bewertungsgröße untersucht, welche Produkte bei der Umsetzung von zurückgeführtem Ammoniak bei der Oxidation im Brennraum und am DOC gebildet werden, und wie sich diese auf das Emissionsergebnis eines motornahen SCR-Systems auswirken (siehe Kapitel 4.1.1).

3.3.3 Bilanzierung des NH_3 -Füllstands

SCR-Katalysatoren auf Basis Cu-dotierter Zeolithe besitzen eine hohe Ammoniak-speicherfähigkeit. Diese reversible Einlagerung von NH_3 in der Zeolithstruktur begünstigt die eigentliche SCR-Reaktion und somit den Stickoxidumsatz über den Katalysator. Vor allem im Bereich niedriger Temperaturen hängt dieser Umsatz sehr stark von der gespeicherten NH_3 -Menge in der SCR-Komponente ab, weshalb die Kenntnis des aktuellen Speicherfüllstandes für die Betriebsstrategie des SCR-Systems eine sehr wichtige Größe darstellt.

Eine mögliche Verringerung der maximal möglichen NH_3 -Speicherfähigkeit aufgrund einer Wechselwirkung mit der Rußschicht auf dem SDPF oder eine direkte zusätzliche Speicherfähigkeit des Rußes selbst stellen daher wichtige Einflussgrößen für die Performance eines motornahen SCR-Systems dar und werden deshalb im Rahmen dieser

Arbeit untersucht und entsprechend bewertet (siehe Kapitel 4.2.2.4).

Da die Menge an eingespeichertem Ammoniak nicht direkt gemessen werden kann wird dieser über Gleichung 3.3 berechnet. Die Größe $\dot{m}_{U_{NH_3, Kat}}$ stellt dabei die durch die SCR-Reaktionen nach Gleichung 2.37 - 2.39 umgesetzte Menge an NH_3 dar.

$$m_{NH_3, Speicher} = \int \dot{m}_{NH_3, vor Kat} - \dot{m}_{U_{NH_3, Kat}} - \dot{m}_{NH_3, nach Kat} dt [g] \quad (3.3)$$

Die maximale Menge an Ammoniak, die im SCR-Washcoat gespeichert werden kann, hängt sehr stark von der Temperatur ab. Aufgrund der instationären Betriebsweise des Motors ist es regelungstechnisch sehr schwierig einen hohen NH_3 -Füllstand für die Stickoxidkonversion bereitzustellen und gleichzeitig das Auftreten von NH_3 -Schlupf nach dem Katalysator zu vermeiden, da bei Lastwechseln große Temperatursprünge auftreten können, welche mit einer Desorption von NH_3 verbunden sind (siehe Kapitel 2.1.3.2).

Für die Ermittlung des maximalen Speicherfüllstands einer SCR-Komponente werden daher konstante Betriebspunkte mit unterschiedlicher Temperatur angefahren und die HWL-Dosierung mit leicht überstöchiometrischer Dosiermenge aktiviert. Die Messung wird bei einer Ammoniakkonzentration von 10 ppm nach SCR abgebrochen und die zu diesem Zeitpunkt vorliegende Speichermenge als Maximalwert angenommen. Da der NH_3 -Füllstand direkt von der Washcoatmenge auf dem Träger des Katalysators abhängt, wird diese Größe spezifisch auf das Katalysatorvolumen V_{Kat} bezogen (siehe Gleichung 3.4).

$$m_{NH_3, Speicher} = \frac{M_{NH_3, Speicher}}{V_{Kat}} [g/l] \quad (3.4)$$

3.3.4 Fahrzyklen und Testreihen

Zur Bewertung verschiedener Katalysatortechnologien, Abgasnachbehandlungssystemen und Betriebsstrategien wurden neben Stationärversuchen auch dynamische Untersuchungen durchgeführt. Hierzu wurden vor allem auf dem Rollenprüfstand die für die EU (NEZF) und in den USA (FTP75) zertifizierungsrelevanten Zyklen verwendet, da für diese die momentan und zukünftig geltenden Emissionsgrenzwerte eingehalten werden müssen [2, 8, 9]. Diese Fahrkurven stellen daher eine gute Vergleichsmöglichkeit dar, um auf die Performance des Abgasnachbehandlungssystems zu schließen und diese

entsprechend einordnen zu können. Die Bewertung des Einflusses von unterschiedlichen Substrateigenschaften, wie der mittlere Porendurchmesser oder der Porosität, und der Washcoatbeladung des SDPF auf dessen Emissionsergebnis werden daher anhand dieser Fahrzyklen durchgeführt (siehe Kapitel 4.2.1).

Zur Auswertung dieser Tests werden sowohl die Ergebnisse der CVS-Messung (siehe Kapitel 3.1.2.2), als auch die Modalverläufe der Schadstoffkonzentrationen und Abgastemperaturen an verschiedenen Stellen der Abgasanlage herangezogen. Zusätzlich werden diese Fahrzyklen auf dem Motorprüfstand anhand des zuvor auf dem Rollenprüfstand ermittelten Drehzahl- und Einspritzmengenverlaufs zur Berußung von Filtern im dynamischen Betrieb nachgestellt, um eine realitätsnahe Rußreaktivität für die Bewertung der Wechselwirkung zwischen HWL-Dosierung und Ruß zu erreichen (siehe Kapitel 4.2.2.1). In den folgenden Abschnitten 3.3.4.1 bis 3.3.4.4 werden die zur Charakterisierung verwendeten Fahrzyklen beschrieben und die genaue Abfolge der einzelnen Tests erläutert.

3.3.4.1 NEFZ

Innerhalb der Europäischen Union wird der neue europäische Fahrzyklus (NEFZ) zur Bestimmung der Abgasgrenzwerte [2] und des Kraftstoffverbrauchs beim PKW verwendet [5]. Der Testzyklus besteht dabei aus zwei Phasen: Zum einen der ECE-Zyklus, der vier Stadtfahrzyklen bei einer Dauer von 780 s umfasst, zum anderen der EUDC-Zyklus, der eine 400 s lange Überlandfahrt darstellt (siehe Abbildung 3.4, links). Während des gesamten Tests wird eine Strecke von 11,007 km zurückgelegt.

Beim EU91 (siehe Abbildung 3.4, rechts) handelt es sich um drei direkt hintereinander gefahrene EUDC-Zyklen. Dieser Fahrzyklus wird als Vorkonditionierung vor dem NEFZ

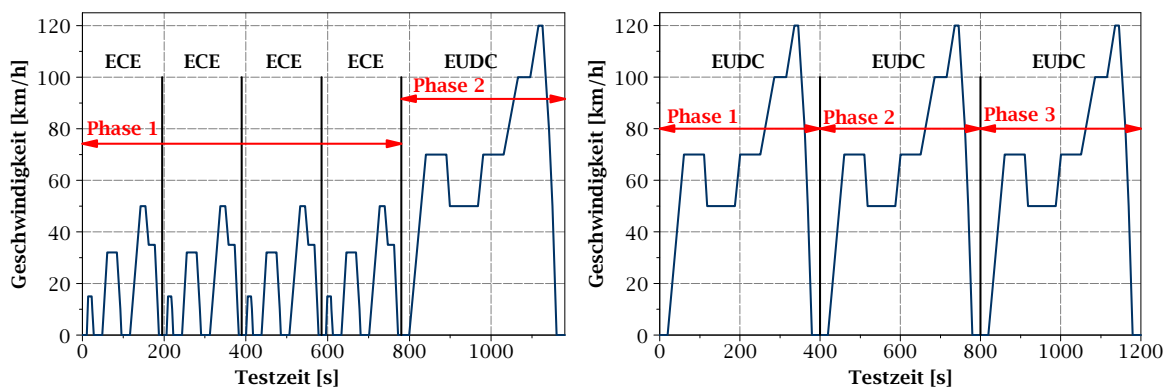


Abbildung 3.4: Geschwindigkeitsprofil des NEFZ (links) und des EU91 (rechts) [7]

verwendet, um für diesen immer dieselben Startbedingungen, wie zum Beispiel ein identischer NH_3 -Füllstand oder eine einheitliche Rußbelastung, zu garantieren.

3.3.4.2 FTP75

Im Gegensatz zum NEFZ, der viele Konstantphasen und nur sehr langsame Beschleunigungen beinhaltet, handelt es sich beim FTP75 (Federal Test Procedure 1975) um einen sehr dynamischen, bei einer realen Fahrt aufgezeichneten Testzyklus. Er setzt sich aus drei verschiedenen Phasen zusammen und ist für die Fahrzeugzertifizierung in den USA relevant. Nach einer Kaltstartphase und einer stationären Phase folgt eine 10-minütige Pause, an die sich die Warmstartphase anschließt. Das Geschwindigkeitsprofil der Kalt- und Warmstartphase unterscheidet sich dabei nicht. Während des gesamten Tests wird eine Strecke von 11,04 Meilen bei einer Gesamtdauer von 1877 s zurückgelegt (siehe [Abbildung 3.5, links](#)).

Als Vorkonditionierung für den FTP75 dient der UDDS-Zyklus (Urban Dynamometer Driving Schedule). Dieser besteht, wie in [Abbildung 3.5](#) auf der rechten Seite dargestellt, aus den ersten beiden Phasen des FTP75 Zyklus.

Die beim FTP75 ermittelten Emissionswerte setzen sich aus den Ergebnissen der einzelnen Phasen zusammen, wobei diese anhand Gleichung 3.5 unterschiedlich gewichtet werden.

$$m_{X,gesamt} = \frac{0,43 \cdot m_{X,Phase 1} + m_{X,Phase 2} + 0,57 \cdot m_{X,Phase 3}}{D_{Phase 1} + D_{Phase 2}} [g/mi] \quad (3.5)$$

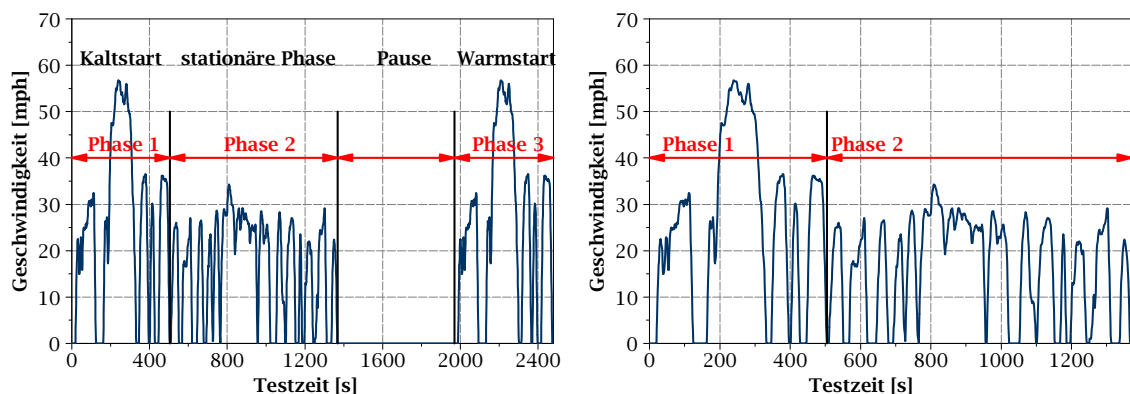


Abbildung 3.5: Geschwindigkeitsprofil des FTP75 (links) und des UDDS (rechts)

3.3.4.3 Sonstige Fahrzyklen

Neben den zertifizierungsrelevanten Zyklen werden zur Beurteilung der Abgaskomponenten weitere Fahrzyklen herangezogen, die einen größeren Lastbereich des Fahrzeugs abdecken und somit einen praxisnahen Fahrbetrieb abbilden. Mit Hilfe dieser Fahrkurven ist es möglich die Auswirkungen der verschiedenen SDPF-Substrateigenschaften und der Washcoatbeladung auf die Emissionen im höherlastigen Betrieb zu ermitteln, was im Hinblick auf eine zukünftige Überwachung der real gefahren Emissionen (RDE) (siehe Abschnitt 2.4) ein wichtiges Kriterium zur Beurteilung und Einordnung der entsprechenden Systeme darstellt (siehe Kapitel 4.2.1).

Als Fahrzyklus wurde hierzu der Artemis (CADC) verwendet, welcher im Rahmen eines gleichnamigen EU-Projekts entwickelt wurde und einen Stadt-, einen Landstraßen- und einen Autobahnanteil enthält (siehe [Abbildung 3.6, links](#)). Die Länge des Tests beträgt 3995 s, wobei 62,1 km zurückgelegt werden. Ein weiteres wichtiges Kriterium stellt der ADAC Autobahn Zyklus (BAB) dar, der ein Bestandteil des ADAC Eco-Tests ist (siehe [Abbildung 3.6, rechts](#)). Neben Geschwindigkeiten von bis zu 130 km/h schließt dieser 795 s dauernde und 25,13 km umfassende Fahrzyklus außerdem mehrere Vollastbeschleunigungen mit ein. Im Gegensatz zum NEFZ, bei dem die Rußrohmissionen vergleichsweise gering sind, ist in diesem Test eine differenzierte Beurteilung unterschiedlicher Partikelfilter bezüglich der Partikelmasseemissionen möglich. Um die Höchstpunktzahl im ADAC Eco-Test zu erreichen darf beispielsweise der PM-Grenzwert von 3 mg/km nicht überschritten werden.

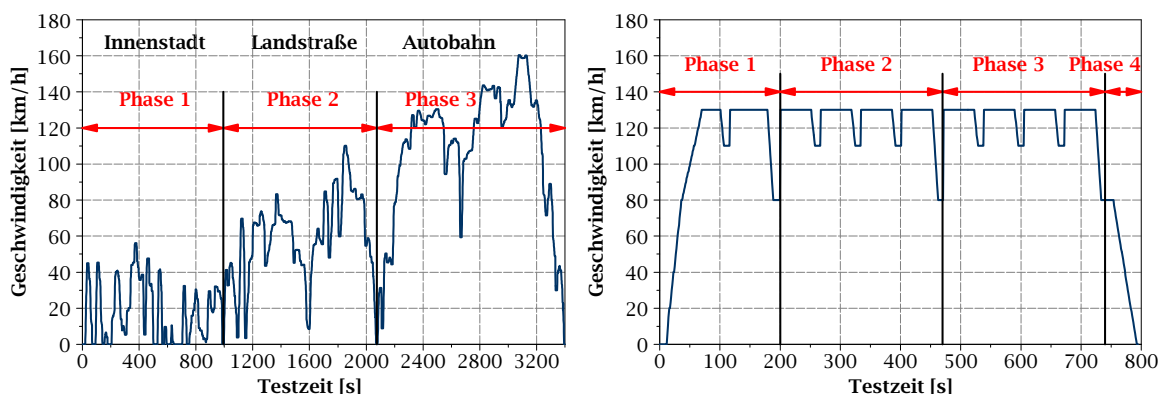


Abbildung 3.6: Geschwindigkeitsprofil des Artemis (CADC) (links) und des BAB (rechts)

3.3.4.4 Versuchsreihen

Die in Kapitel 3.3.4.1 bis 3.3.4.2 vorgestellten Fahrzyklen werden in einer bestimmten Reihenfolge absolviert, um bei der Bewertung der verschiedenen Substrat- und Beschichtungsvarianten (siehe Tabelle 3.5) hinsichtlich ihrer Effizienz immer dieselben Randbedingungen und somit eine gute Vergleichbarkeit zu garantieren (siehe Kapitel 4.2.1). Zu Beginn jeder Testreihe findet eine vollständige Regeneration des Partikelfilters statt, die in zwei direkt aufeinanderfolgenden NEFZ manuell ausgelöst wird. Anschließend folgt mit dem nun Ruß- und NH₃-freien Abgassystem die gesetzlich vorgeschriebene Vorkonditionierung (EU91), um einen definierten NH₃-Sollfüllstand in den SCR-Komponenten einzustellen. Danach werden drei NEFZ als Kaltstarttest (bei 20 °C) hintereinander gefahren, wobei die Standzeit des Fahrzeugs vor den einzelnen Messungen mindestens 10 Stunden beträgt (siehe Tabelle 3.6). Die zweimalige Wiederholung des NEFZ dient zur Beobachtung der Ammoniakverteilung auf den verschiedenen SCR-Komponenten und zur Beurteilung der NH₃-Konzentration am Ende der Abgasanlage. Ebenfalls zeigt sich mit steigender Rußmasse auf dem DPF die Verbesserung der Filtrationseffizienz, die je nach Muster unterschiedlich stark ausfällt und somit auch als Bewertungskriterium genutzt werden kann. Ziel ist es den Soll-NH₃-Füllstand des Systems so vorzugeben, dass gegen Ende des dritten NEFZ Ammoniak-schlupf nach der letzten SCR-Komponente auftritt. Somit kann ein unterschiedliches NH₃-Speicherverhalten der Katalysatoren und die maximale Performance des Systems bewertet werden.

Die USA-Testreihe wird, wie in Tabelle 3.7 dargestellt, analog zur EU-Testreihe gefahren. Die in Kapitel 3.3.4.3 vorgestellten Testzklen (CADC, BAB) werden je nach Bedarf an die EU-Testreihe angehängt.

Test-Nr.	Fahrzyklus
1	DPF-Regeneration
2	EU91
3	NEFZ kalt
4	NEFZ kalt
5	NEFZ kalt

Tabelle 3.6: EU-Testreihe

Test-Nr.	Fahrzyklus
1	DPF-Regeneration
2	UDDS
3	FTP75 kalt
4	FTP75 kalt
5	FTP75 kalt

Tabelle 3.7: USA-Testreihe

3.3.5 Sonstige Kenngrößen

Die HWL-Dosiermenge wird meist nicht absolut angegeben, da diese immer von der aktuellen NO_x -Rohemission eines Betriebspunkts abhängt. Sie wird daher in Relation zur Stickoxidrohmission gestellt, um unabhängig vom Betriebspunkt eine gute Vergleichbarkeit der Betriebsbedingungen für das SCR-System zu erreichen. Das Verhältnis der zudosierten NH_3 -Menge bezogen auf die NO_x -Rohemission ist anhand von deren Stoffströme über Gleichung 3.6 definiert.

$$\alpha = \frac{\dot{n}_{\text{NH}_3, \text{Dos.}}}{\dot{n}_{\text{NO}_x, \text{roh}}} [-] \quad (3.6)$$

Im Normalbetrieb des SCR-Systems wird α immer in Abhängigkeit vom NO_2 -Anteil der Stickoxide eingestellt, da sich die Reduktion von NO_2 nach Gleichung 2.39 stöchiometrisch gesehen von den anderen unterscheidet. Bei einem NO_2/NO_x -Verhältnis $\leq 60\%$ läuft die Umsetzung der Stickoxide vor allem über die Standard- und die schnelle SCR-Reaktion ab (Gleichung 2.37 und 2.38), weshalb hier, der Reaktionsstöchiometrie entsprechend, mit $\alpha = 1$ dosiert wird. Bei höheren NO_2 -Anteilen wird die langsamere SCR-Reaktion nach Gleichung 2.39 bevorzugt, was eine stöchiometrische NH_3 - (HWL-)Dosierung mit $\alpha = 1,33$ zur Folge hat (4 Teile NH_3 zu 3 Teilen NO_2).

Parallel zur emissionsbezogenen HWL-Dosierung wird der NH_3 -Füllstand des Katalysators über eine zusätzliche Einspritzmenge geregelt, um möglichst immer eine hohe NH_3 -Einspeicherung und somit einen guten NO_x -Umsatz darstellen zu können (siehe Kapitel 3.3.3).

3.4 Simulation

Zur Ergänzung der durchgeführten Prüfstandsuntersuchungen werden an zwei Stellen dieser Arbeit Simulationsrechnungen eingesetzt um Einflüsse und Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Parametern darzustellen, die sich im Normalbetrieb des Motors unter Beibehaltung alle anderen Betriebsparameter nicht genau ermitteln lassen. Ziel ist es die genaue Erklärung für gewisse Effekte und Abhängigkeiten zu finden, damit im nächsten Schritt entsprechende Abhilfemaßnahmen getroffen werden können oder die Betriebsstrategie darauf angepasst werden kann (siehe Kapitel 4.1.3.1).

Ein weiterer Grund zur Nutzung der Simulation innerhalb dieser Arbeit stellt die

Möglichkeit dar, ohne großen messtechnischen und zeitlichen Aufwand eine Variation verschiedenster Betriebsparameter mithilfe eines auf die Messung angepassten und validierten Modells durchzuführen. Dadurch ist es möglich unterschiedliche Abhängigkeiten einer Reaktion von bestimmten Größen, wie zum Beispiel der Raumgeschwindigkeit oder der Temperatur zu ermitteln, und mögliche Verbesserungspotentiale für diese zu identifizieren und zu bewerten (siehe Kapitel 4.2.2.1.1).

Zu Durchführung dieser Simulationsrechnungen wurde das kommerzielle Softwaretool „Axitrap“ der Firma Exothermia verwendet, mit dem für katalytisch beschichtete, geschlossene Dieselpartikelfilter der Wärme- und Stofftransport, das Druckverlustverhalten, die Filtration und die im Bauteil ablaufenden chemischen Reaktionen modelliert werden können [141, 142].

Die grundlegenden Differenzialgleichungen des Modells sind in Abbildung 3.7 zusammengefasst.

Innerhalb des sehr umfangreichen Softwaretools werden für die Modellierung nur bestimmte chemische Reaktionen berücksichtigt, die für eine detaillierte Abbildung eines Filters mit SCR-Beschichtung notwendig sind. Tabelle 3.8 gibt einen Überblick über die im Modell betrachteten Phänomene.

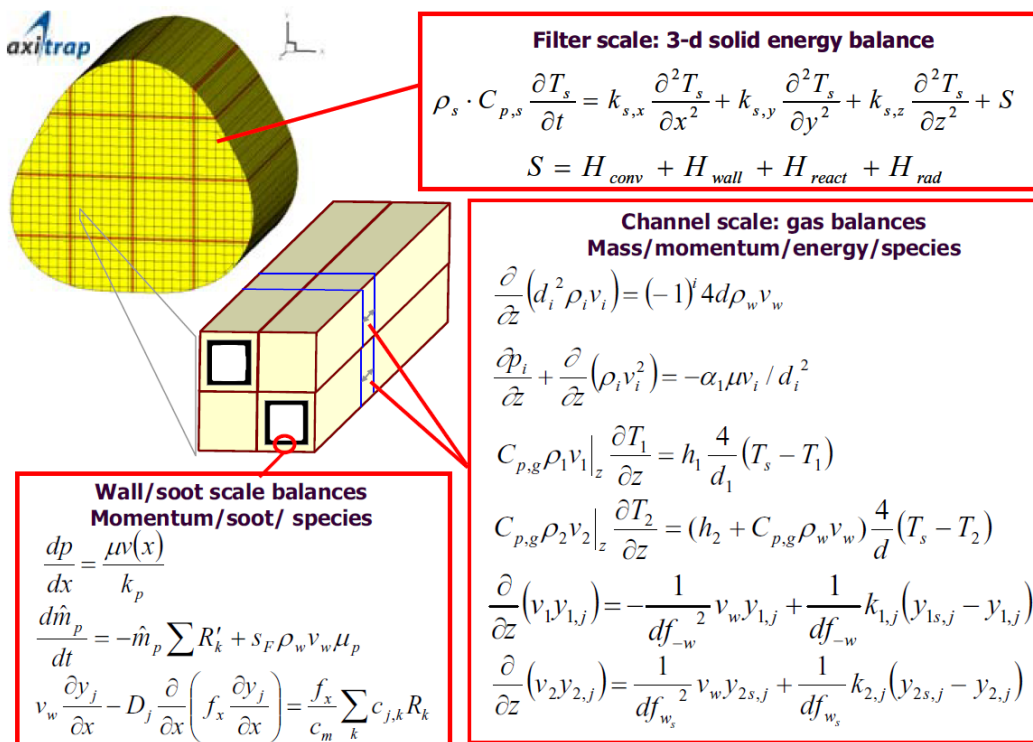


Abbildung 3.7: Grundlegende Modellgleichungen bei Axitrap [143]

Phänomene	Modell
NH ₃ -Speicher, Adsorption und Desorption über 150 - 500 °C	2 Speicher-Zentren mit γ - Desorptionsterm
SCR-Reaktionen über 150 - 650 °C, Variation SV, α	Standard-, Fast- und Slow-SCR-Reaktion Bildung von N ₂ oder N ₂ O Inhibierung durch NH ₄ NO ₃ bzw. NH ₃
Tieftemperatur-Speichereffekte (NO ₂ , HNO ₃ , NH ₄ NO ₃)	Zusätzliche Speicherzentren Gleichgewichts-Reaktion HNO ₃
NH ₃ -Oxidation	Oxidation zu NO mit NO _x -Promotionsterm Direkte Oxidation zu N ₂
NO-Oxidation	Gleichgewichtsreaktion

Tabelle 3.8: Übersicht der für die SDPF-Modellierung berücksichtigten chemischen Reaktionen

Diese einzelnen chemischen Reaktionen werden über verschiedene Reaktionsmechanismen und Geschwindigkeitsansätze (siehe Kapitel 2.1.3.4) im Modell abgebildet, deren Parameter jeweils für eine bestimmte Katalysator-Technologie angepasst werden müssen. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten werden entsprechend Gleichung 2.4 berücksichtigt (siehe Kapitel 2.1.2).

In dieser Arbeit wird ein vorhandenes Modell eines MSC18-Substrats mit einer SF632V-Beschichtung (siehe Kapitel 3.2) für die Simulation eingesetzt. Bei den durchgeführten 1D-Simulationsrechnungen (eindimensionale Berechnung über der Filterlänge sowie daran gekoppelte eindimensionale Betrachtung der Filterwand in radialer Richtung) werden die Gaskonzentrationen der einzelnen Abgaskomponenten, die Temperatur und der Druck direkt vor dem SDPF und die Rußbelastung vorgegeben und entsprechend nach SDPF über die in Kapitel 3.3 definierten Bewertungskriterien ausgewertet. Der Temperaturverlust des SDPF an die Umgebung wird über die Wärmebilanz des Substrats berücksichtigt. Die Modellierung betrifft ausschließlich den SDPF, es erfolgt keine weitere Betrachtung des Gesamtsystems mit Rohrleitungen und anderen Abgasnachbehandlungskomponenten.

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

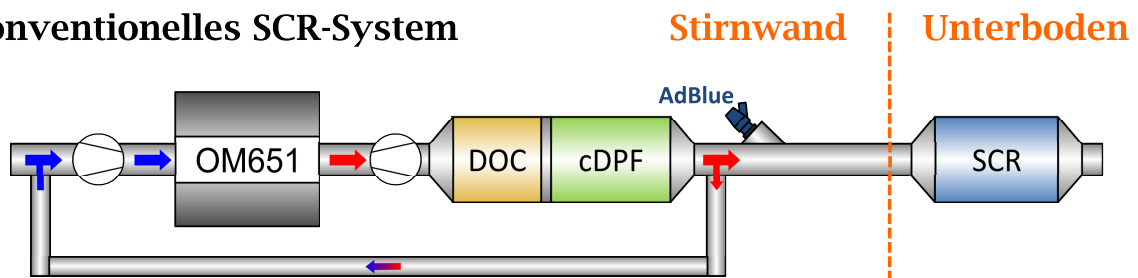
Ziel dieser Arbeit ist die wichtigsten neuen Wechselwirkungen, die bei einem motor-nahen SCR-System mit SDPF auftreten können, zu identifizieren, zu bewerten, und in Abhängigkeit ihrer Relevanz für den Betrieb des Abgasnachbehandlungssystems mögliche Abhilfemaßnahmen oder Verbesserungspotenziale zu ermitteln. Hierzu werden in den folgenden Kapiteln ausgewählte Messergebnisse dieser umfangreichen Prüfstands- und Fahrzeuguntersuchungen anhand der im Abschnitt 3.3 definierten Auswertgrößen und Bewertungskriterien vorgestellt und diskutiert.

Dabei wird zunächst auf neue Wechselwirkungen mit dem Gesamtsystem aus inner- und außermotorischer Abgasnachbehandlung eingegangen, die sich aufgrund der motornahen Anordnung der SCR-Komponenten ergeben. Anschließend folgen Untersuchungen, die sich vor allem mit den Auswirkungen der Kombination von SCR-Katalysator und DPF auf einem Bauteil (siehe Kapitel 2.4.2), und den daraus resultierenden Wechselwirkungen zwischen Ruß und SCR-Washcoat beschäftigen.

4.1 Wechselwirkungen mit dem Gesamtsystem

Im Gegensatz zu einem konventionellen EU6-System mit einer HWL-Dosierung nach DPF und SCR-Katalysator im Unterboden des Fahrzeugs ergeben sich durch die motornahe Positionierung des SCR-Systems stark veränderte Randbedingungen für das Gesamtsystem. Während beim aktuellen System die ND-AGR-Entnahme direkt nach DPF und somit vor der Adblue-Dosierung erfolgt, liegt diese bei der neuen Variante eines motornahen SCR-Systems, bei dem das SCR-Katalysatorvolumen zum Teil auf dem DPF integriert ist, innerhalb der Abgasrückführschleife (siehe Abbildung 4.1).

Konventionelles SCR-System



Motornahes SCR-System

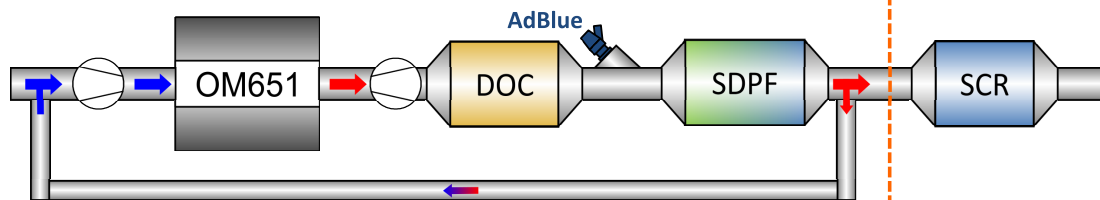


Abbildung 4.1: Vergleich eines konventionellen EU6-Systems mit ND-AGR und einer motornahen SCR-Systemvariante

Somit wird NH_3 , welches für die Versorgung des SCR-Katalysators im Unterboden bestimmt ist, über die ND-AGR-Leitung in den Brennraum zurückgeführt. Außerdem verändert sich bei aktiver HWL-Dosierung die Zusammensetzung des zurückgeführten Abgases, da bei vollem Stickoxidumsatz über den SDPF diese an der ND-AGR-Entnahmestelle nicht mehr vorhanden sind. Im Gegensatz zur HD-AGR kann die ND-AGR zur Absenkung der Stickoxidemissionen während der DPF-Regeneration eingesetzt werden (siehe Kapitel 2.3.1.1 und 2.3.2.3). Bei gleichzeitig aktiver HWL-Dosierung, um über die SCR-Reaktionen einen zusätzlichen NO_x -Umsatz darzustellen, ergeben sich durch die Kombination beider Systeme im Hochtemperaturbereich spezielle Wechselwirkungen. Diese eben genannten Effekte wurden im Rahmen dieser Arbeit näher untersucht und werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt.

4.1.1 NH_3 -Rückführung über ND-AGR

Die Auswirkungen einer Ammoniak-Rückführung über die ND-AGR-Leitung wurde an einem OM651-Versuchsmotor in der Basisausführung ohne ND-AGR (siehe Kapitel 3.1.1) untersucht. Dabei wurde NH_3 gasförmig im Saugrohr des Motors zudosiert und die gewünschte Menge über eine Messstelle vor dem Brennraum entsprechend eingestellt. Es wurde bewusst auf einen Motor mit aktiver ND-AGR verzichtet, da dort die Trennung zu anderen Effekten, die sich aus der geänderten Gaszusammensetzung ergeben, nicht möglich ist. Die genaue und konstante Vorgabe einer bestimmten

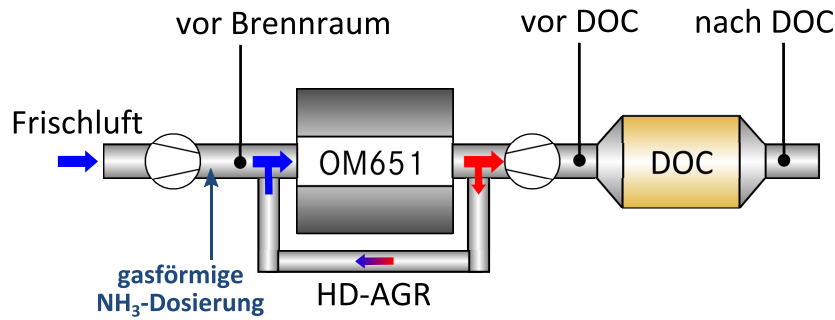


Abbildung 4.2: Übersicht Prüfstands Aufbau

Ammoniak-Menge ist dort ebenfalls schwieriger darzustellen. In Abbildung 4.2 ist der genaue Versuchsaufbau am Prüfstand schematisch dargestellt.

Für die Untersuchung wurde ein DOC mit einem Volumen von 1,65 l verwendet, dessen Beschichtung speziell für den Einsatz mit einem SDPF ausgelegt ist (JM DF621). Der SDPF (SF632V auf MSC18) hat ein Volumen von 2,5 l. Die Auswirkungen von zurückgeführtem NH_3 auf die Rohemissionen des Motors und die Emissionen nach DOC wurde in einem Temperaturbereich von $T_{vor\ ATL} = 200\text{ °C}$ bis 600 °C untersucht. Die einzelnen Betriebspunkte sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Die Bildung von zusätzlich entstehenden Lachgas-Emissionen steht bei der Auswertung der durchgeführten Messungen im Vordergrund, da dies vor allem für die zukünftige US-Gesetzgebung, wie in Kapitel 2.2.5 beschrieben, von großer Bedeutung ist.

Abbildung 4.3 zeigt den NH_3 -Umsatz (siehe Kapitel 3.3.1) und die Selektivität von NH_3 zu N_2O (siehe Kapitel 3.3.2) über den Brennraum für alle gemessenen Betriebspunkte bei einer NH_3 -Dosierung von 6 mg/s.

Über den gesamten Temperaturbereich von 200 °C bis 600 °C wird die zudosierte Ammoniakmenge nicht vollständig im Brennraum oxidiert. Die Selektivität zu Lachgas steigt zu niedrigen Temperaturen hin an, wobei das Gesamtniveau insgesamt be-

BP	N	$p_{m,eff}$	AGR	$T_{vor\ ATL}$	$T_{vor\ DOC}$
[-]	[1/min]	[bar]	[%]	[°C]	[°C]
1	2000	1,1	42,4	200	142
2	2000	2,3	40,3	250	189
3	2000	3,2	39,2	300	214
4	2000	5,7	31,1	400	282
5	2000	9,8	27,5	500	353
6	2000	15,5	17,1	600	413

Tabelle 4.1: Untersuchte Betriebspunkte

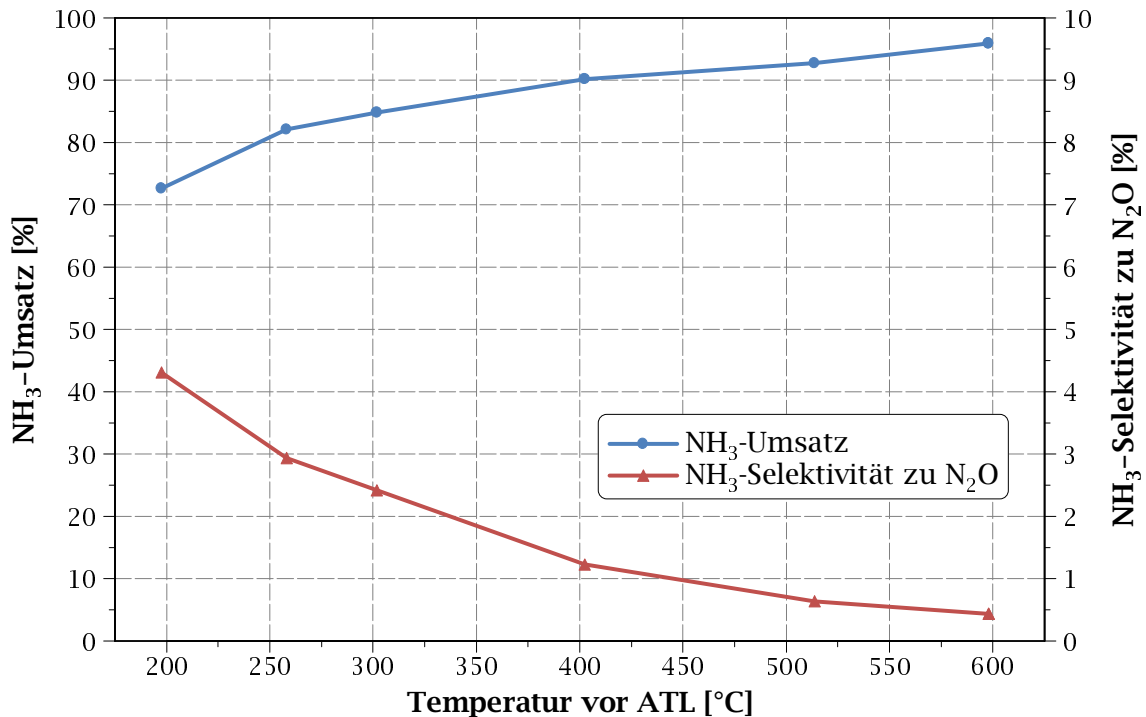


Abbildung 4.3: U_{NH_3} und S_{NH_3,N_2O} über den Brennraum bei 6 mg/s NH₃-Dosierung

trachtet sehr niedrig ($< 5\%$) ist. Die gasförmig zudosierten 6 mg/s NH₃ entsprechen von der Größenordnung her in etwa der Menge, die im Normalbetrieb bei einem FTP75-Fahrzyklus (siehe Kapitel 3.3.4.2) aufgrund der Trennung des SCR-Volumens bei dieser Abgasanlagenkonfiguration über die ND-AGR-Leitung in den Brennraum zurückgeführt werden. Selbst eine Verdoppelung der zurückgeführten NH₃-Menge zeigt keinen Einfluss auf die Verhältnisse im Brennraum, was in [Abbildung 4.4](#) deutlich zu sehen ist. Der NH₃-Umsatz und S_{NH_3,N_2O} bleiben nahezu konstant, da diese 12 mg/s NH₃ im Verhältnis zur umgesetzten Luft- und Kraftstoffmasse im Brennraum immer noch sehr gering sind und keinen Einfluss auf den eigentlichen Verbrennungsverlauf haben.

Neben den sehr geringen Mengen an Lachgas werden bei der Ammoniakoxidation im Brennraum zusätzlich Stickoxide gebildet, was in [Abbildung 4.5](#) anhand der unterschiedlichen Selektivitäten von NH₃ dargestellt ist.

Der Anteil an gebildetem NO liegt beinahe über dem gesamten betrachteten Temperaturbereich konstant bei 25 % und nimmt erst bei sehr hohen Temperaturen stark ab. NO₂ wird thermodynamisch bedingt nur bei niedrigen Temperaturen gebildet (siehe [Abbildung 2.10](#)) und erreicht eine maximale Selektivität von 11 %. Da im Betrieb mit ND-AGR die Stickoxidrohmissionen des Motors verhältnismäßig niedrig ausfal-

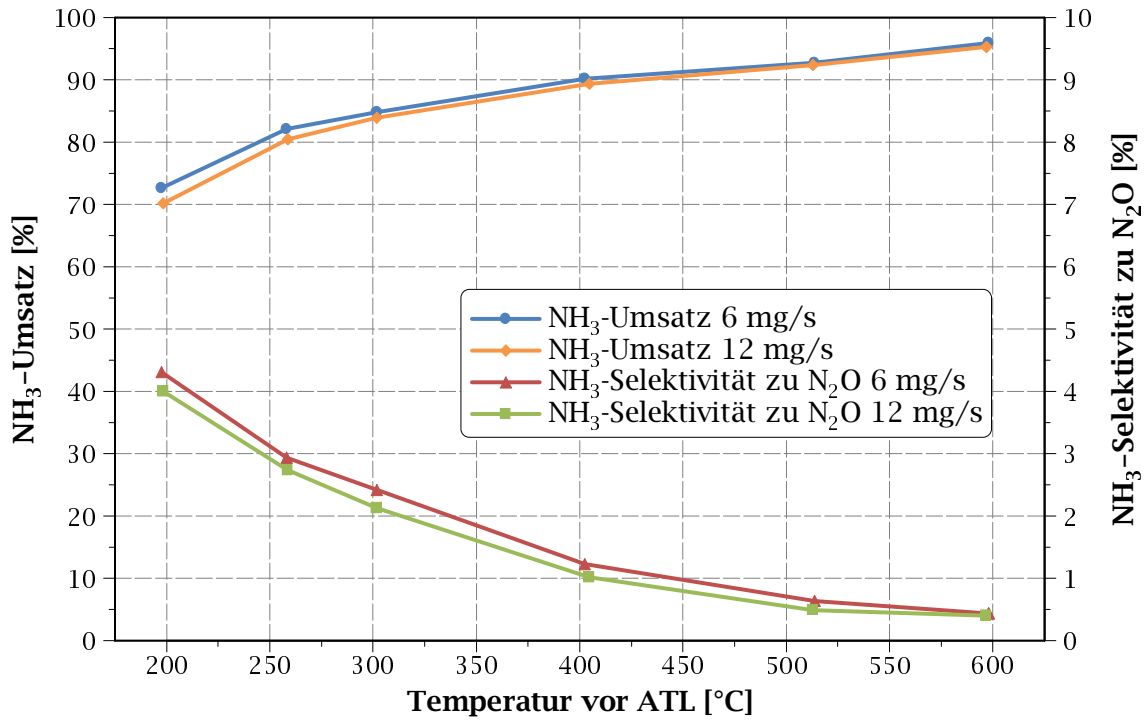


Abbildung 4.4: U_{NH_3} und S_{NH_3, N_2O} über den Brennraum bei 12 mg/s NH_3 -Dosierung

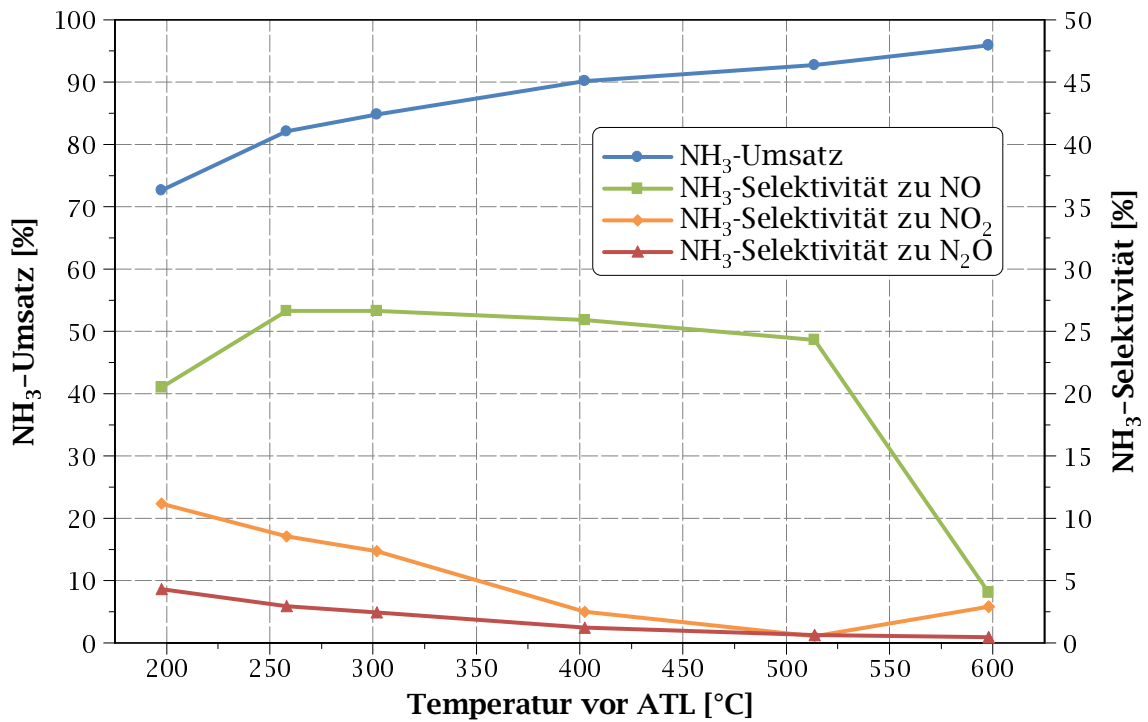


Abbildung 4.5: U_{NH_3} , $S_{NH_3, NO}$, S_{NH_3, NO_2} und S_{NH_3, N_2O} über den Brennraum bei 6 mg/s NH_3 -Dosierung

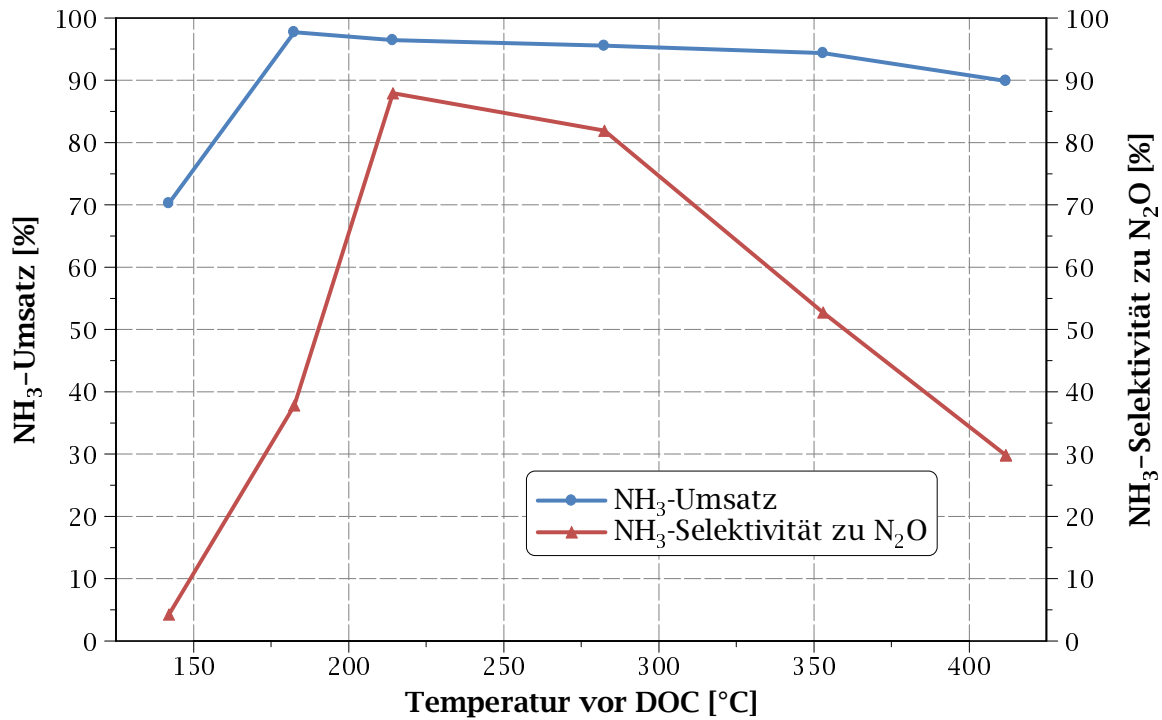


Abbildung 4.6: U_{NH_3} und S_{NH_3,N_2O} über den DOC bei 6 mg/s NH₃-Dosierung (vor Brennraum)

len hat diese zusätzlich gebildete NO_x-Menge selbst bei sehr kleinen zurückgeführten NH₃-Anteilen einen spürbaren Einfluss auf die Gesamtrohmission des Motors.

Da Ammoniak im Brennraum nicht vollständig oxidiert wird, gelangt die restliche, nun im Rohabgas vorhandene Menge auf den DOC und wird auf diesem weiter umgesetzt. Abbildung 4.6 zeigt den Umsatz und die NH₃-Selektivität zu N₂O über der Temperatur vor DOC.

Ab dem Punkt bei $T_{vor\ DOC} = 189\text{ °C}$ findet ein fast vollständiger Umsatz des nach dem Brennraum noch vorhandenen Ammoniaks statt, beim ersten Betriebspunkt ist die Light-Off-Temperatur (T_{90}) noch nicht ganz erreicht. Die NH₃-Selektivität bezüglich N₂O ist vor allem im thermodynamisch für Lachgas sehr günstigen Bereich von $T_{vor\ DOC} = 200\text{ °C} - 300\text{ °C}$ (siehe Abbildung 2.10) sehr hoch und erreicht fast 90 %. Es wird insgesamt mehr N₂O gebildet, als über die reine Oxidation von NH₃ zu N₂O nach Reaktionsgleichung 4.1 möglich ist. Dieses Verhalten lässt sich über eine weitere Reaktion nach der Summenreaktionsgleichung 4.2 erklären, bei der NO die Lachgasbildung aus Ammoniak unterstützt.





Dieses Verhalten ist in der Literatur bekannt und wurde im Rahmen von Laborvermessungen von Ammoniak-Schlupf-Katalysatoren (ASC) von Kamasamudram et al. bereits untersucht [144].

Der zusätzliche Reaktionspfad für NO beeinflusst in geringem Maße auch die NO₂-Bildung am DOC (siehe Kapitel 2.3.2.2), da für die Oxidationsreaktion (Gleichung 2.20) weniger Stickstoffmonoxid zur Verfügung steht.

Abbildung 4.7 fasst die Auswirkungen der NH₃-Rückführung über die ND-AGR auf die Lachgasbildung des Gesamtsystems am Beispiel einer Ammoniakmenge von 12 mg/s zusammen.

Der Hauptteil des zusätzlich gebildeten N₂O entsteht am DOC aus dem im Brennraum nicht umgesetzten NH₃. Nur beim ersten Betriebspunkt überwiegt der Anteil aus der Verbrennung, da dort am DOC die Light-Off-Temperatur für die NH₃-Oxidation noch nicht erreicht wird. Insgesamt entstehen bis zu 4,5 mg/s Lachgas, was angesichts der eingesetzten Menge von 12 mg/s NH₃ ein sehr bedeutender Anteil ist.

Die stationär gemessenen Effekte spiegeln sich ebenfalls im dynamischen Fahrbetrieb wieder und sind vor allem im FTP75-Fahrzyklus (siehe Kapitel 3.3.4.2) nicht zu ver-

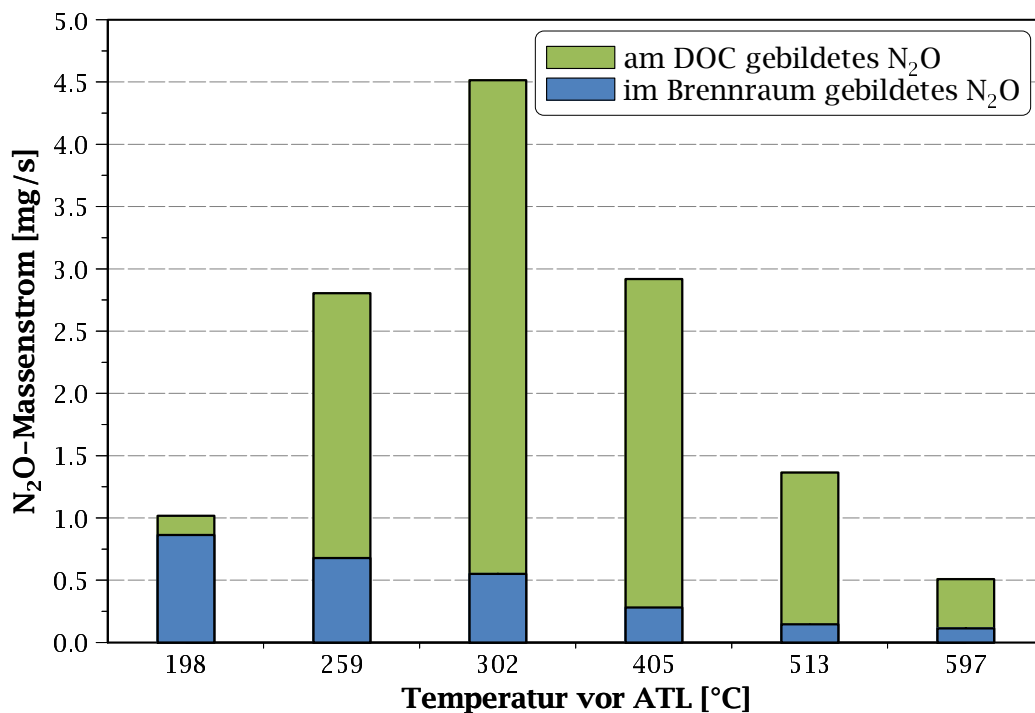


Abbildung 4.7: Zusammenfassung der N₂O-Bildung im Brennraum und am DOC bei 12 mg/s NH₃-Dosierung

nachlässigen, da bei diesem zukünftig ab einem Wert von 10 mg/mi die Lachgase-mission auf den Kraftstoffverbrauch mit angerechnet wird (siehe Kapitel 2.2.5). Ziel der folgenden Messungen ist dabei eine Beurteilung, wie stark sich die Lachgasbildung aufgrund einer Rückführung von NH_3 über die ND-AGR auf das Gesamtergebnis des Tests auswirkt. Eine Variation der zurückgeführten Ammoniakmenge wird dabei sowohl durch eine Anpassung der Abgasanlage, als auch durch eine Veränderung in der HWL-Dosierstrategie erreicht.

Die Vergleichsmessungen wurden auf der Fahrzeugrolle (siehe Kapitel 3.1.2.2) mit einem Versuchsfahrzeug der Baureihe X204 (Mercedes GLK) durchgeführt. Als Versuchsmotor im Fahrzeug dient die in Kapitel 3.1.1 beschriebene Weiterentwicklung des OM651 mit ND-AGR, als Abgasanlage wurden die in Abbildung 4.8 dargestellten Varianten verwendet. Bei der Abgasanlagenvariante 1 ist ein elektrisch beheizbarer Oxidationskatalysator (siehe Kapitel 2.3.2.1.1) mit einem Volumen von $V = 1,6 \text{ l}$ verbaut (DF560). Als SDPF wird ein MSC14-RH-Substrat mit SF611T-Beschichtung verwendet ($V = 3,3 \text{ l}$), nach welchem sich direkt die ND-AGR-Entnahme befindet. Um ein ausreichend hohes SCR-Volumen bereitzustellen ist im Unterboden des Fahrzeugs zusätzlich ein SCR-Katalysator (DF504B) mit $V = 3,5 \text{ l}$ untergebracht. Um die ständige Rückführung von NH_3 zu vermeiden wurde bei Variante 2 der sich im Unterboden befindliche SCR-Katalysator (DF504B) aus Bauraumgründen verkleinert ($V = 1,65 \text{ l}$) und vor die ND-AGR-Entnahme hin verschoben. Sowohl der verbaute DOC (DF727), als auch der SDPF (RL1452V auf MSC18) unterscheiden sich vom Volumen her nicht von Variante 1.

Mit den zwei AGA-Varianten wurden zur Beurteilung der N_2O -Bildung aufgrund der NH_3 -Rückführung über die ND-AGR verschiedene Messungen mit und ohne aktive

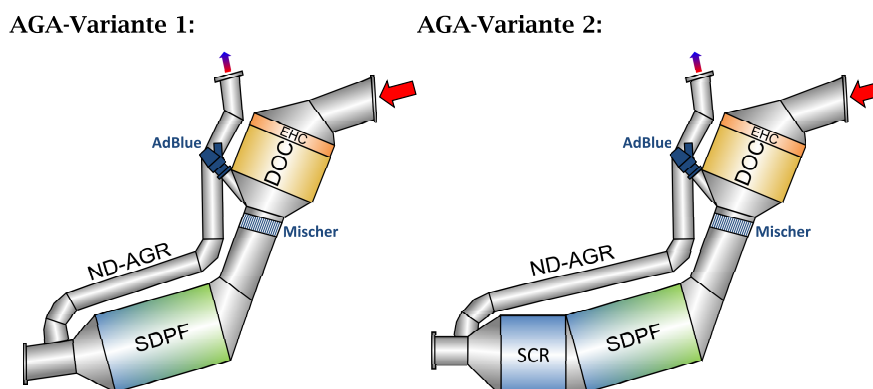


Abbildung 4.8: Im Versuchsfahrzeug (X204) verbaute Abgasanlagenvarianten

HWL-Dosierung durchgeführt ($\alpha = 0$ und $\alpha = 1$ (siehe Kapitel 3.3.5)). Um zu sehen wie sich eine Erhöhung der zurückgeführten Ammoniakmenge, die sich aus einer Verkleinerung des SDPF-Volumens und somit einer Verschiebung des NO_x -Umsatzes auf den nach der ND-AGR Entnahme angeordneten SCR-Katalysator ergeben könnte, auf das Lachgasergebnis auswirkt, wurde die Betriebsstrategie bei Variante 1 entsprechend verändert. Der im Steuergerät modellierte Ammoniak-Sollfüllstand der SCR-Komponenten, der in der Vorkonditionierung aufgebaut wird (siehe Kapitel 3.3.4.4), wurde vor Beginn des FTP75 auf 0 g gesetzt. Das System versucht dadurch während des Fahrzykluses den im Modell hinterlegten NH_3 -Sollfüllstand von 3,8 g über eine Erhöhung der HWL-Einspritzmenge (siehe Kapitel 3.3.5) möglichst schnell wieder herzustellen. Dies führt vor allem direkt nach der Dosierfreigabe zu einer stark erhöhten

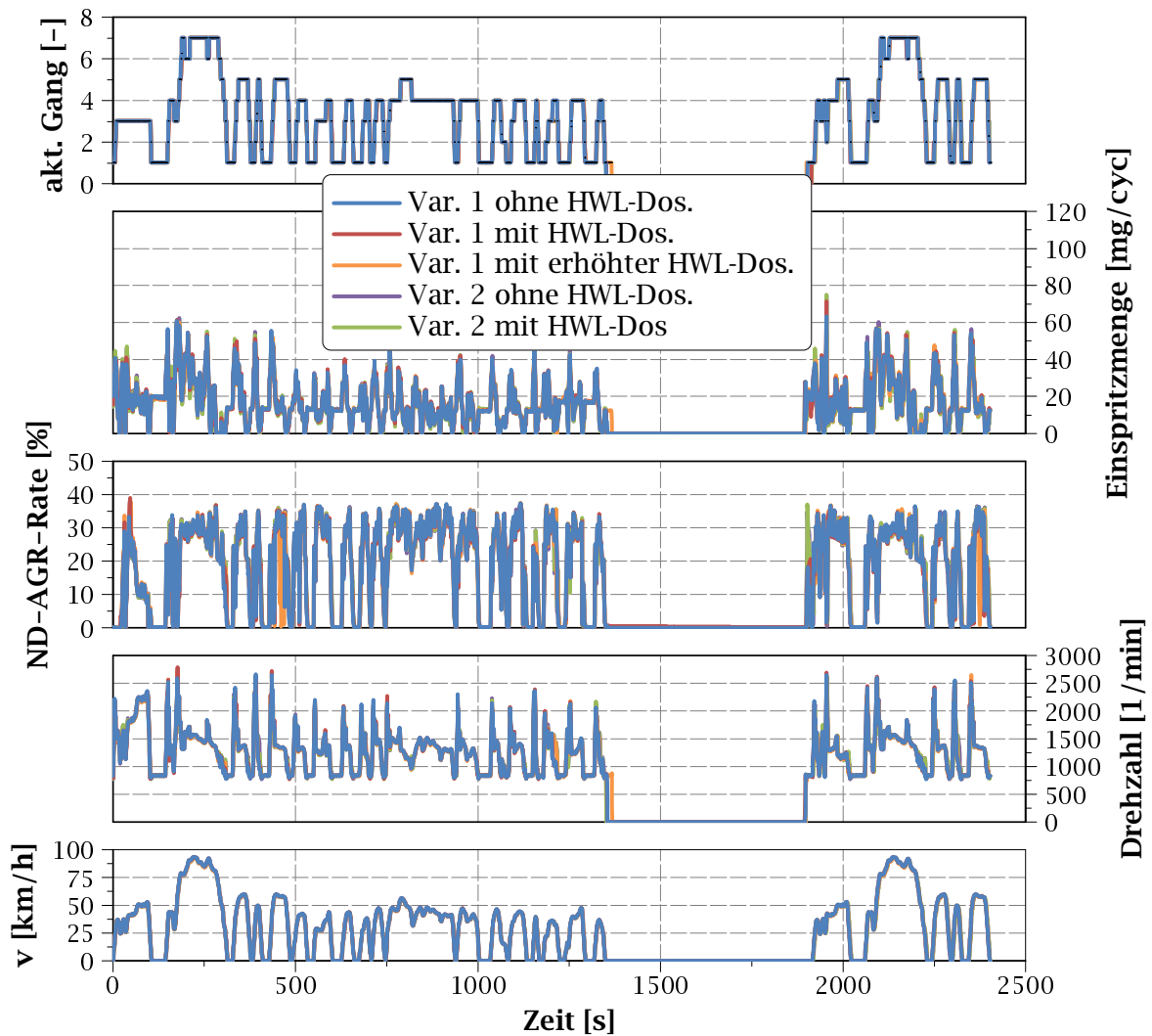


Abbildung 4.9: Vergleich der wichtigsten Betriebsparameter im FTP75 für die gefahrenen Anlagen- und HWL-Dosierungsvarianten

HHWL-Einspritzung, die sich im Bereich der je nach Abgasmassenstrom und Temperatur vor SDPF maximal zulässigen Menge befindet. Da dieser angestrebte, im Steuergerät modellierte NH_3 -Füllstand im System physikalisch gesehen aber bereits schon vorhanden ist, wird durch diese starke NH_3 -Überdosierung die über die ND-AGR zurückgeführte NH_3 -Menge deutlich erhöht.

Abbildung 4.9 zeigt eine Übersicht der wichtigsten Betriebsparameter im FTP75 für die gefahrenen Anlagen- und HWL-Dosierungsvarianten. Der aktuell gefahrene Gang, die Gesamteinspritzmenge und die Motordrehzahl sind bei allen Messungen sehr gut vergleichbar. Die ND-AGR-Rate liegt ebenfalls fast deckungsgleich im Bereich von ca. 30 % mit Ausnahme der Leerlaufphasen, in denen keine Niederdruckabgasrückführung verwendet wird.

Die EoP resultierende N_2O -Menge als Modal- und Integralverlauf und der zurückgeführte NH_3 -Massenstrom sind in Abbildung 4.10 für die AGA-Variante 1 für den

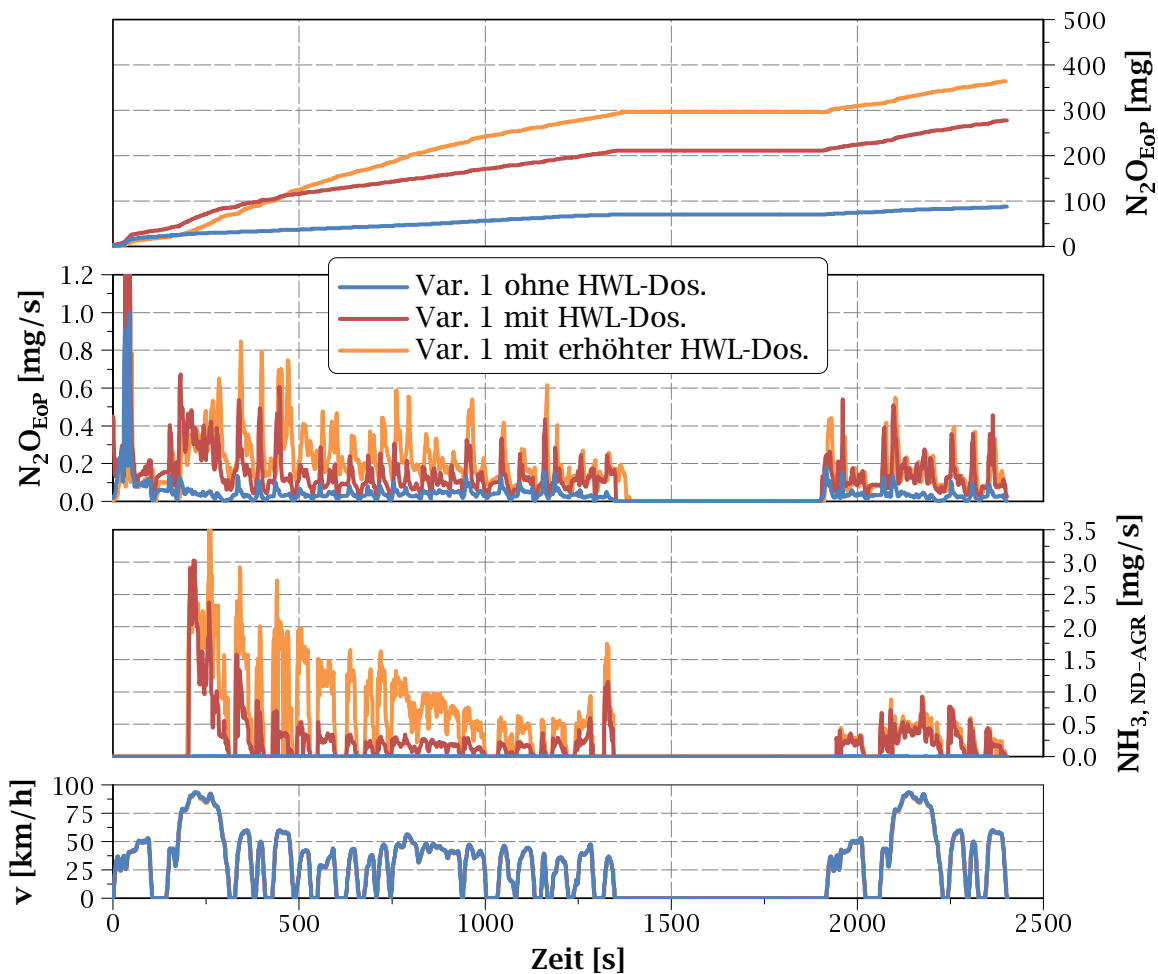


Abbildung 4.10: N_2O -Emission EoP und zurückgeführte NH_3 -Menge bei AGA-Variante 1 für verschiedene HWL-Dosierungsvarianten

Fall $\alpha = 0$, $\alpha = 1$ und den der stark erhöhten HWL-Dosierung dargestellt. Die NH_3 -Konzentration nach SDPF wurde mit Hilfe eines NH_3 -Sensors gemessen (siehe Kapitel 3.1.2.1), weshalb bis zu dessen Temperaturfreigabe nach ca. 180 s kein Wert für Ammoniak vorliegt.

Mit der normalen HWL-Dosiermenge ($\alpha = 1$) zeigt sich im Vergleich zum Fall ohne aktive HWL-Dosierung, bei welchem die Bildung von N_2O ausschließlich als Nebenreaktion der am DOC ablaufenden HC-Oxidation stattfindet (siehe Kapitel 2.3.2.2), über den gesamten Fahrzyklus betrachtet eine um ca. Faktor 3 höhere Lachgasemission. Verantwortlich dafür ist die zusätzlich ablaufende N_2O -Bildung als Nebenreaktion der SCR-Reaktionen (Gleichung 2.41) und die Oxidation des über die ND-AGR zurückgeführten Ammoniaks im Brennraum und am DOC. Der Einfluss von NH_3 über die ND-AGR auf die Lachgasemission zeigt sich am deutlichsten am Ende von Phase 1 im FTP75, da dort aufgrund der hohen NH_3 -Überdosierung zum Füllstandsaufbau die höchste NH_3 -Menge zurückgeführt wird. Im Modalverlauf von N_2O_{EoP} ist in diesem Bereich der Unterschied zwischen dem Fall ohne und mit HWL-Dosierung am größten. Bei der erhöhten HWL-Dosierung, die sich auch in der zurückgeführten Ammoniakmenge in Phase 1 und 2 sehr stark bemerkbar macht, ist die Lachgasemission über

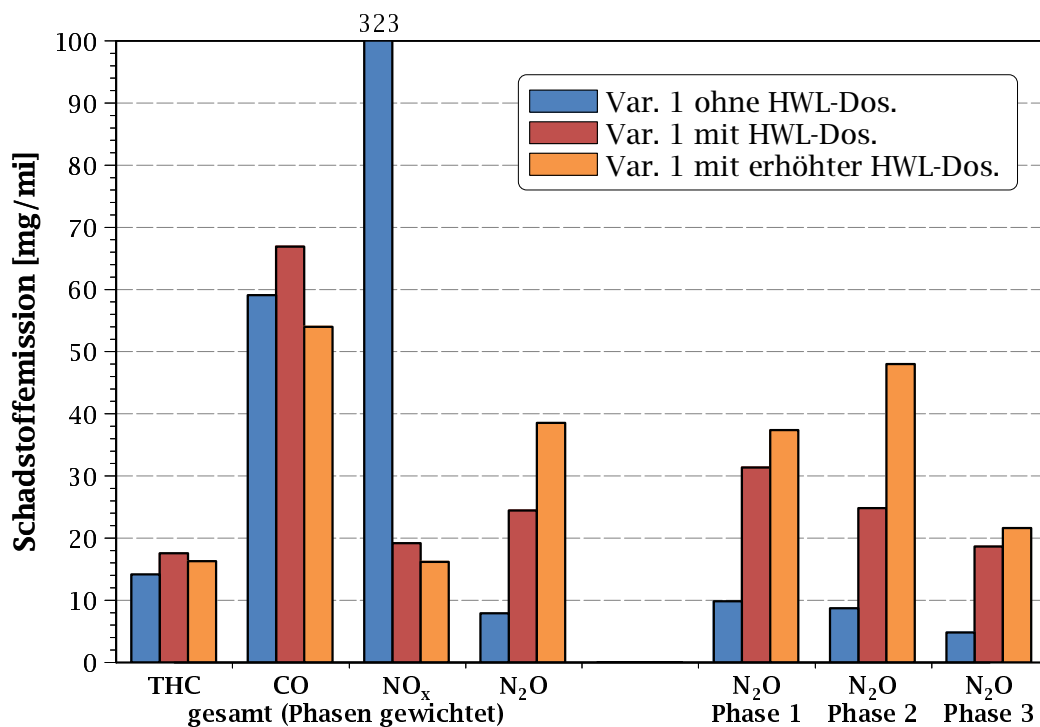


Abbildung 4.11: Beutelergebnisse der Schadstoffemissionen bei AGA-Variante 1 für verschiedene HWL-Dosierungsvarianten

den Test nochmals deutlich höher als bei der normalen Dosiermenge (+ 31 %). Nachdem gegen Ende der Phase 2 der modellierte NH_3 -Sollfüllstand von 3,8 g erreicht wird, gleicht sich die HWL-Dosierung wieder an die Messung mit $\alpha = 1$ an. Bei gleicher HWL-Dosiermenge ergibt sich für beide Fälle wieder dieselbe über die ND-AGR zurückgeführte Ammoniakmenge und somit auch die fast deckungsgleiche Lachgasemission in Phase 3 des FTP75.

Diese Unterschiede in der Lachgasbildung spiegeln sich auch in den nach Gleichung 3.5 gewichteten Beutelergebnissen der einzelnen Messungen wieder (siehe Abbildung 4.11). Während sich bei den HC- und CO-Emissionen keine größeren Unterschiede zeigen, ist der Effekt der HWL-Dosierung bei der gebildeten Lachgasmenge deutlich zu sehen. Die HWL-Überdosierung zeigt im NO_x -Ergebnis nur einen sehr geringen Vorteil, wirkt sich aber bei den N_2O -Emissionen sehr negativ aus. Wie oben bereits erwähnt, ist dies

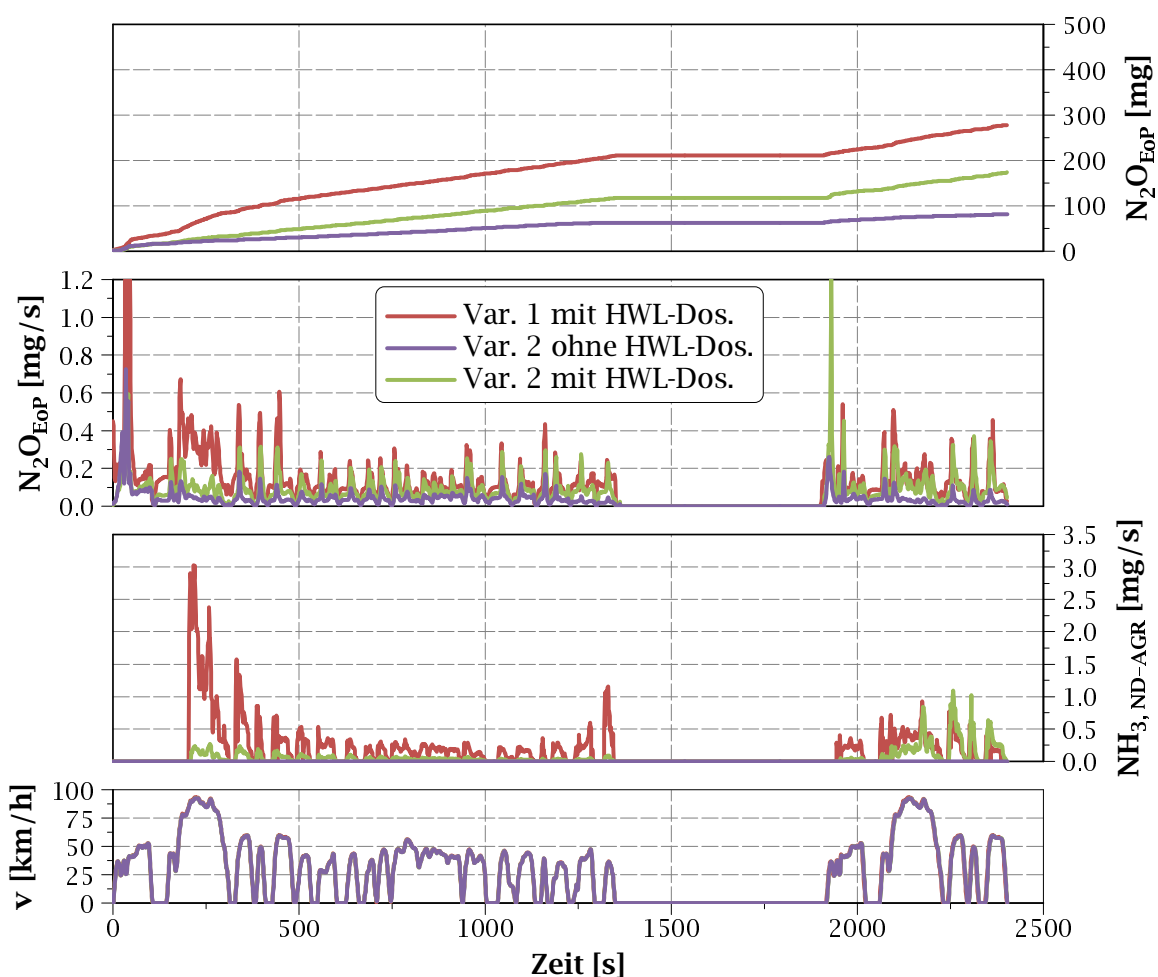


Abbildung 4.12: N_2O -Emission EoP und zurückgeführte NH_3 -Menge bei AGA-Variante 1 und 2 (siehe Abbildung 4.8) bei normaler HWL-Dosierung ($\alpha = 1$)

vor allem auf die Phasen 1 und 2 zurückzuführen, da dort eine deutlich höhere Menge an NH_3 über die ND-AGR in den Brennraum und zum DOC gelangt. Das Ergebnis in Phase 3 ist aufgrund der annähernd gleichen zurückgeführten NH_3 -Menge sehr ähnlich. In Abbildung 4.12 ist ein Vergleich der beiden Abgasanlagenvarianten bezüglich der N_2O_{EoP} -Emission und des zurückgeführten NH_3 -Massenstroms dargestellt. Im gesamten Test wird bei Variante 2 vergleichsweise wenig Ammoniak über die ND-AGR zurückgeführt, was sich durch eine deutliche Verbesserung der Lachgasemission am Ende der Abgasanlage zeigt. Die N_2O_{EoP} -Gesamtemission ist im Vergleich zur Messung ohne aktive HWL-Dosierung nur noch doppelt so hoch, während diese bei Variante 1 ungefähr um Faktor 3 höher liegt.

Der Vergleich der am Rollenprüfstand über die CVS-Technik ermittelten Beutelergebnisse (siehe Kapitel 3.1.2.2) bestätigt die modal gemessenen Effekte, was in Abbildung 4.13 dargestellt ist. Ähnlich wie bei Variante 1 ist kein Unterschied in den HC- und CO-Emissionen zu erkennen, die leichte Streuung bei CO ist aufgrund des großen Abstands zum Grenzwert, der bei 4,2 g/mi liegt, unerheblich [9]. Im Falle ohne aktive Dosierung liegen diese Emissionen ebenfalls auf einem sehr ähnlichen Niveau wie bei Variante 1. Der Unterschied bei den verwendeten DOC-Technologien, welche

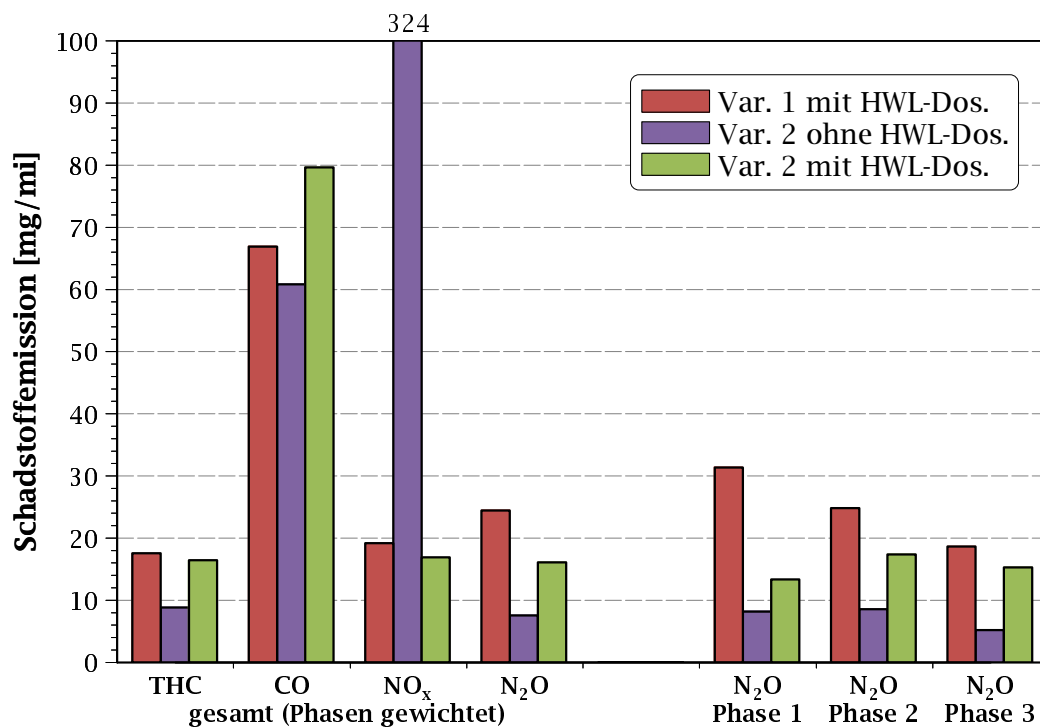


Abbildung 4.13: Beutelergebnisse der Schadstoffemissionen bei AGA-Variante 1 und 2 (siehe Abbildung 4.8) bei normaler HWL-Dosierung ($\alpha = 1$)

sich weder im Pt/Pd-Verhältnis noch in der Edelmetallbeladung unterscheiden, ist hier vernachlässigbar. Die verschiedenen SDPF-Technologien zeigen im FTP75 ein sehr ähnliches Umsatzverhalten, was bei beiden zu einem sehr guten NO_x -Ergebnis auf gleichem Niveau führt. Selbst das verkleinerte SCR-Katalysatorvolumen wirkt sich in dem eher niederlastigen Fahrzyklus nicht auf die NO_x -Emissionen aus. Größere Unterschiede sind eher bei höherlastigen Zyklen wie dem Artemis oder dem Bundesautobahntest zu erwarten (siehe Kapitel 3.3.4.3). Im Lachgas zeigt sich durch die deutliche Absenkung der zurückgeführten NH_3 -Menge eine starke Verbesserung der Emissionen über alle 3 Phasen des Tests. Im über die Phasen gewichteten Gesamtergebnis ergibt sich dadurch eine um 34 % niedrigere N_2O -Emission.

Der Abstand zum N_2O -Grenzwert von 10 mg/mi ist mit der Abgasanlagenvariante 2 somit deutlich niedriger. Der Grenzwert selbst ist aber dennoch nur sehr schwer zu unterschreiten, da ohne aktive HWL-Dosierung bereits 7,5 mg/mi Lachgas am DOC als Nebenreaktion der HC-Oxidation (siehe Kapitel 2.3.2.2) gebildet werden. Um diesen zu erreichen sind noch deutliche Verbesserungen bei den Katalysatortechnologien und eine Optimierung des Aufheizverhaltens nach Kaltstart und der HWL-Dosierstrategie notwendig.

Zusammenfassung / Fazit

Insgesamt betrachtet konnten die stationär über den Brennraum und am DOC gemessenen Effekte der N_2O - und NO_x -Bildung, die sich durch die Rückführung von NH_3 ergeben, im dynamischen Betrieb bestätigt werden. Die im Brennraum zusätzlich gebildete Menge an NO_x hat keinen Einfluss auf das EoP-Gesamtergebnis, da im ND-AGR-Betrieb die NO_x -Rohemissionen insgesamt sehr gering sind. Die leichte Erhöhung der Stickoxidmenge, die durch die Oxidation von NH_3 im Brennraum entsteht (siehe Abbildung 4.5) kann daher vom SCR-System vollständig umgesetzt werden kann. Die Lachgasbildung im Brennraum und am DOC wirkt sich hingegen sehr stark auf das Emissionsergebnis aus. Aus diesem Grund ist eine bauraumbedingte Anordnung der ND-AGR-Entnahme zwischen SDPF und SCR Katalysator, und somit eine Rückführung von NH_3 im Realbetrieb des Motors zu vermeiden. Eine ständige Rückführung von Ammoniak kann auch bezüglich Korrosion Auswirkungen auf die ND-AGR-Komponenten wie Kühler und ND-AGR-Ventil, sowie auf die Aufladekomponenten (siehe Abbil-

dung 3.1) haben, was ebenfalls für die unbedingte Vermeidung einer NH_3 -Rückführung spricht (siehe Kapitel 2.3.1.1.2). Wenn diese Trennung der SCR-Komponenten und die dazwischenliegende Anbringung der ND-AGR-Entnahme aufgrund der sehr engen Platzverhältnisse im Motorraum nicht möglich ist, sollte der SDPF ein großes Volumen besitzen. Dies vermindert zumindest im Teillastbereich, in dem mit sehr hohen ND-AGR-Raten gefahren wird, die ständige Rückführung von NH_3 . Eine Anpassung der Mehrwege-AGR-Strategie (siehe Kapitel 2.3.1.1.2) oder der Einsatz eines Ammoniak-Sperr-Katalysators vor der ND-AGR-Entnahme stellen ebenfalls mögliche Optionen dar.

4.1.2 „ NO_x -freie“ ND-AGR

Neben der im vorherigen Kapitel beschriebenen Auswirkung der NH_3 -Rückführung über die ND-AGR-Leitung ergibt sich durch die motornah Position des SCR-Systems ein weiterer Effekt, der großen Einfluss auf die Rohemissionen des Motors hat. Bei eingeschalteter HWL-Dosierung ändert sich die Zusammensetzung des zurückgeführten Abgases insofern, dass aufgrund des NO_x -Umsatzes über den SDDF keine oder nur noch sehr wenige Stickoxide darin vorhanden sind. Die daraus resultierenden Effekte werden nun in diesem Kapitel vorgestellt und näher diskutiert.

Für die Untersuchungen wurde ein OM651-Versuchsaggregat mit ND-AGR (siehe Kapitel 3.1.1) und einer motornahen SCR-Anlage verwendet, wie in Abbildung 3.3 skizziert. Die HWL-Dosierung befindet sich direkt nach DOC (TEX1390, $V = 1,6 \text{ l}$). Nach einer kurzen Aufbereitungstrecke folgt der SDPF (SF611K auf MSC14-MTB, $V = 2,5 \text{ l}$) und dahinter liegend die ND-AGR-Entnahme.

Es wurden Messungen an verschiedenen Betriebspunkten durchgeführt (siehe

BP	N	$P_{m,eff}$	ND-AGR	$\text{NO}_{x,vorDOC}$	$T_{vor,SDPF}$
[-]	[1/min]	[bar]	[%]	[ppm]	[°C]
1	1200	5	39	50	260
2	1200	14	14	400	400
3	2200	2	11,5	70	230
4	2000	12	23,5	70	360
5	1600	8	30	50	320
6	1800	4	30	30	270

Tabelle 4.2: Untersuchte Betriebspunkte

Tabelle 4.2), die alle im Teillastbereich des Motors liegen und unterschiedliche ND-AGR-Raten, Temperaturen vor SDPF und NO_x -Rohemissionen vorweisen. Für die einzelnen Messungen wurde zuerst eine DPF-Regeneration gefahren, um immer die gleichen Bedingungen auf dem Filter zu garantieren. Der eigentliche Betriebspunkt wurde anschließend für 2000 s konstant gehalten, um ein einheitliches Temperatur- und Rohemissionsniveau zu schaffen. Daraufhin wurde die HWL-Dosierung aktiviert und der Betriebspunkt für 4000 - 8000 s gehalten bis sich eine konstante NH_3 -Konzentration nach SDPF eingestellt hat. Das Verhältnis der zudosierten NH_3 -Menge bezogen auf die NO_x -Rohemission (α) wurde zunächst auf einen Wert von 2 gesetzt und anschließend die gesamte Messung mit höheren HWL-Dosiermengen wiederholt ($\alpha = 4$ und $\alpha = 6$). Abbildung 4.14 zeigt die NO_x -Emissionen an verschiedenen Positionen der Abgasanlage und die CO- und HC-Rohemissionen des Motors bei Betriebspunkt 1 mit $\alpha = 2$ und einer ND-AGR-Rate von 39 %. Mit beginnender HWL-Dosierung und dem damit ver-

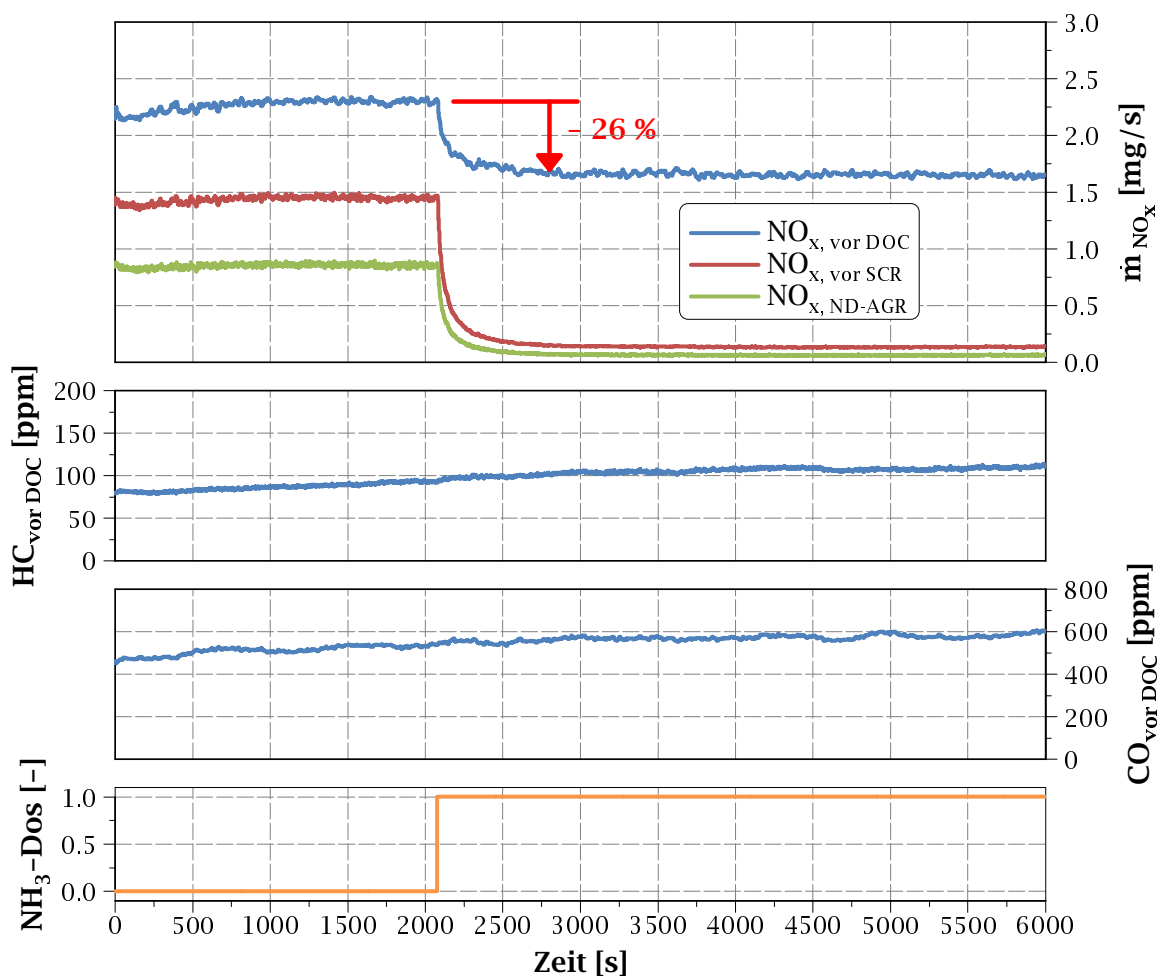


Abbildung 4.14: CO-, HC- und NO_x -Emissionsverläufe bei BP1 mit $\alpha = 2$

bundenem Absinken des NO_x -Massenstroms nach SDPF fällt die NO_x -Rohemission des Motors um ca. 26 % ab. Die zurückgeführte NO_x -Menge hat somit einen unmittelbaren Einfluss auf die Stickoxidrohmissionen, während die CO- und HC-Konzentrationen konstant bleiben. Es zeigt sich ebenfalls, dass die NO_x -Rohemission nicht in dem Maße abfällt, wie der zurückgeführte NO_x -Massenstrom aufgrund des NO_x -Umsatzes über den SDPF absinkt. Die Rohemission setzt sich also nicht rein additiv aus der zurückgeführten NO_x -Menge und der im Brennraum gebildeten Menge zusammen. Um dieses Verhalten erklären zu können, wird im weiteren Verlauf des vorliegenden Kapitels der Einfluss von verschiedenen Parameter auf den Effekt der NO_x -Absenkung genauer untersucht.

Bei höheren NH_3 -Dosiermengen ($\alpha = 4$ und 6) ist zunächst derselbe Effekt zu beobachten (siehe Abbildung 4.15). Jedoch steigt nach kurzer Zeit die NO_x -Rohemission aufgrund des Ammoniakdurchbruchs über den SDPF wieder an, da NH_3 über die ND-

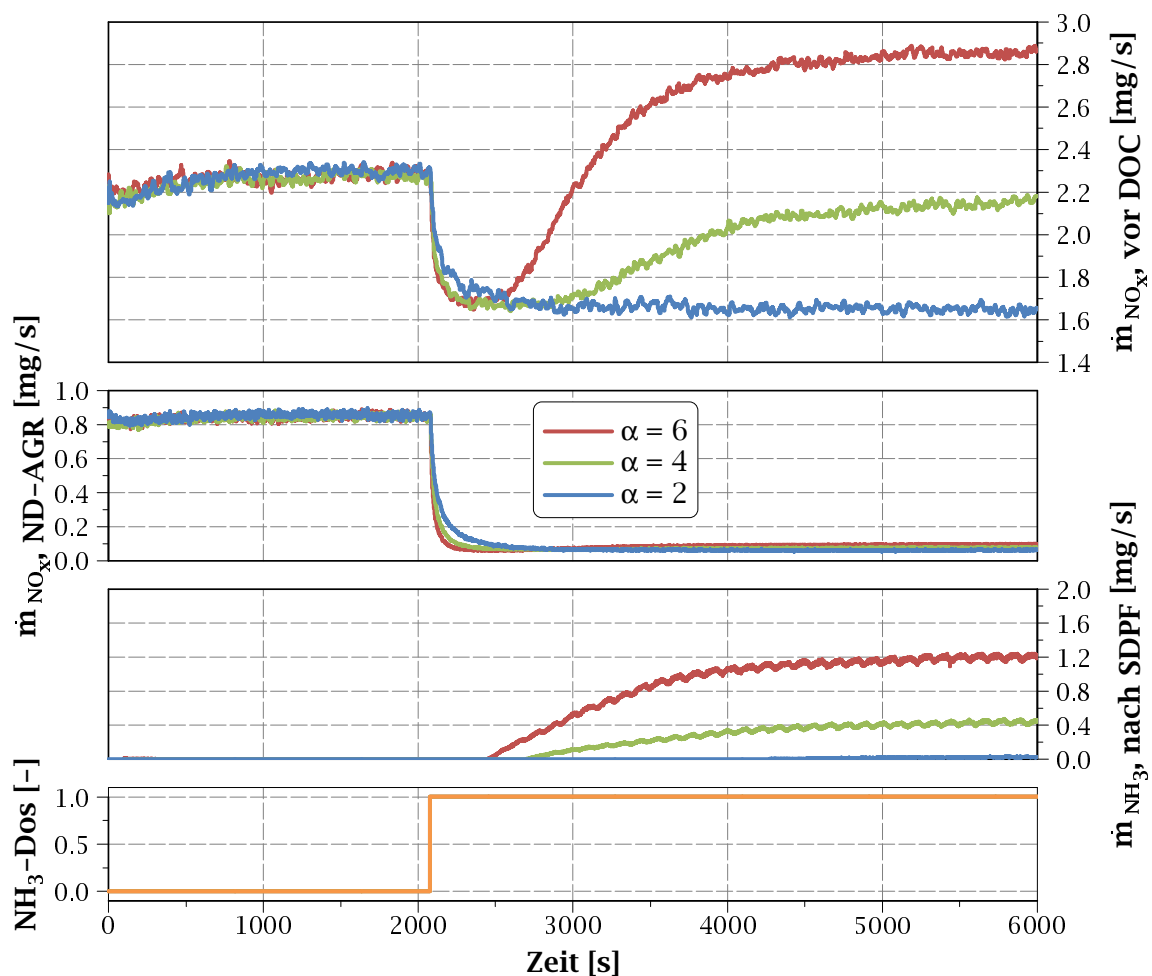


Abbildung 4.15: NO_x - und NH_3 -Emissionsverläufe bei BP1 mit $\alpha = 2, 4$ und 6

AGR-Leitung zurückgeführt und zu einem gewissen Teil im Brennraum zu NO und NO₂ oxidiert wird (siehe Kapitel 4.1.1). Der Effekt der Stickoxidabsenkung überlagert sich hierbei mit dem der NH₃-Oxidation im Brennraum, so dass bei $\alpha = 4$ die Stickoxidkonzentration vor DOC annähernd gleich bleibt und erst bei $\alpha = 6$ merklich ansteigt. Die Auswertung der Hochdruckindizierungsmessung über piezoelektrische Drucksensoren zeigt keinen Unterschied in den Zylinderdruckverläufen in Abhängigkeit der dosierten HWL-Menge ($\alpha = 0 - 6$) und der daraus resultierenden NO_x-Emission des Motors. Die Schwarzrauchzahl (FSN) vor DOC bleibt ebenfalls konstant (siehe Anhang A.1). Abbildung 4.16 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der Messung an BP1 mit den verschiedenen HWL-Dosiermengen zwischen Sekunde 2000 und 3000. Hier wird der direkte Zusammenhang zwischen dem Absinken der NO_x-Rohemission und der zurückgeführten Stickoxidmenge, sowie der überlagerte Effekt der NH₃-Oxidation im Brennraum, nochmals verdeutlicht. Bei höheren NH₃-Dosiermengen ($\alpha = 4$ und 6) steigt der NH₃-

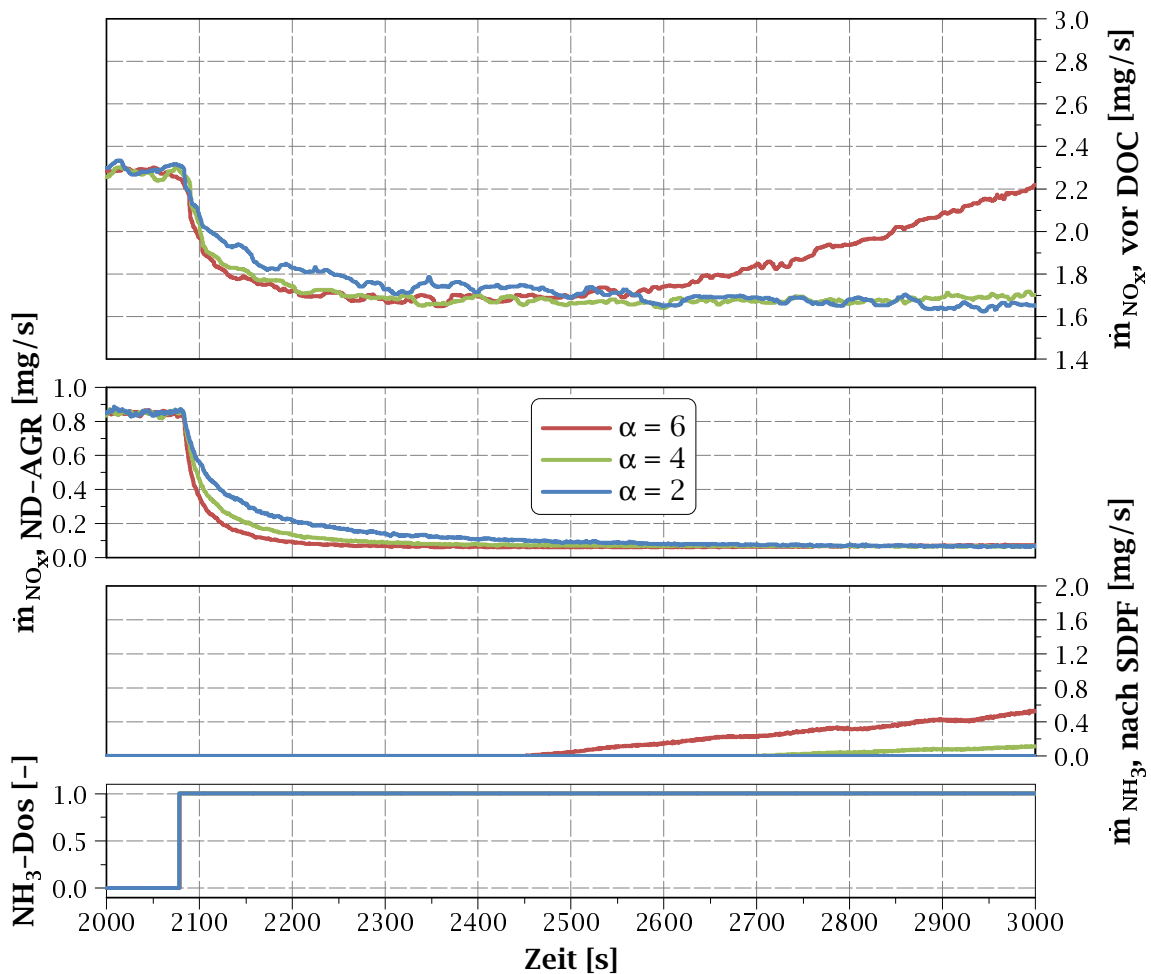


Abbildung 4.16: NO_x- und NH₃-Emissionsverläufe bei BP1 mit $\alpha = 2, 4$ und 6 (2000 s - 3000 s)

Füllstand des SDPF schneller an, was zu Beginn der Dosierung zu einem besseren NO_x -Umsatz führt (siehe Kapitel 3.3.3). Der NO_x -Massenstrom in der ND-AGR Leitung nimmt somit rascher ab, wodurch ebenfalls die NO_x -Rohemission deutlich früher ihren Tiefstwert erreicht. Der Anstieg der Stickoxidrohmission erfolgt erst nachdem auch NH_3 über die ND-AGR zurückgeführt wird (bei $\alpha = 6$). Aufgrund dieser Messungen am Betriebspunkt 1 zeigt sich, dass nur die zurückgeführte NO_x -Menge, welche über den NO_x -Umsatz über den SDPF verändert wird, für das Absinken der NO_x -Rohmission verantwortlich ist.

Der Effekt der Stickoxidrohmissionsabsenkung bei einer NO_x -freien ND-AGR hängt nicht speziell vom verwendeten Betriebspunkt 1 ab, sondern zeigt sich auch bei weiteren Betriebspunkten BP2 - BP6, bei denen ebenfalls die ND-AGR eingesetzt wird (siehe Abbildung 4.17). Es ergibt sich über alle Betriebspunkte ein linearer Zusammenhang zwischen der ND-AGR-Rate und der Absenkung der NO_x -Rohmission. Die Abhängigkeit des Effekts von einem bestimmten Betriebspunkt lässt sich somit ausschließen. Die ND-AGR-Rate scheint aber ein entscheidender Faktor zu sein.

Da bei den gemessenen Betriebspunkten immer eine Kombination aus Hoch- und Niederdruck-Abgasrückführung aktiv ist (siehe Kapitel 2.3.1.1.2), wurde an einem wei-

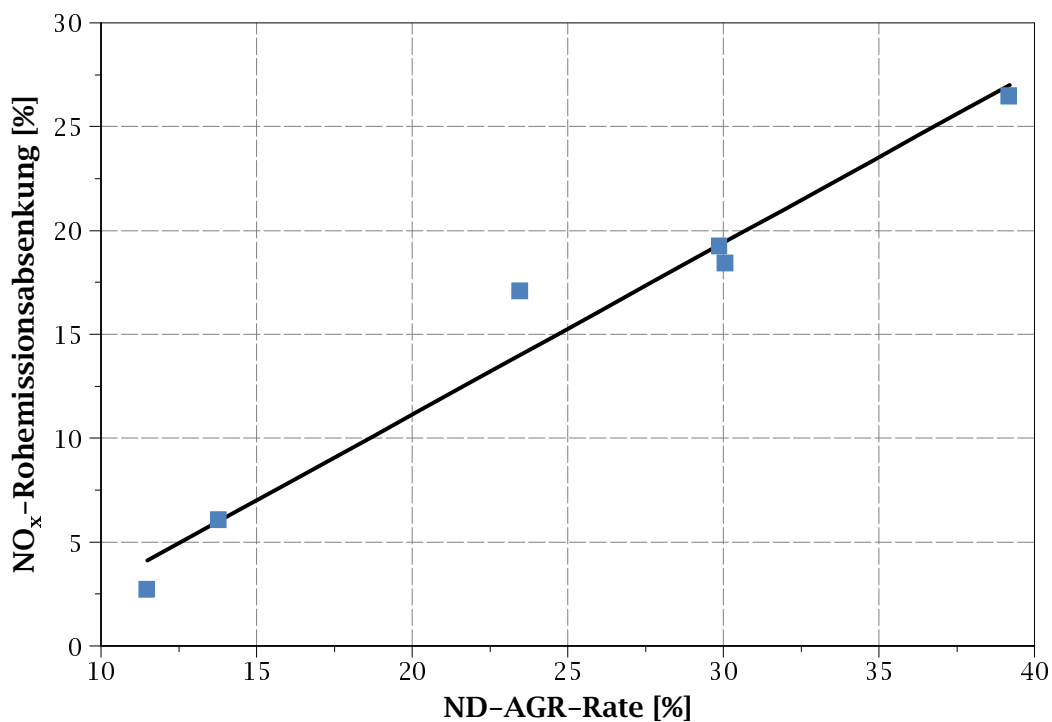


Abbildung 4.17: NO_x -Rohmissionsabsenkung über der ND-AGR-Rate für alle Betriebspunkte

teren Betriebspunkt untersucht in wie weit diese Betriebsweise Einfluss auf die NO_x -Rohemissionsabsenkung hat. Hierzu wurde bei einer konstanten Gesamt-AGR-Rate der ND-AGR-Anteil schrittweise von 0 bis 100 % erhöht. Als Betriebspunkt wurde eine Drehzahl $N = 2000 \text{ 1/min}$ und ein effektiver Mitteldruck $p_{m,eff} = 7 \text{ bar}$ gewählt, da in diesem Bereich des Kennfelds sowohl sehr hohe Hochdruck- als auch Niederdruck-Abgasrückführaten im alleinigen Betrieb möglich sind.

Abbildung 4.18 zeigt die NO_x -Massenströme vor DOC und in der ND-AGR-Leitung, sowie die Gesamt-AGR und ND-AGR-Rate für die Fälle ohne ($\alpha = 0$) und mit aktiver HWL-Dosierung ($\alpha = 1$). Beim Betrieb mit reiner HD-AGR ist kein Einfluss der HWL-Dosierung auf die NO_x -Rohemission zu erkennen. Während bei der Messung mit $\alpha = 0$ die zurückgeführte NO_x -Menge mit steigendem ND-AGR-Anteil zunimmt, werden bei aktiver Dosierung aufgrund des NO_x -Umsatzes über SDPF fast keine Stickoxide mehr zurückgeführt. Mit steigendem ND-AGR-Anteil führt dies zu einem immer stärkeren Absinken der NO_x -Rohemission, wobei im Betrieb mit reiner ND-AGR der Effekt am größten ist. Es zeigt sich somit, dass nur die ND-AGR und die aufgrund des NO_x -Umsatzes am SDPF nicht mehr zurückgeführte NO_x -Menge für die Rohemissi-

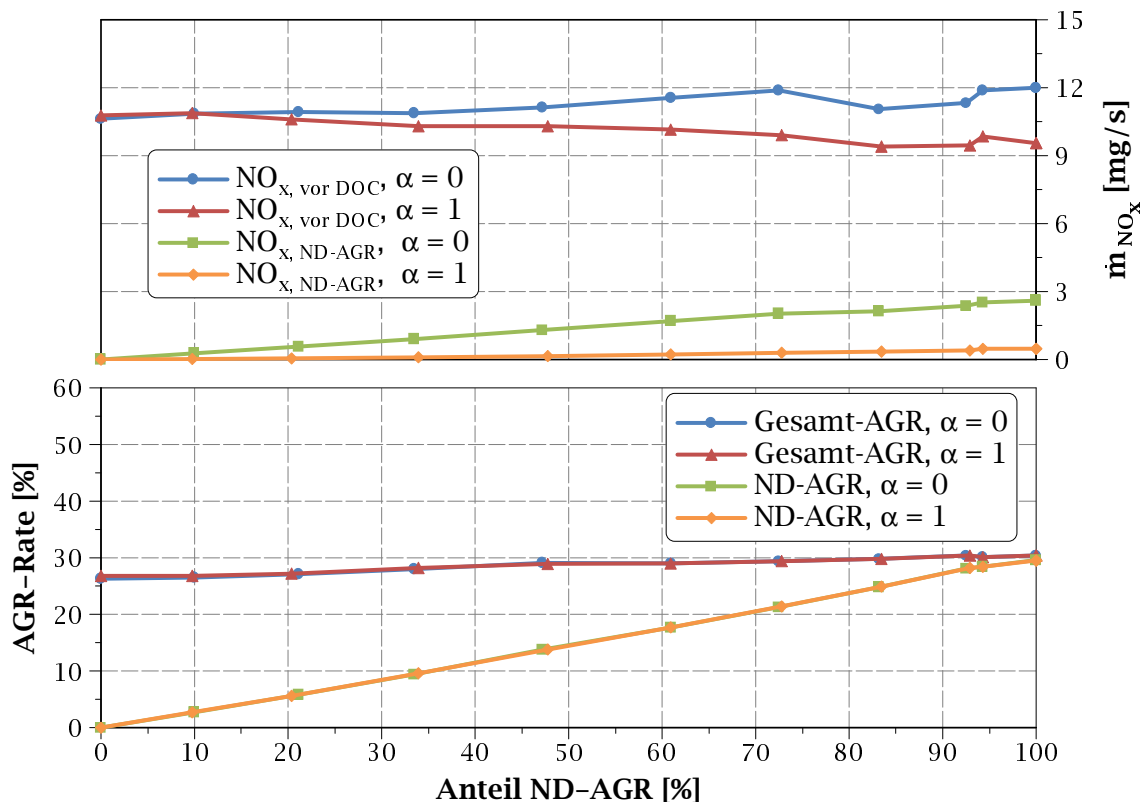


Abbildung 4.18: Variation der HD- und ND-AGR am Betriebspunkt $N = 2000 \text{ 1/min}$ und $p_{m,eff} = 7 \text{ bar}$, ohne und mit HWL-Dosierung

onsabsenkung verantwortlich ist.

Zur weiteren Untersuchung des Effekts wurde eine Variation des zurückgeführten NO_x -Massenstroms an demselben Betriebspunkt durchgeführt ($N = 2000 \text{ 1/min}$ und $p_{m,eff} = 7 \text{ bar}$). Da im Betrieb mit ND-AGR die NO_x -Rohemissionen nur sehr gering sind, ist über eine Variation der NH_3 -Dosiermenge ($0 \leq \alpha \leq 1$) und somit des NO_x -Umsatzes über SDPF nur eine sehr kleine Spreizung der einzelnen Messpunkte möglich. Ebenfalls ist der Einfluss der Genauigkeit der entsprechenden Messtechnik sehr hoch. Für die Variation der Stickoxideingangskonzentration im Brennraum wurde daher NO gasförmig vor Ladeluftkühler (siehe Abbildung 2.12) dosiert und über eine Messstelle entsprechend eingestellt. Die ND-AGR wurde für die Messung nicht verwendet, um aber ein zu hohes NO_x -Emissionsniveau zu vermeiden wurde eine HD-AGR-Rate von 33 % eingestellt. Dies hat den Vorteil, dass die gasförmig zudosierten NO-Mengen in derselben Größenordnung wie die NO_x -Rohemissionen liegen und somit eine sehr große Spreizung des Verhältnisses von zudosierter Menge zu der im Brennraum gebildeten Menge an NO_x möglich ist.

Für die Messung wurden verschiedene NO-Konzentrationen von 0 ppm bis 200 ppm vor dem Brennraum mit einer Schrittweite von 50 ppm eingestellt. Abbildung 4.19 zeigt

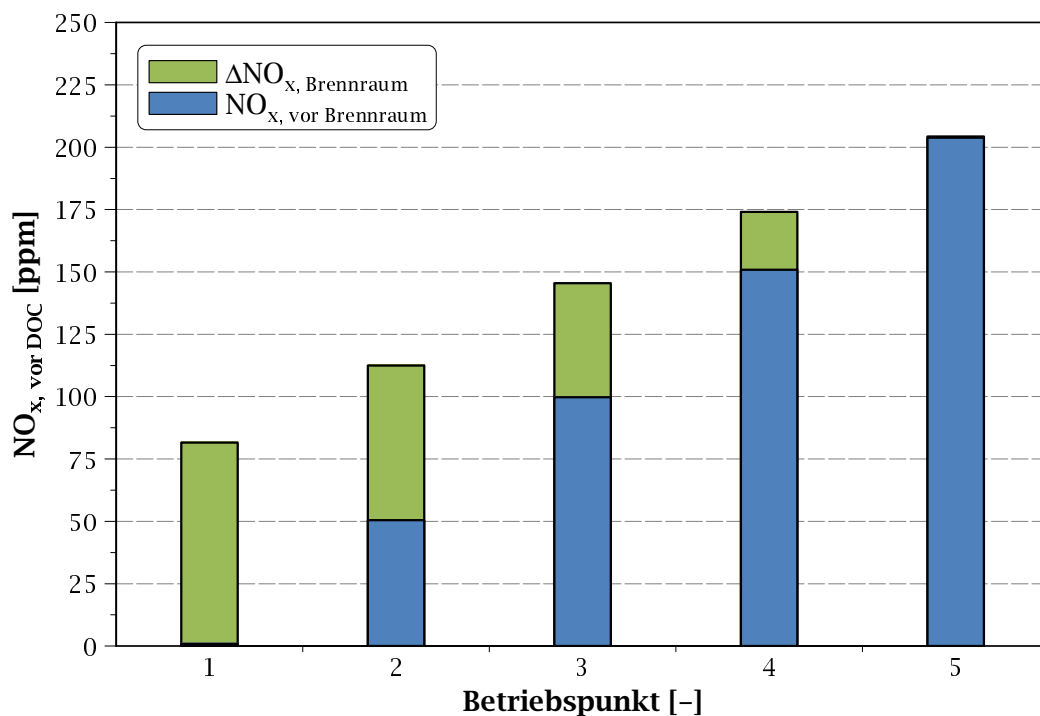


Abbildung 4.19: NO-Dosierung vor LLK am Betriebspunkt $N = 2000 \text{ 1/min}$ und $p_{m,eff} = 7 \text{ bar}$, ohne ND-AGR

die NO_x -Rohemissionen des Motors bei allen 5 Betriebspunkten an, wobei die Gesamtkonzentration aufgeteilt ist in die vor Brennraum eingestellte ($\text{NO}_{x,\text{vor Brennraum}}$) und die im Brennraum gebildete Stickoxidmenge ($\Delta\text{NO}_{x,\text{Brennraum}}$). Mit steigender NO -Eingangskonzentration nimmt die im Brennraum gebildete NO_x -Menge immer weiter ab, im letzten Betriebspunkt entstehen bei der Verbrennung sogar keine Stickoxide mehr. Die Gesamtkonzentration vor DOC steigt aber trotz der geringeren NO -Bildung im Brennraum mit steigender Eingangskonzentration an. Die Auswertung der Hochdruckindizierungsmessung zeigt auch hier bei allen Betriebspunkten keinen Unterschied in den einzelnen Zylinderdruckverläufen (siehe Anhang A.1).

Durch das Vorhandensein von NO im Feedgas des Motors verschiebt sich das chemische Gleichgewicht (siehe Kapitel 2.1.1.1) bei der thermischen NO -Bildung nach Zeldovich (siehe Kapitel 2.2.4). Bei den NO -Bildungsreaktionen nach Gleichung 2.8 - 2.10, bei denen das Gleichgewicht sehr stark auf der Produktseite liegt, wird durch die hohe NO -Konzentration auf der Eduktseite die Rückreaktion beschleunigt. Dies führt zu einer Abnahme der Gleichgewichtskonstanten (siehe Gleichung 2.2), was die Reaktionen auf die Seite der Edukte verschiebt. Das chemische Gleichgewicht wird bei der dieselmotorischen Verbrennung zwar nicht erreicht, dennoch ändert sich je nach dessen Lage auch die Bildungsgeschwindigkeit von NO (siehe Abbildung 4.20). Je näher das System am Gleichgewicht liegt, desto langsamer wird neues NO gebildet. Mit steigender NO -Konzentration im Feedgas ($\text{NO}_{x,\text{vor BR}}$) entsteht daher immer weniger NO

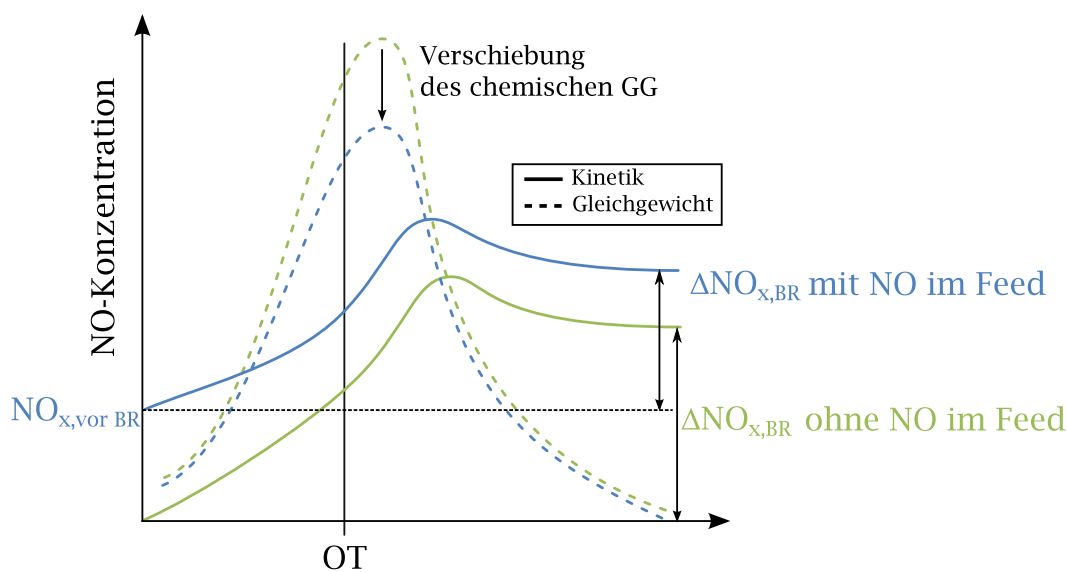


Abbildung 4.20: Änderung der NO -Bildung im Brennraum aufgrund von NO in der Ansaugluft

im Brennraum ($\Delta\text{NO}_{x,BR}$). Liegt die NO -Konzentration in der Ansaugluft des Motors auf Höhe oder oberhalb des Gleichgewichtszustands bei der Verbrennung, findet im Brennraum keine neue Bildung, beziehungsweise sogar eine Reduktion der Stickoxide statt.

Dieses Verhalten lässt sich auf den Betriebszustand mit ND-AGR und gleichzeitiger HWL-Dosierung übertragen. Da die Einleitung der ND-AGR vor Verdichter liegt (siehe Abbildung 3.1) bietet sich eine ausreichend lange Strecke zur Vermischung und Gleichverteilung der zurückgeführten Abgase mit der Ansaugluft. Sämtliche Effekte wirken sich damit in gleicher Weise auf den gesamten Brennraum aus. Bei der Abgasrückführung über die ND-AGR-Leitung wird immer auch NO in den Brennraum zurückgeführt, welches die Gleichgewichtslage bei der NO -Bildung während der Verbrennung beeinflusst. Durch den NO_x -Umsatz über SDPF sinkt die NO -Konzentration in der ND-AGR-Leitung und somit auch in der Ansaugluft des Motors ab, es entsteht mehr thermisches NO im Brennraum. In Summe mit der nicht mehr zurückgeführten NO_x -Menge ergibt sich aber dennoch eine Absenkung der NO_x -Rohemissionen des Motors im Vergleich zum Betrieb mit ND-AGR ohne aktive HWL-Dosierung.

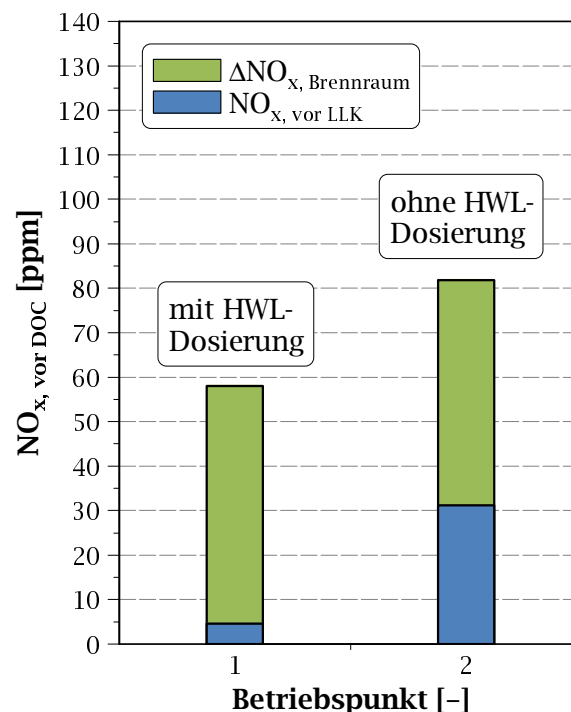


Abbildung 4.21: Zusammensetzung der NO_x -Rohemission am Betriebspunkt $N = 2000 \text{ 1/min}$, $p_{m,eff} = 7 \text{ bar}$ und 34% ND-AGR, mit und ohne HWL-Dosierung

Abbildung 4.21 zeigt diesen Fall für eine ND-AGR-Rate von 34 % am Betriebspunkt $N = 2000$ 1/min und $p_{m,eff} = 7$ bar. Die Konzentration der zurückgeführte Menge sinkt mit HWL-Dosierung von 31 ppm auf 4 ppm ab (-27 ppm), $\Delta NO_{x,Brennraum}$ steigt von 50 auf 54 ppm an (+4 ppm). Als Rohemission vor DOC ergibt sich daraus für den Fall ohne aktive HWL-Dosierung eine Konzentration von 81 ppm, während bei aktiver HWL-Dosierung 58 ppm gemessen werden (-27 ppm + 4 ppm = -23 ppm), was eine Absenkung von 28 % bedeutet.

Um zu sehen, in wie weit sich die bisher nur stationär gemessene NO_x -Rohemissionsabsenkung aufgrund einer NO_x -freien ND-AGR im regulären Fahrbetrieb auswirkt, wurden Vergleichsmessungen auf der Fahrzeugrolle (siehe Kapitel 3.1.2.2) durchgeführt. Als Fahrzyklus wurde der FTP75 verwendet, da dessen Fahrprofil im Vergleich zum NEFZ deutlich dynamischer ist (siehe Abschnitt 3.3.4.1 - 3.3.4.2). Das Versuchsfahr-

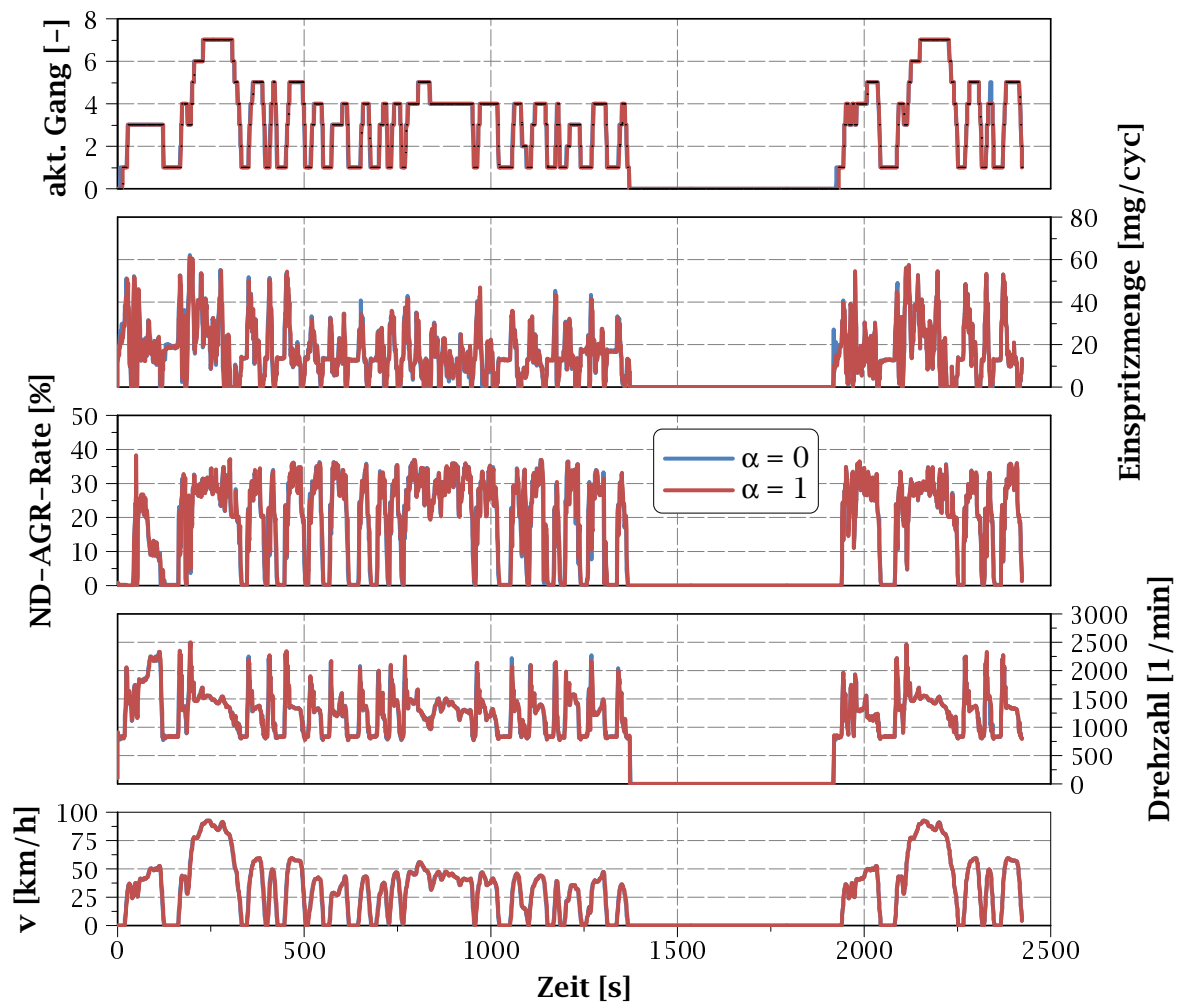


Abbildung 4.22: Vergleich der wichtigsten Betriebsparameter im FTP75 ($\alpha = 0$ und $\alpha = 1$)

zeug der Baureihe X204 (Mercedes GLK) ist mit einem OM651 Versuchsmotor mit ND-AGR, wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben, ausgestattet. Um eine Überlagerung mit Effekten zu vermeiden, die aus einer Rückführung von Ammoniak resultieren (siehe Kapitel 4.1.1), wurde der sich im Unterboden befindliche SCR-Katalysator vor die ND-AGR-Entnahme hin verschoben (siehe Abbildung 4.8, Variante 2). Des Weiteren ist durch das zusätzliche SCR-Volumen ein höherer NO_x -Umsatz bis zur Position der ND-AGR-Entnahmestelle zu erwarten, was sich ebenfalls positiv auf die NO_x -Rohemissionsabsenkung auswirkt.

Abbildung 4.22 zeigt eine Übersicht der wichtigsten Betriebsparameter im FTP75 für den Fall ohne und mit aktiver HWL-Dosierung ($\alpha = 0$ und 1). Der aktuell gefahrene Gang, die Motordrehzahl und die Gesamteinspritzmenge sind bei beiden Messungen

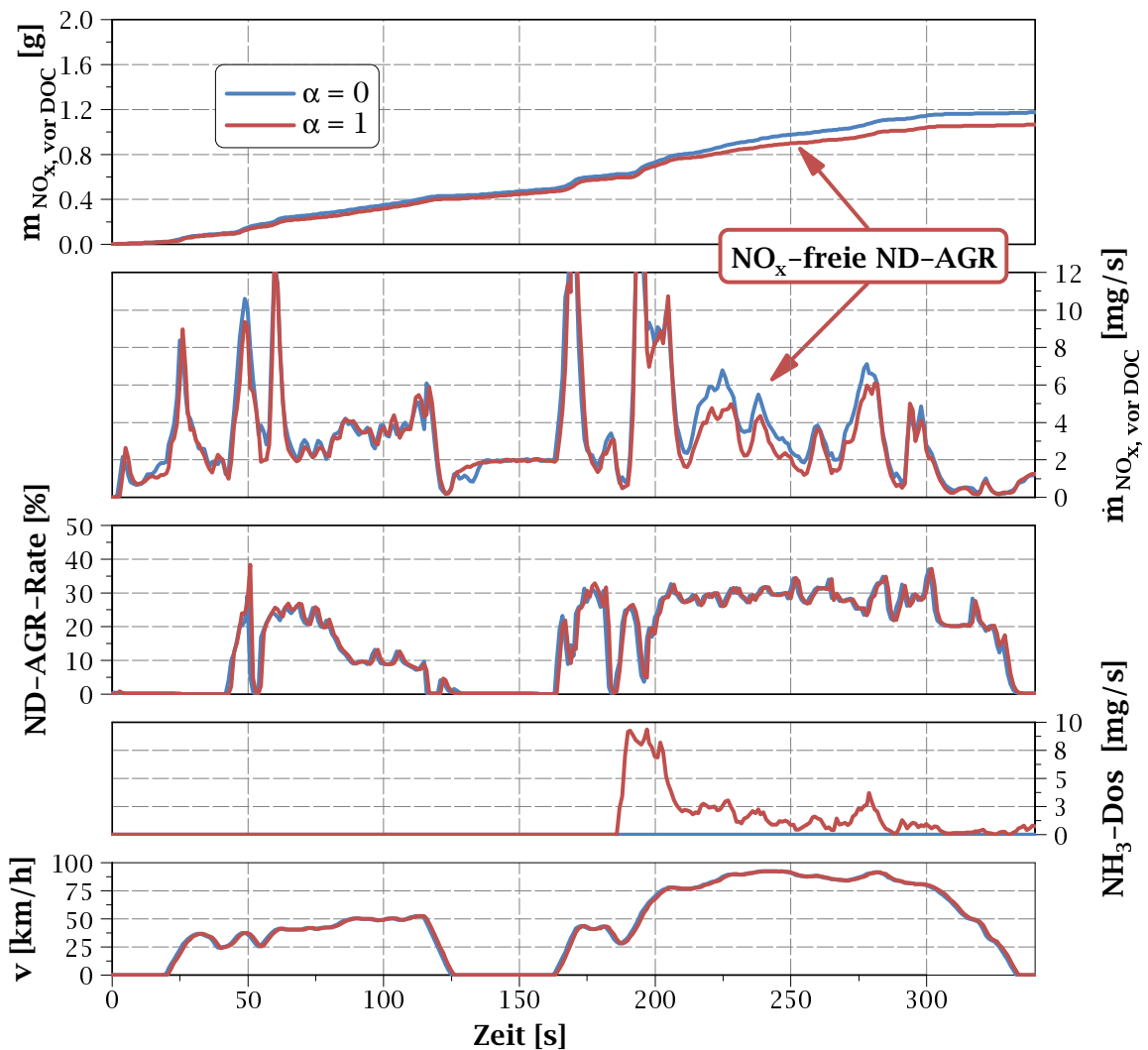


Abbildung 4.23: Vergleich der NO_x -Rohemissionen in den ersten 300 s des FTP75 ($\alpha = 0$ und $\alpha = 1$)

sehr gut vergleichbar. Die ND-AGR-Rate liegt ebenfalls fast deckungsgleich im Bereich von ca. 30 % mit Ausnahme der Leerlaufphasen, in denen keine Niederdruckabgasrückführung verwendet wird.

In Abbildung 4.23 sind die Integral- und Modalverläufe der NO_x -Emission vor DOC für die beiden Fälle $\alpha = 0$ und $\alpha = 1$ in den ersten 300 s des Tests dargestellt. Bis zum Dosierbeginn bei Sekunde 187 zeigt sich kein Unterschied in den gemessenen NO_x -Rohemissionen. Mit beginnender NH_3 -Dosierung laufen die integrierten NO_x -Mengen zunehmend auseinander. Auch im Modalverlauf zeigt sich in den Phasen mit konstanter Rückföhrtrate der Absenkungseffekt aufgrund der NO_x -freien ND-AGR. Am Ende von Phase 1 liegt die NO_x -Rohemissionsmasse bei $\alpha = 1$ um 9 % niedriger als bei $\alpha = 0$. In Phase 2 setzt sich dieser Trend fort, wie Abbildung 4.24 zeigt. Die vom Motor

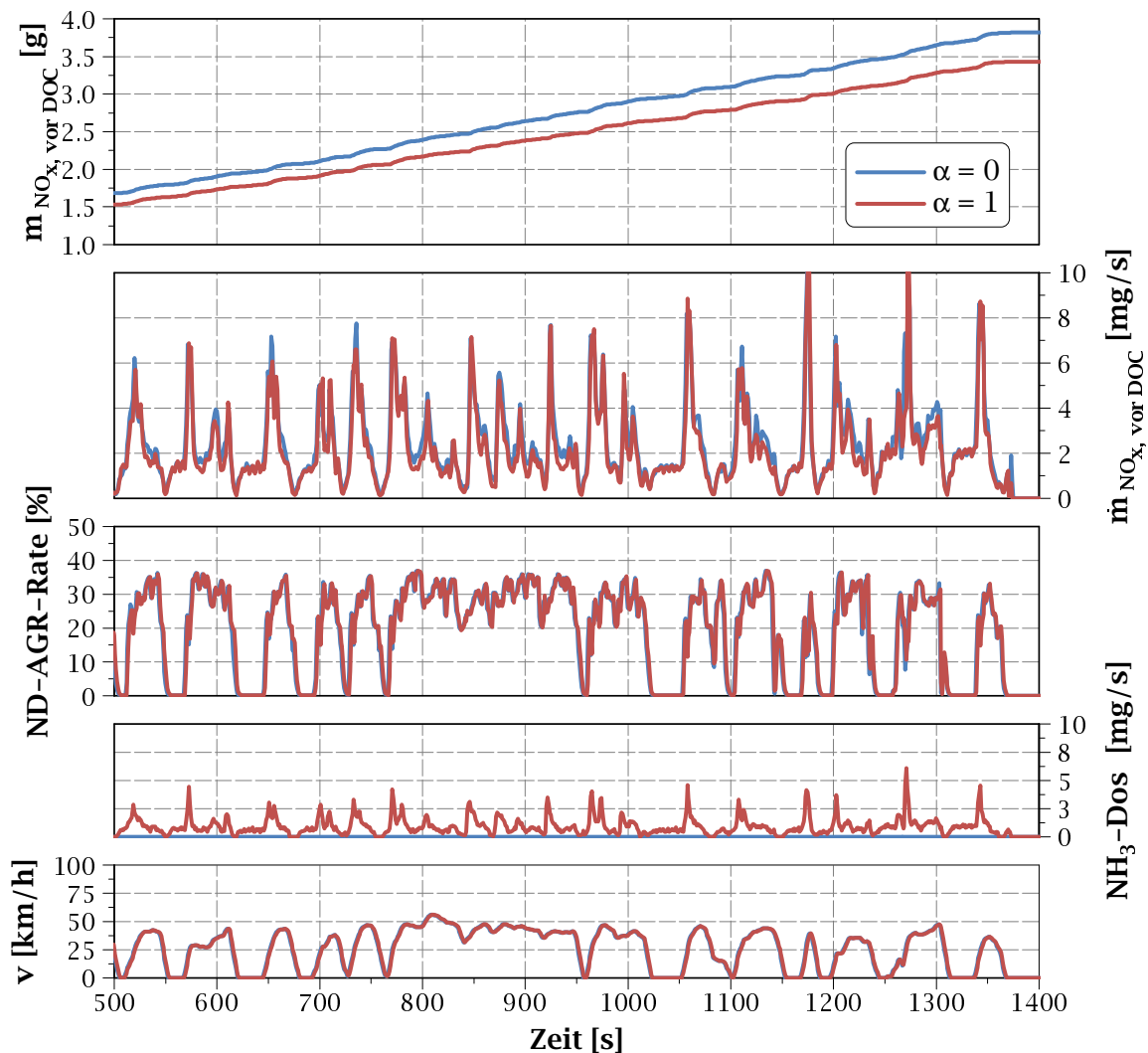


Abbildung 4.24: Vergleich der NO_x -Rohemissionen in Phase 2 des FTP75 ($\alpha = 0$ und $\alpha = 1$)

emittierte Stickoxidmasse wird in diesem Abschnitt des Fahrzykluses aufgrund der NO_x -freien ND-AGR um 11,1 % reduziert. In Phase 3, die sich vom Fahrprofil her nicht von Phase 1 unterscheidet, ist die Absenkung der NO_x -Rohemissionen mit 15,3 % am stärksten (siehe Abbildung 4.25). Im Gegensatz zum Kaltstart kann hier von Beginn an HWL dosiert und mit einer deutlich höheren ND-Abgasrückführrate gefahren werden weshalb der Effekt hier mehr zum Tragen kommt. Im Vergleich zu Phase 2 ist in der dritten Phase des Tests der Abgasmassenstrom, beziehungsweise der NO_x -Massenstrom und der zeitliche Anteil mit konstanter ND-AGR-Rate etwas höher, was zu einer größeren prozentualen Absenkung der Rohemission führt. Über den gesamten Testzyklus betrachtet ergibt sich eine um 11,7 % niedrigere Stickoxidemission vor DOC mit aktiver HWL-Dosierung.

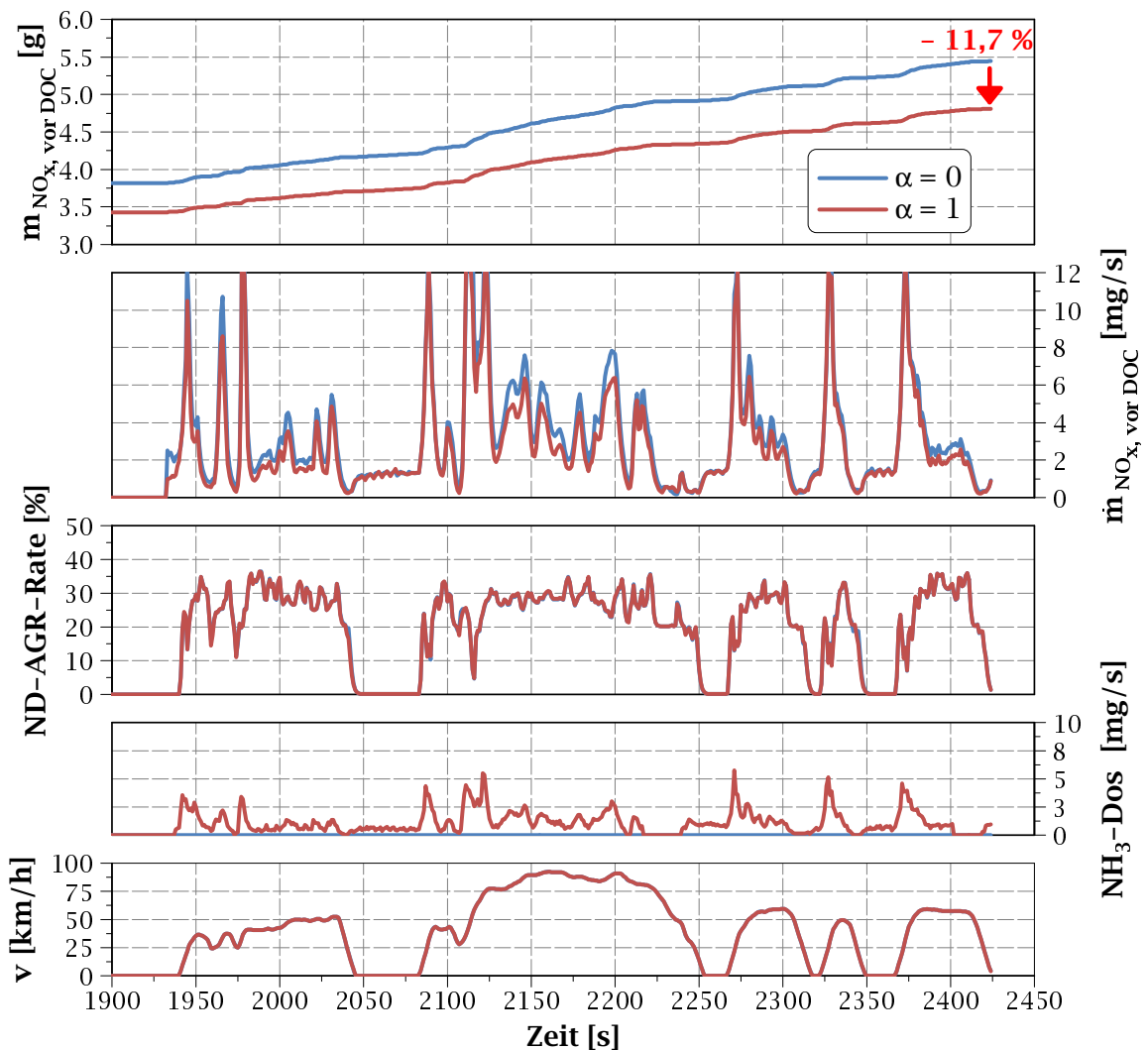


Abbildung 4.25: Vergleich der NO_x -Rohemissionen in Phase 3 des FTP75 ($\alpha = 0$ und $\alpha = 1$)

Auf die EoP-Emissionen im FTP75 hat die Absenkung der Stickoxidrohmission keine Auswirkung, da diese nur in Phasen mit hohen ND-AGR-Raten und bei hohem NO_x -Umsatz über die SCR-Komponenten stattfindet. Reicht das SCR-Volumen oder die Temperatur nicht aus, um die Stickoxide vollständig umzusetzen, schwächt sich der Effekt der NO_x -freien AGR auch wieder ab. Ein Vorteil, der sich aus diesem Effekt ergibt, stellt ein etwas niedrigerer Adblue-Verbrauch dar. Bei einem reinen Unterboden-SCR-System ist aber der Abgasmassenstrom über den SCR-Katalysator bei gleicher NO_x -Rohmission aufgrund des über die ND-AGR zurückgeführten Anteils niedriger. Im Vergleich mit dieser Anordnung ergibt sich daher beim motornahen SCR-System ein Mehrverbrauch an Adblue.

Zusammenfassung / Fazit

Insgesamt betrachtet konnte eine Abhängigkeit der NO_x -Rohmission von der über die ND-AGR zurückgeführten NO_x -Menge festgestellt werden. Bei einem motornahen SCR-System lässt sich diese Menge mit aktiver HWL-Dosierung, und dem damit verbundenen Umsatz der Stickoxide, verändern. Eine Überdosierung von NH_3 führt, wie bereits in Kapitel 4.1.1 beschrieben, zur Oxidation des Ammoniaks im Brennraum und somit zu einer Erhöhung der NO_x -Rohmission, welche sich mit dem Effekt der Rohmissionsabsenkung überlagert. Die Verringerung der NO_x -Rohmissionen selbst entsteht durch die Absenkung der zurückgeführten NO_x -Menge über den Stickoxidumsatz des SDPF. Dies hat gleichzeitig eine Gleichgewichtsverschiebung bei der thermischen NO-Bildung im Brennraum zur Folge, weshalb aufgrund des dort mehr gebildeten NO der Effekt etwas abgeschwächt wird. Im dynamischen Fahrbetrieb zeigt sich ebenfalls eine Absenkung der NO_x -Rohmission aufgrund einer NO_x -freien AGR, weshalb dieser Effekt bei einem motornahen SCR-System im NO_x -Rohmissionsmodell des Motorsteuergeräts auf jeden Fall mit berücksichtigt werden sollte. Eine hohe Genauigkeit dieses Modells ist zum einen sehr wichtig für die HWL-Dosierstrategie, da in Betriebsbereichen, in denen der im Fahrzeug vor DOC verbaute NO_x -Sensor (siehe Kapitel 3.1.2) noch keine Temperaturfreigabe hat, dieses Modell einen Ersatzwert liefert und somit eine ungenaue Einstellung der HWL-Dosiermenge vermieden werden kann. Zum anderen wird dieses Modell für die Onboard-Überwachung des Abgasnachbehandlungssystems verwendet. Eine höhere Genauigkeit wird daher immer wichtiger um die steigenden

Anforderungen an die OBD bei zukünftigen Emissionsgesetzgebungen zu erfüllen [9]. Um auf den NO_x -Sensor vor DOC, der ein bedeutender Kostenfaktor darstellt, verzichten zu können und somit eine reine modellbasierte HWL-Dosierstrategie umzusetzen ist die Berücksichtigung des Effekts der NO_x -freien ND-AGR bei einem motornahen SCR-System im Modell ebenfalls unerlässlich.

4.1.3 NO_x -Umsatz bei SDPF-Regeneration mit ND-AGR

Da die Anforderungen an die Abgasnachbehandlung durch die strenger werdenden Emissionsgrenzwerte und die Ziele zur Reduktion des CO_2 -Ausstoßes (siehe Abbildungen 1.3 und 1.4) immer weiter steigen, rücken die Schadstoffemissionen bei der DPF-Regeneration immer mehr in den Fokus der Entwicklung. Da es sich beim Dieselpartikelfilter um ein periodisch regenerierendes System handelt (siehe Abschnitt 2.3.2.3), fließen die dabei entstehenden Emissionen eines Schadstoffs i über einen Regenerationsfaktor K_i in das Prüfergebnis bei der Fahrzeugzertifizierung mit ein. Daher ist es wichtig für bestimmte Schadstoffkomponenten, bei denen es sehr schwierig ist auch zukünftig noch die entsprechenden Grenzwerte im Fahrzyklus zu erfüllen, einen möglichst kleinen K_i -Faktor, und somit nur eine geringe Verschlechterung des Emissionsergebnisses zu erreichen.

Für den NO_x -Umsatz ergeben sich für ein motornahes SCR-System im Vergleich zur Unterbodenposition (siehe Abbildung 4.1) höhere Anforderungen, da das Temperaturniveau bei der Regeneration aufgrund der Position und der Reaktionsexothermie des Rußabbrands deutlich höher ist. Bei diesen Temperaturen nimmt die NH_3 -Selektivität bezüglich der SCR-Reaktionen zu Stickstoff ab (siehe Kapitel 2.3.2.5), wo hingegen die Oxidation des eingesetzten Ammoniaks nach Gleichung 2.42 - 2.44 sehr stark zunimmt. Daher ist der reine Einsatz des SCR-Systems nicht ausreichend, um eine entsprechend hohe Absenkung der Stickoxidemissionen bei der DPF-Regeneration darzustellen.

Im Gegensatz zur HD-AGR kann die ND-AGR zur NO_x -Rohemissionsabsenkung bei der DPF-Regeneration eingesetzt werden. Bei Einsatz der Hochdruck-AGR würde ein Teil der späten Nacheinspritzmenge, mit deren Hilfe auf dem DOC Exothermie zur Einleitung des Rußabbrandes erzeugt wird, wieder direkt in den Brennraum zurückgeführt, was zur Versottung der HD-AGR-Strecke und zu einer unkontrollierten Verbrennung führt. Bei der Niederdruck-AGR hingegen liegt der DOC und DPF innerhalb der ND-

AGR-Schleife, es werden somit keine Kohlenwasserstoffe über die Ansaugluft in den Brennraum zurück geleitet. Ein begrenzender Faktor für den Einsatz bei der DPF-Regeneration stellen aber die hohen Temperaturen dar, die den ND-AGR-Kühler sowie die Luftführung vor Verdichter, die komplett aus Kunststoff gefertigt ist, belasten (siehe Abbildung 3.1). Daher kann die ND-AGR nicht im gesamten Betriebsbereich des Motors in einem wünschenswerten hohen Maß bei der Regeneration des Partikelfilters eingesetzt werden. Das bestmögliche NO_x -Emissionsergebnis im gesamten Kennfeld kann also nur durch die geschickte Kombination beider Systeme erzielt werden.

Um zu sehen, welche Wechselwirkungen sich zwischen den beiden Abgasnachbehandlungsmaßnahmen ergeben, wurden daher Messungen bei unterschiedlichen Regenerationstemperaturen, ND-AGR-Raten, NH_3 -Dosiermengen und Raumgeschwindigkeiten durchgeführt. Ziel ist es dabei eine möglichst niedrige NO_x -Emission am Ende der Abgasanlage darzustellen.

Als Versuchsmotor wurde die in Kapitel 3.1.1 vorgestellte Weiterentwicklung des OM651 mit ND-AGR verwendet. Die Abgasanlage entspricht dem in Abbildung 3.3 beschriebenen Aufbau mit DOC (DF621, $V = 1,6 \text{ l}$), SDPF (SF632V auf MSC18, $V = 2,5 \text{ l}$) und SCR-Katalysator (DF504B, $V = 3,5 \text{ l}$). Die ND-AGR-Entnahme befindet sich nach SDPF.

Es wurden drei Betriebspunkte mit unterschiedlicher Raumgeschwindigkeit untersucht (siehe Tabelle 4.3). Die Temperatur vor SDPF wurde an jedem Betriebspunkt durch Variation der späten Nacheinspritzmenge auf $570 \text{ }^\circ\text{C}$, $600 \text{ }^\circ\text{C}$ und $650 \text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt (siehe Kapitel 2.3.2.2). Die ND-AGR-Rate wurde je nach Betriebspunkt zwischen 0 und 18 % und die NH_3 -Dosiermenge zwischen $\alpha = 1$ und $\alpha = 2$ variiert. Die Partikelfilter waren bei allen Messungen unbeladen, der Rußabbrand und Wechselwirkungen zwischen Ruß, ND-AGR und aktivem SCR-System wurden an dieser Stelle nicht weiter untersucht.

BP	N	$p_{m,eff}$	SV
[-]	[1/min]	[bar]	[1000 · h⁻¹]
1	1600	7	47
2	2200	12	80
3	3000	20	154

Tabelle 4.3: Untersuchte Betriebspunkte

Als Basis wurden zunächst Messungen bei allen Betriebspunkten ohne den Einsatz der ND-AGR mit $\alpha = 1$ durchgeführt. Abbildung 4.26 zeigt den NO_x -Umsatz über SDPF für alle Raumgeschwindigkeiten und Temperaturen.

Bei allen Betriebspunkten zeigt sich ein deutlicher Einfluss der Temperatur auf den Stickoxidumsatz, da zu hohen Temperaturen hin die Ammoniakoxidation sehr stark zunimmt. Bei der Variation der Raumgeschwindigkeit zeigt sich bei den verschiedenen Temperaturen ein sehr unterschiedliches Bild. Bei einer Temperatur von 570 °C vor SDPF ist bei der niedrigsten Raumgeschwindigkeit (47000 h^{-1}) der NO_x -Umsatz etwas niedriger als bei der Mittleren (80000 h^{-1}), was sich auf eine starke Ammoniakoxidation (Gleichung 2.42 - 2.44) in diesem Bereich zurückführen lässt. Bei Betriebspunkt 3 (154000 h^{-1}) hingegen fällt der NO_x -Umsatz über SDPF wie erwartet wieder leicht ab, da das Volumen, beziehungsweise die Länge des Filters nicht ausreichend sind. Zu höheren Temperaturen hin nimmt die Begünstigung der NH_3 -Oxidation bei niedrigen Raumgeschwindigkeiten überproportional zu. Im Gegensatz zum Tieftemperaturbereich kann bei der DPF-Regeneration des SDPF eine Erhöhung der Raumgeschwindigkeit sogar förderlich für den Stickoxidumsatz sein. Die NH_3 -Selektivität und deren Abhängigkeiten spielen in diesem Bereich für einen hohen NO_x -Umsatz eine sehr entscheidende Rolle.

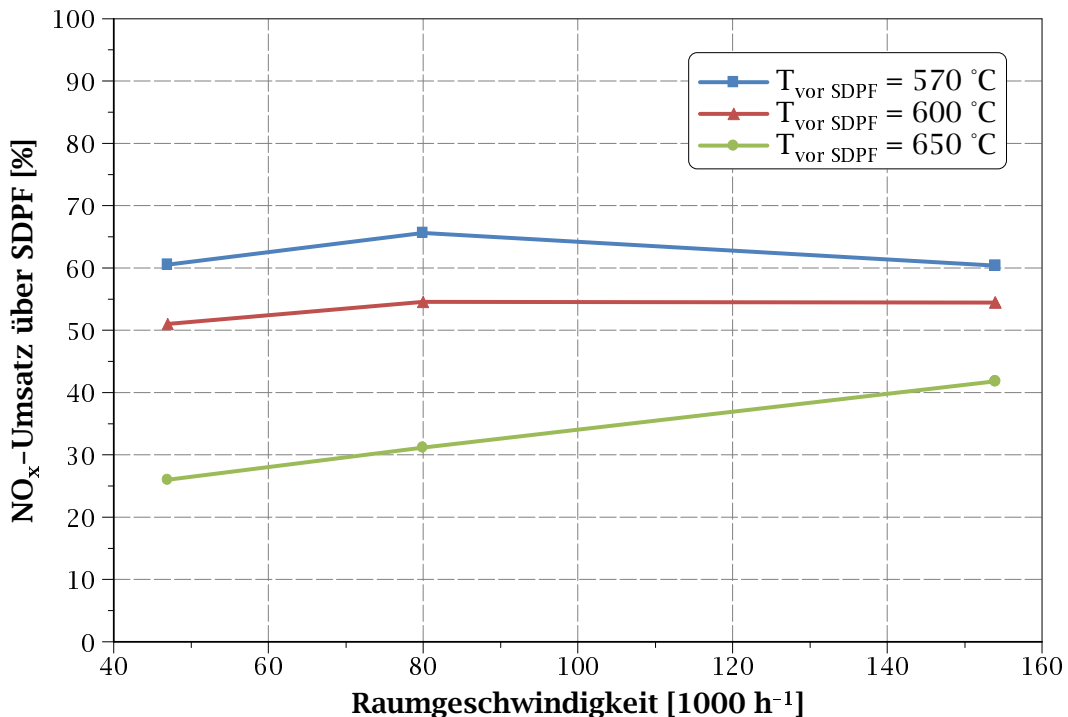


Abbildung 4.26: NO_x -Umsatz über der Raumgeschwindigkeit ohne ND-AGR, $\alpha = 1$

Ausgehend von den Basismessungen wurden Versuche mit aktiver ND-AGR und HWL-Dosierung ($\alpha = 1$ und $\alpha = 2$) durchgeführt. Die dabei beobachteten Effekte werden im Folgenden am Beispiel von Betriebspunkt 1 dargestellt, da an diesem Punkt diese aufgrund der größten Spreizung des NO_x -Umsatzes bei der Basismessung ohne ND-AGR (siehe Abbildung 4.26) am deutlichsten zu erkennen sind. Neben der Absenkung der NO_x -Rohemissionen (siehe Kapitel 2.3.1.1) fällt mit steigender ND-AGR-Rate das Luftverhältnis im Brennraum (entsprechend Gleichung 2.7) und somit auch der Sauerstoffanteil im Abgas ab. Neben der Verschlechterung des aktiven Rußabbrands (siehe Abschnitt 2.3.2.3) durch den niedrigeren Sauerstoffgehalt ergeben sich durch die Absenkung der NO_x - und O_2 -Konzentration auch Auswirkungen auf den Stickoxidumsatz. In Abbildung 4.27 ist der NO_x -Umsatz über SDPF, die NO_x -Rohemission und der NO_x -Massenstrom am Ende der Abgasanlage bei $T_{\text{vor SDPF}} = 570 \text{ °C}$ bei verschiedenen ND-AGR-Raten dargestellt.

Mit steigender ND-AGR-Rate sinkt nicht nur wie erwartet die NO_x -Rohemission, sondern auch der NO_x -Umsatz über SDPF ab. Die NO_x -Emission nach SDPF, beziehungsweise der um die zurückgeführte Menge reduzierte Massenstrom am Ende der

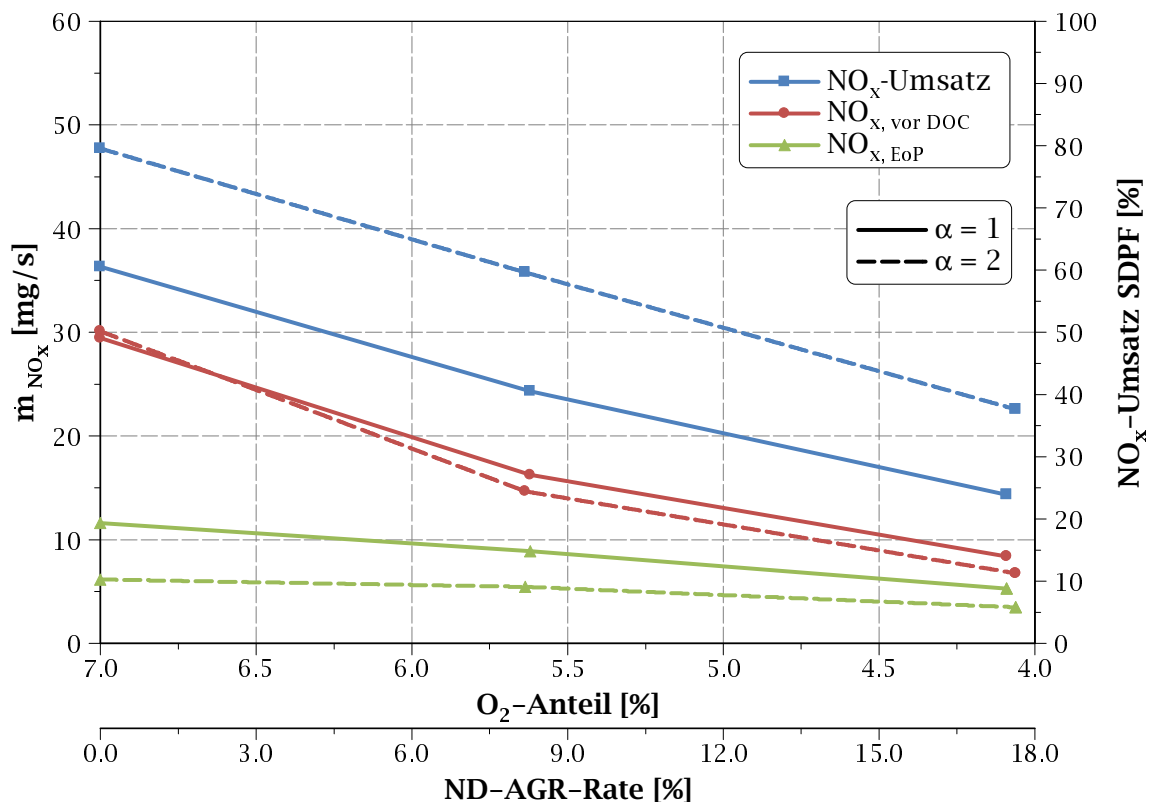


Abbildung 4.27: NO_x -Umsatz und NO_x -Emissionen über der ND-AGR-Rate für $T_{\text{vor SDPF}} = 570 \text{ °C}$ (BP1)

Abgasanlage ($\text{NO}_{x, \text{EoP}}$), unterscheidet sich bei der Kombination der HWL-Dosierung mit der ND-AGR bei den verschiedenen Rückföhrraten nur sehr wenig voneinander. Alleine der HWL-Verbrauch nimmt aufgrund der niedrigeren NO_x -Rohemission bei steigender ND-AGR-Rate ab. Die Verdoppelung der NH_3 -Dosiermenge, die im Betrieb ohne ND-AGR zu einer deutlichen Verbesserung des Stickoxidumsatzes führt, wirkt sich bei einer sehr hohen ND-AGR-Rate von ca. 17,5 % nicht mehr so stark aus.

Bei einer Temperatur $T_{\text{vor SDPF}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ werden die bei $T_{\text{vor SDPF}} = 570 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessenen Effekte deutlich verstärkt, wie Abbildung 4.28 zeigt. Vor allem der NO_x -Umsatz bricht mit hohen ND-AGR-Raten sehr stark ein. Bei einer Rückföhrrate von 17,5 % mit überstöchiometrischer HWL-Dosierung ($\alpha = 2$) werden sogar weniger Stickoxide umgesetzt als mit $\alpha = 1$, was auf eine sehr hohe Selektivität bei der NH_3 -Oxidation in Richtung NO (siehe Gleichung 2.44) hindeutet.

Wie bereits in der Basismessung ohne Einsatz der ND-AGR dargestellt (siehe Abbildung 4.26) nimmt vor allem die NH_3 -Oxidation zu hohen Temperaturen hin zu. Dies führt bei einer Temperatur von $650 \text{ }^\circ\text{C}$ vor SDPF und einer ND-AGR-Rate von ca. 16 % (siehe Abbildung 4.29) dazu, dass über den SDPF mehr NO durch die Ammoniakoxida-

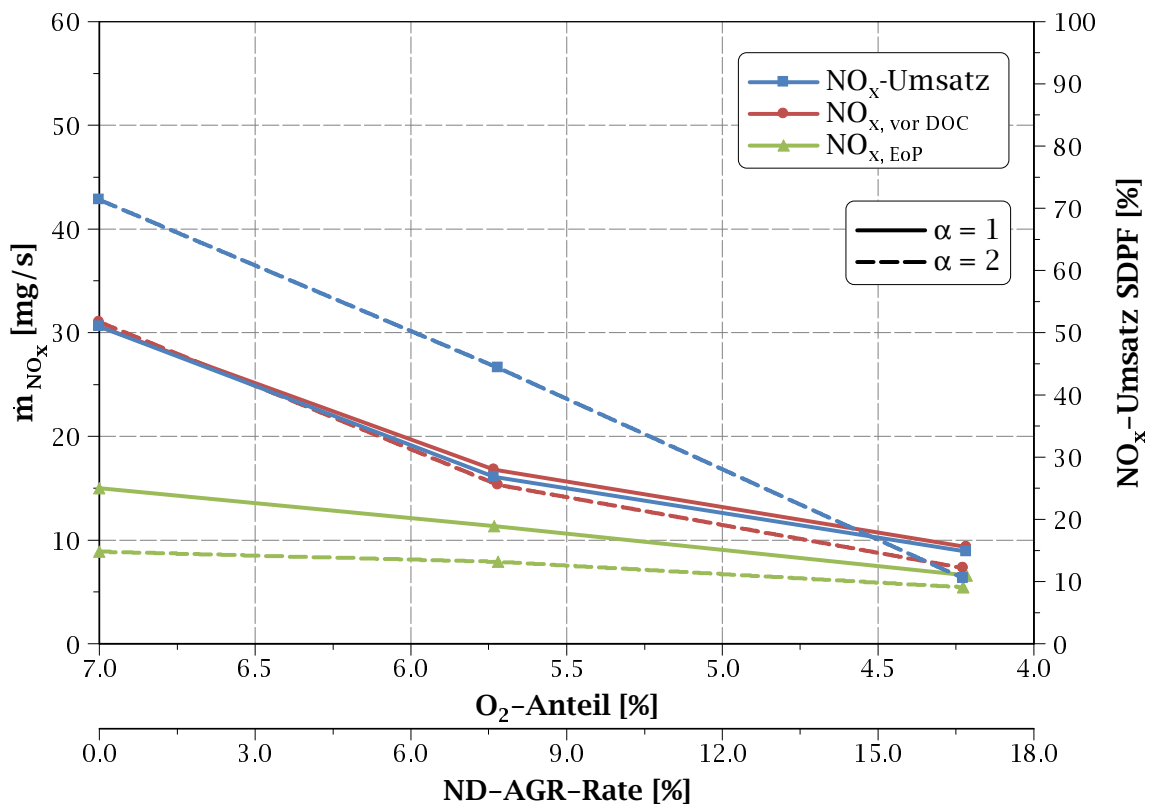


Abbildung 4.28: NO_x -Umsatz und NO_x -Emissionen über der ND-AGR-Rate für $T_{\text{vor SDPF}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ (BP1)

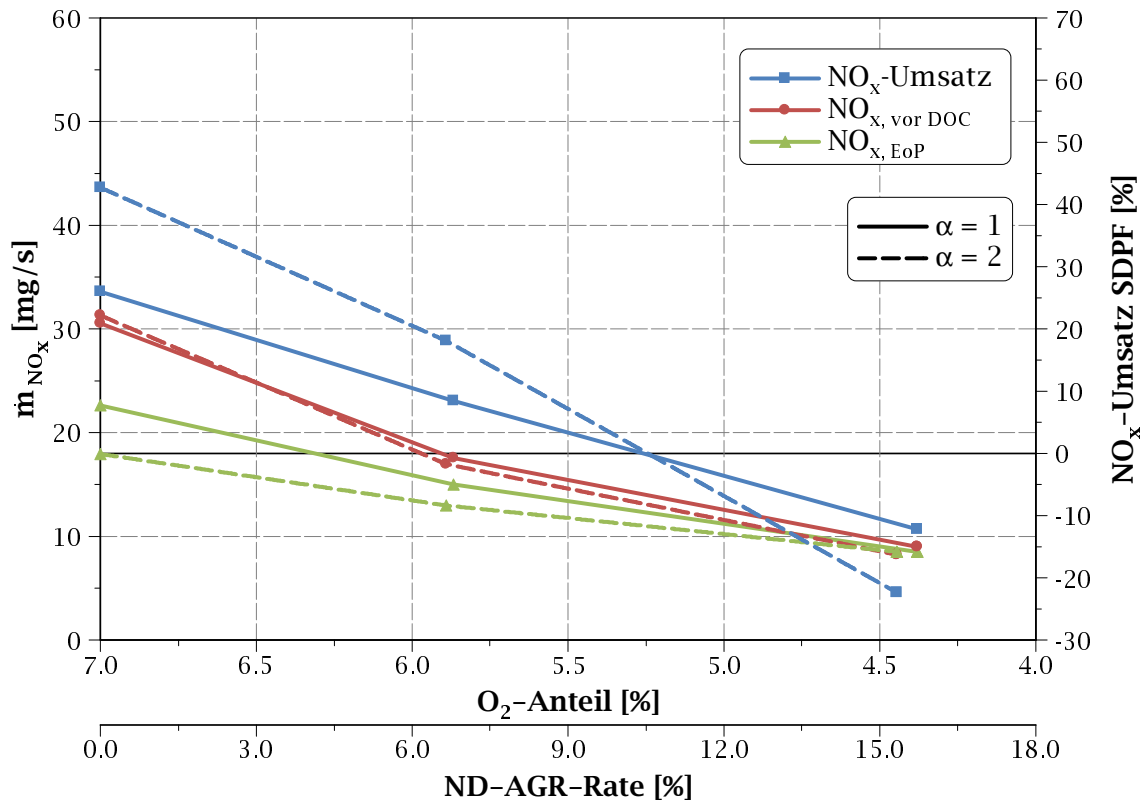


Abbildung 4.29: NO_x-Umsatz und NO_x-Emissionen über der ND-AGR-Rate für $T_{vor\ SDPF} = 650\text{ °C}$ (BP1)

tion gebildet wird, als über die SCR-Reaktionen abgebaut wird ($U_{NO_x,SDPF} = -12\%$). Eine höhere Menge an NH₃ ($\alpha = 2$) wird direkt oxidiert, es ist keine Umsatzsteigerung durch Ammoniaküberdosierung mehr möglich ($U_{NO_x,SDPF} = -22\%$).

Bezüglich der sehr starken Abhängigkeit des NO_x-Umsatzes von der Stickoxid- oder der Sauerstoffkonzentration bei hohen Temperaturen ($T_{vor\ SDPF} \geq 570\text{ °C}$) gibt es in der Literatur nur sehr wenige Untersuchungen, da dieser Bereich für die bisherige Anwendung eines SCR-Katalysators nicht relevant war und erst mit der Integration des SCR-Washcoats auf dem Partikelfilter an Bedeutung gewinnt. Bei Labormessungen von Cavataio et al. [122] wurde für einen auf Cu-dotierten Zeolithen basierender SCR-Katalysator der Einfluss des O₂-Anteils und der NO_x-Feedgaskonzentration nur für Temperaturen kleiner 560 °C untersucht. Für Sauerstoff wurde zu hohen Temperaturen hin kein Einfluss auf den NO_x-Umsatz festgestellt, bei niedriger NO_x-Eingangskonzentration hingegen fällt der Umsatz ab. Bei Kamasamudram et al. [145] zeigt sich ebenfalls ein Umsatzrückgang für niedrige NO_x-Konzentrationen bei 600 °C am Fe-Zeolith SCR-Katalysator im Vergleich zu einer Messung mit 240 °C. Eine Untersuchung mit einer gleichzeitigen Absenkung der NO_x- und O₂-Konzentration, was im Betrieb

mit der ND-AGR der Fall ist, und eine Erklärung dieses Effekts ist bisher nicht bekannt. Da am Prüfstand die NO_x - und O_2 -Konzentration nicht unabhängig voneinander unter Beibehaltung der restlichen Randbedingungen wie Temperatur oder Raumgeschwindigkeit verändert werden können, wurde hierzu eine entsprechende Simulationsuntersuchung (siehe Kapitel 4.1.3.1) durchgeführt. Ziel dabei war es, die Abhängigkeiten des NO_x -Umsatzes vom Stickoxid- und Sauerstoffanteil im Abgas bei sehr hohen Temperaturen aufzuzeigen, beziehungsweise eine Erklärung für den starken Abfall der Umsatzrate im ND-AGR-Betrieb während der DPF-Regeneration zu finden.

Zusammenfassung / Fazit

Insgesamt betrachtet ergibt sich bei sehr hohen Temperaturen ($T_{\text{vor SDPF}} \geq 650 \text{ °C}$) keine Verbesserung der NO_x -Emissionen nach SDPF mit aktiver HWL-Dosierung im ND-AGR Betrieb. In diesem Bereich scheint ein reiner ND-AGR-Betrieb sinnvoll, wobei aufgrund des Bauteilschutzes des Dosierventils nie ganz auf eine HWL-Dosierung verzichtet werden sollte. Bei niedrigeren Regenerationstemperaturen ($T_{\text{vor SDPF}} \leq 600 \text{ °C}$) funktioniert die Kombination beider Abgasnachbehandlungssysteme besser, da dort mit einer HWL-Überdosierung der Effekt der NH_3 -Oxidation etwas ausgeglichen werden kann. Durch die starke Absenkung der NO_x -Rohemission (siehe Kapitel 2.3.1.1) kann im Mischbetrieb trotz Überdosierung noch HWL eingespart werden.

Die bisherigen Messungen beziehen sich nur auf die Verringerung der emittierten Stickoxide, eine gesamtheitliche Betrachtung der Regeneration mit HC-, CO-Emissionen, Rußabbrand und Regenerationsdauer steht noch aus. Der für die NO_x -Emission sehr günstige Fall mit niedriger Temperatur am Filtereintritt und einer hohen ND-AGR-Rate führt zu einer Verlängerung der Regenerationsdauer, da beide Faktoren den Rußabbrand verlangsamen. Kumuliert betrachtet ist eventuell eine deutlich kürzere Regenerationsdauer mit höherer NO_x -Emission zur Erreichung eines geringen K_i -Faktors für NO_x die bessere Alternative.

4.1.3.1 Simulation der SDPF-Regeneration mit ND-AGR

Um Aussagen über die Abhängigkeiten von der O_2 - und NO_x -Eingangskonzentration am SDPF mit Hilfe des Simulationsmodells treffen zu können, wurde zunächst ein direkter Abgleich der im vorherigen Kapitel vorgestellten Messungen und der Simulation

(siehe Kapitel 3.4) durchgeführt. Hierfür wurden die Messdaten von Betriebspunkt 2 (siehe Tabelle 4.3) bei $T_{vor\ SDPF} = 600\text{ °C}$ und einer HWL-Dosiermenge von $\alpha = 1$ und $\alpha = 2$ verwendet.

Bei der Simulation wurde nur der SDPF selbst ohne Rohrleitungen und ohne andere Abgasnachbehandlungskomponenten betrachtet. Die Berechnung erfolgt mit einer eindimensionalen Diskretisierung in axialer Richtung, wobei der 6“ lange Filter in 30 Elemente aufgelöst wurde. Zusätzlich erfolgt eine radiale Diskretisierung eines Einlass- und Auslasskanals und der Filterwand mit 20 einzelnen Elementen. Als Eingangsgrößen für das Modell wurden die vor SDPF gemessenen Gaskonzentrationen, die Temperatur und der Abgasmassenstrom vor SDPF verwendet. Die O_2 - und NO_x -Eintrittskonzentrationen wurden dabei entsprechend der Verhältnisse variiert, die sich an diesem Betriebspunkt bei einer ND-AGR-Rate zwischen 0 % und 17 % einstellen. Das NO_2/NO_x -Verhältnis liegt bei 0 %. Es wird bei der Simulationsrechnung immer eine gleichmäßige radiale und axiale Verteilung von NH_3 am Eintritt des Filters angenommen. Die Harnstoffaufbereitung über die Thermolyse- und Hydrolysereaktion (siehe Gleichung 2.34 und 2.35) wird vernachlässigt. Da in der Simulation analog zur Messung ein stationärer Betriebszustand betrachtet wird, geht eine Beladung des SDPF mit Ruß nicht in die Berechnung mit ein.

Abbildung 4.30 zeigt einen Vergleich des NO_x -Umsatzes über den SDPF zwischen der Messung und der Simulation am Betriebspunkt 2 für unterschiedliche O_2 - und NO_x -Eingangskonzentrationen sowie HWL-Dosiermengen ($\alpha = 1$ und $\alpha = 2$).

Bei der Simulation ergibt sich im Vergleich zur Messung bei allen Punkten ein etwas höherer NO_x -Umsatz. Prinzipiell passt aber das Verhalten sehr gut zur Messung. Der Stickoxidumsatz nimmt zu niedrigen O_2 - und NO_x -Eingangskonzentrationen bei der Simulation in gleichem Maße ab, außerdem ergeben sich dieselben Unterschiede zwischen $\alpha = 1$ und $\alpha = 2$ bei der Betrachtung desselben Messpunkts. Der Unterschied im Absolutniveau ist wahrscheinlich auf einen anderen Alterungszustand, beziehungsweise eine thermische Nachalterung des SDPF bei der Messung zurückzuführen (siehe Kapitel 2.3.2.1.3). Einen gewissen Einfluss können aber auch die bei der Simulationsrechnung getroffenen Annahmen bezüglich der optimalen NH_3 -Gleichverteilung am Filtereintritt und die Vernachlässigung der HWL-Aufbereitung haben (siehe Kapitel 2.3.2.5). Vor allem die Hydrolysereaktion nach Gleichung 2.35, die zum großen Teil auf dem Filter selbst abläuft, könnte in diesem Temperaturbereich gewisse Aus-

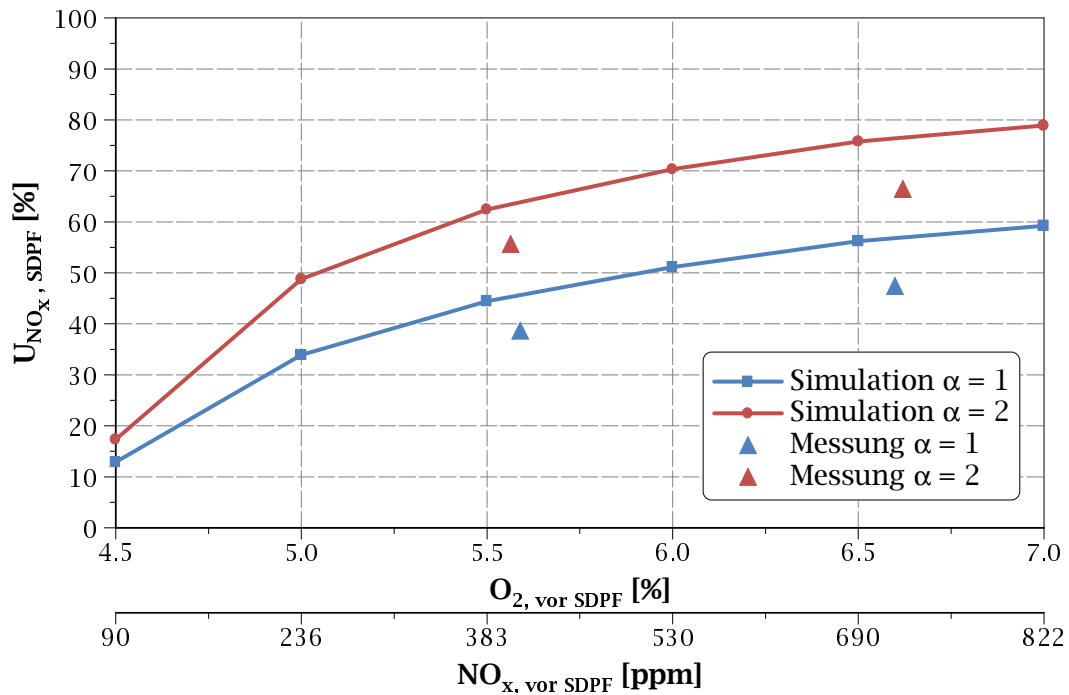


Abbildung 4.30: Vergleich des NO_x -Umsatzes über den SDPF zwischen der Messung und Simulation am BP2 bei $T_{\text{vor SDPF}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\alpha = 1$ und $\alpha = 2$)

wirkungen haben, was aber noch genauer untersucht werden muss.

Ausgehend von dieser Basis wurden drei verschiedenen Variationen der O_2 - und NO_x -Konzentration am Filtereintritt bei $\alpha = 1$ simuliert, um zu beurteilen wie der NO_x -Umsatz im Hochtemperaturbereich vom Stickoxid- und Sauerstoffanteil abhängt. Dabei wurde im einen Fall die O_2 -Eingangskonzentration konstant bei 6,55 % gehalten und $NO_{x, \text{ vor SDPF}}$ entsprechend variiert. Im anderen Fall wurde bei konstanter Stickoxidmenge vor SDPF ($NO_{x, \text{ vor SDPF}} = 690 \text{ ppm}$) der Sauerstoffanteil verändert. Der dritte Fall stellt die bereits in Abbildung 4.30 vorgestellte Simulationsrechnung mit der gleichzeitigen Variation beider Komponenten dar.

Abbildung 4.31 zeigt den NO_x -Umsatz dieser drei Fälle an den verschiedenen Messpunkten. Bei der Variation der Sauerstoffeingangskonzentration ist dabei keine Abhängigkeit der Stickoxidkonversion von dieser zu erkennen. Der andere Fall mit konstantem O_2 -Anteil und veränderter NO_x -Konzentration zeigt analog zum realen Fall mit ND-AGR (O_2 und NO_x variiert) denselben Einbruch des NO_x -Umsatzes zu niedrigen Stickoxidkonzentrationen hin. Die Änderung des O_2 -Anteils beim Einsatz der ND-AGR (siehe Kapitel 2.3.1.1) ist daher nicht für den starken Konversionsabfall verantwortlich. Ein signifikanter Effekt ergibt sich erst bei deutlich niedrigeren Sauerstoffkonzentrationen kleiner 1,5 % (siehe Anhang A.2), welche aber außerhalb des normalen

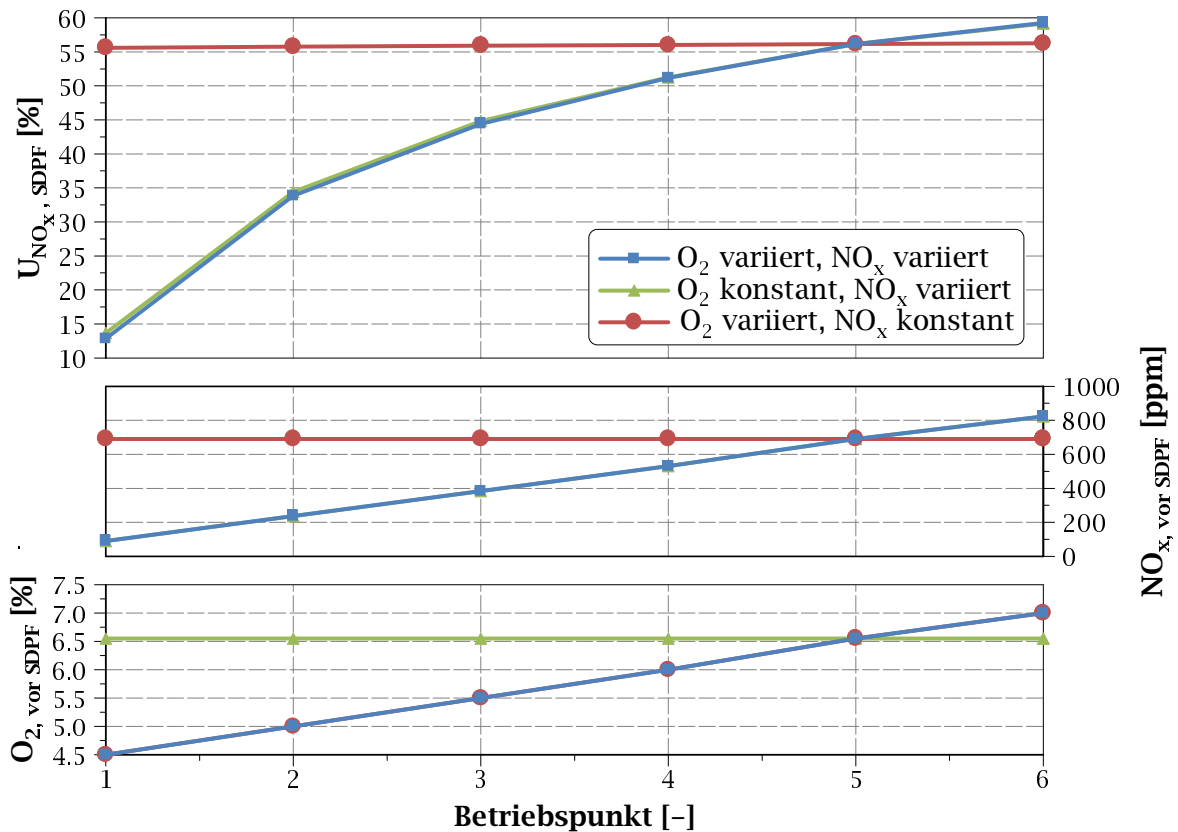


Abbildung 4.31: Vergleich der NO_x-Konversion der Simulationsrechnungen mit unterschiedlicher O₂- und NO_x-Eingangskonzentration

Betriebsbereichs für eine DPF-Regeneration liegen.

Eine Erklärung für den Einbruch der NO_x-Umsatzrate bei niedrigeren Stickoxidkonzentrationen am Filtereintritt ergibt sich bei genauerer Betrachtung und Auswertung der ablaufenden chemischen Reaktionen. In [Abbildung 4.32](#) ist die über die SCR-Reaktionen (Gleichung 2.37 - 2.39) und die über die Oxidation zu N₂ (Gleichung 2.42) und NO (Gleichung 2.44) umgesetzte Stoffmenge an NH₃ für die beiden Varianten mit konstantem O₂- und NO_x-Anteil am SDPF-Eintritt aufgetragen. Diese Stoffmenge wird, bezogen auf den eingesetzten Ammoniak, als normierte Reaktionsrate dargestellt. Bei konstanter NO_x-Eingangskonzentration bleiben die normierten Reaktionsraten nahezu unverändert, während beim Fall mit variiertes NO_x-Eingangsmenge die Reaktionsrate der Oxidation von NH₃ zu N₂ und zu NO zu niedrigen Stickoxidkonzentrationen hin deutlich ansteigt. Die normierte Reaktionsrate der SCR-Reaktionen nimmt stark ab, da aufgrund von fehlendem NO_x auf der Eingangsseite des SDPF die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Reaktionen sinkt. Der Verbrauch von NH₃ verschiebt sich daher sehr stark von den SCR-Reaktionen hin zu den Oxidationsreaktionen. Der NO_x-Umsatz

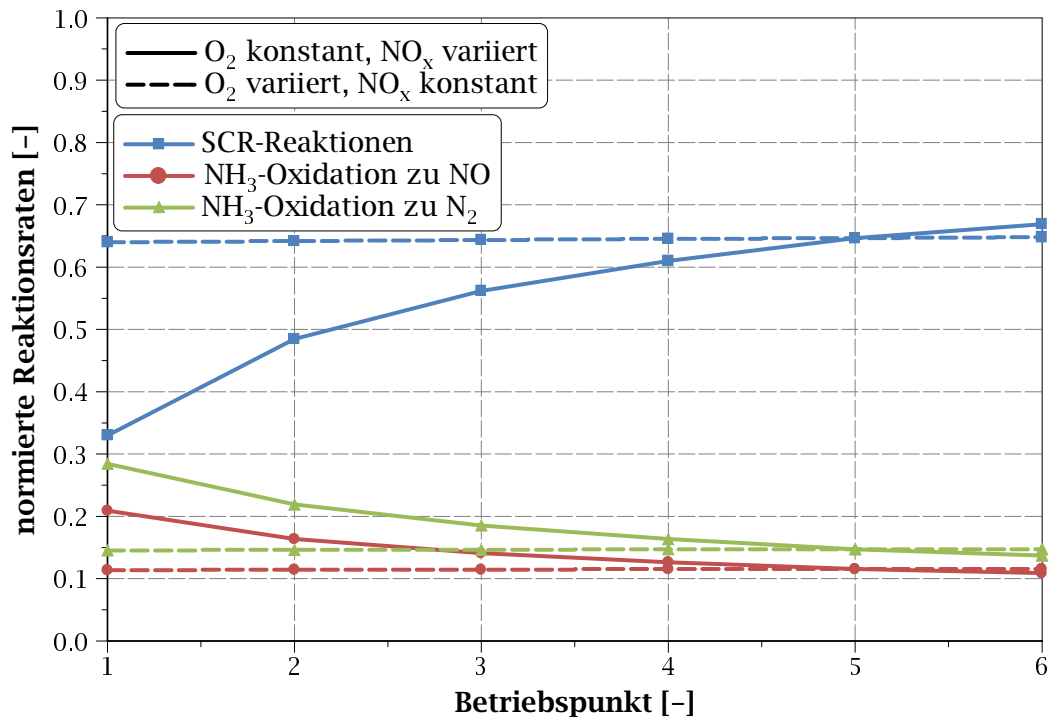


Abbildung 4.32: Vergleich der normierten Reaktionsraten der SCR-Reaktionen und der NH₃-Oxidation bei konstantem O₂ und $\alpha = 1$

über SDPF wird in diesem Fall somit in doppelter Weise beeinträchtigt, da zum einen weniger NH₃ über die SCR-Reaktionen zum NO_x-Umsatz verwendet wird, und zum anderen zusätzliche Stickoxide bei der Oxidation des Ammoniaks entstehen, die nicht mehr umgesetzt werden können.

Eine überstöchiometrische Dosierung von Ammoniak verbessert zwar den Umsatz über die SCR-Reaktionen, die Verschiebung der NH₃-Selektivität aufgrund der niedrigen NO_x-Eingangskonzentrationen bleibt aber unverändert. Bei höheren Dosiermengen entsteht daher absolut betrachtet auch mehr NO durch die NH₃-Oxidation, was sich wiederum negativ auf die Stickoxidkonversion auswirkt (siehe Kapitel 4.1.3).

In Abbildung 4.33 ist $U_{NO_x, SDPF}$ über der NO_x-Konzentration am Filtereintritt bei konstantem Sauerstoffanteil für verschiedene Temperaturen vor SDPF für $\alpha = 1$ aufgetragen. Der NO_x-Umsatz bei $T_{vor\ SDPF} = 300$ °C fällt im Vergleich zur Simulation mit $T_{vor\ SDPF} = 400$ °C etwas geringer aus. Dies liegt am nicht vorhandenen NO₂ im Feedgas, weshalb bei der Simulation der NO_x-Umsatz nur über die Standard-SCR-Reaktion nach Gleichung 2.37 abläuft (siehe Kapitel 2.3.2.5). Es zeigt bei diesen Temperaturen aber auch eine deutlich geringere Abhängigkeit des NO_x-Umsatzes von der NO_x-Eingangskonzentration, welche auf die Abnahme der Ammoniakoxidation und die

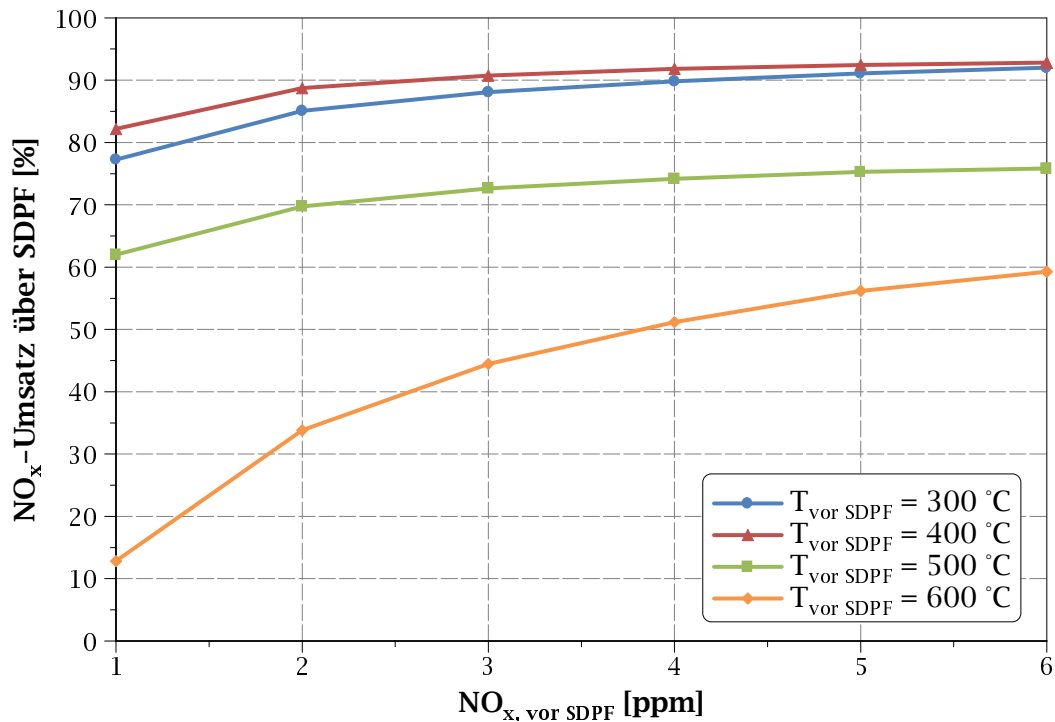


Abbildung 4.33: NO_x-Umsatz über den SDPF bei verschiedenen NO_x-Eingangskonzentrationen und Temperaturen bei $\alpha = 1$

weniger stattfindende Verschiebung der NH₃-Selektivität von den langsamer ablaufenden SCR-Reaktionen zu den Oxidationsreaktionen zurückgeführt werden kann.

Zusammenfassung / Fazit

Mithilfe der Simulationsrechnung (siehe Kapitel 3.4) konnte gezeigt werden, dass der starke Einbruch des NO_x-Umsatzes bei der thermischen SDPF-Regeneration mit ND-AGR-Betrieb nicht von dem niedrigeren Sauerstoffanteil im Abgas abhängt, sondern aus dem gleichzeitigen Rückgang der NO_x-Rohemissionen resultiert (siehe Abschnitt 2.3.1.1). Der Umsatz von NH₃ verschiebt sich unter diesen Bedingungen sehr stark von den SCR-Reaktionen hin zu den Oxidationsreaktionen (siehe Kapitel 2.3.2.5). Dies führt in doppelter Weise zu einem schlechteren NO_x-Umsatz, da zum einen weniger NH₃ für die SCR-Reaktionen zur Verfügung steht und zum anderen bei der Oxidation zusätzliches NO (Gleichung 2.44) gebildet wird. Die starke Abhängigkeit des NO_x-Umsatzes von der NO_x-Rohemission und somit von der ND-AGR-Rate bei hohen Temperaturen stellt ein großes Manko bei der Optimierung der NO_x-EoP-Emissionen im DPF-Regenerationsbetrieb bei einem motornahen SCR-System dar. Aufgrund der direkten Abhängigkeit von der NO_x-Rohemission ergibt sich keine weitere Möglichkeit

zur Verbesserung des NO_x -Umsatzverhaltens. Je nach Betriebsbereich muss daher ein Optimum aus Regenerationstemperatur, ND-AGR-Anteil und HWL-Dosiermenge zur Erreichung einer möglichst niedrigen NO_x -EoP-Emission gefunden werden. Wie bereits in Kapitel 4.1.3 erwähnt, ist dafür aber auch eine ganzheitliche, integrale Betrachtung unter Berücksichtigung des Rußabbrands und der Regenerationsdauer notwendig.

4.2 Neue Wechselwirkungen beim SDPF

Neben den im vorherigen Kapitel 4.1 vorgestellten Auswirkungen der motornahen Positionierung der SCR-Komponenten auf das Gesamtsystem ergeben sich durch die Integration des SCR-Washcoats auf dem Partikelfilter ebenfalls neue Wechselwirkungen innerhalb des Bauteils. Der SDPF besitzt im Vergleich zum cDPF eine deutlich höhere Porosität und einen größeren mittleren Porendurchmesser, um die sehr große Menge an SCR-Washcoat auf diesem unterzubringen (siehe Kapitel 2.4.2). Diese veränderten Substrateigenschaften wirken sich zusammen mit der aufgebrauchten Washcoatmenge sehr stark auf die Partikelmasse und Partikelanzahl nach Filter aus. Es muss daher ein Kompromiss zwischen hoher SCR-Washcoatbeladung und somit einem guten NO_x -Umsatzverhalten, der Partikelabscheidung und dem Gegendruck des Partikelfilters gefunden werden, was in Kapitel 4.2.1 anhand von entsprechenden Versuchsergebnissen genauer dargestellt und diskutiert wird.

Die Integration der SCR-Funktionalität auf dem Partikelfilter ermöglicht einen direkten Kontakt des Cu-Zeolith-Washcoats mit der sich in und auf der Filterwand ausbildenden Rußschicht. Hier kann es zu Wechselwirkungen zwischen den in der Rußschicht auftretenden Reaktionen wie zum Beispiel dem kontinuierlichen Rußabbrand (siehe Kapitel 2.3.2.3) und den Reaktionen kommen, die für den selektiven Umsatz der Stickoxide auf dem SCR-Washcoat sorgen (siehe Kapitel 2.3.2.5). Der über die HWL-Dosierung vor SDPF eingebrachte Harnstoff und dessen Folgeprodukte Ammoniak und Isoscyansäure haben ebenfalls direkten Kontakt mit der Rußschicht, was Auswirkungen auf die dort stattfindenden chemischen Vorgänge, beziehungsweise auch neue Reaktionen oder eine Einspeicherung zur Folge haben könnte. Im Kapitel 4.2.2 werden daher die Wechselwirkungen zwischen Ruß und den sich durch die SCR-Funktionalität ergebenden Einflüsse genauer untersucht und bewertet, um in Abhängigkeit ihrer Relevanz für den Betrieb des Abgasnachbehandlungssystems mögliche Abhilfemaßnahmen oder Verbesserungspotenziale zu ermitteln.

4.2.1 Auswirkungen der Substrateigenschaften

Die im Vergleich zum cDPF deutlich höhere Porosität und der größere mittlere Porendurchmesser ist beim SDPF notwendig, um eine ausreichende Menge an Cu-Zeolith-Washcoat (siehe Kapitel 2.3.2.1.2) auf diesem unterzubringen. Dieser in der Filterwand

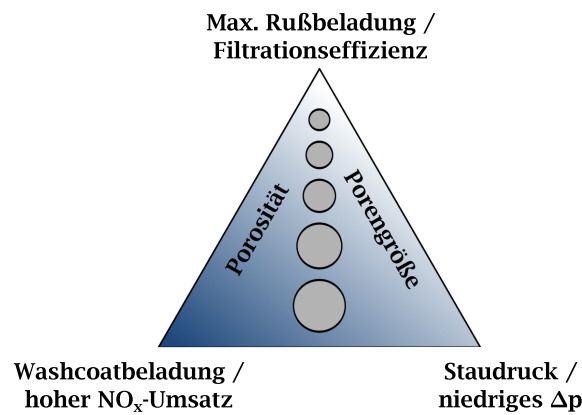


Abbildung 4.34: „Trade-off“ zwischen NO_x -Umsatz, Δp und Partikelabscheidung beim SDPF

integrierte Washcoat (siehe Abbildung 2.26) ist entscheidend, um einen möglichst hohen NO_x -Umsatz über den SDPF darzustellen. Die Partikelabscheidung und das Gegendruckverhalten des Filters, für die beim cDPF hauptsächlich die Porosität und der mittlere Porendurchmesser entscheidend sind (siehe Abschnitt 2.3.2.3), werden beim SDPF zusätzlich durch den Washcoat und dessen Verteilung sehr stark beeinflusst (siehe Kapitel 2.4.2). Ziel ist einen möglichst hohen NO_x -Umsatz bei niedrigem Δp und ausreichender Partikelabscheidung, die über die Partikelmasse (PM) und die Partikelanzahl (PN) nach Filter (siehe Abschnitt 2.2.3) charakterisiert wird, zu erreichen. Dieser „Trade-off“ ist in [Abbildung 4.34](#) symbolisch dargestellt.

Um zu sehen, wie diese einzelnen Parameter voneinander abhängen und wie diese sich gegenseitig beeinflussen, wurde ein umfangreiches Testprogramm auf dem Fahrzeugrollenprüfstand (siehe Kapitel 3.1.2.2) durchgeführt. Für die Messungen wurden zwei Versuchsfahrzeug der Baureihe W212 (Mercedes E-Klasse) verwendet. In einem Fahrzeug (W212-362) ist ein 6-Zylinder V-Motor (OM642 [136]), und im anderen (W212-9081) dessen Weiterentwicklung OM642LS [137] als Versuchsaggregat verbaut. Der Aufbau der Abgasanlage im Fahrzeug W212-362 ist in [Abbildung 4.35](#) dargestellt.

Im Versuchsfahrzeug ist ein DOC (DF560, 165 g/ft^3 , Pt/Pd = 4/1) mit einem Volumen von 1,0 l und einer Zelligkeit von 400 cpsi verbaut. Der SDPF, der im Laufe der

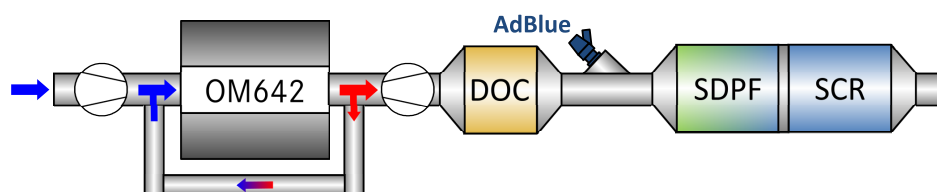


Abbildung 4.35: Aufbau der Abgasanlage im Versuchsfahrzeug W212-362

Messungen gewechselt wird, hat ein Volumen von 3,3 l (\varnothing 5,66“·8“). Direkt darauf folgt ein SCR-Katalysator (DF504B) mit $V = 2,5$ l (\varnothing 5,66“·6“) und einer Zelligkeit von 600 cpsi.

Die Abgasanlage im Fahrzeug W212-9081 ist bis auf den Oxidationskatalysator identisch aufgebaut. Der hier eingesetzte DOC (DC-S31Z, 180 g/ft³, Pt/Pd = 3/1) hat ein Volumen von 1,63 l und eine Zelligkeit von 600 cpsi.

Die für die Messung verwendeten SDPF-Substrate und Beschichtungsvarianten, sowie deren Eigenschaften sind in den Übersichtstabellen 3.4 und 3.5 zusammengefasst.

Das NO_x-Umsatzverhalten wurde anhand der in Kapitel 3.3.4.4 beschriebenen EU- und USA-Versuchsreihen mit dem Versuchsfahrzeug W212-362 bewertet. Im Hinblick auf eine zukünftige RDE-Gesetzgebung in Europa wurde, um den nicht zertifizierungsrelevanten, höherlastigen Betrieb mit abzudecken, der Artemis-Fahrzyklus (siehe Kapitel 3.3.4.3) als zusätzliches Kriterium verwendet. Für die Auswertung wurde sowohl für den NEFZ (siehe Kapitel 3.3.4.1), als auch für den Artemis jeweils ein Mittelwert über drei aufeinanderfolgende Tests gebildet. Um einen Vergleich mit einer aktuellen SCR-Katalysator-Technologie (DF504B) und somit eine Aussage über den maximal möglichen NO_x-Umsatz des SDPF zu erhalten, wurde die Reihenfolge zwischen diesem und dem SCR-Katalysator vertauscht. Zudem wird auf diese Weise das Gegendruckverhalten der gesamten Abgasanlage nicht verändert. Die Position des SCR-Katalysators entspricht dabei genau der des SDPF in den anderen Tests.

In Abbildung 4.36 ist der NO_x-Umsatz im NEFZ für verschiedene SDPF-Technologien und für den SCR-Vergleichskatalysator dargestellt. Es zeigt sich eine von links nach rechts fortschreitende Verbesserung des NO_x-Umsatzes aufgrund der Fortschritte bei der Weiterentwicklung der SDPF-Substrate, Beschichtungstechnologien und der steigenden Washcoatbeladung von 67 g/l auf 120 g/l. Der NO_x-Umsatz des MSC18-Substrats mit SF632V-Beschichtung liegt in der Phase 1 des Fahrzykluses aufgrund seines sehr guten Ansprungsverhaltens sogar auf gleichem Niveau wie der DF504B SCR-Katalysator, der absolut betrachtet in etwa dieselbe Washcoatmenge aufweist. Im Überlandteil des Tests ist dessen NO_x-Umsatz noch etwas schlechter, was sich im Gesamtergebnis aufgrund des geringeren Anteils von Phase 2 nicht sehr stark bemerkbar macht.

Abbildung 4.37 zeigt den NO_x-Umsatz für dieselben SDPF-Technologien im FTP75, welcher ein deutlich realistischeres und somit noch aussagekräftigeres Fahrprofil dar-

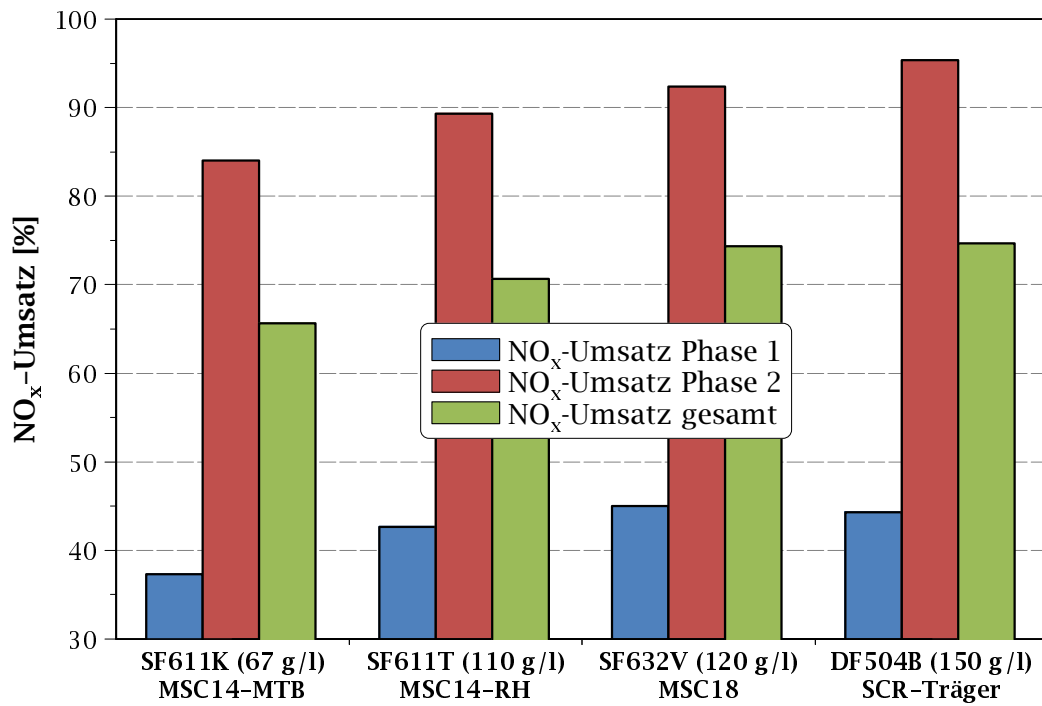


Abbildung 4.36: NO_x-Umsatz im NEFZ bei verschiedenen SDPF-Technologien

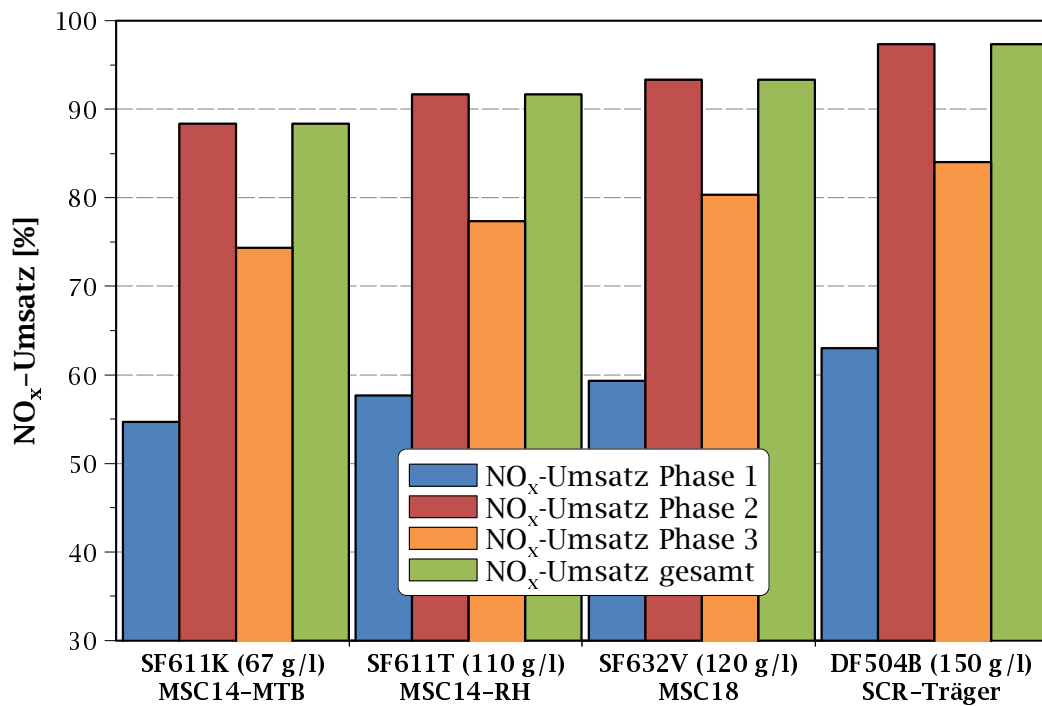


Abbildung 4.37: NO_x-Umsatz im FTP75 bei verschiedenen SDPF-Technologien

stellt. Auch hier ist eine deutliche Steigerung des NO_x -Umsatzes mit fortschreitender Technologieentwicklung und höheren Washcoatbeladungen zu erkennen. Der Abstand beim NO_x -Umsatz im Vergleich zum reinen SCR-Katalysator fällt im FTP75 etwas größer aus, wobei sich dies in allen 3 Phasen des Tests in gleicher Weise zeigt. Insgesamt betrachtet ist aber der Stickoxidumsatz mit über 90 % über den SDPF auf einem sehr hohen Niveau, was auf die sehr vorteilhafte, motornahe Positionierung der SCR-Komponente zurückzuführen ist.

Der NO_x -Umsatz der verschiedenen SDPF-Technologien im Artemis-Fahrzyklus, der einen deutlich größeren Teil des Motorbetriebsbereichs abdeckt, ist in Abbildung 4.38 dargestellt. Die Unterschiede bezüglich des Umsatzverhaltens sind hier im Vergleich zum FTP75 noch stärker ausgeprägt. Wegen der höheren Raumgeschwindigkeiten im Test zeigt sich in diesem Bereich ein merklicher Vorteil des SCR-Katalysators, was vor allem auf die bessere Erreichbarkeit des Washcoats beim SCR-Katalysator und die nur sehr kurze Verweilzeit des Ammoniaks und der Stickoxide in der Filterwand des SDPF zurückzuführen ist (siehe Kapitel 2.1.3.3).

Der SDPF ist daher als alleinige SCR-Komponente nicht ausreichend um die zukünftigen Anforderungen an die Stickoxidnachbehandlung zu erfüllen. Gerade im höherlastigen Betrieb ist ein nachgeschalteter SCR-Katalysator wichtig, um insgesamt einen hohen

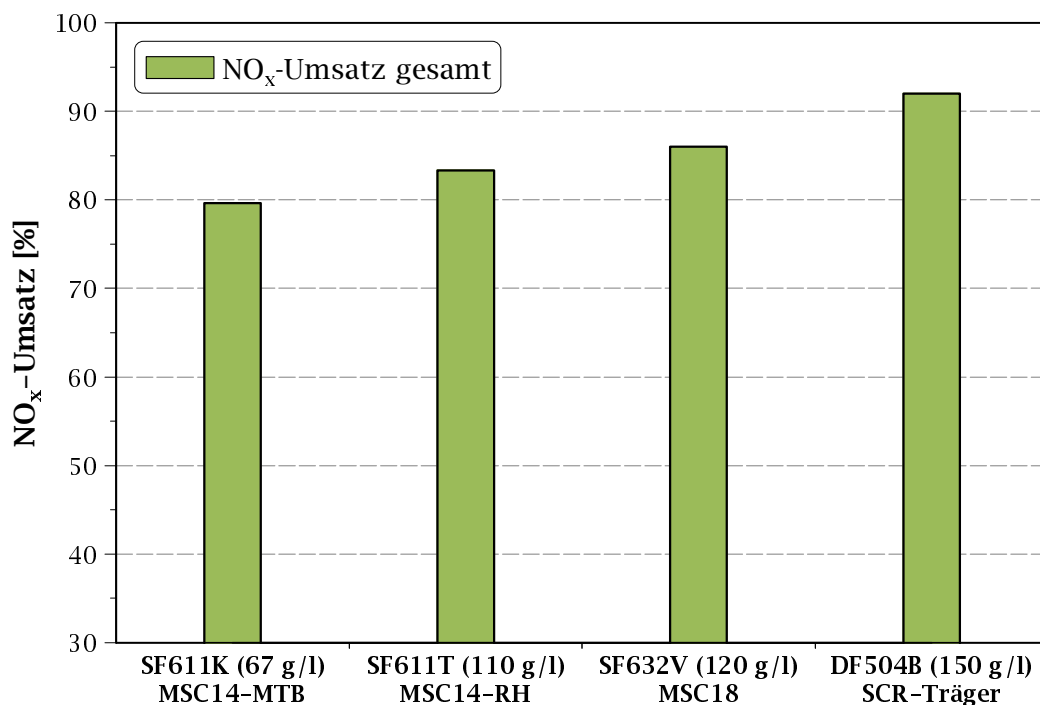


Abbildung 4.38: NO_x -Umsatz im Artemis bei verschiedenen SDPF-Technologien

NO_x-Umsatz zu gewährleisten. Im Tieftemperaturbereich sorgt der SDPF im Vergleich zum SCR-Katalysator ebenfalls für ein schnelles Anspringen der SCR-Reaktionen. Um einen hinreichend hohen Stickoxidumsatz zu erzielen spielt die Washcoatbeladung des Filters eine entscheidende Rolle. Die Geometrie des Filters muss daher entsprechend angepasst sein, um die großen Mengen bei vertretbarem Gegendruck und annehmbarer Partikelabscheidung aufnehmen zu können.

Um die Auswirkungen der Washcoatbeladung und der Substrateigenschaften auf das Gegendruckverhalten des Filters zu bestimmen, wurden verschiedene SDPF-Technologien ohne Rußbeladung auf einem Blasprüfstand vermessen. Bei Raumtemperatur (20 °C) wurden die verschiedenen Muster (V = 3,3 l, Ø 5,66“·6“) mit einem ansteigenden Luftvolumenstrom ($\dot{V} = 0$ bis ca. 630 Nm³/h) durchströmt, und dabei der Differenzdruck gemessen. Als Vergleichswert zwischen den einzelnen Filtern dient die bei $\dot{V} = 600$ Nm³/h ermittelte Druckdifferenz.

Abbildung 4.39 zeigt die Washcoatbeladung, die Porosität des Substrats und der gemessene Gegendruck für verschiedene SDPF-Technologien. Mit höherer Washcoatbeladung steigt bei demselben eingesetzten Substrat MSC14-MTB der Gegendruck immer weiter an, was aus dem Vergleich der Varianten SF611G, SF611K und SF611N deutlich hervor-

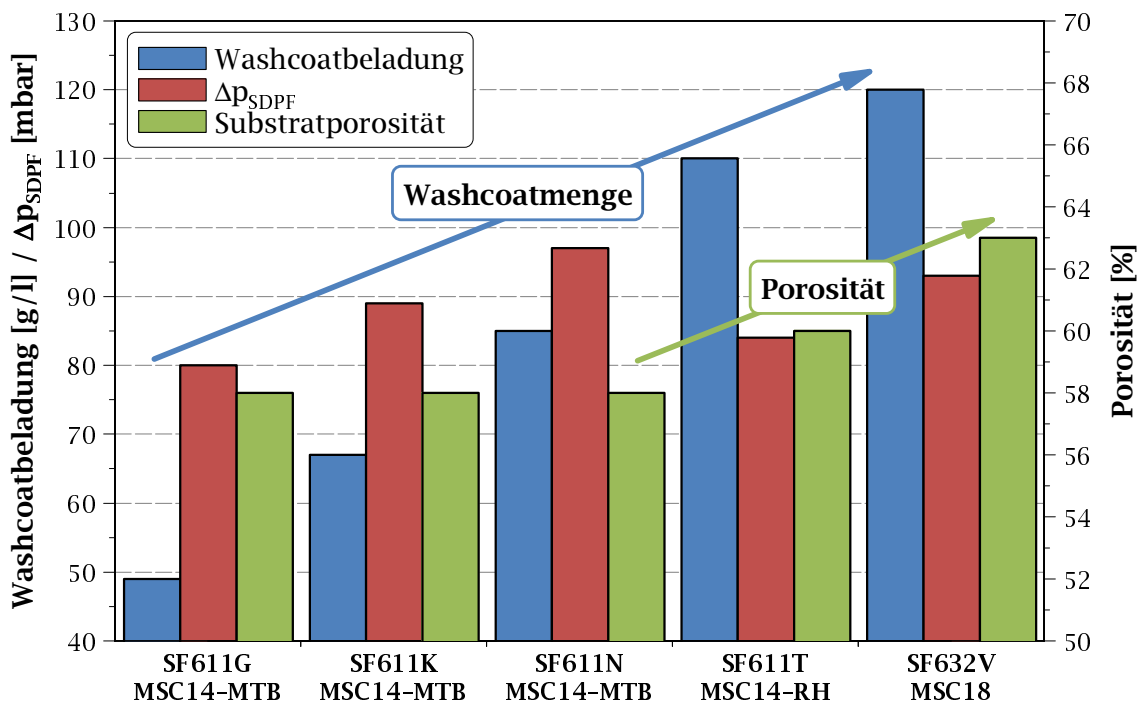


Abbildung 4.39: Einfluss der Washcoatmenge und der Substrateigenschaften auf den Differenzdruck Δp_{SDPF}

geht. Wie oben bereits gezeigt sind sehr große Washcoatmengen notwendig, um mit dem SDPF einen ähnlichen NO_x -Umsatz wie mit einem Durchfluss-SCR-Katalysator darzustellen. Damit eine noch größere Washcoatmenge untergebracht werden kann müssen die Eigenschaften des Substrats angepasst werden, um gleichzeitig eine zu hohe Druckdifferenz über den Filter zu vermeiden. Das MSC14-RH-Substrat besitzt im Vergleich zum MSC14-MTB eine um 2 % gesteigerte Porosität, was eine deutlich höhere Washcoatbeladung (+ 30 %) bei niedrigerem Gegendruck erlaubt. Um die mechanische Stabilität des Substrats auch bei höheren Porositäten noch zu gewährleisten ist aber ein geringerer mittlerer Porendurchmesser notwendig ($- 3 \mu\text{m}$). Mit fortschreitender Steigerung der Porosität kann die maximale Washcoatbeladung noch weiter erhöht werden, was bei gleichem mittleren Porendurchmesser ($20 \mu\text{m}$) wiederum zu Lasten eines höheren Gegendrucks geht (siehe Abbildung 4.39, SF632V auf MSC18).

Zur Bewertung der Partikelabscheidung wurden verschiedene Messungen mit Hilfe des Versuchsfahrzeugs W212-9081 durchgeführt. Hauptsächlich wurde hierzu die in Kapitel 3.3.4.4 vorgestellte EU-Testreihe verwendet. Um eine Aussage über die Partikelabscheidung treffen zu können, wird als direkter Vergleichswert die im ersten gefahrenen NEFZ erzielte Partikelanzahlemission herangezogen. Als Anhaltspunkt gilt hier der für die Euro 6 Gesetzgebung festgelegte Grenzwert von $6,0 \cdot 10^{11} \text{ km}^{-1}$, welcher im Test eingehalten werden muss [2, 3]. Ein weiteres Kriterium stellt die im BAB gemessene Partikelmasse nach Filter dar. In diesem Test ist im Gegensatz zum NEFZ eine gute Vergleichbarkeit der verschiedenen Partikelfilter bezüglich der Masse möglich (siehe Kapitel 3.3.4.3). Außerdem liefert der für die Höchstpunktzahl im ADAC Eco-Test einzuhaltende PM-Grenzwert von 3 mg/km einen guten Anhaltspunkt über die notwendige Mindestgüte der Partikelabscheidung.

In Abbildung 4.40 sind die Partikelanzahl- und Partikelmassenemissionen aus den Fahrzyklen, sowie der am Blasprüfstand ermittelte Gegendruck über den Partikelfilter für einen cDPF und drei SDPF-Technologien mit gleicher Washcoatbeladung und Beschichtungstechnologie (SF632V) dargestellt. Die aus der Blasprüfstandsmessung ermittelten Differenzdrücke sind dabei nicht direkt mit den in Abbildung 4.39 vorgestellten Werten vergleichbar, da die hier verwendeten Muster andere Abmessungen ($\varnothing 7,0'' \cdot 6''$, $V = 3,8 \text{ l}$) haben und somit auch ein anderes Gegendruckverhalten zeigen. Ausgehend vom MSC18-Substrat führt eine Erhöhung der Porosität bei gleichbleibendem mittleren Porendurchmesser (MSC19-Substrat) zu einer Verbesserung des Gegen-

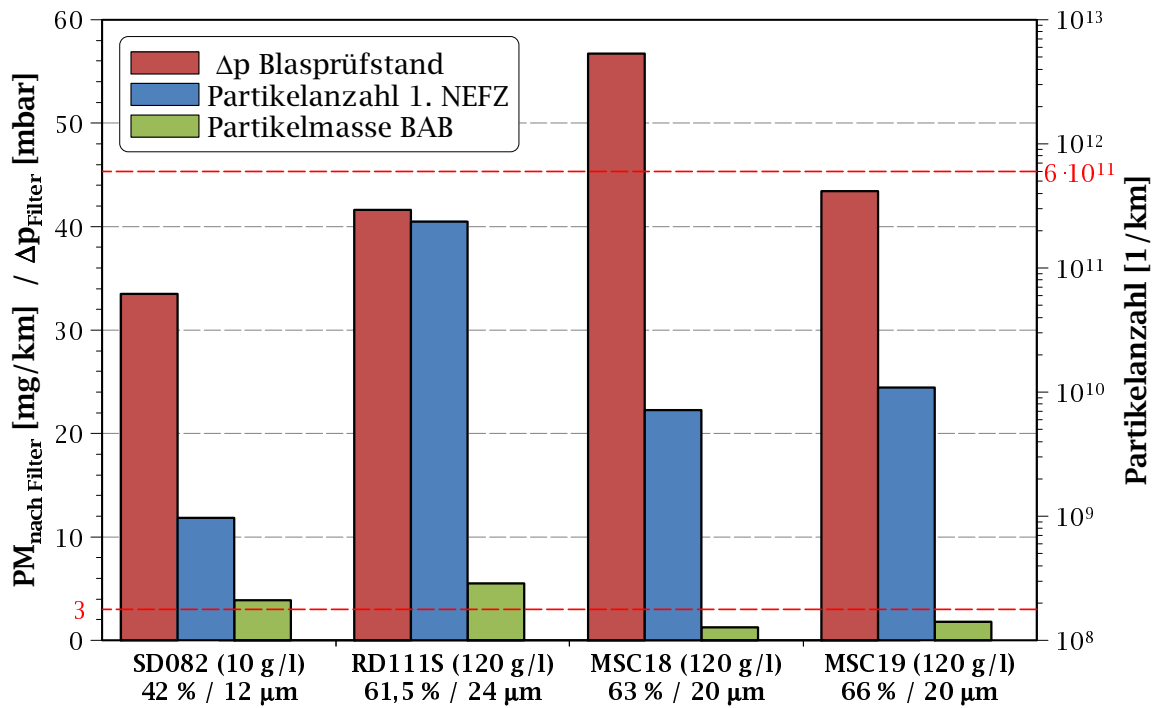


Abbildung 4.40: Differenzdruck Δp_{Filter} , PM und PN nach Filter für unterschiedliche Partikelfiltertechnologien

drucks und einer nur sehr geringen Verschlechterung des Partikelmasse und Partikelanzahlergebnisses. Beim RD111S-Substrat, welches eine niedrigere Porosität besitzt, ergibt sich durch die Aufweitung des mittleren Porendurchmessers ebenfalls ein niedrigerer Differenzdruck. Die PM- und PN-Emissionen steigen dagegen sehr stark an. Das Partikelabschleiverhalten reagiert also deutlich sensibler auf eine Veränderung des mittleren Porendurchmessers, als auf die Substratporosität. Eine große Rolle bezüglich des Gegendrucks und des Abschleiverhaltens haben auch die genaue Porengrößenverteilung und die Breite des Porengrößenpektrums, was an dieser Stelle aber nicht weiter betrachtet wird.

Insgesamt gesehen zeigen die Substrate MSC18 und MSC19 eine ausreichend gute Partikelabscheidung, wobei die mechanische Stabilität des hochporöseren Substrats (MSC19) aber niedriger ausfällt. Das RD111S-Substrat hingegen zeigt zwar den besten Differenzdruck unter den SDPF-Technologien, ist aber aufgrund des geringen Abstandes vom zertifizierungsrelevanten PN-Grenzwert und dem überschreiten des definierten Partikelmassehöchstwertes von 3 mg/km im BAB nicht einsetzbar. Im Vergleich zum ebenfalls vermessenen cDPF zeigen die SDPF-Substrate, wie bereits in Kapitel 2.4.2 erwähnt, einen etwas höheren Gegendruck. Die Partikelabschleiveffizienz ist trotz der

sehr viel höheren Porosität und Porengröße vergleichbar, da diese beim SDPF durch die sehr hohe Washcoatbeladung auf dem keramischen Träger mit gewährleistet wird.

Zusammenfassung / Fazit

Mithilfe der durchgeführten Messungen am Fahrzeugrollenprüfstand konnte das Spannungsfeld zwischen NO_x -Umsatz, Δp des Filter und ausreichender Partikelabscheidung dargestellt werden. Es zeigt sich dabei, dass beim SDPF eine sehr hohe Washcoatmenge notwendig ist um eine zum SCR-Katalysator vergleichbare NO_x -Performance zu erreichen. Um einen zu hohen Gegendruck des Filters zu vermeiden, aber dennoch die Grenzwerte für die Partikelabscheidung gewährleisten zu können, ist eine genaue Abstimmung zwischen der Porosität und dem mittleren Porendurchmesser des Substrats sehr wichtig. Insgesamt wird deutlich, dass der SDPF in motornaher Position ein sehr gutes Ansprungsverhalten zeigt und für die zertifizierungsrelevanten Testzyklen (siehe Abschnitt 3.3.4.1 - 3.3.4.2) ein ausreichend hohes NO_x -Umsatzverhalten dargestellt werden kann. Aufgrund des besseren Stofftransports (siehe Kapitel 2.1.3.3) und der längeren Kontaktzeit der Stickoxide mit dem SCR-Washcoat zeigt der SCR-Katalysator vor allem im höherlastigen Bereich noch deutliche Vorteile gegenüber dem SDPF. Auf einen dem Partikelfilter nachfolgenden SCR-Katalysator sollte daher im Hinblick auf die zukünftige Abgasgesetzgebung, die eine Bewertung real gefahrener Emissionen (RDE) mit einschließt, nicht verzichtet werden (siehe Kapitel 2.4.1).

4.2.1.1 H₂O-Einspeicherung beim SDPF

Im Gegensatz zum cDPF werden bei SDPF-Technologien große Mengen an Zeolithen im Washcoat eingesetzt (siehe Kapitel 2.3.2.1.2). Diese zeigen üblicherweise eine viel höhere Speicherfähigkeit bezüglich Wasser, welches bei der dieselmotorischen Verbrennung entsteht (siehe Kapitel 2.2, beziehungsweise Gleichung 2.6). Um abzuschätzen in wie weit diese H₂O-Speichermenge erhöht ist und wie stark diese ein Wägungsergebnis bei unterschiedlichen Partikelfiltern beeinflusst, wurden entsprechende Beladungsversuche am Heißgasprüfstand durchgeführt.

Hierzu wurde ein cDPF (DPF233 auf SD082, $V = 2,5 \text{ l}$), ein SDPF (SCRFA auf MSC14-MTB, $V = 2,5 \text{ l}$) und ein SCR-Katalysator (DF504B, $V = 3,5 \text{ l}$) mit einem Luftmassenstrom von $\dot{m} = 150 \text{ kg/h}$ bei einem Wasseranteil von 8 % für 30 Minuten durchströmt.

Anschließend wurden die Teile wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben bei 270 °C konditioniert und gewogen. Um das Leergewicht der Teile zu ermitteln wurden diese im Ofen auf 650 °C erhitzt. Um die Adsorption von Wasser beim Wiederabkühlen zu verhindern, wurde speziell darauf geachtet, dass die Muster nach der Ausheizphase die Konditionierungstemperatur nicht unterschreiten. Für den SDPF wurde die Messung mit aktiver HWL-Dosierung ($\dot{m}_{HWL} = 15 \text{ mg/s}$) wiederholt, um den Einfluss von zusätzlich eingespeichertem Ammoniak zu sehen.

Abbildung 4.41 zeigt die aus mehreren Einzelmessungen gemittelte, volumenbezogene Massenabnahme der verschiedenen Muster nach der Ausheizphase im Ofen ($\Delta m = m_{\text{beladen}} - m_{\text{unbeladen}}$), aufgetragen über der jeweiligen Washcoatmenge. Im Vergleich zum cDPF speichert der SDPF mehr als die doppelte Menge an Wasser ein. Die aktive HWL-Dosierung zeigt wie erwartet ebenfalls einen deutlichen Einfluss (siehe Kapitel 3.3.3), welcher in derselben Größenordnung wie die zusätzlich eingespeicherte Wassermenge liegt. Beim SCR-Katalysator, der eine sehr hohe Washcoatbeladung hat, ist der Effekt der H₂O-Einspeicherung am stärksten ausgeprägt.

Es zeigt sich, dass aufgrund des sehr unterschiedlichen Einspeicherungsverhaltens kein direkter Vergleich eines ermittelten Gewichts zwischen SDPF und cDPF möglich ist. Zum Beispiel beim Vergleich von Rußmassen auf dem Filter immer einer Differenz-

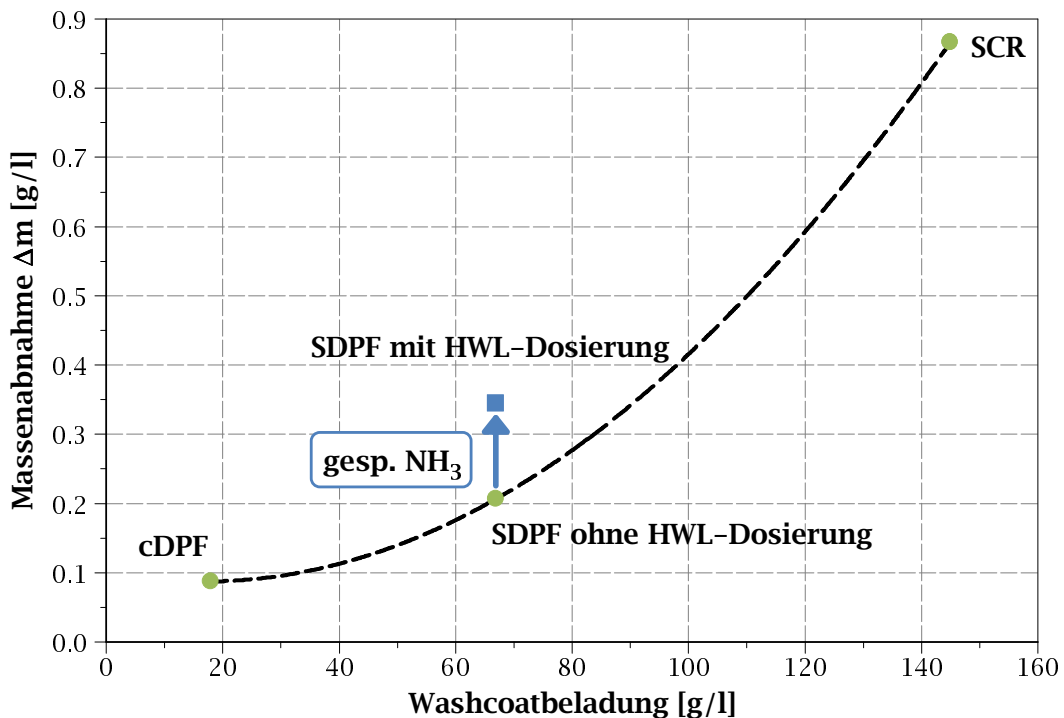


Abbildung 4.41: Vergleich der H₂O-Einspeicherung beim cDPF und SDPF

betrachtung zwischen dem beladenen und unbeladenen Zustand bei entsprechender Vorkonditionierung nötig. Vor allem bei der Ermittlung des Leergewichts sollte eine im Vergleich zur beladenen Wägung einheitliche Konditionierung erfolgen, um Unterschiede in der H₂O-Menge, welche das Messergebnis verfälschen könnte, zu vermeiden. Ebenfalls sollte die NH₃-Beladung des Filters, beziehungsweise eine aktive HWL-Dosierung entsprechend berücksichtigt werden.

Zusammenfassung / Fazit

Im Vergleich zum cDPF speichert der SDPF deutlich größere Mengen an Wasser ein. Zusätzlich dazu kann die Einspeicherung von NH₃ im Zeolith-Washcoat das Wiegeergebnis beeinflussen. Eine entsprechende Vorkonditionierung vor der Wägung, welche diese Effekte mit berücksichtigt, ist daher sehr wichtig um aussagekräftige Ergebnisse bei der Massebestimmung eines Filters zu erhalten. Diese hier ermittelten Einflüsse sind vor allem im folgenden Kapitel 4.2.2.1 für die Bestimmung der abgeschiedenen Rußmassen relevant und werden dort bei der Auswertung der Messergebnisse immer mit beachtet.

4.2.2 Wechselwirkungen zwischen der SCR-Funktionalität und Ruß

In den folgenden Kapiteln werden die neuen, auf dem SDPF möglichen Wechselwirkungen zwischen Ruß und dem über die SCR-Reaktionen stattfindenden Stickoxidumsatz genauer untersucht und bewertet, in wie weit diese beim Betrieb eines motornahem SCR-Systems mit SDPF entsprechend berücksichtigt und beachtet werden müssen.

Im nächsten Abschnitt werden dabei zunächst die Einflüsse der HWL-Dosierung auf den kontinuierlichen Rußabbrand (siehe Kapitel 2.3.2.3) näher betrachtet. Anschließend werden im Kapitel 4.2.2.2 Reaktionen vorgestellt, die sich aufgrund des vor SDPF eingebrachten Ammoniaks und den im Abgas enthaltenen Stickoxiden in Verbindung mit Ruß ergeben. Die Auswirkungen einer sich auf dem Filter ausbildenden Rußschicht auf die SCR-Reaktionen (siehe Kapitel 2.3.2.5) und somit auf den Stickoxidumsatz des Filters werden im Abschnitt 4.2.2.3 betrachtet und diskutiert. Abschließend wird der Einfluss von Ruß auf die NH₃-Speicherfähigkeit des Zeolith-Washcoats untersucht.

4.2.2.1 Einfluss der HWL-Dosierung auf den kontinuierlichen Rußabbrand

Um die Auswirkungen der HWL-Dosierung auf den kontinuierlichen Rußabbrand genauer zu untersuchen, beziehungsweise zu überprüfen ob die HWL-Dosierung zu einer Veränderung im Rußabbrandverhalten führt, wurden Beladungs- sowie Rußabbrandmessungen am Motorprüfstand durchgeführt. Als Versuchsträger diente ein 4-Zylinder Reihendieselmotor mit der internen Bezeichnung OM646 [135]. Die Abgasanlage entspricht dem in Abbildung 4.42 dargestellten Aufbau mit einem DOC (DF554, $V = 1,6 \text{ l}$), einer kurzen HWL-Aufbereitungsstrecke, einem SDPF (SCRFA auf MSC14-MTB, $V = 2,5 \text{ l}$) und einem nachgeschaltetem SCR-Katalysator (DF504B, $V = 3,5 \text{ l}$). Zum direkten Vergleich mit einem aktuellen Euro 5-System wurde anstelle des SDPF auch ein cDPF (DPF144 auf SD061, $V = 2,5 \text{ l}$) eingesetzt.

Vor der eigentlichen Messung wurde der SDPF und cDPF mit einer definierten Rußmasse von 9 g/l beladen. Die Beladungen erfolgten mit Hilfe des NEFZ (siehe Abschnitt 3.3.4.1), der anhand eines Drehzahl- und Einspritzmengenverlaufs aus einem Versuchsfahrzeug auf den Prüfstand übertragen wurde (siehe Abbildung 4.43). Nach einer DPF-Regeneration wurde der Filter im heißen Zustand ausgebaut und, wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben, gewogen. Anschließend folgt nach Wiedereinbau zur langsamen Berußung des Filters 45-mal das NEFZ-Fahrprofil. Es wurde bewusst auf eine Schnellberußung an einem Stationärpunkt verzichtet um einen möglichst realistischen, nicht zu dichten Rußkuchen aufzubauen. Somit kann eine repräsentative Rußreaktivität für die darauffolgenden Messungen gewährleistet werden. Während der Beladung wird außerdem die HWL-Dosierung des SCR-Systems deaktiviert. Dadurch findet keine Beeinflussung des Wiegeergebnisses durch im SCR-Washcoat gespeicherten Ammoniak statt (siehe Kapitel 4.2.1.1). Nach Abschluss der Beladung wurden die Filter wieder direkt am Prüfstand konditioniert, ausgebaut und im noch heißen Zustand gewogen (siehe Kapitel 3.1.2.1).

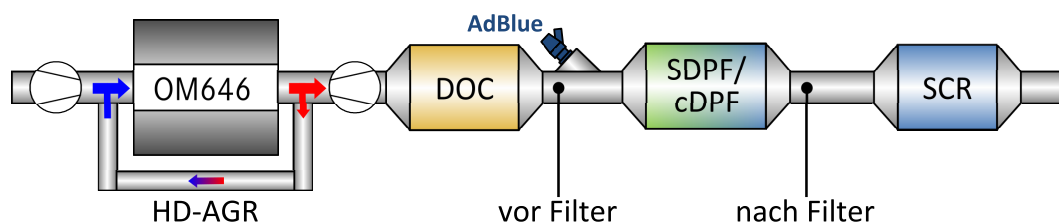


Abbildung 4.42: Übersicht Prüfstands Aufbau

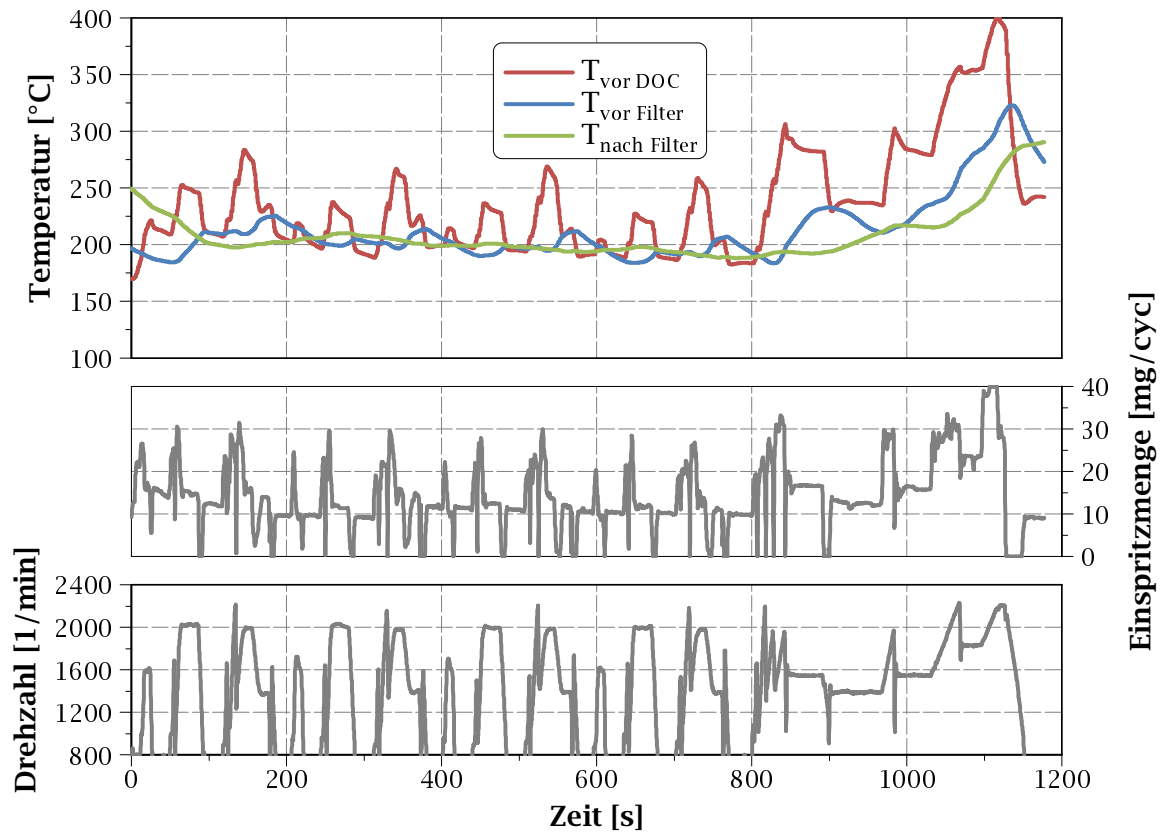


Abbildung 4.43: Rußbelastung im NEFZ

Die eigentlichen Messungen wurden an zwei Betriebspunkten durchgeführt, die im typischen Temperaturbereich für den kontinuierlichen Rußabbrand mit NO_2 liegen (siehe Kapitel 2.3.2.3). Um möglichst gute Bedingungen für diese sehr langsam ablaufende Regeneration zu erreichen wurde die Hochdruck-Abgasrückführung deaktiviert (siehe Abschnitt 2.3.1.1). Dies hat zum einen den Vorteil, dass aufgrund des deutlich höheren NO_x -Niveaus mehr NO_2 für die Rußabbrandreaktionen bereitsteht, zum anderen sind die Partikelemissionen des Motors sehr gering, wodurch eine zu starke Wiederbelastung der Filter während der Messung vermieden werden kann.

Um eine messbare Menge an Ruß abzubauen werden die beiden Betriebspunkte jeweils für 3600 s gehalten, bevor die Filter wieder konditioniert, ausgebaut und gewogen werden (siehe Kapitel 3.1.2.1). Die wichtigsten Eckdaten zu den untersuchten Messpunkten

BP [-]	N [1/min]	$p_{m,eff}$ [bar]	$T_{\text{vor Filter}}$ [°C]	SV [1/h]	FSN [-]	$\text{NO}_{x,\text{vor Filter}}$ [ppm]
1	2000	7,5	330	50000	0,25	270
2	2000	12	400	72000	0,23	724

Tabelle 4.4: Untersuchte Betriebspunkte

sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Abbildung 4.44 zeigt die prozentuale Filterbeladung für den SDPF mit und ohne aktiver HWL-Dosierung ($\alpha = 0$ und $\alpha = 1$) und den cDPF. Nach 3600 s bei $T_{\text{vor Filter}} = 330 \text{ }^\circ\text{C}$ (BP1) zeigt sich beim cDPF und beim SDPF ohne HWL-Dosierung in etwa dieselbe Massenabnahme (ca. -8 %). Beim SDPF mit $\alpha = 1$ nimmt die Beladung des Filters sogar leicht zu, was zum einen auf die im Zeolith-Washcoat eingespeicherte Menge an NH_3 zurückgeführt werden kann (siehe Kapitel 4.2.1.1), zum anderen aber auch auf eine niedrigere Aktivität des kontinuierlichen Rußabbrands mit NO_2 hindeutet. Bei Betriebspunkt 2 kommen die Unterschiede zwischen den betrachteten Fällen deutlich stärker zum Vorschein. Der cDPF besitzt nach diesem Punkt nur noch 36 % seiner ursprünglichen Filterbeladung, während der SDPF ohne aktive Dosierung mit den noch vorhandenen 58 % einen geringeren Rußabbau zeigt. Mit aktiver HWL-Dosierung sinkt die CRT-Aktivität des SDPF nochmals sehr deutlich, was an der noch sehr hohen Restbeladung von knapp 84 % zu erkennen ist.

Der Anteil des eingespeicherten Ammoniaks, welcher bei diesem SDPF bei einer Temperatur von $270 \text{ }^\circ\text{C}$ vor Filter ungefähr in der Größenordnung von $0,1 \text{ g/l}$ liegt (siehe Anhang A.3), beträgt auf die 9 g/l Anfangsbeladung bezogen in etwa 1 %. Wird diese bei der Konditionierung des Filters übrigbleibende NH_3 -Beladung mit berücksichtigt,

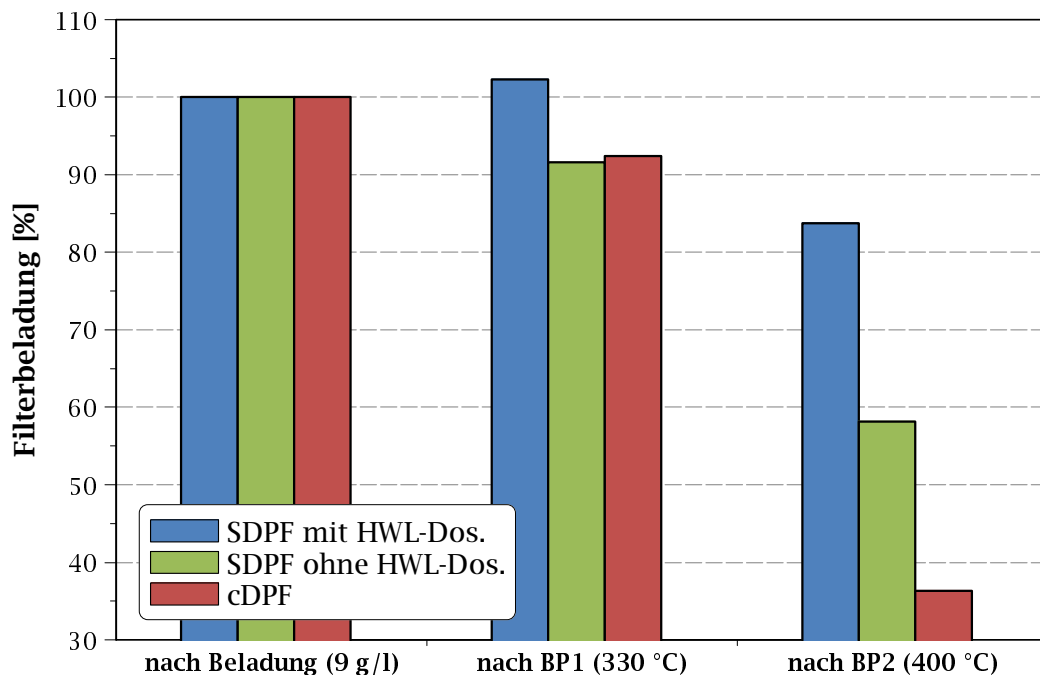


Abbildung 4.44: Vergleich der Filterrestbeladung von cDPF und SDPF ($\alpha = 0$ und $\alpha = 1$) nach BP1 und BP2

fällt am Betriebspunkt 2 der kontinuierliche Rußabbrand beim SDPF mit $\alpha = 1$ im Vergleich zum cDPF um ca. 47 % schlechter aus.

Beim SDPF findet im Gegensatz zum cDPF, der Edelmetallkomponenten wie Platin und Palladium enthält (siehe Kapitel 2.3.2.3), keine Nachoxidation des über Gleichung 2.22 gebildeten Kohlenstoffmonoxids zu CO_2 statt. Daher kann anhand der über den SDPF gebildeten Menge an CO , unter der Annahme, dass sich das Verhältnis zwischen den Reaktionen nach Gleichung 2.22 und Gleichung 2.21 nicht ändert, direkt auf den kontinuierlichen Rußabbrand zurückgeschlossen werden.

In Abbildung 4.45 ist die bei $T_{\text{vor Filter}} = 330 \text{ }^\circ\text{C}$ (BP1) über den SDPF gebildete Menge ΔCO für den Fall mit und ohne aktive HWL-Dosierung als Modal- und Integralverlauf dargestellt. Es zeigt sich hier nur ein sehr geringer Unterschied zwischen den ΔCO -Verläufen bei $\alpha = 0$ und $\alpha = 1$, wobei die Konzentration des gebildeten CO mit ca. 14 ppm nur sehr niedrig ist. Bei Betriebspunkt 2 ($T_{\text{vor Filter}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$) dagegen unterscheiden sich die beiden betrachteten Fälle sehr deutlich voneinander, wie Abbildung 4.46 zeigt.

Auf einem ungefähr doppelt so hohem ΔCO -Niveau, was im Vergleich zum Betriebs-

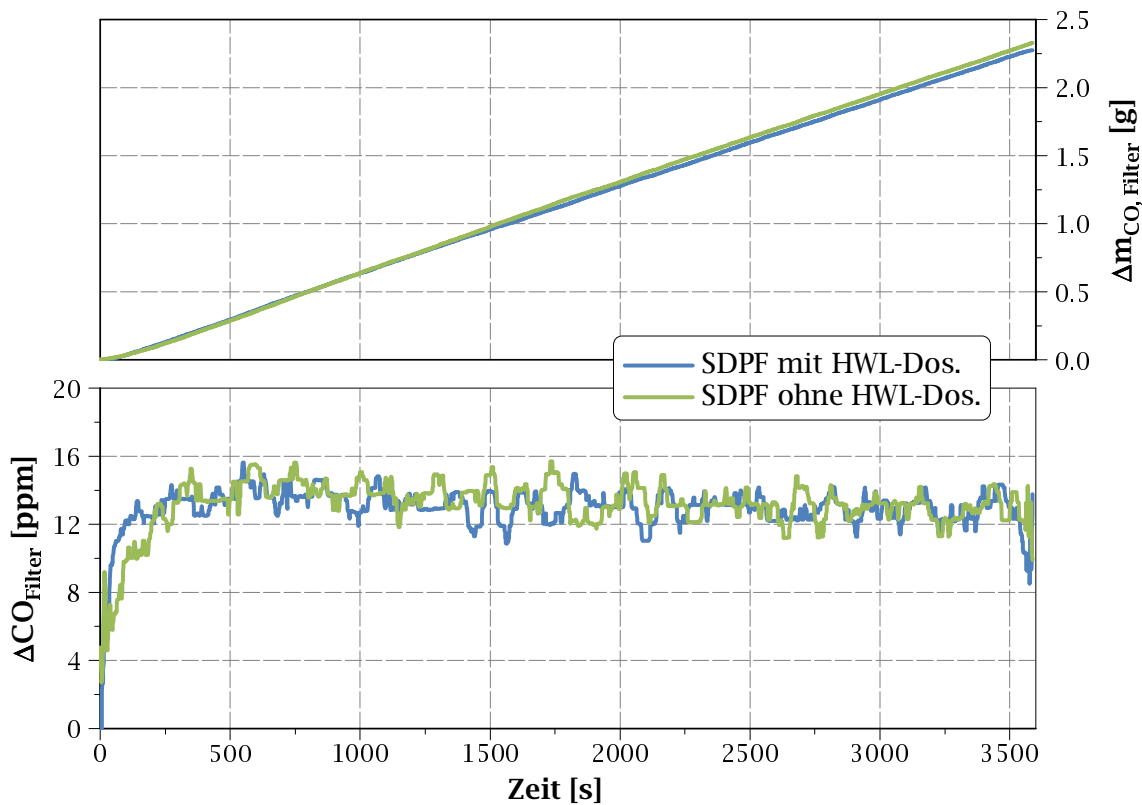


Abbildung 4.45: Vergleich der über den SDPF gebildeten CO -Menge bei $\alpha = 0$ und $\alpha = 1$ (BP1)

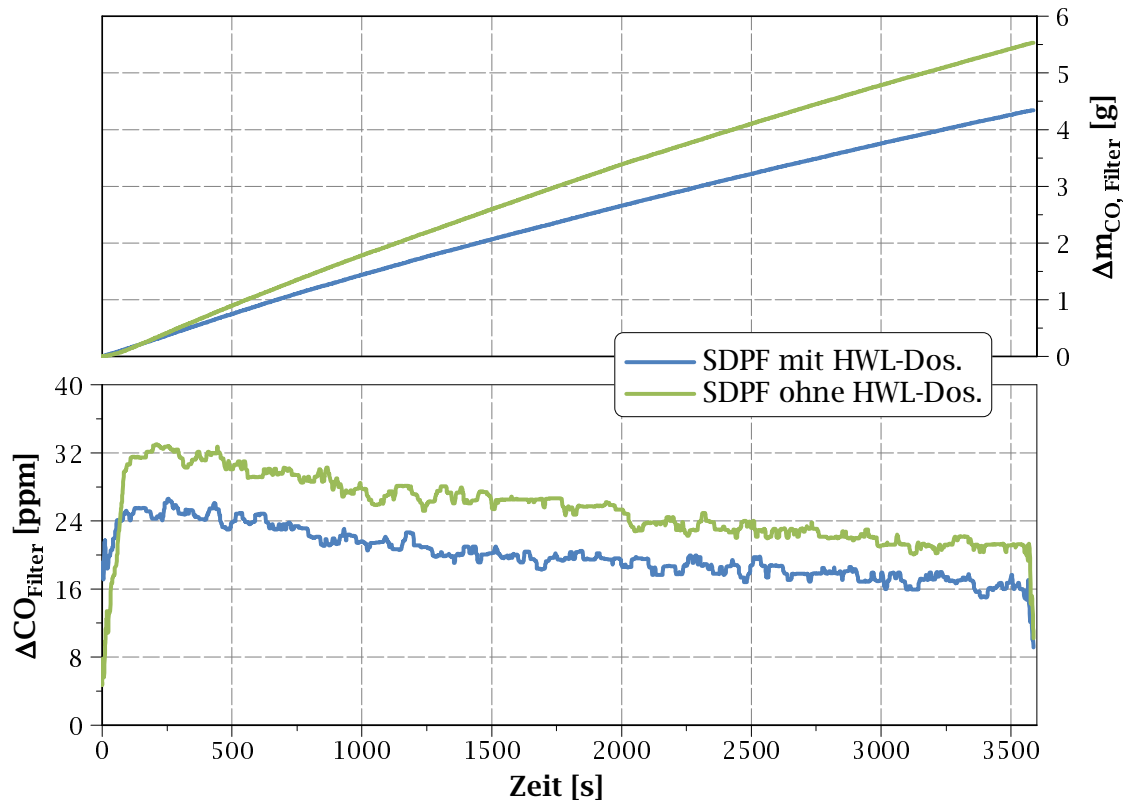


Abbildung 4.46: Vergleich der über den SDPF gebildeten CO-Menge bei $\alpha = 0$ und $\alpha = 1$ (BP2)

punkt 1 auf eine höhere CRT-Aktivität schließen lässt, zeigen sich hier große Unterschiede zwischen $\alpha = 0$ und $\alpha = 1$. Ohne aktive HWL-Dosierung werden ca. 8 ppm höhere CO-Konzentrationen nach Filter gemessen, was integral betrachtet zu 1 g mehr gebildetem Kohlenstoffmonoxid führt. Diese um 26 % größere Menge korreliert ungefähr mit der in Abbildung 4.44 dargestellten Restbeladung der Filter nach Betriebspunkt 2, da der SDPF ohne aktive HWL-Dosierung dort eine um 24 % niedrigere Filterbeladung aufweist.

Die über den SDPF gebildete CO-Menge eignet sich also in Bereichen mit hohem kontinuierlichen Rußabbrand sehr gut um verschiedene Einflüsse auf die CRT-Aktivität zu untersuchen, was auch anhand von Simulationsrechnungen mit verschiedenen HWL-Dosiermengen gezeigt werden konnte (siehe Anhang A.3). Dies bietet vor allem Vorteile in der Messzeit und in der Handhabung, da auf das aufwendige Aus- und Einbauen des Filters und dessen Wägung verzichtet werden kann.

Zusätzlich zu den bereits vorgestellten Messungen wurden unterschiedliche Filterbeladungen durchgeführt, um zu sehen, wie stark sich die an den Stationärpunkten gemessenen Einflüsse im dynamischen Betrieb wiederfinden. Im Gegensatz zur oben be-

schriebenen Beladungsprozedur im NEFZ wurde beim SDPF die HWL-Dosiermenge zwischen $\alpha = 0$ und $\alpha = 2$ variiert und die Anzahl der einzelnen Fahrzyklen auf 30 reduziert.

In Abbildung 4.47 ist ein Vergleich der resultierenden Rußmassen für die unterschiedlichen Varianten dargestellt. Der cDPF und SDPF mit $\alpha = 0$ liegen auf einem sehr ähnlichen Niveau, mit leichten Vorteilen für den mit Edelmetall beschichteten Partikelfilter. Die maximale Temperatur vor Filter liegt beim zur Aufrufung verwendeten NEFZ (siehe Abbildung 4.43) bei ungefähr 320 °C. Somit bestätigt sich das am Stationärpunkt bei 330 °C gemessene Rußabbrandverhalten der beiden Filter auch bei der dynamischen Beladung.

Mit aktiver HWL Dosierung steigt aufgrund des geringeren kontinuierlichen Rußabbrands die Rußmenge auf dem SDPF an, was sich ebenfalls sehr gut mit der Stationärmessung deckt (siehe Abbildung 4.44). Mit einer HWL-Überdosierung ($\alpha = 2$), mit der in diesem Fall eine Verbesserung des NO_x -Umsatzes im NEFZ von 75 % auf 85 % erreicht werden kann, nimmt die CRT-Aktivität noch stärker ab. Die Einspeicherung von Harnstoff oder dessen Folgeprodukte HNCO und NH_3 in der Rußschicht könnte ebenfalls ein Grund für das Mehrgewicht des SDPF mit $\alpha = 2$ sein, weshalb zu dieser Thematik in Kapitel 4.2.2.4 noch detaillierte Untersuchungen folgen.

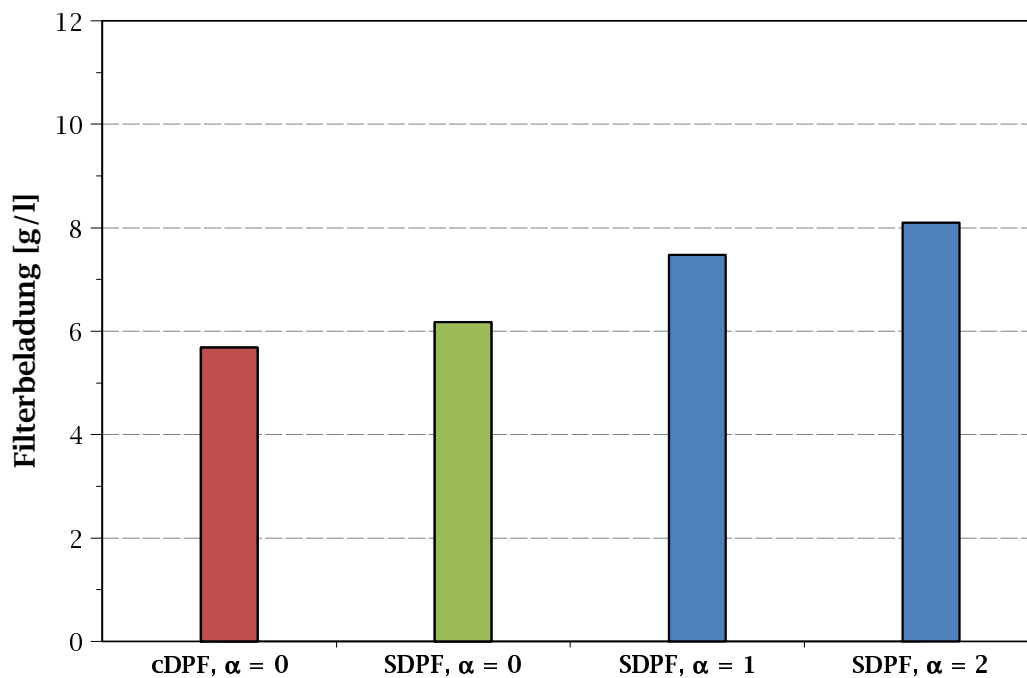


Abbildung 4.47: Vergleich der verschiedenen Varianten nach der Beladung im NEFZ

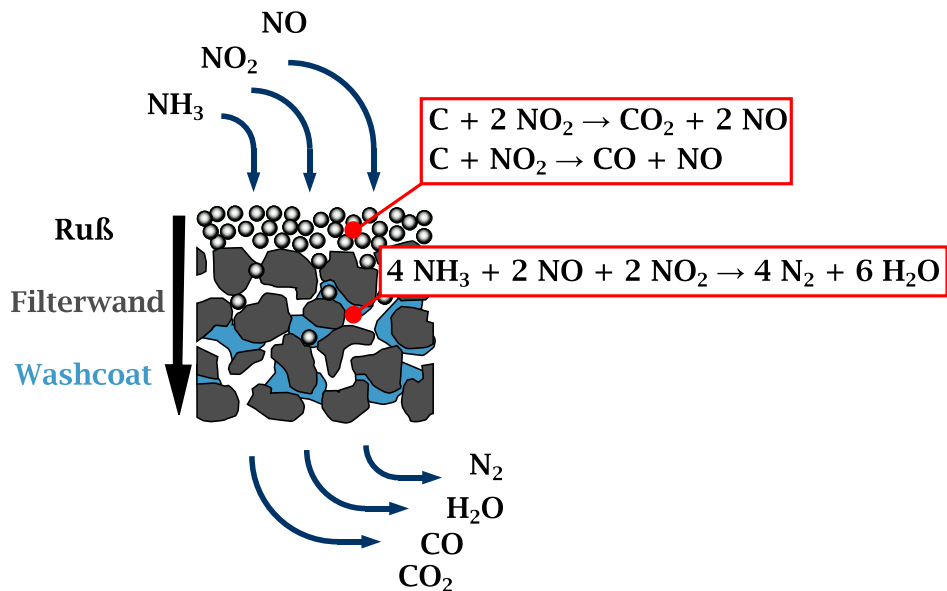


Abbildung 4.48: Wechselwirkung der CRT- und SCR-Reaktion beim SDPF

Bei aktiver HWL-Dosierung sorgt die sehr schnell ablaufende SCR-Reaktion nach Gleichung 2.38 für eine rasche Abnahme von NO₂ über dem SDPF, wodurch dieses nicht mehr für den kontinuierlichen Rußabbrand zur Verfügung steht (siehe [Abbildung 4.48](#)). Eine Steigerung des Stickoxidumsatzes verstärkt daher diesen Effekt. Die Annahme, dass zuerst eine Reaktion des am DOC gebildeten NO₂ (Gleichung 2.20) mit Ruß stattfindet bevor es den SCR-Washcoat in der Partikelfilterwand erreicht und somit keine Beeinträchtigung des kontinuierlichen Rußabbrands stattfindet, kann aufgrund der durchgeführten Messungen nicht bestätigt werden. Es findet eine direkte Wechselwirkung zwischen den chemischen Reaktionen im Ruß und in der Filterwand, beziehungsweise dem Zeolith-Washcoat statt.

Die Untersuchungen von Naseri et al. [146] zum Einsatz eines SDPF-Systems im Nutzfahrzeugbereich und die Simulationsstudie von Colombo et al. [142] führen zu einem sehr ähnlichen Ergebnis. In einer Veröffentlichung von Tang et al. [125], welche sich ebenfalls mit diesem Thema beschäftigt, werden starke Diffusionseffekte (siehe Kapitel 2.1.3.1) für die Inhibierung des kontinuierlichen Rußabbrands beim SDPF mit aktiver HWL-Dosierung verantwortlich gemacht. Aufgrund der schnellen Abnahme von NO₂ in der Filterwand über die SCR-Reaktion entsteht ein starker Konzentrationsgradient. Dieser sorgt dafür, dass die NO₂-Konzentration in der Rußschicht abnimmt und somit die Reaktionsgeschwindigkeit der CRT-Reaktionen verlangsamt wird [125].

Zur genaueren Untersuchung dieser These werden im folgenden Unterkapitel 4.2.2.1.1 für die verschiedenen gemessenen Varianten Simulationsrechnungen durchgeführt. Ziel

dabei ist außerdem durch Variation verschiedener Betriebsparameter Maßnahmen zu identifizieren, um der Verschlechterung des kontinuierlichen Rußabbrands durch die HWL-Dosierung entgegenzuwirken.

Zusammenfassung / Fazit

Beim motornahen SCR-System mit SDPF zeigt sich im Vergleich zum cDPF ein deutlich schlechterer kontinuierlicher Rußabbrand mit NO_2 (Gleichung 2.22 und 2.21), was sowohl mithilfe von Rußabbrandmessungen an zwei Stationärpunkten, als auch bei der dynamischen Beladung der verschiedenen Filter im NEFZ festgestellt werden konnte. Dabei ist es möglich neben dem aufwendigen Ausbau und der Wägung der Filter den Einfluss der HWL-Dosierung beim SDPF direkt anhand der beim Rußabbrand entstehenden CO-Menge zu beurteilen.

Durch die Verschlechterung des kontinuierlichen Rußabbrands werden beim Einsatz eines SDPF die Regenerationsintervalle im Vergleich zu einem cDPF, die bei diesem je nach Betriebsweise des Fahrzeugs zwischen 500 - 1000 km liegen (siehe Kapitel 2.3.2.3), deutlich verkürzt. Eine Veränderung der AGR-Strategie (siehe Abbildung 2.11), die eine Verringerung der Partikelemissionen des Motors zur Folge hat, wäre eine mögliche Maßnahme um die Regenerationsintervalle wieder zu verlängern. Der hieraus resultierende Anstieg der NO_x -Rohemission führt dabei aber zu einem Mehrverbrauch an Adblue.

4.2.2.1.1 Simulation des kontinuierlichen Rußabbrands beim SDPF

Um Aussagen bezüglich des kontinuierlichen Rußabbrandes mit Hilfe der Simulationsrechnung (siehe Kapitel 3.4) treffen zu können, ist zunächst eine Anpassung der Reaktionskinetik auf den entsprechenden Ruß notwendig. Diese Kalibrierung wurde anhand einer Messung mit einem OM651-Versuchsaggregat mit ND-AGR (siehe Kapitel 3.1.1) durchgeführt. Die Abgasanlage ist analog zu Abbildung 4.42 aufgebaut. Der DOC (DF621) hat ein Volumen von $V = 1,6 \text{ l}$. Als SDPF ($V = 3,3 \text{ l}$) wurde ein MSC18-Substrat mit DF632V-Beschichtung eingesetzt, für welchen auch eine Kalibrierung des Simulationsmodells hinsichtlich der SCR-Kinetik vorliegt (siehe Kapitel 3.4).

Die Beladung auf 5 g/l Ruß erfolgte an einem Betriebspunkt mit einer Drehzahl von

$N = 1700$ 1/min und einem effektiven Mitteldruck von $p_{m,eff} = 4$ bar. Die AGR-Rate wurde dabei erhöht und während der Berußung entsprechend nachgeregelt, um eine möglichst konstante Schwarzauchzahl von $FSN = 3$ einzustellen. Die HWL-Dosierung wurde während der Filterbeladung deaktiviert. Die Konditionierung und Wägung der Filter erfolgte wie in Kapitel 3.1.2.1 beschrieben.

Die eigentliche Anpassung der Reaktionskinetik für den kontinuierlichen Rußabbrand wurde an einem stationären Betriebspunkt mit einer Drehzahl von $N = 1500$ 1/min und einem effektiven Mitteldruck von $p_{m,eff} = 21$ bar durchgeführt ($SV = 50000$ h⁻¹). Hierbei wurde analog zu den Messungen in Kapitel 4.2.2.1 die Abgasrückführung deaktiviert, um mit Hilfe des deutlich höheren NO_x -Niveaus mehr NO_2 für die passiven Rußabbrandreaktionen bereitzustellen und eine zu starke Wiederbeladung der Filter während der Messung zu vermeiden (siehe Abbildung 2.11). Die Temperatur vor SDPF liegt mit 430 °C in einem für den kontinuierlichen Rußabbrand sehr günstigen Bereich (siehe Kapitel 2.3.2.3). Die HWL Dosierung wurde zunächst deaktiviert. Nach 3500 s wurde zur Konditionierung des SDPF die Temperatur auf $T_{vor\ SDPF} = 310$ °C heruntergezogen und ebenfalls ohne aktive HWL-Dosierung für 300 s gehalten. Anschließend folgte der Ausbau und die direkte Wägung des Filters.

Bei der Simulation wurde nur der SDPF selbst ohne Rohrleitungen und ohne andere Abgasnachbehandlungskomponenten betrachtet. Die Berechnung erfolgt mit einer eindimensionalen Diskretisierung, wobei der $8''$ lange Filter in 60 axiale Elemente aufgelöst wurde. Zusätzlich erfolgt eine radiale Diskretisierung eines Einlass- und Auslasskanals und der Filterwand mit 40 einzelnen Elementen. Als Eingangsgrößen für das Modell wurden die vor SDPF gemessenen Gaskonzentrationen, der Abgasmassenstrom, der Temperaturverlauf und die aus der Beladung ermittelte Rußmasse vorgegeben. Es wird dabei sowohl eine Gleichverteilung von NH_3 am Eingang, als auch eine gleichmäßige radiale und axiale Verteilung des Rußes angenommen. Die Harnstoffaufbereitung über die Thermolyse- und Hydrolysereaktion (siehe Gleichung 2.34 und 2.35) wird vernachlässigt.

Die Kinetik für den kontinuierlichen Rußabbrand wurde zunächst über die Massenabnahme des Filters an die oben beschriebene Messung iterativ angepasst. Das Verhältnis zwischen den beiden ablaufenden Reaktionen nach Gleichung 2.21 und 2.22 wurde anschließend anhand der beim Rußabbrand auf dem SDPF entstehenden CO-Emission (ΔCO_{SDPF}) angeglichen.

In Abbildung 4.49 ist ein Vergleich zwischen der Messung und der angepassten Simulation dargestellt. Es zeigt sich hierbei eine sehr gute Übereinstimmung mit dem gemessenen ΔCO_{SDPF} -Verlauf und der gewogenen und simulierten Rußmasse, die am Ende nur um ca. 1 % abweicht. Die simulierten NO - und NO_2 -Konzentrationen nach SDPF decken sich ebenfalls sehr gut mit denen der Messung. Um das Temperaturniveau nach Filter in der Simulation entsprechend anzugleichen wurde eine feste Umgebungs-

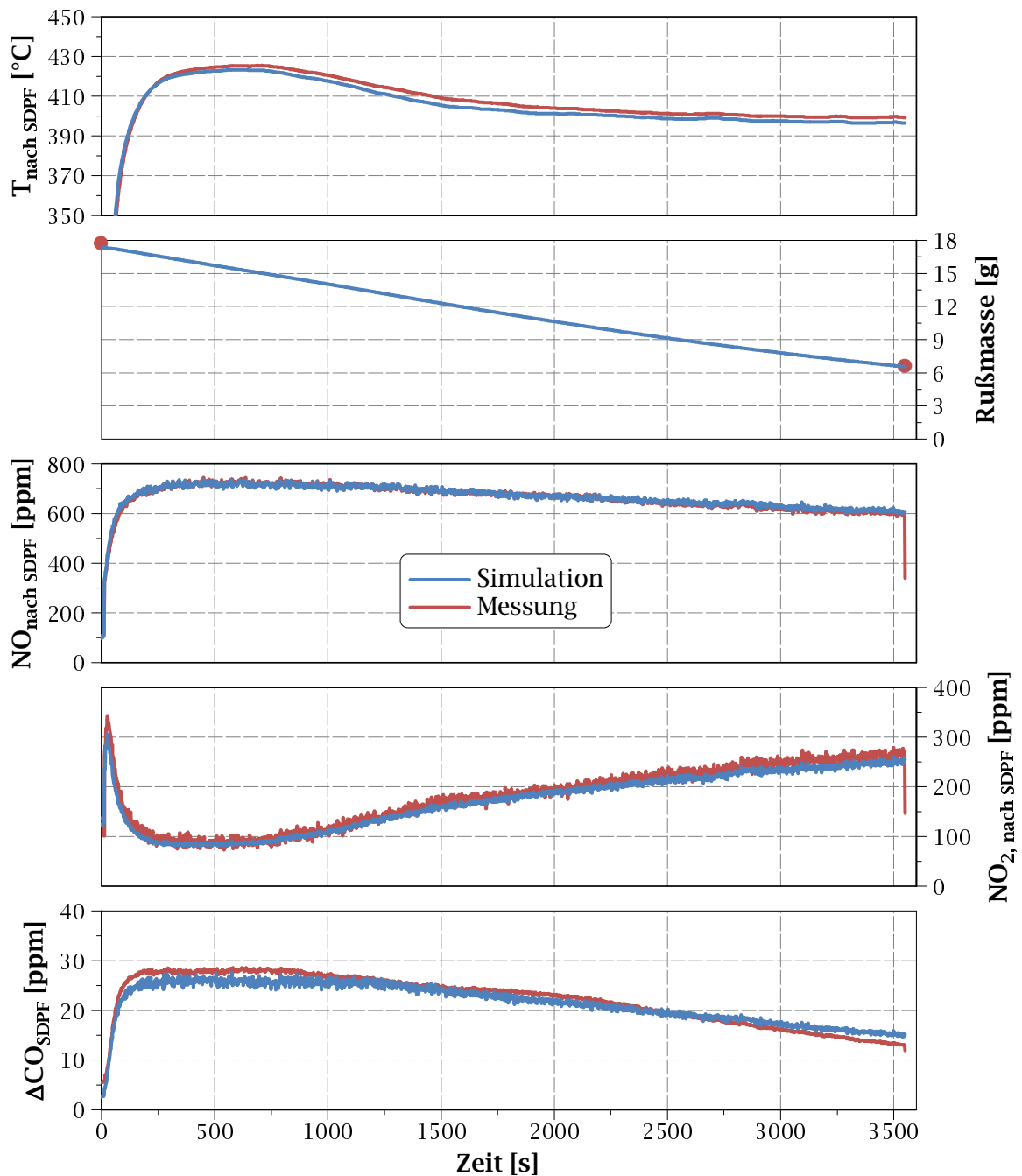


Abbildung 4.49: Abgleich der Simulation mit der Messung am Betriebspunkt $N = 1500 \text{ 1/min}$ und $p_{m,eff} = 21 \text{ bar}$ ohne aktive HWL-Dosierung

temperatur von 25 °C ohne externe Anströmung des Filters angenommen.

Um den im vorherigen Kapitel gemessenen Einfluss der HWL-Dosierung auf den kontinuierlichen Rußabbrand mithilfe der Simulation genauer zu untersuchen wurde ein Vergleich des nun angepassten Simulationsmodells mit einer Messung an demselben Betriebspunkt mit aktiver HWL-Dosierung ($\alpha = 1,44$) durchgeführt (siehe Abbildung 4.50). Im Vergleich zum Fall ohne NH_3 -Dosierung ist in der Simulation

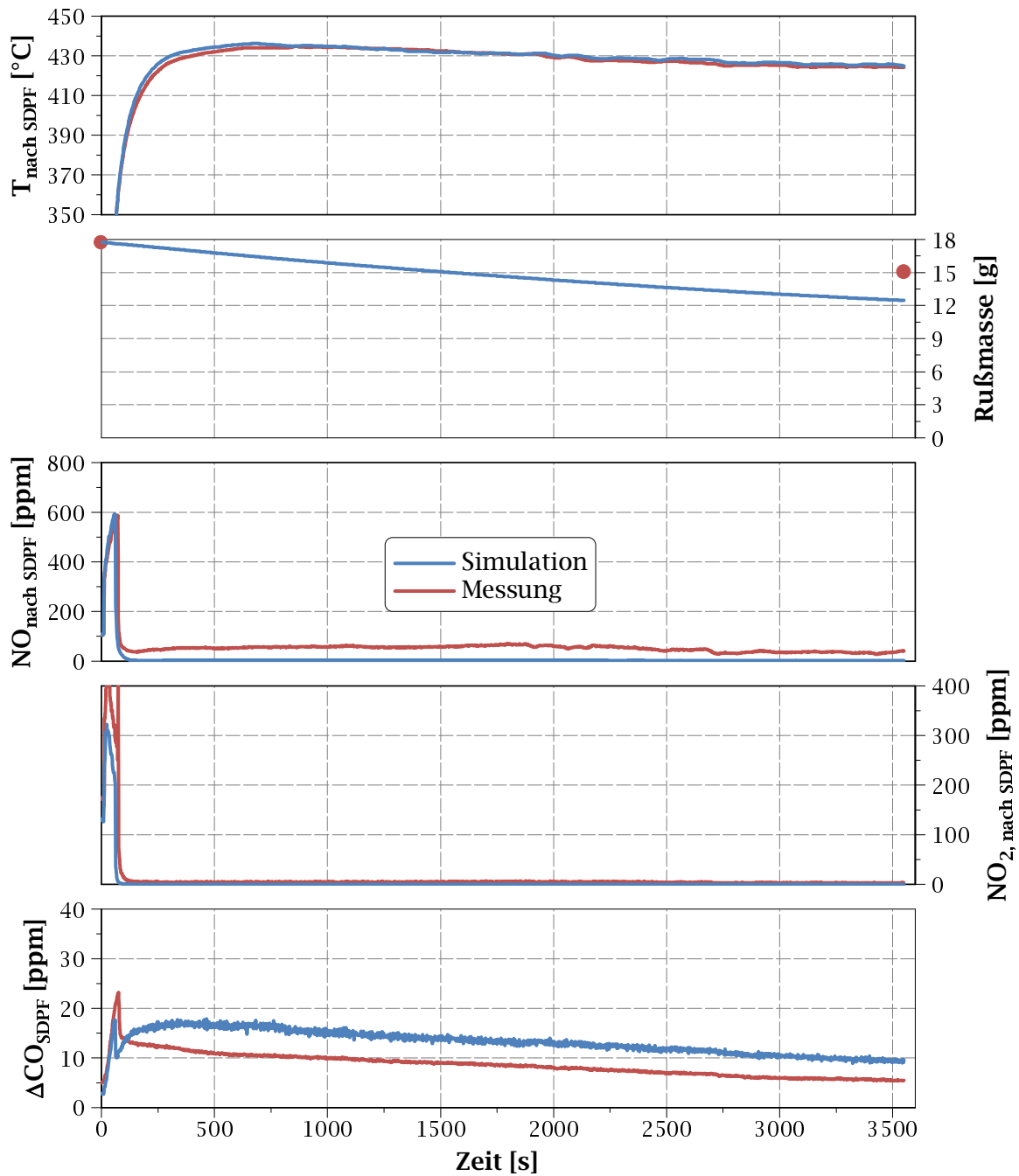


Abbildung 4.50: Vergleich der Simulation mit der Messung am Betriebspunkt $N = 1500$ 1/min und $p_{m,eff} = 21$ bar mit aktiver HWL-Dosierung ($\alpha = 1,44$)

ebenfalls ein deutlicher Einfluss auf den kontinuierlichen Rußabbrand zu erkennen. Im Vergleich zur Messung wird dieser Effekt aber vom Simulationsmodell etwas unterschätzt, was sich anhand der Abweichung in der Rußmasse (- 17 %) am Ende der Messung und im ΔCO_{SDPF} -Verlauf zeigt. Möglicherweise sind die im Modell abgebildeten SCR-Reaktionen und die daraus entstehende Konkurrenz um NO_2 nicht alleine für die starke Hemmung des Rußabbrands verantwortlich. Eine direkte Wechselwirkung zwischen NH_3 und Ruß ist nicht auszuschließen und muss noch detaillierter untersucht werden. Prinzipiell wird aber das kontinuierliche Rußabbrandverhalten des SDPF mit aktiver Dosierung vom Modell richtig wiedergegeben und kann daher für die weitere Berechnungen verwendet werden.

Das NO_x -Umsatzverhalten des SDPF wird von der Simulation ebenfalls leicht überschätzt, da bei dieser die NO -Konzentration nach SDPF unterhalb der gemessenen liegt. Für diese Abweichung ist vermutlich eine aus dem Prüfstandsaufbau bedingte Ungleichverteilung von NH_3 am Filtereintritt verantwortlich, während bei der Simulation eine gleichmäßige Beaufschlagung des SDPF angenommen wird.

Ausgehend von diesen Basismessungen wurden an einem konstanten Betriebspunkt mit $T_{\text{vor Filter}} = 420 \text{ °C}$, einer Raumgeschwindigkeit von $\text{SV} = 50000 \text{ h}^{-1}$, einem NO_2/NO_x -Verhältnis von 30 % und einer Startrußbelastung von 6 g/l verschiedene Parameter variiert, um deren Einfluss auf den kontinuierlichen Rußabbrand darzustellen und mögliche Maßnahmen zu dessen Verbesserung zu identifizieren. Die Dauer der Simulationsrechnungen betrug dabei immer 3000 s. Als Vergleich zum SDPF wurden zusätzlich Simulationen mit dem vorhandenen Modell eines zur Zeit in der Serie eingesetzten cDPF (REX1956 auf SD082-Substrat) durchgeführt. Dieser cDPF ist bezüglich der Edelmetallmenge im Verhältnis 2:1 zoniert. Es befinden sich somit zwei Teile der Edelmetallbelastung von $37,5 \text{ g/ft}^3$ auf der vorderen Hälfte und ein Teil auf der hinteren Hälfte des Substrats. Die Rußabbrandkinetik, welche anhand der Basismessung beim SDPF angepasst wurde (siehe Abbildung 4.49), hängt nur von der jeweiligen Rußreaktivität ab und wird daher auch beim cDPF-Modell verwendet.

Da der NO_2 -Anteil sowohl beim kontinuierlichen Rußabbrand (Gleichung 2.21 - 2.21), als auch bei den SCR-Reaktionen (Gleichung 2.37 - 2.39) von großer Bedeutung ist, wurde dessen Verteilung im Filter und der Einfluss der HWL-Dosierung auf die vorliegende NO_2 -Konzentration entsprechend ausgewertet. Abbildung 4.51 stellt einen radialen Schnitt durch einen Einlasskanal ($w \leq 0$) mit der dort ausgebildeten Rußschicht

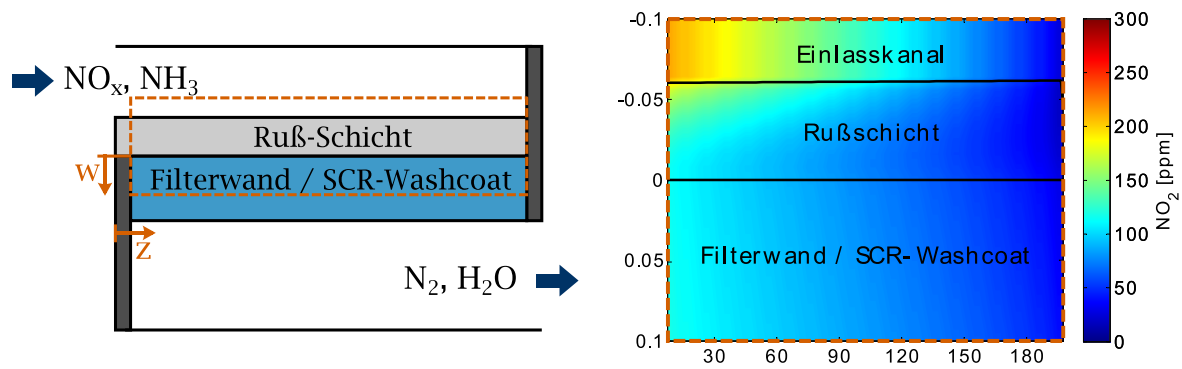


Abbildung 4.51: Darstellung der NO_2 -Konzentration im radialen Schnitt durch einen Einlasskanal und die angrenzende Wand über der Filterlänge

und einen Teil der Filterwand ($w \geq 0$) über der Länge z des Filters dar. Die Verschlussstopfen des Filters werden in der Darstellung dabei sowohl auf der Einlass-, als auch auf der Auslassseite nicht berücksichtigt. Das Diagramm beginnt daher bei $z = 5 \text{ mm}$ und endet bei dem 8“ langen SDPF mit $z = 198,5 \text{ mm}$.

In Abbildung 4.52 ist ein Vergleich der abgebauten Rußmenge zwischen dem cDPF und dem SDPF mit und ohne aktive HWL Dosierung ($\alpha = 0$ und $\alpha = 1$) für den konstanten Basisbetriebspunkt dargestellt.

Es zeigt sich dabei qualitativ dasselbe Ergebnis wie bei den im vorherigen Kapitel

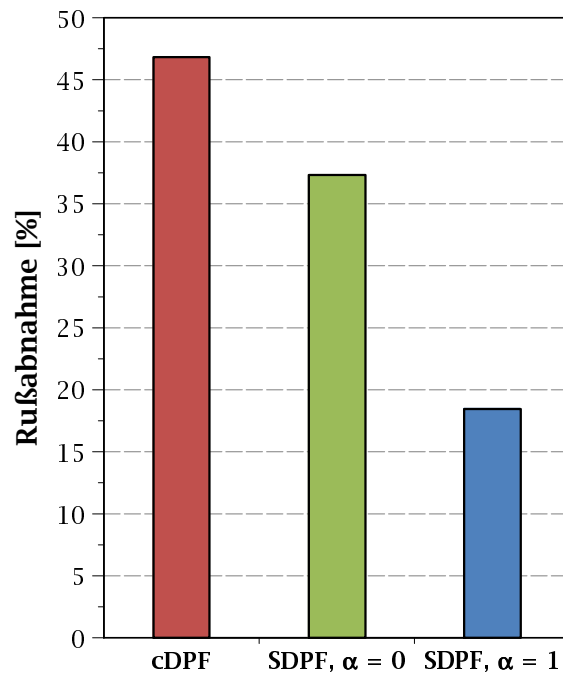


Abbildung 4.52: Vergleich der Rußabnahme bei den verschiedenen Varianten am Basispunkt

durchgeführten Messungen (siehe Abbildung 4.44). Der cDPF hat nach 3000 s mit 47 % die größte Massenabnahme zu verzeichnen, während der SDPF ohne Dosierung etwas weniger Ruß abbaut (37 %). Der Einfluss der HWL-Dosierung auf den kontinuierlichen Rußabbrand ist auch in der Simulation deutlich zu erkennen, die Rußmasse nimmt an diesem konstanten Betriebspunkt nur um 18 % ab.

Die Rußbelastung des Filters an einem stationären Betriebspunkt mit einer sehr hohen Schwarzauchzahl ($FSN = 3$), die für die Kalibrierung der Rußabbrandkinetik durchgeführt wurde, scheint im Vergleich zu der im vorherigen Kapitel durchgeführten Beladung im NEFZ (siehe Abbildung 4.43) qualitativ keinen grundsätzlichen Unterschied in ihrem Verhalten bezüglich des kontinuierlichen Abbrands mit NO_2 zu zeigen. Der Effekt des verminderten Rußabbaus aufgrund der auf dem SDPF stattfindenden SCR-Reaktionen tritt bei beiden Berufsarten in ähnlicher Weise auf.

Die Unterschiede beim kontinuierlichen Rußabbrand bei den verschiedenen betrachteten Varianten sind hauptsächlich auf die Verteilung von NO_2 im Ruß zurückzuführen, wie Abbildung 4.53 für die beiden Zeitpunkte $t = 100$ s und $t = 3000$ s zeigt.

Beim cDPF zeigt sich vor allem in der vorderen Hälfte der zonierten Filterwand aufgrund der NO_2 -Bildung (siehe Kapitel 2.3.2.3) und dessen Rückdiffusion eine sehr hohe NO_2 -Konzentration in der Rußschicht bei $t = 100$ s. Dies führt zu einer sehr starken Abnahme der Rußbelastung in diesem Bereich, wie Abbildung 4.53 (b) zeigt. Beim SDPF ohne aktive HWL-Dosierung entsteht kein zusätzliches NO_2 in der Wand, weshalb insgesamt die NO_2 -Konzentration im Ruß deutlich niedriger ausfällt. In der Filterwand ist noch eine Restmenge an NO_2 vorhanden, welche nicht über die Gleichung 2.21 oder 2.22 umgesetzt wurde. Die Rußoberfläche zum Zeitpunkt $t = 3000$ s zeigt sowohl im vorderen als auch im hinteren Teil des Filters einen deutlich geringeren Abbau im Vergleich zum cDPF (siehe Abbildung 4.53 (c) und (d)). Beim SDPF mit aktiver HWL-Dosierung ($\alpha = 1$) ist in der Filterwand zu beiden Zeitpunkten ($t = 100$ s und $t = 3000$ s) aufgrund der schnellen SCR-Reaktion nach Gleichung 2.38 kein NO_2 mehr vorhanden. Das größere Konzentrationsgefälle zwischen dem Einlasskanal und der Filterwand sorgt für eine verstärkte Diffusion von NO_2 in diese Richtung, weshalb insgesamt die im Ruß vorhandene Stickstoffdioxidmenge und damit die Aktivität des kontinuierlichen Rußabbrands abnimmt (siehe Abbildung 4.53 (e) und (f)).

Ausgehend vom Basispunkt mit $T_{vor\ Filter} = 420$ °C wurden für die drei betrachteten Varianten weitere Simulationen bei $T_{vor\ Filter} = 375$ °C und $T_{vor\ Filter} = 330$ °C durch-

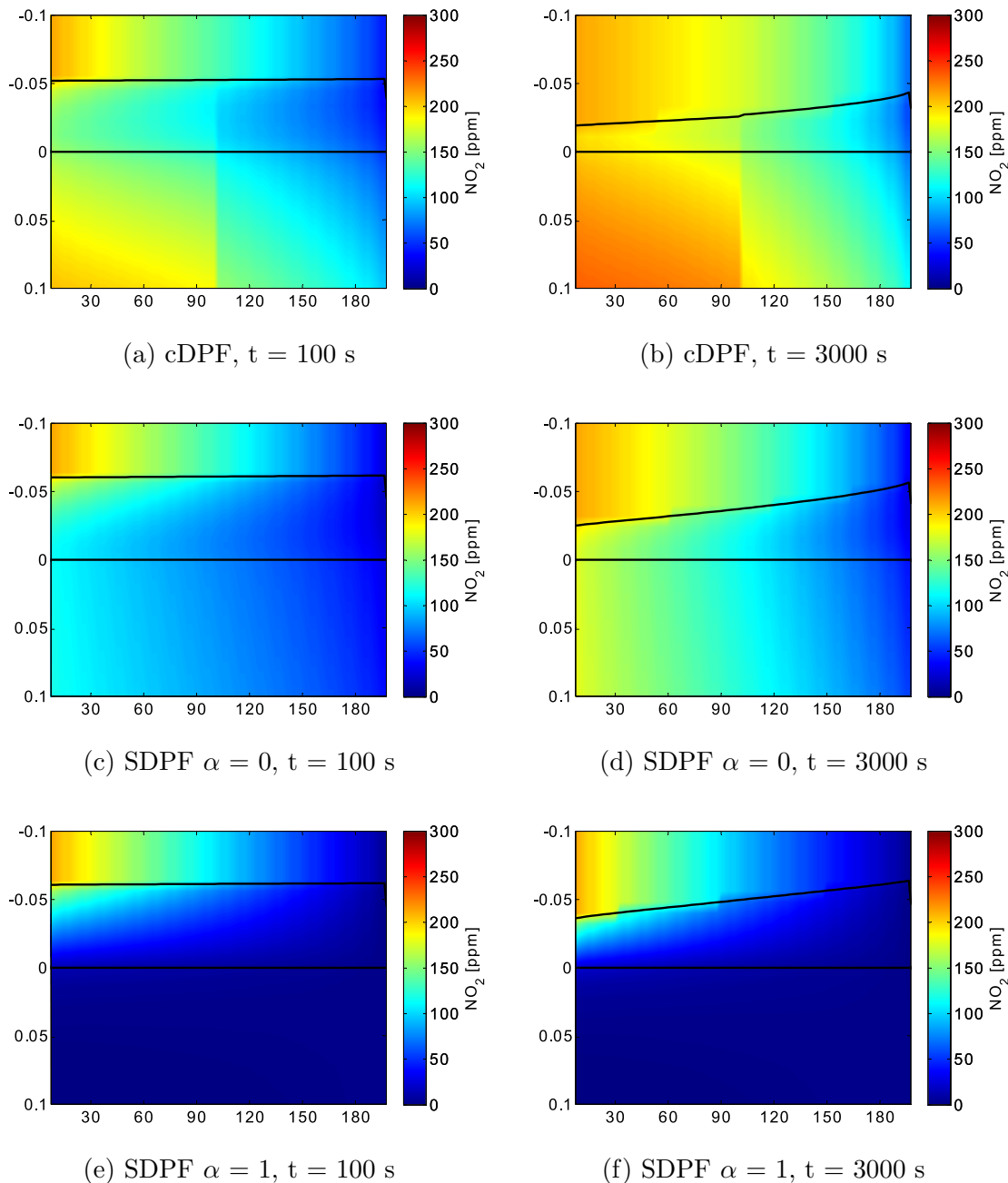


Abbildung 4.53: NO_2 -Verteilung im Filter bei den verschiedenen Varianten am Basispunkt zum Zeitpunkt $t = 100$ s und $t = 3000$ s

geführt. Der Unterschied in der Rußabnahme zwischen dem cDPF und SDPF ohne HWL-Dosierung wird zu niedrigen Temperaturen hin deutlich geringer, wie [Abbildung 4.54](#) zeigt. Da bei niedrigen Temperaturen der kontinuierliche Rußabbrand hauptsächlich durch die langsamere Reaktionskinetik beeinträchtigt wird (siehe Kapitel 2.1.2), ist der Einfluss des NO_2 -Anteils dort deutlich weniger ausgeprägt. Bei der Simulation mit aktiver HWL-Dosierung ($\alpha = 1$) verbessert sich bei niedrigeren Temperaturen aufgrund der geringeren Ammoniakoxidation der NO_x -Umsatz sogar leicht

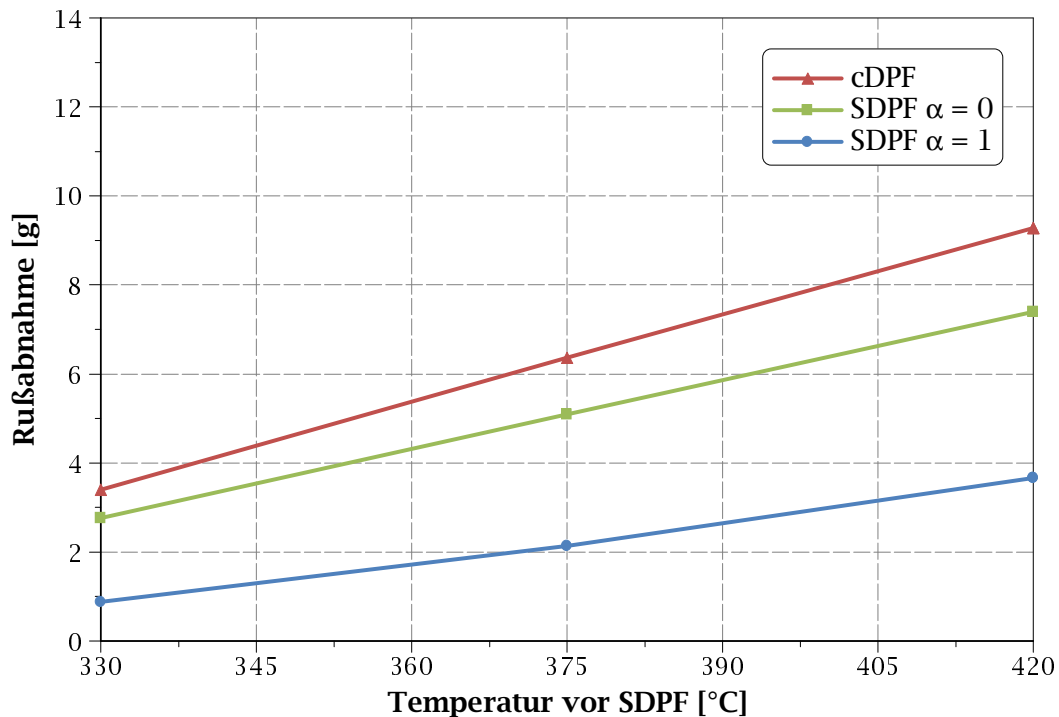


Abbildung 4.54: Kontinuierlicher Rußabbrand bei den verschiedenen Filtervarianten zwischen $T_{vor\ Filter} = 330\text{ °C}$ und $T_{vor\ Filter} = 420\text{ °C}$

(siehe Kapitel 2.3.2.5), weshalb auch hier durch die SCR-Reaktion dem kontinuierlichen Rußabbrand NO_2 entzogen und dieser dadurch deutlich abgeschwächt wird. Diese Simulationsergebnisse decken sich ebenfalls sehr gut mit den im vorherigen Kapitel am Motorprüfstand durchgeführten Messungen (siehe Abbildung 4.44).

Bei einer Erhöhung der Raumgeschwindigkeit ($SV = 100000\text{ h}^{-1}$) nimmt der Unterschied in der Rußabnahme zwischen dem cDPF und dem SDPF mit und ohne NH_3 -Dosierung ebenfalls ab, da dort der Einfluss des beim cDPF in der Filterwand gebildeten NO_2 auf die Rußschicht deutlich geringer wird. Der Abstand zwischen dem SDPF mit $\alpha = 0$ und $\alpha = 1$ hingegen ändert sich über der Raumgeschwindigkeit nicht (Siehe Anhang A.3). Des Weiteren wurde beim SDPF das NO_2/NO_x -Verhältnis am Eingang des Filters zwischen 15 % und 60 % variiert. Bei höherem NO_2 -Anteil zeigt sich ein stärkerer Einfluss der Ammoniakdosierung, da dort mehr NO_2 über die SCR-Reaktion verbraucht wird. Bei einem geringeren NO_2 -Anteil hingegen wird der ebenfalls deutlich niedrigere Rußabbrand durch die HWL-Dosierung weniger gehemmt (Siehe Anhang A.3).

Um zu sehen, wie stark die HWL-Dosierung, beziehungsweise der NO_x -Umsatz den Rußabbau mit NO_2 beeinflusst, wurde für den SDPF in weiteren Simulationsrechnun-

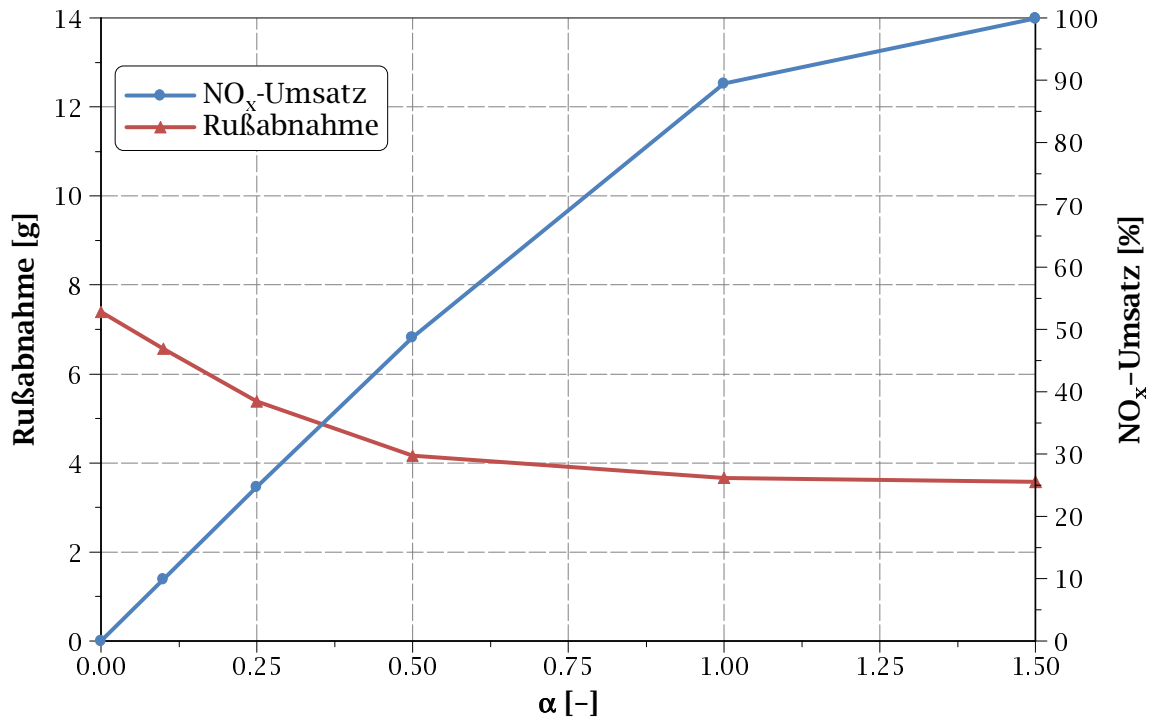


Abbildung 4.55: Kontinuierlicher Rußabbrand und NO_x-Umsatz über α beim SDPF

gen die NH₃-Eingangsmenge zwischen $\alpha = 0$ und $\alpha = 1,5$ variiert. In Abbildung 4.55 ist die Rußabnahme und der NO_x-Umsatz über α dargestellt. Zwischen $\alpha = 0$ und $\alpha = 1$ steigt mit zunehmender NH₃-Dosiermenge der NO_x-Umsatz beinahe linear an, während die abgebaute Rußmasse erst stark abnimmt und sich zu $\alpha = 1$, beziehungsweise $\alpha = 1,5$ hin kaum noch ändert. Der vollständige NO_x-Umsatz wird aufgrund der zunehmenden NH₃-Oxidation bei hohen Temperaturen erst bei $\alpha = 1,5$ erreicht, wobei diese Umsatzsteigerung keinen starken Einfluss auf die Rußabnahme mehr hat.

Die deutlich schneller ablaufende SCR-Reaktion nach Gleichung 2.38 entzieht selbst bei niedrigen Dosiermengen dem kontinuierlichen Rußabbrand das benötigte NO₂, was in Abbildung 4.56 zu sehen ist. Bei aktiver NH₃-Dosierung fällt die NO₂-Konzentration beinahe unabhängig von α in der Wand sofort auf 0 ppm ab, was wiederum eine Abnahme der NO₂-Menge in der Rußschicht und somit einen geringeren Rußabbau bedeutet (siehe Abbildung 4.56 (d)-(f)). Nur bei sehr kleinen Dosiermengen ($\alpha \leq 0,25$) wird NO₂ in der Filterwand nicht vollständig umgesetzt, was sich aufgrund des niedrigeren Konzentrationsgefälles vom Einlasskanal zur Wand positiv auf den Rußabbrand auswirkt (siehe Abbildung 4.56 (b)-(c)).

Die Konkurrenz um das vorhandene NO₂ beim SDPF wirkt sich nicht nur auf den kontinuierlichen Rußabbau, sondern auch in geringer Weise auf den NO_x-Umsatz aus,

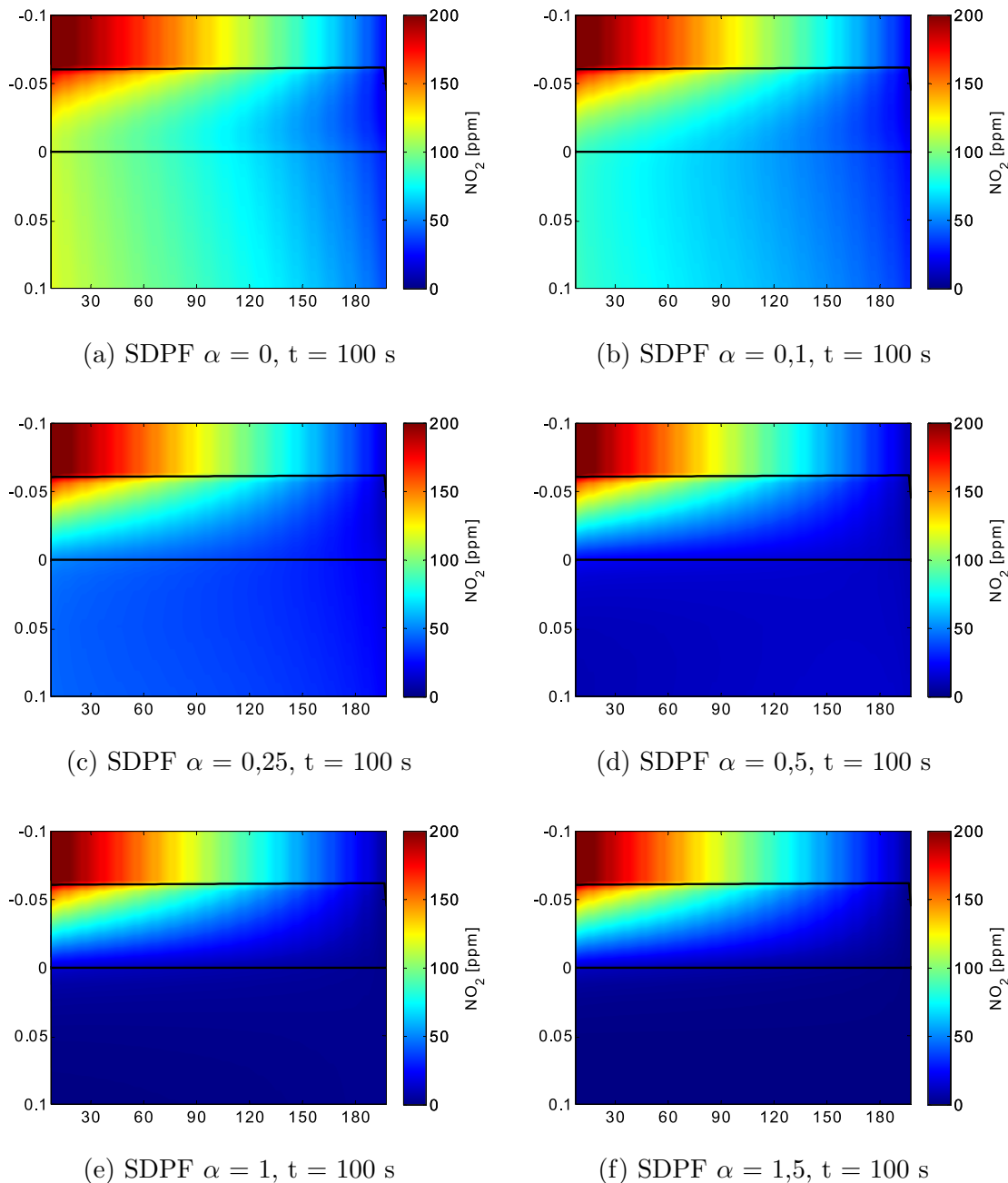


Abbildung 4.56: NO_2 -Verteilung im SDPF bei unterschiedlichen α zum Zeitpunkt $t = 100$ s

wie [Abbildung 4.57](#) zeigt. Mit einer steigenden Anfangsrußbelastung von 0 g/l auf 6 g/l verringert sich der NO_x -Umsatz um ca. 2 %, da ein Teil der vorliegenden NO_2 -Menge für den kontinuierlichen Rußabbrand verbraucht wird und sich somit ein schlechteres NO_2/NO_x -Verhältnis für die schnelle SCR-Reaktion (Gleichung 2.38) in der Filterwand einstellt. Dieser hier eher geringe Einfluss kann sich unter anderen Randbedingungen noch deutlich stärker auswirken, wie in den im Kapitel 4.2.2.3 folgenden Messungen noch gezeigt wird. Wie erwartet ändert sich bei unterschiedlichen Rußbelastungsmengen

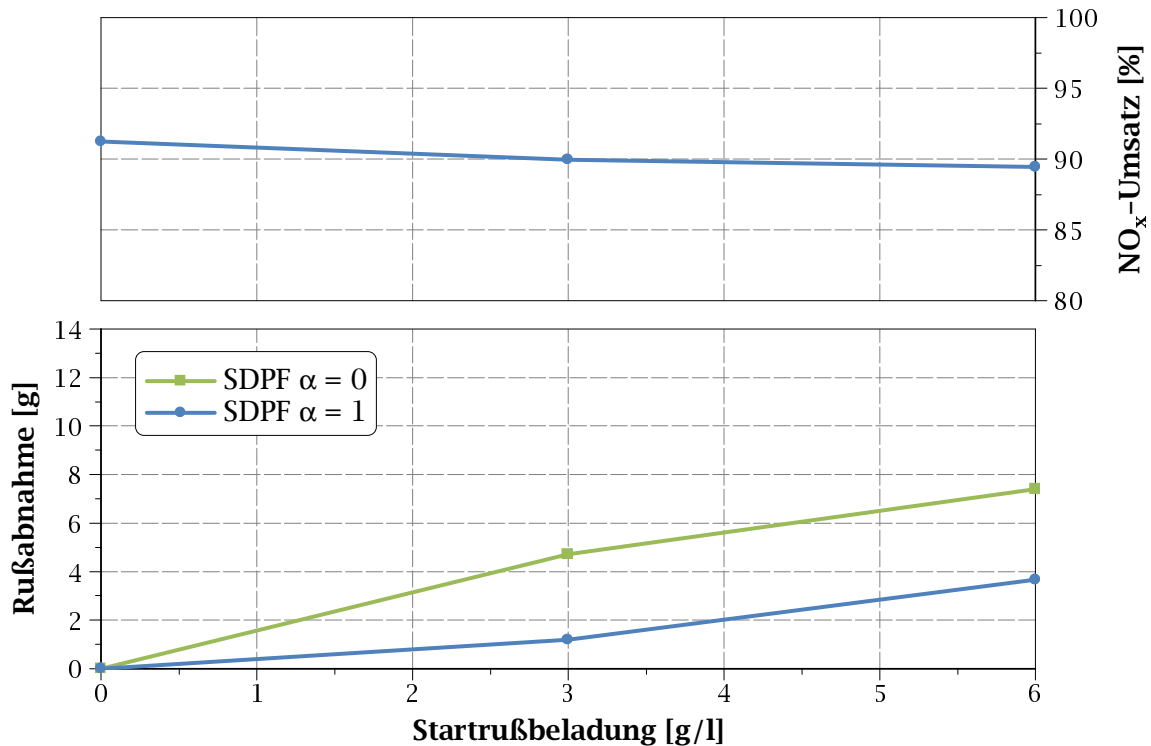


Abbildung 4.57: Kontinuierlicher Rußabbrand und NO_x-Umsatz beim SDPF für verschiedene Anfangsbelastungen

das Verhältnis der Rußabnahme zwischen dem SDPF mit $\alpha = 0$ und $\alpha = 1$ beim kontinuierlichen Rußabbrand nicht.

Zusammenfassung / Fazit

Die durchgeführten Simulationsrechnungen zeigen, dass die Verschlechterung des kontinuierlichen Rußabbrands beim SDPF mit aktiver HWL-Dosierung vor allem auf den NO₂-Verbrauch der im Vergleich deutlich schneller ablaufenden SCR-Reaktion (Gleichung 2.38) in der Filterwand zurückgeführt werden kann. Der höhere Konzentrationsgradient vom Einlasskanal in die Wand des Substrats führt zu einer verstärkten NO₂-Diffusion in diese Richtung und somit zu einer Abnahme der NO₂-Konzentration in der Rußschicht (siehe Kapitel 2.1.3.1). Im Vergleich zur Motorprüfstandsmessung wird im Modell die hieraus bedingte Abnahme der Rußabbrandaktivität etwas unterschätzt, weshalb eine direkte Wechselwirkung zwischen NH₃ und Ruß nicht auszuschließen ist und noch detaillierter untersucht werden sollte.

Die Variation der Temperatur, der Raumgeschwindigkeit, der Rußbelastung und des NO₂/NO_x-Verhältnisses zeigen kein Verbesserungspotential für den kontinuierlichen

Rußabbrand mit aktiver HWL-Dosierung beim SDPF auf. Nur die deutlich Absenkung der HWL-Dosiermenge wirkt sich positiv aus, was aber aufgrund der dadurch stark erhöhten NO_x -EoP-Emissionen im Hinblick auf die zukünftig steigenden RDE-Anforderungen (siehe Kapitel 2.4.1) keine wirkliche Option darstellt. Theoretisch wäre aber eine Betriebsstrategie denkbar, die nur in dem für den kontinuierlichen Rußabbrand günstigen Temperaturbereich in Abhängigkeit der Rußbeladung die HWL-Dosiermenge reduziert und somit das DPF-Regenerationsintervall auf Kosten einer höheren NO_x -Emission verlängert.

4.2.2.2 SCR-Aktivität auf Ruß

Zusätzlich zum kontinuierlichen Rußabbrand mit NO_2 , der durch die HWL-Dosierung vor SDPF beeinflusst wird, können sich in der Rußschicht aufgrund des vorliegenden Ammoniaks noch weitere Reaktionen ergeben. Die genaue Kenntnis über den Ablauf der dort stattfindenden Reaktionen ist vor allem für die Betriebsstrategie, die Onboard-Überwachung des SDPF sowie für die im Motorsteuergerät hinterlegten Modelle von großer Bedeutung. Daher wurden zur Untersuchung möglicher Zusammenhänge Messungen an einem unbeschichteten SDPF-Substrat durchgeführt. Mit diesem Filter ist es möglich, eine Überlagerung der in der Rußschicht stattfindenden Reaktionen mit denen im SCR-Washcoat zu vermeiden und somit eine klare Trennung der Effekte darzustellen.

Als Versuchsaggregat wurde ein OM651-Dieselmotor in der Basisausführung ohne ND-AGR (siehe Kapitel 3.1.1) verwendet. Der Aufbau der Abgasanlage ist schematisch in Abbildung 4.58 dargestellt. Als DOC wurde ein ungealterter Katalysator (siehe Kapitel 2.3.2.1.3) mit einer hohen Zelligkeit (600 cps) verwendet (RAC 230491, $V = 1,6 \text{ l}$). Das Volumen des unbeschichteten SDPF-Substrats (MSC14-RH) beträgt $2,5 \text{ l}$. Am Ende der Abgasanlage ist zusätzlich noch ein SCR-Katalysator (DF504B, $V = 2,5 \text{ l}$) verbaut, um insgesamt einen realistischen Gegendruck zu erzeugen.

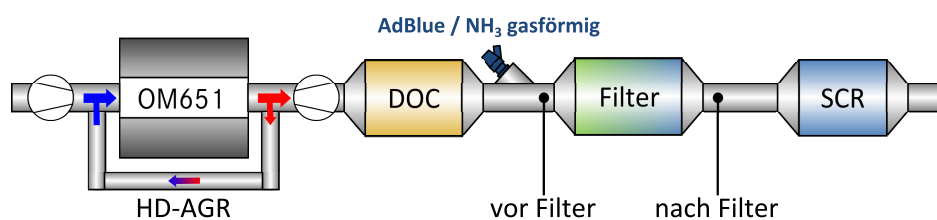


Abbildung 4.58: Übersicht Prüfstands Aufbau

BP	N	Moment	$T_{vor Filter}$	SV
[-]	[1/min]	[Nm]	[°C]	[1/h]
1	1550	59,6	180	20000
2	1500	66,3	200	20000
3	1350	92,4	250	21000
4	2000	149,1	300	49000
5	2500	272,6	400	103000
6	2700	326,2	480	140000

Tabelle 4.5: Untersuchte Betriebspunkte

Für die Untersuchungen wurden Messungen an einzelnen Stationärpunkten mit unterschiedlicher Raumeschwindigkeit durchgeführt, die einen Temperaturbereich von $T_{vor Filter} = 180 \text{ °C}$ bis 480 °C abdecken. Dieser Bereich wurde so gewählt, da bei niedrigeren Temperaturen eine HWL-Dosierung nicht sinnvoll ist, und bei höheren Temperaturen eine Oxidation des Ammoniaks (siehe Kapitel 2.3.2.5) und ein langsam einsetzender aktiver Rußabbrand stattfindet (siehe Abschnitt 2.3.2.3). Die einzelnen Betriebspunkte sind in [Tabelle 4.5](#) zusammengefasst.

Die Rußbelastung des Filters auf 6 g/l wurde an einem Stationärpunkt bei einer Drehzahl $N = 2000 \text{ 1/min}$ und einem effektiven Mitteldruck von $p_{m,eff} = 4 \text{ bar}$ durchgeführt. Dabei wurde die AGR-Rate erhöht und während der Berußung entsprechend nachgeregelt, um eine möglichst konstante Schwarzrauchzahl von $FSN = 1$ einzustellen. Die HWL-Dosierung wurde während der Filterbelastung deaktiviert, die Konditionierung und Wägung der Filter erfolgte wie in Kapitel 3.1.2.1 beschrieben.

Wie in Kapitel 2.3.2.5 dargestellt, findet ein Teil der Hydrolyse nach Gleichung 2.35 auf dem SCR-Katalysator beziehungsweise dem SDPF selbst statt. Da beim unbeschichteten Filter eine vollständige Hydrolyse bis zum Kontakt mit der Rußschicht nicht gewährleistet werden kann, wurden die Messungen zusätzlich zur HWL-Dosierung mit einer gasförmigen NH_3 -Dosierung durchgeführt. Die Dosiermenge wurde in beiden Fällen zwischen $\alpha = 1$ und $\alpha = 2$ variiert.

In [Abbildung 4.59](#) ist ein Vergleich zwischen einem leeren und dem mit 6 g/l beladenen Filter mit einer gasförmigen NH_3 -Dosierung dargestellt.

Im Bereich bis $T_{vor Filter} = 300 \text{ °C}$ zeigt sich über den mit Ruß beladenen Filter durch die NH_3 -Dosierung mit $\alpha = 1$ ein Stickoxidumsatz von bis zu 10 % . Mit einer überstöchiometrischen NH_3 -Dosierung ($\alpha = 2$) lässt sich beim Stationärpunkt mit

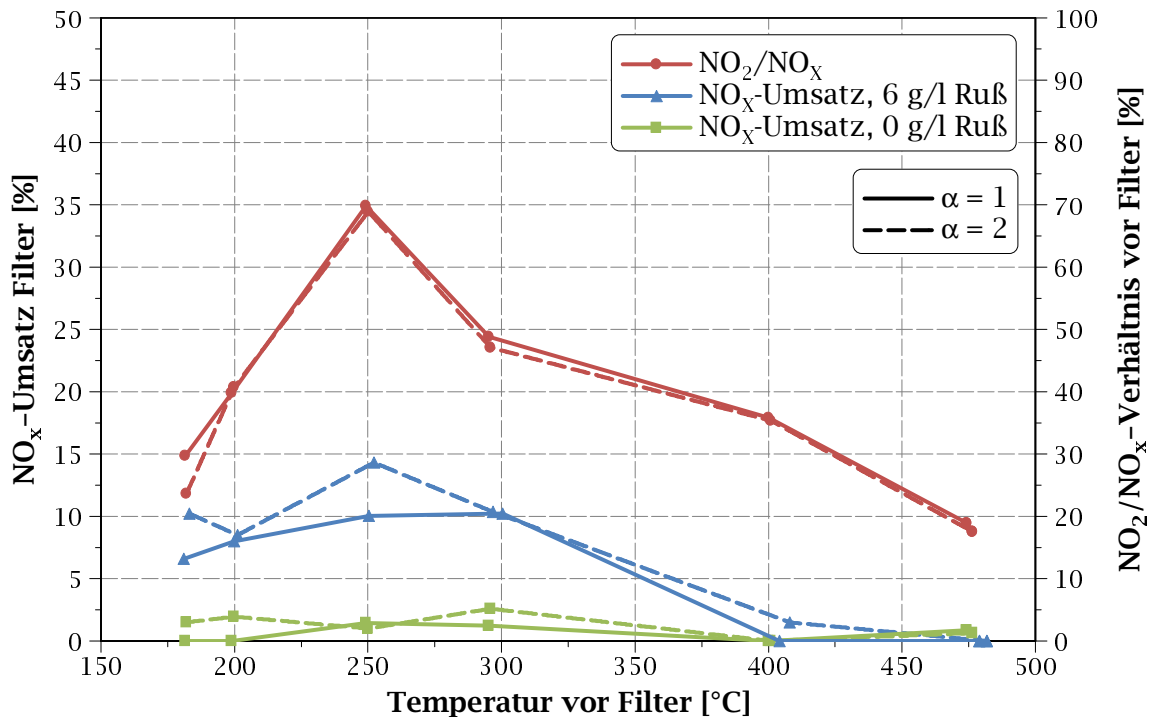


Abbildung 4.59: NO_x-Umsatz über unbeschichteten SDPF mit 0 und 6 g/l Rußbeladung und gasförmiger NH₃-Dosierung ($\alpha = 1$ und $\alpha = 2$)

$T_{vor\ Filter} = 250\text{ °C}$, an dem sich ein sehr hoher NO₂-Anteil von 70 % einstellt, eine Steigerung des NO_x-Umsatzes auf 15 % erreichen. Bei den anderen Betriebspunkten scheint der niedrigere NO₂-Anteil der begrenzende Faktor zu sein, da sich hier durch die Überdosierung keine Verbesserung des NO_x-Umsatzes mehr ergibt. Beim Filter ohne Rußbeladung zeigt sich hingegen in beiden Fällen kein Stickoxidumsatz. Alleine die Anwesenheit von Ruß auf dem unbeschichteten Filter scheint diesen zu unterstützen, beziehungsweise überhaupt erst zu ermöglichen. Eine katalytische Wirkung des Substratmaterials (siehe Kapitel 2.3.2.1.1) lässt sich somit ebenfalls ausschließen.

Diese Ergebnisse werden durch eine Laborstudie von Mehring et al. [147] bestätigt, bei welcher ebenfalls ein Stickoxidumsatz über verschiedene Rußarten in einem Temperaturbereich von 200 bis 350 °C nachgewiesen werden konnte. Es wird dabei gezeigt, dass die Umsetzung nur in Anwesenheit von NO₂ erfolgt. Bei einer Messung mit reinem NO findet keine Reaktion statt, was sich ebenfalls sehr gut mit den erzielten Messergebnissen deckt ($U_{NO_x, max}$ bei $NO_{2, max}$). Die Stickoxidumsetzung läuft stöchiometrisch gesehen analog zur „NO₂“- (Gleichung 2.39) und zur „schnellen“ SCR-Reaktion (Gleichung 2.38) ab, wobei diese sich vom Reaktionsmechanismus her aber unterscheiden. In Abbildung 4.60 ist der von Mehring et al. vorgestellte Mechanismus für die Umsetzung

Gesamtreaktionsmechanismus für "NO₂"- und "schnelle"-SCR-Reaktion

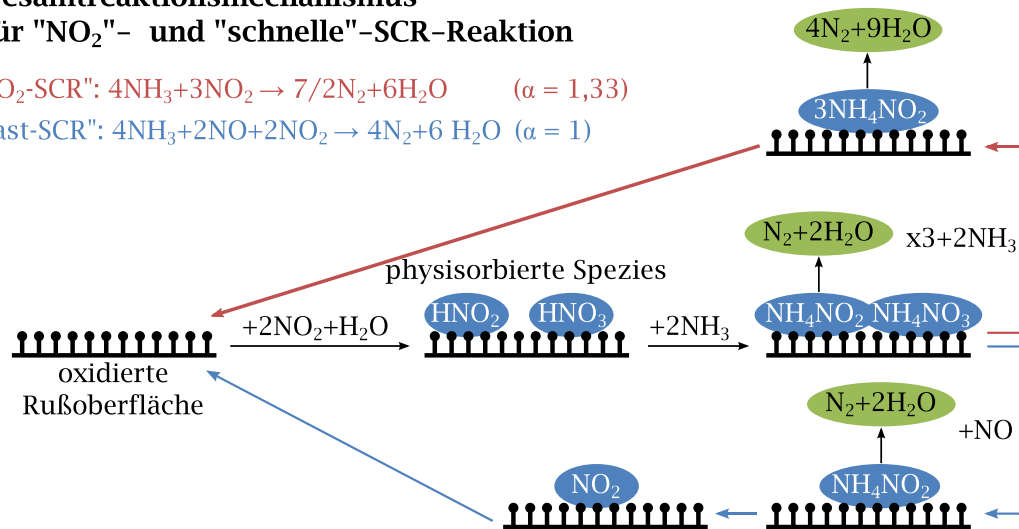


Abbildung 4.60: Vorgeschlagener Mechanismus für SCR auf Dieselruß [147]

von NO_x an Dieselruß dargestellt.

Beim Umsatz der Stickoxide in der Rußschicht wird dabei der Ruß selbst nicht abgebaut, sondern bietet ähnlich wie ein Katalysator nur eine Oberfläche zur Adsorption von NH₃ und NO₂ an (siehe Kapitel 2.1.3). Daher kann speziell bei dieser spezifischen Reaktion von einer katalytischen Wirkung des Rußes gesprochen werden [147].

Als mögliches Nebenprodukt kann bei der SCR-Reaktion auf Dieselruß in geringer Menge auch Lachgas entstehen [147]. Da N₂O vor allem für die zukünftige US-Gesetzgebung von großer Bedeutung ist (siehe Kapitel 2.2.5), wurden die durchgeführten Messungen analog zum Abschnitt 4.1.1 speziell in dieser Hinsicht betrachtet und ausgewertet. Abbildung 4.61 zeigt die N₂O-Konzentrationen vor und nach Filter für den Fall mit und ohne aktive NH₃-Dosierung, bei einer Rußbeladung von 0 und 6 g/l.

Ohne aktive NH₃-Dosierung liegen die Konzentrationen des vor Filter am DOC gebildeten Lachgases (siehe Kapitel 2.3.2.2) und nach Filter für 0 und 6 g/l Beladung übereinander. Es entsteht keine zusätzliche Menge an N₂O über dem unbeschichteten SDPF-Substrat. Mit aktiver Dosierung steigt vor allem im oberen Temperaturbereich ($T_{\text{vor Filter}} \geq 400$ °C) die N₂O-Konzentration nach Filter an. Da dies unabhängig von der Rußbeladung auch beim leeren Filter zu beobachten ist, kann dieser Effekt auf eine beginnende NH₃-Oxidation nach Gleichung 2.43 zurückgeführt werden. Im Bereich $T_{\text{vor Filter}} \leq 300$ °C, in dem bei aktiver NH₃-Dosierung Stickoxide umgesetzt werden, zeigt sich absolut betrachtet nur ein sehr geringer Anstieg der gemessenen Lachgaskonzentration. Es ist somit nicht mit einer wesentlichen Steigerung der N₂O-Emissionen

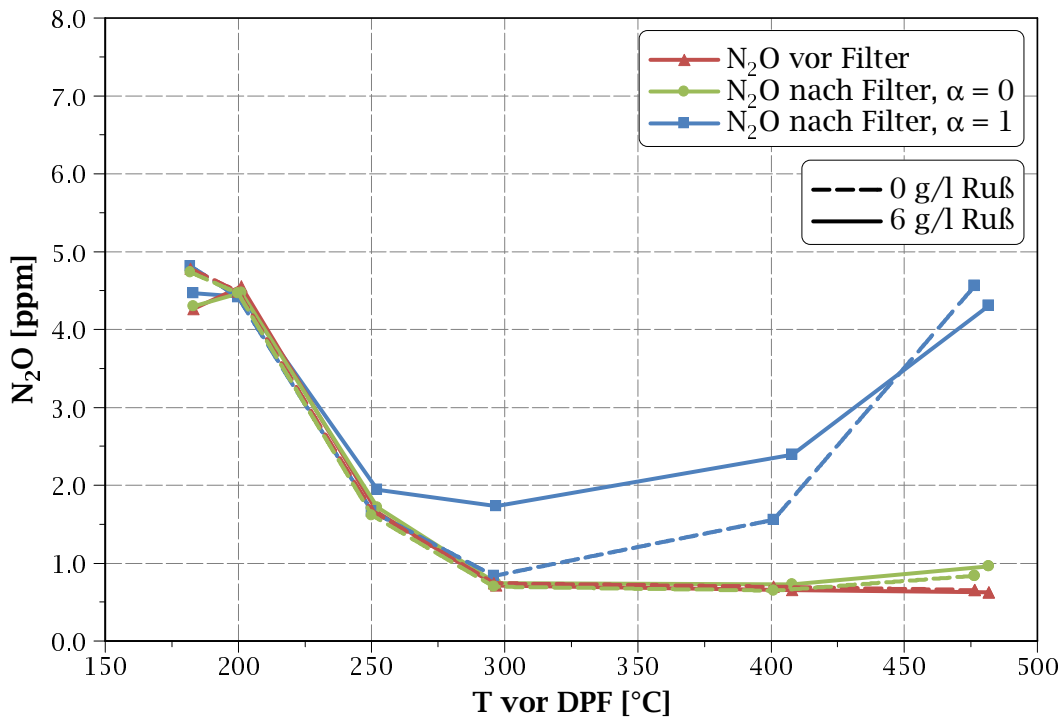


Abbildung 4.61: N₂O-Konzentration vor und nach Filter bei einer Rußbelastung von 0 g/l und 6 g/l ($\alpha = 0$ und $\alpha = 1$)

bei einem motornahen SCR-System aufgrund der NO_x-Konversion auf Ruß zu rechnen. Die bisher in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse, sowie die von Mehring et al. [147] durchgeführten Laboruntersuchungen, wurden mit einer gasförmigen NH₃-Dosierung erzielt. Um zu sehen, ob die gemessenen Effekte auch bei der Dosierung von flüssiger HWL und somit im Normalbetrieb des SCR-Systems auftreten, wurden entsprechende Vergleichsmessungen mit $\alpha = 1$ und $\alpha = 2$ durchgeführt. Abbildung 4.62 zeigt den NO_x-Umsatz über dem unbeschichteten, mit 6 g/l Ruß beladenen SDPF für die gasförmige NH₃- und die flüssige HWL-Dosierung.

Bei stöchiometrischer Dosierung ($\alpha = 1$) zeigt sich bei der HWL-Dosierung im Vergleich zum gasförmig dosierten Ammoniak eine Verschlechterung des NO_x-Umsatzes, da aufgrund einer nicht vollständig abgelaufenen Hydrolyse (Gleichung 2.35) bei der HWL-Dosierung eine niedrigere NH₃-Menge vor Filter vorliegt. Bestätigt wird dies durch die hohen Isocyan säurekonzentrationen nach Filter bei der Dosierung mit flüssiger HWL (siehe Anhang A.4). Bei überstöchiometrischer Dosierung mit $\alpha = 2$ zeigt sich insgesamt ein geringerer Einbruch des Stickoxidumsatzes, ein größerer Unterschied ist nur im Stationärpunkt mit $T_{vor\ Filter} = 250\text{ °C}$ zu erkennen. An diesem Punkt, der einen sehr hohen NO₂-Anteil aufweist, reicht bei Überdosierung die NH₃-Menge vor Filter,

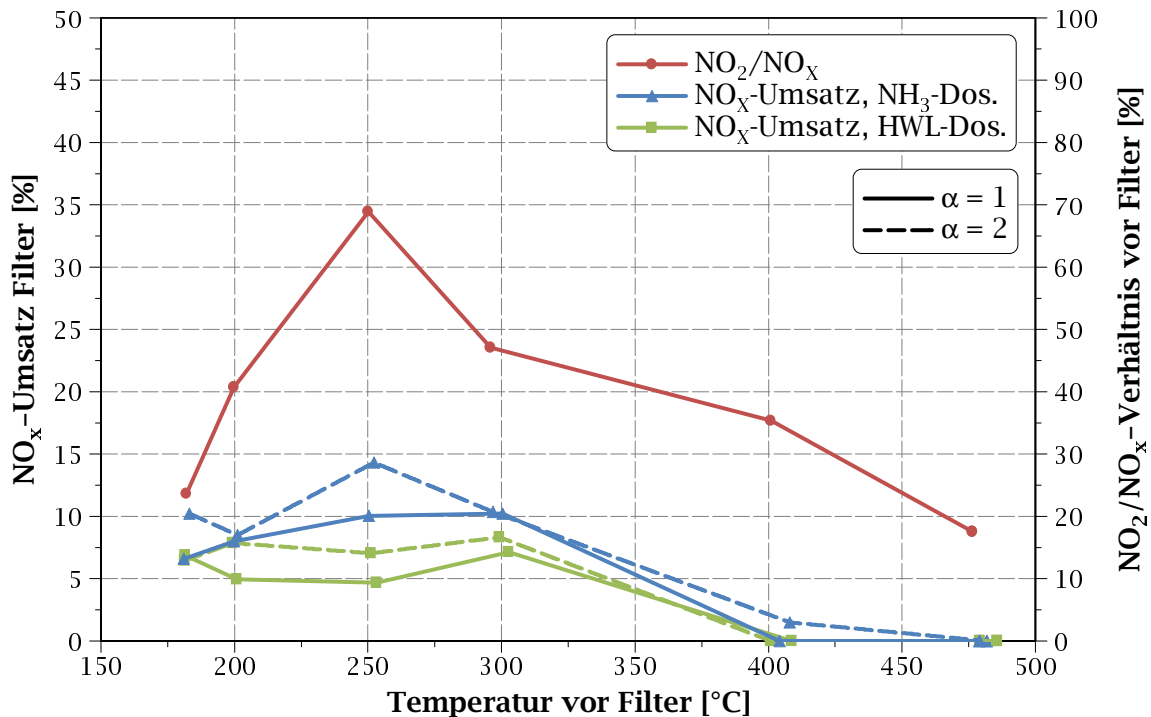


Abbildung 4.62: Vergleich des NO_x-Umsatzes zwischen gasförmiger NH₃- und flüssiger HWL-Dosierung ($\alpha = 1$ und $\alpha = 2$)

die sich aufgrund der unvollständigen Hydrolyse ergibt, nicht aus, um denselben Stickoxidumsatz zu erreichen. Bei den anderen Betriebspunkten hingegen, an denen der NO_x-Umsatz durch die niedrigere NO₂-Menge begrenzt wird, ist die aus der HWL-Aufbereitung bis hierhin erzielte NH₃-Menge ausreichend, um ein Umsatzverhalten auf ähnlichem Niveau wie mit der gasförmigen NH₃-Dosierung darzustellen.

Zusammenfassung / Fazit

Bei Messungen mit einem unbeschichteten, mit 6 g/l Ruß beladenen Filter konnte bei gasförmiger NH₃-Dosierung bei hohen NO₂-Anteilen im Abgas (> 40 %) ein Stickoxidumsatz von bis zu 15 % erzielt werden. Dieses Ergebnis bestätigt eine von Mehring et al. [147] durchgeführte Laborstudie am Motorprüfstand. Es wird zudem gezeigt, dass der Effekt des NO_x-Umsatzes auf Dieselruß nicht nur bei gasförmig dosiertem Ammoniak, sondern auch im Normalbetrieb eines SCR-Systems mit flüssiger HWL (siehe Kapitel 2.3.2.5) in einem etwas geringeren Maße zu beobachten ist. Mit einer wesentlichen Zunahme der N₂O-Emissionen bei einem motornahen SCR-System aufgrund der NO_x-Konversion auf Ruß ist aufgrund der vorliegenden Messergebnisse nicht zu rechnen, was im Hinblick auf die Verschärfung der US-Emissionsgesetzgebung

[9], wie bereits in Kapitel 2.2.5 und 4.1.1 erwähnt, für den Einsatz eines motornahen SCR-Systems von großer Bedeutung ist.

Der Einfluss des NO_x -Umsatzes auf Dieselruß wird im folgenden Kapitel bei einem mit SCR-Washcoat beschichteten Partikelfilter genauer untersucht und bewertet. Ziel ist es hierbei zu überprüfen wie stark dieser Effekt dort ausfällt und ob dieser bei der Betriebsstrategie, bei der OBD oder bei den im Motorsteuergerät hinterlegten Modellen entsprechend berücksichtigt werden muss.

4.2.2.3 Einfluss von Ruß auf NO_x -Umsatz

Um die Auswirkungen von Ruß auf den Stickoxidumsatz über einen mit SCR-Washcoat beschichteten DPF genauer zu untersuchen, wurden Messungen an einem OM651-Versuchsmotor in der Basisausführung ohne ND-AGR (siehe Kapitel 3.1.1) durchgeführt. Der schematische Aufbau der Abgasanlage ist in Abbildung 4.63 dargestellt. Ziel dabei ist zu überprüfen, in wie weit sich die im vorherigen Kapitel festgestellte SCR-Aktivität von Ruß beim beschichteten SDPF auswirkt, beziehungsweise um zu sehen ob sich noch zusätzliche Effekte ergeben, die in der Betriebsstrategie oder der Überwachung des SPDF mit berücksichtigt werden müssen.

Das NO_2/NO_x -Verhältnis vor der SCR-Komponente hat einen sehr starken Einfluss auf deren NO_x -Umsatzverhalten (siehe Abbildung 2.20). Um den Einfluss der Rußbelastung bei verschiedenen NO_2 -Niveaus, und somit für die im Realbetrieb auftretenden Betriebszuständen zu untersuchen und zu bewerten wurden daher drei verschiedenen DOC-Technologien ($V = 1,6 \text{ l}$) mit unterschiedlichem Alterungszustand (siehe Kapitel 2.3.2.1.3) verwendet. In Tabelle 4.6 sind die wichtigsten Eigenschaften dieser DOC-Varianten und das bei den Messungen maximal erreichte NO_2/NO_x -Verhältnis dargestellt.

Als SDPF mit einem Volumen $V = 2,5 \text{ l}$ wurde die Beschichtungstechnologie SF611K auf einem MSC14-MTB-Substrat eingesetzt. Nach dem SDPF ist zusätzlich noch ein

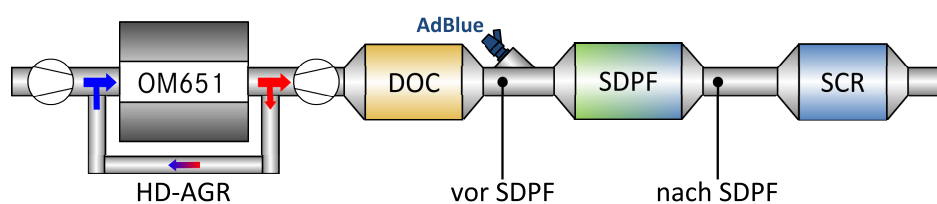


Abbildung 4.63: Übersicht Prüfstands Aufbau

Bezeichnung [-]	Beschichtung [-]	Pt/Pd [-]	PGM [g/ft ³]	NO ₂ /NO _{x, max} [%]	Alterung [-]
low NO ₂	RAC230495	2/1	150	43,5	16h750°C HT
mid NO ₂	RAC230501	3/2	150	50,8	16h750°C HT
high NO ₂	RAC230491	2/1	150	68,7	ungealtert

Tabelle 4.6: Übersicht über die eingesetzten DOC-Technologien

SCR-Katalysator (DF504B, V = 2,5 l) verbaut, um insgesamt ein realistisches Gegen-
druckverhalten zu erreichen.

Für die Messungen wurden analog zu den Untersuchungen in Kapitel 4.2.2.2 stationäre
Betriebspunkte verwendet, die einen Temperaturbereich von $T_{vor\ Filter} = 180\text{ °C}$ bis
480 °C abdecken (siehe Tabelle 4.5). Die Rußbeladung erfolgt ebenfalls auf dieselbe
Art und Weise wie im vorherigen Abschnitt, wobei die Beladung von 0 g/l bis 6 g/l im-
mer schrittweise um 1,5 g/l erhöht wird. Bei allen Betriebspunkten wird die jeweilige,
vom Steuergerät maximal zugelassene HWL-Menge dosiert, bis sich eine Ammoniak-
konzentration nach SDPF von 5 ppm einstellt. Bei diesem Zeitpunkt wird die Messung
abgebrochen und der maximale NO_x-Umsatz, der sich an diesem Punkt eingestellt hat,
als Messwert abgelegt.

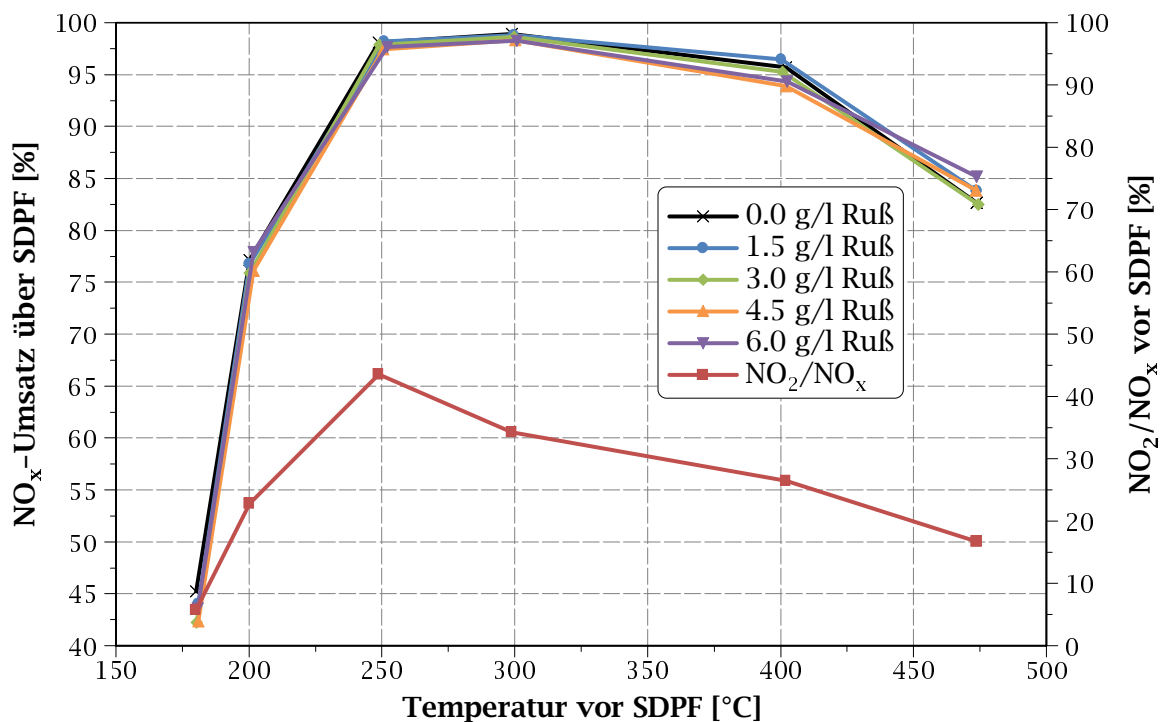


Abbildung 4.64: NO_x-Umsatz über SDPF mit einer Rußbeladung von 0 g/l bis 6 g/l
bei niedrigem NO₂-Niveau („low NO₂“-DOC)

In Abbildung 4.64 sind die NO_x -Umsatzraten für die „low NO_2 “-DOC-Variante für alle Rußbelastungen über der Temperatur vor SDPF dargestellt. Im Temperaturbereich $T_{\text{vor SDPF}} \leq 300 \text{ °C}$ zeigt sich bei den sehr niedrigen NO_2 -Anteilen kein Einfluss von Ruß auf den Stickoxidumsatz. Am Betriebspunkt bei $T_{\text{vor SDPF}} = 400 \text{ °C}$ hingegen fällt der NO_x -Umsatz mit steigender Rußbelastung leicht ab, was bereits im Kapitel 4.2.2.1.1 mit Hilfe der Simulation gezeigt wurde (siehe Abbildung 4.57). Der dort stattfindende kontinuierliche Rußabbrand nach Gleichung 2.21 und Gleichung 2.22 konkurriert mit der schnellen SCR-Reaktion (Gleichung 2.38) um das vorhandene NO_2 , was zu einem leichten Abfall des Stickoxidumsatzes führt. Mit einer HWL-Überdosierung wird, wie in Kapitel 4.2.2.1 gezeigt, der kontinuierliche Rußabbrand noch stärker unterdrückt, was zusammen mit dem größeren Angebot an NH_3 den NO_x -Umsatz wieder verbessert. Beim „mid NO_2 “-DOC zeigt sich mit zunehmender Rußbelastung eine leichte Verbesserung des NO_x -Umsatzes am Stationärpunkt mit $T_{\text{vor SDPF}} = 200 \text{ °C}$ (siehe Abbildung 4.65). Diese Umsatzsteigerung beim höheren NO_2/NO_x -Verhältnis deutet auf einen zusätzlichen Stickoxidumsatz in der Rußschicht hin, welcher im vorherigen Kapitel 4.2.2.2 am unbeschichteten Filter bereits gezeigt wurde.

Im Bereich $T_{\text{vor SDPF}} \geq 400 \text{ °C}$ ist im Vergleich zur „low NO_2 “-DOC-Variante derselbe

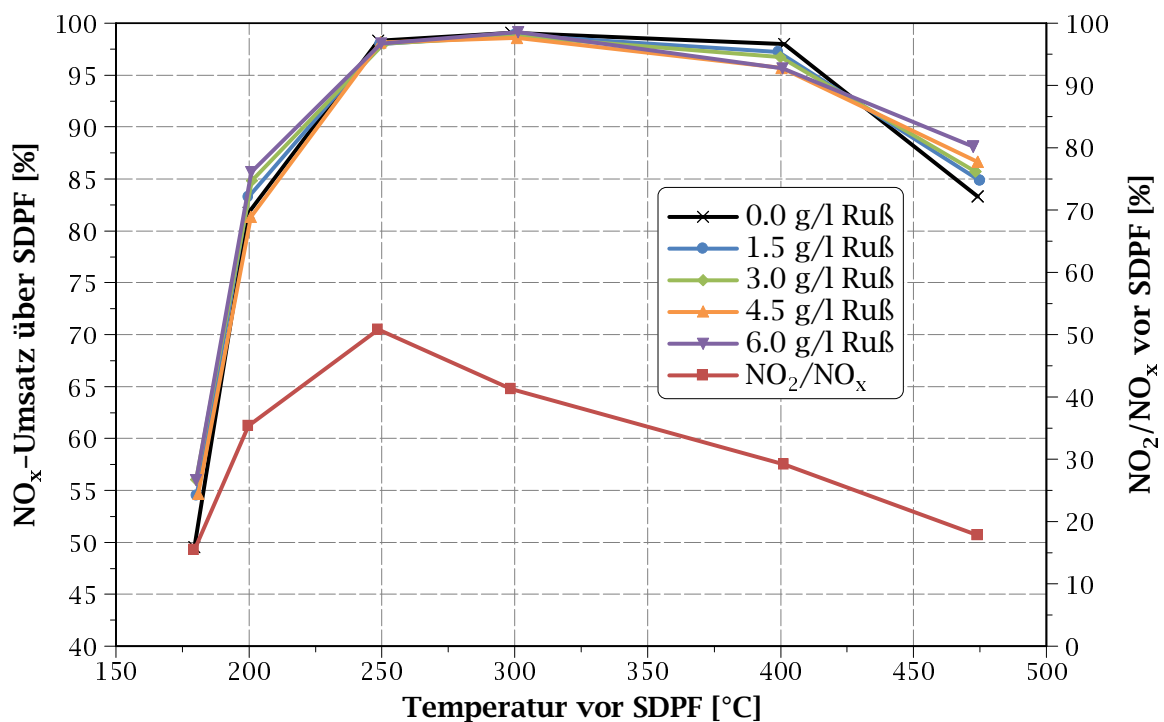


Abbildung 4.65: NO_x -Umsatz über SDPF mit einer Rußbelastung von 0 g/l bis 6 g/l bei mittlerem NO_2 -Niveau („mid NO_2 “-DOC)

Effekt der NO_x -Umsatzverschlechterung aufgrund des kontinuierlichen Rußabbrands zu erkennen, da sich bei beiden Oxidationskatalysatoren in diesem Bereich ungefähr dasselbe NO_2 -Niveau vor Filter einstellt. Die Streuung des NO_x -Umsatzes beim Punkt $T_{\text{vor SDPF}} = 480 \text{ }^\circ\text{C}$ ist auf schwierige Messbedingungen aufgrund des kaum mehr vorhandenen NH_3 -Einspeichervermögens des SDPF und der beginnenden NH_3 -Oxidation (Gleichung 2.42 - 2.42) zurückzuführen. Dies zeigt auch der Vergleich zum „low NO_2 “-DOC, bei dem an diesem Betriebspunkt keine Streuung des Stickoxidumsatzes trotz gleichem NO_2/NO_x -Verhältnis zu erkennen ist (siehe Abbildung 4.64).

In Abbildung 4.66 sind die NO_x -Umsatzraten für alle Rußbeladungsvarianten beim „high NO_2 “-DOC dargestellt. Hier zeigt sich nun sehr deutlich eine Verbesserung des NO_x -Umsatzes mit steigender Rußbeladung aufgrund der SCR-Aktivität in der Rußschicht (siehe Kapitel 4.2.2.2). Dabei wird im Vergleich zum unbeschichteten Filter am Stationärpunkt mit $T_{\text{vor SDPF}} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ mit ungefähr 15 % eine deutlich höhere Umsatzsteigerung bei einer Rußbeladung von 6 g/l erreicht, was auf einen höheren NO_2 -Anteil (+ 22,5 %) an diesem Punkt zurückzuführen ist (Vergleiche Abbildung 4.62 und 4.66). Am Betriebspunkt $T_{\text{vor SDPF}} = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt die Steigerung des Stickoxidumsatzes mit 6 g/l bei ungefähr 5 %, was sich sehr gut mit dem Ergebnis am unbeschichteten Filter

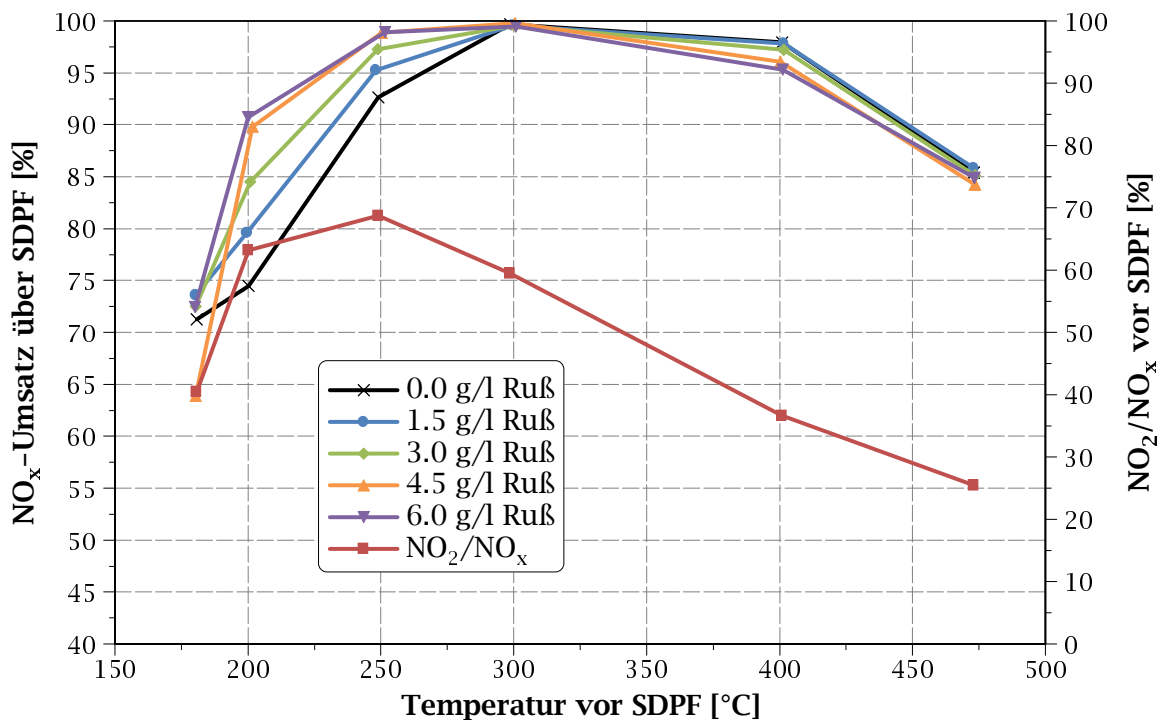


Abbildung 4.66: NO_x -Umsatz über SDPF mit einer Rußbeladung von 0 g/l bis 6 g/l bei hohem NO_2 -Niveau („high NO_2 “-DOC)

ter, an dem bei diesem Punkt wieder dasselbe NO_2/NO_x -Verhältnis vorliegt, deckt. Der Einfluss des bei $T_{\text{vor SDPF}} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ am unbeschichteten Filter gemessenen NO_x -Umsatzes von 7 - 8 % ist aufgrund der fast vollständigen Stickoxidumsetzung an diesem Betriebspunkt nicht mehr erkennbar. Eine Verlagerung der SCR-Aktivität vom SCR-Washcoat auf den Ruß ist aber nicht auszuschließen.

Bei $T_{\text{vor SDPF}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigt sich analog zu den anderen DOC-Varianten eine leichte Verschlechterung im Stickoxidumsatz, wobei der NO_2 -Anteil in diesem Temperaturbereich auch nicht wesentlich höher ist. Da das Verhältnis zwischen der SCR-Reaktion und dem kontinuierlichen Rußabbau vor allem durch die HWL-Dosiermenge beeinflusst wird (siehe Kapitel 4.2.2.1) und diese sich bei den verschiedenen gemessenen DOC-Varianten nicht unterscheidet, waren hier auch keine großen Unterschiede zu erwarten.

In Abbildung 4.67 ist ein Vergleich des Stickoxidumsatzes der drei unterschiedlichen DOC-Varianten bei einer Rußbelastung von 0 g/l und 6 g/l im Temperaturbereich $T_{\text{vor SDPF}} \leq 300 \text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt. Ohne Rußbelastung zeigt sich dabei die für SCR-

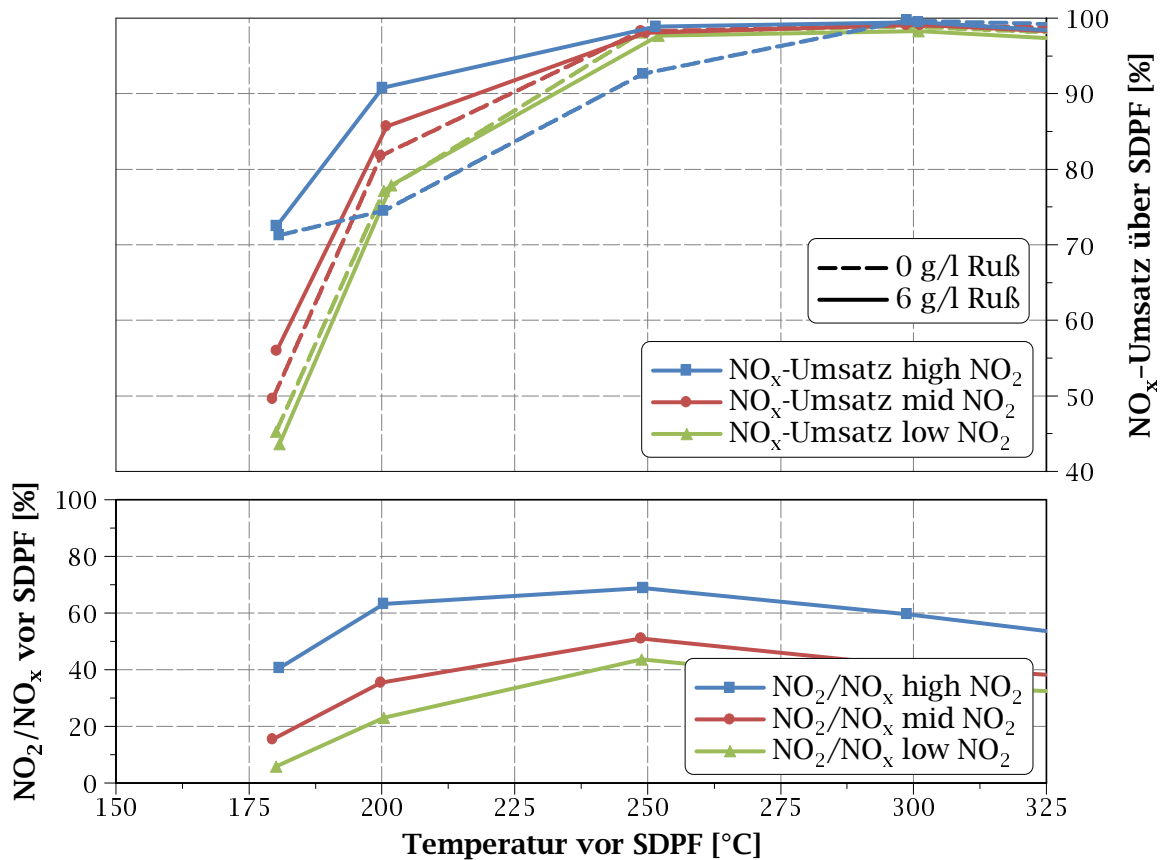


Abbildung 4.67: Vergleich des NO_x -Umsatzes der DOC-Varianten bei 0 g/l und 6 g/l Rußbelastung im Temperaturbereich $T_{\text{vor SDPF}} \leq 300 \text{ }^\circ\text{C}$

Katalysatoren übliche Abhängigkeit vom NO_2/NO_x -Verhältnis vor der entsprechenden Komponente (siehe Kapitel 2.20). Beim niedrigen NO_2 -Niveau („low NO_2 “-DOC) läuft der Stickoxidumsatz hauptsächlich über die Standard-SCR Reaktion nach Gleichung 2.37 ab, eine Steigerung über die SCR-Reaktionen auf Ruß (siehe Abbildung 4.60) findet bei 6 g/l Rußbelastung nicht statt. Beim „mid NO_2 “-DOC wird bei 0 g/l Rußbelastung aufgrund der näher an 50 % liegenden NO_2/NO_x -Rate vor allem die schnelle SCR-Reaktion (Gleichung 2.38) bevorzugt, was sich an der besten Umsatzaktivität im niedrigen Temperaturbereich bemerkbar macht. Mit 6 g/l Ruß zeigt sich bereits eine leichte Steigerung des NO_x -Umsatzes aufgrund der dort stattfindenden SCR-Reaktionen. Bei der „high NO_2 “-Variante, bei welcher der NO_2 -Anteil ab $T_{\text{vorSDPF}} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ über 60 % liegt, läuft die SCR-Reaktion im Washcoat hauptsächlich über die langsame NO_2 -SCR-Reaktion nach Gleichung 2.39 ab. Dies resultiert im direkten Vergleich schlechtesten NO_x -Umsatzverhalten bei 0 g/l Rußbelastung. Der Effekt der SCR-Aktivität von Ruß fällt bei hohen NO_2/NO_x -Verhältnissen am stärksten aus, weshalb sich bei dem mit 6 g/l beladenen SDPF insgesamt betrachtet der höchste Stickoxidumsatz einstellt.

Bestätigt werden diese Ergebnisse durch SDPF-Laboruntersuchungen von Schrade et al. [148], bei denen im Temperaturbereich $\leq 250 \text{ }^\circ\text{C}$ bei hohen NO_2/NO_x -Raten ebenfalls ein Anstieg der NO_x -Umsatzaktivität festgestellt werden konnte.

Wie in Kapitel 4.2.2.2 bereits erwähnt wird bei der SCR-Reaktion auf Dieselruß als mögliches Nebenprodukt auch Lachgas in geringer Menge gebildet. Beim mit SCR-Washcoat beschichteten Filter kann ebenfalls Lachgas sowohl als Nebenprodukt der eigentlichen SCR-Reaktion (Gleichung 2.41) oder durch Oxidation des zudosierten Ammoniaks nach Gleichung 2.43 entstehen. Es muss daher überprüft werden, ob sich die Lachgasbildung durch die zusätzliche SCR-Aktivität von Ruß oder durch eine mögliche Verschiebung des NO_x -Umsatzes vom SCR-Washcoat auf den Ruß erhöht. Im Hinblick auf die Verschärfung der US-Emissionsgesetzgebung [9] ist die Erreichung einer möglichst niedrigen Lachgasemission für den Einsatz eines motornahen SCR-Systems von großer Bedeutung (siehe Kapitel 2.2.5).

In wie weit diese verschiedenen N_2O -Bildungsmechanismen Einfluss auf die über den SDPF entstehende Lachgasmenge $\Delta\text{N}_2\text{O}_{\text{SDPF}}$ haben, wurde anhand der gemessenen Betriebspunkte untersucht. Abbildung 4.68 zeigt einen Vergleich der über den SDPF entstehenden N_2O -Konzentrationen für den mit 0 g/l und 6 g/l Ruß beladenen Filter für alle drei DOC-Varianten. Mit steigendem NO_2 -Anteil läuft bei der selektiven kataly-

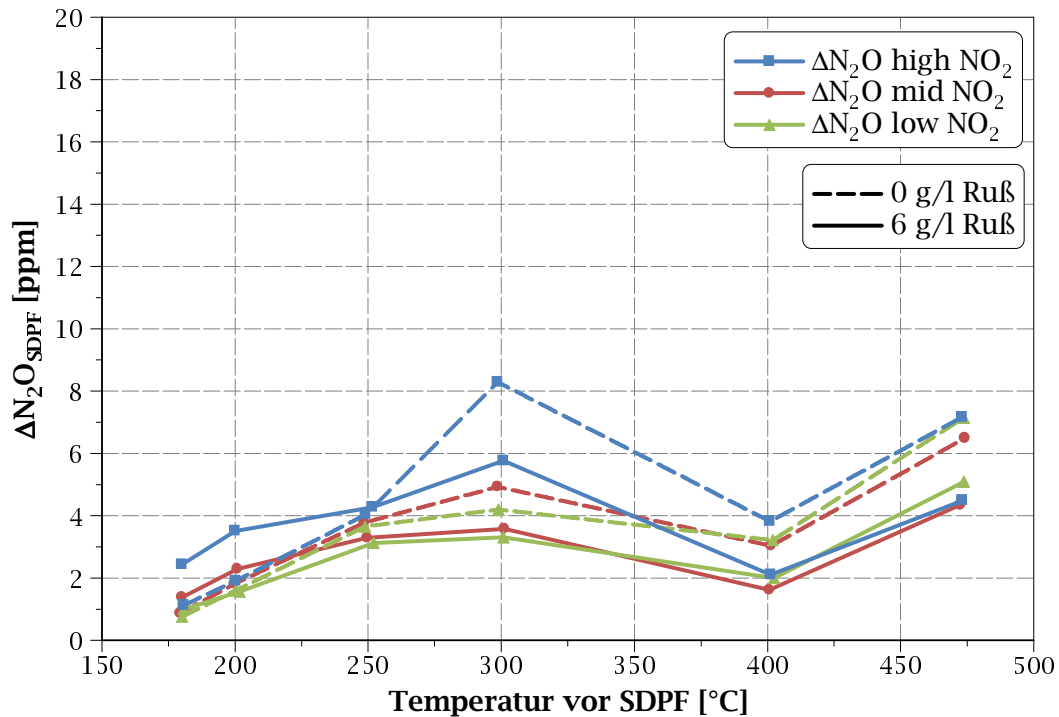


Abbildung 4.68: Vergleich von ΔN_2O_{SDPF} für die verschiedenen DOC-Varianten bei 0 g/l und 6 g/l Rußbelastung

tischen Umsetzung der Stickoxide vermehrt die Nebenreaktion nach Gleichung 2.41 ab, was sich beim leeren und mit 6 g/l Ruß beladenen Filter bei $T_{vor\ SDPF} \geq 250$ °C zeigt. Ab dieser Temperatur findet dort ein fast vollständiger NO_x -Umsatz statt. Bei niedrigeren Temperaturen ist analog zu den Messungen mit unbeschichtetem Filter ein geringer Einfluss des zusätzlichen NO_x -Umsatzes auf Ruß zu erkennen (siehe Abbildung 4.61). Der starke Anstieg der Lachgas-Emission beim unbeladenen Filter bei $T_{vor\ SDPF} = 300$ °C wird vor allem durch das thermodynamische Gleichgewicht (siehe Abbildung 2.10) unterstützt, da es in diesem Temperaturbereich für Lachgas am günstigsten liegt. Die an diesem Betriebspunkt bei der Messung mit 6 g/l Rußbelastung niedriger ausfallende N_2O -Emission lässt sich hingegen nicht eindeutig erklären. Eine teilweise stattfindende Verlagerung des Stickoxidumsatzes vom SCR-Washcoat auf den Ruß, beziehungsweise ein beginnender Einfluss des kontinuierlichen Rußabbrands (Gleichung 2.21 - 2.21) könnten hierfür mögliche Ursachen sein. Ab einer Temperatur $T_{vor\ SDPF} \geq 400$ °C nimmt die CRT-Aktivität deutlich zu, was zu einem Abfall des NO_x -Umsatzes und somit zu einer niedrigeren N_2O -Emission führt. Der Anstieg der N_2O -Emissionen bei $T_{vor\ SDPF} = 480$ °C ist bei allem gemessenen Varianten durch die zunehmende Oxidation des eindosierte Ammoniaks auf dem SDPF (Gleichung 2.43)

bedingt. Insgesamt betrachtet ergeben sich aber bei einem motornahen SCR-System mit SDPF durch den Einfluss von Ruß keine bedeutend höheren N_2O -Emissionen im Vergleich zu einem konventionellen SCR-Katalysator.

Zusammenfassung / Fazit

Anhand der durchgeführten Messungen konnte gezeigt werden, dass die im vorherigen Kapitel festgestellte SCR-Aktivität auf Dieselruß beim SDPF in Abhängigkeit vom NO_2/NO_x -Verhältnis bei Temperaturen $T_{\text{vor SDPF}} \leq 300 \text{ °C}$ zu einer NO_x -Umsatzsteigerung von bis zu 15 % führt. Der kontinuierliche Rußabbrand nach Gleichung 2.21 - 2.22 führt aufgrund seines NO_2 -Verbrauchs im sehr geringen Maße zu einer Abnahme des Stickoxidumsatzes beim Punkt mit $T_{\text{vor SDPF}} = 400 \text{ °C}$. Die Befürchtung, dass sich die Rußbeladung des SDPF könnte negativ auf dessen Stickoxidumsatz auswirkt, beziehungsweise diesen sogar komplett blockiert, trifft nicht zu. Es besteht somit beim SDPF im Vergleich zum SCR-Katalysator zusätzlich zum starken Einfluss des NO_2 -Anteils (siehe Abbildung 2.20) eine Abhängigkeit des NO_x -Umsatzverhaltens von der Rußbeladung. Dieser neue Zusammenhang sollte vor allem bei den Überwachungsfunktionen und Steuergerätemodellen berücksichtigt werden, um eine höhere Genauigkeit dieser Systeme zu erreichen.

Um den Effekt der Umsatzsteigerung durch die SCR-Aktivität auf Dieselruß zu nutzen wäre eine Betriebsstrategie denkbar, bei welcher die DPF-Regenerationsdauer verkürzt wird und somit immer eine gewisse Rußrestbeladung auf dem Filter zurückbleibt.

Durch die Überlagerung der SCR-Aktivität auf Dieselruß mit dem auf dem SDPF stattfindenden NO_x -Umsatz ergeben sich keine großen Unterschiede in der Lachgasbildung, weshalb sich somit für ein motornahes SCR-System mit SDPF im Hinblick auf zukünftige Emissionsgesetzgebungen kein bedeutender Nachteil ergibt.

4.2.2.4 Auswirkungen von Ruß auf NH_3 -Speicherfähigkeit

Wie in den vorherigen Kapiteln bereits gezeigt wurde, ergeben sich zwischen Ruß und dem SDPF sehr starke Wechselwirkungen. Neben der SCR-Aktivität von Ruß (siehe Abschnitt 4.2.2.2) ist daher auch eine Einspeicherung von NH_3 in der Rußschicht, welche eine sehr große Oberfläche besitzt, denkbar. Eine mögliche Einspeicherung müsste in den Steuergerätemodellen und der Dosierstrategie entsprechend berücksichtigt wer-

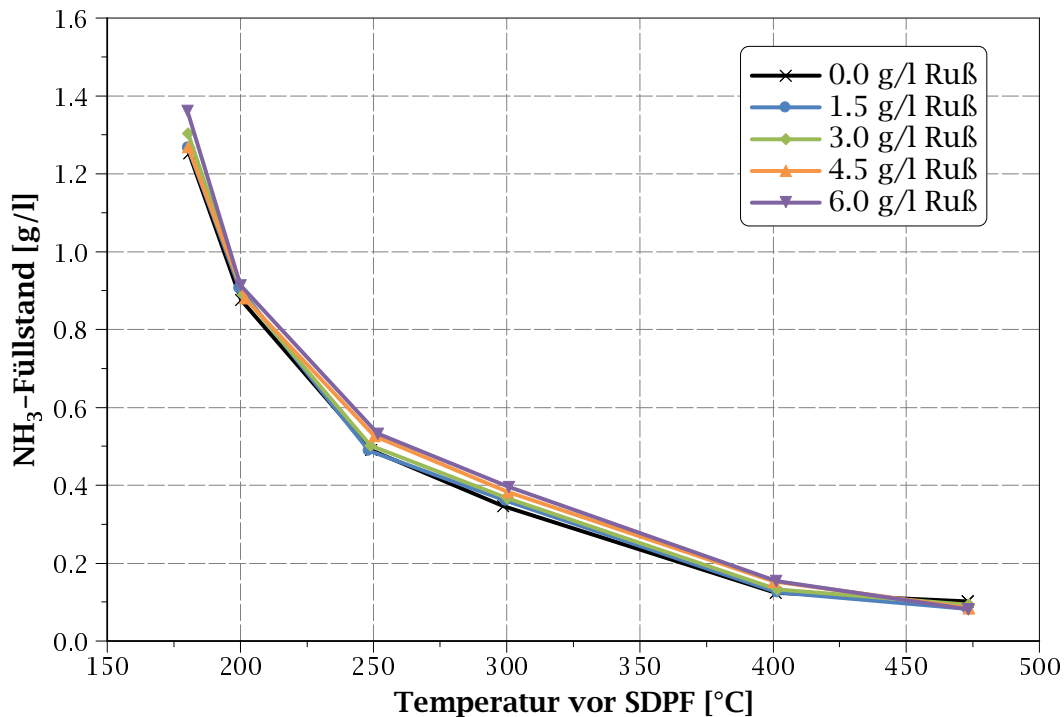


Abbildung 4.69: NH₃-Speicherfüllstand für den „high-NO₂“-DOC bei verschiedenen Rußbelastungen

den um ein konstantes NO_x-Umsatzverhalten des SDPF zu garantieren.

Aus diesem Grund wurde für die in Kapitel 4.2.2.3 vorgestellten Messungen, bei denen der NO_x-Umsatz bei verschiedenen Rußbelastungsmengen betrachtet wurde, eine Bilanzierung des Ammoniaks, wie in Abschnitt 3.3.3 beschrieben, durchgeführt.

In Abbildung 4.69 ist der maximale NH₃-Füllstand der Messungen beim „high-NO₂“-DOC (siehe Tabelle 4.6) für die verschiedenen Rußbelastungsvarianten von 0 - 6 g/l dargestellt.

Es zeigt sich hierbei nur eine geringe Zunahme der maximalen Ammoniakspeicherung mit ansteigender Rußbelastung. Der größte Unterschied ergibt sich bei einer Rußbelastung von 6 g/l im Bereich $T_{vor\ SDPF} \leq 300\text{ °C}$ (+ 0,05 g/l $m_{NH_3, Speicher}$). Bei den anderen beiden DOC-Varianten (siehe Tabelle 4.6) zeigt sich bezüglich des NH₃-Speicherverhaltens mit Ruß dasselbe Bild, der NO₂-Anteil hat somit in Verbindung mit Ruß keinen Einfluss auf die Speicherung von Ammoniak beim SDPF (siehe Anhang A.5).

Zur genauen Überprüfung, in wie weit Ruß die NH₃-Speicherfähigkeit beeinflusst oder sogar selbst Ammoniak einspeichern kann, wurden zusätzliche Vergleichsmessungen mit einem beschichteten (SF611T) und einem unbeschichteten MSC14-RH Substrat

($V = 2,5$ l) mit und ohne Rußbeladung durchgeführt. Hierzu wurde derselbe OM651-Versuchsmotor ohne ND-AGR und dieselbe Abgasanlagenkonfiguration wie im vorherigen Kapitel 4.2.2.3 verwendet (siehe Abbildung 4.63). Als DOC ($V = 1,6$ l) wurde die „mid-NO₂“-Variante (siehe Tabelle 4.6) eingesetzt.

Für die Messungen wurden analog zu den Untersuchungen in Kapitel 4.2.2.2 und 4.2.2.3 stationäre Betriebspunkte verwendet, die einen Temperaturbereich $T_{vor\ Filter} = 180$ °C bis 480 °C abdecken (siehe Tabelle 4.5). Die Rußbeladung auf 6 g/l erfolgt ebenfalls wie in Kapitel 4.2.2.2 beschrieben. Bei allen Betriebspunkten wird die jeweilige vom Steuergerät maximal zugelassene HWL-Menge dosiert, bis sich eine Ammoniakkonzentration nach SDPF von 5 ppm einstellt. Zu diesem Zeitpunkt wird die Messung abgebrochen und die maximal gespeicherte NH₃-Menge über das in Kapitel 3.3.3 vorgestellte Bilanzierungsverfahren ermittelt.

In Abbildung 4.70 ist der maximale Ammoniakfüllstand für den SDPF und den unbeschichteten Filter für die Fälle 0 g/l und 6 g/l Rußbeladung dargestellt. Beim Filter mit SCR-Washcoat zeigt sich eine kleine Erhöhung der maximalen NH₃-Speicherfähigkeit mit Ruß, was die in Abbildung 4.69 vorgestellten Messungen mit einer anderen Substrat- und Beschichtungstechnologie bestätigt. Beim unbeschichteten Filter hingegen zeigt

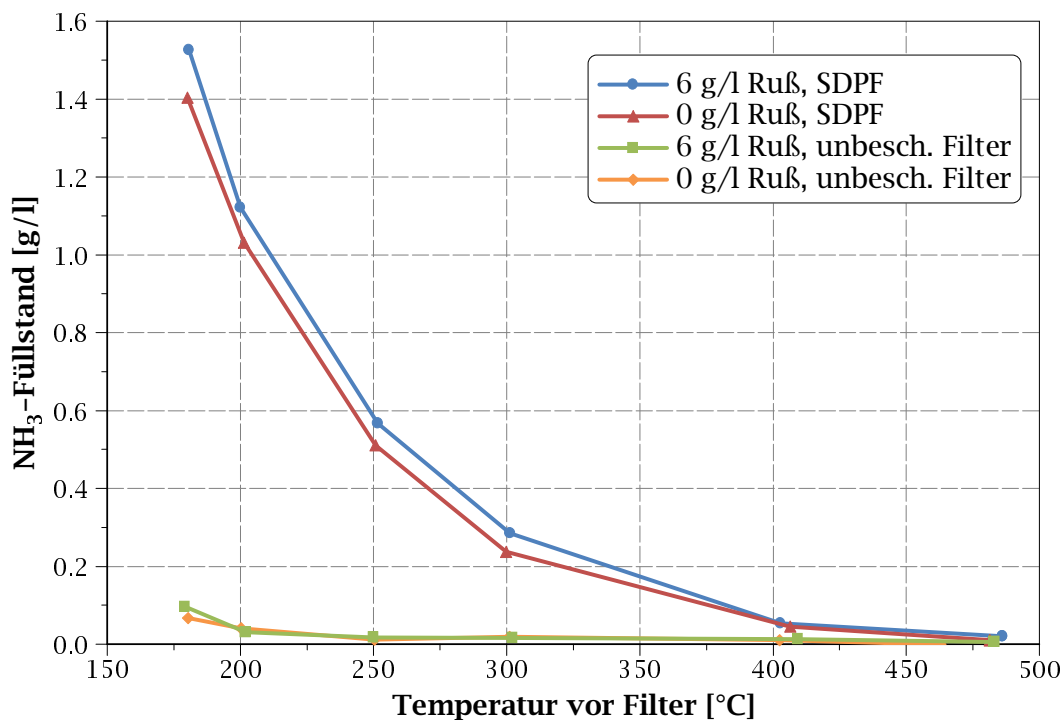


Abbildung 4.70: NH₃-Speicherfüllstand beim SDPF und unbeschichtetem Filter bei 0 g/l und 6 g/l Rußbeladung

sich unabhängig von der Rußbeladung keine Speicherung von Ammoniak. Die Einlagerung von NH_3 findet also nur im Zeolith-Washcoat und nicht auf dem hochporösen Substrat selbst statt. Eine mögliche NH_3 -Speicherfähigkeit von Ruß selbst ist aufgrund der Art und Weise der Bilanzierung, welche mit gewissen Ungenauigkeiten bei sehr kleinen Speichermengen behaftet ist, nicht auszuschließen. Es scheint sich aber nur in Verbindung mit dem Zeolith-Washcoat eine wesentliche Erhöhung der NH_3 -Speicherfähigkeit mit steigender Rußbeladung zu ergeben.

In den bisher vorgestellten Messungen wurde immer nur die Einspeicherung von Ammoniak auf einem zuvor mit Ruß beladenen Filter betrachtet. Die Einlagerung von NH_3 während einer dynamischen Beruflung des Filters bei gleichzeitiger HWL-Dosierung, was den Realfall im normalen Fahrbetrieb darstellt, wurde dagegen noch nicht untersucht. Neben der Adsorption (siehe Kapitel 2.1.3.2) von NH_3 -Molekülen auf der Rußoberfläche ist dabei auch die Einlagerung von Harnstoff, von dessen Folgeprodukten oder den Nebenprodukten, die bei der Hydrolyse nach Gleichung 2.35 entstehen können, denkbar (siehe Abschnitt 2.3.2.5).

Aus diesem Grund wurde mit einem Versuchsfahrzeug der Baureihe W212 mit OM642-Motor [136] eine Rußbeladung mit aktiver HWL-Dosierung durchgeführt und der SDPF im Anschluss am Heißgasprüfstand untersucht. Der Aufbau der Abgasanlage im Fahrzeug entspricht dem in Abbildung 4.35 dargestellten Schema, wobei der verbaute DOC (DF560) ein Volumen von 1,0 l hat. Als SDPF wurde analog zu der in Abbildung 4.69 dargestellten Messreihe ein MSC14-MTB Substrat mit SF611K-Beschichtung und einem Volumen von 2,5 l eingesetzt.

Die Beladung des SDPF auf ca. 6 g/l Ruß mit aktiver HWL-Dosierung erfolgte im Anschluss an eine DPF-Regeneration im NEFZ-Fahrprofil (siehe Kapitel 3.3.4.1), wobei eine Strecke von ca. 800 km auf dem Fahrzeugrollenprüfstand (siehe Abschnitt 3.1.2.2) zurückgelegt wurde. Zur Bestimmung der genauen Rußmasse wurde der Filter vor und nach der Beladung ausgebaut, im Ofen bei 300 °C konditioniert und danach dessen Masse bestimmt (siehe Kapitel 3.1.2.1).

Ähnlich wie bei den in Kapitel 4.2.1.1 durchgeführten Messungen zur H_2O -Speicherung wurde der SDPF anschließend am Heißgasprüfstand mit einem Luftmassenstrom von $\dot{m} = 100 \text{ kg/h}$ für 30 Minuten bei $T_{vor\ SDPF} = 300 \text{ °C}$ durchströmt und die Ammoniak-Emissionen nach Filter aufgezeichnet. Die Temperatur wurde schrittweise um 50 °C bis $T_{vor\ SDPF} = 550 \text{ °C}$ erhöht, und der jeweilige Betriebspunkt 30 min lang gehalten.

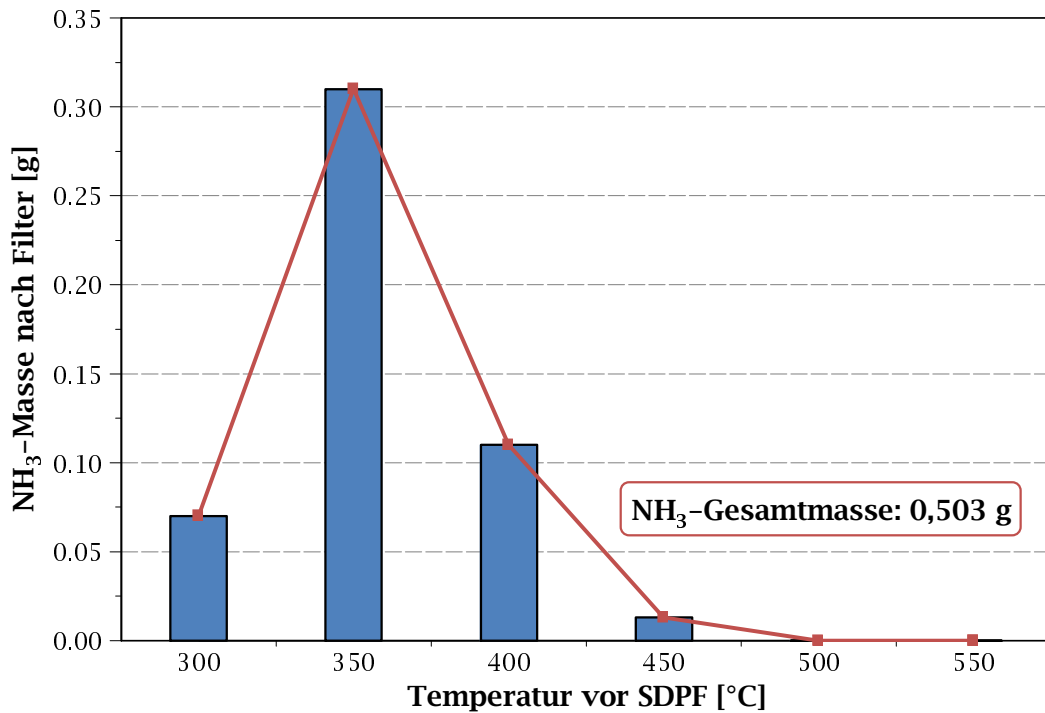


Abbildung 4.71: NH₃-Masse nach SDPF bei stufenweiser Temperaturerhöhung am Heißgasprüfstand

In Abbildung 4.71 ist die integrierte, nach SDPF gemessene NH₃-Masse für die einzelnen Betriebspunkte dargestellt. Es zeigt sich deutliche die thermisch bedingte Auslagerung des eingespeicherten Ammoniaks (siehe Kapitel 2.1.3.2), welche vor allem im Temperaturbereich $T_{vor\ SDPF} \leq 400\text{ °C}$ zu finden ist. Die sehr niedrige Menge bei $T_{vor\ SDPF} = 300\text{ °C}$ ist durch die vorherige Konditionierung bei 300°C begründet, bei welcher ein großer Teil des gespeicherten Ammoniaks bereits abgebaut wurde. Insgesamt betrachtet werden ca. 0,5 g (0,2 g/l) NH₃ vom SDPF desorbiert, was in etwa dem möglichen Ammoniakfüllstand im Zeolith-Washcoat entspricht, der sich bei den Stationärmessungen in diesem Temperaturbereich ergeben hat (siehe Abbildung 4.69). Es zeigt sich keine deutliche NH₃-Mehrbeladung, was nicht auf eine wesentliche, zusätzliche Einlagerung von Harnstoff oder dessen Folgeprodukte in der sich aufbauenden Rußschicht hindeutet.

Die gemessenen Einflüsse werden durch Laboruntersuchungen von Schrade et al. [148] bestätigt, bei denen ebenfalls eine Zunahme der NH₃-Speicherfähigkeit am SDPF mit Ruß festgestellt werden konnte. Die Zunahme der gespeicherten NH₃-Menge mit Ruß fällt dort mit 0,1 g/l bei $T = 250\text{ °C}$ sogar noch etwas stärker aus, wobei dieser Effekt beim Ruß sehr stark von der Morphologie, der Oberfläche, der Dichte und vieler

weiterer Faktoren abhängt und daher nicht direkt vergleichbar ist. Am unbeschichteten Filter zeigt sich ebenfalls kein Einfluss der Rußbelastung. Die Erhöhung der NH_3 -Speicherfähigkeit findet auch nur in Verbindung mit dem SDPF-Washcoat statt.

Zusammenfassung / Fazit

Um den Einfluss von Ruß auf die NH_3 -Speicherfähigkeit eines SDPF zu untersuchen wurden Messungen mit einem unbeschichteten Filter und einem mit SCR-Washcoat beschichteten Filter durchgeführt. Es zeigt sich dabei keine nennenswerte Einspeicherung von Ammoniak in der Rußschicht und auf dem SDPF-Substrat selbst ab. Zudem konnte durch eine thermische Desorptionsmessung eines im realen Fahrbetrieb auf der Fahrzeugrolle beladenen SDPF keine Erhöhung der eingespeicherten Ammoniakmenge festgestellt werden, was ebenfalls auf keine wesentliche zusätzliche Einlagerung von Harnstoff oder dessen Folgeprodukte in der Rußschicht hindeutet.

Ein Einfluss von Ruß auf die NH_3 -Speicherfähigkeit muss daher im Gegensatz zur Abhängigkeit des NO_x -Umsatzes von der Rußbelastung (siehe Kapitel 4.2.2.3) nicht in der im Motorsteuergerät hinterlegten Modellierung des SCR-Systems berücksichtigt werden.

Kapitel 5

Zusammenfassung / Ausblick

Die weltweiten Ziele zur Reduktion der durchschnittlichen CO₂-Emission führen zu immer weiter abfallenden Abgastemperaturen. Für die katalytische Abgasnachbehandlung von Stickoxiden wird es dadurch deutlich schwieriger die gleichzeitig strenger werdenden gesetzlichen Emissionsgrenzwerte zu erfüllen. Eine Möglichkeit diesen steigenden Herausforderungen zu begegnen stellt eine möglichst motornahe Positionierung des SCR-Systems dar, da dort die durch die Verbrauchsoptimierung des Motors abfallende Abgastemperatur teilweise kompensiert werden kann. Der Partikelfilter mit integrierter SCR-Beschichtung (SDPF) spielt bei diesen Systemen eine sehr zentrale Rolle, weshalb die neuen Wechselwirkungen, die sich sowohl innerhalb dieser Komponente, als auch bezüglich des Gesamtsystems ergeben, im Fokus der vorliegenden Arbeit stehen. Ziel ist die wichtigsten neuen Wechselwirkungen mit dem Gesamtsystem und innerhalb des SDPF zu identifizieren, zu bewerten und in Abhängigkeit ihrer Relevanz für den Betrieb des Abgasnachbehandlungssystems mögliche Abhilfemaßnahmen oder Verbesserungspotenziale zu ermitteln.

Im Gegensatz zu einem konventionellen System mit SCR-Katalysator im Unterboden des Fahrzeugs zeigen sich bei einem motornahen SCR-System stark veränderte Randbedingungen, da die HWL-Dosierung und der Stickoxidumsatz bereits vor der ND-AGR-Entnahme erfolgt. Anhand von Prüfstands- und Fahrzeuguntersuchungen konnte sowohl stationär, als auch im dynamischen Fahrbetrieb gezeigt werden, dass eine Rückführung von NH₃ eine zusätzliche Lachgas- und Stickoxidbildung im Brennraum und vor allem am DOC zur Folge hat. Diese Lachgasbildung wirkt sich sehr stark

auf das Emissionsergebnis aus. Im Hinblick auf die amerikanische Emissionsgesetzgebung (LEV3-SULEV) ist daher eine Anordnung der ND-AGR-Entnahme zwischen SDPF und SCR Katalysator und somit eine Rückführung von NH_3 im Realbetrieb des Motors zu vermeiden. Außerdem stellt die ständige Rückführung von Ammoniak eine zusätzliche Belastung der ND-AGR-Komponenten und des Abgasturboladers bezüglich Korrosion dar.

Der Umsatz von Stickoxiden über den SDPF führt zu einer Veränderung in der Zusammensetzung des zurückgeführten Abgases, da dort keine oder nur noch sehr wenige Stickoxide enthalten sind. Im Vergleich zum Fall ohne aktive HWL-Dosierung verschiebt sich dadurch die Lage des chemischen Gleichgewichts bei der thermischen NO-Bildung im Brennraum, weshalb mehr NO gebildet wird. In Summe mit der nicht zurückgeführten NO_x -Menge ergibt sich aber dennoch eine Absenkung der NO_x -Rohemission des Motors, die bei sehr hohen ND-AGR-Raten bis zu 28 % betragen kann. Der Effekt der Stickoxidrohmissionsabsenkung aufgrund einer NO_x -freien ND-AGR konnte sowohl in stationären Prüfstandsversuchen, als auch im dynamischen Fahrbetrieb im FTP75-Zyklus nachgewiesen werden. Daher sollte dieser Effekt bei einem motornahen SCR-System im NO_x -Rohemissionsmodell des Motorsteuergerät mit berücksichtigt werden, da eine hohe Genauigkeit dieses Modells für die HWL-Dosierstrategie und die On-Board-Diagnose sehr wichtig ist.

Die Schadstoffemissionen während der Regeneration des Partikelfilters rücken aufgrund der stetigen Verschärfung der Emissionsgrenzwerte immer mehr in den Fokus, da diese über einen Faktor bei der Fahrzeugzertifizierung mit berücksichtigt werden. Bei der DPF-Regeneration ergab sich beim SDPF in Verbindung mit der ND-AGR ein starker Abfall des NO_x -Umsatzes bei hohen Rückföhrraten, was mithilfe der durchgeführten Simulationsrechnungen auf die sinkende NO_x -Rohemission im ND-AGR-Betrieb zurückgeführt werden konnte. Es wurde aber dennoch gezeigt, dass in gewissen Betriebsbereichen der Einsatz beider Abgasnachbehandlungssysteme sehr sinnvoll sein kann. Eine ganzheitliche, integrale Betrachtung aller Schadstoffemissionen, dem Rußabbrand und der benötigten Regenerationsdauer ist hierfür aber noch notwendig.

Der SDPF besitzt im Vergleich zu einem herkömmlichen DPF eine deutlich höhere Porosität und einen größeren mittleren Porendurchmesser, um die sehr große Menge an SCR-Washcoat in der Filterwand unterbringen zu können. Diese stark veränderten Sub-

strateigenschaften wirken sich zusammen mit der aufgetragenen Washcoatmenge auf das Rußabschneideverhalten des Filters aus. Es muss daher ein Kompromiss zwischen hoher SCR-Washcoatbeladung und somit einem guten NO_x -Umsatzverhalten, der notwendigen Effizienz der Partikelabscheidung, der Bauteilfestigkeit und einem annehmbaren Gegendruck des SDPF gefunden werden. Mithilfe von verschiedenen Messungen am Fahrzeugrollenprüfstand konnte das Spannungsfeld zwischen NO_x -Umsatz, Δp des Filter und ausreichender Partikelabscheidung dargestellt und verdeutlicht werden, wie wichtig eine genaue Abstimmung dieser Parameter für die Funktion des SDPF ist. Insgesamt zeigt sich, dass der SDPF in motornaher Position ein sehr gutes Ansprungsverhalten bietet und für die zertifizierungsrelevanten Testzyklen ein ausreichend hohes NO_x -Umsatz- und Partikelabschneideverhalten garantiert werden kann. Auf einen dem Filter nachfolgenden SCR-Katalysator sollte aber im Hinblick auf die zukünftige Abgasgesetzgebung, die eine Bewertung real gefahrener Emissionen (RDE) mit einschließt, nicht verzichtet werden.

Beim motornahen SCR-System mit SDPF zeigt sich im Vergleich zum cDPF ein deutlich schlechterer kontinuierlicher Rußabbrand mit NO_2 , was sowohl mithilfe von Rußabbrandmessungen an zwei Stationärpunkten, als auch bei der dynamischen Beladung verschiedener Partikelfilter im NEFZ festgestellt werden konnte. Durch die Verschlechterung des kontinuierlichen Rußabbrands werden beim Einsatz eines SDPF die Regenerationsintervalle im Vergleich zu einem cDPF deutlich verkürzt. Eine Veränderung der AGR-Strategie, die eine Verringerung der Partikelemissionen des Motors zur Folge hat, wäre eine mögliche Maßnahme um die Regenerationsintervalle wieder zu verlängern. Der hieraus resultierende Anstieg der NO_x -Rohemission führt dabei aber zu einem Mehrverbrauch an Adblue.

Die durchgeführten Simulationsrechnungen zeigen, dass die Verschlechterung des kontinuierlichen Rußabbrands beim SDPF mit aktiver HWL-Dosierung vor allem auf den NO_2 -Verbrauch der im Vergleich deutlich schneller ablaufenden SCR-Reaktion (Gleichung 2.38) in der Filterwand zurückgeführt werden kann. Durch den vollständigen Umsatz von NO_2 am SCR-Washcoat ergibt sich ein höherer Konzentrationsgradient vom Einlasskanal zur Filterwand, was zu einer verstärkten NO_2 -Diffusion in diese Richtung und somit zu einer Abnahme der NO_2 -Menge in der Rußschicht führt (siehe Kapitel 2.1.3.1). Im Vergleich zur Motorprüfstandsmessung wird im Modell die hieraus bedingte Abnahme der Rußabbrandaktivität etwas unterschätzt, weshalb eine direkte

Wechselwirkung zwischen NH_3 und Ruß nicht auszuschließen ist und noch detaillierter untersucht werden sollte. Eine zusätzlich durchgeführte Parameterstudie mithilfe des Simulationsmodells zeigte kein Verbesserungspotential für den kontinuierlichen Rußabbrand mit aktiver HWL-Dosierung beim SDPF auf. Dennoch wäre eine Betriebsstrategie denkbar, die nur in dem für den kontinuierlichen Rußabbrand günstigen Temperaturbereich in Abhängigkeit der Rußbelastung die HWL-Dosiermenge reduziert, und somit das DPF-Regenerationsintervall auf Kosten einer höheren NO_x -Emission verlängert.

Im Temperaturbereich $T_{\text{vor SDPF}} \leq 300 \text{ °C}$ zeigt sich am Motorprüfstand bei einem unbeschichteten, mit Ruß beladenen Filter bei hohen NO_2 -Anteilen eine Stickoxidkonversion von bis zu 15 %. Diese Messergebnisse werden durch eine Laborstudie von Mehring et al. [147] bestätigt, bei welcher ebenfalls ein Stickoxidumsatz über verschiedene Rußarten in diesem Temperaturbereich nachgewiesen werden konnte. Es wird zudem gezeigt, dass der Effekt des NO_x -Umsatzes auf Dieselruß nicht nur bei gasförmig dosiertem Ammoniak, sondern auch im Normalbetrieb eines SCR-Systems mit flüssiger HWL in einem etwas geringeren Maße zu beobachten ist.

Aus diesem Grund ergibt sich beim Vergleich des NO_x -Umsatzes eines leeren und eines mit Ruß beladenen SDPF bei hohen NO_2 -Anteilen ebenfalls eine Umsatzsteigerung von bis zu 15 %, welche auf die zusätzliche SCR-Aktivität des Rußes zurückgeführt werden kann. Im Bereich $T_{\text{vor SDPF}} > 300 \text{ °C}$ sinkt der Stickoxidumsatz beim SDPF mit Rußbelastung aufgrund der über den kontinuierlichen Rußabbrand verbrauchten NO_2 -Menge leicht ab, was sich ebenfalls sehr gut mit den Ergebnissen der Simulationsrechnung deckt. Die Befürchtung, dass die Rußbelastung des SDPF sich negativ auf dessen Stickoxidumsatz auswirken, beziehungsweise diesen sogar komplett blockieren könnte, trifft nicht zu. Es besteht somit beim SDPF im Vergleich zum SCR-Katalysator zusätzlich zum starken Einfluss des NO_2 -Anteils (siehe Abbildung 2.20) eine Abhängigkeit des NO_x -Umsatzverhaltens von der Rußbelastung. Dieser neue Zusammenhang sollte vor allem bei den Überwachungsfunktionen und Steuergerätemodellen berücksichtigt werden, um eine höhere Genauigkeit dieser Systeme zu erreichen. Um den Effekt der Umsatzsteigerung durch die SCR-Aktivität auf Dieselruß zu nutzen wäre auch eine Betriebsstrategie denkbar, bei welcher die DPF-Regenerationsdauer verkürzt wird und somit immer eine gewisse Restrußbelastung auf dem Filter zurückbleibt. Durch die Überlagerung der SCR-Aktivität auf Dieselruß mit dem auf dem SDPF stattfindenden

den NO_x -Umsatz ergeben sich keine großen Unterschiede in der Lachgasbildung, weshalb sich somit für ein motornahes SCR-System mit SDPF im Hinblick auf zukünftige Emissionsgesetzgebungen kein bedeutender Nachteil ergibt.

Anhand von Stationärmessungen am Motorprüfstand mit einem unbeschichteten Filter konnte gezeigt werden, dass trotz der großen Oberfläche die Ruß bietet, keine Speicherung von NH_3 , Harnstoff oder dessen Folgeprodukte in einem wesentlichen Umfang in der Rußschicht stattfindet. Zudem konnte durch die thermische Desorption eines auf dem Rollenprüfstand im Fahrzeug beladenen SDPF keine Erhöhung der eingespeicherten Ammoniakmenge festgestellt werden, was ebenfalls auf keine zusätzliche Einspeicherung im realen Fahrbetrieb hindeutet. Ein Einfluss von Ruß auf die NH_3 -Speicherfähigkeit muss daher im Gegensatz zur Abhängigkeit des NO_x -Umsatzes von der Rußbelastung nicht in der im Motorsteuergerät hinterlegten Modellierung des SCR-Systems berücksichtigt werden.

Insgesamt betrachtet zeigen sich bei einem motornahen SCR-System mit SDPF eine Vielzahl neuer Wechselwirkungen, die innerhalb der vorliegenden Arbeit identifiziert und genauer untersucht wurden. Es wurde dabei aufgezeigt, welchen Einfluss die neuen Zusammenhänge auf den Betrieb des gesamten Abgasnachbehandlungssystems haben und wie diese entsprechend berücksichtigt und beachtet werden müssen. Der SDPF bietet ein sehr hohes Potenzial, um auch zukünftig die immer strenger werdenden gesetzlichen Anforderungen in der EU und den USA bei gleichzeitig fallenden Abgastemperaturen sicher erfüllen zu können. Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls gezeigt werden.

Die Regeneration des Partikelfilters bei gleichzeitig hohem NO_x -Umsatz stellt beim SDPF noch eine sehr große Herausforderung dar, die in weiteren Untersuchungen noch näher betrachtet und optimiert werden sollte. Der Einsatz eines NO_x -Speicherkatalysators mit CO- und HC-Oxidationsfunktion anstelle des DOC beim motornahen SCR-System stellt einen weiteren logischen Schritt zur Minimierung der Stickoxidemissionen dar (siehe Kapitel 2.4.1). Hierbei ergeben sich ebenfalls neue Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Systemkomponenten, die zukünftig in den Fokus der Entwicklung bei der dieselmotorischen Abgasnachbehandlung rücken.

Literaturverzeichnis

- [1] **Statistik Austria:** *Statistik der Kraftfahrzeuge, Bestand am 31.12.2011. Wien: Statistik Austria, Bundesanstalt Statistik Österreich. 2011.*

- [2] **Europäische Kommission:** *Verordnung (EU) Nr. 459/2012 der Kommission vom 29. Mai 2012 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 715/2007 des Europäischen Parlaments und des Rates und der Verordnung (EG) Nr. 692/2008 der Kommission hinsichtlich der Emissionen von leichten Personenkraftwagen und Nutzfahrzeugen (Euro 6). Amtsblatt der Europäischen Union. 1.6.2012, L142, S. 1 – 9.*

- [3] **Europäische Kommission:** *Verordnung (EG) Nr. 692/2008 der Kommission vom 18. Juli 2008 zur Durchführung und Änderung der Verordnung (EG) Nr. 715/2007 des Europäischen Parlaments und des Rates über die Typgenehmigung von Kraftfahrzeugen hinsichtlich der Emissionen... Amtsblatt der Europäischen Union. 28.07.2008, L199, S. 1 – 136. Berichtigung in ABl. L336 vom 21.12.2012, S. 68.*

- [4] **Europäisches Parlament:** *Richtlinie 2002/80/EG der Kommission vom 3. Oktober 2002 zur Anpassung der Richtlinie 70/220/EWG des Rates über Maßnahmen gegen die Verunreinigung der Luft durch Emissionen von Kraftfahrzeugen an den technischen Fortschritt. Amtsblatt der Europäischen Union. 28.10.2002, L291, S. 20 – 56.*

- [5] **Europäisches Parlament:** *Richtlinie 98/69/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 13. Oktober 1998 über Maßnahmen gegen die Verunreinigung der Luft durch Emissionen von Kraftfahrzeugen und zu Änderung der Richtlinie 70/220/EWG des Rates. Amtsblatt der Europäischen Union. 28.12.1998, L350, S. 1 – 57. Berichtigung in ABl. L104 vom 21.4.1999, S. 31.*

- [6] **Europäisches Parlament:** *Richtlinie 94/12/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. März 1994 über Maßnahmen gegen die Verunreinigungen der Luft*

durch Emissionen von Kraftfahrzeugen und zur Änderung der Richtlinie 70/220/EWG. Amtsblatt der Europäischen Union. 19.4.1994, L100, S. 42 – 52.

- [7] **Europäisches Parlament:** *Richtlinie 91/441/EWG des Rates vom 26. Juni 1991 zur Änderung der Richtlinie 70/220/EWG zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Maßnahmen gegen die Verunreinigung der Luft durch Emissionen von Kraftfahrzeugen.* Amtsblatt der Europäischen Union. 30.8.1991, L242, S. 1 – 106.
- [8] **U.S. Environmental Protection Agency:** *Tier 2 Vehicle & Gasoline Sulfur Program Final Rule.* Vol 65, No.28, S. 6822 – 6870. 10. Februar 2000.
- [9] **California Air Resources Board:** *The California Low-Emission Vehicle Regulations.* California LEV Regulations with Amendments Effective April 18, 2013.
- [10] **International Council on Clean Transportation:** *Global Comparison of Light-Duty Vehicle Fuel Economy/GHG Emissions Standards.* International Council on Clean Transportation Europe, Berlin. 2012.
- [11] **Europäische Kommission:** *Mitteilung der Kommission an den Rat und das Europäische Parlament - Eine Strategie der Gemeinschaft zur Minderung der CO₂ Emissionen von Personenkraftwagen und zur Senkung des durchschnittlichen Kraftstoffverbrauchs.* Brüssel: Amt für amtliche Veröffentlichungen der Europäischen Gemeinschaften. KOM(1995) 0689 endg. vom 20.12.1995.
- [12] **Europäisches Parlament:** *Verordnung (EG) Nr. 443/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. April 2009 zur Festsetzung von Emissionsnormen für neue Personenkraftwagen im Rahmen des Gesamtkonzepts der Gemeinschaft zur Verringerung der CO₂-Emissionen von Personenkraftwagen und leichten Nutzfahrzeugen.* Amtsblatt der Europäischen Union. 5. Juni 2009, L140, S. 1 – 15.
- [13] **H. P. Latscha; H. A. Klein:** *Anorganische Chemie: Chemie-Basiswissen I.* 9. Auflage. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. ISBN: 978-3-540-69863-0.
- [14] **P. Stephan; K. Schaber u. a.:** *Thermodynamik.* 15. neu bearbeitete Auflage. Springer Berlin Heidelberg, 2010. ISBN: 978-3-540-36709-3.
- [15] **P. Atkins; J. de Paula:** *Physical Chemistry.* 8. Auflage. Oxford University Press, 2006. ISBN: 978-0-19-870072-2.

- [16] **H. P. Latscha; H. A. Klein:** *Allgemeine Chemie: Chemie-Basiswissen I.* 10. Auflage. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011. ISBN: 978-3-642-17522-0.
- [17] **J. Hagen:** *Technische Katalyse.* VCH Weinheim, 1996. ISBN: 978-3-527-28723-9.
- [18] **F. Schüth:** „Heterogene Katalyse“. *Chem. Unserer Zeit* 40, 2006, S. 92 – 103.
- [19] **E. Müller-Erlwein:** *Chemische Reaktionstechnik.* 2. überarbeitete und erweiterte Auflage. B.G. Teubner Verlag, 2007. ISBN: 978-3-8351-0187-6.
- [20] **D. S. Christen:** *Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik.* 2. bearbeitete und ergänzte Auflage. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. ISBN: 978-3-540-40322-7.
- [21] **A. Behr; D. W. Agar; J. Jörissen:** *Einführung in die Technische Chemie.* 1. Auflage. Spektrum Akademischer Verlag, 2009. ISBN: 978-3-8274-2073-2.
- [22] **G. Job; R. Rüffler:** *Physikalische Chemie.* 1. Auflage. Vieweg+Teubner Verlag, 2010. ISBN: 978-3-8348-9834-0.
- [23] **K. Mollenhauer; H. Tschöke:** *Handbuch Dieselmotoren.* 3. neubearbeitete Auflage. Springer, 2007. ISBN: 978-3-540-72164-2.
- [24] **G. P. Merker:** *Grundlagen Verbrennungsmotoren.* 4. überarbeitete und aktualisierte Auflage. Vieweg+Teubner, 2009. ISBN: 978-3-8348-0740-3.
- [25] **F. Joos:** *Technische Verbrennung.* 1. Auflage. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006. ISBN: 978-3-540-34333-2.
- [26] **E. Pucher; H. Rüdiger:** *Unsere Luft 2010.* ÖAMTC Akademie Schriftenreihe, 2010. ISBN: 978-3-9502939-0-6.
- [27] **Europäisches Parlament:** *Richtlinie 88/77/EWG des Rates vom 3. Dezember 1987 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Maßnahmen gegen die Emission gasförmiger Schadstoffe und luftverunreinigender Partikel aus Dieselmotoren zum Antrieb von Fahrzeugen.* Amtsblatt der Europäischen Union. 9. 2. 1988, L36, S. 33.
- [28] **C.-B. Kweon; D. E. Foster u. a.:** „Detailed Chemical Composition and Particle Size Assessment of Diesel Engine Exhaust“. *SAE Technical Papers* 2002-01-2670, 2002, S. 1 – 19.

- [29] **U. Mathis; M. Mohr u. a.:** „Influence of Diesel Engine Combustion Parameters on Primary Soot Particle Diameter“. *Environmental Science & Technology* 39, 2005, S. 1887 – 1892.
- [30] **W. Scholz:** „Immisionsbelastung durch Feinstaub PM10 und NO2 in Städten - Trends, Analyse, Prognose“. 2. *VDI-Fachkonferenz Abgasnachbehandlungssysteme, Stuttgart*. 2012.
- [31] **J. A. Miller; C. T. Bowman:** „Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion“. *Prog. Energy Combust. Sci.* 15, 1989, S. 287 – 338.
- [32] **G. A. Lavoie; J. B. Heywood; J. C. Keck:** „Experimental and Theoretical Study of Nitric Oxide Formation in Internal Combustion Engines“. *Combustion Science and Technology* 1, 1970, S. 313 – 326.
- [33] **J. Zeldovich:** „Oxidation of Nitrogen in Combustion and Explosions“. *ACTA Physicochimica U.R.S.S.* XXI No.4, 1946, S. 577 – 628.
- [34] **C. Fenimore:** „Studies of fuel-nitrogen species in rich flame gases“. *Symposium (International) on Combustion* 17, 1979, S. 661 – 670.
- [35] **P. Amnéus; F. Mauss u. a.:** „NOx and N2O formation in HCCI engines“. *SAE Technical Papers* 2005-01-0126, 2005, S. 1 – 12.
- [36] **P. Wenzel:** „Modellierung der Ruß und NOx-Emissionen des Dieselmotors“. Dissertation. Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2006.
- [37] **A. Funk:** „Untersuchung des SNR-Verfahrens am Dieselmotor“. Dissertation. Universität Hannover, 2001.
- [38] **C. Walz:** „NOx-Minderung nach dem SCR-Verfahren: Untersuchungen zum Einfluss des NO2-Anteils“. Dissertation. Universität Karlsruhe, 2000.
- [39] **GESTIS-Stoffdatenbank:** *Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung*. www.dguv.de/bgia/stoffdatenbank. 2012.
- [40] **J. M. Roberts; P. R. Veres u. a.:** „Isocyanic acid in the atmosphere and its possible link to smoke-related health effects“. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 108, 2011, S. 8966 – 8971.

- [41] **K. Kamasamudram; C. Henry u. a.:** „N₂O Formation and Mitigation in Diesel Aftertreatment Systems“. *SAE Int. J. Engines* 5, 2012, S. 688 – 698.
- [42] **E. Zervas; E. Panousi:** „Exhaust Methane Emissions from Passenger Cars“. *Society of Automotive Engineers* 2010-01-2224, 2010, S. 1 – 8.
- [43] **V. Mueller; R. Christmann u. a.:** „System Structure and Controller Concept for an Advanced Turbocharger/EGR System for a Turbocharged Passenger Car Diesel Engine“. *Society of Automotive Engineers* 2005-01-3888, 2005, S. 1 – 13.
- [44] **J. Schommers; P. Lückert u. a.:** „Der Vierzylinder-Dieselmotor OM651“. *ATZ extra Mercedes-Benz A-Klasse*, 2012, S. 64 – 67.
- [45] **J. Schommers; J. Leweux u. a.:** „Der neue Vierzylinder Dieselmotor für Pkw von Mercedes-Benz“. *Motorentechnische Zeitschrift* 12, 2008, S. 1001 – 1009.
- [46] **K. Tüber; P. Ambros:** *Thermodynamischer Vergleich zwischen einer Hochdruck- und einer Niederdruck-Abgasrückführung. Wärmemanagement des Kraftfahrzeugs*. 5. Auflage. Expert-Verlag, Renningen, 2006, S. 7 – 27.
- [47] **H.-J. Brüne; J. Honeder u. a.:** „Diesel-Emissionstechniken von BMW für künftige weltweite Abgasnormen“. *Motorentechnische Zeitschrift* 03, 2009, S. 210 – 216.
- [48] **S. Münz; C. Römuss u. a.:** „Dieselmotoren mit Niederdruck-Abgasrückführung - Herausforderungen an den Abgasturbolader“. *Motorentechnische Zeitschrift* 02, 2008, S. 124 – 130.
- [49] **J. Wiehl; C. D. Vogt:** „Keramische Ultradünnwandsubstrate für moderne Katalysatoren“. *Motorentechnische Zeitschrift* 02, 2003, S. 112 – 119.
- [50] **T. Leonhard; P. Flörchinger u. a.:** „Keramische Hochleistungsträger für PKW-Abgaskatalysatoren“. *Motorentechnische Zeitschrift* 05, 2003, S. 422 – 429.
- [51] **C. Enderle; G. Vent; M. Paule:** „BLUETEC Diesel Technology - Clean, Efficient and Powerful“. *SAE Technical Papers* 2008-01-1182, 2008, S. 1 – 10.
- [52] **M. Downey; K. Müller-Haas u. a.:** „Structured Foil Catalysts: A Road Map to Highly Effective, Compact Aftertreatment Systems“. *SAE Technical Papers* 2007-01-4038, 2007, S. 1 – 12.

- [53] **T. Mizutani; M. Ito u. a.:** „The Study for Structural Design of the Segmented SiC-DPF“. *SAE Technical Papers* 2006-01-1527, 2006, S. 1 – 10.
- [54] **U. Pfahl; A. Schatz; R. Konieczny:** „Advanced Exhaust Gas Thermal Management for Lowest Tailpipe Emissions - Combining Low Emission Engine and Electrically Heated Catalyst“. *Society of Automotive Engineers* 2012-01-1090, 2012, S. 1 – 10.
- [55] **S. Hirose; Y. Miyairi u. a.:** „Newly Developed Cordierite Honeycomb Substrate for SCR Coating Realizing System Compactness and Low Backpressure“. *Society of Automotive Engineers* 2012-01-1079, 2012, S. 1 – 8.
- [56] **Y. Uchida; S. Ichikawa u. a.:** „Durability Study on Si-SiC Material for DPF“. *SAE Technical Papers* 2003-01-0384, 2003, S. 1 – 6.
- [57] **A. Morlang:** „Strukturelle Charakterisierung bimetallischer Pt/Pd-Dieseloxydationskatalysatoren“. Dissertation. TU Darmstadt, 2004.
- [58] **Y. Kanno; T. Hihara u. a.:** „Low Sulfate Generation Diesel Oxidation Catalyst“. *SAE Technical Papers* 2004-01-1427, 2004, S. 1 – 9.
- [59] **T. Masui; T. Ozaki u. a.:** „Preparation of ceria-zirconia sub-catalysts for automotive exhaust cleaning“. *Journal of Alloys and Compounds* 303 – 304, 2000, S. 49 – 55.
- [60] **S. Verdier; G. Criniere u. a.:** „Doped Zirconia with Acidity and High Thermal Stability, for Durable Diesel Catalysts“. *SAE Technical Papers* 2007-01-0238, 2007, S. 1 – 9.
- [61] **D. Scharr:** „Zeolithhaltige Katalysatoren für die Nachbehandlung von sauerstoffreichem Abgas aus Verbrennungsmotoren“. Dissertation. Universität Stuttgart, 2007.
- [62] **P. Forzatti; L. Lietti:** „Catalyst deactivation“. *Catalysis Today* 52, Elsevier, 1999, S. 165 – 181.
- [63] **A. Winkler; D. Ferri; M. Aguirre:** „The influence of chemical and thermal aging on the catalytic activity of a monolithic diesel oxidation catalyst“. *Applied Catalysis B: Environmental* 93, 2009, S. 177 – 184.

- [64] **M. Klimczak; P. Kern u. a.:** „Deaktivierung von Dieselmotorkatalysatoren durch anorganische Gifte“. *17. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik*. 2008, S. 459 – 484.
- [65] **J. Andersson; M. Antonsson u. a.:** „Deactivation of diesel oxidation catalysts: Vehicle- and synthetic aging correlations“. *Applied Catalysis B: Environmental* 72, 2007, S. 71 – 81.
- [66] **J. Gieshoff:** „Herausforderungen an die Abgasreinigung von morgen“. *Bunsen Magazin* 6, Deutsche Bunsen Gesellschaft für physikalische Chemie, 2006, S. 173 – 179.
- [67] **I. Dodgson; D. Webster:** „The Effect of Thermal Ageing on Metal Crystallite Growth and Catalytic Activity of Supported Platinum Group Metal Catalysts“. *Preparation of Catalysts I. Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, 1976, S. 279 – 292.
- [68] **J. Dawody; M. Skoglundh u. a.:** „Sulfur deactivation of Pt/SiO₂, Pt/BaO/Al₂O₃, and BaO/Al₂O₃ NO_x storage catalysts: Influence of SO₂ exposure conditions“. *Journal of Catalysis* 234, 2005, S. 206 – 218.
- [69] **T. Kanervaa; V. Kröger u. a.:** „Structural changes in air aged and poisoned diesel catalysts“. *Topics in Catalysis* 45, 2007, S. 137 – 142.
- [70] **J. Girard; R. Snow u. a.:** „Influence of Hydrocarbon Storage on the Durability of SCR Catalysts“. *SAE Technical Papers* 2008-01-0767, 2008, S. 1 – 10.
- [71] **J.-Y. Luo; A. Yezerets u. a.:** „Hydrocarbon Poisoning of Cu-Zeolite SCR Catalysts“. *Society of Automotive Engineers* 2012-01-1096, 2012, S. 1 – 11.
- [72] **M. V. Twigg:** „Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions“. *Applied Catalysis B: Environmental* 70, 2007, S. 2 – 15.
- [73] **K. M. Adams; J. V. Cavataio u. a.:** „Laboratory Screening of Diesel Oxidation Catalysts and Validation with Vehicle Testing: The Importance of Hydrocarbon Storage“. *SAE Technical Papers* 962049, 1996, S. 77 – 89.
- [74] **P. G. Blakeman; A. F. Chiffey u. a.:** „Developments In Diesel Emission After-treatment Technology“. *SAE Technical Papers* 2003-01-3753, 2003, S. 1 – 12.

- [75] **P. C. Spurk; S. Frantz u. a.:** „Die NO₂-Bildung am DOC-DPF-System - Eine Systemanalyse“. *6. internationales Forum Abgas- und Partikelemissionen, Ludwigsburg*. 2010.
- [76] **T. Watanabe; K. Kawashima u. a.:** „New DOC for Light Duty Diesel DPF System“. *Society of Automotive Engineers 2007-01-1920*, 2007, S. 1 – 6.
- [77] **C. Enderle; A. Nolte u. a.:** „Der PKW-Dieselmotor im Spannungsfeld der Emissionsgesetzgebung“. *2. Emission Control, Dresden*. 2004.
- [78] **M. Makino; T. Kondo u. a.:** „Evaluation of Advanced Diesel Oxidation Catalyst Concepts: Part 2“. *SAE Technical Papers 2006-01-0032*, 2006, S. 1 – 11.
- [79] **G. Cavataio; H.-W. Jen u. a.:** „Impact and Prevention of Ultra-Low Contamination of Platinum Group Metals on SCR Catalysts Due to DOC Design“. *SAE Int. J. Fuels Lubr.* 2(1), 2009, S. 204 – 216.
- [80] **C. H. Kim; M. Schmid u. a.:** „The Effect of Pt-Pd Ratio on Oxidation Catalysts Under Simulated Diesel Exhaust“. *Society of Automotive Engineers 2011-01-1134*, 2011, S. 1 – 10.
- [81] **Europäisches Parlament:** *Richtlinie 2009/30/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. April 2009 zur Änderung der Richtlinie 98/70/EG im Hinblick auf die Spezifikationen für Otto-, Diesel- und Gasölkraftstoffe und die Einführung eines Systems zur Überwachung und Verringerung der Treibhausgasemissionen sowie zur Änderung der Richtlinie 1999/32/EG des Rates im Hinblick auf die Spezifikationen für von Binnenschiffen gebrauchte Kraftstoffe und zur Aufhebung der Richtlinie 93/12/EWG*. Amtsblatt der Europäischen Union. 5.6.2009, L140, S. 88 – 113.
- [82] **R. S. Peck:** „Experimentelle Untersuchung und dynamische Simulation von Oxidationskatalysatoren und Diesel-Partikelfiltern“. Dissertation. Universität Stuttgart, 2007.
- [83] **F. Peters:** „Verhalten der Permeabilität von Dieselruß bei verschiedenen Regenerationsverfahren“. Masterarbeit. Universität Stuttgart, 2007.
- [84] **M. W. Vincent; P. Richards u. a.:** „Fuel Additive Performance Evaluation for Volume Production Application of a Diesel Particulate Filter“. *SAE Technical Papers 2001-01-1286*, 2001, S. 1 – 10.

- [85] **M. K. Khair:** „A Review of Diesel Particulate Filter Technologies“. *SAE Technical Papers* 2003-01-2303, 2003, S. 1 – 11.
- [86] **F. Jacquot; V. Logie u. a.:** „Kinetics of the oxidation of carbon black by NO₂: Influence of the presence of water and oxygen“. *Carbon* 40, 2002, S. 335 – 343.
- [87] **R. Allansson; P. G. Blakeman u. a.:** „Optimising the Low Temperature Performance and Regeneration Efficiency of the Continuously Regenerating Diesel Particulate Filter (CR-DPF) System“. *Society of Automotive Engineers* 2002-01-0428, 2002, S. 1 – 10.
- [88] **K. Ogyu; K. Ohno u. a.:** „Ash Storage Capacity Enhancement of Diesel Particulate Filter“. *SAE Technical Papers* 2004-01-0949, 2004, S. 1 – 10.
- [89] **J. C. Wurzenberger; S. Kutsch:** „Advanced Simulation Technologies for Diesel Particulate Filters, A Fundamental Study on Asymmetric Channel Geometries“. *SAE Technical Papers* 2007-01-1137, 2007, S. 1 – 21.
- [90] **W. Weissel:** „Entwicklung von neuen Ansätzen zur On Board Diagnose“. Dissertation. TU Wien, 2012.
- [91] **C. Brinkmeier; F. Opferkuch u. a.:** „Autoabgasreinigung - eine Herausforderung für die Verfahrenstechnik“. *Chemie Ingenieur Technik* 77, 2005, S. 1333 – 1355.
- [92] **A. Maßner:** „NO_x-Minderung bei Dieselnutzfahrzeugen mittels Kombination von NO_x-Speicherkatalysator und SCR-Katalysator“. Dissertation. Universität Stuttgart, 2009.
- [93] **J. Koop:** „Detaillierte Modellierung der Pt-katalysierten Schadstoffminderung in Abgasen moderner Verbrennungsmotoren“. Dissertation. Universität Karlsruhe, 2008.
- [94] **T. Morita; N. Suzuki u. a.:** „Study on Low NO_x Emission Control Using Newly Developed Lean NO_x Catalyst for Diesel Engines“. *SAE Technical Papers* 2007-01-0239, 2007, S. 1 – 7.
- [95] **M. Iwamoto:** „Air Pollution Abatement through Heterogeneous Catalysis“. *Studies in Surface Science and Catalysis* 130, 2000, S. 23 – 47.

- [96] **S. Philipp:** „Untersuchungen zur NO_x-Einspeicherung an Ceroxid mittels IR-Spektroskopie in diffuser Reflexion“. Dissertation. TU Darmstadt, 2007.
- [97] **BASF:** *Technisches Merkblatt M 6221d: AdBlue. BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen.* 2006.
- [98] **International Organization for Standardization:** *ISO 22241-1: Diesel engines - NO_x reduction agent AUS 32 - Part 1: Quality requirements.* International Organization for Standardization, 2006.
- [99] **C. Gerhart; H.-P. Krimmer u. a.:** „Development of a 3rd Generation SCR NH₃-Direct Dosing System for Highly Efficient DeNO_x“. *Society of Automotive Engineers* 2012-01-1078, 2012, S. 1 – 9.
- [100] **M. Krüger; P. Nisius u. a.:** „Ein kompaktes Feststoff-SCR-System als NO_x-Minderungsmaßnahme im Pkw und leichtem Nutzfahrzeug“. *Motorentechnische Zeitschrift* 06, 2003, S. 482 – 491.
- [101] **T. Johannessen:** „3rd generation SCR system: Solid storage and direct ammonia gas dosing“. *4. MinNO_x conference, Berlin.* 2012.
- [102] **M. G. Koebel M. Elsener M.:** „NO_x-Verminderung in Dieselaabgasen mit Harnstoff-SCR bei tiefen Temperaturen“. *Motorentechnische Zeitschrift* 02, 2001, S. 166 – 175.
- [103] **V. O. Strots:** „Deposit Formation in Urea-SCR Systems“. *Society of Automotive Engineers* 2009-01-2780, 2009, S. 1 – 7.
- [104] **B. Geringer:** „Neue Ansätze und Entwicklungsmethoden zur Minimierung der NO_x-Emissionen von Dieselmotoren“. *31. Internationales Wiener Motorensymposium.* 2010.
- [105] **A. Johansson; U. Wallin u. a.:** „Investigation on Uniformity Indices Used for Diesel Exhaust Aftertreatment Systems“. *Society of Automotive Engineers* 2008-01-0613, 2008, S. 1 – 11.
- [106] **A. P. Martin; N. S. Will u. a.:** „Effect of Flow Distribution on Emissions Performance of Catalytic Converters“. *SAE Technical Papers* 980936, 1998, S. 1 – 9.
- [107] **S. Schöffel; S. Fischer u. a.:** „Optimierung der Selektiven Katalytischen Reduktion mittels numerischer Methoden“. *Motorentechnische Zeitschrift* 10, 2010, S. 736 – 741.

- [108] **T. Schütte:** „Ablagerungs- und Alterungsverhalten wässriger Harnstofflösung bei selektiver katalytischer Reduktion von Stickoxidemissionen“. Dissertation. Leuphana Universität Lüneburg, 2010.
- [109] **M. Devadas; O. Kröcher u. a.:** „Influence of NO₂ on the selective catalytic reduction of NO with ammonia over Fe-ZSM5“. *Applied Catalysis B: Environmental* 67, 2006, S. 187 – 196.
- [110] **G. Madia; M. Koebel u. a.:** „Side reactions in the selective catalytic reduction of NO_x with various NO₂ fractions“. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 2002, S. 4008 – 4015.
- [111] **G. Cavataio; J. W. Girard; C. K. Lambert:** „Cu-Zeolite SCR on High Porosity Filters: Laboratory and Engine Performance Evaluations“. *SAE Int. J. Engines* 2009-01-0897, 2009, S. 1 – 10.
- [112] **W. Weisweiler:** „Entfernung von Stickstoffoxiden aus Sauerstoff enthaltenden Automobil-Abgasen“. *Chemie Ingenieur Technik* 72, 2000, S. 441 – 449.
- [113] **G. Busca; L. Lietti u. a.:** „Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review“. *Applied Catalysis B: Environmental* 18, 1998, S. 1 – 36.
- [114] **X. Chen; N. Currier u. a.:** „Mitigation of Platinum Poisoning of Cu-Zeolite SCR Catalysts“. *SAE Int. J. Engines* 6(2), 2013, S. 1 – 6.
- [115] **Y. Cheng; C. Montreuil u. a.:** „Sulfur Tolerance and DeSO_x Studies on Diesel SCR Catalysts“. *SAE Int. J. Fuels Lubr.* 1(1), 2008, S. 471 – 476.
- [116] **Y. Cheng; C. Montreuil u. a.:** „The Effects of SO₂ and SO₃ Poisoning on Cu-Zeolite SCR Catalysts“. *Society of Automotive Engineers* 2009-01-0898, 2009, S. 1 – 7.
- [117] **K. M. Bodek; V. V. Wong:** „The Effects of Sulfated Ash, Phosphorus and Sulfur on Diesel Aftertreatment Systems - A Review“. *Society of Automotive Engineers* 2007-01-1922, 2007, S. 1 – 19.
- [118] **F. Jayat; S. Seifert; M. Fathepurkar:** „Investigation of Underbody Metal SCR Systems with Active Thermal Management: Experience Update“. *Symposium on International Automotive Technology*. 2013.

- [119] **J. W. Girard; C. Montreuil u. a.:** „Technical Advantages of Vanadium SCR Systems for Diesel NOx Control in Emerging Markets“. *Society of Automotive Engineers* 2008-01-1029, 2008, S. 1 – 7.
- [120] **E. Rohart; O. Krocher u. a.:** „Acidic Zirconia Mixed Oxides for NH₃-SCR Catalysts for PC and HD Applications“. *Society of Automotive Engineers* 2011-01-1327, 2011, S. 1 – 18.
- [121] **W. Shan; F. Liu u. a.:** „A superior Ce-W-Ti mixed oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NOx with NH₃“. *Applied Catalysis B: Environmental* 115 – 116, 2012, S. 100 – 106.
- [122] **G. Cavataio; J. Girard u. a.:** „Laboratory Testing of Urea-SCR Formulations to Meet Tier 2 Bin 5 Emissions“. *SAE Technical Papers* 2007-01-1575, 2007, S. 1 – 16.
- [123] **N. Steininger:** „Towards completing Euro 6/VI in the lab and for the real world: selected topics“. *19th International Transport and Air Pollution Conference (TAP), Graz*. 2012.
- [124] **D. Rose; A. K. Heibel u. a.:** „A New Generation High Porosity DuraTrap AT for Integration of DeNOx Functionalities“. *21. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik*. 2012.
- [125] **W. Tang; D. Youngren u. a.:** „On-Engine Investigation of SCR on Filters (SCRoF) for HDD Passive Applications“. *SAE Int. J. Engines* 6(2), 2013, S. 862 – 872.
- [126] **J. M. Fedeyko; H.-Y. Chen u. a.:** „Development of Thermally Durable Cu-SCR Catalysts“. *Society of Automotive Engineers* 2009-01-0899, 2009, S. 1 – 7.
- [127] **G. Cavataio; H.-W. Jen u. a.:** „Enhanced Durability of a Cu-Zeolite Based SCR Catalyst“. *SAE Int. J. Fuels Lubr.* 1, 2008, S. 477 – 487.
- [128] **A. Kawakami; T. Mizutani u. a.:** „High Porosity DPF Design for Integrated SCR Functions“. *Society of Automotive Engineers* 2012-01-0843, 2012, S. 1 – 11.
- [129] **K. Ogyu; T. Ogasawara u. a.:** „Development of High Porosity SiC-DPF Which is Compatible with High Robustness and Catalyst Coating Capability for SCR Coated DPF Application“. *Society of Automotive Engineers* 2013-01-0840, 2013, S. 1 – 7.

- [130] **R. S. Boorse; M. Dieterle u. a.:** „Two in One: SCR on Filter“. *16th Diesel Engine-Efficiency and Emissions Research Conference (DEER), Detroit. Energieministerium der Vereinigten Staaten.* 2010.
- [131] **T. Ballinger; J. Cox u. a.:** „Evaluation of SCR Catalyst Technology on Diesel Particulate Filters“. *SAE Int. J. Fuels Lubr.* 2, 2009, S. 369 – 374.
- [132] **Y. He; D. B. Brown u. a.:** „Opportunities and Challenges for Blended 2-Way SCR/DPF Aftertreatment Technologies“. *Society of Automotive Engineers* 2009-01-0274, 2009, S. 1 – 14.
- [133] **B. Oladipo; O. Bailey u. a.:** „Simplification of Diesel Emission Control System Packaging Using SCR Coated on DPF“. *14th Diesel Engine-Efficiency and Emissions Research Conference (DEER), Detroit. Energieministerium der Vereinigten Staaten.* 2008.
- [134] **H. Lörch; U. Weiß u. a.:** „The New EU6 R4 and V6 TDI Engines from Volkswagen and Audi Integration of SCR Functionality in a Close-Coupled Diesel Particulate Filter“. *22. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik.* 2013.
- [135] **J. Schommers; F.-P. Gulde u. a.:** „Evolution des Vierzylinder-Dieselmotors von Mercedes Benz“. *Motorentechnische Zeitschrift* 01, 2007, S. 20 – 29.
- [136] **G. Doll; H. Fausten u. a.:** „Der neue V6-Dieselmotor von Mercedes-Benz“. *Motorentechnische Zeitschrift* 09, 2005, S. 624 – 634.
- [137] **P. Werner; J. Schommers u. a.:** „Der neue V6-Dieselmotor von Mercedes-Benz“. *Motorentechnische Zeitschrift* 05, 2011, S. 366 – 373.
- [138] **D. Y. Wang; S. Yao u. a.:** „Ammonia Sensor for Closed-Loop SCR Control“. *SAE Technical Papers* 2008-01-0919, 2008, S. 1 – 13.
- [139] **M. Frischmuth:** „Massenspektrometrie mit chemischer Ionisierung (CI-MS) zur dynamischen Erfassung limitierter und nicht-limitierter Komponenten im Automobilabgas“. Dissertation. Universität Lüneburg, 2002.
- [140] **Europäisches Parlament:** *Richtlinie 80/1268/EWG des Rates vom 16. Dezember 1980 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über den Kraft-*

stoffverbrauch von Kraftfahrzeugen. Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften. 31.12.1980, L375, S. 36 – 45.

- [141] **G. C. Koltsakis; T. Bollerhoff u. a.:** „Modeling the Interactions Of Soot and SCR Reactions in Advanced DPF Technologies with Nonhomogeneous Wall Structure“. *Society of Automotive Engineers* 2012-01-1298, 2012, S. 1 – 11.
- [142] **M. Colombo; G. Koltsakis; I. Koutoufaris:** „A Modeling Study of Soot and De-NOx Reaction Phenomena in SCRF Systems“. *Society of Automotive Engineers* 2011-37-0031, 2011, S. 1 – 14.
- [143] **G. C. Koltsakis; Z. C. Samaras u. a.:** „Flow Maldistribution Effects on DPF Performance“. *Society of Automotive Engineers* 2009-01-1280, 2009, S. 1 – 15.
- [144] **K. Kamasamudram; A. Yezerets u. a.:** „New Insights into Reaction Mechanism of Selective Catalytic Ammonia Oxidation Technology for Diesel Aftertreatment Applications“. *Society of Automotive Engineers* 2011-01-1314, 2011, S. 1 – 12.
- [145] **K. Kamasamudram; N. W. Currier u. a.:** „Overview of the practically important behaviors of zeolite-based urea-SCR catalysts, using compact experimental protocol“. *Catalysis Today* 151, 2010, S. 212 – 222.
- [146] **M. Naseri; S. Chatterjee u. a.:** „Development of SCR on Diesel Particulate Filter System for Heavy Duty Applications“. *SAE Int. J. Engines* 4, 2011, S. 1798 – 1809.
- [147] **M. Mehring; M. Elsener; O. Kröcher:** „Selective Catalytic Reduction of NOx with Ammonia over Soot“. *American Chemical Society Catalysis* 2, 2012, S. 1507 – 1518.
- [148] **F. Schrade; M. Brammer u. a.:** „Physico-Chemical Modeling of an Integrated SCR on DPF (SCR/DPF) System“. *SAE Int. J. Engines* 5, 2012, S. 1 – 17.

Anhang

A.1 NO_x-freie AGR

In Abbildung A.1 ist die Auswertung der Hochdruckindizierung zu verschiedenen Zeitpunkten P1-P3 bei den Messungen zur Untersuchung des Effekts der NO_x-Rohemissionsabsenkung aufgrund einer NO_x-freien AGR bei $\alpha = 6$ dargestellt. Es zeigt sich hierbei kein Unterschied in den Zylinderdruckverläufen, sondern nur in der NO_x-Rohemission.

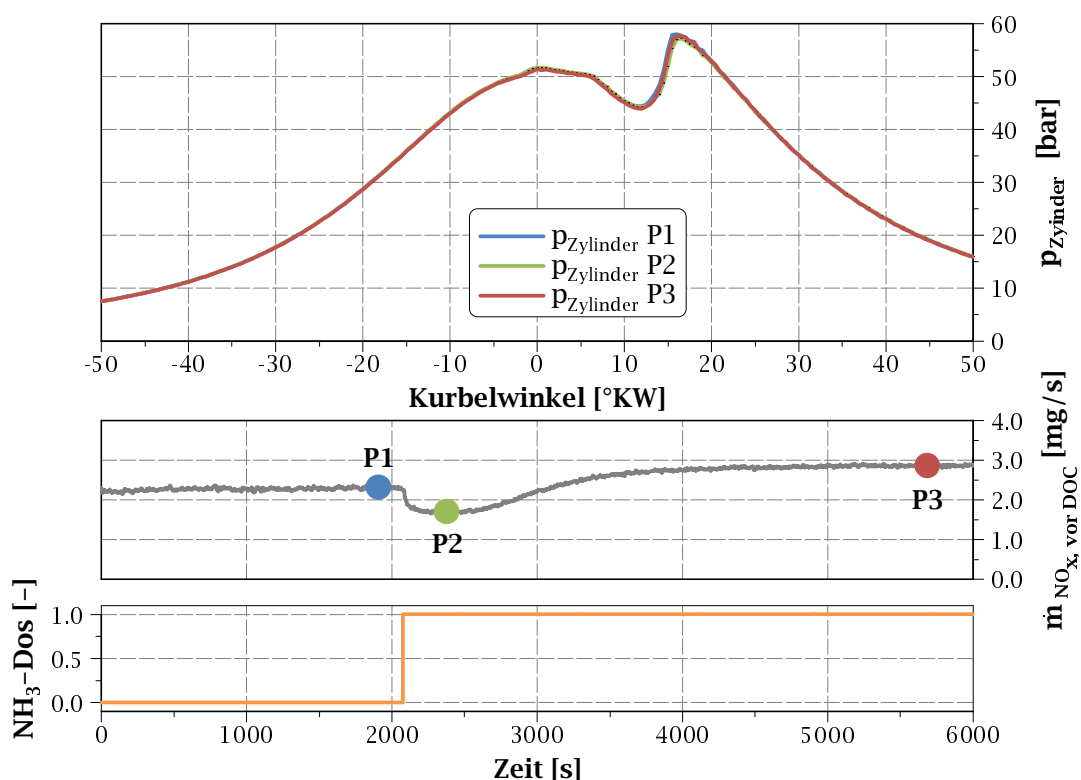


Abbildung A.1: Auswertung der Hochdruckindizierung zu verschiedenen Zeitpunkten bei BP1 mit $\alpha = 6$

Tabelle A.1 zeigt einen Vergleich der Schwarzrauchzahl (FSN) vor DOC zu den verschiedenen Zeitpunkten für $\alpha = 0 - 6$. Auch hier zeigt sich keine Veränderung der Partikelemissionen aufgrund der NO_x-Rohemissionsabsenkung.

Zeitpunkt [-]	α [-]	N [1/min]	$p_{m,eff}$ [bar]	ND-AGR [%]	FSN [-]
P1	2	1200	4,85	38,92	0,083
P2	2	1200	4,81	38,9	0,083
P3	2	1200	4,77	38,9	0,068
P1	4	1200	4,85	38,79	0,103
P2	4	1200	4,82	38,81	0,082
P3	4	1200	4,79	38,83	0,082
P1	6	1200	4,85	38,82	0,068
P2	6	1200	4,82	38,83	0,053
P3	6	1200	4,8	38,82	0,052

Tabelle A.1: Auswertung FSN an den Messpunkten P1 bis P3 für verschiedenen α bei BP1

Abbildung A.2 zeigt die Auswertung der Hochdruckindizierung bei verschiedenen vor LLK eingestellten NO-Konzentrationen zwischen 0 ppm bis 200 ppm. Auch hier ist kein Unterschied der einzelnen Zylinderdruckverläufe in Abhängigkeit der NO-Konzentration zu erkennen (siehe Kapitel 4.1.2).

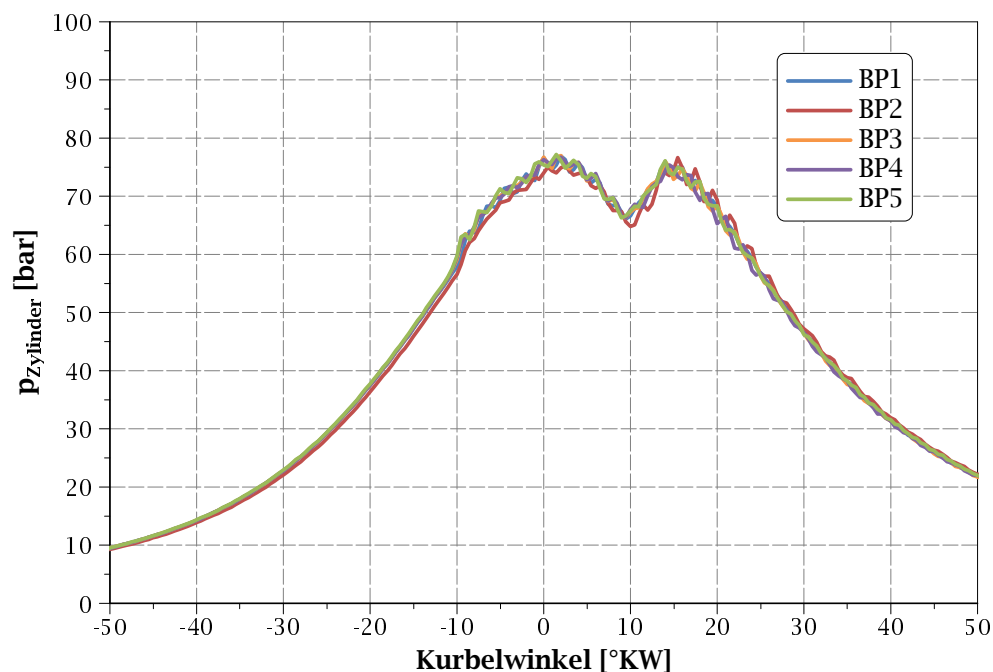


Abbildung A.2: Auswertung der Hochdruckindizierung bei verschiedenen NO-Dosiermengen vor LLK am Betriebspunkt $N = 2000$ 1/min und $p_{m,eff} = 7$ bar, ohne ND-AGR

A.2 NO_x-Umsatz bei SDPF-Regeneration mit ND-AGR

Abbildung A.3 zeigt den NO_x-Umsatz bei der Simulation von BP2 mit $T_{vor\ SDPF} = 600\text{ °C}$ bei O₂-Eingangskonzentrationen kleiner 4,5 %. Ein signifikanter Einfluss der Sauerstoffkonzentration zeigt sich erst bei Werten kleiner 1,5 %, welche aber außerhalb des normalen Betriebsbereichs für eine DPF-Regeneration mit ND-AGR liegen (siehe Kapitel 4.1.3.1).

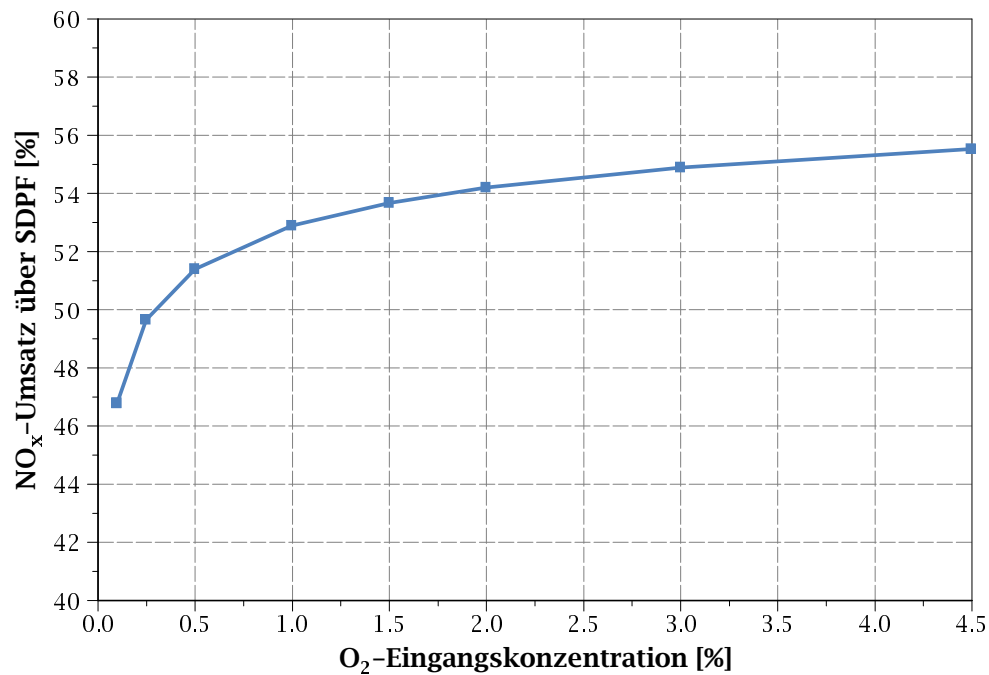


Abbildung A.3: NO_x-Umsatz bei der Simulation von BP2 mit $T_{vor\ SDPF} = 600\text{ °C}$ bei niedrigen O₂-Eingangskonzentrationen

A.3 Einfluss HWL-Dosierung auf CRT

Abbildung A.4 zeigt die maximale Ammoniakspeichermenge im frischen und gealterten Zustand für ein MSC14-MTB SDPF-Substrat mit SCRFA-Beschichtung. Der Anteil des eingespeicherten Ammoniaks liegt bei einer Temperatur von 270 °C vor Filter ungefähr in der Größenordnung von 0,1 g/l, was auf die Anfangsrußbelastung des Filter (9 g/l) bezogen in etwa 1 % darstellt. Diese eingespeicherte Menge hat daher einen sehr geringen Einfluss bei der Auswertung des kontinuierlichen Rußabbrands bei dem für die Messung verwendeten SDPF.

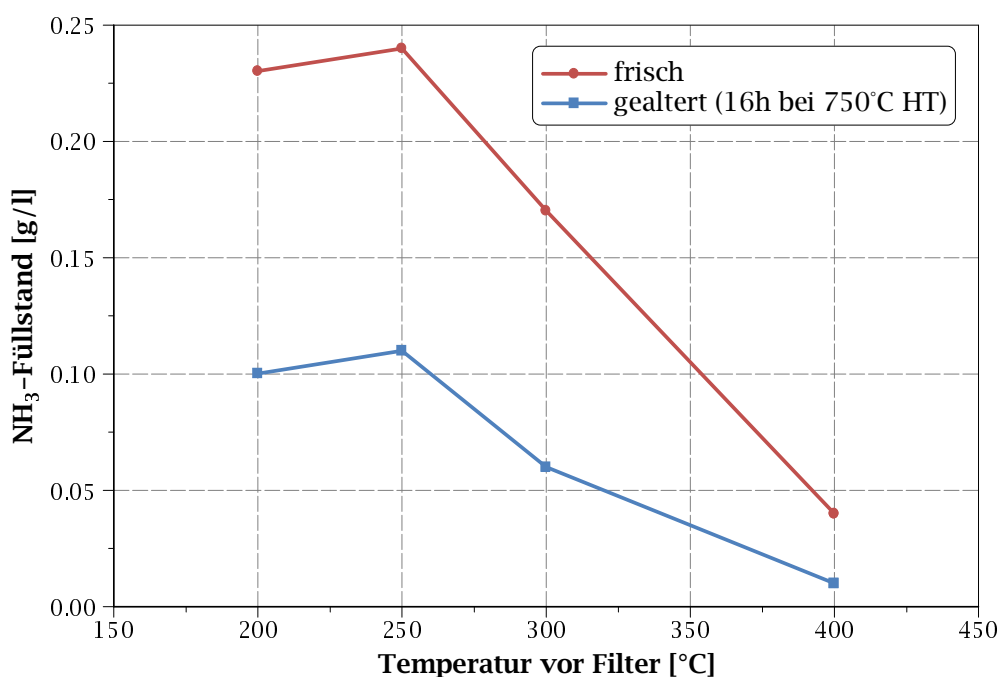


Abbildung A.4: Maximale NH₃-Speichermenge im frischen und gealterten Zustand für SCRFA auf MSC14-MTB

Die über den SDPF gebildete CO-Menge eignet sich in Bereichen mit hohem kontinuierlichen Rußabbrand sehr gut um verschiedene Einflüsse auf dessen Aktivität zu untersuchen, was neben den in Kapitel 4.2.2.1 durchgeführten Messungen auch anhand von Simulationsrechnungen mit verschiedenen NH₃-Dosiermengen gezeigt werden konnte (siehe Abbildung A.5). Dies bietet vor allem Vorteile in der Messzeit und in der Handhabung, da auf das aufwendige Aus- und Einbauen des Filters und dessen Wägung verzichtet werden kann (siehe Kapitel 4.2.2.1).

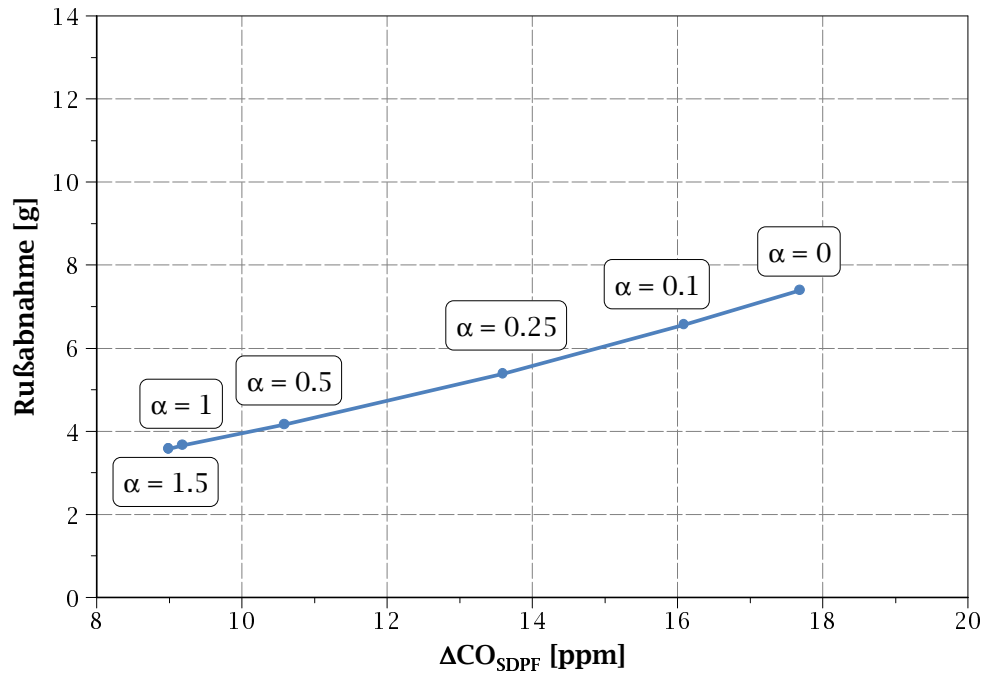


Abbildung A.5: Kontinuierlicher Rußabbrand aufgetragen über $\Delta\text{CO}_{\text{SDPF}}$ für verschiedene NH_3 -Dosiermengen

Abbildung A.6 zeigt die mithilfe der Simulation durchgeführte Variation der Raumgeschwindigkeit. Der Abstand in der Rußabnahme zwischen dem SDPF mit $\alpha = 0$ und $\alpha = 1$ ändert sich über der Raumgeschwindigkeit nicht, während beim cDPF zu höheren Raumgeschwindigkeiten hin der Einfluss des in der Filterwand gebildeten NO_2 auf die Rußschicht deutlich geringer wird.

In Abbildung A.7 ist Variation des NO_2/NO_x -Verhältnisses am Eingang des Filters zwischen 15 % und 60 % dargestellt. Auch hier zeigt sich keine Verbesserung des kontinuierlichen Rußabbrands beim SDPF mit $\alpha = 1$ im Vergleich zum Fall ohne aktive HWL-Dosierung (siehe Kapitel 4.2.2.1.1).

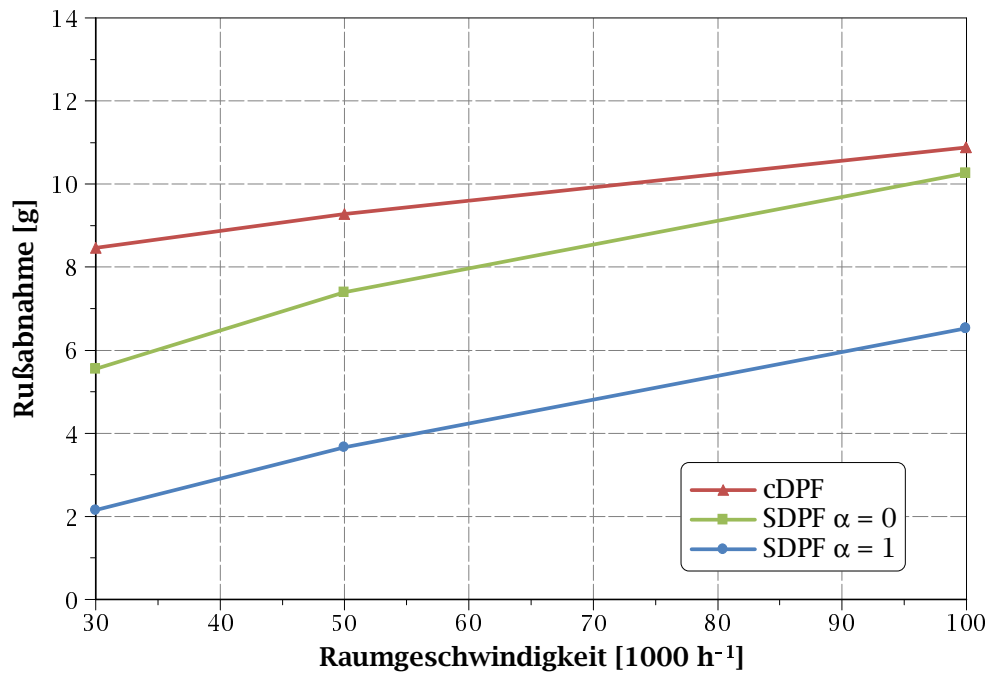


Abbildung A.6: Kontinuierlicher Rußabbrand bei den verschiedenen Varianten bei Raumgeschwindigkeiten zwischen $SV = 30000 \text{ h}^{-1}$ und $SV = 100000 \text{ h}^{-1}$

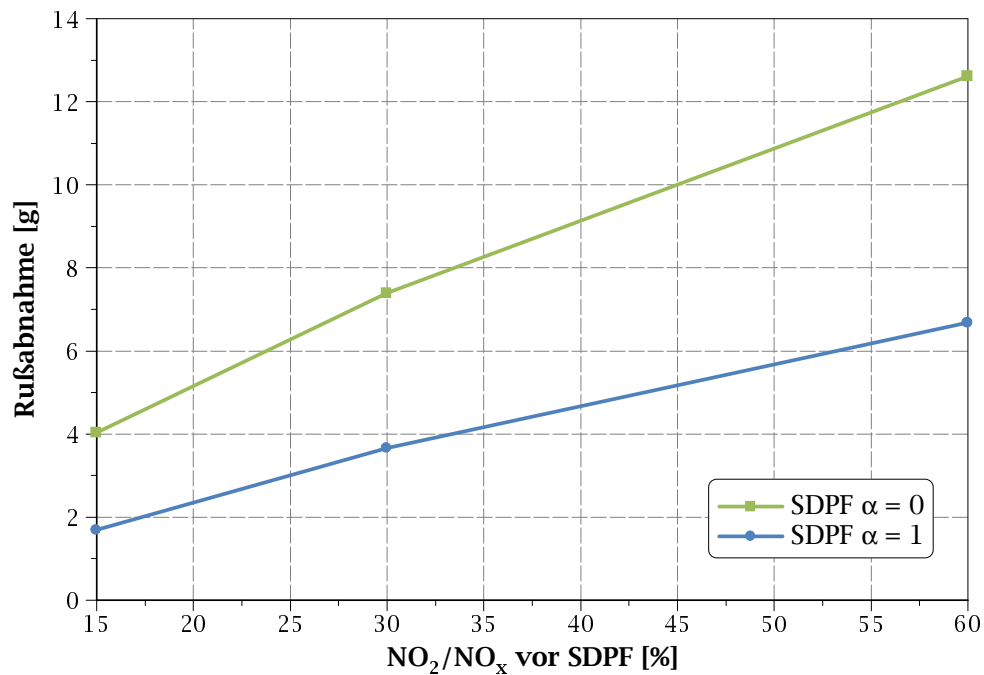


Abbildung A.7: Kontinuierlicher Rußabbrand beim SDPF mit $\alpha = 0$ und $\alpha = 1$ bei verschiedenen NO_2/NO_x -Verhältnissen

A.4 SCR-Aktivität auf Ruß

In Abbildung A.8 ist die nach einem unbeschichteten Filter gemessene Isocyanensäurekonzentration dargestellt, die bei den mit gasförmiger NH_3 -Dosierung und mit flüssiger HWL-Dosierung durchgeführten Messungen für $\alpha = 1$ und $\alpha = 2$ auftritt. Es zeigt sich dabei, dass aufgrund der hohen Isocyanensäurekonzentrationen nach Filter bei der Dosierung mit flüssiger HWL keine vollständige Hydrolyse des Harnstoffs (Gleichung 2.35) stattgefunden hat und somit deutlich weniger NH_3 für den NO_x -Umsatz auf Ruß (siehe Kapitel 4.2.2.2) zur Verfügung steht.

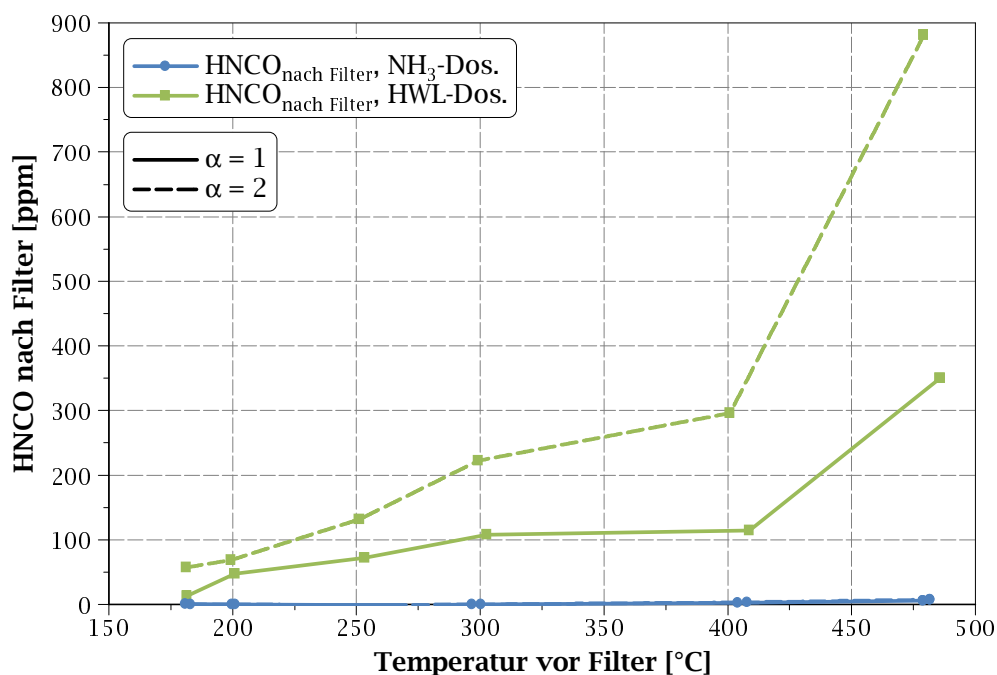


Abbildung A.8: Vergleich HNCO nach unbeschichtetem Filter für gasförmige NH_3 - und HWL-Dosierung ($\alpha = 1$ und $\alpha = 2$)

A.5 Auswirkungen von Ruß auf NH₃-Speicherfähigkeit

In Abbildung A.9 und Abbildung A.10 ist der maximale NH₃-Füllstand der Messungen beim „low-NO₂“-DOC und „mid-NO₂“-DOC (siehe Tabelle 4.6) für die verschiedenen Rußbelastungsvarianten von 0 - 6 g/l dargestellt.

Es zeigt sich hierbei analog zur im Kapitel 4.2.2.4 vorgestellten Messung beim „high-NO₂“-DOC nur eine geringe Zunahme der maximalen Ammoniakspeicherung mit ansteigender Rußbelastung.

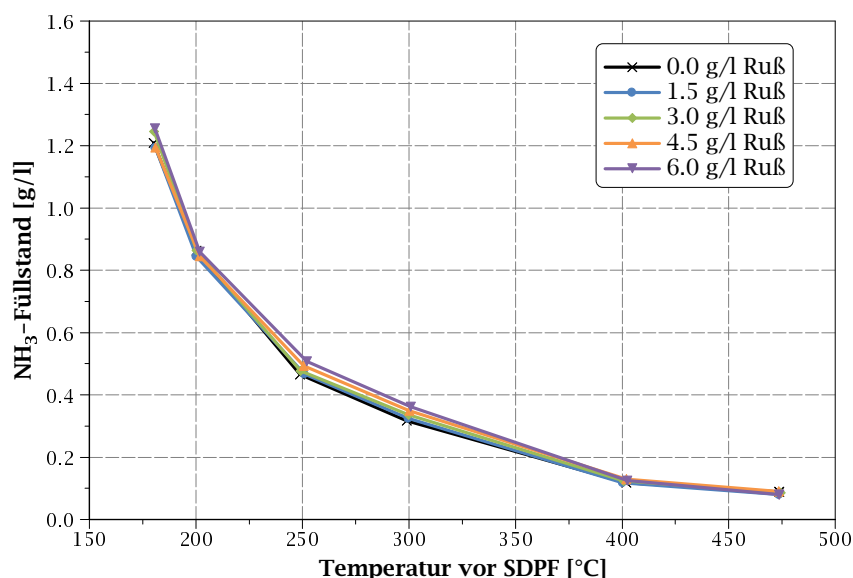


Abbildung A.9: NH₃-Speicherfüllstand für den „low-NO₂“-DOC bei verschiedenen Rußbelastungen

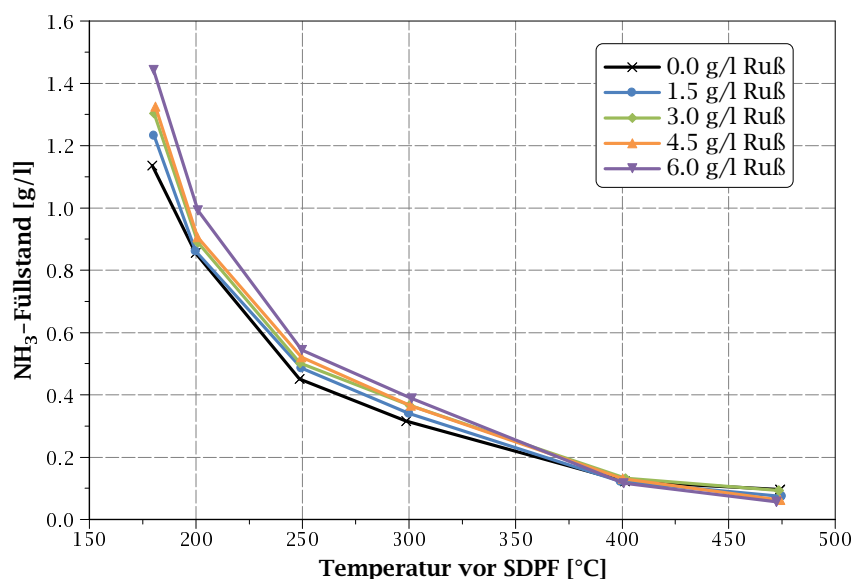


Abbildung A.10: NH₃-Speicherfüllstand für den „mid-NO₂“-DOC bei verschiedenen Rußbelastungen

Lebenslauf

Persönliche Daten

Thorsten Woog
Wildunger Straße 40
70372 Stuttgart, Deutschland
E-mail: Thorsten.Woog@gmx.de
Geburtsort, -datum
Bad Urach, 12.10.1985

Ausbildung

Seit 05/2011
Promotion bei der Daimler AG
• Vorentwicklung/Forschung PKW-Dieselmotor,
Team Abgasnachbehandlung (RD/RPD)
• Universitäre Betreuung: Prof. Dr. Bernhard Geringer, TU Wien
10/2008 - 04/2011
Universität Stuttgart
• Studiengang: Verfahrenstechnik (Master of science)
• Schwerpunkte: Chemische- und Energieverfahrenstechnik
• Thema der Masterarbeit: „Partikelbasierte Simulationen zur
Fluiddynamik unter Betrachtung von freien Oberflächen und
Oberflächenspannung mit SPH“
10/2005 - 09/2008
Universität Stuttgart
• Studiengang: Verfahrenstechnik (Bachelor of science)
• Thema der Bachelorarbeit: „Numerische Untersuchung des
Mischverhaltens zweier Komponenten gleicher Viskosität
in einem Rotor-Stator-Mischer“
09/1996 - 06/2005
Kreisgymnasium Riedlingen

Berufserfahrung

10/2010 - 04/2011
Universität Stuttgart, IMVT
• Arbeit als wissenschaftliche Hilfskraft
04/2010 - 07/2010
Daimler AG, Stuttgart-Untertürkheim, RD/RPD
• Fachpraktikum im Bereich Abgasnachbehandlung
10/2009 - 04/2010
Universität Stuttgart, IMVT
• Arbeit als wissenschaftliche Hilfskraft
03/2006 - 04/2006
Franz Kessler GmbH, Bad Buchau
• Technisches Grundpraktikum