

TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN

Dissertation

Wechselwirkung des Rußes und der Entstickung im SCR-beschichteten Partikelfilter unter speziellen Betriebsbedingungen am Motorprüfstand

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

Univ. Prof. Dr. techn. Bernhard Geringer E315 Institut für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik

Eingereicht an der Technischen Universität Wien Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von





Vorwort

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Projektassistent am Institut für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik der Technischen Universität Wien im Rahmen eines Forschungsprojektes mit der Daimler AG.

Mein Dank gilt Herrn Univ. Prof. Dr. techn. Bernhard Geringer für die Betreuung der Dissertation und Ermöglichung einer sehr selbständigen Arbeitsweise.

Für die Übernahme der Gutachten und der damit verbundenen Mühen darf ich mich bei den Herren Prof. Dr. Thomas Lauer und Prof. Dr. Franz Winter bedanken.

Bei den Herrn Dr. Berthold Keppeler und Dr. Thorsten Woog von der Daimler AG aus dem Bereich Vorentwicklung Dieselmotoren darf ich mich herzlich für die freundschaftliche Zusammenarbeit bedanken. Zahlreiche Diskussionen der chemischen Zusammenhänge in Abgasnachbehandlungssystemen haben maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Weiters möchte ich mich bei den Mitarbeitern des Institutes für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik für die gute Zusammenarbeit bedanken.

Ein besonderer Dank gilt meiner Lebensgefährtin Katharina für ihre Geduld und Unterstützung in allen Lebenslagen.

Kurzfassung

Der Dieselmotor kann aufgrund des besseren Wirkungsgrades im Vergleich zum Ottomotor auch in Zukunft einen wichtigen Beitrag zur CO₂-Absenkung leisten. Für die Akzeptanz muss der Dieselmotor allerdings nachweislich sauber sein. Die Partikelemissionen werden mit Hilfe von geeigneten Filtern drastisch reduziert. Daneben müssen aber auch die Stickoxide in allen Kennfeldbereichen ausreichend vermindert werden. Dafür eignen sich sehr gut SCR-Systeme, welche aber eine gewisse Mindestabgastemperatur voraussetzen. Um die thermischen Verluste in der Abgasstrecke zu minimieren, kann die SCR-Beschichtung in den Partikelfilter integriert werden. Somit wird eine motornahe Anordnung erreicht und die Stickoxidreduktion kann früher erfolgen. Für den SCR-beschichteten Filter (SDPF) ergeben sich jedoch neue Herausforderungen da er zwei Funktionen, die Partikelfiltration und die Stickoxidreduktion, gleichzeitig erfüllen muss.

Die Untersuchungen am Motorprüfstand haben gezeigt, dass die Rußbeladung einen Einfluss auf den maximal möglichen NO_x-Umsatz am SDPF aufweist. Je nach Abgastemperatur kann die Rußschicht eine Steigerung bzw. eine Absenkung der NO_x-Umsatzraten bewirken. Großen Einfluss hat dabei das NO₂/NO_x-Verhältnis welches über verschieden beschichtete DOC's am Motorprüfstand variiert werden kann. Neben der Stickoxidkonversion wurde auch die Lachgasbildung am SDPF untersucht. Auch hier zeigt sich eine leichte Abhängigkeit der Rußschicht im Filter.

Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit sind Untersuchungen zur DPF-Regeneration bei gleichzeitiger Stickoxidreduktion im Filter. Dazu wurden zahlreiche Variationen durchgeführt.

Der wichtigste Einflussfaktor für den Rußabbrand und der gleichzeitigen Stickoxidreduktion stellt die Regenerationstemperatur dar. Mit zunehmender Regenerationstemperatur steigt die Rußabbrandgeschwindigkeit. Gleichzeitig sinkt die Stickoxidkonversion aufgrund der steigenden Ammoniakoxidation. Die HWL-Dosiermenge beeinflusst nicht nur die Reduktion der Stickoxide, sondern hat auch eine Auswirkung auf den Rußabbrand.

Neben der aktiven Regeneration können Filter auch passiv, über den CRT-Effekt, regeneriert werden. Bei den Reaktionen des Rußabbaues und der Stickoxidreduktion kommt es aber zu einem Konflikt, da beide Mechanismen Stickstoffdioxid benötigen. Die Untersuchungen zeigen eine deutliche Beeinträchtigung des CRT-Effektes durch die gleichzeitige Stickoxidreduktion im Filter.

Die Erkenntnisse dieser Arbeit zeigen die grundlegenden Zusammenhänge im SDPF und helfen so bei der Auslegung und Applikation im Fahrzeug.

Abstract

The diesel engine can also make an important contribution to the CO₂ reduction in the future due to the higher efficiency compared to the gasoline engine. However, for the acceptance, the diesel engine must be proven to be clean. The particle emissions are drastically reduced by suitable filters. In addition, the nitrogen oxides must also be adequately reduced in all characteristic regions. SCR systems are very well suited for this purpose, which require a certain minimum exhaust gas temperature. In order to minimize the thermal losses in the exhaust gas, the SCR coating can be integrated into the particulate filter. Thus, a close coupled arrangement is achieved and the nitrogen oxide reduction can be effected earlier. The SCR-coated filter (SDPF) however presents new challenges because it must simultaneously fulfill two functions, namely particle filtration and nitrogen oxide reduction.

The investigations at the engine test stand have shown that the soot loading has an influence on the maximum possible NO_x-conversion at the SDPF. Depending on the exhaust gas temperature, the soot layer can effect an increase or a reduction in the NO_x-conversion rates. The NO₂/NO_x-ratio, which can be varied over differently coated DOC's at the engine test stand, has a great influence. In addition to the nitric oxide conversion, the nitrous oxide formation at the SDPF was also investigated. Here too, there is also a slight according to the soot layer in the filter.

A further aspect of this work is the investigation on DPF-regeneration with simultaneous reduction of nitric oxide in the filter. Numerous variations were made.

The most important influencing factor for soot burn-up and the simultaneous reduction of nitrogen oxides is the regeneration temperature. As the regeneration temperature increases, the soot burning rate increases. At the same time, the nitric oxide conversion decreases due to the rising ammonia oxidation. The AdBlue dosing rate not only affects the reduction of the nitrogen oxides, it also has an effect on the soot burn-up.

In addition to the active regeneration, filters can also be regenerated passively, via the CRT effect. However, the reactions of the soot decomposition and the reduction of nitric oxide are conflicting since both mechanisms require nitrogen dioxide. The investigations show a significant impairment of the CRT effect by the simultaneous reduction of nitric oxide in the filter.

The findings of this work show the basic relationships in the SDPF and help in the design and application in the vehicle.

Abkürzungsverzeichnis

Chemische Formelzeichen

2MgO 2AL ₂ O ₃ 5SiO ₂	Cordierit
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
Al ₂ TiO ₃	Aluminiumtitanat
С	Kohlenstoff
$C_3H_4N_4O_2$	Ammelid
C ₃ H ₅ N ₅ O	Ammelin
$C_3H_6N_6$	Melamin
Ce ₂ O ₂	Cerdioxid
CH ₄	Methan
СО	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
Cu	Kupfer
Fe	Eisen
Н	Wasserstoff
(H2NCO)2NH	Biuret
H ₂ O	Wasserstoff
H ₂ SO ₃	schwefelige Säure
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
HC	Kohlenwasserstoff
HDPE	high density Polyethylen
HNCO	lsocyansäure
(HNCO) ₃	Cyanursäure
La	Lanthan
La ₂ O ₃	Lanthanoxid
Ν	Stickstoff
N ₂ O	Lachgas
(NH ₂) ₂ CO	Harnstoff
(NH ₂) ₄ (CO) ₃	Triuret
NH ₃	Ammoniak
NH4NO2	Ammoniumnitrit
NH4NO3	Ammoniumnitrat
NO	Stickstoffmonoxid
NO ₂	Stickstoffdioxid

Stickoxide
Hydroxid Radikal
Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe
Polypropylen
Praseodym
Siliciumkarbid
Siliziumdioxid
Schwefeldioxid
Schwefeltrioxid
Gesamtkohlenwasserstoffe (Total Hydro Carbons)
Titandioxid
Vanadiumpentoxid
Vanadium-Wolfram-Titan
Wolframtrioxid
Zirkonium
Zirkonoxid

Abkürzungen

AGR	Abgasrückführung	
ASC	Ammoniaksperrkatalysator (Ammonia Slip Catalyst)	
BP	Betriebspunkt	
CDPF	Katalytisch beschichteter Diesel-Partikelfilter (Coated DPF)	
CLD	Chemolumineszenzdetektor	
cpsi	Zellen pro Quadratzoll (cells per square inch)	
CRT	kontinuierliche Regeneration (Continuously Regenerating Trap)	
DeNOx	Entstickung des Abgases	
DOC	Dieseloxidationskatalysator (Diesel Oxidation Catalyst)	
DPF	Diesel-Partikelfilter	
EM	Edelmetall	
EMK	Elektromagnetische Kraftkompensation	
FBC	Regenerations-Additiv (Fuel Borne Catalyst)	
FID	Flammenionisationsdetektor	
FSN	Filter Smoke Number	-
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer	
GSA	spezifische innere Oberfläche (Geometric Surface Area)	m²/l
HWL	Harnstoff-Wasserlösung	
LLK	Ladeluftkühler	
NSK	NO _x -Speicherkatalysator (NO _x -Storage Catalyst)	

OBD	On Board Diagnose	
OFA	Offene Frontfläche (Open Frontal Area)	%
PM	Partikel (Particulate Matter)	
PW	Pedalwert	%
RDE	Real Driving Emission	
SCO	Selektive Katalytische Oxidation (Selective Catalytic Oxidation)	
SCR	Selektive Katalytische Reduktion (Selective Catalytic Reduction)	
SDPF	SCR-beschichteter Partikelfilter	
SV	Raumgeschwindigkeit (Space Velocity)	1/h
VCR	Verhältnis CO/Rußabbrand	-
VKM	Verbrennungskraftmaschine	
VNR	Verhältnis NO/Rußabbrand	-
α	Dosierverhältnis	-
λ	Lambda	-

Inhalt

1.	Einleitung	1
2.	Motivation und Zielsetzung	2
3.	Dieselabgasemissionen	3
3	3.1. Limitierte Abgasemissionen	3
	3.1.1. Kohlenmonoxid (CO)	3
	3.1.2. Unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC)	4
	3.1.3. Partikel (PM)	4
	3.1.4. Stickoxide (NO _x)	6
3	2. Nichtlimitierte Abgasemissionen	9
	3.2.1. Ammoniak (NH ₃)	9
	3.2.2. Distickstoffmonoxid (N ₂ O)	9
	3.2.3. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	9
	3.2.4. Schwefelverbindungen	11
4.	Schadstoffreduktion von Dieselmotoren	11
4	.1. Chemische und physikalische Grundlagen von Katalysatoren	12
4	.2. Aufbau der Katalysatoren	14
4	.2.1. Katalysatorträger	15
4	.2.2. Washcoat und Beschichtung	17
4	.2.3. Desaktivierungseffekte von Katalysatoren	18
	4.2.3.1. Thermische Deaktivierung	18
	4.2.3.2. Chemische Vergiftung	20
4	.3. Dieseloxidationskatalysator (DOC)	20
4	.4. DeNO _x -Verfahren	22
4	.4.1. NO _x -Speicherkatalysator (NSK)	23
4	.4.2. Selektive katalytische Reduktion (SCR)	26
4	.5. Diesel-Partikelfilter (DPF)	31
4	.5.1. Partikelfilter mit SCR-Beschichtung (SDPF)	37
5.	Prüfstandsaufbau und Messequipment	40
5	.1. Prüfstandsaufbau	40

5.2. Versuchsmotor	
5.3. Messtechnik	
6. SDPF Charakterisierung	
6.1. Methodik und Programmablauf	
6.2. Ergebnisse der SDPF Charakterisierung	
6.2.1. NO _x -Umsatz und NH ₃ -Speicherfüllstand am SDPF-A	
6.2.2. Performancevergleich von SDPF-A und SDPF-B	50
6.2.3. Variation des NO ₂ /NO _x -Verhältnisses am SDPF-B	52
6.2.3.1. Lachgasemissionen (N ₂ O) am SDPF-B	55
6.3. Zusammenfassung SDPF Charakterisierung	58
7. Regeneration des Filters bei gleichzeitiger Reduktion der Stickoxide	59
7.1. Aktive Regeneration	59
7.1.1. Methodik	60
7.1.2. Ergebnisse der SDPF-Regeneration	
7.1.2.1. Basismessung	64
7.1.2.2. Temperaturvariation	
7.1.2.3. Dosiervariation	
7.1.2.4. Rußbeladungsvariation	82
7.1.2.5. Alterungsvariation	
7.1.2.6. Basismessung SDPF im Vergleich zu einem cDPF	
7.1.2.7. Variation der Raumgeschwindigkeit (SV)	
7.1.2.8. Basismessung in Kombination eins SCR-Katalysators Ammoniak-Schlupfkatalysator	mit einem
7.1.2.9. Variation der Zelligkeit	
7.1.2.10. SDPF mit Membranbeschichtung (SLBP)	102
7.1.2.11. Technologievergleich	106
7.1.3. Bewertung der Ergebnisse und Zusammenfassung	110
7.1.4. CO-Oxidation am SDPF während der aktiven Regeneration	115
7.2. Passive Regeneration – CRT-Effekt	122
7.2.1. Methodik	122
7.2.2. Ergebnisse des CRT-Effektes	124

	7.2.1.1.	CRT-Effekt am DPF ohne HWL-Dosierung	124
	7.2.1.2.	CRT-Effekt am DPF mit Variation der HWL-Dosiermenge	126
	7.2.1.3.	CRT-Effekt am SDPF ohne HWL-Dosierung	129
	7.2.1.4.	CRT-Effekt am SDPF mit Variation der HWL-Dosiermenge	131
	7.2.3. Zu	sammenfassung des CRT-Effektes am SDPF	135
8.	Zusamme	enfassung und Ausblick	136
Lite	raturverze	ichnis	140

1. Einleitung

Der Dieselmotor ist aufgrund seiner Wirtschaftlichkeit bei schweren Nutzfahrzeugen kaum wegzudenken. Der Anteil der Nutzfahrzeuge mit Dieselantrieb liegt bei 95 % [1]. Bei Personenkraftwagen ist die Verbreitung des Dieselmotors weltweit sehr unterschiedlich. Die Gründe dafür sind vielfältig und reichen neben den technischen Vorzügen, wie hohes Drehmoment bei niedrigen Drehzahlen und geringen Kraftstoffverbrauch, hin zu Verboten in Brasilien, oder Steuervorteile des Kraftstoffes in anderen Ländern [2]. Am häufigsten ist der Dieselmotor in Europa vertreten [3]. Auch in Österreich werden aktuell von den über 4,8 Millionen PKW's etwa 57 % von einem Dieselmotor angetrieben, siehe <u>Abbildung 1</u>. [4]



Abbildung 1: PKW-Bestand KI. M1 in Österreich und der Anteil der Antriebsarten [4]

Rudolf Diesel hatte das Ziel, eine Maschine zu verwirklichen welche die höchstmögliche Brennstoffausnutzung erreicht [5]. Aus heutiger Sicht liegt der Forschungsschwerpunkt nicht nur bei der Erzielung des besten Wirkungsgrades, sondern auch bei der Erfüllung der strengen Abgasvorschriften. Die Grenzwerte der verschiedenen Abgasnormen wurden seit ihrer Einführung kontinuierlich verschärft. Hinzu kommt aber auch, dass die neuen Prüfvorschriften sowie die Messungen unter realen Bedingungen RDE (Real Driving Emission) hohe Anforderungen an das Motormanagement und an das Abgasnachbehandlungssystem stellen. Einen Überblick der aktuellen Abgasvorschriften und Testprozeduren weltweit liefert z. B. Delphi: Worldwide Emissions Standards [6]. Neben den Emissionsvorschriften muss auch der CO₂-Flottenverbrauch in der EU bis 2021 auf 95 g/km gesenkt werden [7] [8]. Dazu kann der Dieselmotor einen entscheidenden Beitrag leisten [9].

2. Motivation und Zielsetzung

Dieselmotoren emittieren aufgrund ihrer Betriebsweise unter anderem Stickoxide und Partikel, welche sich nicht mit Hilfe eines Oxidationskatalysators reduzieren lassen. Es sind daher zusätzliche Abgasnachbehandlungssysteme erforderlich. Zur Partikelabscheidung werden schon seit einiger Zeit Filter eingesetzt. Um auch die Stickoxide zu reduzieren, müssen DeNO_x-Systeme verwendet werden. Eine Möglichkeit stellt hier das SCR-System dar.

Zur selektiven katalytischen Reduktion (SCR) der Stickoxide wird zusätzlich Ammoniak benötigt. Dieses reagiert im SCR-Katalysator mit den Stickoxiden zu Stickstoff und Wasser. Aufgrund der Toxizität von Ammoniak wird dieses nicht direkt im Fahrzeug mitgeführt, sondern durch die Umwandlung aus Harnstoff im Abgasstrang generiert. Der Harnstoff ist in demineralisiertem Wasser gelöst und wird unter dem Markennamen AdBlue vertrieben. Sowohl die Aufbereitung der Harnstoff-Wasserlösung als auch die Reduktion der Stickoxide setzen eine gewisse Abgastemperatur voraus um ausreichend gut zu funktionieren. Aufgrund der Forderung nach immer sparsameren Dieselmotoren sinkt gleichzeitig auch die Abgastemperatur. Bei herkömmlichen SCR-Abgasanlagen wird der SCR-Katalysator im Unterboden verbaut. Um die thermischen Verluste der Abgasstrecke vom Motor zum SCR-Katalysator zu minimieren, kann die SCR-Beschichtung in den Partikelfilter integriert werden, siehe <u>Abbildung 2</u>.



Abbildung 2: links: herkömmliche SCR-Abgasanlage, rechts: kompakte motornahe Anordnung [10]

Durch die Integration der SCR-Beschichtung in den Partikelfilter ergeben sich neue Herausforderungen, sowohl für den Filter, als auch für die Stickoxidreduktion. Genau hier soll diese Arbeit klären, in wieweit sich die einzelnen Funktionalitäten ergänzen, oder behindern. Zunächst soll geklärt werden, ob die Rußbeladung einen Einfluss auf die Stickoxidkonversion hat. Umgekehrt wird untersucht, ob die Dosierung von AdBlue während der DPF-Regeneration eine Auswirkung auf den Rußabbrand verursacht und in welchem Ausmaß auch hier Stickoxide reduziert werden können.

3. Dieselabgasemissionen

Die Abgasbestandteile einer vollständigen Verbrennung eines aus C- und H-Atomen bestehenden Kraftstoffes würde nur aus Kohlendioxid (CO₂), Wasser (H₂O) und Stickstoff (N) bestehen.

Bei der realen Verbrennung von fossilen Treibstoffen entstehen allerdings auch andere Produkte und Schadstoffe. Hierzu zählen die limitierten Emissionen Kohlenmonoxid (CO), unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC), Partikel (PM) und Stickoxide (NO_x). Aber auch nicht limitierte Emissionen wie Lachgas (N₂O) und Ammoniak (NH₃) können im Abgas enthalten sein.

Obwohl Kohlendioxid für den Treibhauseffekt mitverantwortlich ist, wird es nicht als Schadstoff betrachtet, da es für den menschlichen Organismus keine direkte Gefahr darstellt. Eine Reduktion der CO₂-Emissionen kann nur über den Kraftstoffverbrauch oder die Wahl eines Kraftstoffes mit niedrigerem Kohlenstoffanteil erfolgen. [11]

3.1. Limitierte Abgasemissionen

3.1.1. Kohlenmonoxid (CO)

Kohlenmonoxid (CO) entsteht durch eine unvollständige Verbrennung vor allem bei lokalem Luftmangel ($\lambda < 1$). Unter diesen Bedingungen bewirkt der Sauerstoffmangel, dass die CO-Oxidation in Konkurrenz zur Wasserstoff-Oxidation abläuft. [11] [12] Unter stöchiometrischen Bedingungen ($\lambda = 1$) nimmt die CO-Konzentration stark ab, da für die CO-Oxidation genügend Kettenträger H und OH vorhanden sind. Unter mageren Bedingungen ($\lambda > 1$) gibt es keine Konkurrenz zur H₂-Oxidation mehr. Allerdings kann bei größerem Luftüberschuss, aufgrund der niedrigeren Temperaturen und der unvollständigen Verbrennung im wandnahen Bereich des Brennraumes, die CO-Konzentration wieder steigen. [11] [12]

Kohlenmonoxid ist ein farbloses, geruch- und geschmackloses Gas. Es ist stark giftig, da die Bindung ans Hämoglobin der roten Blutkörperchen etwa 200- bis 300-mal stärker ist als bei Sauerstoff. Daher können schon geringe CO-Konzentrationen tödlich sein. [13]

3.1.2. Unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC)

Unverbrannte Kohlenwasserstoffe entstehen einerseits durch eine nicht vollständige Verbrennung aufgrund einer lokalen Flammenauslöschung, andererseits werden unterschiedliche Zwischenprodukte gebildet, welche unter lokalen Bedingungen nicht vollständig oxidiert werden. [12]

Bei der Entstehung der HC-Emissionen muss grundsätzlich zwischen homogenen und heterogenen Brennverfahren unterschieden werden. Da hier nur Emissionen von Dieselmotoren betrachtet werden, gelten nachfolgende Quellen für die HC-Entstehung hauptsächlich für heterogene Brennverfahren. [11]

Unverbrannte Kohlenwasserstoffe entstehen z. B. am äußeren und inneren Rand des Sprays, da hier die Gemischzusammensetzung zu mager bzw. zu fett ist. Weiters kann sich die Diffusionsflamme durch einen raschen Druck- und Temperaturabfall während der Expansion löschen. Eine weitere Ursache kann angelagerter Brennstoff an der Wand sein, welcher aufgrund der niedrigeren Temperatur nicht vollständig verdampft und oxidiert wird. [11]

Als Quelle für HC-Emissionen kommen auch die Injektoren in Frage. Nach Einspritzende können durch weiteres Öffnen der Düsennadel Nachspritzer in den Brennraum gelangen. Diese verursachen große Brennstofftropfen, welche nur langsam verdunsten und schließlich verbrennen. Auch das Ausdampfen des Brennstoffes aus dem Sackvolumen gegen Ende der Verbrennung kann Ursache für HC-Emissionen sein. Weiters kann das Ausdampfen einer möglichen Leckage der Injektoren, vor allem beim Abstellen des Motors und anschließendem Kaltstart, als Quelle gesehen werden. [11]

3.1.3. Partikel (PM)

Als Partikel im Abgas werden jene Stoffe bezeichnet, welche an einem speziellen Filter, nach einer definierten Verdünnung mit reiner Luft bei einer Temperatur zwischen 42 °C und 52 °C, erfasst wurden [14].

Organischo	Ruß (unterschiedliche Form und Größe)			Kohlenwasserstoffe	
Partikel			-	sublimiert, kristallisiert	kondensiert
Anorganische Partikel	Aschen von Öladditiven	Rostpartikel, Salze	Metallspäne	Keramische Fasern	Wasser

Tabelle 1: Unters	schiedliche Bestar	ndteile der Partike	lemissionen [15]
-------------------	--------------------	---------------------	------------------

Die Partikel bestehen zum größten Teil aus elementarem Kohlenstoff, welcher üblicherweise als Ruß bezeichnet wird. Aber auch Kohlenwasserstoffe und Sulfate können zur Gesamtpartikelmasse beitragen. [11]

Eine Übersicht der Partikelzusammensetzung wird in <u>Tabelle 1</u> gezeigt. Die exakte Zusammensetzung variiert allerdings je nach Betriebspunkt und Brennverfahren. [15]



Abbildung 3: Schematische Darstellung der Rußbildung nach Bockhorn [16]

Die für die Partikelentstehung ablaufenden chemischen und physikalischen Prozesse sind in groben Zügen verstanden und laufen in etwa nach folgendem Schema ab, siehe <u>Abbildung 3</u> [11] [16]:

- Am Beginn erfolgt eine chemische Reduktion der Brennstoffmoleküle unter sauerstoffarmen Bedingungen zu kleinen Kohlenwasserstoffen. Von großer Bedeutung sind hier kleine Alkene, Dialkene und Alkine. Es bildet sich der erste Benzolring.
- Durch Polymerisation entstehen polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)
- Aufgrund von Kondensation bilden sich kleine Rußkerne (Nukleation) in einer Größenordnung von ein bis zwei Nanometern.
- Oberflächenwachstum und Koagulation bewirken eine Vergrößerung der Rußkerne zu Primärteilchen mit einem Durchmesser von 20 bis 30 nm. Eine Anlagerung von anderen Substanzen ist möglich.

- Durch Zusammenschluss von Rußprimärteilchen entstehen kettenförmige Strukturen.
- Die Rußteilchen können aufgrund der Oxidation mit Sauerstoff und OH-Radikalen wieder kleiner werden.

Am Beginn der Verbrennung bildet sich relativ viel Ruß, der allerdings während der Haupt- und Nachverbrennung zum größten Teil wieder oxidiert wird, siehe <u>Abbildung 4</u>. [11] [17]



Abbildung 4: Zeitlicher Verlauf der Rußbildung und Oxidation im Zylinder [17]

3.1.4. Stickoxide (NO_x)

Unter Stickoxide (NO_x) versteht man in der Chemie ganz allgemein die Verbindungen von Stickstoff und Sauerstoff mit unterschiedlichsten Oxidationszahlen. In der Fahrzeugindustrie werden mit dem Begriff Stickoxide, die Summe von Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO₂) bezeichnet. Diese Gase werden auch teilweise nitrose Gase genannt [18]. Als Nebenprodukt in Verbrennungsmotoren und deren Abgasnachbehandlungssystemen kann auch Lachgas (N₂O) entstehen, welches ebenfalls zu den Stickoxiden gehört. Allerdings zählt Lachgas zu den nicht limitierten Emissionen.

3.1.4.1. Entstehung und Bildungsmechanismen

In Verbrennungsmotoren entsteht hauptsächlich Stickstoffmonoxid (NO), welches nach längerem Verweilen unter atmosphärischen Bedingungen fast vollständig weiter zu Stickstoffdioxid (NO₂) oxidiert. Man unterscheidet vier mögliche Bildungsmechanismen, welche die NO-Entstehung beschreiben. In Verbrennungsmotoren wird der größte Anteil von Stickstoffmonoxid über das thermische NO gebildet, welches durch Zeldovich beschrieben wird. Das sogenannte Prompt-NO wird durch den Fenimore-Mechanismus dargestellt und bereits in der Flammenfront gebildet. Es existieren dann noch der N₂O-Mechanismus und schließlich noch das Brennstoff-NO, welches über die Stickstoffanteile aus dem Brennstoff entsteht. [19]

Thermisches NO

Die NO-Bildung wurde von Zeldovich (1946) zunächst durch zwei Reaktionen beschrieben. Es wird aus dem Luftstickstoff und atomarem Sauerstoff ein Stickstoffradikal gebildet (<u>Reaktion (3-1)</u>) welches dann in weiterer Folge wieder oxidiert, <u>Reaktion (3-2)</u>. Aufgrund der hohen Bindungsenergie der N₂-Dreifachbindung läuft die Reaktion (3-1) erst bei sehr hohen Temperaturen ausreichend schnell ab. Daher wird der Bildungspfad auch "thermisches NO" genannt. Später wurden die Gleichungen um eine weitere Reaktion ergänzt (Lavoie et al.). Hier wird zusätzlich die Reaktion mit den Hydroxid-Radikalen OH berücksichtigt, <u>Gleichung (3-3)</u>. Die drei Gleichungen sind als erweiterter Zeldovich-Mechanismus bekannt.

$$N_2 + 0 \stackrel{k_1}{\leftrightarrow} NO + N \tag{3-1}$$

$$N + O_2 \stackrel{k_2}{\leftrightarrow} NO + O \tag{3-2}$$

$$N + OH \stackrel{k_3}{\leftrightarrow} NO + H \tag{3-3}$$

Obwohl die Reaktionsmechanismen nach Zeldovich häufig untersucht wurden, besteht nach wie vor eine gewisse Unsicherheit in der Wahl der Geschwindigkeitskonstanten k_i . Daher findet man in diversen Literaturstellen teilweise unterschiedliche Werte. Generell steigen aber die Geschwindigkeitsfaktoren exponentiell mit der Temperatur. [11] [12] [19]

Prompt-NO

Die Bildung des sogenannten Prompt-NO findet in der Flammenfront selbst statt und ist wesentlich komplexer als die thermische NO-Bildung, da die Reaktion über das CH-Radikal abläuft. Fenimore (1971) beschreibt die Bildung von CH mit N₂ zu HCN (Cyanwasserstoff bzw. Blausäure), welche dann schnell zu NO weiter reagiert, <u>Gleichung (3-4)</u>. Aufgrund der niedrigen Aktivierungsenergie der Reaktion, läuft die Bildung schon bei Temperaturen ab 1000 K ab. Allerdings findet die Prompt-NO-Bildung vor allem unter fetten Bedingungen ($\lambda < 1$) statt, da hier das Angebot an CH-Radikalen hoch ist. [11] [12] [19]

$$CH + N_2 \xrightarrow{k_{fr}} HCN + N \tag{3-4}$$

N₂O-Mechanismus

Dieser Reaktionspfad findet vor allem unter mageren Bedingungen ($\lambda < 1$) statt, da hier weniger CH-Radikale vorhanden sind und somit die Prompt-NO-Bildung unterdrückt wird. Die Temperatur muss auch hier niedriger sein, da sonst wieder bevorzugt das thermische-NO gebildet wird. Lachgas (N₂O) wird analog zur ersten Reaktion nach dem Zeldovich-Mechanismus gebildet, <u>Gleichung (3-5)</u>. Dabei sorgt ein unveränderter Stoßparameter M (Molekül) dafür, dass die Aktivierungsenergie im Vergleich zur Gleichung (3-1) deutlich herabgesetzt wird. NO wird dann schließlich aus dem Lachgas über die Oxidation gebildet, <u>Gleichung (3-6)</u>. Dieser Mechanismus findet bevorzugt bei hohem Druck statt, niedrige Temperaturen bremsen die Reaktion kaum. [11] [19]

$$N_2 + 0 + M \to N_2 0 + M$$
 (3-5)

$$N_2 0 + 0 \to N 0 + N 0 \tag{3-6}$$

Brennstoff-NO

Die Bildung von NO aus dem gebundenen Stickstoff im Brennstoff spielt bei der motorischen Verbrennung kaum eine Rolle, da der Brennstoff für Fahrzeuge im Straßenverkehr praktisch keinen gebundenen Stickstoff enthält. Von Bedeutung ist die NO-Bildung eventuell bei Schwerölen niedriger Qualität oder bei der Kohleverbrennung. [11] [12]

Die ablaufenden NO_x-Bildungsmechanismen sind stark von den Betriebsbedingungen abhängig. Unter den meisten Betriebsbedingungen dominiert der Zeldovich-Mechanismus. Bei niedrigeren Temperaturen, welche z. B. durch die Abgasrückführung erreicht werden können, und brennstoffreichen Bedingungen steigt die Bedeutung des Prompt-NO-Pfades. Hingegen nimmt bei sauerstoffreichen Bedingungen der N₂O-Mechanismus zu. Die Bildung über den Brennstoff-Pfad kann bei motorischen Bedingungen meistens vernachlässigt werden. [12]

3.1.4.2. Toxische Wirkung und Umweltrelevanz der Stickoxide

Für die menschliche Gesundheit spielt Stickstoffdioxid (NO₂) die größte Bedeutung. Es führt zu Entzündungserscheinungen in den Atemwegen und verstärkt die Reizwirkung von Allergenen. Darüber hinaus bilden Stickoxide zusammen mit flüchtigen organischen Verbindungen Ozon und andere Oxidantien des Sommersmogs. Weiters fördert NO₂ durch die Bildung von Salpetersäure (HNO₃) den sauren Niederschlag. [20] [21] [22]

3.2. Nichtlimitierte Abgasemissionen

3.2.1. Ammoniak (NH₃)

Ammoniak (NH₃) ist ein farbloses, stechend riechendes, giftiges Gas das zu Tränen reizt. Bei höheren Konzentrationen wirkt Ammoniak ätzend auf die Schleimhäute, insbesondere der Augen und der Atemwege. Aufgrund der niedrigen Geruchsschwelle kommt es allerdings selten zu Ammoniakvergiftungen. [23]

Ammoniak entsteht nicht direkt in Verbrennungsmotoren, sondern erst danach, unter bestimmten Betriebszuständen, in den verschiedenen Abgasnachbehandlungssystemen. So kann es z. B. bei fettlaufenden Ottomotoren ($\lambda < 1$) zur Ammoniakbildung im 3-Wege-Katalysator kommen [24]. Ebenso entsteht NH₃ während der NO_x-Regeneration von Speicherkatalysatoren [25]. Außerdem wird Ammoniak in SCR-Abgasnachbehandlungssystemen als Reduktionsmittel benötigt. Bei zu hohen Dosiermengen oder Lastsprüngen kann hier ebenfalls NH₃ freigesetzt werden.

3.2.2. Distickstoffmonoxid (N₂O)

Distickstoffmonoxid (N₂O) ist ein farbloses Gas mit einem schwach süßlichem Geruch und Geschmack. Es zählt zu der Gruppe der Stickoxide und ist besser bekannt unter dem Trivialnamen Lachgas. Mit genügend Sauerstoff ist Lachgas für den Menschen praktisch ungiftig und wird in der Medizin als Narkotikum eingesetzt. [26] Allerdings wirkt N₂O als Treibhausgas etwa 298-mal schädlicher als CO₂ [27]. Die Lachgasemissionen von Es aber Dieselmotoren sind sehr gering. kann in den verschiedenen Abgasnachbehandlungssystemen durch Nebenreaktionen zusätzlich Lachgas gebildet werden [28].

3.2.3. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

PAK ist eine Sammelbezeichnung für aromatische Verbindungen mit anellierten Ringsystemen. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe werden durch Kondensation von Benzol-Molekülen bei der unvollständigen Verbrennung organischer Stoffe gebildet. Obwohl PAK's generell als karzinogen eingestuft werden, sind nicht alle Vertreter gesundheitsgefährlich. [29] Eine Übersicht der wichtigsten Vertreter und ihr Gefährdungspotential wird in <u>Tabelle 2</u> dargestellt [30].

Seite 9

Tabelle 2: Wichtige Vertreter der PAK, gelistet nach unterschiedlichen Kriterien [30]

Bezeichnung	EPA Priority Pollutants	Krebser- regend beim Menschen nach IARC, 2010	Krebser- regend in der Nahrung nach ESFA, 2008	Krebserregend laut Anhang VI der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008
Benzo(a)pyren	Х	2A	Х	Х
Cyclopentac(c,d)pyren		3		
Dibenzo(a,h)anthracen	Х	2A	Х	Х
Dibenzo(a,I)pyren		2B		
Benz(j)aceanthrylen		-		
Benz(a)anthracen	Х	2A	Х	Х
Benzo(b)fluoranthen	Х	2B	Х	Х
Benzo(j)fluoranthen		2B		Х
Benzo(k)fluoranthen	Х	2B	Х	Х
Benzo(c)phenantren		3		
Benzo(e)pyren				Х
Chrysen	Х	3	Х	Х
Dibenzo(a,h)pyren		2B		
Dibenzo(a,i)pyren		2B		
Indeno(1,2,3,c,d)pyren	Х	2B	Х	
5-Methylchrysen		2B		
Benzo(g,h,i)perylen	Х	3	Х	
Anthracen	Х	3		
Acenaphten	Х	-		
Acenaphthylen	Х	-		
Fluoranthen	Х	3		
Fluoren	Х	3		
Naphthalin	Х	-		
Phenantren	Х	3		
Pyren	Х	3		

1 Erwiesenermaßen krebserregend beim Menschen

2A Wahrscheinlich krebserregend beim Menschen

2B Möglicherweise krebserregend beim Menschen

3 Nicht krebserregend beim Menschen

3.2.4. Schwefelverbindungen

Die unterschiedlichen Schwefelverbindungen im Kraftstoff oxidieren im Motor hauptsächlich zu Schwefeldioxid (SO₂) welches dann weiter zu Schwefeltrioxid (SO₃) oxidieren kann. In Verbindung mit Wasser reagieren SO₂ und SO₃ zu schwefeliger Säure (H₂SO₃) bzw. zu Schwefelsäure (H₂SO₄). Diese sind vor allem für den "sauren Regen" verantwortlich. Giftig wirkt Schwefeldioxid auch auf Pflanzen und ist unter anderem an der Bildung des Wintersmogs maßgeblich beteiligt. [12] [21] [31]

Um die Schwefelemissionen zu reduzieren ist nach EN 590 seit 2009 der Schwefelanteil im Kraftstoff mit maximal 10 mg/kg begrenzt [32].

4. Schadstoffreduktion von Dieselmotoren

Im vorigen Kapitel wurden die Abgaskomponenten, ihre Entstehung und Wirkung auf Mensch und Umwelt beschrieben. Zur Reduktion der Schadstoffe kann grundsätzlich zwischen innermotorischen und nachmotorischen Maßnahmen unterschieden werden. Innermotorische Maßnahmen haben das Ziel, die lokale Gemischzusammensetzung und den Temperaturverlauf zu optimieren um den Schadstoffausstoß aus dem Brennraum zu minimieren. Dabei müssen oft mehrere Aktionen gemeinsam betrachtet werden, da sich sonst möglicherweise die Schadstoffbildung zu einer anderen Komponente verschiebt. Als Beispiel sei hier der gegenläufige Verlauf der NO_x- und Partikel-Bildung erwähnt. Eine NO_x-Reduktion geht meist mir einer PM-Erhöhung einher und umgekehrt. Einige Möglichkeiten zur innermotorischen Abgasreduzierung und deren Auswirkung auf die Abgaszusammensetzung wird in <u>Abbildung 5</u> gezeigt. [11] [33] [34]

Die innermotorische Schadstoffreduktion reicht heute bei weitem nicht aus, um die strengen Grenzwerte der Abgasnormen zu erfüllen. Daher müssen zusätzliche Abgasnachbehandlungssysteme eingesetzt werden. Die verwendeten Katalysatoren lassen sich dabei in folgende Grundtypen einteilen: Oxidations-, Reduktions- und Speicherkatalysatoren. Als Sonderform gilt hier der Partikelfilter, der in seiner Grundfunktion lediglich die festen Bestandteile, ohne katalytische Reaktion, abscheiden soll.

Übergang von 2-Ventil zu 4-Ventilaufladung + LLK Abgasturbo-**Diesel-Wasser** Emulsionen einspritzung Motor Hochdruck-AGR **NOx** ∎be Reduktion Anstieg **₽**PM ł I HC

Abbildung 5: Maßnahmen zur Schadstoffreduzierung beim Dieselmotor. (+) verursacht einen Anstieg und (-) eine Absenkung des Abgasniveaus. [11] [33] [34]

4.1. Chemische und physikalische Grundlagen von Katalysatoren

Ein Katalysator dient ganz allgemein zur Beschleunigung einer Reaktion, ohne dabei verbraucht zu werden. Er liegt nach der Reaktion unverändert vor und tritt deshalb unverändert in der Reaktionsgleichung auf. Der Katalysator beschleunigt nur die Reaktionsgeschwindigkeit indem er üblicherweise die Aktivierungsenergie (E_A) der Reaktion herabsetzt. Die Lage des Gleichgewichts wird aber nicht beeinflusst. Auch die Differenz der Freien Energie (ΔG^0) von Edukten und Produkten bleibt gleich, siehe <u>Abbildung 6</u>. [35]



Abbildung 6: Schematische Darstellung des Einflusses eines Katalysators auf das Energieprofil einer Reaktion (links) und den Reaktionsverlauf (rechts) [35]

Man kann die Katalyse in zwei unterschiedliche Formen einteilen:

Homogene Katalyse

Reaktanten und Katalysator liegen in der gleichen Phase (flüssig oder gasförmig) vor.

Heterogene Katalyse

Bei der heterogenen Katalyse liegen die Reaktanten und der Katalysator in unterschiedlichen Phasen vor. In der Regel besteht der Katalysator aus einem Feststoff, während die umgesetzten Stoffe entweder gasförmig oder flüssig vorliegen.

Bei der katalytischen Abgasnachbehandlung handelt es sich also um eine heterogene Katalyse. Die Reaktion findet dabei an der Oberfläche des Katalysators statt, welche möglichst groß ausgeführt werden soll. Die einzelnen Mechanismen der heterogenen katalytischen Reaktionen bestehen aus einer komplexen Folge von Einzelprozessen, <u>Abbildung 7</u>. Die ablaufenden Vorgänge sind: [36] [37] [38]

- 1. Stoffübergang der Edukte durch die äußere Grenzschicht (Filmdiffusion)
- 2. Diffusion der Reaktanten in die Katalysatorporen (Porendiffusion)
- 3. Adsorption der Edukte an die Oberfläche des Katalysators
- 4. chemische Reaktion an der Festkörperoberfläche
- 5. Desorption der Produkte von der Katalysatoroberfläche
- 6. Diffusion der Produkte aus dem Katalysatorpartikel (Porendiffusion)
- 7. Stoffübergang der Produkte durch die Grenzschicht (Filmdiffusion)



Abbildung 7: Effekte im Einzelkanal eines Wabenkatalysators und Ablaufschema einer heterogenen katalytischen Reaktion [36]

4.2. Aufbau der Katalysatoren

Katalysatoren bestehen grundsätzlich aus einem Träger bzw. dem Substrat, dem Washcoat und der katalytischen Beschichtung. Der Träger ist in Längsrichtung aus einer Vielzahl feiner Kanäle durchzogen, um eine möglichst große Oberfläche des Katalysators zu gewährleisten. Eine hochporöse Schicht auf dem Träger, der Washcoat, sorgt zusätzlich für eine Erhöhung der Oberfläche. Erst darauf werden die katalytischen Beschichtungen, meist Edelmetalle, aufgebracht. Dies wird in <u>Abbildung 8</u> anhand eines Dieseloxidationskatalysators dargestellt.



Abbildung 8: Schematischer Aufbau eines Dieseloxidationskatalysators mit Vollteil (a), Lichtmikroskopische Aufnahme eines Kanals (b), eine Pore im Washcoat (c), eine TEM-Aufnahme der Oberfläche in der Pore (d) und der Schematische Aufbau (e) [39]

4.2.1. Katalysatorträger

Der Katalysatorträger besteht aus vielen parallel angeordneten Kanälen und stellt das Grundgerüst des Fahrzeugkatalysators dar. Er soll einen steifen, leichten und strömungsgünstigen Aufbau mit einer möglichst großen Oberfläche aufweisen. Der Träger dient als Basis für den Washcoat sowie der katalytischen Beschichtung und muss dabei den hohen thermischen und mechanischen Belastungen standhalten. Die wichtigsten geometrischen Parameter eines Fahrzeugkatalysators sind die Zelldichte und die Wandstärke. Diese bestimmen die offene Frontfläche (OFA - Open Frontal Area), das Verhältnis von offener Querschnittsfläche zu Gesamtquerschnittsfläche, des Trägers. Als Einheit der Zelldichte wird üblicherweise cpsi (cells per square inch = Zellen pro Quadratzoll) verwendet. Die Wandstärke wird entweder in mil (1 mil = 10⁻³ Zoll = 0,0254 mm) oder in Millimeter angegeben. Ein weiteres Kriterium des Trägers ist die spezifische innere Oberfläche (GSA - Geometric Surface Area). Die GSA bezeichnet die Oberfläche des Trägers je Volumeneinheit und wird hauptsächlich durch die Zelldichte bestimmt. Die Wandstärke spielt hier kaum eine Rolle. Je größer die Zelldichte eines Trägers, desto größer wird die GSA. [33] [40] [41]

Damit die Katalysatoren schnell anspringen, soll die thermische Masse des Trägers möglichst gering sein. Diese ist abhängig von der Dichte des Trägermaterials, dessen Porosität und die OFA. [40]

Als Trägermaterial kommen grundsätzlich zwei Werkstoffgruppen in Frage. Nämlich Metallträger, sogenannte Metaliten, und keramische Werkstoffe.

Für Fahrzeugkatalysatoren werden zum größten Teil keramische Monolithen eingesetzt. Hier hat sich vor allem Cordierit mit der Summenformel 2MgO 2AL₂O₃ 5SiO₂ bewährt. Aber auch Siliciumkarbid (SiC) kann als Träger, meist für Partikelfilter, verwendet werden. Cordierit zeichnet sich durch eine hohe thermische Stabilität, einen geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten über einen weiten Temperaturbereich und hohe chemische Beständigkeit aus. [42] [43]

Die Herstellung der keramischen Strukturen erfolgt durch Extrusion, wobei die Kanäle dreieckig, hexagonal oder quadratisch ausgeführt sein können. Praktisch hat sich die quadratische Zellenform durchgesetzt. Sie bietet den besten Kompromiss aus gleichmäßiger Beschichtungsdicke, mechanischer Festigkeit, Konvertierungsleistung und Gegendruck. [40] [43]



Abbildung 9: Metallische (links) und keramische (rechts) Wabenstrukturen [33]

Neben den keramischen Trägern gibt es auch noch Katalysatorträger auf Metallbasis, siehe <u>Abbildung 9</u>. Diese werden aus Folien zu sinusförmigen Kanälen gewickelt und in ein Rohr eingebracht. Aufgrund der dünnen Folien weisen diese Katalysatoren einen geringeren Abgasgegendruck auf und besitzen eine niedrigere Wärmekapazität als keramische Träger. Zusätzlich können strukturierte Folien die Strömungsverhältnisse in den Katalysatoren verändern, was zu einer besseren Konvertierung beitragen kann. Um das Anspringverhalten zu verbessern können diese Träger auch elektrisch beheizt

Oktober 2017

werden [44]. Allerdings sind Metallträger teurer als keramische Monolithen und das Recycling der Edelmetalle gestaltet sich schwieriger. Daher werden nach wie vor bevorzugt Keramikträger eingesetzt. [33] [43]

4.2.2. Washcoat und Beschichtung

Der Washcoat besteht aus anorganischen Substanzen und wird auf dem Substrat (dem Träger) aufgebracht. Diese Trägeroxide besitzen eine sehr große spezifische Oberfläche von 50 bis 200 m²/g. Auf dieser Oberfläche werden dann die Beschichtungskomponenten verteilt.

Als Basis für Washcoatmaterialien werden Aluminiumoxid (Al_2O_3), Siliziumdioxid (SiO₂), Titandioxid (TiO₂), Zirkonoxid (ZrO₂), Zeolithe, Stickoxidund Sauerstoff-Speicherkomponenten verwendet. Aluminiumoxid ist dabei das wichtigste Trägeroxid im Bereich der Autoabgaskatalyse. Je nach Herstellung kann es eine unterschiedliche Kristallstruktur aufweisen. Am häufigsten wird y-Al₂O₃ als Trägeroxid eingesetzt, da es eine Oberfläche von 100 bis 200 m²/g aufweist. Die thermische Stabilität kann durch Zusatzstoffe wie Lanthanoxid (La_2O_3) oder andere Selten-Erd-Oxide verbessert werden. Einige Trägeroxide weisen selbst katalytische Aktivität auf. Titandioxid dient als Katalysator für die Hydrolyse von AdBlue zu Ammoniak und auch als Träger für Vanadiumoxid, welches als katalytische Beschichtung in SCR-Katalysatoren vorkommt. Zeolithe bestehen aus Aluminium- und Siliziumoxid und besitzen eine Struktur aus gleichförmigen Poren, in denen katalytische Komponenten eingebracht werden können. Aufgrund des gleichförmigen Aufbaus können Stoffe bei niedrigen Temperaturen adsorbiert werden, wie z. B. Wasser oder Kohlenwasserstoffe. Diese werden dann bei höheren Temperaturen wieder desorbiert. Die spezifische Oberfläche von Zeolithen kann bis zu 1000 m²/g betragen.

Eine weitere wichtige Stoffgruppe sind Erdalkali- und Alkalimetalle, welche sich durch die Speicherfähigkeit von Stickoxiden auszeichnen. Diese Eigenschaft wird daher in NO_x-Speicherkatalysatoren ausgenutzt. Ihre Funktionsweise wird im Kapitel 4.4.1 näher beschrieben.

Ceroxid wird wegen seiner Sauerstoffspeicherfähigkeit schon lange in Drei-Wege-Katalysatoren eingesetzt. Das Material gleicht Luftzahlschwankungen bei $\lambda = 1$ geregelten Motoren aus, da es ihre Oxidationsstufe von +III (Ce₂O₃) auf +IV (CeO₂) und umgekehrt wechseln kann. Für Lambda kleiner eins, wird Sauerstoff abgegeben, <u>Gleichung (4-1)</u> und bei Sauerstoffüberschuss wird dieser gespeichert, <u>Gleichung (4-2)</u>.

$$2CeO_2 + CO \to Ce_2O_3 + CO_2 \ (\lambda < 1) \tag{4-1}$$

$$2Ce_2O_3 + O_2 \to 4CeO_2 \ (\lambda > 1)$$
(4-2)

Als katalytische Beschichtung haben sich in der Praxis Edelmetalle als äußerst wirksam erwiesen. Vor allem Platin und Palladium weisen eine hohe Oxidationskraft auf. Rhodium eignet sich zur Reduktion der Stickoxide mittels Kohlenmonoxid unter fetten- bis zu stöchiometrischen Abgasbedingungen. [43]

Um die Beschichtung auf dem Träger bzw. dem Washcoat aufzubringen gibt es zwei Möglichkeiten:

- In einem Tauchprozess werden die Edelmetalle auf dem bereits getrockneten edelmetallfreien Washcoat mit Hilfe einer Edelmetallsalzlösung aufgebracht. Bei diesem Verfahren wird die Beschichtung relativ gleichmäßig an alle Washcoatbestandteile sorbiert.
- Bei neueren Verfahren werden die Edelmetallkomponenten bereits durch einen vorgeschalteten Prozess auf einem Trägeroxid fixiert. Danach werden die edelmetallhaltigen Komponenten mit dem Washcoat auf dem Substrat durch einen Tauchprozess befestigt. Als Beispiel sei hier die Bindung von Platin an Cer erwähnt, welches dann an Aluminiumoxid als weiteres Trägeroxid befestigt wird. Mit dieser Methode lassen sich auch Mehrschicht-Katalysatoren herstellen.

4.2.3. Desaktivierungseffekte von Katalysatoren

Es gibt mehrere Faktoren die zu einer Desaktivierung eines Katalysators führen können. Dazu zählen thermische Prozesse, welche irreversible Veränderungen der Katalysatoren verursachen und chemische Vergiftungsprozesse, welche teilweise reversibel sind. Aber auch Ablagerungen, Verlust der katalytischen Beschichtung über die Gasphase oder mechanische Überbeanspruchungen können zur Schädigung beitragen, siehe <u>Abbildung</u> <u>10</u>.

4.2.3.1. Thermische Deaktivierung

Sinterung des Edelmetalls

Die Edelmetallkomponenten sind bei einem frischen Katalysator sehr fein verteilt. Sie unterliegen allerdings dem natürlichen Zwang, sich unter Zuführung von Wärme zu Kristallen zusammenzuschließen. Bei hohen Temperaturen sind die Kristalle mobil und können zu größeren Partikeln zusammenwachsen, siehe Abbildung 10 b. Dadurch wird das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen kleiner und weniger katalytisch aktive Atome oder Moleküle sind an der Oberfläche für die Reaktanten verfügbar. Die katalytische Aktivität des Katalysators nimmt ab. Mit Hilfe von Selten-Erd-Elementen kann eine Stabilisierung der Edelmetalle im Washcoat erreicht werden und somit die Mobilität verringert werden. [33]

Sinterung des Trägermaterials

Neben der Abnahme der aktiven Oberfläche durch die Edelmetallsinterung ist die Verringerung der spezifischen Oberfläche des Trägers und des Washcoats mitverantwortlich für die thermische Deaktivierung der Autokatalysatoren. Während der Sinterung führt eine sukzessive Abspaltung von Kristallwasser zu einer Verkleinerung der Poren und weiter zum Zusammenbruch des Porennetzwerkes, siehe Abbildung 10 b. Auch unerwünschte Phasenumwandlungen des Washcoats tragen zur Verminderung der spezifischen Oberfläche bei. Ein bekanntes Beispiel ist die Umwandlung von γ -Al₂O₃ zum thermisch stabileren α -Al₂O₃. [33] [43] [45]

Reaktionen der Washcoatkomponenten untereinander bzw. mit dem Träger

Eine weitere Folge der thermischen Alterung ist die Reaktion der katalytisch aktiven Edelmetallkomponenten mit dem Washcoat. Durch Bildung von inaktiven Mischoxiden wird so die Aktivität des Katalysators beeinträchtigt. [33] [43] [45]



Abbildung 10: Mechanismen der Katalysatoralterung: a) frischer Katalysator, b) Sinterung des Edelmetalls und des Supports (Washcoat), c) nicht-selektive Vergiftung d) selektive Vergiftung [33]

4.2.3.2. Chemische Vergiftung

Eine weitere Ursache der Katalysator-Deaktivierung folgt durch schädliche Substanzen aus dem Abgas, wobei zwischen zwei unterschiedlichen Vergiftungsmechanismen unterschieden werden kann:

- Bei der selektiven Vergiftung reagiert ein chemischer Stoff direkt mit den aktiven Komponenten oder dem Trägermaterial, siehe Abbildung 10 d. Einige Elemente, wie z. B. Blei (Pb), Quecksilber (Hg), Cadmium (Cd), etc., reagieren mit den katalytischen Komponenten und bilden inaktive Legierungen. Dieser Vorgang ist irreversibel und führt zu einer permanenten Deaktivierung des Katalysators. Andere Stoffe adsorbieren nur an den katalytisch aktiven Elementen und blockieren diese für weitere Reaktionen, z. B. Schwefeldioxid (SO₂) an Palladium (Pd). Durch ausreichende Wärmezufuhr lassen sich die adsorbierten Stoffe jedoch wieder desorbieren und die Funktionalität des Katalysators kann wieder hergestellt werden. [33]
- Bei der nicht-selektiven Vergiftung lagern sich Verunreinigungen auf dem Träger ab und verschließen die aktiven Zentren und Poren. Der Zugang zu den katalytisch aktiven Elementen wird so erschwert oder verhindert, Abbildung 10 c. [33]

4.3. Dieseloxidationskatalysator (DOC)

Der Dieseloxidationskatalysator (Diesel Oxidation Catalyst DOC) wird für mager betriebene Motoren eingesetzt und muss verschiedene Funktionen für die Abgasnachbehandlung erfüllen: [46]

- Reduktion der Kohlenwasserstoffe HC und Kohlenmonoxid CO
- Oxidation von NO zu NO₂
- Reduktion der Partikelmasse
- Einsatz als katalytischer Brenner

Als Primäraufgabe muss der DOC die Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid oxidieren, <u>Gleichung (4-3)</u> und <u>Gleichung (4-4)</u> [11] [47]. Dazu ist allerdings eine gewisse Abgastemperatur erforderlich um die notwendige Aktivierungsenergie bereitzustellen. In der Praxis bezeichnet man diese Temperatur als "Anspringtemperatur" bzw. Light-Off-Temperatur¹. Unterhalb der Light-Off-Temperatur kann trotzdem eine Reduktion der Kohlenwasserstoffe stattfinden, da der DOC diese einspeichert, siehe <u>Abbildung 11</u>. Bei höheren Abgastemperaturen werden die Kohlenwasserstoffe wieder desorbiert und später auch oxidiert. [11]

 $^{^1}$ Die Temperatur, bei der ein Katalysator einen bestimmten Prozentsatz eines Schadstoffes konvertieren kann. Üblicherweise werden die Temperaturen T_{50} und T_{90} bei einem Umsatz von 50 % bzw. 90 % verwendet.



Abbildung 11: Light-Off-Kurven am DOC von CO, HC und NO_x. Quasistationäre Messungen bei 1200 min⁻¹ und steigender Abgastemperatur (eigene Messungen)

$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2 \tag{4-3}$$

$$C_n H_{2m} + (n + \frac{m}{2}) 0_2 \rightarrow n C 0_2 + m H_2 0$$
 (4-4)

$$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2 \tag{4-5}$$

Die Stickoxide werden im DOC nur in einem kleinen Temperaturfenster im geringen Ausmaß reduziert, Abbildung 11. Daher müssen für die Stickoxidminderung weitere Abgasnachbehandlungsmethoden verwendet werden um die heutigen Abgasnormen zu erfüllen. Für die nachgeschalteten Abgasnachbehandlungssysteme ist es aber entscheidend, dass ein hoher NO₂-Anteil vorhanden ist. Die Oxidation von NO zu NO₂ (Gleichung (4-5)) ist aber mit Einschränkungen verbunden. Thermodynamisch liegt die NO₂-Bildung bei niedrigen Temperaturen hoch, allerdings ist sie kinetisch limitiert. Bei höheren Temperaturen wird die NO₂-Bildung durch das thermodynamische Gleichgewicht begrenzt, siehe Abbildung 12. Neben den thermodynamischen Begrenzungen kommt es im realen Motorbetrieb noch zu einem überlagerten Effekt welcher sich aus dem Light-Off-Verhalten erklären lässt. Die NO2-Bildung beginnt erst nach der vollständigen Oxidation von CO und nachdem der größte Teil der Kohlenwasserstoffe umgesetzt sind. Davor wird NO2 als Oxidationsmittel beider Komponenten verwendet, da NO₂ reaktiver als Sauerstoff ist. [48]



Abbildung 12: Thermodynamisches Gleichgewicht und realer Verlauf der NO-Oxidation für 500 ppm NO, 10 Vol.-% O₂ mit N₂ als Trägergas an einem kommerziellen Pt-Katalysator (90 g/ft³) [49]

Der DOC kann auch zur Reduktion der Partikelmasse beitragen. Ein Teil der emittierten Partikelemissionen besteht aus Kohlenwasserstoffen, die bei steigenden Temperaturen vom Partikelkern desorbieren und am DOC oxidiert werden können. Dadurch kann die Partikelmasse um 15 bis 30 % reduziert werden. [46]

Eine weitere wichtige Funktion des DOC besteht in der Anhebung der Abgastemperatur um z. B. den nachfolgenden Partikelfilter regenerieren zu können. Dabei wird vor dem DOC Kraftstoff, entweder durch eine motorische Nacheinspritzung oder einem eigenen Dosierventil, eingebracht. Der Kraftstoff wird am DOC oxidiert und die freigesetzte Wärme erhöht die Abgastemperatur. [46]

4.4. DeNOx-Verfahren

Dieselmotoren werden vorwiegend mager betrieben, d. h. es ist im Brennraum mehr Sauerstoff vorhanden als für die vollständige Verbrennung nötig wäre (Lambda > 1). Aus diesem Grund können die Stickoxide nicht im Oxidationskatalysator vermindert werden. Es müssen weitere Abgassysteme eingesetzt werden, um die Reduktion der Stickoxide zu gewährleisten. In der Praxis haben sich zwei unterschiedliche Systeme bewährt. NO_x-Speicherkatalysatoren (NSK) arbeiten diskontinuierlich. Sie speichern während der mageren Betriebsphasen Stickoxide als Nitrate ein. Um den Speicher wieder zu leeren, muss kurzzeitig auf unterstöchiometrische Abgasbedingungen umgeschaltet werden. In dieser Phase werden die Stickoxide ausgelagert und gleichzeitig reduziert.

Eine weitere Möglichkeit Stickoxide effizient zu reduzieren bieten SCR-Systeme (Selektive Katalytische Reduktion). Mit Hilfe des Reduktionsmittels Ammoniak (NH₃) reagieren die Stickoxide in den SCR-Katalysatoren zu Stickstoff und Wasser. Aufgrund der toxischen Wirkung von Ammoniak wird dieses nicht direkt im Fahrzeug mitgeführt, sondern durch eine wässrige Harnstofflösung (AdBlue) im Abgasstrang generiert.

4.4.1. NO_x-Speicherkatalysator (NSK)

Für die Funktionsweise von Speicherkatalysatoren sind zwei unterschiedliche Betriebszustände erforderlich. Unter mageren Abgasbedingungen ($\lambda > 1$) werden die Stickoxide eingespeichert. Gleichzeitig muss der NSK aber auch die Aufgaben des Dieseloxidationskatalysators erfüllen und Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe oxidieren. Mit Hilfe von kurzen "fetten" Betriebsphasen ($\lambda < 1$) wird der NSK wieder regeneriert, siehe <u>Abbildung 13</u>. [33] [50] [51]

Die "fetten" Betriebsphasen sollten möglichst kurz gehalten werden, da diese einen höheren Kraftstoffverbrauch bedeuten [51]. Die Ursachen des erhöhten Kraftstoffverbrauchs neben der NO_x-Regeneration sind zusätzlich die Desulfatisierung des NSK und die DPF-Regeneration. Es sind aber auch innermotorische Maßnahmen zur Senkung der Stickoxide mit einem Kraftstoffverbrauchsnachteil verbunden. Für Speicherkatalysatoren liegt der Mehrverbrauch bei ungefähr 2 % bei einer motornahen Anordnung vor dem DPF. [52]

Die Magerphasen betragen je nach Betriebspunkt des Motors und Speicherfähigkeit des Katalysators ungefähr 30 bis 90 Sekunden. Die nachfolgende Regeneration dauert nur wenige Sekunden. Das bedeutet aber auch, dass die Desorption der Stickoxide und deren Umsetzung mit großer Reaktionsgeschwindigkeit erfolgen müssen. [51]

Speicherkatalysatoren können nur in einem begrenzten Temperaturfenster betrieben werden. Dies liegt typisch zwischen 150 bis 500 °C. Der maximale Umsatz wird zwischen 200 und 400 °C erreicht Die untere Temperaturgrenze wird einerseits durch die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation von NO zu NO₂ am Edelmetall, als auch durch die Reduzierbarkeit der gespeicherten Nitrate bestimmt. Die obere Temperaturgrenze wird durch die thermische Stabilität der Nitrate begrenzt. [33] [50] [51]



Abbildung 13: Schematische Darstellung der Betriebsphasen des Speicherkatalysators [51]

Aufgrund der breitgefächerten Anforderungen der Speicherkatalysatoren bestehen diese aus mehreren Komponenten. Edelmetalle werden als Katalysator für die Oxidation von NO, CO und HC eingesetzt. Auch die Reduktion der Stickoxide zu N₂ soll katalysiert werden. Als Edelmetalle kommen vor allem Platin (Pt), Palladium (Pd) und Rhodium (Rh) zum Einsatz. Wegen der höheren Oxidationskraft wird Platin dem Palladium vorgezogen. Rhodium eignet sich sowohl für die Oxidation als auch für die Reduktion und wird daher zusätzlich aufgebracht. [51]

Als Speichermaterialien können grundsätzlich alle Materialien verwendet werden, welche wegen ihrer basischen Eigenschaften im Stande sind Nitrite aus den sauren Abgaskomponenten zu bilden. Diese Anforderung erfüllen Oxide der Alkali- (Natrium (Na), Kalium (K), Rubidium (Rb), Cäsium (Cs)), Erdalkali- (Magnesium (Mg), Calcium (Ca), Strontium (Sr), Barium (Ba)) und in begrenztem Umfang die Seltenerdelemente (z. B. Lanthan (La) oder Cer (Ce)). [53]

Die Speicherphase kann in zwei Schritte unterteilt werden. Zunächst muss NO zu NO₂ oxidiert werden, <u>Gleichung (4-6)</u>, welches anschließend mit den basischen Komponenten im Katalysator reagiert und in Form von Nitraten gespeichert wird, <u>Gleichung (4-7)</u>. Die Reaktionen werden hier mit einem Metalloxid (MeO) als Speichermaterial dargestellt. [33]

$$NO + 0.5 O_2 \rightarrow NO_2$$
 (4-6)

$$NO_2 + MeO \rightarrow MeNO_3$$
 (4-7)

Da diese Reaktion nicht katalytisch abläuft, wird das Speichermaterial verbraucht. Mit zunehmender Menge an gespeicherten Stickoxiden sinkt so die Effektivität der Nitratbildung bis hin zum Sättigungszustand. Um die Effektivität der Speicherung aufrecht zu halten, muss daher in regelmäßigen Abständen regeneriert werden. Dazu wird der Motorbetrieb kurzfristig auf "fette" Abgasbedingungen umgestellt. Die Stabilität der gespeicherten Nitrate ist in dieser Phase deutlich geringer als bei mageren Abgasbedingungen. Es kommt zum Zerfall des Nitrates in NO und MeO, <u>Gleichung (4-8)</u>. [33] [51] Das freigesetzte NO wird anschließend mit Hilfe der Reduktionsmittel HC, CO und H₂ zu N₂ konvertiert [51] [54].

$$MeNO_3 \rightarrow MeO + NO + 0.5 O_2 \tag{4-8}$$

Während der Regenration kann es zu weiteren unerwünschten Reaktionen kommen. Es kann zur Bildung von Lachgas (N₂O), <u>Gleichung (4-9)</u>, und Ammoniak (NH₃), <u>Gleichung (4-10)</u>, kommen. Die NH₃- und N₂O-Bildung wird durch tiefere Temperaturen und höhere CO-Konzentrationen begünstigt. [55]

$$2NO + CO \rightarrow N_2O + CO_2 \tag{4-9}$$

$$2NO + 5CO + 3H_2O \rightarrow 2NH_3 + 5CO_2 \tag{4-10}$$

Ein großes Problem von NO_x-Speicherkatalysatoren stellt die Anfälligkeit auf Vergiftungen dar. Der im Kraftstoff enthaltene Schwefel reagiert ebenfalls mit dem Speichermaterial und wird in Form von Sulfaten eingespeichert, <u>Gleichung (4-11)</u>. Da die Sulfate thermisch stabiler sind als Nitrate, werde sie bei der herkömmlichen Regeneration nicht desorbiert. Darum sinkt mit steigendem Schwefelgehalt des Katalysators die NO_x-Speicherfähigkeit. Erst bei höheren Temperaturen und fettem Abgas wird der Schwefel wieder freigesetzt, <u>Gleichung (4-12)</u>. Die erforderlichen Temperaturen dafür betragen je nach Zusammensetzung des Katalysators 550 °C bis 750 °C. Selbst bei der Verwendung von schwefelarmen Kraftstoff unter 10 ppm tritt über die Lebensdauer des Katalysators eine erhebliche Belastung auf. Die Entschwefelungsintervalle werden aber minimiert und somit die thermische Beanspruchung vermindert. [50] [51] [53]

$$Me0 + SO_2 + 0.5 O_2 \rightarrow MeSO_4$$
 (4-11)

$$MeSO_4 + CO \rightarrow MeO + SO_2 + CO_2 \tag{4-12}$$

4.4.2. Selektive katalytische Reduktion (SCR)

Die selektive katalytische Reduktion (engl. selective catalytic reduction SCR) ist eine wirksame Methode zur Verringerung der Stickoxidemissionen aus mageren Verbrennungsabgasen. Selektiv bedeutet hierbei. dass die Oxidation des Reduktionsmittels bevorzugt mit dem Sauerstoff der Stickoxide und nicht mit dem im Abgas vorhandenen molekularen Sauerstoff erfolgt. Aufgrund der hohen Selektivität wird Ammoniak als Reduktionsmittel verwendet. [11] [46]

Neben Ammoniak können auch Kohlenwasserstoffe zur Reduktion der Stickoxide eingesetzt werden, man spricht dann von HC-SCR. Aufgrund der niedrigeren Selektivität von Kohlenwasserstoffen weisen diese Systeme allerdings deutlich niedrigere Umsatzraten auf und können nur in einem begrenzten Temperaturfenster betrieben werden. [56] Daher sollen HC-SCR-Systeme hier nicht näher beschrieben werden.

Reduktionsmittelaufbereitung

Im Falle von Ammoniak-SCR-Systemen wird Ammoniak nicht direkt im Fahrzeug mitgeführt, da es ein giftiges, ätzendes Gas ist, siehe Kapitel 3.2.1. Es wird im Abgassystem mit Hilfe einer Harnstoff-Wasserlösung (HWL) generiert. Diese besteht aus 32,5 % Harnstoff welcher in demineralisiertem Wasser gelöst wird. In Europa wird diese Lösung unter dem Markennamen AdBlue² vertrieben. [11]

AdBlue ist eine klare farblose Flüssigkeit und hat keinen bis schwachen Geruch nach Ammoniak. Die Flüssigkeit, sowie eingetrocknete Reste des Produktes sind physiologisch unbedenklich. Es wird daher auch nicht als Gefahrengut eingestuft. AdBlue wirkt korrosiv auf Stahl, Eisen, Nickel und Buntmetalle. Hochlegierte austenitische Stähle, Polyethylen mit hoher Dichte (HDPE), Polypropylen (PP), Titan und Viton sind hingegen beständig. Die Lagertemperatur sollte dabei nicht über 30 °C liegen, da es sonst zur Zersetzung des Harnstoffes kommt und Ammoniak freigesetzt wird. Im Falle von belüfteten Behältern kann es so zur Aufkonzentrierung von AdBlue kommen. Da der Gefrierpunkt bei -11,5 °C liegt, müssen im Winter Heizmaßnahmen ergriffen werden, um das Reduktionsmittel verwenden zu können. [57]

Beim Eindüsen von AdBlue in den Abgasstrang laufen drei Schritte zur Bildung von Ammoniak ab. Zunächst verdampft das Wasser und es entsteht fester oder flüssiger Harnstoff, <u>Gleichung (4-13)</u>. Anschließend wird der aufgeheizte Harnstoff zu Ammoniak (NH₃) und Isocyansäure (HNCO) thermolysiert, <u>Gleichung (4-14)</u>. Der letzte Schritt ist die Hydrolyse von Isocyansäure zu Ammoniak und Kohlendioxid, <u>Gleichung (4-15)</u>. [58]

² AdBlue[®] ist eingetragene Marke des Verbands der Deutschen Automobilindustrie (VDA) und wird durch die ISO 22241-1:2006-10-15 genormt [57].
$$NH_2 - CO - NH_2(aq) \rightarrow NH_2 - CO - NH_2(s) + xH_2O(g)$$
 (4-13)

$$NH_2 - CO - NH_2(s) \rightarrow NH_3(g) + HNCO(g)$$
(4-14)

$$HNCO + H_2O \rightarrow NH_3 + CO_2 \tag{4-15}$$

aq..... aqua – wässrige Lösung s...... solid – fest g...... gasförmig

Die Isocyansäure ist in der Gasphase sehr stabil, reagiert aber schnell auf Metalloxiden wie TiO₂, Eisen- und Kupfer-Zeolithen [59].

Damit hohe Umsatzraten zur Stickoxidreduktion gleichzeitig niedrigem bei Ammoniakschlupf realisiert werden können, muss eine möglichst homogene Gleichverteilung des Ammoniaks am Querschnitt des Katalysators erfolgen. Dazu muss zunächst die HWL möglichst fein zerstäubt werden um eine ausreichend schnelle Thermolyse und Hydrolyse zu gewährleisten. Zur gleichmäßigen Verteilung des Ammoniaks im Abgas werden Mischelemente eingesetzt. Gleichzeitig helfen diese Mischer auch bei der Zerstäubung und Verdampfung der HWL. Zum einen werden Tropfen beim Aufprall auf die Mischelemente aufgebrochen und somit weiter zerkleinert und andererseits sorgt die heiße Oberfläche des Mischers für eine bessere Verdampfung der flüssigen Phase. Neben einer guten Durchmischung des Abgases müssen Mischer einen geringen Gegendruck aufweisen, da sonst der Kraftstoffverbrauch steigt. [60] [61]

Die Verwendung der Harnstoff-Wasserlösung als Reduktionsmittel kann bei niedrigen Abgastemperaturen aufgrund einer unvollständigen Hydrolyse und Thermolyse zu Ablagerungen führen. Ab 152 °C kann sich nicht zersetzter Harnstoff ((NH₂)₂CO) und Isocyansäure (HNCO) zu Biuret ((H₂NCO)₂NH) bilden. Biuret besteht aus farblosen, hygroskopischen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 193 °C. Oberhalb des Schmelzpunktes zerfällt Biuret wieder zu Harnstoff und Isocyansäure. Tritt dieser Zerfall nicht auf, dient Biuret als Ausgangsmaterial für weitere Nebenprodukte wie Cyanursäure ((HNCO)₃), Ammelid (C₃H₄N₄O₂), Ammelin (C₃H₅N₅O) und Triuret ((NH₂)₄(CO)₃). Auch die Bildung von Melamin (C₃H₆N₆) aus Ammelin ist möglich. Eine Reaktionsübersicht zur Ablagerungsbildung aus Harnstoff wird in <u>Abbildung 14</u> dargestellt. [56] [62] [63]

Oktober 2017



Abbildung 14: Reaktionsnetzwerk der Harnstoffzersetzung zur Bildung von Ablagerungen [62]

Ein Großteil der Ablagerungen zerfällt bei höheren Temperaturen (> 350 °C) wieder in seine Bestandteile [64].

Beschichtungen und Substrate von SCR-Katalysatoren

Als Substrate für SCR-Katalysatoren werden meist keramische Träger eingesetzt, wie z. B. Cordierit. Es können aber auch Metallträger oder Vollextrakte zum Einsatz kommen. [11] [65]

Für die katalytische Beschichtung von SCR-Katalysatoren kommen hauptsächlich drei Varianten zum Einsatz:

Vanadium(V)-oxid (V₂O₅) wird in der Industrie schon länger als aktive Komponente für SCR-Katalysatoren eingesetzt. Als Trägermaterial wird dabei hauptsächlich Titandioxid (TiO₂) verwendet, da es resistent gegen eine mögliche Schwefelvergiftung ist. Zusätzlich wird Vanadiumpentoxid (V₂O₅) mit Wolframtrioxid (WO₃) kombiniert um die thermische Stabilität des Systems und die SCR-Aktivität zu erhöhen. Als Gesamtbeschichtung erhält man V₂O₅-WO₃/TiO₂ oder kurz VWT. Der Nachteil dieser Katalysatoren ist, dass sie thermisch und mechanisch nur bis ca. 550 °C stabil sind. Kurzzeitig können auch Temperaturen bis ca. 650 °C ertragen werden, bevor eine Deaktivierung durch Verlust von Vanadium und eine Phasenumwandlung von TiO₂ stattfindet. Daher können diese Katalysatoren nicht direkt hinter Partikelfilter mit einer aktiven Regeneration platziert werden. [11] [65] [66] [67] [68]

Als weitere Möglichkeit kommen Eisen- und Kupfer-Zeolithe zum Einsatz. Eisen-Zeolithe zeichnen sich durch eine hohe thermische Stabilität aus und haben die höchsten Umsatzraten bei hohen Temperaturen [65] [69]. Bei niedrigen Temperaturen läuft die "Standard" SCR-Reaktion bei diesen Katalysatoren deutlich langsamer ab, als bei VWT-Beschichtungen oder Kupfer-Zeolithen. Cu-Zeolithe weisen die höchste Umsatzrate bei tiefen Temperaturen auf. Allerdings sind sie thermisch weniger stabil als Fe-Zeolithe und anfällig für eine Vergiftung mit Schwefel. [11] [68] [70]

Reaktionen im SCR-Katalysator

Im SCR-Katalysator laufen dann, je nach Abgaszusammensetzung, unterschiedliche Reaktionen zur Stickoxidreduktion ab. <u>Gleichung (4-16)</u> beschreibt die sogenannte Standard-SCR-Reaktion [71]. An VWT-Katalysatoren und Fe-Zeolithen läuft die Reaktion erst bei höheren Temperaturen ausreichend schnell ab. Eine deutlich höhere Tieftemperaturaktivität weisen Cu-Zeolithe auf. Sie haben allerdings eine niedrigere Produktselektivität zu Stickstoff, was zu einem Mehrverbrauch des Reduktionsmittels führt. [68] [72]

$$4NH_3 + 4NO + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O \tag{4-16}$$

Die Anwesenheit von NO₂ im Abgas kann die Stickoxidminderung in SCR-Katalysatoren deutlich verbessern, da dann die sogenannte schnelle SCR-Reaktion abläuft, <u>Gleichung (4-17)</u>. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Gleichung ist etwa zehnmal größer als bei der Standard SCR-Reaktion. Der beste Umsatz lässt sich erzielen, wenn NO und NO₂ in gleichen Mengen vorhanden sind. [73] [74] [75]

$$4NH_3 + 2NO + 2NO_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O \tag{4-17}$$

Sobald das Verhältnis von NO₂/NO_x größer als 50 % vorliegt, fehlt NO für die schnelle SCR-Reaktion. Es findet zusätzlich zur schnellen SCR-Reaktion die NO₂-SCR-Reaktion statt, <u>Gleichung (4-18)</u>. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist allerdings noch langsamer als bei der Standard SCR-Reaktion wodurch der Gesamtumsatz verringert wird. Gleichzeitig wird für diese Reaktion 25 % mehr NH₃ verbraucht. [72] [75]

$$8NH_3 + 6NO_2 \to 7N_2 + 12H_2O \tag{4-18}$$

Weitere mögliche Reaktionen im SCR-System

Neben diesen SCR-Reaktionen können noch weitere unerwünschte Reaktionen auftreten welche z. B. zur Bildung von Lachgas (N₂O) führen. Speziell an Vanadium-Katalysatoren führt die selektive katalytische Oxidation (engl. selective catalytic oxidation SCO) von Ammoniak zur Lachgasbildung, <u>Gleichung (4-19)</u>. [76]

Aber auch die Oxidation von NH₃ mit Hilfe von O₂ und NO kann zur Lachgasbildung beitragen, <u>Gleichung (4-20)</u> [77].

$$2NH_3 + 2O_2 \to N_2O + 3H_2O \tag{4-19}$$

$$4NH_3 + 4NO + 3O_2 \rightarrow 4N_2O + 6H_2O \tag{4-20}$$

Da NO₂ ein stärkeres Oxidationsmittel als Sauerstoff ist, kann die Oxidation von Ammoniak zu Lachgas auch mit NO₂ nach <u>Gleichung (4-21)</u> und <u>Gleichung (4-22)</u> stattfinden. [76] [77]

$$6NH_3 + 8NO_2 \to 7N_2O + 9H_2O \tag{4-21}$$

$$4NH_3 + 4NO_2 + O_2 \rightarrow 4N_2O + 6H_2O \tag{4-22}$$

Eine weitere Quelle für Lachgasemissionen in SCR-Systemen kann der Zerfall von Ammoniumnitrat (NH₄NO₃) sein, <u>Gleichung (4-23)</u>. Ammoniumnitrat und Ammoniumnitrit (NH₄NO₂) können sich unterhalb von 200 °C bei einem hohen NO₂-Anteil bilden, <u>Gleichung (4-24)</u>. Ammoniumnitrit zerfällt aber aufgrund der Instabilität bei Temperaturen über 70 °C sofort wieder zu Stickstoff und Wasser. Bei Temperaturen über 200 °C kommt es dann zum Zerfall des Ammoniumnitrats und zur unerwünschten Lachgasbildung. [56] [76] [77] [78]

$$NH_4NO_3 \to N_2O + 2H_2O$$
 (4-23)

$$2NH_3 + 2NO_2 + H_2O \rightarrow NH_4NO_3 + NH_4NO_2$$

$$(4-24)$$

Insbesondere bei höheren Temperaturen führt die Oxidation von Ammoniak durch Sauerstoff zur Bildung von Stickstoff und Wasser, <u>Gleichung (4-25)</u>. Die entstehenden Produkte sind natürlich unbedenklich, führen aber zum Verlust des Reduktionsmittels und somit zu einem schlechteren NO_x-Umsatz. Weiters können aber auch wiederum Stickoxide entstehen, <u>Gleichung (4-26)</u> und <u>Gleichung (4-27)</u>. [77] [47]

$$4NH_3 + 3O_2 \to 2N_2 + 6H_2O \tag{4-25}$$

$$4NH_3 + 5O_2 \to 4NO + 6H_2O \tag{4-26}$$

$$4NH_3 + 7O_2 \to 4NO_2 + 6H_2O \tag{4-27}$$

Ammoniak-Sperrkatalysator

Um einen möglichen NH₃-Schlupf, welcher bei einer Überdosierung oder einem Lastsprung auftreten kann, zu verhindern, werden sogenannte Sperr- bzw. Schlupf-Katalysatoren (eng. Ammonia Slip Catalyst ASC) eingesetzt. Die Katalysatoren müssen eine hohe Selektivität von Ammoniak zu Stickstoff aufweisen. Die bevorzugte Reaktion sollte nach Gleichung (4-25) ablaufen. Es können aber wiederum Nebenreaktionen

stattfinden, wodurch Stickoxide oder Lachgas entstehen, siehe Gleichungen (4-19), (4-26) und (4-27). Sperrkatalysatoren werden üblicherweise nicht als eigenständige Katalysatoren ausgeführt. Meist wird am Ende des SCR-Katalysators eine geeignete Beschichtung mit Platin aufgebracht. [47] [79] [80]

4.5. Diesel-Partikelfilter (DPF)

Die wirkungsvollste Möglichkeit zur Reduktion der Partikelmasse und der Partikelanzahl von Verbrennungsmotoren stellt der Einsatz von Partikelfilter dar. Die Anforderungen an Partikelfilter sind zahlreich. Aus gesundheitlichen Gründen müssen primär Partikel im Größenbereich von 10 bis 500 nm mit einem Abscheidegrad von mehr als 99 % erreicht werden. Partikelfilter müssen die thermischen Beanspruchungen bei raschen Temperaturwechseln standhalten. Im Betrieb können Temperaturen bis zu 750 °C vorkommen, bei extremen Regenerationen sogar bis zu 1400 °C. Weitere Anforderungen sind ein geringer Druckverlust, eine hohe Speicherfähigkeit von Ruß und Asche sowie eine geringe thermische Masse, um ein schnelles Ansprechverhalten zu gewährleisten. [81]

Als Filtermedien kommen generell oberflächenreiche Strukturen aus hochwarmfesten Materialien in Frage. Für die Fahrzeuganwendung werden bevorzugt keramische Materialien in Zellenstruktur aus Cordierit, Siliciumcarbid (SiC) oder Aluminiumtitanat (Al₂TiO₃) eingesetzt. Siliciumcarbid ist aufgrund der hohen Temperaturbeständigkeit und Wärmeleitfähigkeit als Filtermedium häufig verbreitet. Dagegen ist die Thermoschockresistenz gegenüber Cordierit und Aluminiumtitanat (AT) geringer [82]. Auch der hohe Materialpreis und der hohe Fertigungsaufwand der segmentierten Wabenkörper aus SiC ist ein Nachteil. Cordierit und AT sind allerdings thermisch weniger stabil und können nur mit Hilfe eines geeigneten Thermomanagements und optimierten Betriebsstrategien bei der Regeneration eingesetzt werden. Als Nachrüstlösung werden gerne Filter aus Sintermetallen oder Faserstrukturen als Vliese verwendet. [33] [81] [83] [84]

Für die Abscheidung der Partikel aus dem Abgas sind im Wesentlichen drei physikalische Mechanismen verantwortlich, <u>Abbildung 15</u>. Größere Partikel, die aufgrund ihrer Massenträgheit einer Strömungsablenkung nicht folgen können, werden durch Impaktion am Strömungshindernis abgeschieden. Ein weiterer Abscheidemechanismus ist die Interzeption. Diese setzt voraus, dass die Partikel genau den Strömungsbahnen des Fluids um die Faser folgen [85]. Berührt ein Partikel nun die Faser, bleibt es hängen und gilt als abgeschieden. Kleinste Partikel werden aufgrund der Diffusion abgeschieden. Maßgebend für die Diffusionsabscheidung sind die Verweilzeit der Partikel im Medium sowie die Porenstruktur bzw. Faserstruktur. [81] [86] [87] [88] [89]

Durch zahlreiche Strömungsumlenkungen in der Filtermatrix werden sowohl die Verweilzeit, als auch die Impaktions- und Interzeptionsmöglichkeiten erhöht. Die abgeschiedenen Partikel agglomerieren und wachsen mit der Beladung zu größeren Partikelstrukturen. [81] [86]



Abbildung 15: Partikelabscheidemechanismen [86]

Unabhängig von den Filtrationsmechanismen gibt es für Fahrzeuge zwei unterschiedliche Filtertypen: Wandstromfilter und Teil- oder Nebenstrom-Tiefbettfilter.

Wandstromfilter (Wall-Flow-Filter)

Am häufigsten werden in Serienfahrzeugen Wandstromfilter eingesetzt. Die Wirkungsweise wird in <u>Abbildung 16</u> dargestellt. Der Filter besteht meist aus einem extrudierten Monolithen und weist abwechselnd verstopfte quadratische Zellen auf. Das Abgas strömt in die offenen Kanäle ein. Da die Rückseite verschlossen ist, muss das Abgas die poröse Wand durchdringen. Im Falle eines unbeladenen Filters, folgen die Partikel zunächst der Strömung und werden durch Tiefenfiltration in den Poren abgeschieden. Dies bewirkt einen starken Druckanstieg. Mit zunehmender Beladung verengen sich die Porenkanäle und die Partikel werden bereits an den Poreneingängen abgeschieden. Es bildet sich ein Filterkuchen aus und es kommt zur Oberflächenfiltration, siehe <u>Abbildung 17</u> links. Der Filterkuchen bewirkt, dass sich der Partikelabscheidegrad erhöht ("Ruß filtert Ruß"). Der Druck steigt ab der Oberflächenfiltration linear mit der Rußbeladung. [11] [38] [81] [86]

Um die Filtrationseffizienz am Beginn zu erhöhen, können zusätzliche feinporöse Membrane auf die Filterwand aufgebracht werden. Dadurch wird die Tiefenfiltration unterdrückt, und der Rußkuchen zur Oberflächenfiltration baut sich schneller auf. Der Anfangsgegendruck ist zwar leicht höher, dafür steigt der Gegendruck mit zunehmender Rußbeladung langsamer. [90] [91] [92] [93] Der Abscheidegrad von Wandstromfiltern liegt bei über 95 % im relevanten Größenbereich von 10 nm bis 1 μ m [46].







Abbildung 17: Partikelabscheidung an Oberflächen- und Tiefenfiltern [86]

Teil- oder Nebenstrom-Tiefbettfilter

Tiefbett-Nebenstromfilter oder sogenannte "offene" Filter bestehen meist aus Metall-Katalysatorträgern. Mit Hilfe von Leitblechen kann der Abgasmassenstrom in den Kanälen geteilt und in benachbarte Kanäle geleitet werden. Zwischen den Kanälen befindet sich ein Metallvlies, welches die Partikel aufnehmen kann. Dieses Funktionsprinzip wird in <u>Abbildung 18</u> dargestellt. Mit der Anzahl der abgeschiedenen Partikel in den Fasern erhöht sich auch der Strömungswiderstand, so dass das Abgas an den Schaufeln vorbei im ursprünglichen Kanal strömt. Um weitere Partikel abscheiden zu können, müssen die gespeicherten Partikel kontinuierlich abgebaut werden. Dies geschieht über den sogenannten "CRT"-Effekt, welcher im nächsten Absatz genauer beschrieben wird. [94] [95]

Da kleinere Partikel eher durch das Vlies gelenkt werden als größere, ergibt sich in der Regel ein besserer Filterwirkungsgrad für die Partikelanzahl als für die Partikelmasse. Der Abscheidegrad beträgt je nach Beladung 30 bis 70 % [96]. Eine Möglichkeit zur Verbesserung des Wirkungsgrades stellt die Erweiterung der elektrostatischen Abscheidung dar [97].

Nebenstromfilter werden aufgrund ihrer Verblockungssicherheit neben dem Serieneinsatz auch gerne als Nachrüstlösung verwendet [95].



Abbildung 18: Funktionsprinzip eines Nebenstrom-Tiefbettfilters [94]

Regeneration der Partikelfilter

Die abgeschiedenen Partikel im Filter müssen regelmäßig entfernt werden, um einen sicheren Betrieb zu gewährleisten. Der Ruß besteht zum größten Teil aus elementarem Kohlenstoff, welcher ab einer Temperatur von 600 °C zu brennen beginnt. Gleichzeitig muss genügend Sauerstoff zur Verfügung stehen (größer als 7 %). Die globale thermische Reaktion wird in <u>Gleichung (4-28)</u> beschrieben, wobei α die Selektivität von CO darstellt [98]. Die Regeneration sollte möglichst rückstandsfrei stattfinden und im Idealfall nur Wasser und CO₂ emittieren. Aufgrund von verschiedenen Faktoren, wie dem CO/CO₂-Gleichgewicht, Effekte während der Aufheizphase in der Substanzen aus dem Filter ausgetragen werden können und bei Sauerstoffmangel, welcher zu Verkokungserscheinung führen kann, wird dieser Umstand nicht immer erreicht.

Untersuchungen nach Rothe et al. haben aber gezeigt, dass die Filtration der Partikel auch während der Regeneration mit einer hohen Effizienz erhalten bleibt [99].

Da meist im normalen Motorbetrieb die Abgasbedingungen nicht ausreichen um den Filter effektiv zu regenerieren, müssen verschiedene Maßnahmen getroffen werden um die Regeneration durchzuführen. Dabei können die Verfahren grob in "aktive" und "passive" Maßnahmen eingeteilt werden: [33] [81]

- aktiv: wenn die Regeneration durch Energiezufuhr zur Steigerung der Abgastemperatur ausgelöst wird.
- passiv: wenn durch katalytische Ma
 ßnahmen die Aktivierungsenergie so weit abgesenkt wird, dass die Regeneration bei den üblichen Betriebsbedingungen abläuft.

Die verschiedenen Maßnahmen können auch kombiniert werden.

$$C + \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)O_2 \rightarrow \alpha \ CO + (1 - \alpha) \ CO_2 \tag{4-28}$$

Für die aktive Regeneration können unterschiedlichste Lösungen zum Einsatz kommen wie Diesel-Brenner im Voll- oder Teilstrom [100], elektrische Beheizung [101], mikrowellenunterstützte Regeneration [102] [103], plasmaunterstützte Regeneration [104] und als wichtigste Maßnahme, die Bereitstellung der Regenerationsenergie aus der motorischen Verbrennung. [33] [81] [105]

Eine Anhebung der Abgastemperatur aus dem Verbrennungsmotor kann durch etliche Eingriffe am Motorsystem erfolgen. Die üblichen Maßnahmen sind Späteinspritzung, Nacheinspritzung, Drosselung der Ansaugluft, Drosselung des Abgases, Absenkung des Ladedruckes und die Abgasrückführung. Je nach Betriebszustand können auch hier mehrere Maßnahmen kombiniert werden. [33] [98] [105] [106]

Im Falle der Nacheinspritzung, wird der Kraftstoff nach der Hauptverbrennung in den Zylinder eingespritzt und später im Oxidationskatalysator exotherm umgesetzt. Trifft der flüssige Kraftstoff auf die Zylinderwand, kann es zu einer Ölverdünnung kommen. Um die Gefahr der Ölverdünnung durch die Nacheinspritzung zu minimieren bzw. zu verhindern, kann auch ein HC-Dosiersystem im Abgassystem eingebaut werden. [107] [108]

Ebenso gibt es verschiedene Möglichkeiten zur passiven Filterregeneration. Dazu zählen der Einsatz von Additiven, katalytisch beschichtete Filter sowie das CRT-System.

Regenerations-Additive (eng. FBC fuel borne catalysts) werden dem Treibstoff in geringen Konzentrationen beigemischt. Die Additive müssen dann im Filter aufgefangen werden und sorgen dafür, dass die Rußabbrandtemperatur durch ihre katalytische Wirkung auf bis zu 300 °C abgesenkt werden kann [109]. Als Additive kommen Metalle wie z. B. Cer, Eisen, Blei, Kupfer, Strontium, Platin oder Mangan infrage. Aufgrund der

Gesundheitsgefährdung sind aber nur Cer, Eisen, Strontium und Platin, sowie Mischungen daraus für den Fahrzeugeinsatz zugelassen [110] [111] [112]. Ein weiterer Vorteil von Additiv-Systemen ist, dass die Rußrohemissionen verringert werden, da die Rußoxidation im Zylinder beschleunigt wird [113] [114] [115]. Der Rußabbrand im Filter erfolgt aufgrund des guten Kontaktes mit den katalytischen Additiven sehr rasch und vollständig [116]. Allerdings erhöhen Additive den Ascheanteil im Filter, welcher sich durch eine thermische Regeneration nicht entfernen lässt [117].

Eine weitere Möglichkeit die Rußzündtemperatur herabzusetzten ist die Verwendung einer katalytischen Beschichtung. Diese Filter werden als Coated-Diesel-Particulate-Filter (CDPF) bezeichnet [11]. Neben Edel- und Übergangsmetallen können auch einige Lanthanoide als Katalysator für die Rußoxidation eingesetzt werden [118]. Vielversprechend zeigen sich unterschiedlichste Dotierungen von Cer mit Praseodym (Pr), Zirkonium (Zr) oder Lanthan (La), welche eine ähnliche katalytische Wirkung aufweisen wie Platin, jedoch wesentlich billiger sind. Lediglich die Oxidation von NO zu NO₂ wird durch Pt besser katalysiert. [119] [120]

Da nur der Ruß unmittelbar neben dem Katalysator katalytisch reagiert, sollte ein dicker Rußkuchen vermieden werden. Aus diesem Grund erfolgt die Regeneration auch langsamer als bei der additivunterstützten Regeneration. Weiters können bei der Verwendung von Edelmetallbeschichtungen auch noch CO und HC nachoxidiert werden.

Als letzte passive Maßnahme zur DPF-Regeneration soll noch auf das CRT-System hingewiesen werden. "CRT" steht für Continuously Regenerating Trap und wurde erstmals von Johnson Matthey patentiert [121] [122]. Bei diesem System erfolgt der Rußabbrand bei deutlich niedrigeren Temperaturen mit Hilfe von NO₂, welches am vorgeschalteten DOC gebildet wird, siehe Kapitel 4.3. Ab Temperaturen von ca. 250 °C reagiert NO₂ mit dem Ruß zu NO und CO₂ nach <u>Gleichung (4-29)</u>, oder zu NO und CO, <u>Gleichung (4-30)</u>. Kohlenmonoxid kann auch wieder mit Hilfe von NO₂ zu CO₂ oxidiert werden, <u>Gleichung (4-31)</u>. Bei der Verwendung eines Filters mit einer geeigneten Beschichtung kann CO auch mit O₂ oxidiert werden, <u>Gleichung (4-32)</u>. Weiters kann an der katalytischen Beschichtung wiederum NO₂ gebildet werden und durch Rückdiffusion wieder mit dem Ruß reagieren [123]. Dabei wandert NO₂ gegen die Gasströmung zurück zur Rußschicht aufgrund des Konzentrationsunterschiedes.

Als Gesamtreaktion der Gleichungen (4-29) und (4-30) kann nach Konstandopoulos et al. [98] auch <u>Gleichung (4-33)</u> angeschrieben werden. Dabei stellt β die Selektivität von CO dar. [96]

$$2NO_2 + C \rightarrow 2NO + CO_2 \tag{4-29}$$

- $NO_2 + C \rightarrow NO + CO$ (4-30)
- $CO + NO_2 \rightarrow CO_2 + NO \tag{4-31}$

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \to CO_2$$
 (4-32)

$$C + (2 - \beta)NO_2 \to \beta \ CO + (1 - \beta) \ CO_2 + (2 - \beta)NO$$
(4-33)

Die Reaktionen laufen grundsätzlich mit zunehmenden Temperaturen schneller ab. Allerdings nimmt ab etwa 300 bis 350 °C die NO₂-Bildung am DOC aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichtes wieder ab und so erfolgt der Rußabbrand über den CRT-Effekt bis ca. 450 °C. Die Rußreduktion durch den CRT-Effekt verläuft langsamer als bei der thermischen Regeneration [124].

In der Praxis werden die Regenerationsmaßnahmen oft kombiniert um möglichst bei allen Betriebsbedingungen eine Regeneration durchführen zu können.

Neben der Filtration der Rußpartikel werden im Filter auch Aschepartikel zurückgehalten. Diese werden bei einer Regeneration nicht reduziert. Daher müssen die Filter in größeren Abständen entweder von der Asche mechanisch oder chemisch befreit, oder durch neue ersetzt werden. [125] [126]

4.5.1. Partikelfilter mit SCR-Beschichtung (SDPF)

Eine Weiterentwicklung von SCR-Systemen, ist die Integration der SCR-Beschichtung in den Partikelfilter. Der sogenannte SDPF hat den Vorteil, dass er näher am Motor positioniert werden kann und daher auch schneller erwärmt wird, siehe <u>Abbildung 19</u>. Somit kann auch die AdBlue-Dosierung früher erfolgen als beim herkömmlichen SCR-System.



Abbildung 19: Schema einer Standard SCR-Abgasanlage (oben) und einer motornahen Anordnung mit SDPF (unten)

Vor allem in Fahrzyklen mit niedrigen Abgastemperaturen ist eine frühe NO_x-Konversion wichtig um die strengen Grenzwerte der Abgasnormen einhalten zu können. Das System kann bei Bedarf auch noch durch einen SCR-Katalysator erweitert werden, welcher entweder direkt nach dem SDPF, oder im Unterboden verbaut wird.

Die Anforderungen an einen SDPF sind vielfältig. Es müssen gleichzeitig die Funktionen des Dieselpartikelfilters und des SCR-Katalysators erfüllt werden. Um eine hohe SCR-Funktionalität zu gewährleisten, soll möglichst viel Washcoat in die Filterwand integriert werden. Das erhöht allerdings den Gegendruck des Filters. Außerdem muss die Beschichtung den hohen thermischen und mechanischen Belastungen, z. B. während der DPF-Regeneration, standhalten. [127]

Ein weiterer Zielkonflikt des Filters und der SCR-Aktivität sind die Reaktionen der Gasphase. NO₂ wird einerseits für die passive Regeneration des Rußes benötigt (CRT-Effekt), andererseits ist ein gewisser NO₂-Anteil für die schnelle SCR-Reaktion erforderlich, siehe <u>Abbildung 20</u>. [128]





Abbildung 20: SCR- und Ruß-Reaktionen am SDPF [128]

Im Vergleich zu SCR-beschichteten-Partikelfilter zeigen SCR-Katalysatoren eine bessere DeNO_x-Performance und eine höhere NH₃-Speicherfähigkeit auf. Dies liegt einerseits an der größeren Washcoatbeladung der Katalysatoren und andererseits an den Strömungsverhältnissen. Im Durchflusssubstrat stellt sich kurz nach dem Eintritt in den Kanal eine laminare Strömung ein. Der Kontakt zum Katalysator erfolgt durch Diffusion, welche relativ langsam ist. Allerdings können die Gaskomponenten entlang des gesamten Kanales am Katalysator reagieren. Im SDPF erfolgt der Kontakt mit dem Katalyten erst beim Durchtritt durch die Wand. Aufgrund der turbulenten Strömung ist die Kontaktwahrscheinlichkeit hier sehr hoch, allerdings auch sehr kurz. Im Auslasskanal ist die Reaktionswahrscheinlichkeit geringer als bei offenen Kanälen, da sich die Beschichtung hauptsächlich in der Filterwand befindet. Die Strömungsverhältnisse und Kontaktmöglichkeiten der Substrate werden in <u>Abbildung 21</u> dargestellt. [129] [130] [131] Im Falle einer SDPF/SCR Kombination, wie in Abbildung 19 dargestellt, kann der SDPF die NH₃-Gleichverteilung für den SCR-Katalysator verbessern [129] [130].



Abbildung 21: Gasströmung im SCR-Durchflusskatalysator und im SCR-Filter [129]

5. Prüfstandsaufbau und Messequipment

Alle Untersuchungen an Katalysatoren bzw. Partikelfilter in dieser Arbeit wurden an einem Motorprüfstand durchgeführt. Nachfolgend werden der Prüfstandsaufbau und die relevante Messausstattung beschrieben.

5.1. Prüfstandsaufbau

Der Prüfstandsaufbau wird schematisch in <u>Abbildung 22</u> dargestellt. Die Verbrennungskraftmaschine (VKM), siehe Tabelle 3, ist am Zwei-Massenschwungrad über eine Kardanwelle mit der Belastungsmaschine verbunden. Als Belastungsmaschine wird eine wassergekühlte "borghi & saveri" Wirbelstrombremse mit der Modellbezeichnung FE-260-S verwendet. Die maximale Bremsenergie liegt bei 191,17 kW (260 PS) und das maximale Drehmoment ist mit 610 Nm angegeben.

Die Abwärme der VKM wird am Prüfstand mit Hilfe eines geregelten Wasser-Wasser-Wärmetauschers abgeführt. Ebenso wurde der Serienladeluftkühler durch einen regelbaren Wasser-Luft-Wärmetauscher ersetzt.

Die größten Adaptierungen der Serie auf den Prüfstand gibt es bei der Abgasanlage. Der DOC befindet sich etwas weiter vom Abgasturbolader (ATL) weg als im Serienzustand, da auch niedrige Abgastemperaturen für Light-Off-Untersuchungen realisiert werden sollen. Das Canning (Katalysatorgehäuse) ermöglicht ein rasches Wechseln der zur Verfügung stehenden Katalysatoren.

Die AdBlue-Dosierung erfolgt mit einem herkömmlichen luftgekühlten 3-Lochinjektor welcher unmittelbar vor einem Mischer befestigt wird. Diese Anordnung wurde aus der Serienabgasanlage übernommen. Wahlweise kann auf eine gasförmige NH₃-Dosierung umgebaut werden. Dabei wird an der gleichen Stelle wie bei der Harnstoffdosierung eingeblasen. Die NH₃-Zumischung erfolgt aus einer Druckflasche und wird mit einem Durchflussregler gesteuert. Somit kann der Einfluss der AdBlue-Aufbereitung im SDPF gegenüber der direkten Ammoniakbereitstellung untersucht werden.

Die SCR-beschichteten-Filter und Katalysatoren werden ebenfalls in einem Wechselcanning platziert. Dieses kann über ein Zwischenstück erweitert werden, sodass zwei Substrate im Canning unmittelbar hintereinander positioniert werden können (z. B. für eine Untersuchung einer SDPF/SCR-Kombination).





Oktober 2017

Als Versuchsmotor dient ein moderner Vierzylinder Dieselmotor mit einer Common Rail Direkteinspritzung. Der Motor besitzt in dieser Leistungsstufe zwei verschieden große, nacheinander gereihte, Turbolader mit Wastegate. Luftseitig wird ein Verdichterbypass verwendet um im Hochleistungsbereich des Motors die Druckverluste zu reduzieren und den Hochdruck-ATL nicht zu überlasten. Die Abgasrückführung setzt sich aus einem AGR-Vorkühler, einem elektrisch betätigtem AGR-Ventil, der AGR-Bypassklappe und dem AGR-Kühler zusammen. Je nach Betriebszustand kann so das Abgas gekühlt oder ungekühlt (Bypass) in die Luftführung eingeleitet werden. Weiters verfügt der Motor über mengengeregelte Kraftstoffhochdruckpumpe, eine saugseitig eine geregelte Flügelzellenpumpe für die Ölversorgung, eine abschaltbare Kolbenkühlung und eine schaltbare Kühlmittelpumpe. In Tabelle 3 werden die wichtigsten technischen Daten des Motors zusammengefasst.

Versuchsträger			
Interne Bezeichnung	OM 651		
Kraftstoff	Diesel		
Gemischaufbereitung	Common Rail Direkteinspritzung		
Max. Einspritzdruck	2000	bar	
Bauart / Zylinderzahl	R4		
Zahl der Ventile	4		
Hubraum	2143	cm ³	
Zylinderabstand	94	mm	
Bohrung	83	mm	
Hub	99	mm	
Hub / Bohrungsverhältnis	1,193		
Nennleistung	150	kW	
Bei Drehzahl	4200	min ⁻¹	
Max. Drehmoment	500	Nm	
Bei Drehzahl	1600 – 2000	min ⁻¹	
Verdichtungsverhältnis	16,2		
Max. Mitteldruck	29,33	bar	
Aufladung	2-stufiger Turbolader mit Wastegate		
Abgasnorm	EU5		

Tabelle 3: Hauptkenndaten des Versuchsträgers [132]

5.3. Messtechnik

Für die Abgasmessung am Prüfstand stehen zwei Chemolumineszenzdetektoren (CLD), zwei Flammenionisationsdetektoren (FID), ein Smoke Meter und ein Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FTIR) zur Verfügung. Ergänzt werden die Abgasanalysatoren durch die OBD-Messtechnik, bestehend aus einer Lambdasonde und zwei NO_x-Sensoren. Für die Bestimmung der Rußmenge im Filter wird eine Waage mit einer Ablesbarkeit von 0,01 g verwendet. Eine Übersicht der verwendeten Messtechnik wird in <u>Tabelle 4</u> gezeigt.

Messgröße	Messgerät	Messprinzip
Temperatur	Thermoelement Typ K (Ni- Cr / Ni-Al)	Thermoelektrischer Effekt
Druck	Keller PAA-21S Absolutdruckaufnehmer	Piezoresistiv
Kraftstoffverbrauch	Emerson Micro Motion Mass Flow Sensor CMFS010M	Coriolis Effekt
Filter Smoke Number (FSN)	AVL Smoke Meter	Trübungsmessung
NO, NO ₂	Eco Physics CLD 822 M hr	Chemolumineszenz
HC	Testa FID 1230	Flammenionisation
NO, NO ₂ , N ₂ O, NH ₃ , THC, CH ₄ ,	FTIR – Messzelle MKS MultiGas [™] 2030	Fourier-Transformations- Infrarotspektrometer
Rußmasse	Sartorius LA 8200S	EMK ³ Wägezelle

Tabelle 4: Übersicht der Messtechnik am Prüfstand

6. SDPF Charakterisierung

Zu Beginn dieser Arbeit sollen die Wechselwirkungen des Rußes mit der gleichzeitigen Stickoxidreduktion unter üblichen Betriebsbedingungen untersucht werden. Dazu wurde das NO_x-Umsatzverhalten bei unterschiedlichen Rußbeladungen analysiert. Da in SCR-Reaktionen und der passiven Rußregeneration der NO₂-Anteil eine große Rolle spielt, wurde dieser zusätzlich variiert. Dies gelingt am Motorprüfstand im ganzen Betriebskennfeld nur durch die Verwendung unterschiedlicher Oxidationskatalysatoren. Die geeigneten Oxidationskatalysatoren wurden im Vorfeld in der Diplomarbeit von Rana Günel [133] evaluiert.

³ Elektromagnetische Kraftkompensation

6.1. Methodik und Programmablauf

Der Prüfstandsaufbau entspricht Abbildung 22, wobei für die Reduktionsmittelbereitstellung AdBlue verwendet wurde. Die sechs Betriebspunkte wurden so gewählt, dass das Temperaturfenster von 180 °C bis ca. 500 °C abgedeckt wird. Unterhalb von 180 °C besteht die Gefahr, dass die HWL nicht ausreichend schnell verdampft und sich dadurch Ablagerungen bilden. Aufgrund der Betriebszustände und der Größe der Filter ergeben sich Raumgeschwindigkeiten ⁴ von 20.000 1/h bis zu 140.000 1/h. Eine Zusammenfassung der Betriebspunkte wird in <u>Tabelle 5</u> dargestellt.

Bezeichnung	Drehzahl [1/min]	Moment [Nm]	Abgas- massenstrom [kg/h]	Temperatur vor SDPF [°C]	Raum- geschw. [1/h]
BP1	1550	60	64	180	20000
BP2	1500	66	63	200	20000
BP3	1350	92	66	250	21000
BP4	2000	149	157	300	49000
BP5	2500	273	328	400	103000
BP6	2700	326	446	480	140000

Tabelle 5: Betriebspunkte

Die verwendeten Dieseloxidationskatalysatoren wurden unter dem Gesichtspunkt der NO₂-Oxidationsrate ausgewählt und in "low" (wenig NO₂-Ausbeute), "mid" und "high" (hohe NO₂-Ausbeute) unterteilt. Die Eigenschaften der DOC's sind aus <u>Tabelle 6</u> zu entnehmen. Für die Charakterisierung standen zwei SCR-beschichtete Filter von unterschiedlichen Herstellern zur Verfügung. Die Filter sind als sogenannte Wandstromfilter ausgeführt. Bis auf die geometrischen Maße, welche bei beiden Substraten ident sind, ist die Beschichtungsformulierung nicht bekannt. Daher wurden die Filter mit SDPF-A und SDPF-B bezeichnet, siehe Tabelle 6.

Tabelle 6: verwendete Katalysatoren der SDPF Charakterisierung

Katalysatortype	DOC	DOC	DOC	SDPF	SDPF
Bezeichnung	low	mid	high	SDPF-A	SDPF-B
Volumen [Liter]		1,6	2,47		
Geometrie	Q	ð 5,66" x 4"	ø 5,66" x 6"		
Zelligkeit [cpsi]	400 + 800	600	300	300	
Beladung [g/ft ³]	150	150	150	k. A.	k. A.

⁴ Die Raumgeschwindigkeit ist das Verhältnis von Norm-Abgasvolumen pro Stunde zu eingesetztem Katalysatorvolumen [146] [147] [148].

TU Bibliotheks Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar. WIEN ^{vour knowledge hub} The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

EM-Verhältnis Pt:Pd	2:1	3:2	2:1	0	0
Trägermaterial	Metalit	Cordierit	Cordierit	SiC	SiC
Zustand	gealtert	gealtert	frisch	k. A.	frisch

Programmablauf der SDPF Charakterisierung

Ein Überblick des Programmablaufes wird in <u>Abbildung 23</u> gezeigt. Der Ablauf besteht aus der DPF-Regeneration zur Konditionierung, Wiegen des Filters, der Charakterisierung selbst und der genau definierten Rußbeladung.



DPF-Regeneration

Nach dem Warmlauf des Motors wird zur Konditionierung des Filters eine **DPF-Regeneration** durchgeführt. Somit ist der Filter am Beginn der Untersuchungen rußfrei. immer Die Regenerationstemperatur liegt dabei bei 650 °C vor DPF. Zum Schutz der Filter wurde ein hoher Abgasmassenstrom gewählt, welcher die entstehende Wärme Rußoxidation der rasch abtransportieren kann. Die HWL-Dosierung ist während der gesamten Regeneration nicht aktiviert.

<u>Wiegen</u>

Damit die Rußmenge exakt bestimmt werden kann, wird der Filter samt Canning ausgebaut und abgewogen. Dabei ist die Temperatur des Filters entscheidend. Die SCR-Beschichtung der Filter besteht aus Zeolithen, welche aber auch

Wasser und Kohlenwasserstoffe speichern können. Wasser kann z. B. aus dem Abgas oder der Umgebungsluft angezogen werden. Kohlenwasserstoffe könnten sich im Betrieb bei niedrigen Abgastemperaturen einlagern. Um diese Speicherung zu verhindern, wird der Filter im heißen Zustand (Temperatur > 250 °C) ausgebaut und bei einer Kerntemperatur von 250 °C gewogen. Die Temperatur wird mit einem Thermoelement in der Mitte des Filters gemessen.

Charakterisierung

Die eigentliche Untersuchung der Filter wird bei der Charakterisierung durchgeführt. Dabei werden bei jedem Betriebspunkt die maximale NO_x-Umsatzrate und der maximale NH₃-Speicherfüllstand bestimmt. Dazu wird der Betriebspunkt angefahren und gewartet, bis sich die Betriebsparameter, vor allem die Temperaturen, konstant eingestellt haben. Die Bewertung beginnt ab der HWL-Dosierung und endet bei einem NH₃-Schlupf von 5 ppm. Der Maximale NO_x-Umsatz ergibt sich meist am Ende der Untersuchung, wenn der maximale NH₃-Speicherfüllstand erreicht wurde, siehe <u>Abbildung 24</u>. Grundsätzlich lässt sich die NO_x-Umsatzrate noch erhöhen, wenn ein noch größerer NH₃-Schlupf zugelassen wird. Dies ist jedoch nicht zielführend, da sonst Ammoniak in die Umgebung geblasen wird. Der NO_x-Umsatz wird ganz allgemein nach <u>Gleichung (6-1)</u> berechnet.

$$Umsatz \ [\%] = \frac{Konzentration_{vor} - Konzentration_{nach}}{Konzentration_{vor}} \cdot 100$$
(6-1)



Abbildung 24: Maximaler NOx-Umsatz und NH3-Füllstand anhand BP3

An der SCR-Beschichtung kann NH₃ gespeichert werden. Diese reversible Einlagerung begünstigt die eigentlichen SCR-Reaktionen und fördert gute NO_x-Umsatzraten. Die NH₃-

Füllstandsberechnung ist eine einfache Bilanzrechnung nach <u>Gleichung (6-2)</u> und wird in Gramm, oder spezifisch in Gramm pro Liter (Katalysatorvolumen), angegeben. Der Füllstand ergibt sich aus der dosierten NH₃-Menge abzüglich des NH₃-Verbrauches und eines möglichen NH₃-Schlupfes. Theoretisch müsste auch noch Isocyansäure nach dem SDPF von der NH₃-Dosiermenge abgezogen werden. Bei den Untersuchungen wurde jedoch in keinem Betriebspunkt Isocyansäure nach dem SDPF gemessen.

Die NH₃-Füllstandsberechnung setzt voraus, dass vor dem NH₃-Dosierbeginn kein NH₃ gespeichert ist. Dazu muss nach jedem Betriebspunkt der NH₃-Speicher wieder geleert werden. Dies erfolgt bei ca. 250 °C und einem erhöhtem NO_x-Gehalt, erreicht durch eine niedrige AGR-Rate. Die Temperatur wurde so gewählt, da hier die SCR-Reaktionen ausreichend schnell ablaufen und der CRT-Effekt in der kurzen Zeit (einige Minuten) keinen Einfluss auf die Rußmasse im Filter hat. Die HWL-Dosierung ist dabei natürlich deaktiviert. Sobald die NO_x-Konzentration vor- und nach dem Filter gleich ist, kann davon ausgegangen werden, dass der NH₃-Speicher leer ist.

Vorsicht ist bei den verwendeten Einheiten geboten. Die NH₃-Dosiemenge wird vom Steuergerät direkt in mg/s ausgegeben. Die Umrechnung von der HWL-Menge zur NH₃-Menge erfolgt bereits intern. Der NH₃-Verbrauch wird aus dem NO_x-Umsatz bestimmt. Aus den beiden SCR-Gleichungen (4-16) und (4-17) ist ersichtlich, dass für die Reduktion von NO und NO₂ jeweils die gleiche Menge NH₃ benötigt wird. Erst wenn das NO₂/NO_x-Verhältnis vor dem SCR-Katalysator größer als 0,5 wird, kommt auch Gleichung (4-18) zu tragen. Hier wird jedoch mehr NH₃ für die Reduktion der Stickoxide benötigt. Da die ablaufenden Reaktionen nicht exakt getrennt werden können, wurde auch bei einem NO₂/NO_x-Verhältnis größer 0,5 mit einem NO_x:NH₃ Verbrauch von 1:1 gerechnet. Für die Bilanzierung wurden alle Emissionen in Stoffmengen bzw. Stoffmengen pro Zeit umgerechnet. Der NH₃-Füllstand kann nach der Integration dann wieder mit Hilfe der molaren Masse bestimmt werden.

$$NH_{3_{F\ddot{u}llstand}} = \int \left(NH_{3_{Dosierung}} - NH_{3_{Verbrauch}} - NH_{3_{Schlupf}} \right) dt$$
(6-2)

<u>Berußen</u>

Die Berußung des Filters erfolgt in einem stationären Betriebspunkt bei 1700 min⁻¹ und einem effektiven Mitteldruck von 7 bar. Über die AGR wird eine FSN von 3,5 eingestellt damit die emittierte Rußmenge konstant gehalten werden kann. Bei jeder Berußung wird der Filter mit 1,5 g/I Ruß beladen. Der Beladungsvorgang erfolgt jedoch mit zwischenwiegen, damit die gewünschte Rußmasse genauer eingehalten werden kann. Als maximale Beladung wurde 6 g/I gewählt. Somit ist noch ausreichend Reserve bis zur Verblockung vorhanden.

6.2. Ergebnisse der SDPF Charakterisierung

6.2.1. NO_x-Umsatz und NH₃-Speicherfüllstand am SDPF-A

In <u>Abbildung 25</u> werden die maximalen NO_x-Umsatzraten in Abhängigkeit der Rußbeladung dargestellt. Bis ca. 250 °C vor SDPF (BP1 – BP3) sorgt die Rußschicht im Filter für eine Verbesserung des NO_x-Umsatzes. Es gilt: je mehr Ruß im Filter, desto mehr Stickoxide können reduziert werden. Laboruntersuchungen von Merhing et al. [134] [135] haben gezeigt, dass am Ruß auch SCR-Reaktionen ablaufen können. Daher lassen sich die höheren NO_x-Umsatzraten im SDPF bis 250 °C durch die "zusätzliche" SCR-Beschichtung aus Ruß erklären. Über 250 °C wird der NO_x-Umsatz mit zunehmender Rußmasse im Filter schlechter. Es laufen im Filter die Konkurrenzreaktionen aus dem CRT-Effekt, Gleichungen (4-29) bis (4-31), und der schnellen SCR-Reaktion, Gleichung (4-17), ab.

Diese Reaktionen benötigen alle Stickstoffdioxid (NO₂). Die Verschiebung des NO₂/NO_x-Verhältnisses aufgrund des CRT-Effektes wird in <u>Abbildung 26</u> veranschaulicht. Ohne Rußbeladung ändern sich die Stickoxidemissionen kaum über dem SDPF. Eine kleine Verschiebung des NO₂/NO_x-Verhältnisses kommt vermutlich auch aus dem CRT-Effekt, da selbst bei der "ohne Ruß" Messung trotzdem kleine Rußmengen im Filter vorhanden sind. Hingegen ist bei einer Rußbeladung von 6 g/l eine deutliche Abnahme des NO₂/NO_x-Verhältnisses vorhanden. Somit steht für die schnelle SCR-Reaktion weniger NO₂ zur Verfügung, was zu einer Abnahme der gesamten NO_x-Konvertierung führt. Beim letzten Betriebspunkt BP6 ergeben sich gleiche NO_x-Umsatzraten für alle Rußbeladungen. Hier spielt der CRT-Effekt kaum eine Rolle, da das Angebot an NO₂ sehr niedrig ist.



Abbildung 25: NO_x-Umsatz in Abhängigkeit der Rußbeladung und das NO₂/NO_x-Verhältnis vor Filter; DOC-mid und SDPF-A



Abbildung 26: NO- und NO₂-Konzentration sowie das Verhältnis NO₂/NO_x, jeweils vor und nach SDPF bei BP4 (300 °C) ohne HWL-Dosierung. Links ohne Ruß, rechts mit 6 g/l Ruß

<u>Abbildung 27</u> zeigt den Einfluss der Rußbeladung auf den NH₃-Speicherfüllstand. Generell gilt, dass bei niedrigen Temperaturen mehr NH₃ gespeichert werden kann. Wird die Rußmasse im Filter erhöht, so erhöht sich auch der maximal mögliche NH₃-Speicherfüllstand. Dies kann wiederum auf die SCR-Aktivität des Rußes zurückgeführt werden. Der Ruß erhöht die SCR-Oberfläche und somit auch den möglichen NH₃-Speicher.



Abbildung 27: NH₃-Füllstand in Abhängigkeit der Rußbeladung; DOC-mid, SDPF-A

6.2.2. Performancevergleich von SDPF-A und SDPF-B

Die gleichen Charakterisierungsuntersuchungen vom SDPF-A wurden ebenso am SDPF-B durchgeführt. Die maximalen NO_x-Umsatzraten fallen im gesamten Temperaturfenster deutlich besser aus als beim SDPF-A, siehe <u>Abbildung 28</u>. Über einen weiten Temperaturbereich von 250 °C bis ca. 400 °C werden die Stickoxide zur Gänze reduziert. Auch beim letzten Betriebspunkt bricht der NO_x-Umsatz kaum ein.

Auffällig ist, dass die maximale NO_x-Umsatzrate am SDPF-B weniger stark von der Rußbeladung abhängig ist. In den ersten beiden Betriebspunkten bei 180 °C und 200 °C verbessert sich die Konversionsrate um ca. 5 %. Am SDPF-A wird hingegen eine Verbesserung bis zu einer Temperatur von 250 °C um ca. 10 % erreicht. Weiters wird der NO_x-Umsatz am SDPF-B ab 300 °C mit zunehmender Rußbeladung kaum schlechter.



Abbildung 28: Vergleich der NO_x-Umsatzrate von SDPF-A und SDPF-B mit- und ohne Rußbeladung



Abbildung 29: NH3-Füllstand von SDPF-A und SDPF-B in Abhängigkeit der Rußbeladung

SDPF Charakterisierung

SDPF-B ist nicht nur im NO_x-Umsatz deutlich besser als SDPF-A, er kann auch mehr Ammoniak speichern, siehe <u>Abbildung 29</u>. Der NH₃-Speicher ist bei niedrigen Temperaturen wieder am höchsten, wobei der zusätzliche Ruß wiederum die Speicherfähigkeit erhöht.

Neben der SCR-Performance des SCR-beschichteten Filters spielt auch der Gegendruck eine große Rolle. Mit zunehmenden Differenzdruck erhöht sich der Kraftstoffverbrauch. Abbildung 30 zeigt den Differenzdruck am Filter in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit. Mit zunehmender Raumgeschwindigkeit steigt auch der Volumenstrom welcher den Filter passieren muss und daher auch der Gegendruck. Selbstverständlich erhöht sich der Gegendruck am Filter auch mit steigender Rußbeladung. Auch in dieser Eigenschaft ist SDPF-B dem SDPF-A überlegen. Je niedriger der Gegendruck, umso besser ist die Performance des Gesamtsystems. Der Strömungswiderstand des SDPF-B liegt nicht nur auf einem niedrigeren Niveau, er steigt auch mit zunehmender Rußbeladung weniger stark an als am SDPF-A.



Abbildung 30: Vergleich des Differenzdruckes von SDPF-A und SDPF-B mit- und ohne Rußbeladung

6.2.3. Variation des NO₂/NO_x-Verhältnisses am SDPF-B

Da SDPF-B dem SDPF-A in allen relevanten Eigenschaften überlegen ist, wurden die weiteren Untersuchungen zur Abhängigkeit des NO₂-Angebots am SDPF-B durchgeführt.

Die Variation des NO₂/NO_x-Verhältnisses wird durch die Verwendung von unterschiedlichen DOC's realisiert welche mehr oder weniger NO zu NO₂ oxidieren können. Die Eigenschaften und Zusammensetzungen können aus Tabelle 6 entnommen werden.



Abbildung 31: NOx-Umsatz in Abhängigkeit des NO2/NOx-Verhältnisses und der Rußbeladung

Dass die Variation des NO₂-Anteils im Abgas großen Einfluss auf die NO_x-Konversion bei niedrigen Temperaturen hat, wird in <u>Abbildung 31</u> gezeigt. Bei der Verwendung des "low DOC" mit der niedrigsten NO₂-Bildungsrate ist im gesamten Betriebsfeld kaum ein Unterschied der NO_x-Konversion in Abhängigkeit der Rußbeladung erkennbar. Da am Beginn bei 180 °C kaum NO₂ für die schnelle SCR-Reaktion zur Verfügung steht, werden hier nur ca. 45 % der Stickoxide reduziert. Im Vergleich dazu schneidet die Kombination mit dem "mid DOC" besser ab. Ohne Rußbeladung werden im Betriebspunkt Eins ca. 50 % der Stickoxide umgesetzt. Dieser Anteil erhöht sich mit zunehmender Rußbeladung bis zu einer Betriebstemperatur von 250 °C. Merhing et al. [134] haben in Laboruntersuchungen nachgewiesen, dass auch am Ruß SCR-Reaktionen ablaufen können. Allerdings nur die schnelle- und die NO₂-SCR-Reaktionen, welche die Anwesenheit von NO₂ voraussetzen. Daher kann bei der "low DOC" Variante auch kaum

ein Unterschied in der NO_x-Reduktion in Abhängigkeit der Rußbeladung festgestellt werden, da hier zu wenig NO₂ für die schnelle SCR-Reaktion am Ruß vorhanden ist. Den größten Einfluss hat die Rußbeladung in Kombination mit dem "high DOC" bei Temperaturen von 200 bis 250 °C. Dies wird in <u>Abbildung 32</u> zusätzlich mit allen Rußbeladungen dargestellt. Am Ersten Betriebspunkt bei 180 °C werden deutlich mehr Stickoxide umgesetzt, als bei den anderen beiden DOC Varianten, siehe Abbildung 31. Allerdings hat hier die Rußbeladung kaum einen Einfluss auf die NO_x-Konvertierungsraten.



Abbildung 32: NOx-Umsatz mit "DOC high" und Variation der Rußbeladung

Ohne Ruß steigt der NO_x-Umsatz im zweiten Betriebspunkt bei 200 °C nur leicht an, Abbildung 32. Dies liegt am NO₂/NO_x-Verhältnis, welches hier über 50 % steigt. Zusätzlich zur schnellen SCR-Reaktion läuft hier auch die NO₂-SCR-Reaktion ab, welches das Gesamtsystem bremst. Daher liegt der NO_x-Umsatz auch niedriger als bei der Variante mit dem "low DOC" bzw. "mid DOC". Ähnlich ist es im dritten Betriebspunkt. Auch hier ist mehr NO₂ als NO vorhanden und der NO_x-Umsatz fällt niedriger aus, als bei den anderen Varianten. Sobald sich Ruß im Filter befindet, steigt die NO_x-Konvertierung im Bereich von 200 bis 250 °C, Abbildung 32. Mit zunehmender Rußbeladung wird auch der Stickoxidumsatz besser. Der Ruß hilft in diesem Bereich beim Abbau des Stickstoffdioxids, bzw. vergrößert die SCR-Beschichtung. Im Betriebspunkt 4 (300 °C) werden alle Stickoxide reduziert, unabhängig von der Rußbeladung. Im nächsten Betriebspunkt bei 400 °C verschlechtert sich mit zunehmender Rußmasse der NO_x-Umsatz. Hier findet die Konkurrenzreaktion aus dem CRT-Effekt und der SCR-Reaktion statt. Über den CRT-Effekt wird NO₂ verbraucht und somit steht für die schnelle SCR-Reaktion weniger NO₂ zur Verfügung. Im letzten Betriebspunkt spielt dieser Einfluss eine geringere Rolle, da das NO₂-Angebot thermodynamisch bedingt geringer ausfällt. Daher hat bei dieser Temperatur die Rußbeladung kaum einen Einfluss auf die NO_x-Konvertierung.

Fazit

Für die Praxis spielt also die Kombination aus DOC und SDPF eine große Rolle. Ein DOC mit einer geringen NO₂-Bildungsrate sorgt speziell bei niedrigen Temperaturen für geringe NO_x-Umsätze. Ebenso kann ein zu hoher NO₂-Gehalt im Abgas für eine Reduktion der NO_x-Konversion sorgen. Diese kann aber mit der Rußbeladung im Filter kompensiert werden.

6.2.3.1. Lachgasemissionen (N₂O) am SDPF-B

Lachgas (N₂O) zählt zwar zu den nicht limitierten Abgasemissionen, besitzt aber im Vergleich zu CO₂ ein 298-fach größeres Treibhauspotenzial und ist somit sehr klimaschädlich. Aus diesem Grund sollten diese Emissionen möglichst gering gehalten werden. <u>Abbildung 33</u> zeigt die Lachgasemissionen End-of-pipe mit- bzw. ohne HWL-Dosierung. Die Differenz der beiden Kurven ergibt die Lachgasmenge aufgrund der unerwünschten SCR-Nebenreaktionen, siehe Kapitel 4.4.2. Durch die Variation des NO₂/NO_x-Gehaltes ergeben sich auch unterschiedliche Lachgasemissionen. Je höher der NO₂-Gehalt im Abgas, desto höhere N₂O-Konzentrationen wurden gemessen. Speziell bei 300 °C wird in Kombination mit dem DOC high deutlich mehr Lachgas gebildet. Dieser Anteil kommt aus der Nebenreaktion der NO₂-SCR-Reaktion nach Gleichung (4-22) [28] [128]. Im Vergleich zu Drei-Wege-Katalysatoren und NO_x-Speicherkatalysatoren fallen die maximalen N₂O-Emissionen viel geringer aus [25] [136] [137].

Bei niedrigen Temperaturen werden auch ohne der HWL-Dosierung geringe Lachgasemissionen gemessen. Diese stammen aus Nebenreaktionen am DOC, welche bei lokalem Sauerstoffmangel ablaufen können [28] [138]. Da der Verlauf der Lachgasemissionen ohne HWL-Dosierung praktisch für alle DOC-Variationen ident sind, wurde in Abbildung 33 nur die Variante mit dem DOC mid dargestellt.



Abbildung 33: Lachgasemissionen End-of-pipe mit- und ohne HWL-Dosierung von verschiedenen DOC's in Kombination des SDPF-B ohne Rußbeladung



Abbildung 34: Lachgasemissionen am DOC mid bei 1200 min⁻¹ und langsamer Erhöhung des Pedalwertes

Eigene Messungen bestätigen die Lachgasbildung am DOC bei niedrigen Temperaturen, <u>Abbildung 34</u>. Es zeigt sich auch, dass im Rohabgas kein Lachgas vorhanden ist. Die maximale N₂O-Bildung am DOC erfolgt bei ca. 200 °C. Dies stimmt mit der obigen Abbildung am SDPF nicht 100-prozentig überein. Das liegt aber daran, dass einerseits die Betriebspunkte nicht gleich sind und andererseits die Bezugstemperatur auch eine andere ist (Temperatur vor DOC bzw. Temperatur vor SDPF). Daher verschiebt sich die abfallende Flanke ein wenig nach links.

Die in Abbildung 33 gezeigte N₂O-Bildung ist von mehreren Faktoren abhängig. Neben der SCR-Beschichtung und der Temperatur spielt auch die HWL-Dosiermenge eine Rolle. Diese wurde hier jedoch nicht variiert und immer gleich, wie bei der SDPF-Charakterisierung, gehalten. Untersucht wurden allerdings das Verhalten in Abhängigkeit der Rußbeladung und der Einfluss des NO₂/NO_x-Verhältnisses. Dieser Zusammenhang wird in <u>Abbildung 35</u> gezeigt. Die Lachgasdifferenz wird jeweils mit HWL-Dosierung gebildet und setzt sich aus der N₂O-Konzentration mit Rußbeladung abzüglich der N₂O-Konzentration ohne Rußbeladung zusammen. Dadurch lässt sich der Einfluss des Rußes auf die SCR-Nebenreaktionen, welche zur Lachgasbildung führen, bestimmen. Ein positiver Wert bedeutet in diesem Fall einen Anstieg der absoluten N₂O-Emissionen aufgrund der Rußbeladung.

In den ersten beiden Betriebspunkten bei 180 °C und 200 °C wird eine minimale Zunahme der Lachgasemissionen gemessen. Diese kann wieder auf die katalytische Wirkung des Rußes auf die SCR-Reaktivität zurückgeführt werden. Wie schon beim NO_x-Umsatzverhalten wirkt sich der Ruß bei einem höheren NO₂-Gehalt im Abgas stärker auf die Emissionen aus. Ab einer Temperatur von 250 °C sorgt der Ruß aber für eine Verringerung der N₂O-Bildung. Der Ruß sorgt wieder für eine Abnahme des NO₂-Gehalts im Abgas durch den CRT-Effekt. Somit wird weniger Lachgas gebildet. Dieser Effekt wirkt sich bei einem höheren NO₂/NO_x-Verhältnis (DOC high) stärker aus.



Abbildung 35: Differenz der Lachgasemissionen aufgrund der SCR-Nebenreaktionen End-of-pipe mit 6 g/l Ruß bzw. ohne Ruß und der Verwendung unterschiedlicher DOC's

6.3. Zusammenfassung SDPF Charakterisierung

Die Untersuchungen der SDPF Charakterisierung zeigen zunächst die Abhängigkeit der Rußbeladung auf den NO_x-Umsatz am SDPF-A. Bei niedrigen Temperaturen (180 bis 250 °C) sorgt der Ruß für eine Verbesserung der maximalen NO_x-Umsatzraten. Der Ruß wirkt in diesem Temperaturbereich als zusätzliche SCR-Beschichtung und vergrößert somit die katalytisch wirksame Oberfläche im Filter. Über 250 °C dreht sich dieser Effekt um. D. h. mit zunehmender Rußbeladung verschlechtert sich die NO_x-Konvertierung. Ab hier wirkt die Konkurrenzreaktion zur SCR-Reaktion, der CRT-Effekt. Beide Reaktionen benötigen Stickstoffdioxid im ausreichenden Maß um effizient abzulaufen. Der CRT-Effekt verbraucht NO₂ und somit ist für die schnelle SCR-Reaktion weniger verfügbar. Erst beim letzten Betriebspunkt knapp unter 500 °C wird kaum ein Unterschied in der NO_x-Konversion in Abhängigkeit der Rußbeladung gemessen. Hier spielt der CRT-Effekt eine geringere Rolle, da das Angebot von NO₂ im Rohabgas thermodynamisch bedingt niedrig ist. Auch der maximale NH₃-Speicherfüllstand des Filters wird von der Rußbeladung beeinflusst. Mit zunehmender Rußmasse steigt auch die speicherbare Menge an Ammoniak.

Ein Vergleich mit einem weiteren SDPF (SDPF-B) zeigt, dass an diesem der Einfluss der Rußbeladung auf die NO_x-Konvertierung geringer ausfällt. Generell weist dieser SCRbeschichtete Filter bessere NO_x-Umsatzraten auf als SDPF-A. Auch die NH₃-Speicherfähigkeit ist höher. Neben der SCR-Funktionalität muss ein Partikelfilter auch einen möglichst niedrigen Gegendruck im Abgassystem aufweisen. Auch hier ist SDPF-B dem ersten Filter überlegen. Der Differenzdruck liegt nicht nur auf einem niedrigeren Niveau, sondern steigt mit zunehmender Rußbeladung auch weniger stark an.

Wegen der besseren Performance des SDPF-B wurde dieser für weiter Untersuchungen zur Abhängigkeit des NO₂/NO_x-Verhältnisses herangezogen. Dazu wurden drei unterschiedliche Dieseloxidationskatalysatoren, welche mehr oder weniger NO zu NO₂ oxidieren, verbaut. Die Kombination des DOC mit der niedrigsten NO₂-Ausbeute zeigt kaum einen Einfluss der Rußbeladung auf die NO_x-Umsatzrate. Erst durch die Verwendung des DOC's mit der mittleren NO₂-Bildungsrate wird ein Einfluss des Rußes auf die NO_x-Konversion festgestellt. Bis zu einer Temperatur von 250 °C kann eine Verbesserung des Stickoxidumsatzes mit zunehmender Rußbeladung gemessen werden. Bei höheren Temperaturen verschlechtert sich der NO_x-Umsatz leicht, da hier wieder die Konkurrenzreaktion aus dem CRT-Effekt stattfindet. Der größte Einfluss der Rußbeladung auf die NO_x-Konvertierung ergibt sich in Kombination des DOC's mit der höchsten NO₂-Ausbeute. Da im Temperaturbereich von 200 °C bis 250 °C mehr NO₂, als NO vorhanden ist, läuft zusätzlich zur schnellen SCR-Reaktion die NO₂-SCR-Reaktion ab. Diese bremst die Gesamtumsatzrate, welche im Vergleich zu den anderen DOC- Kombinationen geringer ausfällt. Mit Hilfe des Rußes wird der NO_x-Umsatz in diesem Bereich deutlich verbessert, wodurch sich bei hohen Rußbeladungen auch am meisten Stickoxide reduzieren lassen. Über 300 °C ist der Verlauf ähnlich wie bei dem DOC mit der mittleren NO₂-Bildungsrate.

Neben dem Einfluss des Rußes auf die Stickoxidreduktion wurden auch Lachgasemissionen untersucht. Diese entstehen durch Nebenreaktionen entweder am DOC oder am SDPF. Es zeigt sich, dass mit höherem NO₂-Gehalt im Abgas und gleichzeitiger HWL-Dosierung auch mehr Lachgas im SDPF gebildet wird. Der zusätzliche Ruß sorgt dann bei niedrigen Temperaturen für einen minimalen Anstieg der Lachgaskonzentrationen (1 ppm), aber bei höheren Temperaturen für eine Verringerung der Lachgasbildung (bis ca. 4 ppm). Das Niveau der Lachgasemissionen fällt insgesamt sehr niedrig aus (max. 12 ppm).

7. Regeneration des Filters bei gleichzeitiger Reduktion der Stickoxide

Auch ein SCR-beschichteter Filter muss in regelmäßigen Abständen vom Ruß befreit werden um einen sicheren Betrieb zu gewährleisten. Die sogenannte Regeneration kann auf zwei unterschiedliche Arten erfolgen. Bei der aktiven Regeneration wird der Filter über die Rußzündtemperatur aufgeheizt, was zum Abbrennen des Rußes führt. Die passive Regeneration erfolgt bei niedrigeren Temperaturen durch die Reaktion mit NO₂, der sogenannte CRT-Effekt. Beide Regenerationsvarianten werden im Kapitel 4.5 genau beschrieben.

SCR-beschichtete Filter müssen während der Rußregeneration auch Stickoxide reduzieren, d. h. es muss auch in diesem Betriebsmodus AdBlue dosiert werden. Daher werden die Wechselwirkungen der Ammoniakbereitstellung auf den Rußabbrand untersucht.

7.1. Aktive Regeneration

Für die aktive DPF-Regeneration muss die Abgastemperatur soweit angehoben werden, dass die Rußzündtemperatur von etwa 600 °C überschritten wird. Als Standardregenerationstemperatur haben sich 650 °C bewährt. Diese wird durch einen eigenen Regenerationsmodus erreicht, indem der Ladedruck leicht abgesenkt wird und zusätzlich Kraftstoff nacheingespritzt wird. Über die Nacheinspritzmengen kann die Abgastemperatur eingestellt werden. Auch im Regenerationsbetrieb müssen Stickoxide ausreichend reduziert werden. Dazu muss auch bei diesen hohen Abgastemperaturen AdBlue dosiert werden. Durch zahlreiche Variationen soll der Einfluss dieser HWL-Dosierung auf den Rußabbrand untersucht werden. Gleichzeitig sollen die Potentiale der NO_x-Reduktion im Regenerationsbetrieb aufgezeigt werden.

7.1.1. Methodik

Der Versuchsaufbau entspricht in etwa wieder Abbildung 22, wobei die Messtechnik erweitert wurde. Zusätzlich wurden zwei Flammenionisationsdetektoren FID zur Erfassung der Kohlenwasserstoffe hinzugefügt. Einer wurde nach dem DOC angeschlossen, um die Emissionen vor dem Filter zu erfassen. Ein weiterer wurde nach dem SCR-Katalysator am Ende der Abgasstrecke verwendet, um einen Abgleich mit dem FTIR zu erhalten. Um auch die NH₃-Konzentration zwischen dem SDPF und dem SCR-Katalysator zu erfassen, wurde ein NH₃-Sensor verbaut. Der Aufbau wird in <u>Abbildung 36</u> schematisch dargestellt.



Abbildung 36: Schematischer Aufbau der SDPF-Regeneration

Bei den Untersuchungen kamen unterschiedliche Substrate zum Einsatz. Speziell der SDPF wurde mit unterschiedlichen SCR-Beschichtungen und Trägern, welche sich in der Zelligkeit unterscheiden, untersucht. Auch der SCR-Katalysator wurde variiert, indem auch eine Variante mit einem Ammoniak-Schlupf-Katalysator (ASC) zum Einsatz kam. Lediglich der DOC wurde nicht getauscht. <u>Tabelle 7</u> zeigt einen Überblick und die Eigenschaften der verwendeten Substrate.

IUDO										
Nr.	Тур	Maße⁵ [Zoll]	Zelligkeit [cpsi]	Washcoat [g/l]	Ge- altert ⁶	Beschichtung	Bemerkung			
1	DOC	5,66 x 4	600		ja	Pt/Pd = 3/1				
2	SDPF	5,66 x 6	300	122	ja	SCR Std.	Basis			
3	SDPF	5,66 x 6	300		nein	SCR Std.				
4	cDPF	5,66 x 6	350		?	37,5 g/ft³ Pt/Pd = 2/1	Katalytische Beschichtung			
5	SDPF	5,66 x 6	350	100	ја	SCR Std.	Zelligkeit			
6	SDPF	5,66 x 6	300	120	ja	SCR Std.	Membran- Beschichtung			
7	SDPF	5,66 x 6	300	120	ja	SCR Var. B				
8	SDPF	5,66 x 6	300	120	ja	SCR Var. C				
9	SDPF	5,66 x 6	350		ja	SCR Var. C				
10	SCR	5,66 x 6	600		ja	SCR	SCR			
11	SCR+ ASC	5,66 x 6	600		ja	SCR + 0,75 g/ft³ Pt				

Tabelle 7: Überblick der verwendeten Substrate

Als Betriebspunkt für die Regeneration wurde eine Drehzahl von 2000 min⁻¹ bei einem Mitteldruck von 7 bar gewählt. Die weiteren Parameter sowie ein zweiter Betriebspunkt zur Variation der Raumgeschwindigkeit werden in <u>Tabelle 8</u> gezeigt.

Tabelle 8: Betriebspunkte der SDPF-Regeneration

	BP1	BP2	Einheit
Drehzahl	2000	3000	min ⁻¹
Effektiver Mitteldruck	7	7	bar
Lambda	1,4	1,6	-
Raumgeschwindigkeit	50	82	1000/h
Abgasmassenstrom	162	264	kg/h

⁵ Maße = Durchmesser x Länge

⁶ Alterung = 16 h hydrothermal bei 750 °C

Für die Basisuntersuchung wurde die Standardregenerationstemperatur von 650 °C gewählt. Die Rußbeladung beträgt 6 g/l bei einer Raumgeschwindigkeit von 50.000 1/h. Die HWL-Dosierung erfolgt überstöchiometrisch mit α = 1,5. Das Dosierverhältnis α ist das Verhältnis der zudosierten NH₃-Menge bezogen auf die NO_x-Rohemission, siehe Gleichung (7-1).

$$\alpha = \frac{\dot{n}_{NH_3,Dos}}{\dot{n}_{NO_x,roh}} [-]$$
(7-1)

Ausgehend von dieser Basismessung wurden zahlreiche Variationen durchgeführt. Diese sind in <u>Tabelle 9</u> zusammengefasst.

Temp. vor SDPF [°C]	SDPF Nr.	Ruß- beladung [g/l]	SCR ASC	SV [1000/h]	Alpha	Bemerkung
650	2	6	SCR	50	1,5	Basis
620	2	6	SCR	50	1,5	Absenkung T.
680	2	6	SCR	50	1,5	Anhebung T.
650	3	6	SCR	50	1,5	Ungealtert
650	2	0	SCR	50	1,5	Var. Rußbeladung
650	2	3	SCR	50	1,5	Var. Rußbeladung
650	2	6	SCR	85	1,5	Var. SV
650	2	6	SCR	50	0	Ohne HWL
650	2	6	SCR	50	3	Anhebung Alpha
650	2	6	SCR	50	1,5	NH ₃ -Gasdosierung
650	4	6	SCR	50	0	Abgleich cDPF
650	5	6	SCR	50	1,5	Zelligkeit
650	6	6	SCR	50	1,5	Membran- Beschichtung
650	7	6	SCR	50	1,5	BeschTech.

Tabelle 9: Variationen der SDPF-Regeneration
Temp. vor SDPF [°C]	SDPF Nr.	Ruß- beladung [g/l]	SCR ASC	SV [1000/h]	Alpha	Bemerkung
650	8	6	SCR	50	1,5	BeschTech.
650	9	6	SCR	50	1,5	BeschTech. Substrat
650	2	6	ASC	50	1,5	ASC

Programmablauf der SDPF-Regeneration

1. Konditionierung und DPF-Regeneration

Der Filter wird zunächst komplett vom Ruß befreit, um immer gleiche Ausgangsbedingungen zu gewährleisten.

2. Filter wiegen

Wie schon bei der SDPF-Charakterisierung wird der Filter bei einer Kerntemperatur von 250 °C gewogen.

3. Berußung des Filters

Die Berußung erfolgt ebenso wie bei der SDPF-Charakterisierung bei einer konstanten Drehzahl von 1700 min⁻¹, einem Mitteldruck von 7 bar und einem FSN von 3,5. Diese wird laufend kontrolliert und gegebenenfalls mit Hilfe der AGR korrigiert.

4. Filter wiegen

Vor der eigentlichen Messung wird der Filter noch einmal gewogen, um die exakte Rußmenge zu bestimmen.

5. SDPF-Regeneration

Hier erfolgt die eigentliche Messung. Zunächst wird der Betriebspunkt angefahren, bis sich konstante Bedingungen einstellen. Danach wird die DPF-Regeneration gestartet und gleichzeitig mit der HWL-Dosierung begonnen. Die DPF-Regeneration wird über konstante Nacheinspritzmengen eingestellt. Nur so wurde ein reproduzierbarer Verlauf der Temperaturen erreicht. In der Serienapplikation sorgen Regler für eine Anpassung der Nacheinspritzmengen. Dadurch wird zwar die Regenerationstemperatur schneller erreicht, aber durch etliche Überschwinger leidet die Reproduzierbarkeit. Daher wurde hier auf eine automatische Regelung der Abgastemperatur verzichtet.

Der Regenerationsbetrieb dauert immer zehn Minuten. In dieser Zeitspanne wird genügend Ruß abgebrannt um einen Einfluss auf die Rußabbrandgeschwindigkeit zu erhalten. Jedoch wird der Filter noch nicht komplett vom Ruß befreit.

Danach wird die Regeneration gleichzeitig mit der HWL-Dosierung beendet.

6. Abkühlen

Zum Abkühlen wird der eingestellte Betriebspunkt noch zwei Minuten gehalten.

7. Filter wiegen

Zum Schluss wird der Filter noch einmal gewogen und aus der Differenz vor der Regeneration, der Rußabbrand bestimmt.

7.1.2. Ergebnisse der SDPF-Regeneration

Nachfolgend werden alle Ergebnisse der SDPF-Regeneration dargestellt.

7.1.2.1. Basismessung

Für die Basisuntersuchung wurde die Standardregenerationstemperatur von 650 °C gewählt. Die Rußbeladung beträgt 6 g/l. Aufgrund der Betriebszustände ergibt sich eine Raumgeschwindigkeit von 50.000 1/h. Die HWL-Dosierung erfolgt überstöchiometrisch mit Alpha 1,5. Abbildung 37 zeigt den Temperaturverlauf während der DPF-Regeneration. Diese wird nach einem Vorlauf von einer Minute gestartet. Die Temperatur vor DPF steigt am Beginn der Regeneration sprunghaft an, wobei die Zieltemperatur von 650 °C erst bei ca. 360 s erreicht wird. Aufgrund der thermischen Masse, steigen die Temperaturen nach dem Filter und nach dem SCR-Katalysator etwas langsamer an. Da der SCR-Katalysator eine geringere thermische Masse besitzt. ist die Differenztemperatur hier niedriger, als am SDPF.



Abbildung 37: Temperaturverlauf während der DPF-Regeneration

Am Beginn der Regenerationsphase werden nicht alle Kohlenwasserstoffe am DOC katalysiert, da die Temperatur zu niedrig ist. Sobald diese jedoch steigt, wird der Großteil der Kohlenwasserstoffe am DOC oxidiert, siehe <u>Abbildung 38</u>. Im Regenrationsbetrieb wird auch die Temperatur vor dem DOC angehoben. Dies erfolgt durch eine angelagerte Nacheinspritzung. Der Kraftstoff oxidiert hier noch im Brennraum, trägt aber nicht zu einer Erhöhung des Momentes bei. Durch spätere Nacheinspritzungen wird der Kraftstoff dann erst am DOC oxidiert. Die Kohlenwasserstoffe, welche nicht oxidiert werden, bestehen hauptsächlich aus Methan (CH₄). Dies ist der einfachste Kohlenwasserstoff und daher auch am stabilsten. Ein Teil der Kohlenwasserstoffe oxidiert bei höheren Temperaturen auch am Filter bzw. am SCR-Katalysator nach.



Abbildung 38: Kohlenwasserstoffemissionen während der DPF-Regeneration

Da am Anfang der Messung kein AdBlue dosiert wird, sind die Stickoxidkonzentrationen gleich, <u>Abbildung 39</u>. Mit dem Start des Regenerationsbetriebs wird auch gleichzeitig die HWL-Dosierung aktiviert. Die NO_x-Rohemissionen steigen sprunghaft an, da im Regenerationsmodus die AGR abgeschaltet wird. Während der Regeneration bleiben diese dann annähernd gleich. Nach dem Filter sinken die Stickoxidemissionen zunächst weit ab und steigen später wieder an. Das liegt daran, dass zu Beginn der Regeneration die Temperatur im Filter noch niedriger ist und mehr Stickoxide reduziert werden können. Mit zunehmender Temperatur nimmt der NO_x-Umsatz ab, da vermehrt Ammoniak oxidiert wird. Ähnlich zur NO_x-Konzentration nach dem Filter verläuft auch die NO_x-Konzentration nach dem SCR-Katalysator. Dieser setzt das durchgebrochene Ammoniak vom Filter um, wodurch die NO_x-Emissionen noch niedriger sind. Am Ende der Regeneration entspricht der NO_x-Umsatz am SCR-Katalysator in etwa der NH₃-Konzentration nach dem Filter, d. h. Ammoniak reagiert mit den Stickoxiden und wird nicht oxidiert.



Abbildung 39: Stickoxidemissionen in der DPF-Regeneration



Abbildung 40: NH₃-Konzentrationen nach dem Filter und nach dem SCR-Katalysator, sowie die Lachgasemissionen nach dem SCR-Katalysator

Die Lachgas- und Ammoniakkonzentrationen werden in <u>Abbildung 40</u> gezeigt. Obwohl Ammoniak überstöchiometrisch (α = 1,5) dosiert wird, kann am Beginn der Regeneration der Filter noch Ammoniak speichern. Nach ca. 40 s bricht Ammoniak dann am SDPF durch. Die hohe NH₃-Konzentration am Beginn des Schlupfs hat zwei Ursachen: Einerseits wird über den gesamten Regenerationsbetrieb überstöchiometrisch dosiert und andererseits wird das gespeicherte Ammoniak aufgrund der Temperaturerhöhung im Filter ausgeschoben. Nach diesem NH₃-Peak am Filter stellt sich ein Gleichgewicht in Abhängigkeit der Temperatur aus SCR-Reaktion, NH₃-Oxidation und NH₃-Durchbruch ein. Der Ammoniakschlupf vom SDPF wird vom SCR-Katalysator aufgefangen und reagiert dort mit den Stickoxiden. Nach dem SCR-Katalysator wurde kaum NH₃ gemessen.

Aus Nebenreaktionen im SCR-System bildet sich auch Lachgas, Abbildung 40. Da Lachgas nur am Ende des SCR-Katalysators gemessen wird, kann nicht zwischen dem SDPF und dem SCR-Katalysator als Quelle der Lachgasbildung unterschieden werden. Der Verlauf zeigt aber, dass auch die Lachgasbildung und der Zerfall von der Temperatur abhängen. Mit zunehmender Temperatur am Ende der Regeneration geht die Lachgaskonzentration zurück, da es vermehrt in seine Bestandteile zerfällt, <u>Gleichung (7-2)</u> [139].

$$2N_2 0 \to 2N_2 + O_2 \tag{7-2}$$

<u>Abbildung 41</u> zeigt den Verlauf des Differenzdruckes am SDPF, sowie die CO-Emissionen nach dem SCR-Katalysator. Der Differenzdruck steigt am Beginn der Regeneration noch an, da aufgrund der Temperaturerhöhung auch der Volumenstrom steigt (bei gleichem Abgasmassenstrom). Der Gegendruck sinkt dann wieder, da Ruß abgebrannt wird.

Da beim SDPF und am SCR-Katalysator keine katalytische Beschichtung vorhanden ist, werden auch CO-Emissionen am Ende des Abgassystems gemessen. CO stammt aus der unvollständigen Oxidation des Rußes. Vor dem Filter wurde kein CO gemessen.



Abbildung 41: CO-Emissionen nach dem SCR-Katalysator sowie der Differenzdruck am Filter

TU Bibliothek Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar. Wien vourknowledge hub The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Für eine Bewertung der Regeneration werden einige Kriterien der NO_x-Konversion und des Rußabbrandes herangezogen, siehe <u>Tabelle 10</u>. Für die SCR-Funktionalität wird der NO_x-Umsatz am Ende der Regeneration am Filter und am Gesamtsystem bestimmt. Neben der abgebrannten Rußmasse wird auch noch ein Faktor berechnet, der die Eigenschaften der SCR-Komponente und des Rußabbrandes kombiniert, siehe <u>Gleichung (7-3)</u>. Je niedriger das Verhältnis NO/Ruß oder kurz VNR, umso besser wird die Regeneration bewertet. Als Maß für den NO_x-Umsatz wurde nur die gesamte NO-Massenemission nach dem Filter verwendet, da bei den hohen Temperaturen in der DPF-Regeneration kaum NO₂ vorliegt. Die Berechnung der Massenemission erfolgt über die gesamte Regenerationsdauer. Diese Bewertung setzt allerdings voraus, dass die Regeneration immer im gleichen Betriebspunkt stattfindet, ansonsten wären die unterschiedlichen Rohemissionen berücksichtigt werden. Weiters könnte noch ein Gewichtungsfaktor verwendet werden, um einer der beiden Funktionalitäten einen Vorzug zu geben. Darauf wurde hier aber verzichtet.

$$VNR = \frac{NO_{nach \ SDPF}[g]}{Ru \&abbrand \ [g]}$$
(7-3)

	Alpha [-]	SDPF NO _x - Umsatz am Ende [%]	Gesamt NO _x - Umsatz am Ende [%]	Rußabbrand [g]	VNR [-]
Basis	1,46	60	67	4,5	0,80

Der Rußabbrand wird aus der Wägung des Filters vor und nach der Regeneration bestimmt. Dabei entspricht die Rußbeladung von 6 g/l einer absoluten Rußmasse von 14,8 g. In der Basisregeneration wird die Rußmasse von 14,8 g um 4,5 g reduziert.

7.1.2.2. Temperaturvariation

Die Temperatur in der DPF-Regeneration spielt eine große Rolle. Daher wird hier die Temperaturerhöhung auf 680 °C bzw. eine Absenkung auf 620 °C untersucht. Diese werden in <u>Abbildung 42</u> dargestellt. Die Soll-Regenerationstemperatur wird immer vor dem SDPF gemessen. Die Rußbeladung beträgt jeweils 6 g/l und das Dosierverhältnis α ist auch mit 1,5 immer gleich.



Abbildung 42: Temperatur vor SDPF bei unterschiedlichen Regenerationstemperaturen.



Abbildung 43: HC-Konzentrationen nach DOC

Ein Teil der Kohlenwasserstoffe aus der Nacheinspritzung brechen am Beginn des Regenerationsbetriebes durch und werden dann mit zunehmender Temperatur im DOC oxidiert. Je höher die Temperatur schließlich steigt, umso weniger Kohlenwasserstoffe werden emittiert, siehe <u>Abbildung 43</u>. Wie in Abbildung 38 werden die Kohlenwasserstoffe auch am SDPF und SCR Katalysator nachoxidiert. Im stationären Zustand (ab ca. 300 s) werden so bei allen Temperaturvariationen am Ende der Abgasstrecke die HC-Emissionen um ca. 50 % reduziert.



Abbildung 44: NOx-Rohemissionen vor SDPF

Die NO_x-Konzentrationen vor dem SDPF bleiben bei allen Temperaturvariationen gleich, siehe <u>Abbildung 44</u>. Die Stickoxide entstehen bei der Hauptverbrennung aufgrund der hohen Temperaturen, welche durch den Betriebspunkt vorgegeben sind. Die Temperatur vor dem Filter in der DPF-Regeneration wird nur durch die Nacheinspritzmengen verändert.

Der Temperatureinfluss auf die NO_x-Konversion im SDPF kann in Abbildung 45 gut abgelesen werden. Am Beginn der Regeneration sind die Konzentrationsverläufe ident, da auch die Temperaturen am Filter ähnlich sind. Erst wenn die gewünschten Regenerationstemperaturen auseinanderdriften, ändern sich die NO_x-Konzentrationen nach dem Filter. Je höher die Temperatur steigt, umso größer werden die NOx-Emissionen. Dies kann wieder auf die steigende Ammoniakoxidation zurückgeführt werden. In Abbildung 46 werden die Umsatzraten am SDPF und am SCR-Katalysator dargestellt. Der Umsatz wird jeweils auf die NOx-Rohemissionen bezogen d. h. die Summe der Umsatzkurven der gleichen Temperaturen ergibt den Gesamtumsatz des SCR-Systems. Bei den höheren Temperaturen liefert der SCR Katalysator jeweils den gleichen Anteil zur NOx-Konversion. In beiden Fällen ist der Ammoniakschlupf am SDPF, welcher den SCR-Katalysator mit Ammoniak versorgt, gleich. Die leicht höhere Temperatur am Katalysator spielt hier eine untergeordnete Rolle. Bei der Regenerationstemperatur von 620 °C ist der Ammoniakschlupf am SDPF höher, Abbildung 47. Dadurch weist der SCR-Katalysator einen höheren NO_x-Umsatz auf.



Abbildung 45: NO_x-Konzentration nach SDPF



Abbildung 46: NO_x-Umsatz am SDPF und am SCR-Katalysator (jeweils bezogen auf die NO_x-Rohemissionen)

Bei der Regenerationstemperatur von 680 °C wird nach der Regeneration und ausgeschalteter HWL-Dosierung noch kurz ein NO_x-Umsatz am SDPF beobachtet, siehe Abbildung 46. Um eine Überhitzung des Dosierventils vorzubeugen, wird aus Bauteilschutzgründen noch eine geringe Menge HWL dosiert. Sobald die Temperaturen wieder ausreichend gesunken sind, wird die Dosierung gestoppt. Diese Nachdosierung hat aber keine Auswirkung auf die Untersuchungen.



Abbildung 47: NH₃-Konzentration nach SDPF

Ammoniakschlupf tritt bei allen Temperaturvariationen nicht am Beginn des Regenerationsstarts auf, da es zunächst noch gespeichert werden kann. Wegen der überstöchiometrischen Dosierung und des Temperaturanstieges bricht Ammoniak dann bei 100 s durch, siehe Abbildung 47. Bei der niedrigeren Regenerationstemperatur von 620 °C wird am SDPF weniger NH₃ oxidiert, was zu einem höheren NO_x-Umsatz und gleichzeitig zu einem höheren NH₃-Schlupf führt. Davon profitiert auch der nachfolgende SCR-Katalysator. Bei den höheren Regenerationstemperaturen ist der Verlauf der NH₃-Konzentration nach dem SDPF praktisch gleich. Da aber der NO_x-Umsatz bei 650 °C besser ist, wird bei der Regenerationstemperatur von 680 °C mehr NH₃ oxidiert.

Die Lachgasemissionen werden in <u>Abbildung 48</u> dargestellt. Ohne HWL-Dosierung wird bei allen Temperaturvariationen kein N₂O gemessen. Das Maximum der Lachgasemissionen liegt im Bereich des größten NH₃-Schlupfes am SDPF, siehe Abbildung 47. Daher entsteht nicht nur am SDPF Lachgas, sondern auch am SCR-Katalysator. Wenn der NH₃-Schlupf abnimmt, sinkt auch die N₂O-Konzentration. Neben der Lachgasbildung hat die Temperatur Einfluss auf den Lachgaszerfall. Daher sinken die N₂O-Emissionen mit steigender Temperatur.



Abbildung 48: Lachgaskonzentrationen nach SCR



Abbildung 49: CO-Emissionen nach dem SCR-Katalysator

Mit steigender Regenerationstemperatur werden auch mehr CO-Emissionen gemessen da mehr Ruß abgebrannt wird, siehe <u>Abbildung 49</u>.

Ein weiteres Indiz für den Rußabbrand ist der Differenzdruck am Filter. Zunächst steigt der Druck bei allen Temperaturvariationen gleich an, da der Volumenstrom aufgrund der Temperaturerhöhung zunimmt. Je höher die Temperatur schließlich steigt, umso mehr Ruß wird abgebrannt und umso weniger Gegendruck entsteht am Filter, <u>Abbildung 50</u>.



Abbildung 50: Differenzdruck am SDPF

Eine Übersicht der Bewertungskriterien wird in Tabelle 11 gezeigt. Je niedriger die Temperatur in der Regeneration gewählt wird, desto besser fällt der NO_x-Umsatz aus. Andererseits wird wiederum weniger Ruß abgebrannt. Das Verhältnis von NO/Rußabbrand (VNR) fällt bei der höchsten Regenerationstemperatur am günstigsten aus. Obwohl der NOx-Umsatz am geringsten ist, wird dabei deutlich mehr Ruß abgebrannt. Für den Praxiseinsatz sollte auch immer ein möglichst rascher Rußabbrand vorgezogen werden, da sonst der Regenerationsbetrieb deutlich länger stattfinden muss. beinhaltet Eine lange Dauer der Regeneration nicht nur einen höheren Kraftstoffverbrauch, sondern auch die Wahrscheinlichkeit eines Regenerationsabbruches durch äußere Einflüsse (Motor wird abgestellt, Schubbetrieb, etc.) wird erhöht.

	Alpha [-]	SDPF NO _x - Umsatz am Ende [%]	Gesamt NO _x - Umsatz am Ende [%]	Rußabbrand [g]	VNR [-]
T620	1,53	69	86	2,0	1,25
Basis T650	1,46	60	67	4,5	0,80
T680	1,48	46	51	7,2	0,72

7.1.2.3. Dosiervariation

Variation der HWL-Dosiermenge

Eine Veränderung der HWL-Dosiermenge wirkt sich hauptsächlich auf den NO_x-Umsatz aus. Es wurde eine Variante ohne HWL-Dosierung gemessen ($\alpha = 0$) und eine Variante mit der dreifachen stöchiometrischen Dosiermenge ($\alpha = 3$). Alle anderen Randbedingungen (Regenerationstemperatur, Beladung) sind gleich wie bei der Basisvariante.

Aufgrund sich leicht verändernder Umgebungsbedingungen (Temperatur und Luftfeuchtigkeit) am Prüfstand decken sich die NO_x-Rohemissionen nicht exakt, siehe <u>Abbildung 51</u>. Tendenziell können aber die einzelnen Varianten miteinander verglichen werden.



Abbildung 51: NOx-Konzentration vor SDPF

Ohne HWL-Dosierung werden natürlich keine Stickoxide umgesetzt, daher decken sich die NO_x-Konzentrationen vor- und nach SDPF, Abbildung 51 und <u>Abbildung 52</u>. Eine Dosiererhöhung bringt nur leichte Vorteile am SDPF, da die NO_x-Konzentration nach dem SDPF nur geringfügig niedriger ist. Der SDPF ist mit einem Dosierverhältnis von 1,5 beinahe am maximal erreichbaren Umsatz. Eine Verbesserung der NO_x-Konversion lässt sich jedoch am SCR-Katalysator feststellen, <u>Abbildung 53</u>. Aufgrund der höheren Dosierung wird der SCR-Katalysator mit deutlich mehr Ammoniak versorgt, <u>Abbildung 54</u>. Der NH₃-Schlupf am SDPF ist am Beginn der Regeneration deutlich größer als 500 ppm, allerdings liegt hier das Messbereichsende des NH₃-Sensors. Bei den hohen Temperaturen und hohem NH₃-Schlupf vom SDPF kann der SCR-Katalysator das

Oktober 2017

Ammoniak nicht speichern und es kommt zum NH₃-Schlupf am SCR-Katalysator. Diese hohen NH₃-Emissionen End of pipe müssen in der Praxis vermieden werden!



Abbildung 52: NOx-Konzentration nach SDPF



Abbildung 53: NOx-Konzentration nach SCR



Abbildung 54: NH₃-Konzentration nach SDPF und nach SCR bei einem Dosierverhältnis von α = 1,5 und α = 3, Messbereichsende des NH₃-Sensors bei 500 ppm



Abbildung 55: Lachgaskonzentration nach SCR

Aufgrund der höheren HWL-Dosierung wird am SDPF und SCR-Katalysator auch mehr Lachgas gebildet, <u>Abbildung 55</u>. Dass die Lachgasemissionen nur aus Nebenreaktionen der SCR-Reaktionen stammen, zeigt der Vergleich ohne HWL-Dosierung. Hier wird kein Lachgas gemessen.



Abbildung 56: CO-Konzentration nach SCR

Ohne HWL-Dosierung ist der Verlauf der CO Emissionen deutlich höher, als mit HWL-Dosierung, <u>Abbildung 56</u>. Das spiegelt sich auch im Rußabbrand nieder. Im Vergleich zur Basisvariante wird ohne HWL-Dosierung unter gleichen Betriebsbedingungen ein Gramm Ruß mehr abgebrannt, siehe <u>Tabelle 12</u>. Bei einer überstöchiometrischen Dosierung mit α = 3 steigt der NO_x-Umsatz am SDPF nur mehr gering. Allerdings wird durch das hohe Angebot an Ammoniak, der SCR-Katalysator besser versorgt und die gesamte NO_x-Konversion steigt auf 91 %. Da nur gering weniger Ruß abgebaut wird und der NO_x-Umsatz besser abschneidet als bei der Basisvariante, fällt die VNR mit 0,69 auch besser aus (je kleiner, umso günstiger). Allerdings wird dabei der hohe NH₃-Schlupf am Gesamtsystem nicht berücksichtigt. Daher sollte diese Variante in der Praxis so nicht durchgeführt werden.

Ohne HWL-Dosierung werden kaum Stickoxide reduziert. Der Gesamt NO_x-Umsatz sollte dennoch größer sein, als der am SDPF. Hier kommen Messungenauigkeiten der CLD's zu tragen. Zusätzlich wird der Umsatz kurz vor Ende der Regeneration bestimmt. Dazu wird über fünf Sekunden gemittelt. Durch eine schlechte Regelung der Ladeluft, schwanken auch die NO_x-Rohemissionen. Aufgrund der Trägheit der CLD's wird diese kaum wahrgenommen. Am FTIR werden die Schwankungen wohl detektiert, siehe Abbildung 53. Sobald Reduktionsmittel dosiert wird, mindern die SCR-Systeme die Amplituden. All diese Ursachen bewirken rein rechnerisch einen NO_x-Umsatz am SDPF von fünf Prozent und am Gesamtsystem von nur einem Prozent. Für eine plausible Darstellung wurde der NO_x-Umsatz ohne HWL-Dosierung am SDPF auf ein Prozent korrigiert. Obwohl der Rußabbrand bei dieser Variation am größten ist, fällt die VNR dennoch schlecht aus, da kaum Stickoxide reduziert werden.

	Alpha [-]	SDPF NO _x - Umsatz am Ende [%]	Gesamt NO _x - Umsatz am Ende [%]	Rußabbrand [g]	VNR [-]
α = 0	0	1*	1	5,5	2,31
Basis α = 1,5	1,46	60	67	4,5	0,80
α = 3	2,88	68	91	4,2	0,69

Tabelle 12: Bewertung der HWL-Dosiervariation

*) Korrigierter Wert aufgrund Messungenauigkeiten, siehe Text oben.

Einfluss der gasförmigen NH₃-Dosierung

Die nachfolgenden Untersuchungen zeigen den Einfluss einer gasförmigen NH_3 -Dosierung. Die Einbringung in das Abgassystem erfolgt an der gleichen Stelle wie bei der HWL-Dosierung. Das Dosierverhältnis von α = 1,5 wird mit Hilfe eines Durchflussreglers und der gleichzeitigen Messung mit dem FTIR vor den SCR-Systemen eingestellt.



Abbildung 57: NO_x-Umsatz am SDPF und am SCR-Katalysator (jeweils bezogen auf die NO_x-Rohemissionen), Dosierverhältnis α = 1,5

Da Ammoniak direkt zur Verfügung steht und nicht erst über die Thermo- und Hydrolyse aus dem Harnstoff umgewandelt werden muss, steigt der NO_x-Umsatz etwas schneller. Bei der HWL-Dosierung findet die Hydrolyse zum größten Teil erst an der SCR-Beschichtung statt. Mit der Gasdosierung wird der SDPF bereits am Eintritt mit Ammoniak versorgt, was zu einer leichten Verbesserung des NO_x-Umsatzes über die gesamte Messdauer führt, siehe <u>Abbildung 57</u>. Auch am SCR-Katalysator ergibt sich eine leichte Verbesserung der Konversion, obwohl der Ammoniakschlupf fast gleich ist, siehe <u>Abbildung 58</u>. Bei der Gasdosierung tritt der Schlupf etwas früher und stärker auf. Danach ist der Verlauf praktisch ident.



Abbildung 58: NH₃-Konzentration nach SDPF mit HWL- und gasförmiger NH₃-Dosierung



Abbildung 59: Lachgasemissionen nach SCR mit HWL- und gasförmiger NH3-Dosierung

Die Lachgasemissionen fallen mit der NH₃-Dosierung vom Beginn bis ca. 400 Sekunden leicht höher aus, <u>Abbildung 59</u>. Durch die bessere Ausnützung der SCR-Oberfläche

können auch mehr unerwünschte Nebenreaktionen auftreten. Danach ist der Verlauf aufgrund des N₂O-Zerfalls wieder gleich.



Abbildung 60: CO-Konzentrationen nach SCR bei unterschiedlichen Dosier-Varianten und Mengen

Die CO-Emissionen mit der NH₃-Dosierung liegen zwischen der Basismessung mit der HWL-Dosierung und jener Variante ohne Dosierung, <u>Abbildung 60</u>. Gleiches gilt auch für den Rußabbrand. Mit der HWL-Dosierung werden 4,5 g Ruß abgebrannt, mit der NH₃-Gasdosierung sind es 5 g und ohne Dosierung wird die Rußmasse um 5,5 g reduziert, siehe <u>Tabelle 13</u>.

Die Messungen zeigen, dass der Rußabbrand bereits durch die Anwesenheit von Ammoniak gehemmt wird. Beim Einsatz der HWL verschlechtert sich der Rußabbrand weiter durch die Isocyansäure. Das zusätzliche Wasser aus der AdBlue-Dosierung sollte keine negativen Auswirkungen auf die Rußoxidation haben, da Arnal et al. [140] eine Verbesserung der Rußoxidation durch Anwesenheit von Wasser beobachtet haben. Außerdem ist der Wasseranteil im Abgas durch die Verbrennung des Kraftstoffes deutlich höher.

Da der NO_x-Umsatz am SDPF etwas besser ausfällt und mehr Ruß abgebrannt wird, ergibt sich eine günstigere VNR (je kleiner, desto besser) mit der Gasdosierung. In der Praxis lässt sich diese Methode aber aufgrund der fehlenden NH₃-Dosierung nicht anwenden.

	Alpha [-]	SDPF NO _x - Umsatz am Ende [%]	Gesamt NO _x - Umsatz am Ende [%]	Rußabbrand [g]	VNR [-]
α = 0	0	1	1	5,5	2,31
Basis α = 1,5	1,46	60	67	4,5	0,80
NH₃ α = 1,5	1,5*	63	73	5	0,67

Tabelle 13: Bewertung der NH₃-Gasdosierung

*) Die Regelparameter der NH₃-Gasdosierung wurden vorab bestimmt. Die NH₃-Konzentration vor SDPF wurde während der eigentlichen Messung nicht mitgemessen. Somit kann α nicht berechnet werden.

7.1.2.4. Rußbeladungsvariation

Neben der Basismessung mit einer Rußbeladung von 6 g/l werden noch zwei weitere Varianten mit 3 g/l und ohne Rußbeladung (0 g/l) verglichen. Auf den NO_x-Umsatz am SDPF hat die unterschiedliche Beladung keinen Einfluss, siehe <u>Abbildung 61</u>. Ohne Rußbeladung wird nur der NO_x-Umsatz am SCR leicht verbessert. Dies liegt aber daran, dass etwas mehr Ammoniak am SDPF durchbricht, siehe <u>Abbildung 62</u>.



Abbildung 61: NO_x-Umsatz am SDPF und am SCR-Katalysator (jeweils bezogen auf die NO_x-Rohemissionen bei unterschiedlichen Rußbeladungen. Dosierverhältnis α = 1,5

Etwa 40 Sekunden nach dem Beginn der Regeneration und der HWL-Dosierung bricht Ammoniak am SDPF durch. Da die Temperaturen an den SCR-Systemen verzögert steigen, kann zunächst das überschüssige Ammoniak aus dem Schlupf am SDPF gespeichert werden. Mit zunehmender Temperatur nimmt die NH₃-Speicherfähigkeit der SCR-Beschichtung ab. Der hohe Peak am Beginn des NH₃-Schlupfes entsteht hauptsächlich durch die Auslagerung des gespeicherten Ammoniaks. Danach wird der Schlupf durch die Überdosierung bestimmt.

Ohne Rußbeladung fällt der NH₃-Schlupf etwas höher aus als mit. Vermutlich begünstigt der Rußabbrand die NH₃-Oxidation, da die NO_{x-}Umsatzraten ident sind.



Abbildung 62: NH₃-Konzentration nach SDPF bei unterschiedlicher Rußbeladung

Zunächst fallen die Lachgasemissionen noch gleich aus. Erst nach dem Maximum unterscheiden sich die Emissionen in Abhängigkeit der Rußbeladung. Je höher die Rußbeladung im Filter, umso geringere Lachgasemissionen werden gemessen, siehe <u>Abbildung 63</u>. Diese Erkenntnis deckt sich mit den Ergebnissen aus Kapitel 6.2.3.1. Würde die Regenerationszeit verlängert werden und der Ruß vollständig abgebaut werden, so müssten sich die Lachgaskonzentrationen am Schluss decken. Aus Zeitgründen wurde hier auf weitere Messungen verzichtet.



Abbildung 63: Lachgasemissionen nach SCR bei unterschiedlicher Rußbeladung



Abbildung 64: CO-Konzentrationen nach SCR bei unterschiedlicher Rußbeladung

Kohlenmonoxid entsteht während der Regeneration durch die unvollständige Oxidation des Rußes mit Sauerstoff. Da bei den vorhandenen SCR-Systemen eine katalytische Beschichtung fehlt, wird CO auch am Ende der Abgasanlage gemessen. Je höher die Rußbeladung im Filter, desto größer sind auch die CO-Emissionen und der Rußabbrand, siehe <u>Abbildung 64</u> sowie <u>Tabelle 14</u>. Ohne Rußbeladung werden auch (niedrige) CO-Emissionen gemessen, obwohl der Filter zuvor regeneriert wurde. Am Motorprüfstand befinden sich dennoch Rußpartikel in der Abgasanlage oder werden vor der Messung

beim Start, beim Anfahren des Betriebspunktes und natürlich auch während der Messung emittiert. Diese Mengen sind aber im Verhältnis zu den Beladungsvariationen deutlich niedriger und kommen bei allen durchgeführten Variationen vor.

In <u>Abbildung 65</u> wird der Differenzdruck in Abhängigkeit der Rußbeladung dargestellt. Im Regenerationsbetrieb steigt zunächst der Gegendruck an, da der Volumenstrom aufgrund des Temperaturanstieges zunimmt. Danach sinkt der Differenzdruck wegen des Rußabbrandes. Auch ohne Rußbeladung nimmt der Gegendruck leicht ab. Kleine Rußmengen befinden sich auch hier im Filter, welche zu einer Druckabnahme führen. Maßgeblich ist bei dieser Variation allerdings die Zunahme des Gegendrucks vom SCR-Katalysator aufgrund des hohen Volumenstroms. Beide Effekte führen zu der Abnahme des Differenzdruckes am SDPF.



Abbildung 65: Differenzdruck am SDPF bei unterschiedlicher Rußbeladung

Eine grobe Übersicht der Beladungsvariation wird in Tabelle 14 gezeigt. Am SDPF sind die erreichten NO_x-Umsatzraten praktisch gleich. Lediglich am Gesamtsystem schneidet die Variation ohne Rußbeladung besser ab, da hier der NH₃-Schlupf vom SDPF größer ist und somit der SCR-Katalysator mit mehr NH₃ versorgt wird. Der Rußabbrand ist bei der Beladung mit 3 g/l auch niedriger was auch zu einer schlechteren VNR führt. Daher ist es für die Praxis sinnvoll die Regeneration erst ab einer höheren Rußbeladung zu starten.

	Alpha [-]	SDPF NO _x - Umsatz am Ende [%]	Gesamt NO _x - Umsatz am Ende [%]	Rußabbrand [g]	VNR [-]
0 g/l	1,52	59	71	0	-
3 g/l	1,48	59	66	2,8	1,23
Basis 6 g/l	1,46	60	67	4,5	0,80

Tabelle 14: Bewertung der Beladungsvariation

7.1.2.5. Alterungsvariation

Bei der Basismessung wurde ein gealterter SDPF verwendet. Dieser wurde bei 750 °C im Ofen für 16 h hydrothermal gealtert. Als Vergleich soll hier ein frischer, ungealterter SDPF untersucht werden.



Abbildung 66: NO_x-Konzentration vor und nach SDPF an einem gealterten SDPF und an einem frischen SDPF

Die NO_x-Rohemissionen der beiden Messungen decken sich nicht exakt, da sich die Messbedingungen am Prüfstand, je nach Umgebungstemperatur und Luftfeuchtigkeit, leicht verändern. Obwohl bei der Variante mit dem frischen SDPF die NO_x-Rohemission höher ausfällt, ist am Beginn der Regeneration die Konzentration nach dem SDPF

niedriger, siehe <u>Abbildung 66</u>. Erst nach einigen Minuten gleicht sich der Verlauf an den gealterten SDPF an. Aufgrund der höheren Rohemissionen und dem niedrigeren bzw. später gleichem Verlauf der Stickoxide nach dem Filter, ergeben sich am frischen SDPF bessere Umsatzraten.



Abbildung 67: NOx-Konzentration nach SCR beim gealterten (Basis) und frischen SDPF

In <u>Abbildung 67</u> werden die NO_x-Emissionen nach dem SCR-Katalysator gezeigt. Hier ist die NO_x-Konzentration beim gealterten SDPF niedriger. Dies liegt aber daran, dass am gealterten SDPF der NH₃-Schlupf deutlich größer ist und somit der SCR-Katalysator mit größeren NH₃-Mengen versorgt wird, siehe <u>Abbildung 68</u>.



Abbildung 68: NH₃-Konzentration nach SDPF, gealtert (Basis) und frisch

Die Lachgaskonzentration nach dem SCR-Katalysator ist beim frischen SDPF deutlich niedriger als beim gealterten, siehe <u>Abbildung 69</u>. Da N₂O nur am Ende der SDPF/SCR Kombination gemessen wird, kann die Lachgasbildung nicht exakt lokalisiert werden. Einerseits scheint die Selektivität von NH₃ zu N₂ am frischen SDPF deutlich höher zu sein, andererseits wird der SCR Katalysator auch kaum mit NH₃ versorgt. Daher wird am SCR-Katalysator ab ca. 300 Sekunden kein Lachgas gebildet.



Abbildung 69: Lachgaskonzentration nach SCR bei Verwendung eins gealterten und eines frischen SDPF's

Obwohl der Rußabbrand der beiden Varianten praktisch gleich ist, siehe <u>Tabelle 15</u>, wird beim frischen SDPF deutlich weniger CO gemessen, <u>Abbildung 70</u>. Der frische SDPF kann also mehr CO oxidieren.



Abbildung 70: CO-Konzentration nach SCR mit gealtertem (Basis) und frischem SDPF



Abbildung 71: Differenzdruck am gealterten und frischen SDPF

Die Alterung des Filters hat auch eine Auswirkung auf den Gegendruck, siehe <u>Abbildung</u> <u>71</u>. Durch die hydrothermale Alterung wird vor allem die SCR-Beschichtung beeinflusst. Diese ist bei solchen Filtern aber Teil der porösen Struktur in der das Abgas durchgepresst wird und an der die Partikel abgeschieden werden. Unklar ist, ob durch die Alterung auch die Partikelabscheidung beeinflusst wird. Die Partikelanzahl wurde bei diesen Untersuchungen nicht mitgemessen.

Eine Übersicht der Alterungsvariation wird in Tabelle 15 gezeigt. Der frische SDPF zeigt im NO_x-Umsatz leichte Vorteile. Am Gesamtsystem bleibt die NO_x-Konvertierung gleich, da der SCR-Katalysator kaum mit NH₃ versorgt wird. Der Rußabbrand fällt praktisch gleich aus. Wegen des höheren NO_x-Umsatzes ergibt sich auch eine günstigere VNR.

	Alpha [-]	SDPF NO _x - Umsatz am Ende [%]	Gesamt NO _x - Umsatz am Ende [%]	Rußabbrand [g]	VNR [-]
Basis gealtert	1,46	60	67	4,5	0,80
frisch	1,34	63	66	4,6	0,71

Tabelle 1	15:	Bewertung	der	Alterung	gsvariation
-----------	-----	-----------	-----	----------	-------------

7.1.2.6. Basismessung SDPF im Vergleich zu einem cDPF

Für den Rußabbrand wird hier der Vergleich zu einem herkömmlichen, katalytisch beschichteten Filter (cDPF) herangezogen. Da diese Filter ohne HWL beaufschlagt werden, wird auch hier auf eine Dosierung verzichtet. Aus diesem Grund werden auch keine Stickoxide reduziert. Es kommt zu keiner Ammoniak-Bildung oder Durchbruch und die Lachgasbildung findet nicht statt. Daher werden nur die Eigenschaften des Rußabbrandes dargestellt.

In <u>Abbildung 72</u> werden die CO-Konzentrationen nach dem SCR-Katalysator gezeigt. Durch die katalytische Beschichtung des Filters wird das gebildete Kohlenmonoxid sofort weiter zu Kohlendioxid oxidiert. Aus diesem Grund wird am Ende dieser Abgasstrecke kein CO gemessen. Die Oxidation des Kohlenmonoxids hat noch zusätzlich den Vorteil, dass lokal die Temperatur leicht erhöht wird, was den Rußabbrand begünstigt. Weiters wird durch die katalytische Beschichtung die Zündtemperatur des Rußes herabgesetzt. Somit kommt es in Summe zu einem deutlich höheren Rußabbrand im Filter, siehe <u>Tabelle 16</u>.



Abbildung 72: CO-Konzentration nach SCR Katalysator

Ein weiterer Vorteil des cDPF's ist der geringere Abgasgegendruck, siehe <u>Abbildung 73</u>. Somit ist der katalytisch beschichtete Partikelfilter einem SCR beschichteten Filter in allen Belangen des Rußabbrandes deutlich überlegen. Allerdings werden keine Stickoxide reduziert!



Abbildung 73: Differenzdruck am cDPF und am SDPF (Basis)

	Alpha [-]	SDPF NO _x - Umsatz am Ende [%]	Gesamt NO _x - Umsatz am Ende [%]	Rußabbrand [g]	VNR [-]
Basis gealtert	1,46	60	67	4,5	0,80
cDPF	0	0	0	9,8	1,06

Tabelle 16: Rußabbrand und VNR der Basismessung im Vergleich zu einem cDPF

7.1.2.7. Variation der Raumgeschwindigkeit (SV)

Das Verhalten in der Regeneration der Basiskomponenten wird bei einem weiteren Betriebspunkt untersucht. Durch die Anhebung der Drehzahl bei gleichem Mitteldruck und Temperatur erhöht sich der Abgasmassenstrom von 162 kg/h auf 264 kg/h. Somit erhöht sich auch die Raumgeschwindigkeit von 50.000 1/h auf 82.000 1/h. Aufgrund des höheren Abgasmassenstroms muss die HWL-Dosierung auch erhöht werden, um das Dosierverhältnis von α = 1,5 gleich zu lassen.

Aufgrund des höheren Betriebspunktes steigen die NO_x-Rohemissionen im "normalen" Betriebszustand. Sobald der Regenerationsmodus gestartet wird, ergeben sich gleiche NO_x-Rohemissionen, siehe <u>Abbildung 74</u>. Dadurch lässt sich die Raumgeschwindigkeitsvariation gut mit der Basismessung vergleichen.

Durch die höhere Raumgeschwindigkeit werden weniger Stickoxide reduziert, was sich in einer höheren NO_x-Konzentration nach dem SDPF zeigt. Der schlechtere NO_x-Umsatz des SDPF's wird etwas durch die bessere Konvertierung des SCR-Katalysators kompensiert, siehe <u>Abbildung 75</u>. Hier Hilft der etwas höhere NH₃-Schlupf am SDPF.



Abbildung 74: NO_x-Konzentrationen vor- und nach SDPF bei Variation der Raumgeschwindigkeit (SV)



Abbildung 75: NO_x-Umsatz Basismessung und einer höheren Raumgeschwindigkeit. Umsatzberechnung jeweils bezogen auf die Rohemissionen

Der NH₃-Schlupf tritt bei der höheren Raumgeschwindigkeit früher auf und bleibt am Ende leicht höher als bei der Basismessung, <u>Abbildung 76</u>. Dies kommt dem SCR-Katalysator zugute, welcher dann mehr Stickoxide konvertieren kann.



Abbildung 76: NH₃-Konzentration nach SDPF bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten



Abbildung 77: Lachgaskonzentration nach SCR bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten

Die Lachgasbildung der Raumgeschwindigkeitsvariation verläuft ähnlich wie bei der Basismessung, siehe <u>Abbildung 77</u>. Erst im stationären Bereich bleibt die N₂O-Konzentration etwas höher. Schuld ist vermutlich der etwas höhere NH₃-Schlupf am SDPF, wodurch im SCR-Katalysator mehr Lachgas gebildet werden kann.



Abbildung 78: CO-Konzentration nach SCR-Katalysator bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten



Abbildung 79: Temperaturdifferenz am SDPF ($\Delta T = T_{nach} - T_{vor}$) bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten

Bei der hohen Raumgeschwindigkeit treten höhere CO-Konzentrationen nach dem SCR-Katalysator auf, siehe <u>Abbildung 78</u>. Vor allem am Beginn steigt die Konzentration rasch an. Hier hilft der hohe Abgasmassenstrom, da die Regenerationstemperatur früher erreicht wird. Zusätzlich wird der gesamte Filter schneller erwärmt, was zu einer niedrigeren Differenztemperatur am SDPF führt, siehe <u>Abbildung 79</u>. Somit wird mehr Ruß abgebrannt und es kommt zu einem Anstieg der CO-Emissionen.

Der hohe Abgasmassenstrom bewirkt auch einen Anstieg des Gegendruckes von 150 mbar auf 350 mbar (stationär im Normalbetrieb), siehe <u>Abbildung 80</u>. Durch den höheren Rußabbrand fällt der Gegendruck dann stärker ab, als bei der Basismessung.



Abbildung 80: Differenzdruck am SDPF bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten

	Alpha [-]	SDPF NO _x - Umsatz am Ende [%]	Gesamt NO _x - Umsatz am Ende [%]	Rußabbrand [g]	VNR [-]
Basis	1,46	60	67	4,5	0,80
SV	1,42	42	60	6,5	1,53

Der Vergleich zur Basismessung zeigt einen schlechteren NO_x-Umsatz am SDPF, welcher durch den SCR-Katalysator fast kompensiert wird, <u>Tabelle 17</u>. Obwohl der Rußabbrand besser ausfällt, ergibt sich eine schlechte VNR. Durch den schlechten NO_x-Umsatz und des hohen Abgasmassenstromes steigt die Massenemission von Stickstoffmonoxid nach dem SDPF stark an. Somit ist das Verhältnis von NO/Rußabbrand deutlich höher.

7.1.2.8. Basismessung in Kombination eins SCR-Katalysators mit einem Ammoniak-Schlupfkatalysator

Als weitere Variation wird der SCR-Katalysator gegen einen SCR-Katalysator mit einem Ammoniak-Schlupfkatalysator (ASC ammonia slip catalyst) ausgetauscht. Der Schlupfkatalysator besitzt üblicherweise keinen eigenen Träger, sondern es wird am Ende des SCR-Katalysators eine zusätzliche Beschichtung aufgetragen.

Da sich am SDPF keine Änderungen ergeben, werden in diesem Kapitel nur die relevanten Diagramme dargestellt, welche die Auswirkung des Ammoniak-Schlupfkatalysators beinhalten. Die Ergebnisse der Basismessung werden in Kapitel 7.1.2.1 gezeigt.



Abbildung 81: NOx-Konzentration nach SCR Katalysator

Ein kleiner Unterschied im NO_x-Konzentrationsverlauf nach dem SCR-Katalysator ergibt sich zwischen 150 und 200 Sekunden der Messung. Bei der Verwendung des Schlupfkatalysators bildet sich ein kleiner Hügel aus, siehe <u>Abbildung 81</u>. Der SCR-Katalysator (ohne ASC) wird in diesem Bereich an der Schlupfgrenze betrieben, da kleine Mengen an NH₃ durchbrechen, siehe <u>Abbildung 82</u>. Am SCR-Katalysator mit ASC-Beschichtung wird das Volumen der SCR-Beschichtung reduziert und es würde zu einem größeren NH₃-Durchbruch kommen. Dieser wird aber am Schlupfkatalysator oxidiert. Im Idealfall zu N₂ und H₂O nach Gleichung (4-25). In diesem Fall entsteht aber NO nach Gleichung (4-26) wodurch es zu einem kurzen NO_x-Anstieg in diesem Bereich kommt. Dafür wird der NH₃-Durchbruch am SCR Katalysator mit ASC verhindert.



Abbildung 82: NH₃-Konzentration nach SCR Katalysator



Abbildung 83: CO-Konzentration nach SCR Katalysator mit/ohne ASC

Der Schlupfkatalysator sorgt aber auch dafür, dass das gebildete Kohlenmonoxid aus dem Rußabbrand weiteroxidiert, siehe <u>Abbildung 83</u>. Daher wird deutlich weniger CO emittiert.
7.1.2.9. Variation der Zelligkeit

Der Basis SDPF besitzt eine Zelligkeit von 300 cpsi. Der Einfluss einer höheren Zelligkeit von 350 cpsi wird in diesem Kapitel betrachtet.

Da die NO_x-Rohemissionen ident zur Basismessung verlaufen, werden nur die Konvertierungsraten am SDPF und SCR in <u>Abbildung 84</u> dargestellt. Durch die Erhöhung der Zellendichte verschlechtert sich der NO_x-Umsatz deutlich. Da auch der NH₃-Schlupf am SDPF bei dem 350-Zeller niedriger ist, <u>Abbildung 85</u>, wird mehr NH₃ am hochzelligen SDPF oxidiert. Gleichzeitig verschlechtert sich die Ammoniakversorgung des SCR-Katalysators wodurch kaum Stickoxide reduziert werden können.



Abbildung 84: NOx-Umsatz der Basismessung (300 cpsi) und eines SDPF's mit 350 cpsi



Abbildung 85: NH₃-Konzentration nach SDPF

Der schlechte NO_x-Umsatz und der geringe NH₃-Schlupf am 350 cpsi SDPF deuten auf eine hohe NH₃-Oxidationsneigung hin. Im Gegensatz zum NH₃-Schlupf unterscheiden sich die Lachgaskonzentrationen kaum, siehe <u>Abbildung 86</u>.



Abbildung 86: Lachgaskonzentration nach SCR



Abbildung 87: CO-Konzentration nach SCR

Am 350-zelligen SDPF wird am Ende der Regeneration etwas mehr CO emittiert, siehe <u>Abbildung 87</u>. Der Rußabbrand ist aber praktisch gleich, siehe <u>Tabelle 18</u>. Möglicherweise würde der Hochzeller bei einer längeren Regeneration im Rußabbrand Vorteile bringen.



Abbildung 88: Differenzdruck am SDPF

In diversen Literaturstellen z. B. Boger et al. [141] geht hervor, dass mit zunehmender Zellendichte der Gegendruck des Substrates steigt. In <u>Abbildung 88</u> ist jedoch zu sehen,

dass der Differenzdruck des 350-Zeller in der ersten Hälfte der Messung niedriger ist, als beim Basissubstrat mit 300 cpsi. Am SDPF ist die Beschichtung Teil des Substrates und hat maßgeblich Einfluss auf die Filtration und den Gegendruck. Im 350-Zeller wurde etwas weniger Washcoat aufgetragen, wodurch sich auch die schlechteren NO_x-Umsatzraten und der etwas niedrigere Gegendruck erklären lassen.

Am 350-zelligen Filter nimmt der Differenzdruck während der Regeneration nur sehr langsam ab und ist am Ende sogar höher als beim Basisfilter. Daher steigt beim Beladen des Filters der Gegendruck auch langsamer. Dies erschwert die Beladungserkennung über den Differenzdruck für die OBD-Modelle.

Als Übersicht der Bewertung dient wieder Tabelle 18. Die NO_x-Umsatzraten sind entsprechend der Abbildung 84 deutlich niedriger als bei der Basismessung. Wegen des fast gleichen Rußabbrandes fällt daher die VNR für den 350-zelligen Filter schlecht aus.

	Alpha [-]	SDPF NO _x - Umsatz am Ende [%]	Gesamt NO _x - Umsatz am Ende [%]	Rußabbrand [g]	VNR [-]
Basis 300 cpsi	1,46	60	67	4,5	0,80
350 cpsi	1,48	47	48	4,6	1,08

Tabelle 18: Bewertung der Zelligkeitsvariation

7.1.2.10. SDPF mit Membranbeschichtung (SLBP)

Die Membran wird zusätzlich nach der SCR-Beschichtung auf die Filterwand aufgebracht. Diese sorgt dafür, dass die Tiefenfiltration unterdrückt wird und sofort die Oberflächenfiltration stattfindet. Dies sorgt zwar für einen leicht höheren Gegendruck des unbeladenen Filters, jedoch steigt mit zunehmender Rußbeladung der Druck weniger stark an. Somit hat ein beladender Filter mit einer Membran einen geringeren Gegendruck, als ein herkömmlicher Filter. Bei einem SDPF wird so die Rußschicht von der SCR-Beschichtung in der Filterwand getrennt.

Der NO_x-Umsatz wird in <u>Abbildung 89</u> dargestellt. Der Membranfilter (SLBP – soot loaded back pressure) kann weniger Stickoxide reduzieren, als die Basisvariante. Am SCR-Katalysator werden gleiche Umsatzraten erzielt, da an beiden Filtern etwa gleich große Mengen an NH₃ durchbrechen, siehe <u>Abbildung 90</u>.



Abbildung 89: NO_x-Umsatz des Basisfilters und eines Filters mit Membranbeschichtung jeweils in Kombination des gleichen SCR-Katalysators



Abbildung 90: NH₃-Schlupf nach SDPF (Basis und Filter mit Membran)



Abbildung 91: Lachgaskonzentration nach SCR Katalysator



Abbildung 92: CO-Konzentration nach SCR

Die Lachgasemissionen fallen am SDPF mit der Membran leicht höher aus, siehe <u>Abbildung 91</u>. Der Grund hierfür lässt sich in diesen Untersuchungen nicht genau bestimmen da mehrere Faktoren zusammenwirken. Die Rußverteilung im Filter wird durch die Membran beeinflusst und andererseits kann die Membran selbst als Katalysator der Lachgasbildung dienen.

Regeneration des Filters bei gleichzeitiger Reduktion der Stickoxide

Neben den höheren Lachgasemissionen wird auch eine höhere CO-Konzentration beim Membranfilter gemessen. Da der Rußabbrand aber geringer ist, muss davon ausgegangen werden, dass weniger CO am Membranfilter oxidiert wird, <u>Abbildung 92</u>.

Einen großen Unterschied lässt sich jedoch am Gegendruck feststellen. Hier wirkt die Membran und sorgt im beladenen Zustand für einen deutlich geringeren Differenzdruck. Dieser verringert sich jedoch während der Regeneration weniger stark, als beim Basissubstrat.



Abbildung 93: Differenzdruck des Basisfilters und des Filters mit Membranbeschichtung

Zusammenfassend hat der Membranfilter deutliche Vorteile im Gegendruckverhalten, <u>Abbildung 93</u>. Leider kann dieser Filter jedoch bei der NO_x-Reduktion nicht mit dem Basissubstrat mithalten. Auch der Rußabbrand fällt geringer aus, wodurch sich schlussendlich auch eine schlechte VNR ergibt, siehe <u>Tabelle 19</u>.

	Alpha [-]	SDPF NO _x - Umsatz am Ende [%]	Gesamt NO _x - Umsatz am Ende [%]	Rußabbrand [9]	VNR [-]
Basis	1,46	60	67	4,5	0,80
SLBP	1,59	44	51	4,1	1,21

Tabelle	19:	Bewertung	des	Meml	oranfilters
	-	J			

7.1.2.11. Technologievergleich

Zum Abschluss der Variationen werden noch einige unterschiedliche Filter verglichen. Bei diesen wird teilweise das Substrat und/oder die Beschichtung variiert. Um den Überblick zu bewahren wird der Basisfilter mit dem Substrat A (SA) und der Beschichtung A (BA) beschriftet. Entsprechend wird der Filter mit der Nummer 7 aus Tabelle 7 mit SDPF SA/BB bezeichnet (gleiches Substrat A, neue Beschichtung B). Eine weitere Beschichtungsvariation wird am Filter mit der Nummer 8 durchgeführt (Bezeichnung SDPF SA/BC). Als letzte Variation wird die SCR-Beschichtung C auf einem neuen Substrat aufgetragen. Dieses Substrat besteht aus Aluminiumtitanat und wurde als Monolith gefertigt und besitzt eine Zellendichte von 350 cpsi. Dieser SDPF wird mit SB/BC bezeichnet.

Dieser Vergleich soll nur grob einen Überblick der Kombinationen und Auswirkungen alternativer Beschichtungen und Substrate liefern.



Abbildung 94: NOx-Umsatz an verschiedenen SDPF

Die NO_x-Rohemissionen decken sich aufgrund der zeitlich unterschiedlichen Messbedingungen (Temperatur und Luftfeuchte) nicht exakt. Daher werden die Umsatzraten verglichen, siehe <u>Abbildung 94</u>. Im Vergleich zum Basisfilter fallen die Beschichtungen B und C am gleichen Substrat schlechter aus. Der Filter SA/BB weist hier den schlechtesten Umsatz auf. Gleichzeitig tritt auch ein niedriger NH₃-Schlupf auf, siehe <u>Abbildung 95</u>. Daher wird an dieser Beschichtung viel NH₃ oxidiert. Der Filter mit der Beschichtung C auf dem Basissubstrat weist nach dem hohen NH₃-Schlupf einen starken Abfall in der NO_x-Konversion auf, bleibt dann aber annähernd konstant und erreicht am Ende fast die Konversionsrate des Basissubstrates. Das beste Ergebnis

Regeneration des Filters bei gleichzeitiger Reduktion der Stickoxide

liefert der letzte Filter mit der Kombination der Beschichtung C mit dem neuen Substrat B. Das zeigt wie wichtig die Abstimmung der Beschichtung auf das Substrat ist. Nach der Regeneration und ohne HWL-Dosierung steigt bei dieser Messung der NO_x-Umsatz noch einmal kurz auf ca. 25 %. Hier hat der CLD eine Störung, welche aber für die Auswertung nicht relevant ist.

Der NH₃-Schlupf der verschiedenen Filter wird in Abbildung 95 dargestellt. Bei dieser Anordnung mit SDPF und anschließendem SCR-Katalysator ist ein großer NH₃-Schlupf am SDPF durchaus erwünscht, da so der SCR Katalysator mit Ammoniak versorgt wird. An den Beschichtungen B und C auf dem Basissubstrat wird am wenigsten Ammoniak nach dem Filter gemessen. Da auch der NO_x-Umsatz entsprechend niedrig ist, wird Ammoniak vermehrt oxidiert. Das beste Ergebnis liefert wieder die Kombination des Filters SB/BC. Er weist den höchsten NO_x-Umsatz, sowie den größten NH₃-Schlupf auf. D. h. an diesem Filter wird deutlich weniger NH₃ oxidiert.



Abbildung 95: NH₃-Schlupf an verschiedenen SDPF

Die Lachgaskonzentrationen hängen hauptsächlich von der SCR-Beschichtung der Filter ab, siehe <u>Abbildung 96</u>. Die Beschichtungen A und B weisen gleiche Konzentrationsverläufe auf. Die Filter mit der Beschichtung C haben am Ende der Regeneration gleiche Werte. Zuvor bildet sich am SA/BC mehr Lachgas.



Abbildung 96: Lachgaskonzentration nach SCR Katalysator bei unterschiedlichen SDPF



Abbildung 97: CO-Konzentration nach SCR Katalysator bei unterschiedlichen SDPF

Die geringe Oxidationsneigung von NH₃ des Filters SB/BC lässt sich auch auf die CO-Konzentration übertragen, welche am höchsten ausfällt, <u>Abbildung 97</u>. Alle Filtervarianten weisen den gleichen Rußabbrand auf, <u>Tabelle 20</u>. Daher wird die CO-Konzentration hauptsächlich durch die Oxidationsfähigkeit der Beschichtung bzw. des Substrates bestimmt. So wird an den Beschichtungen B und C weniger CO oxidiert. Die Kombination SB/BC liefert, wie bereits erwähnt, die höchsten Kohlenmonoxidemissionen.



Abbildung 98: Differenzdruck an unterschiedlichen SDPF's

Auch am Differenzdruck kann das Zusammenspiel der Beschichtung mit dem Substrat beobachtet werden. Alle Variationen weisen einen deutlich niedrigeren Gegendruck auf, siehe <u>Abbildung 98</u>. Des Weiteren nimmt der Differenzdruck weniger stark mit dem Rußabbrand ab. Da die Washcoatbeladung bei allen Filtern gleich ist, wird das Gegendruckverhalten über die Porosität der Beschichtung und des Substrates bestimmt.

Als Bewertungsübersicht dient wiederum Tabelle 20. Der letzte Filter mit der Kombination SB/BC schneidet im NO_x-Umsatz sowohl am Filter, als auch am SCR-Katalysator am besten ab. Da der Rußabbrand bei allen Variationen praktisch ident ist, ist die VNR nur vom Umsatz abhängig. Somit ergibt sich auch für die letzte Variation die günstigste VNR. Die beiden Beschichtungsvariationen B und C schneiden etwas schlechter ab.

	Alpha [-]	SDPF NO _x - Umsatz am Ende [%]	Gesamt NO _x - Umsatz am Ende [%]	Rußabbrand [g]	VNR [-]
Basis	1,46	60	67	4,5	0,80
SDPF SA/BB	1,49	44	47	4,5	0,99
SDPF SA/BC	1,53	56	61	4,6	0,93
SDPF SB/BC	1,51	74	83	4,5	0,48

Tabelle 20: Bewertung des Technologievergleiches

7.1.3. Bewertung der Ergebnisse und Zusammenfassung

Die zahlreichen Variationen der SCR-beschichteten Partikelfilter werden in <u>Tabelle 22</u> zusammengefasst. Als optische Hilfe werden die einzelnen Ergebnisse farblich markiert. Gelb werden jene Felder hinterlegt, die kaum einen Unterschied zur Basismessung beinhalten. Orange Felder weisen leicht negative Eigenschaften auf und rote Felder schneiden deutlich schlechter ab, als die Basiswerte. Dunkel- und hellgrüne Felder weisen auf etwas bessere bzw. viel bessere Werte im Vergleich zur Basis hin, siehe <u>Tabelle 21</u>.

SDPF NOx- Umsatz am Ende [%]	Gesamt NO _x - Umsatz am Ende [%]	Ruß- abbrand [g]	VNR [-]	VCR [-]	Differenz- druck [mbar]	Be- merkung
< -10	< -10	< -1,1	> 0,21	> 0,21	> 21	Viel schlechter
-9 bis -3	-9 bis -3	-1 bis -0,3	0,2 bis 0,06	0,2 bis 0,06	6 bis 20	Etwas schlechter
-2 bis 2	-2 bis 2	-0,2 bis 0,2	0,05 bis -0,05	0,05 bis -0,05	5 bis -5	Geringe Ab- weichung
3 bis 9	3 bis 9	0,3 bis 1	-0,06 bis -0,2	-0,06 bis -0,2	-6 bis -20	Etwas besser
> 10	> 10	> 1,1	< -0,21	< -0,21	< -21	Viel besser

Tabelle 21: Far	bliche Einteilung	inklusive r	relativer	Abweichuna	zur F	Basis
				/ www.oronang	201 1	20010

Neben dem bekannten Verhältnis von NO_{nach SDPF} zu dem Rußabbrand (VNR), siehe Gleichung (7-3), wird zusätzlich das Verhältnis von CO_{nach SCR} zum Rußabbrand eingeführt, <u>Gleichung (7-4)</u>. Dieses Verhältnis soll zur Bewertung der CO-Emissionen, welche aus dem Rußabbrand stammen, dienen. Ebenso wie beim VNR gilt auch beim VCR: je niedriger der Wert, desto besser die Beurteilung. D. h. niedrige CO-Emissionen bei einem hohen Rußabbrand ergeben eine niedrige VCR-Zahl.

$$VCR = \frac{CO_{nach SCR}[g]}{Rußabbrand [g]}$$
(7-4)

Bezeich- nung	SDPF NO _x - Umsatz am Ende [%]	Gesamt NO _x - Umsatz am Ende [%]	Ruß- abbrand [g]	VNR [-]	VCR [-]	Differenz- druck [*] [mbar]
Basis	60	67	4,5	0,80	0,58	160
T620	69	86	2,0	1,25	0,80	158
T680	46	51	7,2	0,72	0,54	157
α = 0	1	1	5,5	2,31	0,62	163
α = 3	68	91	4,2	0,69	0,66	161
NH₃ α = 1,5	63	73	5	0,67	0,63	162
Ruß 0 g/l	59	71	0	-	-	53
Ruß 3 g/l	59	66	2,8	1,23	0,50	122
frisch	63	66	4,6	0,71	0,29	169
cDPF	0	0	9,8	1,06	0,00	111
SV	42	60	6,5	1,53	1,02	348
ASC	60	67	4,5	0,80	0,09	158
350 cpsi	47	48	4,6	1,08	0,63	137
SLBP	44	51	4,1	1,21	0,69	107
SDPF SA/BB	44	47	4,5	0,99	0,68	113
SDPF SA/BC	56	61	4,6	0,93	0,67	126
SDPF SB/BC	74	83	4,5	0,48	0,78	117

Tabelle 22: Übersicht und Bewertung der SDPF Regeneration

*) Differenzdruck am SDPF im stationären Betriebspunkt vor der Regeneration

Die Bewertung der einzelnen Variationen in Tabelle 22 zeigt kaum eine Variante, in der nur positive, oder nur negative Effekte auftreten. Meist beeinflussen sich die Rußabbrandbedingungen und die NO_x-Konversion gegenseitig. Die einzige Variation, in der nur positive Effekte auftreten, ist die gasförmige NH₃-Dosierung. Hier steigen jeweils der NO_x-Umsatz am SDPF und am Gesamtsystem, sowie der Rußabbrand. Das Verhältnis VNR wird dadurch kleiner und die VCR-Zahl bleibt in etwa gleich. Allerdings wird die gasförmige Dosierung im Fahrzeug nicht durchgeführt, da die Mitnahme von Ammoniak sicherheitstechnisch bedenklich ist. Andere Systeme als die Harnstoffdosierung, wie z. B. die Erzeugung des Ammoniaks aus Feststoffen, haben sich in der Praxis nicht durchgesetzt.

Am Beginn werden die Temperaturvariationen dargestellt. Hier fällt auf, dass eine Absenkung der Regenerationstemperatur auf 620 °C eine Verbesserung der NO_x-Konvertierung bewirkt, aber gleichzeitig eine deutliche Verschlechterung des Rußabbrandes. Hingegen bewirkt eine Anhebung der Regenerationstemperatur eine Abnahme des NO_x-Umsatzes, da mehr Ammoniak oxidiert wird. Dafür wird mehr Ruß abgebrannt. Da die VNR bei einer höheren Regenerationstemperatur günstiger ausfällt, sollte diese bevorzugt werden. Die etwas höheren NOx-Emissionen können in Kauf werden, weil die Regenerationsdauer im Vergleich genommen zur Temperaturabsenkung viel kürzer stattfinden kann. Auch die Wahrscheinlichkeit eines Abbruches der Regeneration durch äußere Einflüsse (Motor wird abgestellt, Leerlauf, Schubphase, etc.) wird verringert.

Die Variation der HWL-Dosiermenge zeigt nicht nur einen Einfluss auf die NO_x-Konversion, sondern wirkt sich auch auf den Rußabbrand aus. Je mehr HWL dosiert wird, desto geringer fällt der Rußabbrand aus. Dies könnte eventuell mit einer Anhebung der Regenrationstemperatur kompensiert werden. Vorsicht ist bei hohen Dosierraten jedoch geboten, da der NH₃-Schlupf am SCR-Katalysator verhindert werden muss. Für eine optimierte Dosierstrategie könnte am Beginn der Regeneration mit einer niedrigen Rate begonnen werden. Diese könnte mit Zunahme der Temperatur erhöht werden, sodass noch kein NH₃-Schlupf am SCR-Katalysator auftritt.

Ohne Ruß im Filter ist eine Regenration natürlich überflüssig. Es zeigt jedoch, dass der Ruß auf die NO_x-Konversion kaum einen Einfluss hat. Eine Regeneration bei einer Teilbeladung mit 3 g/l zeigt jedoch eine schlechte VNR-Zahl. D. h. es ist günstiger den Filter erst im (voll)-beladenen Zustand zu regenerieren. Eine Teilregeneration müsste auch öfter durchgeführt werden, was zu einem höheren Kraftstoffverbrauch führt. Die Regeneration muss allerdings rechtzeitig eingeleitet werden, damit der Filter nicht verblockt!

Ein frischer, ungealterter Filter zeigt leichte Vorteile im NO_x-Umsatz und somit auch an der VNR-Zahl. Der größte Unterschied liegt jedoch am Oxidationsverhalten von CO. Am

frischen Filter wird deutlich weniger CO emittiert, als am gealterten. Daher auch die niedrigere VCR-Zahl.

An einem katalytisch beschichteten Partikelfilter wird unter gleichen Bedingungen deutlich mehr Ruß abgebrannt. Die Beschichtung sorgt einerseits, dass die Rußzündtemperatur herabgesetzt wird und andererseits wird das gebildete Kohlenmonoxid sofort weiteroxidiert. Das sorgt lokal für eine Temperaturerhöhung und hat den schönen Nebeneffekt, dass keine CO-Emissionen emittiert werden. Auch der Gegendruck dieses Filters ist deutlich niedriger. Am cDPF werden aber keine Stickoxide reduziert! Damit am SDPF ähnlich viel Ruß in gleicher Zeit abbrennt, muss die Regenrationstemperatur entsprechend erhöht werden.

Die hier durchgeführte Raumgeschwindigkeitsvariation (SV space velocity) bewirkt, dass der SDPF bereits "überfahren" wird. Die Raumgeschwindigkeit ist in diesem Betriebspunkt zu hoch, was zu schlechten NO_x-Umsatzraten führt. Der Rußabbrand wird jedoch durch den hohen Abgasmassenstrom begünstigt. Das Verhältnis VNR fällt aber aufgrund der hohen NO-Massenemissionen deutlich schlechter aus, als bei der Basismessung. Für solch hohe Betriebspunkte müsste das Filter- bzw. Katalysatorvolumen erhöht werden.

Um sicherzustellen, dass keine Ammoniakemissionen am Ende der Abgasanlage auftreten, kann am SCR Katalysator ein zusätzlicher Schlupfkatalysator aufgebracht werden. Der Schlupfkatalysator beeinflusst natürlich nicht den SDPF, sorgt aber auch dafür, dass das entstandene Kohlenmonoxid während der Regeneration zu Kohlendioxid oxidiert wird. Der Schlupfkatalysator kann bei Bedarf mit allen Variationen kombiniert werden.

Eine Änderung der Zelligkeit von 300 cpsi zu 350 cpsi mit dem gleichen Substrat und der gleichen Beschichtung brachte leider Nachteile für die NO_x-Konversion. Auf den Rußabbrand hat dieser Filter keine Veränderungen gezeigt. Lediglich der Abgasgegendruck konnte verringert werden. Pauschal darf jedoch nicht daraus geschlossen werden, dass eine hohe Zelldichte automatisch eine schlechte DeNO_x-Performance ergibt. Der letzte Filter mit dem Substrat B (350 cpsi) und der Beschichtung C (SB/BC) weist einen höheren NO_x-Umsatz, bei gleichbleibendem Rußabbrand und geringerem Gegendruck, auf.

Die Kohlenmonoxidemissionen während der Regeneration sind für die Praxis als nicht kritisch zu bewerten. Einerseits muss der Filter nur alle 500 bis 1000 km regeneriert werden [46] [96] [142], wobei bei dieser Motor-SDPF-Kombination die Grenze eher bei 1000 km liegt. Andererseits liegen die Massenemissionen pro Kilometer deutlich unter

dem aktuellen EU6 Grenzwert von 1 g/km [6], siehe Tabelle 23. Diese sehr vereinfachte Berechnung soll nur grob als Anhaltspunkt der Massenemissionen pro Kilometer dienen. Ausgegangen vom Betriebspunkt ergibt sich eine Antriebsleistung von 25 kW. Unter der Annahme einer konstanten, geraden Fahrt folgt aus dem Fahr- und Luftwiderstand des Fahrzeuges eine Geschwindigkeit von 130 km/h. Die größten CO-Emissionen während der **DPF-Regeneration** entstehen bei der Variante mit der erhöhten Regenerationstemperatur von 680 °C, nämlich 3,9 g/Regeneration. Somit würden im Fahrzeug während der Regeneration 0,18 g/km emittiert werden. Die CO-Emissionen könnten durch die Verwendung eines Ammoniak-Schlupfkatalysators komplett vermieden werden, siehe Kapitel 7.1.2.8.

Andererseits könnten die CO-Emissionen auch zur Bestimmung der Regenerationsgüte herangezogen werden. Dazu müsste allerdings im Fahrzeug ein eigener CO-Sensor verbaut werden. Über die CO-Konzentration im Abgas könnte dann das Regenerationsende genau bestimmt werden. Unnötig lange Regenerationsfahrten könnten somit verhindert werden. Weiters könnte über die annähernd konstante VCR-Zahl (Abhängig vom Filtermaterial und der Alterung) die Rußmasse im Filter nach einer Regeneration bestimmt werden und somit als Abgleich der Rußbeladungsmodelle dienen.

Bezeichnung			Einheit	Anmerkung
Drehzahl	n	2000	min-1	
Mitteldruck	p _{me}	7	bar	
Hubvolumen	Vн	2,143	dm³	
Leistung	Р	25	kW	
Geschwindigkeit	V	130	km/h	Aus Fahr ^{*)} - und Luftwiderstand ^{**)}
RegDauer	t	10	min	
Weg	S	21,67	km	
CO aus Reg.	CO	3,9	g/Reg.	bei T = 680 °C und α = 1,5
CO/km	CO	0,18	g/km	

Tabelle 23: Einfache Berechnung	a der CO-Massene	emissionen pro Kilometer
	J	

*) Fahrwiderstandsberechnung mit einer Fahrzeugmasse von 1800 kg, Rollwiderstandsbeiwert f = 0,01

**) Luftwiderstandsberechnung mit Querspantfläche A = 2,2 m², Luftdichte ρ = 1,19 kg/m³, Luftwiderstandsbeiwert cw = 0,3 und einer Geschwindigkeit von 130 km/h

Zusammenfassend können folgende Erkenntnisse abgeleitet werden:

- Die Regeneration sollte möglichst kurz gehalten werden.
- Die Regeneration sollte bei einer hohen Beladung erfolgen.
- Der Rußabbrand wird durch die HWL-Dosierung leicht reduziert. Durch eine Anhebung der Regenerationstemperatur kann dem entgegengewirkt werden.
- Mit steigender Regenerationstemperatur nimmt die Oxidationsneigung von Ammoniak zu, der NO_x-Umsatz sinkt. Eine Kompensation über die Dosiermenge ist begrenzt möglich, es darf nicht zum NH₃-Schlupf kommen.

Regeneration des Filters bei gleichzeitiger Reduktion der Stickoxide

- Bei gleichen Bedingungen ist ein katalytisch beschichteter Filter einem SDPF im Rußabbrand deutlich überlegen. Eine Kompensation ist wieder über die Regenerationstemperatur möglich.
- Die Dosierstrategie sollte w\u00e4hrend der Regeneration angepasst werden, sodass ein m\u00f6glichst hoher NOx-Umsatz bei geringem NH3-Schlupf (end of pipe) gew\u00e4hrleistet wird.
- Die CO-Emissionen während der DPF-Regeneration sind unkritisch und könnten sogar für die OBD genutzt werden (zusätzlicher CO-Sensor notwendig)

7.1.4. CO-Oxidation am SDPF während der aktiven Regeneration

Da während der DPF Regeneration auch Kohlenmonoxid gemessen wurde, soll nun untersucht werden, ob dieses auch am SDPF oxidiert. Als weiterer Parameter wird noch der Einfluss der HWL-Dosierung analysiert.

Prüfstandsaufbau

Für die Untersuchungen am Prüfstand wurde der Aufbau leicht modifiziert. Um die CO-Konzentration an mehreren Stellen im Abgassystem zu messen, wurde eine beheizte Umschaltbox zu Hilfe genommen und der Ausgang an das FTIR-Messgerät angeschlossen. Die Eingänge der Umschaltbox wurden jeweils mit einer Messsonde vor dem Filter, nach dem Filter und nach dem SCR-Katalysator angeschlossen. Somit kann an diesen Positionen die Konzentration mit dem FTIR abwechselnd gemessen werden. Die Anordnung wird in <u>Abbildung 99</u> schematisch dargestellt. Als weitere Modifikation wurde zwischen dem DOC und der HWL-Dosierung eine CO-Dosierung montiert. Kohlenmonoxid kann so von einer Gasflasche mit Hilfe des Durchflussreglers in das Abgassystem eingebracht werden. Der Mischer der HWL-Dosierung sorgt für eine gleichmäßige Verteilung in der Abgasstrecke.



Abbildung 99: Schematischer Prüfstandsaufbau für die CO-Oxidationsuntersuchung

Methodik

Für die Untersuchungen wurde wieder der gleiche Betriebspunkt bei 2000 min⁻¹ und einem effektiven Mitteldruck von 7 bar gewählt, siehe BP1 Tabelle 8. Für die Messungen wurden der Basisfilter (Nr. 2) und der ungealterte Filter (Nr. 3) herangezogen, siehe Tabelle 7. Eine weitere Variation bringt der Tausch des SCR-Katalysators (Nr. 10) durch den SCR-Katalysator inklusive Schlupfkatalysator (Nr. 11). Die Regenerationstemperatur wurde, wie bisher, über die Nacheinspritzmengen geregelt. So erfolgen die Untersuchungen bei 620 °C, 650 °C und 680 °C.

Um die Oxidationseigenschaften für CO im Filter und am SCR-Katalysator zu untersuchen, wurde der Filter vor der Messung regeneriert. Somit soll sichergestellt werden, dass kein CO durch den Rußabbrand entsteht. Dieses soll nur kontrolliert ins Abgassystem dosiert werden. Bei aktiver CO-Dosierung wurde die Konzentration vor dem SDPF auf 200 ppm eingestellt. Dies entspricht in etwa dem Maximalwert der bisherigen CO-Konzentrationen nach dem Filter. Die HWL-Dosierung erfolgt mit einem Dosierverhältnis von 1,5.

Die Messung selbst erfolgt im konstanten Betriebspunkt. Mit Hilfe der Umschaltbox wird mit dem FTIR an den Positionen "vor SDPF", "nach SDPF" und "nach SCR" gemessen. Die Messung an den einzelnen Messstellen dauert immer eine Minute wobei die Werte dann gemittelt werden.

Ergebnisse

Auch ohne jeglicher Dosierung wird nach dem Filter eine höhere CO-Konzentration als vor dem Filter gemessen, siehe <u>Abbildung 100</u>. Auch während der Regeneration wird Ruß emittiert, vom Filter aufgefangen und oxidiert. Daher werden nach dem Filter bei allen Temperaturvariationen ca. 10 ppm gemessen. Bei 620 °C und 650 °C bleibt die CO-

Konzentration auch nach dem SCR-Katalysator gleich. Erst bei 680 °C nimmt die Konzentration ab. Es wird also am SCR-Katalysator CO oxidiert.



Abbildung 100: CO-Konzentrationen bei unterschiedlichen Regenerationstemperaturen ohne CO- und HWL-Dosierung am Basis SDPF und SCR



Abbildung 101: CO-Konzentrationen bei unterschiedlichen Regenerationstemperaturen mit CO-Dosierung, ohne HWL-Dosierung

<u>Abbildung 101</u> zeigt die CO-Konzentrationen mit aktiver CO-Dosierung. Die Konzentration vor dem SDPF liegt so bei 200 ppm. Nach dem Filter wird nur mehr die

Hälfte der CO-Emissionen gemessen. Es wird also am SDPF auch CO oxidiert, obwohl keine katalytische Beschichtung vorhanden ist. Mit steigender Regenerationstemperatur erhöht sich auch die CO-Oxidation. Gleiches gilt auch für den SCR-Katalysator.

In Abbildung 102 werden die CO-Konzentrationen an den jeweiligen Positionen mit unterschiedlichen Dosiervarianten bei einer Abgastemperatur von 650 °C gezeigt. Ohne jeglicher Dosierung werden keine CO-Konzentrationen vor dem Filter gemessen. Nach dem Filter entstehen aufgrund der permanenten Rußemissionen des Motors kleine Kohlenmonoxidemissionen. Diese bleiben auch nach dem SCR-Katalysator unverändert. Die gleichen CO-Emissionen werden auch bei aktivierter HWL-Dosierung gemessen. Wird nur CO vor dem SDPF dosiert, erfolgt eine Oxidation am SDPF bzw. SCR wie sie bereits in Abbildung 101 gezeigt wurde. Eine interessante Kombination ergibt sich bei gleichzeitig aktivierter HWL- und CO-Dosierung. Bei gleicher Konzentration vor dem SDPF von 200 ppm wird bei dieser Variation nach dem Filter eine etwas höhere CO-Konzentration gemessen, als bei deaktivierter HWL-Dosierung. Die Harnstoffaufbereitung und SCR-Reaktionen behindern also die CO-Oxidation am Filter und auch am SCR-Katalysator. Ähnliche Diagramme ergeben sich bei einer Regenerationstemperatur von 620 °C und 680 °C, wobei wiederum bei höheren Temperaturen mehr CO oxidiert wird.



Abbildung 102: CO-Konzentrationen ohne jeglicher Dosierung (Roh), mit HWL-Dosierung (HWL), mit CO-Dosierung (CO) und gleichzeitiger Dosierung der HWL sowie CO (HWL + CO). Temperatur vor SDPF = 650 °C

Dass durch die aktive HWL-Dosierung die CO-Oxidation gehemmt wird, soll in <u>Abbildung</u> <u>103</u> veranschaulicht werden. Die ersten 60 Sekunden wird mit dem FTIR vor dem SDPF gemessen. Es ist nur die CO-Dosierung aktiviert, wodurch sich hier 200 ppm ergeben.

Regeneration des Filters bei gleichzeitiger Reduktion der Stickoxide

Die CO-Dosierung bleibt während der gesamten Messung eingeschalten. Die NO_x-Rohemissionen betragen ca. 250 ppm. Danach wird der FTIR auf die nächste Position (nach SDPF) geschalten. Die Stickoxidemissionen bleiben gleich, da die HWL-Dosierung noch ausgeschalten ist. Die CO-Emissionen sinken allerdings auf ca. 100 ppm durch die Oxidation am Filter. Bei 120 Sekunden wird die HWL-Dosierung mit α = 1,5 aktiviert. Dadurch sinken natürlich die Stickoxidemissionen nach dem SDPF. Gleichzeitig steigt aber die CO-Konzentration um ca. 35 %. Bei ca. 185 Sekunden wird auf die Position nach dem SCR-Katalysator geschalten. Hier sinken die Stickoxidemissionen noch einmal, da auch der SCR-Katalysator mit dem NH₃-Schlupf des SDPF zur NO_x-Reduktion beiträgt. Da hier der SCR-Katalysator mit dem Schlupfkatalysator verwendet wurde, sinkt die CO-Konzentration auf nur mehr 10 ppm ab. Durch die Deaktivierung der HWL-Dosierung wird sogar noch mehr CO oxidiert und es werden nur mehr 6 ppm gemessen. Die Stickoxide springen annähernd auf den Rohwert zurück. Die Abbildung zeigt deutlich eine Abnahme der CO-Oxidation beim Aktivieren der HWL-Dosierung und eine Zunahme der Oxidation beim Abschalten der Dosierung. Im Diagramm wird rechts unten die HWL-Dosierung als NH₃ in mg/s angegeben. Diese Angabe stammt aus dem Motorsteuergerät, welches die HWL-Menge in die entsprechende NH₃-Menge umrechnet. Diese Angabe wurde hier übernommen.



Abbildung 103: CO-Konzentration während der HWL-Aktivierung (α = 1,5) bei 650 °C am Basis SDPF und SCR mit ASC

Regeneration des Filters bei gleichzeitiger Reduktion der Stickoxide

Der Einfluss des Schlupfkatalysators am SCR-Katalysator wird in <u>Abbildung 104</u> dargestellt. Die CO-Konzentration vor dem SDPF beträgt jeweils 200 ppm. Bei beiden Kombinationen (SCR bzw. SCR + ASC) ergeben sich bei allen Temperaturvariationen gleiche Konzentrationen nach dem SDPF, da dieser nicht verändert wird. HWL wird in diesem Fall nicht dosiert. Durch die Verwendung des SCR-Katalysators mit dem integrierten Schlupfkatalysator (ASC) wird deutlich mehr CO oxidiert, wodurch die CO-Emissionen End of pipe nur mehr sehr gering ausfallen.



Abbildung 104: Einfluss des Schlupfkatalysators auf die CO-Emissionen ohne HWL-Dosierung. CO-Konzentration vor SDPF = 200 ppm

Die einzelnen Substratvariationen werden in <u>Abbildung 105</u> (ohne HWL-Dosierung) und in <u>Abbildung 106</u> (mit HWL-Dosierung) übersichtlich dargestellt. Ohne HWL-Dosierung steigt am Basis SDPF der CO-Umsatz von etwas über 40 % auf ca. 55 % mit zunehmender Regenerationstemperatur. Am SCR-Katalysator werden dann noch zusätzlich 22 % bis 28 % oxidiert. Mit Hilfe des Schlupfkatalysators steigt der CO-Umsatz auf über 95 %. Die Verwendung des frischen, ungealterten SDPF zeigt, dass hier deutlich mehr CO oxidiert wird. Durch die niedrigere CO-Konzentration nach dem frischen SDPF wird am SCR-Katalysator weniger CO oxidiert, als bei der Kombination mit dem Basis SDPF.

Mit aktivierter HWL-Dosierung (Abbildung 106) wird am gealterten und am frischen SDPF deutlich weniger CO oxidiert. Der Ammoniakschlupfkatalysator kann den niedrigen CO-Umsatz am SDPF ausgleichen, wodurch insgesamt wieder Konversionsraten von über 90 % erreicht werden.



Abbildung 105: CO-Umsatz am gealterten und frischen SDPF, sowie die Variation des SCR-Katalysators mit ASC bei unterschiedlichen Temperaturen. Ohne HWL-Dosierung



Abbildung 106: CO-Umsatz am gealterten und frischen SDPF, sowie die Variation des SCR-Katalysators mit ASC bei unterschiedlichen Temperaturen. Mit HWL-Dosierung

Gesamt CO-Umsatz mit HWL-Dosierung, α = 1,5

Fazit der CO-Oxidationsuntersuchungen

Die Messungen haben gezeigt, dass am SDPF sehr wohl eine Oxidation der Kohlenmonoxidemissionen, welche vom Rußabbrand während der Regeneration stammen, stattfindet. Der Alterungszustand des Filters spielt dabei eine große Rolle. Am frischen, ungealterten Filter wird deutlich mehr CO oxidiert. Aber auch der Einfluss der HWL-Dosierung ist nicht zu vernachlässigen. Die HWL-Dosierung hemmt die CO-Oxidation wodurch die CO-Konversionsraten um 10 – 15 % abnehmen.

7.2. Passive Regeneration – CRT-Effekt

Neben der aktiven Regeneration von Partikelfiltern können diese auch passiv regeneriert werden. Bei der passiven Regeneration erfolgt der Rußabbau durch Reaktionen mit Hilfe von Stickstoffdioxid, siehe Gleichung (4-29) bis (4-32) welche hier nochmals dargestellt werden. Dieser kontinuierliche Rußabbau wird als sogenannter "CRT-Effekt" (Continuously Regenerating Trap) bezeichnet [121] [122].

$$2NO_2 + C \rightarrow 2NO + CO_2 \tag{4-29}$$

$$NO_2 + C \rightarrow NO + CO \tag{4-30}$$

$$CO + NO_2 \rightarrow CO_2 + NO \tag{4-31}$$

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \to CO_2$$
 (4-32)

Die folgenden Untersuchungen sollen den Einfluss der HWL-Dosierung auf den CRT-Effekt bei SCR-beschichteten Partikelfilter zeigen.

7.2.1. Methodik

Der Prüfstandsaufbau bleibt im Wesentlichen gleich wie bisher, siehe Abbildung 22. Um auch die CO-Konzentration vor dem Filter messen zu können, wird wie in Abbildung 99 mit Hilfe der Umschaltbox der FTIR vor- und nach SDPF angeschlossen.

Für die Untersuchungen wurde wieder der gleiche DOC verwendet. Als SDPF wurde ein neues Substrat verbaut, welches zuvor noch nicht untersucht wurde. Zusätzlich kam ein unbeschichteter Filter zum Einsatz, um den Einfluss der SCR-Beschichtung darstellen zu können. Ein katalytisch beschichteter Filter würde noch bessere Ergebnisse hinsichtlich des CRT-Effekts liefern, jedoch würde bei gleichzeitiger HWL-, bzw. NH₃-Dosierung das gesamte Ammoniak oxidieren, was zu einer Temperaturerhöhung am Filter beiträgt und somit die Untersuchung verfälscht. Die Eigenschaften aller Substrate werden in <u>Tabelle</u> <u>24</u> gezeigt.

Тур	Maße ⁷ [Zoll]	Zelligkeit [cpsi]	Washcoat [g/l]	Gealtert ⁸	Beschichtung
DOC	5,66 x 4	600		ја	Pt/Pd = 3/1
SDPF	5,66 x 6	300	120	ја	Cu SCR
DPF	5,66 x 6	300	0	nein	keine

Tabelle 24: Verwendete Substrate für die CRT-Effekt-Untersuchungen

Der Betriebspunkt wurde so gewählt, dass eine ausreichend hohe Temperatur und hohe Stickoxid, speziell Stickstoffdioxid, Emissionen vorhanden sind. Bei diesen Bedingungen sollte der CRT-Effekt ausreichend schnell ablaufen. Die Einstellungen des Betriebspunktes werden in <u>Tabelle 25</u> dargestellt.

Tabelle 25: Betriebspunkt der CRT-Effekt-Untersuchungen

Betriebspunkt CRT-Effekt		Einheit
Drehzahl	1800	min ⁻¹
Drehmoment	305	Nm
Lambda	1,6	-
Raumgeschwindigkeit	83	1000/h
Abgasmassenstrom	265	kg/h
NO-Konzentration vor DPF	650	ppm
NO ₂ -Konzentration vor DPF	450	ppm

Programmablauf des CRT-Effektes

1. Konditionierung und DPF-Regeneration

Der Filter wird zunächst komplett vom Ruß befreit, um immer gleiche Ausgangsbedingungen zu gewährleisten.

2. Filter wiegen

Wie bisher wird der Filter bei einer Kerntemperatur von 250 °C gewogen.

⁷ Maße = Durchmesser x Länge

⁸ Alterung = 16 h hydrothermal bei 750 °C

3. Berußung des Filters

Die Berußung erfolgt ebenso wie bei der SDPF-Charakterisierung bei einer konstanten Drehzahl von 1700 min⁻¹, einem Mitteldruck von 7 bar und einer FSN von 3,5. Diese wird laufend kontrolliert und gegebenenfalls mit Hilfe der AGR korrigiert. Der Filter wird immer mit 6 g/l (absolut 14,8 g) beladen.

4. Filter wiegen

Vor der eigentlichen Messung wird der Filter noch einmal gewogen, um die exakte Rußmenge zu bestimmen.

5. CRT-Effekt-Messung

Nach dem Anfahren des Betriebspunktes und der Einstellung konstanter Bedingungen werden die HWL-Dosierung und die Messung gestartet. Da der Ruß über den CRT-Effekt langsamer abgebaut wird, als bei der aktiven Regeneration, wird die Messung eine Stunde durchgeführt.

6. Filter wiegen

Zum Schluss wird der Filter noch einmal gewogen und aus der Differenz vor der passiven Regeneration, der Rußabbrand bestimmt.

7.2.2. Ergebnisse des CRT-Effektes

7.2.1.1. CRT-Effekt am DPF ohne HWL-Dosierung

Als Basis wird der CRT-Effekt zunächst am unbeschichteten Filter und ohne HWL-Dosierung untersucht. <u>Abbildung 107</u> zeigt die Stickoxidemissionen vor- und nach dem Filter. Die Stickstoffdioxidkonzentration ist nach dem Filter niedriger als am Eintritt, da NO₂ mit Ruß reagiert, siehe Gleichung (4-29) und (4-30). Gleichzeitig entsteht wiederum NO, wodurch die Konzentration nach dem Filter höher ausfällt als am Filtereintritt. In Summe ist die NO_x-Konzentration nach dem Filter etwas kleiner als vor dem Filter. Denkbar sind auch weitere Reaktionen von NO₂ bzw. NO mit C zu N₂ und CO₂ [143]. Gegen Messende (bei etwa 3000 s) ist der Großteil der Rußmenge im Filter abgebaut, wodurch sich das Verhältnis der Stickoxidkonzentration nach dem Filter verschiebt (NO₂ steigt und NO sinkt). Diese Erkenntnis wird auch in <u>Abbildung 108</u> ersichtlich, wo zur gleichen Zeit die CO-Konzentration nach dem Filter stark abfällt. CO bildet aus dem Ruß nach Gleichung (4-30) und wird danach nicht vollständig oxidiert. Weiters ist in dieser Abbildung der Differenzdruck dargestellt. Mit Hilfe des CRT-Effekts wurden bei dieser Messung 10,1 g Ruß abgebaut. Die Rußbeladung am Beginn der Messung waren 15 g.



Abbildung 107: Stickoxidkonzentrationen vor- und nach DPF ohne HWL-Dosierung, Rußabbau = 10,1 g (Rußbeladung = 15 g)



Abbildung 108: CO-Konzentration nach DPF und Differenzdruck, ohne HWL-Dosierung

7.2.1.2. CRT-Effekt am DPF mit Variation der HWL-Dosiermenge

Eine HWL-Dosierung am unbeschichteten Filter würde in der Praxis keinen Sinn ergeben. Da sich am SDPF die SCR- und CRT-Reaktionen aber überlagern, hilft es in diesem Fall die Auswirkung der HWL-Dosierung auf die Rußschicht zu reduzieren.

Da bei allen Variationen die Rohemissionen gleich bleiben, wird auf eine gesonderte Darstellung verzichtet. <u>Abbildung 109</u> zeigt die Stickoxidkonzentrationen nach dem DPF bei unterschiedlichen HWL-Dosiermengen. Der größte Unterschied wird an den NO₂-Konzentrationen beobachtet. Je mehr HWL dosiert wird, desto weniger NO₂ wird emittiert. Dies gilt auch für die NO-Konzentration, wobei der Effekt etwas schwächer ausgeprägt ist. Bei allen Variationen steigt mit der Zeit die NO₂-Konzentration und gleichzeitig sinkt die NO-Konzentration, da durch den kontinuierlichen Rußabbrand der CRT-Effekt vermindert wird.



Abbildung 109: Stickoxidkonzentrationen nach DPF bei unterschiedlichen HWL-Dosiermengen und einer Rußbeladung von 6 g/l

Die Abnahme der Stickoxidkonzentrationen mit zunehmender HWL-Dosiermenge sind auf die SCR-Reaktionen am Ruß zurückzuführen, siehe Kapitel 6.2.1. <u>Abbildung 110</u> zeigt die Effektivität der SCR-Aktivität an der Rußschicht. Bei einer überstöchiometrischen HWL-Dosierung von 1,5 werden so knapp 30 % NO_x-Umsatz erzielt.



Abbildung 110: NO_x-Umsatz am DPF bei unterschiedlichen HWL-Dosiermengen

Ein weiters Indiz für die SCR-Reaktionen am Ruß und gleichzeitigem Rußabbau über den CRT-Effekt liefern die Lachgasemissionen nach dem DPF, siehe <u>Abbildung 111</u>. Ohne HWL-Dosierung wird kein N₂O gemessen. Erst bei aktiver HWL-Dosierung wird aus SCR-Nebenreaktionen Lachgas gebildet, siehe Gleichungen (4-19) bis (4-22). Da mit zunehmender Zeit auch die Rußschicht abgebaut wird, finden weniger SCR-Reaktionen (inklusive SCR-Nebenreaktionen) statt und die Lachgasbildung geht zurück.



Abbildung 111: Lachgaskonzentrationen nach DPF

Ähnlich wie bei der aktiven Regeneration werden am unbeschichteten DPF nach dem Filter Kohlenmonoxidemissionen gemessen, siehe <u>Abbildung 112</u>. Mit zunehmender HWL-Dosierung nehmen die CO-Emissionen ab. Der Rußabbau über den CRT-Effekt wird auch hier vermindert. Das zeigen auch die absoluten Zahlen der Filterwiegung, <u>Tabelle 26</u>. Auch am Differenzdruck lassen sich der Rußabbau und der Einfluss der HWL-Dosierung beobachten. Aufgrund der Rußreduktion nimmt der Gegendruck am Filter von ca. 120 mbar auf etwa 40 mbar ab. Ohne HWL-Dosierung ergibt sich am Ende der Messung der niedrigste Abgasgegendruck. Mit steigender HWL-Dosierung bleibt der Gegendruck etwas höher, siehe <u>Abbildung 113</u>.



Abbildung 112: CO-Konzentrationen nach DPF

Tabelle 26: Rußabbau am DPF durch den CRT-Effekt bei unterschiedlichen HWL-Dosiermengen

Variation Alpha [-]	0	0,5	1	1,5
Rußabbau [g]	10,1	9,2	9,2	8,2



Abbildung 113: Differenzdruck am DPF

7.2.1.3. CRT-Effekt am SDPF ohne HWL-Dosierung

Der CRT-Effekt wirkt am SDPF gleichermaßen, wie am unbeschichteten DPF (jeweils ohne HWL-Dosierung). Aufgrund der Reaktion von NO₂ mit Ruß, wird NO₂ und Ruß abgebaut und NO und CO bzw. CO₂ gebildet, siehe Gleichungen (4-29) und (4-30). Daher ist die NO₂-Konzentration nach dem SDPF niedriger als am Filtereintritt. Durch die Reduktion von NO₂ zu NO nimmt die NO-Konzentration im Filter zu und es werden höhere NO-Konzentrationen nach dem SDPF gemessen, siehe <u>Abbildung 114</u>. Ab ca. 2400 s sinkt die NO-Konzentration nach dem Filter und gleichzeitig steigt die NO₂-Konzentration. Dies deutet auf einen fortgeschrittenen Rußabbau hin, wodurch die Reaktionen des CRT-Effekts verringert werden. Zum gleichen Zeitpunkt sinken auch die CO-Emissionen, welche nach Gleichung (4-30) gebildet werden, siehe <u>Abbildung 115</u>. In der gleichen Abbildung wird noch zusätzlich der Abgasgegendruck dargestellt, welcher am Beginn der Regeneration deutlich höher liegt, als am unbeschichteten Filter. Der Verlauf ist aber grundsätzlich sehr ähnlich.



Abbildung 114: Stickoxidkonzentrationen vor- und nach SDPF ohne HWL-Dosierung, Rußabbau = 9,5 g (Rußbeladung = 15,2 g)



Abbildung 115: CO-Konzentration nach SDPF und Differenzdruck, ohne HWL-Dosierung

7.2.1.4. CRT-Effekt am SDPF mit Variation der HWL-Dosiermenge

Aufgrund der HWL-Dosierung am SDPF werden die Reaktionen des CRT-Effektes mit den SCR-Reaktionen überlagert. Bei allen Varianten werden ähnliche Rohemissionen und Temperaturen, wie in Abbildung 114, gemessen. Daher wird auf eine gesonderte Darstellung verzichtet. <u>Abbildung 116</u> zeigt die NO-Konzentrationen nach dem SDPF bei unterschiedlichen Dosiervarianten. Aufgrund der HWL-Dosierung sinken die NO-Emissionen mit steigendem Dosierverhältnis. Auch die NO₂-Emissionen werden durch die SCR-Reaktionen vermindert. Ab einem Dosierverhältnis von $\alpha = 1$ wird kein NO₂ am Ende des Filters gemessen, siehe <u>Abbildung 117</u>.



Abbildung 116: Stickstoffmonoxid nach SDPF bei unterschiedlichen HWL-Dosiermengen



Abbildung 117: Stickstoffdioxid nach SDPF bei unterschiedlichen HWL-Dosiermengen

Das Ausmaß der Stickoxidreduktion wird in <u>Abbildung 118</u> dargestellt. Ohne Dosierung wird kaum ein NO_x-Umsatz erreicht. Bei α = 0,5 werden bereits 50 % der Stickoxide reduziert. Durch die Überdosierung von α = 1,5 werden Umsatzraten von bis zu 96 % erreicht.



Abbildung 118: NOx-Umsatz am SDPF bei unterschiedlichen HWL-Dosiermengen

Die Lachgasbildung aufgrund der SCR-Nebenreaktionen ist am SDPF natürlich höher als am unbeschichteten Filter da neben der Rußschicht auch die SCR-Beschichtung

Regeneration des Filters bei gleichzeitiger Reduktion der Stickoxide

vorhanden ist. So werden hier größere N₂O-Emissionen gemessen. Anhand der Konzentrationsverläufe lässt sich jedoch wieder der Rußabbau anhand des CRT-Effektes beobachten, <u>Abbildung 119</u>. Die Lachgaskonzentration nimmt bei allen Varianten (außer wenn keine Dosierung durchgeführt wird) mit zunehmender Zeit ab. Je weniger HWL dosiert wird, desto stärker ist die Abnahme der N₂O-Konzentration. Der Rußabbau durch den CRT-Effekt vermindert sich also mit zunehmender HWL-Dosierung. Eine Erklärung liefert auch die Betrachtung der Reaktionsgleichungen des CRT-Effektes und der SCR-Reaktionen. Durch die NO₂-Reduktion anhand der SCR-Reaktionen steht weniger, oder kein NO₂ für die Reaktion mit dem Ruß zur Verfügung. Da der Rußabbau am SDPF allerdings viel stärker einbricht als am unbeschichteten Filter, muss eine weitere Ursache in Betracht gezogen werden. Nach Tang et al. [144] und Woog [145] werden Diffusionseffekte dafür verantwortlich gemacht. Wegen der starken Abnahme von NO₂ in der Filterwand durch die SCR-Reaktionen entsteht ein starker Konzentrationsgradient. Somit diffundiert NO₂ durch die Rußschicht und der CRT-Effekt wird verringert.

Der verminderte Rußabbau anhand der HWL-Dosierung wird auch durch die Filterwiegung bestätigt, siehe <u>Tabelle 27</u>. Bereits ab einem Dosierverhältnis von 0,5 wird die abgebaute Rußmenge von 9,5 g auf 5,7 g reduziert. Mit steigender HWL-Dosierung nimmt der Rußabbau nochmals ab.



Abbildung 119: Lachgaskonzentration nach SDPF

Tabelle 27: Rußabbau am SDPF durch den CRT-Effekt bei unterschiedlichen HWL-Dosiermengen

Variation Alpha [-]	0	0,5	1	1,5
Rußabbau [g]	9,5	5,7	3,7	3
Rußabbau [%]	64	39	25	20



Abbildung 120: CO-Konzentration nach SDPF

Auch die CO-Emissionen nehmen durch die HWL-Dosierung ab und spiegeln den verminderten Rußabbau durch den CRT-Effekt wieder, siehe <u>Abbildung 120</u>. Das Verhältnis der CO-Massenemissionen bezogen auf den Rußabbrand ist bei allen Variationen in etwa gleich groß.

Der unterschiedlich ausgeprägte Rußabbau über den CRT-Effekt wirkt sich auch stark auf das Gegendruckverhalten des Filters aus, <u>Abbildung 121</u>. Bei der stöchiometrischenund überstöchiometrischen Dosierung sinkt der Abgasgegendruck nur langsam und erreicht bei weitem nicht die niedrigen Werte der beiden anderen Versionen.


Abbildung 121: Differenzdruck am SDPF

7.2.3. Zusammenfassung des CRT-Effektes am SDPF

Der CRT-Effekt lässt sich auch am SDPF beobachten. Allerdings hat die dosierte HWL-Menge großen Einfluss auf die Effektivität des Rußabbaues. Ohne der HWL-Dosierung besteht kaum ein Unterschied in der Rußreduktion im Vergleich zum unbeschichteten Filter. Sobald jedoch HWL dosiert wird, nimmt der CRT-Effekt am SDPF rapide ab. Für die Reduktion des Rußes wird NO₂ benötigt, welches aber auch an den SCR-Reaktionen beteiligt ist. So wird also das für den CRT-Effekt benötigte NO₂ bereits durch die SCR-Reaktionen reduziert und der Rußabbau wird gehemmt. Weiters wird NO₂ in der Filterwand über die SCR-Reaktionen abgebaut und es entsteht ein starker Konzentrationsgradient wodurch NO₂ durch die Rußschicht diffundiert [145].

Ohne HWL-Dosierung wird unter oben angeführten Betriebsbedingungen etwa 64 % der Rußmasse im Filter abgebaut. Bei einer stöchiometrischen HWL-Dosierung (α = 1) werden nur noch 25 % abgebaut.

Für die Praxis bedeutet dies, dass die Reduktion des Rußes am SDPF über den CRT-Effekt vernachlässigt werden kann. Die Regeneration muss also zwangsläufig durch aktive Maßnahmen erfolgen.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Der Dieselmotor kann aufgrund des besseren Wirkungsgrades im Vergleich zum Ottomotor auch in Zukunft einen wichtigen Beitrag zur CO₂-Absenkung leisten. Für die der Dieselmotor allerdings nachweislich sauber sein. Akzeptanz muss Die Partikelemissionen werden mit Hilfe von geeigneten Filtern drastisch reduziert. Daneben müssen aber auch die Stickoxide in allen Kennfeldbereichen ausreichend vermindert werden. Dafür eignen sich sehr gut SCR-Systeme, welche aber eine gewisse Mindestabgastemperatur voraussetzen. Um die thermischen Verluste in der Abgasstrecke zu minimieren, kann die SCR-Beschichtung in den Partikelfilter integriert werden. Somit wird eine motornahe Anordnung erreicht und die Stickoxidreduktion kann früher erfolgen. Für den SCR-beschichteten Filter (SDPF) ergeben sich jedoch neue Partikelfiltration Herausforderungen da er zwei Funktionen, die und die Stickoxidreduktion, gleichzeitig erfüllen muss.

Die Untersuchungen am Motorprüfstand haben gezeigt, dass die Rußbeladung einen Einfluss auf den maximal möglichen NO_x-Umsatz am SDPF aufweist. Bei niedrigen Abgastemperaturen (180 – 250 °C) sorgt der Ruß für eine Verbesserung der NO_x-Konversion. Der Ruß wirkt in diesem Temperaturbereich als zusätzliche SCR-Beschichtung und vergrößert somit die katalytisch wirksame Oberfläche im Filter. Über 250 °C dreht sich dieser Effekt um. D. h. mit zunehmender Rußbeladung verschlechtert sich die NO_x-Konvertierung. Ab hier wirkt die Konkurrenzreaktion zur SCR-Reaktion, der CRT-Effekt. Beide Reaktionen benötigen Stickstoffdioxid um effizient abzulaufen. Erst beim letzten untersuchten Betriebspunkt knapp unter 500 °C wird kaum ein Unterschied in der NO_x-Konversion in Abhängigkeit der Rußbeladung gemessen. Hier spielt der CRT-Effekt eine geringere Rolle, da das Angebot von NO₂ im Rohabgas thermodynamisch bedingt niedrig ist. Auch der maximale NH₃-Speicherfüllstand des Filters wird von der Rußbeladung beeinflusst. Mit zunehmender Rußmasse steigt die speicherbare Menge an Ammoniak leicht.

Ein wichtiger Einflussfaktor für die Stickoxidkonvertierung ist das NO₂/NO_x-Verhältnis. Dieses kann am Motorprüfstand durch die Beschichtung des DOC's beeinflusst werden. Ein DOC mit einer niedrigen NO₂-Bildungsrate zeigt, dass die NO_x-Konvertierung im SDPF keine Änderung über der Rußbeladung aufweist. Erst ein DOC mit einer mittleren NO₂-Bildungsrate ruft im SDPF die oben angeführten Abhängigkeiten der NO_x-Konvertierung über der Rußbeladung auf.

Die Kombination des DOC's mit der höchsten NO₂-Ausbeute zeigt auch den größten Einfluss der Rußbeladung auf die NO_x-Konversion. Da im Temperaturbereich von 200 °C bis 250 °C mehr NO₂ als NO vorhanden ist, läuft zusätzlich zur schnellen SCR-Reaktion die NO₂-SCR-Reaktion ab. Diese bremst die Gesamtumsatzrate, welche im Vergleich zu

den anderen DOC-Kombinationen geringer ausfällt. Mit Hilfe des Rußes wird der NO_x-Umsatz in diesem Bereich deutlich verbessert, wodurch sich bei hohen Rußbeladungen auch am meisten Stickoxide reduzieren lassen. Über 300 °C ist der Verlauf ähnlich wie bei dem DOC mit der mittleren NO₂-Bildungsrate.

Neben dem Einfluss des Rußes auf die Stickoxidreduktion wurden auch Lachgasemissionen untersucht. Diese entstehen durch Nebenreaktionen entweder am DOC oder am SDPF. Es zeigt sich, dass mit höherem NO₂-Gehalt im Abgas und gleichzeitiger HWL-Dosierung auch mehr Lachgas im SDPF gebildet wird. Der zusätzliche Ruß sorgt dann bei niedrigen Temperaturen für einen minimalen Anstieg der Lachgaskonzentrationen, aber bei höheren Temperaturen für eine Verringerung der Lachgasbildung (bis ca. 4 ppm). Das Niveau der Lachgasemissionen fällt insgesamt sehr niedrig aus (max. 12 ppm).

Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit sind Untersuchungen zur DPF-Regeneration bei gleichzeitiger Stickoxidreduktion im Filter. Dazu wurden zahlreiche Variationen durchgeführt.

Die Regenerationstemperatur stellt einen wichtigen Parameter dar. Bei einer niedrigen Temperatur von 620 °C werden zwar die besten NO_x-Umsatzraten in der Regeneration erzielt, dafür wird der Ruß nur sehr langsam abgebrannt. Mit zunehmender Temperatur steigt der Rußabbrand. Allerdings nimmt die Stickoxidkonversion ab, da vermehrt Ammoniak oxidiert wird und nicht mit den Stickoxiden reagiert. Generell sollte eine kurze Regeneration angestrebt werden, d. h. eine hohe Regenerationstemperatur bevorzugt werden. Die höheren Stickoxidemissionen können in Kauf genommen werden, weil die Regenerationsdauer im Vergleich zur Temperaturabsenkung deutlich kürzer stattfinden kann. Auch die Wahrscheinlichkeit eines Abbruches der Regeneration durch äußere Einflüsse (Motor wird abgestellt, Leerlauf, Schubphase, etc.) wird verringert.

Die Dosiermenge der HWL zeigt nicht nur einen Einfluss auf die NO_x-Konversion, sondern wirkt sich auch auf den Rußabbrand aus. Je mehr HWL dosiert wird, desto geringer fällt der Rußabbrand aus. Dies könnte eventuell mit einer Anhebung der Regenerationstemperatur kompensiert werden. Vorsicht ist bei hohen Dosierraten jedoch geboten, da der NH₃-Schlupf am SCR-Katalysator verhindert werden muss.

Zum Vergleich wurde die Regeneration auch an einem katalytisch beschichteten Partikelfilter untersucht (ohne HWL-Dosierung), wo sich unter gleichen Randbedingungen deutlich mehr Ruß abbrennen lässt. Die Beschichtung sorgt einerseits, dass die Rußzündtemperatur herabgesetzt wird und andererseits oxidiert das gebildete Kohlenmonoxid sofort wieder. Das sorgt lokal für eine Temperaturerhöhung und

hat den schönen Nebeneffekt, dass keine CO-Emissionen emittiert werden. Auch der Gegendruck dieses Filters ist deutlich niedriger. Am cDPF werden aber keine Stickoxide reduziert! Damit am SDPF ähnlich viel Ruß in gleicher Zeit abbrennt, muss die Regenrationstemperatur entsprechend erhöht werden.

Da der SDPF keine katalytische Beschichtung aufweist, werden während der DPF-Regeneration auch CO-Emissionen gemessen. Es konnte gezeigt werden, dass auch am SDPF Kohlenmonoxid oxidiert und eine Abhängigkeit zur HWL-Dosierung vorhanden ist.

Neben der aktiven Regeneration können Filter auch passiv, über den CRT-Effekt, regeneriert werden. Bei den Reaktionen des Rußabbaues und der Stickoxidreduktion kommt es aber zu einem Konflikt, da beide Mechanismen NO₂ benötigen. Aufgrund der HWL-Dosierung wird der passive Rußabbau stark gehemmt. Daher ist dieser Effekt für den realen Betrieb vernachlässigbar.

Zusammenfassend können folgende Erkenntnisse aus der SDPF-Regeneration abgeleitet werden:

- Die Regeneration sollte möglichst kurz gehalten werden.
- Die Regeneration sollte bei einer hohen Rußbeladung erfolgen.
- Der Rußabbrand wird durch die HWL-Dosierung leicht reduziert. Durch eine Anhebung der Regenerationstemperatur kann dem entgegengewirkt werden.
- Mit steigender Regenerationstemperatur nimmt die Oxidationsneigung von Ammoniak zu, der NO_x-Umsatz sinkt. Eine Kompensation über die Dosiermenge ist begrenzt möglich, es darf nicht zum NH₃-Schlupf kommen.
- Bei gleichen Bedingungen ist ein katalytisch beschichteter Filter einem SDPF im Rußabbrand deutlich überlegen. Eine Kompensation ist wieder über die Regenerationstemperatur möglich.
- Die Dosierstrategie sollte währen der Regeneration angepasst werden, sodass ein möglichst hoher NO_x-Umsatz bei geringem NH₃-Schlupf (end of pipe) gewährleistet wird.
- Die passive Regeneration kann vernachlässigt werden. Die Regeneration muss aktiv erfolgen.
- Die CO-Emissionen während der DPF-Regeneration sind unkritisch und könnten sogar für die OBD genutzt werden (zusätzlicher CO-Sensor notwendig)

Diese Arbeit hat gezeigt, dass die Rußbeladung im Filter unter üblichen Betriebsbedingungen zum größten Teil einen positiven Einfluss auf die NO_x-Konvertierung aufweist. Für die aktive DPF-Regeneration müssen im Vergleich zu einem katalytisch-beschichteten Filter Nachteile beim Rußabbrand in Kauf genommen werden. Durch eine Anhebung der Regenerationstemperatur kann dem entgegengewirkt

werden. Dazu müssen die Filter aber eine entsprechende Alterungsstabilität aufweisen, welche hier nicht untersucht wurde.

Die Untersuchungen zeigen die grundlegenden Zusammenhänge des Rußes und der Entstickung im SDPF und dienen als Basis zur Auslegung und Applikation im Fahrzeug.

Literaturverzeichnis

- [1] Adolf, J.; Balzer, C.; Haase, F.; Lenz, B.; Lischke, A.; Knitschky, G.: Shell Nutzfahrzeug-Studie: Diesel oder alternative Antriebe womit fahren LKW und Bus morgen?, Hamburg: Shell Deutschland Oil GmbH, 2016.
- [2] Bosch: Diesel-Marktüberblick von China bis USA, Bosch, Presse-Information PI 8215 DS FF/af, 2013.
- [3] Wintrich, T.; Hammer, J.; Naber, D.; Raff, M.: Advanced diesel technology to meet multi-dimensional challenges of the diesel engine, 15. Stuttgart International Symposium: Springer Vieweg, ISBN 978-3-658-08843-9, 2015.
- [4] **Statistik Austria:** Webseite: www.statistik.at, [Online] https://www.statistik.at/web_de/statistiken/energie_umwelt_innovation_mobilitaet/ verkehr/strasse/kraftfahrzeuge_-_bestand/index.html, [Zugriff am 23.08.2017.].
- [5] **Diesel, R.:** Die Entstehung des Dieselmotors, Berlin: Springer, 1913.
- [6] **Delphi:** Webseite: www.delphi.com, Delphi, [Online] http://delphi.com/docs/default-source/worldwide-emissions-standards/delphiworldwide-emissions-standards-passenger-cars-light-duty-2016-7.pdf, [Zugriff am 28.03.2017.].
- [7] Europäisches Parlament: Verordnung zur Festsetzung von Emissionsnormen für neue Personenkraftwagen im Rahmen des Gesamtkonzepts der Gemeinschaft zur Verringerung der CO₂-Emissionen von Personenkraftwagen und leichten Nutzfahrzeugen, Verordnung (EG) Nr. 443/2009, 2009.
- [8] Umweltbundesamt: CO₂-Monitroing PKW 2016 Bericht über die CO₂-Emissionen neu zugelassener Pkw in Österreich, Wien: Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, 2016.
- [9] Kufferath, A.; Krüger, M.; Naber, D.; Hammer, J.: Verbrauch im Einklang mit Realemissionen - Die Zukunft dür den Diesel Pkw, 38. Internationales Wiener Motorensymposium: VDI, Reihe 12 Nr. 802 ISBN 978-3-18-380212-8, 2017.
- [10] Eder, T.; Weller, R.; Spengel, C.; Böhm, J.; Herwig, H.; Sass, H.; Tiessen, J.; Knauel, P.: Launch of the New Engine Family at Mercedes-Benz, 24th Aachen Colloquium Automobile and Engine Technology, 2015.
- [11] Merker, G. P.; Teichmann, R.: Grundlagen Verbrennungsmotoren: Funktionsweise, Simulation, Messtechnik, Springer Vieweg, ISBN 978-3-658-03194-7, 2014.
- [12] Joos, F.: Technische Verbrennung, Hamburg: Springer, ISBN-10 3-540-34333-4, 2006.

- [13] **Förtsch, G.; Heinholz, H.:** Handbuch Betrieblicher Immissionsschutz, Villingen-Schwenningen, Deutschland: Springer, ISBN 978-3-658-00005-9, 2013.
- [14] International Organization for Standardization: Exhaust emission measurement - Test-bed measurement of gaseous and particulate exhaust emissions, International Organization for Standardization, ISO 8178-1:2006, 2006.
- [15] Kweon, C.; Foster, D.; Schauer, J.; Okada, S.: Detailed Chemical Composition and Particle Size Assessment of Diesel Engine Exhaust, SAE Paper, SAE Technical Paper 2002-01-2670, doi:10.4271/2002-01-2670, 2002.
- [16] **Bockhorn, H.:** Soot Formation in Combustion, Universität Kaiserslautern: Springer, ISBN 978-3-642-85167-4, 1994.
- [17] Gruber, M.: Charakterisierung partikelförmiger Emissionen beim Dieselmotor und Untersuchung von Verminderungsmaßnahmen, Dissertation am IVK der TU Wien: VDI Verlag, Reihe 12, Nr.: 507, ISBN 3-18-350712-9, 2003.
- [18] Kuhn, N.; Klapötke, T. M.: Allgemeine und Anorganische Chemie, Springer, ISBN 978-3-642-36865-3, 2014.
- [19] Warnatz, J.; Maas, U.; Dibble, R. W.: Verbrennung: Physikalisch-Chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung, Bd. 3. Auflage, Heidelberg, Stuttgart, Berkeley: Springer-Verlag, ISBN 3-540-42128-9, 2001.
- [20] **Bundesamt für Umwelt BAFU:** Stickoxide (NO_x) im Blickfeld, Schweiz: BAFU, Faktenblatt, 17. September 2008.
- [21] **Pucher, E.:** Unsere Luft Was man über die Luftbelastung wissen sollte, Wien: ÖAMTC, ISBN: 978-3-200-03836-3, 2014.
- [22] **Eidgenössische Kommission für Lufthygiene (EKL):** Stickstoffhaltige Luftschadstoffe in der Schweiz, Schweiz: Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL), Schriftenreihe Umwelt Nr. 384, 2005.
- [23] Sitzmann, H.; Steinbrecht, K.: Webseite: RÖMPP, Georg Thieme Verlag KG, Februar 2012. [Online] https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-01-02123#0005, [Zugriff am 03.Dezember.2014.].
- [24] DiGiulio, C. D.; Pihl, J. A.; Parks II, J. E.; Amiridis, M. D.; Toops, T. J.: Passiveammonia selective catalytic reduction (SCR): Understanding NH₃ formation over close-coupled three way catalysts (TWC), Elsevier, Catalysis Today 231 (2014) 33-45, 2014.
- [25] Gerstl, H.: Ermittlung des Emissions- und Umsatzerhaltens von NO_x-Speicherkatalysatoren, TU Wien: Institut f
 ür Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik, Diplomarbeit, 2011.

- [26] Sitzmann, H.: Webseite: RÖMPP, Georg Thieme Verlag KG, September 2013. [Online] https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-19-04121#0004, [Zugriff am 13.Jänner.2015.].
- [27] Stocker, T. F.; Qin, D.; Plattner, G.-K.; Tignor, M.; Allen, S.; Boschung, J.; Nauels, A.; Xia, Y.; Bex, V.; Midgley, P.: Climate Change 2013: The Physical Science Basis, Cambridge: Report of the interngovernmental panel on climate change, ISBN 978-1-107-05799-1, 2013.
- [28] Neuberger, E.: Lachgas und Methan in der Abgasnachbehandlung von Pkw-Dieselmotoren, Lehrstuhl für Verbrennungskraftmaschinen: Technische Universität Kaiserslautern, ISBN 978-3-943995-99-2, 2015.
- [29] Geldsetzer, F.; Blaß, W.: Webseite: RÖMPP, Georg Thime Verlag KG, Dezember 2009. [Online] https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-16-03166, [Zugriff am 15.Jänner.2015.].
- [30] Schweizerische Eidgenossenschaft: Bundesamt für Gesundheit BAG: Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Schweiz, 2012.
- [31] **Gerthsen, T.:** Chemie für den Maschinenbau 1, Karlsruhe: Universitätsverlag Karlsruhe, ISBN: 978-3-86644-079- 1, 2006.
- [32] **Deutsches Institut für Normung:** Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge Dieselkraftstoff - Anforderungen und Prüfverfahren, DIN EN 590:2014-04, 2014-04.
- [33] Basshysen, R. v.; Schäfer, F.: Handbuch Verbrennungsmotor, Springer Vieweg, ISBN 978-3-658-04677-4, 2015.
- [34] Sahin, Z.; Tuti, M.; Durgun, O.: Experimental investigation of the effects of water adding to the intake air on the engine performance and exhaust emissions in a DI automotive diesel engine, Technical University Trabzon, Turkey: Elsevier, Fuel 115 (2014) 884-895, 2012.
- [35] Weber, B.: Koordinationschemie, Bayreuth Deutschland: Springer Verlag, ISBN 978-3-642-41684-2, 2014.
- [36] Merker, G. P.; Schwarz, C.: Grundlagen Verbrennungsmotoren, Vieweg+Teibner, ISBN 978-3-8348-0740-3, 2009.
- [37] Job, G.; Rüffler, R.: Physikalische Chemie, Vieweg+Teibner Verlag | Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH 2011, ISBN 978-3-8351-0040-4, 2011.
- [38] **Weissel, W.:** Entwicklung von neuen Ansätzen zur On Board Diagnose, Wien: Institut für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik, Dissertation B10044, 2010.
- [39] **Roppertz, K. M.:** Experimentelle Untersuchung der Platinoxidbildung an einem kommerziellen Dieseloxidationskatalysator unter Variation äußerer Parameter, Karlsruher Institut für Technologie: Diplomarbeit am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften, 2012.

- [40] Leonhard, T.; Flörchinger, P.; Degen, A.; Held, W.; Hinze, S.; Pott, E.: Keramische Hochleistungsträger für Pkw-Abgaskatalysatoren; Hexagonale und quadratische Zellgeometrien im Emissionsvergleich, Vieweg Verlag, MTZ 5/2003 Jahrgang 64, 2003.
- [41] Knon, H.; Brenscheidt, T.; Flörchinger, P.: Keramische Ultradünnwandträger für zukünftige Emissionsanforderungen, Corning GmbH Wiesbaden: Vieweg Verlag, MTZ 9/2001 Jarhgang 62, 2001.
- [42] Hülsenberg, D.: Keramik Wie ein alter Werkstoff hochmodern wird, TU Ilmenau, Deutschland: Springer Vieweg, ISBN 978-3-642-53882-7, 2014.
- [43] **Hagelüken, C.:** Autoabgaskatalysatoren, Technische Akademie Esslingen, Deutschland: expert verlag, ISBN 3-8169-1932-4, 2001.
- [44] Maus, W.; Brück, R.; Konieczny, R.; Scheeder, A.: Der E-Kat als Thermomanangementlösung in modernen Fahrzeuganwendungen, Lohmar: Springer, MTZ 5/2010 71. Jahrgang, 2010.
- [45] Chan, D.: Thermische Alterung von Dieseloxidationskatalysatoren und NO_x-Speicherkatalysatoren, Karlsruher Institut f
 ür Technologie (KIT): KIT Scientific Publishing, ISBN 978-3-7315-0162-6, 2014.
- [46] Reif, K.: Dieselmotor-Management im Überblick, Bd. 2. Auflage, Duale Hochschule Baden-Württemberg: Springer Vieweg, ISBN 978-3-658-06554-6, 2014.
- [47] Görsmann, C.; Rawson, S.; Robb, L.; Taylor, M.: Nachrüst-SCRT-System mit minimalen Sekundäremissionen (NH₃, NO₂, N₂O), 10. FAD-Konferenz, Dresden: Förderkreis Abgasnachbehandlungstechnologien für Dieselmotoren, Beiträge S.155-171, 2012.
- [48] Spurk, P. C.; Frantz, S.; Schütze, F.-W.; Noack, H.-D.; Müller, W.: Die NO₂-Bildung am DOC/DPF-System - Eine Systemanalyse, "Forum am Schlosspark" Ludwigsburg: 6. Internationales Forum Abgas- und Partikel-Emissionen, ISBN 978-3-00-028287-4, 2010.
- [49] **Kureti, S.:** Vorlesung WS 07/08: Angewandte heterogene Katalyse, Technische Hochschule Karlsruhe, 2007.
- [50] Rohr, F.; Sundararajan, A.; Müller, W.; Heiml, O.; Dornoff, J.: Neue, effiziente NOx Speicherkatalysatoren für die EU6 Serieneinführung des BMV 330d, Aachen: 17. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik, 2008.
- [51] Philipp, S.: Untersuchungen zur NO_x-Einspeicherung an Ceroxid mittels IR-Spektroskopie in diffuser Reflexion, Darmstadt: Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt, Dissertation, 2007.

- [52] Grißtede, I.; Müller, E.; Bremm, S.; Balthes, O.; Keppeler, B.: Diesel-NOx-Speicherkatalysatoren für Europa: Weiterentwicklung auf Metallsubstraten, 18. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik, 2009.
- [53] Müller, W.; Göbel, U.; Kreuzer, T.; Leyrer, J.; Matutt, A.: Innovative Abgasnachbehandlungskonzepte mit NOx-Speicherkatalysatoren für die strahlgeführte Benzindirekteinspritzung, 27. Internationales Wiener Motorensymposium, 2006.
- [54] Günthenke, A.; Chatterjee, D.; Weibel, M.; Waldbüßer, N.; Thinschmidt, B.; Koci, P.; Marek, M.; Kubicek, M.: Simulation Of NOx Storage and Reduction Catalyst: Model Development And Application, 2007 World Congress Detroit, Michigan: SAE Techical Paper, 2007-01-1117, 2007.
- [55] Pihl, J. A.; Parks II, J. E.; Daw, C. S.; Root, T. W.: Product Selectivity During Regeneration of Lean NO_x Trap Catalysts, Toronto: SAE Technical Paper, 2006-01-3441, 2006.
- [56] Schütte, T.: Ablagerungs- und Alterungsverhalten wässriger Harnstofflösung bei selektiver katalytischer Reduktion von Stickoxidemissionen, Universität Lüneburg: Dissertation, 2010.
- [57] Borealis Agrolinz Melamine Gmbh: Technisches Merkblatt AdBlue, Linz, 2014.
- [58] Koebel, M.; Elsener, M.; Kleemann, M.: Urea-SCR: a promising technique to reduce NO_x emissions from automotive diesel engines, Paul Scherrer Institute, Schwitzerland: Elsevier, Catalysis Today 59 (2000) 335-345, 2000.
- [59] Piazzesi, G.: The Catalytic Hydrolysis of Isocyanic Acid (HNCO) in the Urea-SCR Process, Zürich: ETH Zürich, Dissertation ETH No. 16693, 2006.
- [60] Fischer, M.; Spurk, P. C.: Adaption und Optimierung von SCR Systemen für Diesel Pkw, "Forum am Schlosspark" Ludwigsburg: 6. Internationales Forum Abgas- und Partikel-Emissionen, 2010.
- [61] Bitto, R.: Weiterentwicklung der Harnstoffaufbereitung zur Selektiven Katalystischen Reduktion von Stickoxiden in einer Dieselabgasanlage, TU Wien: Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Kraftfahrzeugbau, Diplomarbeit B08004, 2008.
- [62] Bernhard, A. M.; Peitz, D.; Elsener, M.; Wokaun, A.; Kröcher, O.: Hydrolysis and thermolysis of urea and its decomposition byproducts biuret, cyanuric acid and melamine over anatae TiO2, Paul Scherrer Institut, Switzerland: Elsevier, Applied Catalysis B: Environmental 115-116 (2012) 129-137, 2012.
- [63] Bitto, R.: Herausforderungen und Lösungsansätze bei der Gestaltung von Dieselabgasanlagen zur Selektiven Katalystischen Reduktion, TU Wien: Institut für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik, Dissertation B14001, 2014.

- [64] Schaber, P. M.; Colson, J.; Higgins, S.; Thielen, D.; Anspach, B.; Brauer, J.: Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel, Department of Chmistry and Biochmistry, Canisius College, Buffalo: Elsevier, Thermochimica Acta 424 (2004) 131-142, 2004.
- [65] Jacob, E.; Müller, R.; Scheeder, A.; Cartus, T.; Mai, H.-P.; Paulus, M.; Spengler, J.: Hochleistungs-SCR-Katalysatorsystem: Garant für niedrigste NO_x-Emission, 27. Internationales Wiener Motorensymposium 2006, 2006.
- [66] Kompio, P. G. W. A.: Der Einfluss von Hochtemperaturbehandlungen auf V₂O₅-WO₃/TiO₂-Katalysatoren für die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden mit Ammoniak, Ruhr-Universität Bochum: Lehrstuhl für Technische Chemie: Dissertation, 2010.
- [67] Shule, Z.; Qin, Z.: Surface characterization studies on the interaction of V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst for low temperature SCR of NO with NH₃, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing: Elsevier, Journal of Solid State Chemistry 221 (2015) 49-56, 2014.
- [68] Kröcher, O.: Aspects of catalyst development for mobile urea-SCR systems From Vanadia-Titania catalysts to metal-exchanged zeolites, Paul Scherrer Institute, Villigen, Switzerland: Elsevier, Studies in Surface Science and Catalysis Volume 171, 2007, Pages 261-289, 2007.
- [69] Devadas, M.; Kröcher, O.; Elsener, M.; Pfeifer, M.; Demel, Y.; Mussmann, L.: Characterization and catalytic inverstigation of Fe-ZSM5 for urea-SCR, Paul Scherrer Institute, Switzerland: Elsevier, Catalysis Today 119 (2007) 137-144, 2007.
- [70] Girard, J. W.; Montreuil, C.; Kim, J.; Cavataio, G.; Lambert, C.: Technical Advantages of Vanadium SCR Systems for Diesel NOx Control in Emerging Markets, Ford Motor Company: SAE Technical Paper, 2008-01-1029, 2008.
- [71] Bosch, H.; Janssen, J.; van den Kerkhof, F. M. G.; Oldenziel, J.; van Ommen, J. G.; Ross, J. R. H.: The activity of supported vanadium oxide catalysts for the selective reduction of NO with ammonia, Twente University of Tehcnology, Netherlands: Elsevier, Applied Catalysis Volume 25, Issues 1-2, 15 August 1986, Pages 239-248, 1986.
- [72] Held, W.; Emmerling, G.; Döring, A.; Richter, K.; Jacob, E.; Scheeder, A.; Müller, R.; Brück, R.: Katalysatortechnologien für schwere Nutzfahrzeuge im EU VI und US2010 Zeitalter; Die Herausforderung der Stickoxid- und Partikelverminderung für zukünftige Motoren, 28. Internationales Wiener Motorensymposium, 2007.

- [73] Koebel, M.; Madia, G.; Elsener, M.: Selective catalytic reduction on NO and NO₂ at low temperatures, Paul Scherrer Institute, Switzerland: Elsevier, Catalysis Today 7, (2002) 239-247, 2002.
- [74] **Klimczak, M.:** Entwicklung und Anwendung einer Technologie zur Untersuchung der chemischen Desaktivierung von SCR-Katalysatoren durch anorganische Gifte, Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt, Dissertation, 2010.
- [75] Koebel, M.; Elsener, M.; Madia, G.: Reaction Pathways in the Selective Catalytic Reduction Process with NO and NO₂ at Low Temperatures, Paul Scherrer Institute, Switzerland: Ind. Eng. Chem. Res., 2001, 40, 52-59, 2001.
- [76] Devadas, M.; Kröcher, O.; Elsener, M.; Wokaun, A.; Söger, N.; Pfeifer, M.; Demel, Y.; Mussmann, L.: Influence of NO₂ on the selective catalytic reduction of NO with ammonia over Fe-ZSM5, Paul Scherrer Institute, Switzerland; Umicore AG Germany: Elsevier, Applied Catalysis B: Environmental 67 (2006) 187-196, 2006.
- [77] Madia, G.; Koebel, M.; Elsener, M.; Wokaun, A.: Side Reactions in the Selective Catalytic Reduction of NO_x with Various NO₂ Fractions, Paul Scherrer Institute, Villigen, Switzerland: Ind. Eng. Chem. Res., 2002, 41, 4008-4015, 2002.
- [78] **Walz, C.:** NO_x-Minderung nach dem SCR-Verfahren: Untersuchungen zum Einfluß des NO₂-Anteils, Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe, Dissertation, 2000.
- [79] Shrestha, S.; Harold, M. P.; Kamasamudram, K.; Yezerets, A.: Selective oxidation of ammonia on mixed and dual-layer Fe-ZSM-5 + Pt/Al₂O₃ monolithic catalysts, University of Houston, USA: Elsevier, Catalysis Today 231 (2014) 105-115, 2014.
- [80] Colombo, M.; Nova, I.; Tronconi, E.; Schmeißer, V.; Bandl-Konrad, B.; Zimmermann, L. R.: Experimental and modeling study of a dual-layer (SCR+PGM) NH₃ slip monolith catalyst (ASC) for automotice SCR after treatment systems. Part 2. Validation of PGM kinetics and modeling of the dual-Layer ASC monolith, Laboratorio di Catalisi e Processi Catalitici, Politecnico di Milano, Italy and Daimler AG, Stuttgart, Germany: Elsevier, Applied Catalysis B: Environmental 142-143 (2013) 337-343, 2013.
- [81] **Mayer, A.:** Minimierung der Partikelemissionen von Verbrennungsmotoren, Expert-Verlag, ISBN 3-8169-2430-1, 2004.
- [82] Schäfer-Sindlinger, A.; Vogt, C. D.: Filtermaterialien für die additivgestützte und katalytische Dieselpartikelreduktion, Vieweg Verlag, MTZ 3/2003 Jahrgang 64, 2003.
- [83] Becker, C.; Reinsch, B.; Strobel, M.; Frisse, H.-P.; Fritsch, A.: Dieselpartikelfilter aus Cordierit - Aufbau und Regenerationsmanagement, MTZ, MTZ 06/2008 S.494-501 Jahrgang 69, 2008.

- [84] **HJS Emission Technology:** Lieferprogramm Diesel-Partikelfilter, Menden/Sauerland, 2013.
- [85] **Jordan, F.:** Untersuchungen zum Partikelabscheideverhalten submikroner Partikel in Faserfiltern im elektrischen Feld, Duisburg: Fachbereich Elektrotechnik der Gerhard-Mercator-Universität, Dissertation, 2001.
- [86] **Peck, R. S.:** Experimentelle Untersuchung und dynamische Simulation von Oxidationskatalysatoren und Diesel-Partikelfiltern, Universität Stuttgart: Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Dissertation, 2007.
- [87] **Friedlander, S. K.:** Theory of Aerosol Filtration, John Hopkins University, Baltimore: industrial and engineering chemistry, Vol. 50, No. 8, 1958.
- [88] Lee, K. W.; Liu, B. Y. H.: Theoretical Study of Aerosol Filtration by Fibrous Filters, University of Minnesota, Minneapolis: Elsevier, Aerosol Science and Technology 1:2, 147-161, 2007.
- [89] Colbeck, I.; Lazaridis, M.: Aerosol Science: Technology and Applications, Wiley, ISBN 978-1-119-97792-6, 2014.
- [90] Petasch, U.; Mammitzsch, L.; Beckert, W.; Adler, J.; Cheng, L.; Wiegmann, A.: Hocheffiziente keramsiche Filtermedien f
 ür die Ru
 ßpartikelfiltration, 10. FAD-Konferenz Dresden: F
 örderkreis Abgasnachbehandlungstechnologien f
 ür Dieselmotoren e.V., Beitr
 äge S.281-293, 2012.
- [91] Guan, B.; Zhan, R.; Lin, H.; Huang, Z.: Review of the state-of-the-art of exhaust particulate filter technology in internal combustion engines, Shanghai Jiao Tong University: Elsevier, Journal of Environmental Management 154 (2015) 225-258, 2015.
- [92] Sandra, F.; Ballestero, A.; NGuyen, V. L.; Tsampas, M.; Vernoux, P.; Balan, C.; Iwamoto, Y.; Demirci, U.; Miele, P.; Bernard, S.: Silicon carbide-based membranes with high soot particle filtration efficency, durability and catalytic activity for CO/HC oxidation and soot combustion, Institut Europeen des Membranes, France: Elsevier, Journal of Membrane Science 501 (2016) 79-92, 2016.
- [93] **Johnson, T.:** Review of Diesel Emissions and Control, Corning Inc.: SAE International, SAE Technical Paper 2010-01-0301, 2010.
- [94] Jacob, E.; Lämmermann, R.; Pappenheimer, A.; Rothe, D.: Ein Abgasnachbehandlungssystem für Euro 4, MTZ, Sonderdruck MTZ 6/2005 Jahrgang 66, 2005.
- [95] Brück, R.; Hirth, P.; Konieczny, R.: Der PM-Metalit; Erfahrungen mit dem Nebenstrom Partikelfiltersystem hinsichtlich Reduzierung von Partikelanzahl und -Masse bei PKIW- und LKW-Anwendungen, 4. Internationales Forum Abgas- und

Partikelemissionen "Forum am Schlosspark" Ludwigsburg: AVL Deutschland, ISBN 9783000182075 S. 93-107, 2006.

- [96] **Mollenhauer, K.; Tschöke, H.:** Handbuch Dieselmotor, Berlin: Springer Verlag, ISBN 978-3-540-72164-2, 2007.
- [97] Maus, W.; Brück, R.; Hodgson, J.; Vorsmann, C.: Elektrostatischer Partikelfilter zur Reduktion der Nanopartikel, MTZ, MTZ 02/2011 116-121 72. Jahrgang, 2011.
- [98] Konstandopoulos, A. G.; Kostoglou, M.; Skaperdas, E.; Papaioannou, E.; Zarvalis, D.; Kladopoulou, E.: Fundamental Studies of Diesel Particulate Filters: Transient Loading, Regeneration and Aging, SAE Technical Paper Series 2000-01-1016, ISSN 0148-7191, 2000.
- [99] Rothe, D.; Knauer, M.; Emmerling, G.; Deyerling, D.; Niessner, R.: Emissions during active regeneration of a diesel particulate filter on a heavy duty diesel engine: Sationary tests, MAN Truck & Bus AG, Germany: Elsevier, Journal of Aerosol Science 90 (2015) 14-25, 2015.
- [100] Karsten, W.; Schloß, H.; Goy, M.: Kompakter und regelbarer Diesel-Vollstrombrenner zur Regeneration von Partikelfiltern bei NRMM-Anwendungen, 11. FAD Konferenz Dresden: Förderkreis Abgasnachbehandlungstechnologien für Dieselmotoren e.V., Beiträge S. 39-47, 2013.
- [101] **HUSS:** Dieselpartikelfilter mit elektrischer Regeneration, Dresden: www.hussgroup.com, Produktbroschüre, 2013.
- [102] Palma, V.; Ciambelli, P.; Meloni, E.; Sin, A.: Catalytic DPF microwave assisted active regeneration, University of Salerno, Italy: Elsevier, Fuel 140 (2015) 50-61, 2015.
- [103] Pallavkar, S.; Kim, T.-H.; Rutman, D.; Lin, J.; Ho, T.: Active Regeneration of Diesel Particulate Filter Employing Microwave Heating, Lamar University, Texas: Industrial & Engineering Chemistry Research, Ind. Eng. Chem. Res. 2009 48 (1) 69-79, 2009.
- [104] Willems, F.; Creyghton, Y.; Van Gulijk, C.; Oonk, H.; Maisuls, S.: Experimental Study into Plasma-Assisted PM Removal for Diesel Engines, SAE Technical Paper, 2003-01-1878, 2003.
- [105] Kozlik, C.: Untersuchungen zum Regenerationsverhalten von Dieselpartikelfiltern, TU Wien: Institut f
 ür Verbrennungskraftmaschinen und Kraftfahrzeugbau, Diplomarbeit, 2004.
- [106] **Reif, K.:** Dieselmotor-Management, Bd. 5. Auflage, Duale Hochschule Baden-Württemberg: Springer Vieweg, ISBN 978-3-8348-1715-0, 2012.
- [107] **Fasolo, B.; Hardy, J.-P. ; Leroy, K.:** Abgas-Kraftstoffeinspritzsystem für effiziente DPF-Regeneration, MTZ, 07-08|2009 Jahrgang 70, 2009.

- [108] Dou, D.: Application of Diesel Oxidation Catalyst and Diesel Particulate Filter for Diesel Engine powerded non-Road Machines, John Deere Power Systems Division, Waterloo, USA, Platinum Metals Rev., 2012, 56, (3), 144-154, 2012.
- [109] Fanick, E. R.; Valentine, J. M.: Emissions Reduction Performance of a Bimetallic Platinum/Cerium Fuel Borne Catalyst with Several Diesel Particulate Filters on different Sulfur Fuels, SAE 2001 Word Congress, Detroit, Michigan: SAE Technical Paper Series, 2001-01-0904, 2001.
- [110] United States Environmental Protection Agency: Webseite: List of Registered Diesel Additives, EPA - United Satates Environmental Protection Agency, 05.08.2015, [Online] http://www.epa.gov/otaq/fuels/registrationfuels/web-dies.htm, [Zugriff am 17.09.2015.].
- [111] **Bundesamt für Umwelt BAFU:** Partikelfiltersystem-Typen mit Konformitätsbescheinigung nach LRV, Schweiz, 2015.
- [112] **Mayer, A.; Lemaire, J.; Czerwinski, J.:** VERT Filter List VERT certified Particle Filter Systems for Combustion Engines, Switzerland: VERT Association, 2015.
- [113] Song, J.; Wang, J.; Boehman, A.: The role of fuel-borne catalyst in diesel particulate oxidation behavior, The Energy Institute, Pennsylvania: Elsevier, Combustion and Flame 146 (2006) 73-84, 2006.
- [114] Zhang, Z.-H.; Balsubramanian, R.: Influence of an iron-based fuel-borne catalyst on physicochemical and toxicological characteristics of particulate emissions from a diesel engine, National University of Singapore: Elsevier, Applied Energy 146 (2015) 270-278, 2015.
- [115] Nash, D. G.; Swanson, N. B.; Preston, W. T.; Yelverton, T.; Roberts, W. L.; Wendt, J. O.: Environmental implications of iron fuel borne catalysts an their effects on diesel particulate formation and composition, Elsevier, Journal of Aerosol Science 58 (2013) 50-61, 2013.
- [116] Salvat, O.; Marez, P.; Belot, G.: Passenger Car Serial Application of a Particulate filter System on a Common Rail Direct Injection Diesel Engine, PSA Peugot Citroen: SAE Technical Paper Series, 2000-01-0473, 2000.
- [117] Terres, F.; Michelin, J.; Weltens, H.: Partikelfilter f
 ür Diesel-Pkw Beladungsund Regenrationsverhalten, Vieweg Verlag, MTZ 7-8/2002 S. 568-577 Jahrgang 63, 2002.
- [118] Liebsch, S.: Katalytische Partikeloxidation im Kontext von Harnstoff-SCR und Partikelkonfektionierung, Technische Universität Dresden: Fakultät für Verkehrswissenschaften, Dissertation, 2005.
- [119] **Pérez, V.; Bueno-López, A.:** Catalytic regeneration of Diesel Particulate Filters: Comparison of Pt and CePr active phases, Department of Inorganic Chemistry,

University of Alicante, Spain: Elsevier, Chemical Engineering Journal 279 (2015) 79-85, 2015.

- [120] Guellén-Hurtado, N.; García-García, A.; Bueno-López, A.: Active oxygen by Ce-Pr mixed oxide nanoparticles outperform diesel soot combustion Pt catalysts, Department of Inorganic Chemistry, University of Alicante, Spain: Elsevier, Applied Catalysis B: Environmental 174-175 (2015) 60-66, 2015.
- [121] **Twigg, M. V.; Wilkins, A.; Will, N.:** Emission control, Johnson Matthey Public Limited Company: Europe Patent, EP19970307691, 1998.
- [122] Cooper, B. J.; Jung, H. J.; Thoss, J. E.: Treatment of diesel exhaust gases, Johnson Matthey Inc.: US Patent, US4902487 A, 1990.
- [123] Haralampous, O. A.; Koltsakis, G. C.: Back-Diffusion Modeling of NO₂ in Catalyzed Diesel Particulate Filters, Aristotle University Thessaloniki, Greece: ACS Publications, Ind. Eng. Chem. Res. 2004, 43, 875-833, 2004.
- [124] Lylykangas, R.; Maunula, T.: Particle Oxidation catalyst for heavy-dury diesel engines, Vieweg Verlag, Auto Technology Volume 2, Issue 5, pp 57-59, 2002.
- [125] Kaltwasser, T.: PURIclean Neue DPF Reinigungstechnologie, 10. FAD-Konferenz, Dresden: Förderkreis Abgasnachbehandlung dür Dieselmotoren, Beiträge S. 173-184, 2012.
- [126] Dittler, A.; Gärtner, U.: Ascheentfernung aus Partikelfiltern durch Flüssigreinigung, 11. FAD-Konferenz, Dresden: Förderkreis Abgasnachbehandlungstechnologien für Dieselmotoren, Beiträge S. 111-121, 2013.
- [127] Harth, K.; Kumar, S.; Burk, P.; Stiebels, S.; Mueller-Stach, T.; Neubauer, T.: Intelligente Katalysatorentechnologien für zukünftige Emissionskontrolle in Fahrzeugen, BASF Corporation USA: 33. Internationales Wiener Motorensymposium 2012, 2012.
- [128] Tronconi, E.; Nova, I.; Koltsakis, G.; Karamitros, D.; Maletic, B.; Markert, N.; Chatterjee, D.; Hehle, M.: Interaction of NO_x Reduction and Soot Oxidation in a DPF with Cu-Zeolite SCR Coating, Springer Verlag, Emiss. Control Sci. Technol. (2015) 1:134-151, 2015.
- [129] Schmitt, A.: Beitrag zur NO_x Emissionsminderung für Niedrig-Emissions-Fahrzeuganwednungen mittels Selektiver-Katalytischer-Reduktion, Technische Universität Darmstadt: Fachbereich Maschinenbau, Dissertation, 2013.
- [130] Fischer, M.; Kojima, H.; Mito, T.; Ohya, N.; Haga, H.; Sato, N.; Beidl, C.: Efficiency Optimaziation of SCR Coated Particle Filters, 23rd Aachen Colloquium Automobile and Engine Technology, 2014.
- [131] **Park, S.-Y. ; Rutland, C.:** Analysis of SCR performance differences caused from flow characteristics of wall flow and flow through type substrate: A simulation study,

University of Wisconsin-Madison: Elsevier, Chemical Engineering Science 88 (2013) 69-78, 2013.

- [132] Schommers, J.; Leweux, J.; Betz, T.; Huter, J.; Jutz, B.; Knauel, P.; Renner, G.; Sass, H.: Der neue Vierzylinder-Dieselmotor für Pkw von Mercedes-Benz, Stuttgart: Springer Verlag, MTZ 12/2008 Jahrgang 69 S.1000-1009, 2008.
- [133] Günel, R. Z.: Bewertung von Dieseloxidationskatalysatoren unter spezieller Berücksichtigung der NO₂-Bildungsrate, TU Wien: Institut für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik, Diplomarbeit B12005, 2012.
- [134] Mehring, M.; Elsener, M.; Kröcher, O.: Selective Catalytic Reduction of NO_x with Ammonia over Soot, Paul Scherrer Institute, Switzerland: American Chemical Society Publications, ACS Catal. 2012, 2, 1507-1518, 2012.
- [135] Mehring, M.; Elsener, M.; Kröcher, O.: Diesel Soot Catalyzes the Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃, Paul Scherrer Institute, Switzerland: Springer, Top Catal (2013) 56:440-445, 2013.
- [136] Gifhorn, A.; Meyer-Pitroff, R.: Einfluß abgasspezifischer Parameter auf die N₂O-Bildung am Pd/Rh-Katalysator, Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie der Technischen Universität München: Motortechnische Zeitschrift, MTZ 59 (1998) 6, 1998.
- [137] Hausberger, S.: N₂O aus mobilen Quellen, Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik, TU-Graz: ACCC-Workshop "N₂O und das Kyoto-Ziel", 1997.
- [138] Koci, P.; Bartova, S.; Mracek, D.; Marek, M.; Choi, J.-S.; Kim, M.-Y.; Pihl, J.; Partridge, W.: Effective Model for Prediction of N₂O and NH₃ Formation During the Regeneration of NO_x Storage Catalyst, Springer Science+Business Media New York, Top Catal (2013) 56:118-124, 2013.
- [139] Kapteijn, F.; Rodriguez-Mirasol, J.; Moulijn, J.: Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide, University of Technology Delft, Department of Chemical Engineering, Netherlands: Elsevier, Applied Catalysis B: Environmental 9 (1996) 25-64, 1996.
- [140] Arnal, C.; Alzueta, M.; Millera, A.; Bilbao, R.: Inlfuence of water vapor addition on soot oxidation at high temperature, University of Zaragoza, Spain: Elsevier, Energy 43 (2012) 55-63, 2012.
- [141] Boger, T.; Gunasekaran, N.; Bhargava, R.; Bischof, C.: Partikelfiltertechniken für DI-Ottomotoren, Corning New York: Springer, MTZ 06/2013 74. Jahrgang, 2013.
- [142] Braun, T.; Lückert, P.; Duvinage, F.; Mackensen, A.: Mercedes-Benz diesel technology OM654 near-engine-mounted SCR system for WLTP and RDE, 16.

Internationales Stuttgarter Symposium: Springer Fachmedien Wiesbaden, DOI 10.1007/978-3-658-13255-2_19, 2016.

- [143] Schejbal, M.; Stepanek, J.; Marek, M.; Koci, P.; Kubicek, M.: Modelling of soot oxidation by NO₂ in vorious types of diesel particulate filters, Institute of Chemical Technology Prague: Elsevier, Fuel 89 (2010) 2365-2375, 2010.
- [144] Tang, W.; Youngren, D.; SantaMaria, M.; Kumar, S.: On-Engine Investigation of SCR on Filters (SCRoF) for HDD Passive Applications, SAE, Int. J. Engines 6(2):862-872, 2013.
- [145] Woog, T.: Neue Herausforderungen bei einem Abgasnachbehandlungssystem mit integrierter SCR/DPF-Kombination am PKW-Dieselmotor, TU Wien: Institut für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik, Dissertation B14016, 2014.
- [146] **Hagen, J.:** Chemiereaktoren: Auslegung und Simulation, Weinheim : Wiley-VCH, ISBN 3-527-30827-X, 2004.
- [147] **Holderbaum, B.:** Dosierstrategie für ein SCR-System zur NOx-Reduktion im Diesel-PKW, Technische Hochschule Aachen, Dissertation, 2009.
- [148] **KATEC Katalysatoren Gmbh + CO. Vertriebs KG:** Webseite: www.kateccatalysts.com, [Online] http://kateccatalysts.com/download_upload/2021277446kap_5.pdf, [Zugriff am 04.05.2017.].

Lebenslauf

Persönliche Daten

Vor- und Nachname Geburtsdatum Geburtsort Familienstand Staatsbürgerschaft



Beruflicher Werdegang

09/2011 – dato	Projektassistent am Institut für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik der Technischen Universität Wien
03/2010 – 09/2011	Projektmitarbeiter am Institut für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik der Technischen Universität Wien
07/2002 – 08/2003	Grundwehrdiener und Zeitsoldat bei der Militärmusik des Militärkommandos Niederösterreich
Ausbildung	
11/2011 – dato	Doktoratsstudium der technischen Wissenschaften Technische Universität Wien "Wechselwirkung des Rußes und der Entstickung im SCR-beschichteten Partikelfilter unter speziellen Betriebsbedingungen am Motorprüfstand"
10/2003 – 11/2011	Diplomstudium Maschinenbau Technische Universität Wien <i>"Ermittlung des Emissions- und Umsatzverhaltens von</i> <i>NO_x-Speicherkatalysatoren"</i>
09/1997 – 06/2002	Höhere Technische Bundeslehr- und Versuchsanstalt St. Pölten, Fachrichtung Maschineningenieurwesen, Ausbildungsschwerpunkt Automatisierungstechnik
09/1993 – 06/1997	Hauptschule Grünau – Rabenstein
09/1989 – 06/1993	Volksschule Hofstetten – Grünau