



TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN

DIPLOMARBEIT

**Bewertung von Dieseloxydationskatalysatoren unter
spezieller Berücksichtigung der
NO₂-Bildungsrate**

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung
des akademischen Grades eines Diplomingenieurs
unter der Leitung von

**Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Bernhard Geringer
und
Dipl.-Ing. Dr. techn. Werner Weissel**

Institut für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik

Eingereicht an der Technischen Universität Wien
Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

**Zehra Rana Günel
Matrikelnummer: 0427267
Neustiftgasse 83/237
1070-Wien**

DIPLOMAUFGABE

Frau Zehra Rana Günel, Matr.Nr.: 0427267 wird folgende Diplomaufgabe gestellt:

“Bewertung von Dieseloxydationskatalysatoren unter spezieller Berücksichtigung der NO₂-Bildungsrate“

Im Einzelnen sind folgende Punkte zu bearbeiten:

1. Literaturrecherche zu den Themen – Entstehung, Vermeidung und Nachbehandlung von dieselmotorischen Abgasen.
2. Quasistationäre Messreihen an einem Motorenprüfstand zur Charakterisierung ausgewählter Katalysatoren. Dabei sollen folgende Katalysatoreigenschaften untersucht werden:
 - Eine geeignete Messung der Schadstoffkonzentrationen im Abgas soll zur Ermittlung der Umsatzraten dienen.
 - Das Light-off Verhalten bei steigenden und fallenden Gastemperaturen.
 - Die NO₂-Bildungsaktivität der Oxydationskatalysatoren.
3. Auswertung der Messergebnisse:
 - Vergleich des Light-off Verhaltens und der NO₂-Bildungsrate aller untersuchten Oxydationskatalysatoren,
 - Darstellung des Einflusses des Umsatzverhaltens auf die NO-Oxydation,
 - Darstellung des Einflusses wichtiger Katalysatorauslegungsgrößen auf das Light-off Verhalten und das NO₂-Bildungspotential.

Ein gebundenes Exemplar, das ungebundene Original und eine Version der Diplomarbeit auf Datenträger sind am Institut für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik der Technischen Universität Wien abzugeben.

Dauer: März 2011 – März 2012

Kennzahl: E 740

Die Ergebnisse der Arbeit sind vertraulich zu behandeln und dürfen nur mit schriftlicher Genehmigung des Institutsvorstandes weitergegeben bzw. veröffentlicht werden.

Die Benutzung der Versuchseinrichtungen des Institutes hat in den Dienststunden und unter Anleitung des Betreuers zu erfolgen. Dabei dürfen alle Arbeiten nur unter besonderer Beachtung der geltenden Sicherheitsvorschriften durchgeführt werden.

Einverstanden:

.....
Zehra Rana Günel

Betreuer am Institut:

.....
Dr. Werner Weissel

.....
Prof. Dr. Bernhard Geringer
Institutsvorstand

Vorwort

Ich danke Herrn Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. Bernhard Geringer für die Möglichkeit mich mit dieser Thematik zu befassen.

Bei Herrn Dipl.-Ing. Dr. Werner Weissel möchte ich mich für die wissenschaftliche Betreuung meiner Arbeit sowie die fachlichen Denkanstöße und die wertvollen Ratschläge besonders bedanken.

Ich danke weiterhin dem gesamten Institutskollektiv für seine freundschaftliche Unterstützung.

Schließlich möchte ich mich bei meiner Familie für ihr Vertrauen und ihre Unterstützung bei jedem Schritt meines Lebens herzlichst bedanken.

Wien, im März 2012

Zehra Rana Günel

Eidesstattliche Erklärung

Ich habe zur Kenntnis genommen, dass ich zur Drucklegung meiner Arbeit unter der Bezeichnung

Bewertung von Dieseloxydationskatalysatoren unter spezieller Berücksichtigung der NO₂-Bildungsrate

Nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin. Ich erkläre weiters an Eides statt, dass ich meine Diplomarbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Arbeiten selbständig ausgeführt habe und alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur genannt habe.

Weiters erkläre ich, dass ich dieses Diplomarbeitsthema bisher weder im In- noch im Ausland (einer Beurteilerin / einem Beurteiler zur Begutachtung) in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt habe und dass diese Arbeit mit der vom Begutachter beurteilten Arbeit übereinstimmt.

Wien, am 20.03.2012

Zehra Rana Günel

Sperrvermerk:

Ich weise darauf hin, dass die Diplomarbeit vertrauliche Informationen und unternehmensinterne Daten beinhaltet. Daher ist eine Veröffentlichung oder Weitergabe von Inhalten an Dritte ohne die vorherige Einverständniserklärung des Instituts für Verbrennungskraftmaschinen und Kraftfahrzeugbau nicht gestattet.

Kurzfassung

Vor dem Hintergrund der Einhaltung der sich ständig verschärfenden Emissionsgrenzwerte werden katalytische Abgasreinigungssysteme bei Pkw-Dieselmotoren aus mehreren, speziellen Komponenten aufgebaut. Bei der Weiterentwicklung und Optimierung dieser einzelnen Systemkomponenten ist es entscheidend, die Anforderungen, welche an jede Systemkomponente gestellt werden, zu erfüllen. In einem Abgasreinigungssystem bildet die Funktion des Oxidationskatalysators die Hauptkomponente des Abgasbehandlungssystems.

Um die Rolle der Dieseloxidationskatalysatoren (DOC) in einem Dieselemissionskonzept zu behandeln, gibt die vorliegende Arbeit zunächst einen Überblick über die Möglichkeiten zur Reduzierung der gesetzlich limitierten Schadstoffkonzentrationen. Dabei werden innermotorische Maßnahmen ebenso behandelt wie außermotorische Abgasreinigungssysteme.

Im DOC hat neben hohen Konvertierungsraten sowie einer niedrigen Light-off Temperatur von unverbrannten Kohlenwasserstoff- und Kohlenmonoxid-Konzentrationen die NO_2 -Bildung eine besondere Bedeutung für die Aktivität der nachgeschalteten Abgasreinigungssysteme wie SCR-Katalysatoren oder Partikelfilter.

Zur Sicherstellung der Funktionsanforderungen an das Katalysatorsystem gewinnen die Auslegungsgrößen und Aufbaukomponenten eines DOC an Bedeutung. Ziel dieser Arbeit ist die Identifizierung der Auswirkung der wichtigen Auslegungsgrößen auf die Funktionsweise des DOC in einem Abgasreinigungssystem. In diesem Zusammenhang ist es außerdem bedeutend, die chemischen Prozesse im DOC zu beschreiben sowie den Einfluss des HC-, CO- Umsatzverhaltens auf die NO-Oxidation darzustellen.

Um den Zusammenhang zwischen den DOC-Funktionen und den wichtigen Auslegungsgrößen herstellen zu können, wurden quasi stationäre Versuchsreihen auf einem Motorprüfstand durchgeführt.

Funktionsbestimmende Auslegungsgrößen sind Katalysatorträgermaterial (Keramik oder Metall), Edelmetallbeladung, Edelmetallzusammensetzung (Pt:Pd-Verhältnis), Katalysatorvolumen und weitere geometrische Parameter, wie Zelldichte und

Wandstärke. Mit Hilfe der Variation der beschriebenen Auslegungsgrößen konnte gezeigt werden, wie stark sich einzelne Parameter auf die Katalysatorfunktionen auswirken. Zur Prüfung der Alterungsstabilität wurden die Katalysatoren überwiegend im gealterten bzw. deaktivierten Zustand untersucht.

Anhand der ermittelten Messergebnisse wurden die Auswirkungen der untersuchten Parameter auf die DOC-Funktion unter spezieller Berücksichtigung des NO_2 -Bildungspotentials dargestellt und ausgewertet. Die Auswahl der geeigneten Auslegungsgrößen bietet die Möglichkeit einen DOC optimal weiterzuentwickeln, wobei die Funktionsanforderungen, Edelmetallkosten und das im Fahrzeug verfügbare Bauraumangebot mit berücksichtigt werden müssen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Motivation	5
3	Theoretische Grundlagen von Dieselmotoren	7
3.1	Abgaszusammensetzung und Abgasgesetzgebung bei Dieselmotoren.....	7
3.2	Gesetzlich limitierte Abgaskomponenten	9
3.2.1	Kohlenmonoxid (CO).....	9
3.2.2	Unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC).....	10
3.2.3	Stickoxide (NO _x)	11
3.2.3.1	Bildung von thermischem NO (Zeldovich-Mechanismus).....	11
3.2.3.2	Bildung von promptem NO (Fenimore-Mechanismus).....	12
3.2.3.3	Bildung von Brennstoff NO	12
3.2.3.4	Über Distickstoffoxid (N ₂ O) gebildetes NO	13
3.2.3.5	Stickstoffdioxid NO ₂	14
3.2.4	Partikel (PM)	14
4	Maßnahmen zur Reduktion der Schadstoffemissionen bei Dieselmotoren	15
4.1	Innermotorische Maßnahmen	16
4.1.1	Einspritzsysteme	16
4.1.2	Abgasrückführung	17
4.1.3	Aufladung.....	19
4.1.4	Brennraumgestaltung und Brennverfahren	20
4.2	Außermotorische Maßnahmen (Abgasnachbehandlung).....	21
4.2.1	Dieseloxidationskatalysator (DOC)	21
4.2.2	Katalysatoren zur NO _x -Minderung	23
4.2.2.1	NO _x -Speicherkatalysator (NO _x Storage Catalyst =NSC).....	23
4.2.2.2	Selektive Katalytische Reduktion mit NH ₃ (NH ₃ -SCR).....	25
4.2.2.3	Nicht Selektive Katalytische Reduktion mit Kohlenwasserstoffen (HC-SCR).....	28
4.2.3	Dieselpartikelfilter (DPF)	30
4.3	Dieselemissionskonzepte.....	32
4.4	Zusammenfassung der Schadstoffreduktion beim Dieselmotor	34
5	Grundlagen von Katalysatoren	35
5.1	Heterogene Katalyse.....	35
5.2	Stofftransport in einem Kanal	35

5.3	Aufbau von Abgaskatalysatoren.....	38
5.3.1	Katalysatorträger.....	38
5.3.1.1	Keramikträger.....	40
5.3.1.2	Metallträger.....	40
5.3.1.3	Strukturierte Metallfolien.....	41
5.3.2	Washcoat.....	43
5.3.3	Katalytisch aktive Komponente.....	45
5.3.4	Canning und Isolierung.....	45
5.4	Katalysatoralterung.....	46
5.4.1	Thermische Deaktivierung.....	46
5.4.2	Chemische Deaktivierung (Vergiftung).....	48
5.4.3	Fouling.....	50
6	Projektdurchführung.....	51
6.1	Versuchsträger.....	52
6.2	Realabgasuntersuchungen am Motorprüfstand.....	54
6.2.1	Versuchsmotor.....	55
6.2.2	Prüfstandsaufbau.....	56
6.2.3	Prüfstandssteuerung.....	57
6.2.4	Steuerung der Leistungsbremse.....	58
6.2.5	Zugriff auf das Motorsteuergerät.....	58
6.2.6	Messwertaufnahme.....	58
6.3	Integration eines Katalysators in die Abgasanlage.....	60
6.4	Messtechnik.....	62
6.5	Vorgehensweise bei den Untersuchungen.....	63
6.5.1	Konditionierung.....	63
6.5.2	Stationäre Light-off Messung.....	64
	Slow Light Up bei 1200 min ⁻¹ und 2000 min ⁻¹	64
	Slow Light Down bei 1200 min ⁻¹ und 2000 min ⁻¹	66
7	Messergebnisse und Diskussion : Prüfstandsuntersuchungen.....	68
7.1	Light off Verhalten.....	70
7.1.1	Slow Light Up bei 1200 und 2000 min ⁻¹	70
7.1.1.1	CO-Umsatz.....	70
7.1.1.2	HC-Umsatz.....	73
7.1.1.3	NO _x -Umsatz (HC-DeNO _x Effekt).....	77
7.1.2	Slow Light Down bei 1200 und 2000 min ⁻¹	80

7.1.2.1	CO-Umsatz.....	80
7.1.2.2	HC-Umsatz.....	82
7.1.2.3	NO _x -Umsatz (HC-DeNO _x Effekt).....	86
7.1.3	Einfluss der Auslegungsgrößen auf die Katalysatoraktivität.....	88
7.1.3.1	Substratmaterial und Zellstruktur.....	88
7.1.3.2	Katalysatorvolumen.....	94
7.1.3.3	Katalysatorzustand (frisch/ gealtert).....	99
7.1.3.4	Edelmetallbeladung.....	100
7.1.3.5	Pt:Pd-Verhältnis.....	102
7.2	NO ₂ -Bildungsaktivität.....	104
7.2.1	Einflussgrößen auf die NO ₂ -Bildungsrate.....	106
7.2.1.1	NO ₂ -Light-off Verhalten.....	107
7.2.1.2	Substratmaterial und Zellstruktur.....	110
7.2.1.3	Katalysatorvolumen.....	111
7.2.1.4	Katalysatorzustand (frisch /gealtert).....	114
7.2.1.5	Edelmetallbeladung.....	116
7.2.1.6	Pt:Pd-Verhältnis.....	117
8	Zusammenfassung und Fazit.....	120
9	Literaturverzeichnis.....	124

1 Einleitung

Das Automobil repräsentiert das Streben nach individueller Mobilität wie kein anderes Fortbewegungsmittel des Alltags [1]. Der wachsende Mobilitätsbedarf lässt den Fahrzeugbestand ansteigen und damit den Straßenverkehr weiter wachsen. Allerdings belastet der Verkehr die Umwelt durch die emittierten Schadstoffe aus den Verbrennungsprozessen von Fahrzeugen, wobei ein Konflikt zwischen der Mobilität und der Umweltbelastung entsteht. Zur Minderung der Emissionen führen die Gesetzgeber Abgasgrenzwerte ein, welche von allen neuen Automobilen nicht überschritten werden dürfen [2]. Die Umweltschonung, die begrenzten, fossilen Energieträger und die Grenzwerten von CO₂-Emissionen sind die Treiber sowohl für die Weiterentwicklung von Verbrennungsmotoren als auch für die Entwicklung neuartiger Antriebslösungen wie lokal emissionsfreier elektrifizierter Antrieb oder Hybridantrieb. Damit der Verbrennungsmotor in diesem Wettbewerb etabliert bleiben kann, sollte er die streng reduzierten Abgasvorschriften erfüllen und eine effiziente Mobilität ermöglichen [3].

Zur Einführung effizienter Otto- sowie Dieselmotoren mit hoher Leistung haben ein günstiger Kraftstoffverbrauch und entsprechend niedrige CO₂-Emissionen eine große Bedeutung [3]. Der Dieselmotor überzeugt im Vergleich mit dem Ottomotor mit bis zu 30 Prozent geringerem Kraftstoffverbrauch und bietet damit einen Beitrag zur Senkung von CO₂-Emissionen. Unter anderem wird dies durch Turboaufladung mit variabler Turbinengeometrie, Direkteinspritzung oder elektronisches Motormanagement erreicht, welche die Leistung verbessern. In Europa wird heute jeder zweite Personenkraftwagen (Pkw) dieselmotorisch betrieben [4].

Mit der wachsenden Zahl von der Dieselmotoren gewinnen deren Emissionen zunehmend an Bedeutung. Staatenspezifische Abgasvorschriften limitieren die umweltbelastenden Abgasbestandteile; die Kohlenwasserstoffe (HC), das Kohlenmonoxid (CO), die Stickoxide (NO_x) und die dieseltypischen ausgestoßenen Partikel (PM). In der Abbildung 1.1 sind die verschärften Abgasvorschriften für Dieselmotoren in Europa dargestellt [5].

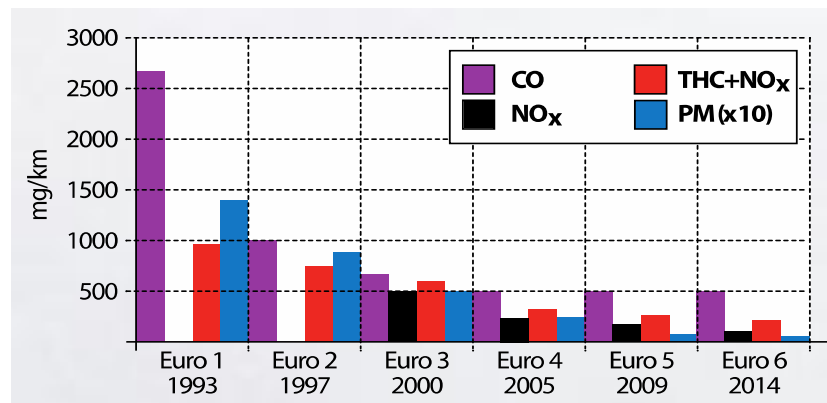


Abbildung 1.1 Die Entwicklung der EU-Abgasvorschriften für den Dieselmotor¹ [5]

Bei der Erfüllung dieser Abgasvorschriften wird zwischen innermotorischen und außermotorischen Maßnahmen unterschieden. Innermotorische Maßnahmen reduzieren die Schadstoffemissionen im Motorbrennraum durch die gezielte Steuerung von Gemischbildung zwischen Kraftstoff und Luft und Verbrennung, welche durch die emissionsrelevanten Parameter beeinflusst werden.

Im Luftüberschussbetrieb sind die unverbrannten Kohlenwasserstoffen (HC)- und Kohlenmonoxid (CO)-Rohemissionen bereits sehr niedrig. Problematisch sind die Partikel- und NO_x-Emissionen aufgrund der Verbrennungsbedingungen. Die innermotorischen Maßnahmen für die Senkung der Partikelemissionen führen zum Anstieg der NO_x-Emissionen und umgekehrt. Die Auflösung dieses technischen Zielkonflikts stellt eine große Herausforderung bei Dieselmotoren dar. Im Weiteren vermindert die Einführung von NO_x-Minderungsmaßnahmen die dieseltypischen Verbrauchsvorteile und stellt eine weitere Herausforderung dar. Die Abbildung 1.2 zeigt diese Zielkonflikte [6].

¹ THC steht für unverbrannte Kohlenwasserstoffe.

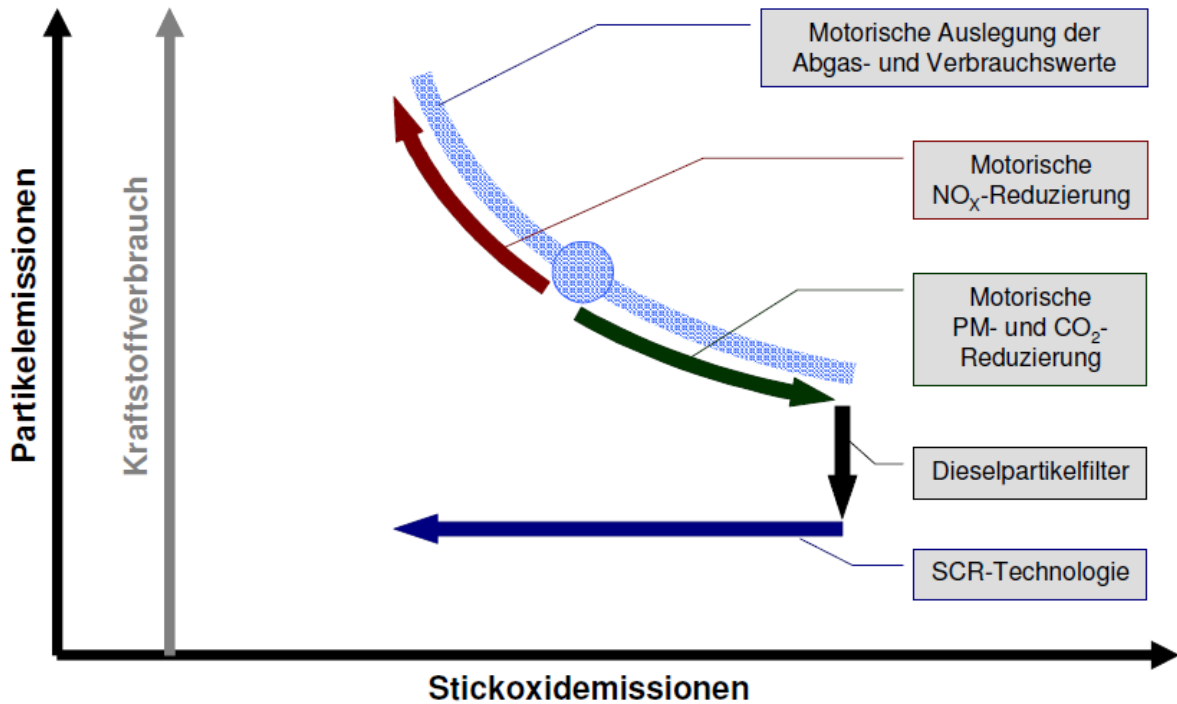


Abbildung 1.2 Übersicht des NO_x-Partikel-Trade-offs sowie die Darstellung der Notwendigkeit von Abgasnachbehandlungsmaßnahmen [6]

Bedingt durch diese Zielkonflikte ist die Einhaltung der heutigen sowie zukünftigen Abgasvorschriften nur mit innermotorischen Maßnahmen begrenzt möglich. Im Weiteren beeinflussen die innermotorischen Maßnahmen wie die hohen Abgasrückführungsraten oder moderne Brennverfahren die dieseltypisch geringe CO- und HC-Rohemissionen negativ. D.h. Die katalytische Nachbehandlung des Abgases ist unbedingt erforderlich, welche zur Vermeidung der einzelnen Schadstoffkomponenten führt.

Für den Dieselmotor sind folgende wesentliche außermotorische Maßnahmen vorhanden. Zur effektiven Nachoxidation von Kohlenmonoxid und unverbrannten Kohlenwasserstoffe dienen Dieseloxidationskatalysatoren (DOC), wobei die Partikelmasse in geringem Maße reduziert wird. Die DOC sind zusätzlich relevant zur Oxidation von Stickstoffmonoxid. Zur effektiven Reduktion von Partikelemissionen werden Dieselpartikelfilter (DPF) eingesetzt. Heute ist ein DOC mit einem nachgeschalteten, katalytisch beschichteten DPF in der Pkw-Dieselabgasanlage im Einsatz [7]. Neben der Hauptfunktion unterstützt der DOC hier die aktive Regeneration des DPF, wodurch die im DPF angesammelten Partikel periodisch entfernt werden. Die nacheingespritzten Kohlenwasserstoffe werden am DOC

umgesetzt. Die dabei entstehenden hohen Temperaturen, welche zur Regeneration erforderlich sind, führen zur Erhöhung der thermischen Belastung des DOCs. Zusätzlich unterstützt der DOC durch die NO_2 -Bildung die passive Regeneration des DPFs.

Die derzeit geltenden EU5 NO_x -Grenzwerte für Fahrzeuge mit Dieselantrieb können heute zumeist durch innermotorische Maßnahmen eingehalten werden. Die zukünftigen EU6-Vorschriften machen die Einführung von NO_x -Nachbehandlungssystemen unumgänglich und der Einsatz der NO_x -Nachbehandlungssysteme ist erforderlich [8]. Zur Nachbehandlung der Stickoxide im Abgas stehen heute zwei wirkungsvolle Technologien zur Verfügung: die „Selektive Katalytische Reduktion“ (SCR) und der „ NO_x -Speicherkatalysator“ (NSK). Zur Verbesserung der SCR-Aktivität insbesondere bei niedrigen Temperaturen hat der NO_2 -Anteil im Abgas eine wesentliche Bedeutung. Die beste Tieftemperaturaktivität erhält man bei einem NO_2 : NO_x -Verhältnis von 1:1. Damit dieses Verhältnis im Abgas erreicht werden kann, muss sich ein Oxidationskatalysator vor dem SCR-Katalysator befinden. Über den DOC erfolgt durch die NO-Oxidation eine Erhöhung des NO_2 -Anteils auf dieses ideale Verhältnis.

Die Tieftemperaturaktivität eines Katalysators gewinnt immer mehr an Bedeutung. Die innermotorischen Maßnahmen zur Absenkung der NO_x -Emissionen bei gleichzeitiger Erhöhung des Motorwirkungsgrades lassen die Abgastemperaturen immer weiter sinken. Die geringen Abgastemperaturen erschweren die temperaturabhängige Schadstoffkonvertierung und stellen neben den somit eine Herausforderung dar.

Heute sind für Dieselmotoren mehrere Katalysatorelemente für ein Abgasreinigungskonzept zur Einhaltung der gesetzlichen Emissionsgrenzwerte relevant. Der Einsatz dieser aufeinander abgestimmten Systemkomponenten mit der Kombination von neuen innermotorischen Technologien ermöglicht es, die hohen Anforderungen an die Abgasgesetzgebung zu erfüllen und schließlich eine nachhaltige Mobilität zu gewährleisten.

2 Motivation

Auf dem Weg zur Einhaltung der Abgasgrenzwerte bei Dieselmotoren werden die einzelnen Katalysatorsysteme weiter entwickelt und neue, optimale Lösungswege gesucht. Die Oxidationskatalysatoren nehmen aufgrund ihrer vielfältigen Aufgabe eine zentrale Rolle in den Deselemissionskonzepten ein.

Vor allem wird von einem DOC eine Erreichung hoher HC- und CO-Konvertierungsraten sowie eine Erreichung der möglichst niedrigen Anspringtemperatur (Light-off Temperatur) insbesondere bei niedrigen Pkw-Abgastemperaturen erwartet. Gleichzeitig ist es bei abnehmender Abgastemperatur für einen DOC entscheidend, dass er möglichst langsam auskühlt und die Schadstoffe möglichst lange effektiv umsetzt. Des Weiteren weisen die Untersuchungen von neuen Abgasreinigungssystemen zur Minderung der gleichzeitigen Partikel- und Stickoxidemissionen die Bedeutung des NO₂-Bildungspotentials der Oxidationskatalysatoren insbesondere bei tiefen Temperaturen hin, weil der NO₂-Anteil im Abgas nur in geringem Maße vorhanden ist.

Da die Funktionsweise eines Katalysators in einem Zusammenhang mit den Parametern der Aufbaukomponenten und den Auslegungsgrößen steht, gewinnt eine genaue Abstimmung der Auslegungsgrößen bei der Weiterentwicklung eines optimalen Oxidationskatalysators an Bedeutung. Ziel dieser vorliegenden Arbeit ist die Identifizierung der wichtigen Auslegungsgrößen hinsichtlich der Gewährleistung der Funktionsweise des DOC in einem Abgasreinigungssystem. In diesem Zusammenhang ist es bedeutend, die chemischen Prozesse im DOC zu beschreiben sowie den Einfluss des CO- und HC-Umsatzverhaltens auf die NO-Oxidation darzustellen.

Zur Realisierung der oben beschriebenen Ziele dienen die stationären Messungen auf einem Motorprüfstand unter Variation der Abgastemperaturen und Abgasmassenströme, welche die Randbedingungen für die Untersuchungen festlegen. Diese Randbedingungen stellen Basis dar, um den Zusammenhang der DOC-Funktionsanforderungen bzw. Eigenschaften und der Auslegungsgrößen herzustellen.

Für die Untersuchung wurden die folgenden Auslegungsgrößen eines Oxidationskatalysators als funktionsbestimmend festgelegt: Edelmetallbeladung, Edelmetallzusammensetzung, Katalysatorvolumen und andere geometrische Parameter, wie Zelldichte und Wandstärke. Als eine weitere Auslegungsgröße kommt das Trägermaterial des Katalysators vor, welches sich in keramische und metallische Katalysatorträger unterteilt. Im Weiteren sollte der Einfluss der thermischen Alterung auf das Umsatzverhalten der Katalysatoren berücksichtigt werden, um die Einhaltung der Emissionsgrenzwerte zu gewährleisten. Dafür sind die bereitgestellten Katalysatoren überwiegend im gealterten bzw. deaktivierten Zustand untersucht worden.

Bei der Weiterentwicklung der Oxidationskatalysatoren sind neben der Erreichung möglichst niedrigerer Light-off Temperaturen vor allem die Edelmetallkosten ein bedeutender Faktor. Die eingesetzten katalytisch aktiven Metalle sind die Edelmetalle (Platin und Palladium) bei DOC, unter denen Platin eine hohe Oxidationskraft hat und sehr teuer ist. Die Anstrengung zur Kostensenkung führt heute zu einer teilweisen Substitution von Platin durch das preisgünstigere Palladium. Ein weiterer Vorteil des Palladiums gegenüber platinhaltigen Katalysatoren ist die bessere Katalysatoraktivität durch die Verbesserung der thermischen Katalysatorstabilität bei der Hochtemperaturalterung. Hohe Temperaturen treten insbesondere bei der DPF-Regeneration auf. Heute besteht die Edelmetallzusammensetzung aus Platin und Palladium. Hier ist es entscheidend, in welchem Verhältnis die eingesetzten Edelmetalle zur Verbesserung des Light-off Verhaltens sowie zur Bildung ausreichend hoher NO_2 -Ausbeute zueinander stehen müssen und wie stark die Edelmetallbeladung die Konvertierungsraten und die NO-Oxidation beeinflussen. Außerdem muss der Edelmetallbeladung sowie dem Katalysatorvolumen eine große Aufmerksamkeit geschenkt werden, um weitere Kostensenkungspotentiale bei ohnehin schon gegrenzten Bauräumen auszuloten.

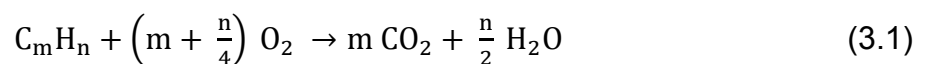
Aus dieser Sicht soll die Arbeit anhand von Messergebnissen die Auswirkung der untersuchten Auslegungsgrößen auf die DOC-Funktionen unter spezieller Berücksichtigung des NO_2 -Bildungspotentials darstellen und bewerten.

3 Theoretische Grundlagen von Dieselmotoren

Bei einer Verbrennungskraftmaschine wird die im Kraftstoff gespeicherte chemische Energie durch Verbrennung in die mechanische Arbeit umgewandelt. Die auftretenden Stoffe, die entweder bei dieser motorischen Verbrennung direkt entstehen oder im Auspufftrakt gebildet werden, werden als Abgase bezeichnet [9].

3.1 Abgaszusammensetzung und Abgasgesetzgebung bei Dieselmotoren

Unter idealen Bedingungen entstehen durch die Reaktion eines ausschließlich Kohlenwasserstoff enthaltenen Brennstoffs bei motorischer Verbrennung mit reinem Sauerstoff lediglich Kohlendioxid (CO₂) und Wasser (H₂O), Gleichung 3.1. Läuft die gleiche Reaktion mit Verbrennungsluft ab, entstehen zusätzlich als nicht schädliche Abgasbestandteile Stickstoff (N₂) und Sauerstoff (O₂) [10].



Unter realen Bedingungen bleibt der Verbrennungsvorgang unvollständig, wobei sich neben den aus der Gleichung 3.1 auftretenden Abgaskomponenten auch weitere Verbrennungsprodukte bilden. Infolge des inhomogenen Kraftstoff-Luftgemisches und der durch die Reaktion von Luftstickstoff mit Sauerstoff ablaufenden Sekundärreaktionen entstehen folgende Abgaskomponenten, die als Schadstoffe eingestuft werden [11]:

- Kohlenmonoxid (CO)
- unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC)
- Stickoxide (NO_x)
- Partikel (Particulate Matter, PM)

Der Ausstoß dieser Schadstoffe ist aufgrund ihrer hohen Belastung für Umwelt und Gesundheit gesetzlich limitiert. USA, Japan und Europa sind die Hauptvertreter zur Bestimmung der staatenpezifischen Abgasvorschriften und der darauf bezogenen Fahrzyklen. Die Abgasgrenzwerte für Europa sind in EU-Richtlinien festgelegt. Die

Ermittlung der Emissionen erfolgt in Europa über den Neuen Europäischen Fahrzyklus (NEFZ)² für Fahrzeuge [9], [10].

Zur Verminderung der nachteiligen Auswirkungen der Schadstoffe müssen die Automobilhersteller drastisch reduzierte Abgasgrenzwerte erreichen. Die Entwicklung der Abgasvorschriften ab Euro 4 zeigt die folgende Tabelle 3.1 am Beispiel der Grenzwerte für Personenkraftwagen mit Dieselmotor im NEFZ [12].

EU-Richtlinie (gültig ab)	CO [g/km]	NO _x [g/km]	HC+ NO _x [g/km]	PM [g/km]	PM [1/km]
Euro 4 (01.01.2005)	0,5	0,25	0,3	0,025	-
Euro 5 (01.09.2009)	0,5	0,18	0,23	0,005	6*10 ¹¹
Euro 6 (01.09.2014)	0,5	0,08	0,17	0,005	6*10 ¹¹

Tabelle 3.1 Abgasgrenzwerte für Diesel-PKW [12]

Andere Schadstoffkomponenten des Abgases, welche jedoch nicht gesetzlich limitiert sind, sind schwefelhaltige Emissionen wie Schwefeldioxid aus dem im Kraftstoff enthaltenen Schwefel, welche schleimhautreizend sind [13], [14]. Schwefeltrioxid kann sich durch Reaktion mit dem im Abgas enthaltenen Wasser Schwefelsäure bilden, wodurch das Schwefeldioxid zum sauren Regen beiträgt [11], [13], [15].

Neben diesen Schadstoffen ist auch CO₂ als Treibhausgas klimarelevant, dessen Ausstoß sich proportional zum Kraftstoffverbrauch verhält und mit dem Anstieg des PKW-Bestandes als kritisch beurteilt wird. Als Treibhausgas trägt CO₂ mit hoher Wahrscheinlichkeit zur Klimaänderung bei. Dies bedingt eine nachhaltige Reduktion von CO₂-Emissionen. Als Folge wurden die zulässigen CO₂-Emissionen von PKWs unter Zusammenarbeit von Europäischer Union und ACEA (Association des

² Der **Neue Europäische Fahrzyklus** (NEFZ) besteht aus dem Stadtfahrzyklus und dem außerstädtischen Fahrzyklus. Der Stadtfahrzyklus wird auch als European City Cycle (ECE) und der zweite Teil vom Fahrzyklus auch als EUDC (Extra Urban Driving Cycle) genannt [9].

Constructeurs Européens d'Automobiles) reguliert. Die 2009 eingeführte Verordnung legt ein Flottendurchschnitt der CO₂-Emissionen von 120 g/km für neue PKWs bis 2015 fest. Dieses Ziel soll in zwei Stufen erreicht werden; Durch die Weiterentwicklung der Motorentechnik soll der Wert von 130 g/km, die weitere Reduktion des Ausstoßes um 10 g/km soll durch den Einsatz von Biokraftstoffen erreicht werden.

Das Ziel für 2020 ist eine Reduktion der CO₂-Emissionen auf 95 g/km [12], [16].

3.2 Gesetzlich limitierte Abgaskomponenten

Die Bildung von Schadstoffkomponenten bzw. die Abgaszusammensetzung bei der dieselmotorischen Verbrennung ist in erster Linie von dem lokalen Luft-Kraftstoff Verhältnis λ^3 und der lokalen Verbrennungstemperatur abhängig. Im Folgenden werden die gesetzlich limitierten Komponenten von Abgasemissionen in ihren Entstehungsmechanismen behandelt.

3.2.1 Kohlenmonoxid (CO)

Kohlenmonoxid ist ein giftiges, geruch- und farbloses Gas. Aufgrund seiner höheren Affinität bindet sich CO fest an das Hämoglobin, dem Sauerstoffträger im Blut. Der mangelnde Sauerstofftransport kann schon bei niedrigen CO-Konzentrationen zum Erstickungstod führen. Der maximale Arbeitskonzentrationswert (MAK-Wert) beträgt 33 mg/m³ [2].

Kohlenmonoxid entsteht als Zwischenprodukt bei der unvollständigen Verbrennung des Kohlenstoffs im Kraftstoff infolge des lokalen Luftmangels ($\lambda < 1$). Auch bei hohem Luftüberschuss während der Expansion wird CO emittiert, wenn die Temperaturen für die Nachoxidation von CO abfallen und die Oxidationsreaktionen verlangsamen.

Die Oxidation von CO zu CO₂ läuft hauptsächlich mittels OH-Radikalen unter Luftmangel oder -überschuss. Im stöchiometrischen Bereich reduziert ein Teil des

³ Luftzahl oder Luftverhältnis (λ) gibt das Verhältnis von angebotener zu stöchiometrischer bzw. für eine vollständige Verbrennung notwendiger Luftmasse an. Der Motorbetrieb befindet sich bei Luftverhältnis $\lambda < 1$ im „fetten“, bei $\lambda=1$ im „stöchiometrischen“ und bei $\lambda > 1$ im „mageren“ Betrieb.

Kohlenmonoxids Wasser und oxidiert zu Kohlenstoffdioxid. Während der Expansionsphase läuft diese Reaktion gleichgewichtsnahe ab, welche durch die Wassergasgleichung, Gleichung 3.2, beschrieben wird.



Bei Luftüberschuss läuft die CO-Oxidation entsprechend Gleichung 3.3 und Gleichung 3.4 ab:



In diesem überstöchiometrischen Bereich sowie während der Expansion ist aufgrund des Nichtgleichgewichts der Reaktion (3.3) relativ mehr H^* als OH^* vorhanden und daher wird die Oxidationsreaktion langsamer.

Bei deutlich erhöhtem Luftüberschuss nimmt die CO-Konzentration wegen der niedrigen Temperaturen und der unvollständigen Verbrennung im wandnahen Bereich des Brennraums zu. Insgesamt haben Dieselmotoren aufgrund des mageren Betriebes im Vergleich zu Ottomotoren geringere CO-Emissionen [11], [17].

3.2.2 Unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC)

Die Summe der unverbrannten und der teilweise oxidierten Kohlenwasserstoffe bezeichnet die Gruppe der unverbrannten Kohlenwasserstoffe, welche aus einer Vielzahl von verschiedenen Komponenten bestehen. Diese Kohlenwasserstoffanteile stammen entweder aus unverbranntem Kraftstoff oder unverbranntem Schmieröl und wirken sich in unterschiedlicher Weise auf Menschen negativ aus. Sie führen von Schleimhautreizungen bis zu einem erhöhten Risiko von Krebserkrankungen.

Im Allgemein können unverbrannte Kohlenwasserstoffe in den Bereichen entstehen, die von der Verbrennung nicht oder unvollständig erfasst werden. Die zur Entstehung von HC-Emissionen führenden Effekte können durch den Vorgang des Flame Quenchings und des Wand Quenchings unterschieden werden. Bei dem **Flame Quenching** senken die Bereiche mit hohem Luftüberschuss die lokalen

Temperaturen ab, wodurch sich die Oxidationsreaktionen verlangsamen und lokal zum Erlöschen der Flamme führen. Im Fall des **Wand Quenchings** führen geringe Temperaturen in der Nähe der kälteren Brennraumwand zum Erlöschen der Flamme. Die HC-Emissionen beim Dieselmotor sind generell aufgrund des hohen Sauerstoffangebots geringer als beim Ottomotor [11], [13].

3.2.3 Stickoxide (NO_x)

Während der Verbrennung entstehen Stickoxide durch die Oxidationsreaktion von Stickstoff (N₂), welcher entweder aus der Luft oder aus dem Brennstoff stammend an der Reaktion beteiligt ist. Die Hauptvertreter der gebildeten Verbindungen sind Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO₂), deren Summe als Stickoxide bezeichnet werden (NO_x = NO + NO₂). Darüber hinaus kann Distickstoffmonoxid, N₂O, (besser bekannt als Lachgas) als dritte wichtige Komponente zusätzlich berücksichtigt werden.

NO ist ein geruch-, farbloses und geschmackloses Gas, welches die Lungenfunktion verändert und schleimhautreizend ist [11], [13]. Ein MAK-Wert für NO ist nicht angegeben [2].

NO₂ ist ein stechend riechendes, rotbraunes Gas. Schon bei niedrigen Konzentrationen wirkt es lungenreizend. In der Atmosphäre ist die Umwandlung von NO₂ zu Salpetersäure (HNO₃) mitverantwortlich für die Bildung von saurem Regen [12]. Der MAK-Wert für NO₂ liegt bei 9 mg/m³ [2]. Zudem ist Distickstoffmonoxid am stratosphärischen Ozonabbau beteiligt und wird als Treibhausgas eingestuft [18].

Nach ihren Bildungsmechanismen werden Stickoxide in folgende Arten unterschieden [17]:

3.2.3.1 Bildung von thermischem NO (Zeldovich-Mechanismus)

Das thermische NO, welches bei der motorischen Verbrennung erzeugt wird, wird durch Oxidation von Luftstickstoff hinter der Flammenfront gebildet. Bei der motorischen Verbrennung entstehen ca. 90-95% der Stickoxide über diesen Mechanismus.

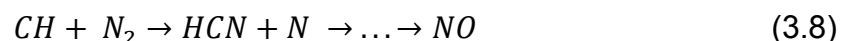
Die thermische NO-Bildung beruht auf den folgenden drei Elementarreaktionen, von welchen die ersten zwei Reaktionen von Zeldovich, Gleichung 3.5 und Gleichung 3.6, und deren erweiterte Reaktion von Baulch et al., Gleichung 3.7, beschrieben werden:



Aufgrund der starken N_2 -Dreifachbindung erfordert die Aufspaltung von N_2 eine hohe Aktivierungsenergie durch Sauerstoffatome. Deshalb läuft die Reaktionsgleichung 3.5 erst bei hohen Temperaturen ausreichend schnell ab und wird damit als geschwindigkeitsbestimmend bezeichnet. Für eine nennenswerte NO-Bildung sind hohe Temperaturen über 2200 K erforderlich [11]. Diese starke Temperaturabhängigkeit stellt den Grund der Bezeichnung „thermisch“ für den NO-Bildungsmechanismus dar.

3.2.3.2 Bildung von promptem NO (Fenimore-Mechanismus)

In der Flammenfront entstehen Kohlenwasserstoff-Radikale (CH-Radikale), die mit Luftstickstoff zunächst zu Blausäure (HCN) und dann über mehrere Reaktionen zu NO reagieren. Das so gebildete Prompt-NO wurde erstmals von Fenimore beschrieben (Gleichung 3.8).



Die Bezeichnung *Prompt-NO-Bildung* geht auf die schnell ablaufende erste Reaktion (die Bildung von Blausäure) zurück, welche bereits bei niedrigen Temperaturen aktiviert wird. Über den Fenimore NO-Bildungsmechanismus entstehen ca. 5-10% der Stickoxide bei der motorischen Verbrennung.

3.2.3.3 Bildung von Brennstoff NO

Brennstoff-NO entsteht aus dem im Brennstoff enthaltenen Stickstoff. Da nach der Refinement die Brennstoffe für Verbrennungsmotoren einen geringen Stickstoff-Anteil enthalten, kann dieser Mechanismus vernachlässigt werden. Allerdings enthalten

Brennstoffe wie Kohle um 1%-Stickstoffanteil, welcher bei der Verbrennung im stöchiometrischen bzw. mageren Bereich zu NO oxidiert [19].

3.2.3.4 Über Distickstoffoxid (N₂O) gebildetes NO

Die mageren Bedingungen verhindern sowohl eine prompte NO-Bildung aufgrund der nur in geringer Konzentration vorhandenen CH-Radikalen als auch eine thermische NO-Bildung aufgrund der niedrigen Temperaturen. Als Folge kommt es unter hohem Sauerstoffüberschuss über den Weg der N₂O-Bildung wiederum zur Bildung von NO. In diesem Mechanismus reagiert der Stickstoff mit dem atomaren Sauerstoff, wobei ein Stoßpartner (S) zur Stabilisierung der Reaktion anwesend sein muss (Gleichung 3.9). Als Produkt entsteht zunächst Lachgas (N₂O). Durch die weitere Oxidation von N₂O bildet sich NO (Gleichung 3.10).



Die erste Reaktion läuft wie beim Zeldovich Mechanismus (Gleichung 3.5) ab. Allerdings haben hohe Temperaturen keinen Einfluss auf diese Reaktion, da für diese Reaktion nur eine geringe Aktivierungsenergie erforderlich ist. Somit kann die Reaktion auch bei niedrigen Temperaturen unbehindert verlaufen. Hohe Drücke begünstigen die Stoßreaktion. Dieser NO-Bildungsvorgang ist insbesondere bei der mageren vorgemischten Verbrennung in Gasturbinen relevant sowie bei der Verbrennung von magerem Gemisch in Ottomotoren beachtenswert.

In den Rohemissionen ist der Anteil der N₂O-Bildung sehr gering, da N₂O bei hohen Temperaturen instabil ist. Bei der katalytischen Abgasnachbehandlung, besonders bei edelmetallhaltigen Katalysatoren, bildet sich N₂O im sauerstoffreichen Abgas [18].

3.2.3.5 Stickstoffdioxid NO₂

Stickstoffdioxid entsteht durch die Reaktion von Stickstoffmonoxid mit HO₂- und OH-Radikalen. Die repräsentative Reaktion läuft wie folgend ab (Gleichung 3.11):



NO₂ kann während der Verbrennung, im Abgasstrang und in der Atmosphäre zustande kommen. Unter Umgebungsbedingungen liegt das chemische Gleichgewicht vollständig auf der Seite von NO₂. Das instabile NO oxidiert mit Ozon bei der Einwirkung von Sonnenlicht zu NO₂, dessen Umwandlungszeit von den atmosphärischen Bedingungen abhängt. Der typische NO₂-Anteil beträgt 5-15% im Dieselabgas, während bei kleiner Last infolge der niedrigen Abgastemperaturen mehr NO₂ gebildet werden kann [10], [11].

3.2.4 Partikel (PM)

Unter dem Begriff Partikel versteht man alle Bestandteile des Abgases (mit Ausnahme des kondensierten Wassers), die sich auf einem definierten Filter abscheiden, nachdem das Abgas mit Luft verdünnt und auf die Temperatur 51,7°C abgekühlt ist [13].

Dieselpartikel bestehen aus 95% organischen und 5% anorganischen Bestandteilen [20]. Rußpartikel und daran angelagerte Kohlenwasserstoffe (zB. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe⁴) zählen zu den organischen Partikeln. Die Aschen von Schmieröladditiven, Metallabrieb, Salze, Wasser sind einige Beispiele für die anorganischen Bestandteile [15].

Die Entstehungsmechanismen von Partikeln sind noch nicht vollständig geklärt. In groben Zügen kann man die Partikelbildung aber wie folgt beschreiben. Durch das thermische Cracken (Pyrolyse) langkettiger Kraftstoffmoleküle unter Sauerstoffmangel und die darauf folgende Abspaltung von Wasserstoff (Dehydrierung) über Ethin (C₂H₂) entstehen ringförmige, wasserstoffarme

⁴ Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sind die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Ringmolekülen [19].

Kohlenstoffmoleküle. Durch Polymerisation von Ringen und einer weiteren Dehydrierung entstehen PAKs. Der Zusammenschluss von PAK-Molekülen führt schließlich zu Rußteilchen, die noch weiterwachsen können. Die mit Sauerstoff bzw. OH-Radikalen abgelaufenen Oxidationsreaktionen bauen gleichzeitig die entstehenden Partikeln ab, so dass letztlich eine geringe Partikelgröße und Partikelanzahl im Abgas vorhanden sind [17], [21].

Partikelemissionen bei Dieselmotoren entstehen grundsätzlich in Folge von unvollständiger Verbrennung unter starkem Sauerstoffmangel, d.h. in lokal fetten Bereichen. Zudem ist der Einfluss der Temperatur auf die Rußbildung noch nicht deutlich erklärbar, weil hohe Temperaturen sowohl die Oxidation als auch die Bildung von Partikeln begünstigen. Als kritisch für extrem hohe Rußemissionen ist der Temperaturbereich von 1500 K bis 1900 K und das Luftverhältnis $\lambda < 0,6$ verantwortlich [15].

Die Partikel werden nach ihrer Größe klassifiziert, da diese entscheidend für ihre gesundheitlichen Auswirkungen sind. Je kleiner die Partikel, desto leichter dringen diese in die Atemwege ein. Der Größenbereich von 20 nm bis 1 μm weist ein hohes Risiko für die Gesundheit auf [15]. Die Lunge funktioniert wie ein Filter, in welchem Partikel kleiner als 0,3 μm nicht abgeschieden werden können. Die feinen Partikel können in die Alveolen und dadurch in den ganzen Organismus eindringen [21]. In Tierversuchen wurde die krebserregende Wirkung von Dieselrußpartikeln nachgewiesen. Dieselruß wird von der International Agency for Research on Cancer als wahrscheinlich krebserregend eingestuft [2].

4 Maßnahmen zur Reduktion der Schadstoffemissionen bei Dieselmotoren

Im Luftüberschussbetrieb haben die Schadstoffemissionen von CO sowie unverbrannten HC eine untergeordnete Bedeutung bei Dieselmotoren. Die größte Herausforderung liegt darin, die Zielkonflikte zwischen NO_x -, Rußemissionen sowie Kraftstoffverbrauch zu beseitigen [11].

Man unterscheidet innermotorische bzw. außermotorische Maßnahmen zur Reduzierung der Abgasemissionen. Die innermotorischen Maßnahmen beeinflussen

die emissionsrelevanten Parameter durch die gezielte Steuerung der Gemischbildung und Verbrennung, welche bereits im Brennraum die Schadstoffemissionen reduzieren [2], [11]. Aufgrund der gegensätzlich laufenden Auswirkungen kann das Ziel einer Minimierung der verschiedenen Schadstoffgruppen nicht allein durch innermotorische Maßnahmen erreicht werden. Eine Abgasnachbehandlung ist zur Erreichung drastisch reduzierter Abgasgrenzwerte daher unbedingt erforderlich.

4.1 Innermotorische Maßnahmen

4.1.1 Einspritzsysteme

Das Einspritzsystem sorgt für eine präzise Kraftstoffdosierung bei hohem Druck zum richtigen Zeitpunkt in der richtigen Menge, um eine homogenisierte Gemischbildung zur Senkung der Emissionen sowie des Kraftstoffverbrauchs zu erzeugen. Zeitpunkt der Einspritzung, Einspritzdruck, Einspritzverlauf oder Mehrfacheinspritzung sind die wichtigsten Betriebsparameter eines Einspritzsystems, die eine entscheidende Rolle bei der Zusammensetzung der Schadstoffemissionen und auch beim Kraftstoffverbrauch spielen. Diese Parameter müssen zur Erreichung hoher Anforderungen in enger Abstimmung zueinander optimiert werden, was eine komplexe Aufgabe darstellt. Diese komplexen Abläufe können durch eine elektronische Regelung des Einspritzsystems erleichtert werden [2]. Im Folgenden werden beispielhaft einige Parameter der Einspritzsysteme kurz dargestellt:

Die Verstellung des Einspritzbeginns beeinflusst den Verbrennungsvorgang und stellt damit eine wesentliche Möglichkeit zur Reduzierung der Schadstoffemissionen dar. Der Einspritzbeginn ist durch den Kurbelwellenwinkel in Bezug auf den oberen Kolbentotpunkt (OT) beschrieben. Bei einem späten Einspritzbeginn (nach dem OT) kommt eine späte und langsame Verbrennung zustande, bei der die lokalen Spitzentemperaturen durch die Expansion abgesenkt werden und somit die thermische NO-Bildungsrate reduziert wird. Allerdings steigen die PM-Emissionen aufgrund der verschlechterten Gemischbildung und der mangelnden Nachoxidation durch das geringere Temperaturniveau im Brennraum (geringere Gemischbildungsenergie) an. Die schlechte Qualität der Gemischaufbereitung führt auch zum Anstieg der HC-Emissionen und erhöhtem Kraftstoffverbrauch. Zudem

beeinflusst ein früherer Einspritzbeginn die PM-Emissionen und den Kraftstoffverbrauch positiv, allerdings die NO_x-Emissionen negativ. [2], [10].

Ein hoher Einspritzdruck begünstigt die feine Zerstäubung des Kraftstoffes und verbessert somit die Qualität der Gemischbildung, so kann die PM-Emissionen sowie der Kraftstoffverbrauch deutlich reduziert werden. Allerdings erhöhen sich dadurch die NO_x-Emissionen, weil die hohen Zylinderdrücke zu Beginn der Verbrennung und die damit verbundene schnelle Verbrennung zu höheren lokalen Spitzentemperaturen führen. Die hohen Einspritzdrücke können durch Common-Rail-Systeme, Pumpe-Düse-Systeme und Pumpe-Leitungs-Düse Systeme erreicht werden. Common-Rail-Systeme sind heute favorisiert, da sie mit ihren Piezo-Injektoren eine schnelle und sehr genaue Einspritzung ermöglichen [2], [14].

Der Einspritzverlauf ist der zeitliche Verlauf der Kraftstoffeinbringung in den Brennraum. Die Einspritzmenge kann in mehrere Einspritzereignisse wie Vor-, Haupt- und Nacheinspritzung zur Reduzierung der Abgasemissionen sowie des Kraftstoffverbrauchs aufgeteilt werden. Die voreingespritzte, kleine Kraftstoffmenge erhöht die Temperatur und den Druck im Brennraum, wodurch hohe Druck- und Temperaturgradienten bei der Haupteinspritzung verhindert werden. Dadurch werden die Geräusch- und NO_x-Emissionen positiv, die Rußemissionen jedoch negativ beeinflusst. Zusätzlich führen die günstigeren Reaktionsbedingungen bei der Haupteinspritzung zur Absenkung der HC-Emissionen [11]. Über eine an die Haupteinspritzung angelagerte Nacheinspritzung wird die Temperatur sowie die Turbulenz im Brennraum erhöht, welche die Nachoxidation der Partikeln fördert und damit die Partikelemissionen positiv beeinflusst. Zur weiteren Optimierung des Kraftstoffverbrauchs und der Emissionen bietet das Common-Rail System durch den frei wählbaren Einspritzbeginn und den kontinuierlich vorhandenen Einspritzdruck den Vorteil, sowohl den Einspritzverlauf zu formen als auch die mehrere Vor- bzw. Nacheinspritzungen zu realisieren [10], [14].

4.1.2 Abgasrückführung

Im Prinzip läuft die Abgasrückführung (AGR) auf die Beimischung des heißen Abgases in die angesaugte Frischluft hinaus. Man unterscheidet zwischen interner bzw. externer Abgasrückführung (AGR). Bei der **internen AGR** handelt es sich um

die Überschneidung von variablen Einlass- und Auslassventilöffnungszeiten. Hier gelangt ein Teil des Abgases entweder durch das frühe Öffnen des Einlassventils in den Einlasskanal oder durch das späte Schließen des Auslassventils aus dem Auslasskanal im Ansaugtakt wieder zurück in den Brennraum [22]. Bei der **externen AGR** wird ein Teil des Abgases hinter den Auslassventilen abgezweigt und der Ansaugluft beigemischt. Durch die Beimischung des Restgasanteils in das Frischgemisch werden der Sauerstoffgehalt und die Brenntemperatur im Brennraum reduziert, womit die NO_x-Emissionen gesenkt und die Partikelemissionen aufgrund der mangelnden Nachoxidation jedoch erhöht werden.

Zur Erreichung des Kompromisses zwischen PM- und NO_x-Emissionen muss die rückgeführte Abgasmenge begrenzt werden. Das Verhältnis von der rückgeführten Abgasmasse zur Gesamtmasse im Ansaugtrakt beschreibt die AGR-Rate, welche mittels pneumatisch oder elektrisch gesteuerten AGR-Ventils bei einer externen AGR geregelt wird (Gleichung 4.1). Die AGR-Rate beträgt bei modernen Dieselmotoren bis zu 50 Prozent [10].

$$\text{AGR - Rate} = \frac{\dot{m}_{\text{AGR}}}{\dot{m}_{\text{AGR}} + \dot{m}_{\text{Luft}}} \quad (4.1)$$

Durch den zusätzlichen Einsatz einer wassergekühlten AGR senkt das gekühlt rückgeführte Abgas die Spitzentemperaturen im Brennraum. Die durch die abgesenkten Temperaturen erhöhte Dichte führt zu einer besseren Füllung der Zylinder. Dadurch verbessert sich die Verträglichkeit der AGR-Raten. Gleichzeitig können nicht nur die NO_x-Emissionen sondern auch der Partikelaustritt gesenkt werden, sowie der Mehrverbrauch von Kraftstoff vermieden werden.

Allerdings sind die Abgastemperaturen bei geringen Lastpunkten sehr niedrig und die Abkühlung des rückgeführten Abgases bei den hohen AGR-Raten beeinflusst die HC- und CO-Emissionen aufgrund der instabilen Verbrennung unerwünscht. Der Einsatz eines abschaltbaren AGR-Kühlers, insbesondere beim Kaltstart des Motors, ermöglicht durch eine Erhöhung der Brennraumtemperatur bzw. durch die Stabilisierung der Verbrennung eine Reduktion der HC- und CO-Emissionen sowie eine Erhöhung der Abgastemperatur [23].

Bei heutigen Dieselmotoren unterscheidet man mit der Hochdruckabgasrückführung (HD-AGR) und Niederdruckabgasrückführung (ND-AGR) zwei Arten der externen AGR. Bei der HD-AGR wird ein Teil des Abgases über ein AGR-Ventil vor der Turbine entnommen und (nach dem LLK) der Frischluft vor dem Ansaugkrümmer zugeführt. Durch den Einsatz von Niederdruck-AGR wird das gereinigte Abgas hinter der Abgasnachbehandlung (DPF oder DOC) entnommen und vor dem Kompressor der Ansaugluft zugeführt [10]. Vorteilhaft bei ND-AGR sind höhere Wirkungsgrade bzw. AGR-Raten im Vergleich zum HD-AGR durch die höheren Abgasmassenströme über die Turbine und die wegfallende Androsselung zur Erreichung der erforderlichen Druckverhältnisse zwischen Frischluft und Abgas. Allerdings belasten einerseits hohe Temperaturen und hohe Abgasmassenströme den Verdichter andererseits können das Kondenswasser, saures Abgaskondensat oder Partikel infolge des Tropfenschlags das Verdichterrad beschädigen [6].

4.1.3 Aufladung

Mit der Abgasturboaufladung (ATL) wird die angesaugte Luft vor dem Eintritt des Zylinders mittels einer Turbine, welche die Abgasenergie ausnutzt, verdichtet. Dadurch wird in den Zylinder eine größere Frischluftmasse zugeführt. Eine bessere Zylinderfüllung führt bei gleichem Volumen zu einer größeren Einspritzmenge und damit höherer Leistung. Dies ermöglicht wiederum, den Kraftstoffverbrauch durch sogenanntes **Downsizing**, also einer Reduktion des Hubraumes bei gleicher Leistung weiter zu optimieren. Zusätzlich ermöglichen die aufgeladenen Motoren eine weitere innermotorische Maßnahme als sogenanntes **Downspeeding**. Durch eine geänderte Gesamtgetriebeübersetzung verlagert sich der Betriebspunkt des Motors zu niedrigeren Drehzahlen und höheren Lasten bei gleicher Leistung. Dabei wird ein verbrauchsgünstigerer Kennfeldbereich erreicht [14].

Allerdings begünstigt die durch die Verdichtung erwärmte Luft das Auftreten hoher Temperaturen im Brennraum, welche die Entstehung hoher NO_x -Emissionen fördern. Der Einsatz einer Ladeluftkühlung ermöglicht durch die Verringerung der Prozesstemperaturen eine Reduktion der NO_x -Emissionen. Zusätzlich wird die Zylinderfüllung durch die mit der sinkenden Temperatur erhöhte Dichte der Ansaugluft weiter verbessert [10].

Bei modernen Dieselmotoren hat sich die zweistufige Aufladung (Hochdruck- und Niederdrucklader) mit Bypass-Regelung, die den Ladedruck über den gesamten Drehzahlbereich erhöhen kann, durchgesetzt [14], [24].

4.1.4 Brennraumgestaltung und Brennverfahren

Eine gute Gemischbildung sowie eine optimale Verbrennung im Brennraum werden durch starke Luftströmungen und eine feine Zerstäubung des Kraftstoffs unterstützt. Dabei spielen der Einlassdrall, die Kolben-Muldengestaltung oder die Lage der Einspritzdüse eine bedeutende Rolle. Bei Vierventilmotoren ist die Lage der Einspritzdüse mittig gestellt, wodurch eine bessere Gemischbildung und damit sowohl geringerer Kraftstoffverbrauch als auch geringere Emissionen erreicht werden.

Man unterscheidet bei Brennverfahren zwischen Direkteinspritzverfahren und Nebenkammerverfahren. Beim Nebenkammerverfahren wird der Kraftstoff in eine Nebenkammer eingespritzt, in der die Verbrennung beginnt. Darauf dehnt sich das Gemisch in die Hauptkammer aus. Das Direkteinspritzverfahren läuft in nur einem Brennraum ab, in welchem die Gemischbildung und die Verbrennung stattfinden. Als Vorteil dieses Verfahrens sind geringere Wärmeverluste im Vergleich zum Kammerverfahren feststellbar, wodurch Wirkungsgrad und Kraftstoffverbrauch positiv beeinflusst werden. Nachteilig beim Direkteinspritzverfahren sind die höheren NO_x - und Geräuschemissionen. Die Emissionen sowie der Verbrauch können jedoch beim Direkteinspritzverfahren in Kombination mit der Vierventiltechnik, der optimierten Brennraumgestaltung und der Hochdruckeinspritzung verbessert werden [2], [10].

Zusätzlich werden neue Brennverfahren zur Beseitigung des Ruß- NO_x Zielkonfliktes erforscht. Durch die Vermeidung der kritischen λ -Bereiche sowie einer Verringerung der Spitzentemperaturen wird mit Hilfe eines homogenen Gemisches die NO_x -Ruß Schere durchbrochen. Heute sind verschiedene Möglichkeiten zur Erzeugung eines homogenen Gemischs vorhanden. Allerdings muss der begrenzte Betriebsbereich dieser Verfahren für höhere Lasten erweitert werden. Zusätzlich müssen die HC- bzw. CO-Emissionen betrachtet werden, welche aufgrund der Wandanlagerung des Kraftstoffs (Schmierölverdünnung) und der verlangsamten Oxidationsreaktionen durch die abgesenkten Temperaturen ansteigen [9], [14].

4.2 Außermotorische Maßnahmen (Abgasnachbehandlung)

Um die Bedeutung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Dieseloxidationskatalysatoren im gesamten Abgasnachbehandlungskonzept zu verdeutlichen, werden hier alle beim Dieselmotor eingesetzten Systemkomponenten behandelt.

4.2.1 Dieseloxidationskatalysator (DOC)

Ein Dieseloxidationskatalysator dient grundsätzlich zur katalytischen Beschleunigung der CO- und HC-Oxidationsreaktionen entsprechend der Gleichung 3.1 bzw. Gleichung 4.2. Als katalytisch aktive Komponente sind die Edelmetalle (Platin, Palladium) eingesetzt.



Der Wirkungsgrad eines Katalysators wird durch die Umsatzrate bzw. durch die Konvertierungsrate beschrieben, welche das Verhältnis der im Katalysator umgesetzten Schadstoffmenge zur zugeführten Schadstoffmenge ist. Die Anspringtemperatur oder auch die Light-off Temperatur beschreibt die Temperatur, bei der eine nennenswerte Umsatzrate erreicht wird. In der Literatur wird überwiegend die Temperatur bei einer Umsatzrate von 50% als Light-off Temperatur beschrieben. Mit der Erreichung der Anspringtemperatur des Oxidationskatalysators liegen die CO-Konversionsraten im Bereich von 99% und die HC-Konvertierungsraten von 90%. [14], [25].

Zusätzlich findet die Oxidation von an den Rußkern angelagerten Kohlenwasserstoffen statt, wodurch auch die Partikelmasse im DOC um bis zu 30% reduziert wird [8]. Diese Kohlenwasserstoffe gehören zur Gruppe der organisch löslichen Partikelanteile (eng. soluble organic fractions = SOF), die aus den unverbrannten Kraftstoff- und Schmierölanteilen bestehen und an Rußpartikeln anlagern. Die Partikelmasse wird durch die Oxidation von SOF reduziert, Gleichung 4.3 [2], [26].

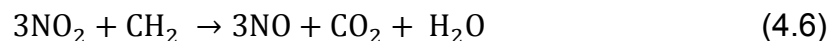


Eine weitere wesentliche Eigenschaft des DOCs ist die Oxidation von NO zu NO₂ (Gleichung 4.4). Die NO-Oxidation läuft nach folgender Gleichung ab:



Das Gleichgewicht der Reaktion liegt bei tiefen Temperaturen auf der Seite von NO₂. Allerdings ist die NO-Oxidation kinetisch limitiert. Der Einsatz eines DOC beschleunigt die Einstellung des Gleichgewichts. Ab einer Temperatur von ca. 250 °C stellt sich das Gleichgewicht ein und mit zunehmender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung von NO [27].

Da das gebildete NO₂ bei tiefen Temperaturen ein reaktiveres Oxidationsmittel als Sauerstoff ist [28], wird es durch CO und HC nach den folgenden stellvertretenden Gleichungen zu NO reduziert (Gleichung 4.5 und Gleichung 4.6) [29]:



Die Reaktion von Kohlenwasserstoffen (Gleichung 4.6), welche ebenso die NO_x-Verminderung unterstützt, wird ausführlicher im Abschnitt 4.2.2.3 in dem Kapitel HC-SCR formuliert.

Die Funktionen eines DOC, insbesondere der im DOC gebildete NO₂-Anteil, spielen eine große Rolle für die weiteren Katalysatoren in einem Abgasreinigungssystem. Um den Einfluss eines Oxidationskatalysators auf diese Schadstoffminderungssysteme zu erläutern, wird in den nächsten Unterkapiteln die Funktionsweise wesentlicher Systeme behandelt. Die Bedeutung der DOC-Funktionen ist abschließend in Kapitel 4.4 zusammengefasst.

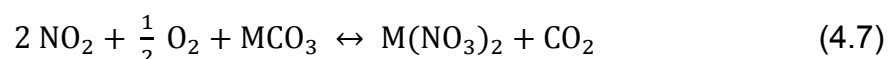
4.2.2 Katalysatoren zur NO_x-Minderung

4.2.2.1 NO_x-Speicherkatalysator (NO_x Storage Catalyst =NSC)

Die NO_x-Speicherkatalysator-Technologie ist charakterisiert durch einen Wechselbetrieb zwischen mageren Speicherphasen und fetten Regenerationsphasen. In der mageren Betriebsphase ($\lambda > 1$) werden die Stickoxide eingespeichert, während der kurzzeitigen fetten Betriebsphase ($\lambda < 1$) werden die eingespeicherten Stickoxide freigesetzt und zu Stickstoff reduziert. Das periodische Umschalten zwischen magerer und fetter Betriebsphase stellt eine diskontinuierliche NO_x-Minderung dar [8].

Als Speicherkomponenten dienen Alkali- und Erdalkalimetalle (in der Regel Barium) während Edelmetalle wie Platin, Palladium oder Rhodium als katalytisch Aktivkomponente eingesetzt werden [30]. Das aktive Temperaturfenster des NO_x-Speicherkatalysators liegt zwischen 150 - 500 °C, die maximalen NO_x-Konvertierungsraten werden bei 200 - 400 °C erreicht [8]. Bei geeigneter Wahl der Zeitanteile zwischen Mager- und Fettphasen können NO_x-Umsätze von über 90% bei einem fabrikneuen Katalysator dargestellt werden [30].

Der Speichermechanismus erfolgt grundsätzlich über zwei Teilschritten. Die im Abgas enthaltenen NO_x-Anteile werden zuerst an den Edelmetallen (Pt, Pd) zu NO₂⁵ oxidiert (Gleichung 4.4). Für die Katalysatoraktivität in einem Temperaturbereich unter 300 °C ist die Oxidationsgeschwindigkeit bestimmend [8]. Dann wird die Speicherkomponente (M) z.B. Bariumcarbonat⁶ durch eine Reaktion mit NO₂ und Sauerstoff in Nitrate umgewandelt, wobei NO₂ eingespeichert und CO₂ freigesetzt wird (Gleichung 4.7).



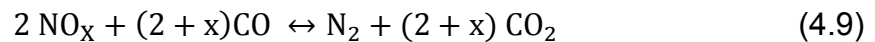
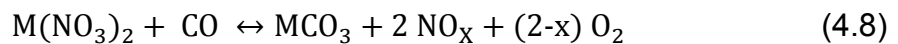
Allerdings ist die Speicherkapazität des Katalysators limitiert und bevor dessen Aktivität abnimmt, ist eine Regeneration in der reduzierenden Atmosphäre

⁵ Die Katalytische Beschichtung von Speicher-katalysatoren übernimmt die NO₂-Bildungsfunktion, wobei die NO₂-Bildungsaktivität von der Edelmetallbeladung und -zusammensetzung abhängig ist [8].

⁶ In Anwesenheit von CO₂ und H₂O im mageren Abgas reagiert Bariumoxid (BaO), welches tatsächlich auf der Katalysatoroberfläche vorliegt, zu Bariumcarbonat (BaCO₃) und Bariumhydroxid (Ba(OH)₂) [33].

erforderlich. Eine reduzierende Atmosphäre (eine fette Abgaszusammensetzung) wird über die innermotorischen oder außermotorischen Maßnahmen eingestellt, zB. Kraftstoffnacheinspritzung in den Brennraum bei gleichzeitiger Ansaugluftdrosselung oder Kraftstoffeinbringung vor dem Katalysator [31].

Durch eine kurzzeitige Anfettung des Kraftstoff-Luft Gemisches stehen Kohlenmonoxid, Wasserstoff und verschiedene Kohlenwasserstoffe als Reduktionsmittel im Abgas zur Verfügung. Dadurch werden die eingespeicherten Stickoxide zuerst entsprechend Gleichung 4.8 desorbiert. Bei dieser Reaktionsgleichung wird CO als Reduktionsmittel gewählt. Anschließend werden die freigesetzten Stickoxide an Rhodium nach Gleichung 4.9 zu Stickstoff reduziert [30].



Die Abbildung 4.1 stellt die Funktionsweise des NO_x -Speicherkatalysators dar.

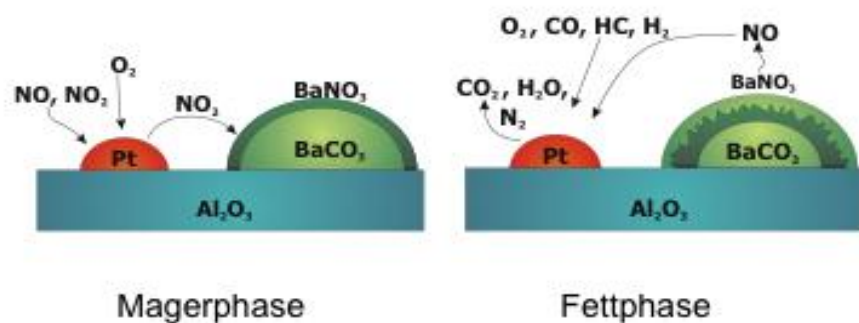


Abbildung 4.1 Die Funktionsweise des NO_x -Speicherkatalysators [32]

Diese Katalysatoren haben eine hohe Schwefelempfindlichkeit. Die NO_x -Speicherfähigkeit und damit auch der NO_x -Umsatz werden durch die gebildeten thermisch stabilen Sulfatverbindungen⁷ verringert. Bei einer merklichen Abnahme des Speichervermögens ist eine Desulfatisierung (Entschwefelung) bei hohen Temperaturen und bei unterstöchiometrischen Bedingungen erforderlich. Somit steht die Schwefelvergiftung in einem Zusammenhang mit der thermischen Alterung [30].

⁷ Der im Kraftstoff und im Motoröl enthaltene Schwefel oxidiert zu Schwefeldioxid (SO_2), welches im Katalysator zu Schwefeltrioxid (SO_3) weiter oxidiert. Dies reagiert mit den Speicherkomponenten zu Sulfatverbindungen [14], [30].

Zusätzlich ist es zu erwähnen, dass nicht nur die NO_x-Regeneration sondern auch die Desulfatisierung zu einem Kraftstoffmehrverbrauch führt [8].

4.2.2.2 Selektive Katalytische Reduktion mit NH₃ (NH₃-SCR)

Ein weiteres Verfahren zur Verminderung der Stickoxide stellt die SCR-Technologie in einer sauerstoffreichen Atmosphäre mit einem selektiv reagierenden Reduktionsmittel dar. Als Reduktionsmittel wird Ammoniak (NH₃) bei den SCR-Katalysatoren eingesetzt, welches selektiv mit dem Sauerstoff der Stickoxide statt des molekularen Sauerstoffs des Abgases reagiert [6].

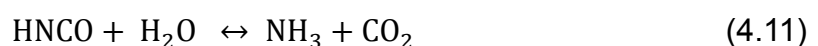
Die Verfügbarkeit gasförmigen Ammoniaks (in einem Druckbehälter) und seiner Umweltgefährlichkeit stellen die zu lösenden Problemstellungen dar. Daher werden als Reduktionsmittel weniger bedenkliche NH₃-freisetzende Substanzen untersucht. Im Wesentlichen werden eine Harnstoffwasserlösung, fester Harnstoff oder Ammoniumcarbamat als Reduktionsmittel eingesetzt, welche als wässrige Lösung oder in fester Form mitgeführt und mit einer Dosiereinheit dem Abgasstrom eingespritzt werden. Unter dem Markennamen AdBlue ist eine wässrige Harnstofflösung mit 32,5 Ma.% Harnstoff bereits verfügbar [33]. Diese Katalysatoren sind in Europa seit 2005 serienmäßig bei Nutzfahrzeugen (NFZ) im Einsatz [34].

Die Harnstofflösung wird durch Thermolyse und Hydrolyse in Ammoniak zerlegt. Die Ammoniakbildung erfolgt in den zwei folgenden Reaktionsschritten, Gleichung 4.10 und Gleichung 4.11 [33]:

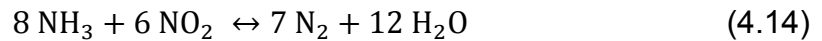
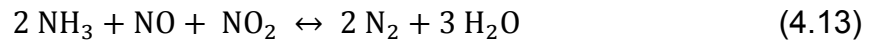
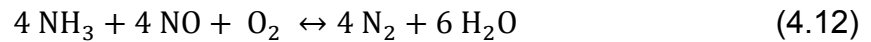
1. Sobald das Lösungswasser im heißen Abgasstrom (200 °C) [15] verdampft, werden Ammoniak und Isocyanensäure durch die Thermolyse des Harnstoffs freigesetzt. (Dafür wird die Abgasenergie genutzt.)



2. In Anwesenheit von Wasser bildet sich aus Isocyanensäure durch eine Hydrolysereaktion Ammoniak und Kohlendioxid.



Nach der Bildung von Ammoniak laufen die folgenden Reaktionen auf der Beschichtung des SCR-Katalysators mit dem im Abgas befindlichen NO_x ab:



Die Reaktionsgleichung 4.12 stellt die Standard Reaktion des SCR-Katalysators dar. In Anwesenheit von NO_2 reagiert Ammoniak mit NO und NO_2 nach der Gleichung 4.13, welche die schnellste SCR-Reaktion (***Fast-SCR***) darstellt und damit die Katalysatoraktivität deutlich steigert. Ein $\text{NO}_2:\text{NO}$ Verhältnis von 1:1 bezeichnet das ideale Verhältnis. Wenn der gebildete NO_2 -Anteil überschießend ist, läuft die Reaktion entsprechend der Gleichung 4.14 ab, und die Konvertierungsraten nehmen ab [30], [34].

Bei einem NH_3 -SCR-System handelt sich es um ein kontinuierliches Entstickungssystem, welches hohe NO_x -Konvertierungsraten in einem weiteren Temperaturbereich im Vergleich zum NO_x -Speicherkatalysator bietet. Die Abbildung 4.2 zeigt die NO_x -Umsatzraten der beiden Nachbehandlungssysteme über die den Temperaturbereichen, die typisch für die Testzyklen NEFZ, FTP-75⁸ und US06⁹ auftreten. Die durchgezogene Linie entspricht dem fabrikneuen Zustand und die gestrichelte Linie dem gealterten Zustand der Katalysatoren [35].

⁸ Federal Test Procedure

⁹ United States-Abgas Testzyklus

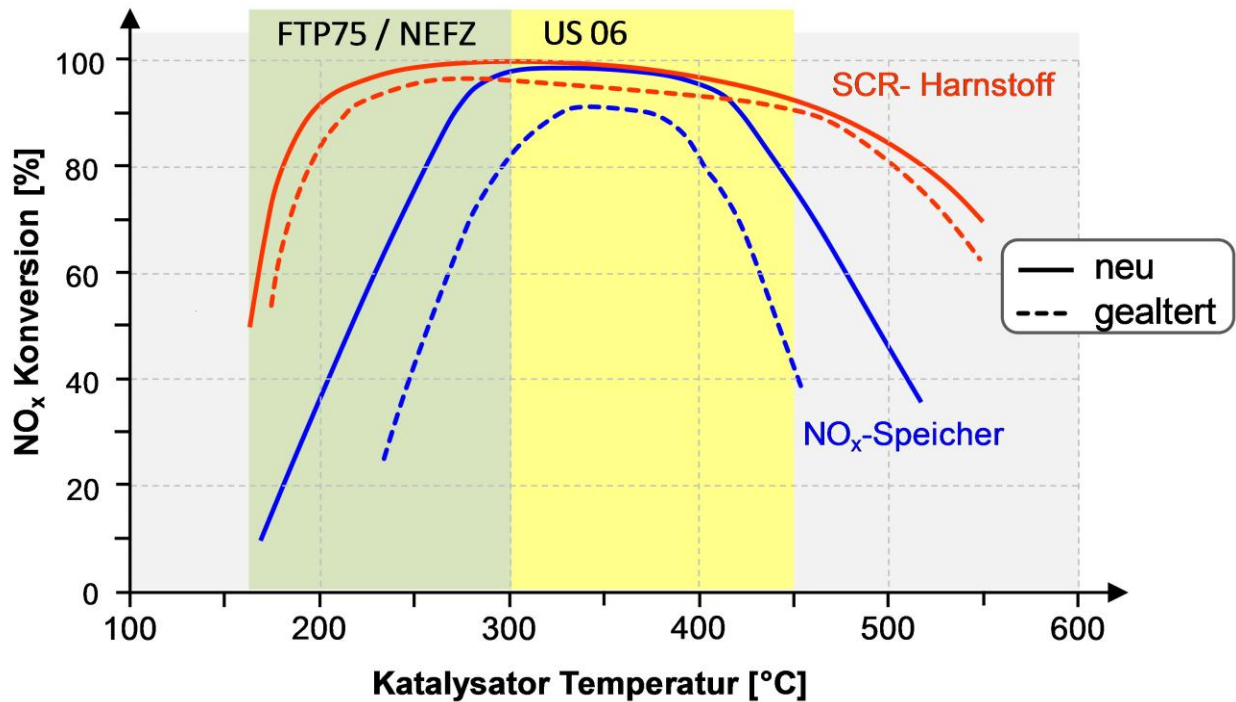


Abbildung 4.2 Umsatzverhalten von NO_x-Nachbehandlungssystemen [35]

SCR-Katalysatoren basieren auf einem monolithischen Wabenkörper mit einer Beschichtung, welche aus einer Zusammensetzung von Vanadiumpentoxid-Wolframtrioxid-Titandioxid ($V_2O_5-WO_3-TiO_2$) aufgebaut ist, wobei Vanadiumoxid als Aktivkomponente einen Anteil von 1-2% hat [30], [36]. Diese Beschichtungskatalysatoren können bis zu 600 °C stabil arbeiten [37]. Aufgrund abnehmender Aktivität und abnehmender Selektivität bei Temperaturen oberhalb von 450 °C sowie der Toxizität des Vanadiumpentoxids werden heute zumeist ionenausgetauschte zeolithische Systeme, insbesondere Katalysatoren auf Basis von Kupfer (Cu) - oder Eisen (Fe)-Zeolithe eingesetzt.

Obwohl die Fe-Zeolith Katalysatoren eine hohe Temperaturbeständigkeit, hohe Aktivität und Selektivität bis zu 650 °C aufweisen, ist die Aktivität bei tiefen Temperaturen (< 400 °C) sehr niedrig. Dagegen besitzen die Cu-Zeolithe hohe NO_x-Konvertierungsraten bei tiefen Temperaturen [4], [34]. Dieser Temperaturbereich ist in erster Linie für PKWs bei geringen Abgastemperaturen vorteilhaft. Beide Zeolithe werden heute hinsichtlich ihrer HC-Empfindlichkeit, ihrer Temperaturbeständigkeit, und hinsichtlich ihrer NH₃-Speicherfähigkeit intensiv untersucht [4].

Die Tieftemperaturaktivität der SCR-Katalysatoren wird durch die Erhöhung des NO_2 -Anteils auf das ideale $\text{NO}_2:\text{NO}_x$ -Verhältnissignifikant verbessert. Der DOC übernimmt die Aufgabe, dieses Verhältnis im Abgas zu gewährleisten. Zusätzlich ist es möglich, dass der vorgeschaltete DOC mit entsprechend niedriger Anspringtemperatur die möglichen Ablagerungen von unverbrannten Kohlenwasserstoffen bei Zeolithen verhindert, welche die SCR-Aktivität bei tiefen Temperaturen negativ beeinflussen könnten [15].

Neben dem NO_2/NO_x -Verhältnis kann ein hoher Wirkungsgrad des Katalysators durch weitere Parameter erzielt werden. Beispielsweise können durch die schnelle Verdampfung der Harnstoffwasserlösung vor dem SCR-Katalysator, insbesondere beim Kaltstart, mögliche Ablagerungen vermieden werden. Eine gleichmäßige Durchmischung des gasförmigen Ammoniaks mit dem Abgas verbessert die Harnstoffausnutzung. Des Weiteren kann die Menge der Harnstoffwasserlösung gezählt werden, welche in einem direkten Zusammenhang mit dem NH_3 -Füllstand im Katalysator steht. Die NH_3 -Dosierstrategie muss optimal festgelegt werden, weil alle verwendeten SCR-Beschichtungen bei niedrigen Abgastemperaturen ein höheres Speichervermögen als bei hohen Temperaturen haben und das Umsatzpotenzial von der im Katalysator gespeicherten NH_3 -Menge abhängig ist. Im Fall einer nicht ausreichenden Dosierung kann es zu einem geringeren NO_x -Umsatz oder im Fall einer Überdosierung einen NH_3 -Schlupf zustande kommen. Der NH_3 -Schlupf kann durch einen nachgeschalteten DOC vermieden werden. Dieser Sperrkatalysator befindet sich heute im SCR-System von NFZ und setzt das unverbrauchte Ammoniak wiederum in Stickoxide um [15], [28], [35].

4.2.2.3 Nicht Selektive Katalytische Reduktion mit Kohlenwasserstoffen (HC-SCR)

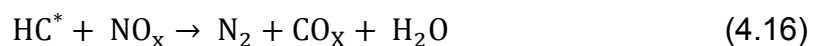
Eine weitere Möglichkeit zur kontinuierlichen Entstickung ist das HC-SCR Verfahren, bei dem Kohlenwasserstoffe als Reduktionsmittel bereitgestellt werden. Die Kohlenwasserstoffe sind direkt aus dem Kraftstoff verfügbar und somit ist keine zusätzliche Bereitstellung des Reduktionsmittels erforderlich. Dies ist einen wesentlicher Vorteil dieses Verfahrens. Die Reaktionen können entweder ausschließlich über die im Abgas vorhandenen Kohlenwasserstoffe als passives, oder durch die Einbringung zusätzlicher Kohlenwasserstoffe als aktives Verfahren

verlaufen. Beim aktiven Verfahren kann die Anreicherung der Kohlenwasserstoffe entweder über eine Nacheinspritzung in den Brennraum oder eine Einspritzung direkt vor dem Katalysator erfolgen [11], [33].

Zur NO_x-Reduktion sind Metallionen-ausgetauschte Zeolith-Katalysatoren wie Cu-ZSM-5 in einem Temperaturbereich oberhalb von 300 °C (Hochtemperatur-Katalysatoren) und Katalysatoren mit Edelmetallanteilen (Pt,Pd,Rh) in einem Temperaturbereich 180 - 250 °C (Niedertemperatur-Katalysatoren) aktiv. Oberhalb einer bestimmten Temperatur dienen die Niedertemperatur-Katalysatoren als Oxidationskatalysator [15].

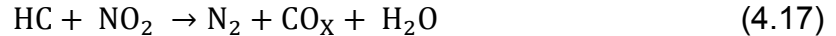
Zur Erreichung hoher NO_x-Konvertierungsraten spielt neben der Katalysatortemperatur das HC/NO_x-Verhältnis im Abgas eine wesentliche Rolle. Das HC/NO_x-Verhältnis ist bei betriebswarmen Dieselmotoren unter 1. Durch die Anreicherung mit Kohlenwasserstoffen erhöht sich dasselbe, allerdings wird dadurch der Kraftstoffverbrauch negativ beeinflusst. Da jedoch die Kohlenwasserstoffe bei niedrigen Temperaturen von den Zeolithen adsorbiert werden, stehen diese bei höheren Temperaturen durch die Desorption wieder als Reduktionsmittel zur Verfügung, und somit wird auch ohne zusätzliche Kraftstoffzuführung das HC/NO_x-Verhalten zeitweise verbessert. Zusätzlich beeinflusst die Art der Kohlenwasserstoffe die maximalen NO_x-Umsätze [11], [30].

Die folgenden Reaktionen stellen das allgemeine HC-SCR-Verfahren dar [38], [39]:



Im ersten Schritt werden die Kohlenwasserstoffe durch Sauerstoff und/oder Stickoxide partiell oxidiert (Gleichung 4.15). Das aktivierte Reduktionsmittel (HC*) setzt Stickoxide zum erwünschten Produkt N₂ im folgenden Schritt um (Gleichung 4.16).

Der HC-SCR Mechanismus kann ebenfalls durch die Bildung von NO₂ bei Metallträger- oder Zeolithkatalysatoren auch nach der Gleichung 4.17 ablaufen. Die beiden Mechanismen stehen in einer starken Wechselwirkung miteinander.



Allerdings reagiert der Kohlenwasserstoff mit steigender Temperatur nicht mehr mit den Stickoxiden sondern mit dem Restsauerstoff (Gleichung 3.1). Aufgrund der geringen Selektivität reagieren wenige Kohlenwasserstoffe mit dem Stickoxid und somit werden geringe NO_x -Konversionsraten erreicht. Daher wird dieses Verfahren auch nicht-selektive katalytische Reduktion genannt, wobei keine ausreichenden Umsatzraten zur Erreichung der Abgasvorschriften erreicht werden können. Zudem wird aufgrund der geringen Produktselektivität bei edelmetallhaltigen Katalysatoren Lachgas (N_2O) als unerwünschtes Produkt gebildet [11], [33], [38].

4.2.3 Dieselpartikelfilter (DPF)

Die immer strenger werdenden Grenzwerte für Partikelemissionen können durch rein innermotorische Maßnahmen aufgrund des NO_x -PM Zielkonfliktes nicht erreicht werden. Die Diesel-Partikelfiltersysteme verfügen über eine hocheffiziente Minderung der Partikelemissionen, wobei ein Abscheidegrad für alle Partikelgrößen von über 95% erreicht wird.

Für den PKW-Bereich ist ein monolithischer Wall-flow Filter am besten geeignet, dessen keramisches Filtermaterial überwiegend aus Cordierit oder aus Siliziumcarbid (SiC) besteht. In einem keramischen Wall-flow Filter sind die Kanäle des Filters wechselseitig mit gasundurchlässigen Stopfen verschlossen. Das Abgas wird durch die poröse Wand des Filters gezwungen und strömt in den Auslasskanal. Dabei dient die poröse Wand als Oberflächenfilter. Bei einem Oberflächenfilter können die Partikel nicht in das Filtermaterial eindringen (Tiefenfilter) sondern werden an der Oberfläche abgeschieden. Dadurch bildet sich ein poröser Filterkuchen auf der Filteroberfläche. Dieser Filterkuchen wirkt als ein Filtermedium und übernimmt die Filtration des durchgeströmten Abgases.

Allerdings führt die erhöhte Rußbeladung des Filters zur Steigerung des Abgasgedrucks im Abgasstrom, wodurch der Kraftstoffverbrauch und die Motorleistung negativ beeinflusst werden. Damit ist eine Regeneration des Filters in bestimmten Zeitintervallen unabdingbar [20].

Die Regeneration erfolgt durch den Abbrand des eingelagerten Rußes im Filter über O_2 oder NO_2 . Die Rußoxidation mit O_2 beginnt bei Temperaturen um 600 °C (**thermische Regeneration**). Diese Regenerationsart stellt ein diskontinuierliches Regenerationsverfahren dar. Diese erforderlichen Abgastemperaturen werden nur in der Nähe der Vollast bei Dieselmotoren erreicht. Zur Bereitstellung dieser Temperaturen in allen Motorbetriebspunkten sind aktive Maßnahmen erforderlich. Innermotorische Maßnahmen wie Ansaugluftdrosselung oder eine späte Haupteinspritzung dienen zur Temperaturanhebung, welche jedoch meistens alleine nicht ausreichen. Dafür werden weitere Verfahren zur Temperaturanhebung durchgeführt. In diesem Zusammenhang spielt ein Dieseloxydationskatalysator, der dem DPF vorgeschaltet ist, eine wichtige Rolle als **katalytischer Brenner**. Die bei der Oxidation von HC und CO freigesetzte Wärme im DOC führt zur Erhöhung der Abgastemperatur, wobei eine zusätzliche HC-Dosierung erforderlich ist. Diese HC-Dosierung kann sowohl innermotorisch über das Einspritzsystem als auch außermotorisch über die an dem Abgasstrang angeordnete Kraftstoffdüse eingespritzt werden. Diese Maßnahme führt verfahrensbedingt zu einem Kraftstoffmehrverbrauch.

Im Gegensatz zum Sauerstoff reagiert NO_2 mit Ruß bereits bei niedrigen Temperaturen. Zur Oxidation von einem Teil des Stickstoffmonoxids zu Stickstoffdioxid dient ein dem DPF vorgeschalteter DOC. Das gebildete NO_2 reagiert im DPF schließlich mit den abgeschiedenen Partikeln zu CO_2 und NO . Dieses System wird als **CRT®-System**¹⁰ bezeichnet, wobei es sich um ein kontinuierliches sowie ein passives Rußabbrandverfahren handelt. Die **Abbildung 4.3** zeigt den Aufbau des CRT®-Systems sowie die Reaktionen im DOC und im DPF. Durch Einsatz eines katalytisch beschichteten Partikelfilters (**CDPF**) kann der aktive Temperaturbereich des Partikelfilters weiter abgesenkt werden [20], [33], [40].

¹⁰ Continuously Regenerating Trap wurde von Johnson Matthey patentiert.

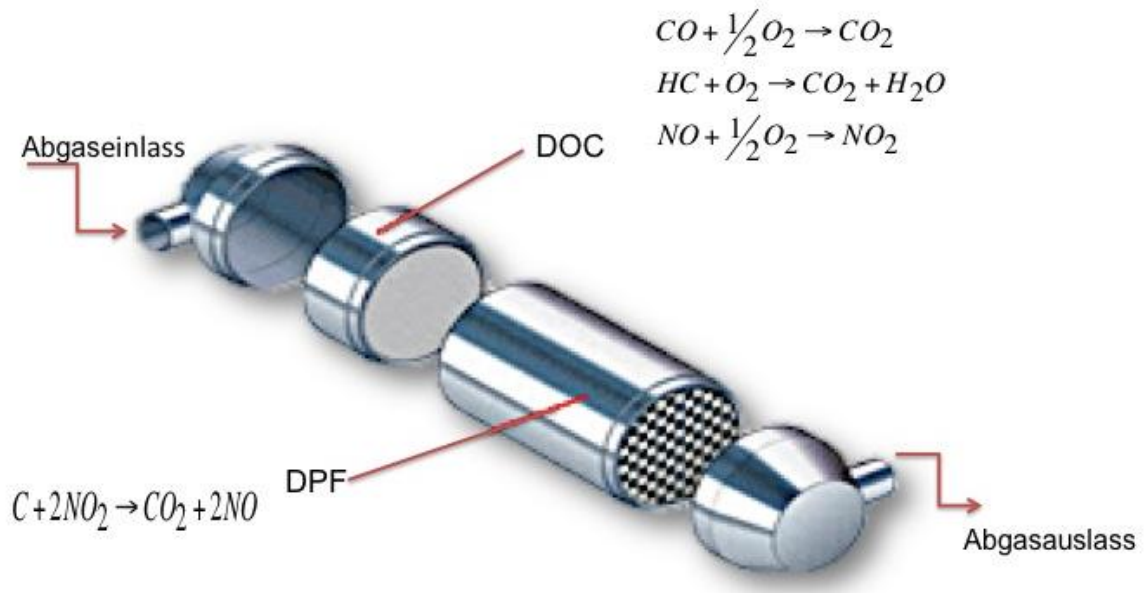


Abbildung 4.3 CRT®-System [40]

Eine weitere Regenerationsstrategie ist das Zuführen von katalytisch wirksamen Additiven wie Eisen, Cer in den Kraftstoff (**Additivsystem**). Diese Metalle lagern sich im Ruß an und katalysieren den Rußabbrand, da die Zündungstemperatur des Rußes deutlich sinkt. Dadurch wird sowohl die thermische Regeneration über O_2 und als auch die kontinuierliche Regeneration durch die NO_2 -Bildung unterstützt. Allerdings erfordert eine Additivdosierung einen großen Aufwand und die Additive lagern sich als Asche im Filter nach der Regeneration ein, welche den Abgasgegendruck erhöhen [2], [20], [33].

4.3 Dieselemissionskonzepte

Zur Erfüllung der künftigen Abgasgrenzwerte besteht ein Abgasnachbehandlungskonzept aus DOC, DPF und zur NO_x -Reduktion entweder aus SCR-Katalysatoren oder NO_x -Speicher-katalysatoren. Da ein SCR-System im Vergleich zu den NO_x -Speicher-katalysatoren Vorteile im Umsatzverhalten bietet, ist der Einsatz derselben mit einer Kombination aus CDPF und DOC für ein Abgasnachbehandlungskonzept am besten geeignet. Bei allen möglichen Anordnungsvarianten müssen die einzelnen Systeme zur Erhaltung möglichst hoher Umsatzraten aufeinander abgestimmt werden. Hier ist es entscheidend, dass die möglichen negativen Auswirkungen der einzelnen Systeme auf das Gesamtsystem kompensiert werden können. In diesem Konzept wird der DOC aufgrund der

beschriebenen Funktionen als Hauptkomponente und als wichtigstes Systemelement zukünftiger Abgasanlagen gesehen.

Für die Positionierung des SCR-Systems und eines DPF in einem Abgasreinigungssystem gibt es zwei mögliche Varianten, welche verschiedene Vorteile und Nachteile mit sich bringen. Einige Vor- und Nachteile bei möglichen Anordnungsvarianten werden im folgenden kurz erwähnt: Ein SCR-Katalysator kann sich in einer mehrstufigen Pkw-Abgasnachbehandlung nach dem katalytischen DPF befinden. Da der SCR-Katalysator dem DPF nachgeschaltet ist, ermöglicht der DOC durch die NO_2 -Bildung einen kontinuierlichen Rußabbrand im DPF. Allerdings kann der DPF aufgrund der hohen DPF-Regenerationstemperaturen den SCR-Katalysator thermisch deaktivieren. Wenn ein katalytisch beschichteter DPF vor dem SCR-Katalysator eingesetzt wird, übernimmt dieser die Funktion zur NO_2 -Bildung.

Die andere Möglichkeit ist der Einsatz eines SCR-Katalysators vor einem DPF. Dadurch kann der SCR-Katalysator schneller erwärmt werden. Allerdings ist das im DOC gebildete NO_2 für die passive DPF-Regeneration nicht verwendbar, weil NO_2 bereits vom SCR-Katalysator reduziert wird. Diese Abgasnachbehandlungskonzepte und deren Wechselwirkungen werden sowohl für Pkw als auch Nfz systematisch erforscht [37], [41].

Heute ist der SCR-beschichtete Dieselpartikelfilter, aufgrund seines geringen Platzbedarfs und Kostenaufwandes in Kombination mit einem vorgeschalteten DOC ein Forschungsgegenstand für zukünftige Dieselemissionssysteme, welcher sowohl die Stickoxide reduziert als auch die Partikel gemindert. Die Abbildung 4.4 zeigt diese Anordnungsvariante [37], [42].

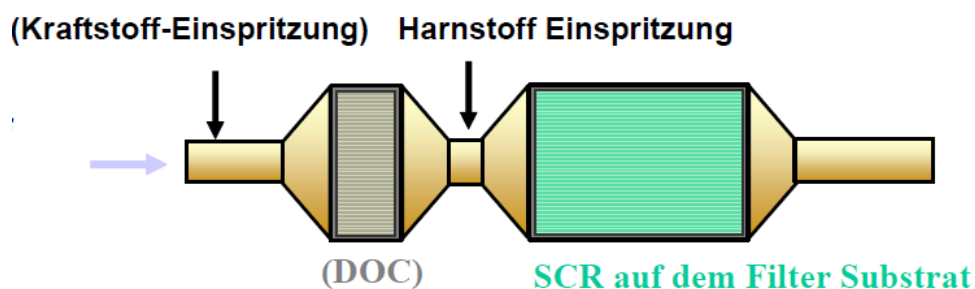


Abbildung 4.4 Vorgeschalteter DOC mit SCR-beschichtetem DPF im Einsatz von NFZ [37]

4.4 Zusammenfassung der Schadstoffreduktion beim Dieselmotor

Zur Erreichung möglichst vollständiger Umsetzung aller Schadstoffkomponenten in einem Abgasnachbehandlungssystem ist der Einsatz eines Oxidationskatalysators unbedingt erforderlich. Im Folgenden werden die Funktionen eines Oxidationskatalysators zusammengefasst.

1. hohe Umsatzraten von HC- und CO-Rohemissionen
2. verminderte Partikelmasse durch Oxidation von Kohlenwasserstoffen (SOF)
3. aufgrund der Zeolithbeschichtung können NO_x -Emissionen als Nebenreaktion in geringem Umfang (HC-De NO_x Effekt) reduziert werden
4. NO_2 -Bildungsaktivität in einem vorgeschalteten DOC
 - a. durch Anhebung des NO_2 -Anteils auf etwa 50% vor dem SCR-Katalysator verbessertes NO_2 : NO -Verhältnis. Unter diesen Bedingungen läuft die Fast-SCR Reaktion (Gleichung 4.13) ab und verbessert somit die Tieftemperaturaktivität des SCR-Systems
 - b. Unterstützung der passiven Regeneration des DPF
5. durch die Oxidation von Kohlenwasserstoffen möglichst reduzierte HC-Ablagerungen, die die Tieftemperaturaktivität von Zeolith-beschichteten SCR-Katalysatoren verschlechtern
6. aktive Regeneration des DPF als katalytischer Brenner durch die erzeugte Exothermie
7. verminderter NH_3 -Schlupf als Ammoniaksperrkatalysator im SCR-Konzept

Eine wirkungsvolle Funktionsweise eines Oxidationskatalysators kann nur sichergestellt werden, wenn der DOC eine mechanische, thermische und chemische Stabilität für eine lange Lebensdauer und damit einen wirtschaftlichen Betrieb gewährleisten kann. Diese Anforderungen stehen in einem direkten Zusammenhang mit dem Aufbau bzw. den Auslegungsgrößen des Katalysators. Zur Identifizierung der Auswirkung der unterschiedlichen Auslegungsgrößen auf die DOC-Funktionen wird in dem folgenden Kapitel der Aufbau von Katalysatoren behandelt.

5 Grundlagen von Katalysatoren

Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen hat eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. Erst bei hohen Temperaturen werden ausreichend hohe Reaktionsgeschwindigkeiten und somit hohe Reaktionsraten erreicht. Katalysatoren sind Stoffe, welche die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöhen und nach dem Ablauf dieser Reaktion wieder unverändert frei vorliegen. Ebenso wird die Lage des chemischen Gleichgewichts nicht verändert [25], [43].

5.1 Heterogene Katalyse

Bei einer katalytischen Abgasnachbehandlung handelt es sich um eine heterogene Katalyse, bei der die gasförmigen Schadstoffe an einer festen Katalysatoroberfläche reagieren. Sobald die Edukte im Abgasstrom an den katalytisch aktiven Zentren der Katalysatoroberfläche adsorbiert werden, entstehen Reaktionen zwischen chemisorbierten Molekülen, d.h. es findet eine chemische Bindung zwischen adsorbiertem Molekül und Adsorbens statt, welche die Überwindung der erforderlichen Aktivierungsenergie voraussetzt. Die durch den Einsatz von Katalysatoren auftretenden Zwischenreaktionen schwächen die ursprünglichen chemischen Bindungen, deren größte Aktivierungsenergie niedriger als die Aktivierungsenergie der nicht katalysierten Reaktion ist. Dadurch wird die Aktivierungsenergie beim Einsatz von Katalysatoren herabgesetzt und die gewünschten Reaktionen laufen bereits bei niedrigen Temperaturen ab. Das exotherm gebildete Produkt wird sofort desorbiert und die aktiven Zentren sind für die Katalyse weiterer Oxidationsreaktionen verfügbar [11], [25], [43], [44].

5.2 Stofftransport in einem Kanal

Ein Katalysator besteht aus einem Trägerkörper mit Zwischenschicht (Washcoat) und katalytischer Beschichtung, einem Metallgehäuse und der zwischen Gehäuse und Träger liegenden Isoliermatte. Abbildung 5.1 zeigt den typischen Aufbau eines Abgaskatalysators.

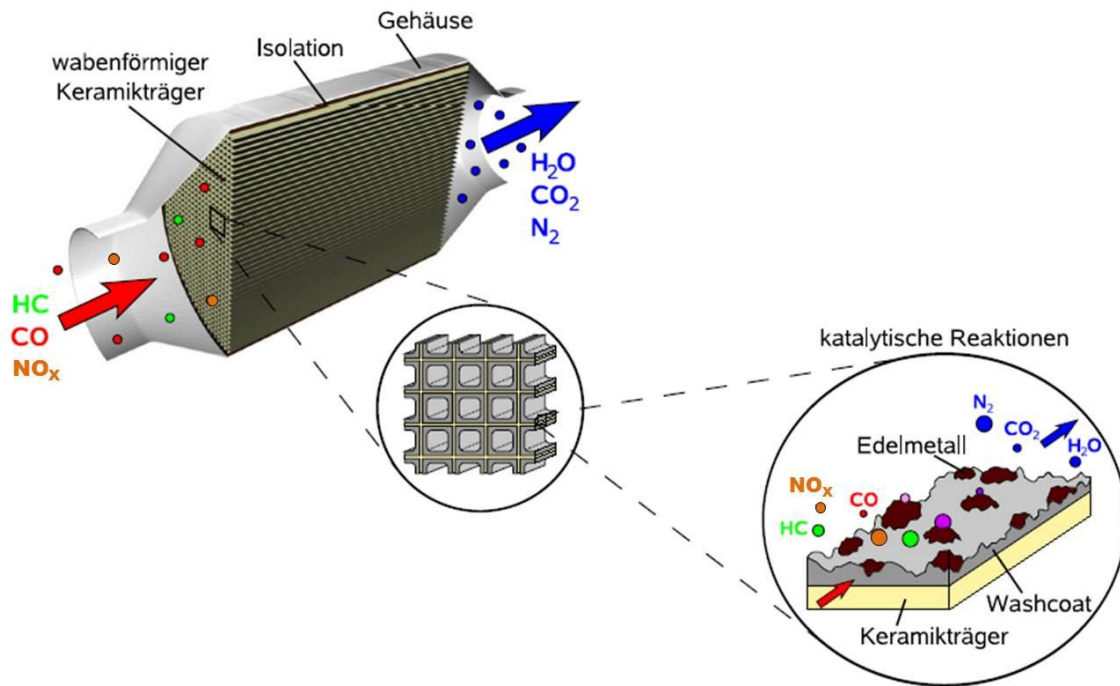


Abbildung 5.1 Aufbau eines Abgaskatalysators [43]

Das Abgas strömt durch die wabenförmig angeordneten parallelen Kanäle des Trägers, wobei die Schadstoffe durch die in der Beschichtung (Washcoat) eingebetteten Edelmetalle katalytisch zu CO_2 , H_2O und N_2 umgewandelt werden. Bei einer katalytischen Reaktion erfolgt der Stofftransport in einem Kanal nach folgenden Schritten [25], [45]:

1. Stofftransport durch Diffusion in eine laminare Unterschicht: Der Treiber für die Diffusion ist der Konzentrationsgradienten. In der Kanalmitte sind die höchsten Schadstoffkonzentrationen vorhanden. Der Stofftransport erfolgt von der Kanalmitte in die Nähe der katalytisch aktiven Oberfläche, wo die geringsten Konzentrationen liegen.
2. Filmdiffusion durch die laminare Grenzschicht zur Washcoatoberfläche
3. Diffusion der Edukte in die Poren des Washcoats (Porendiffusion)
4. chemische Reaktion (Chemisorption) der Edukte an den aktiven Zentren¹¹
5. Desorption der Produkte von den aktiven Zentren
6. Diffusion der Produkte aus den Poren
7. Filmdiffusion der Produkte von der Washcoatoberfläche an die Grenzschicht
8. Diffusion der Produkte in die Gasphase (Kanalströmung).

¹¹ In diesem Schritt kann auch physikalische Adsorption (Physisorption) stattfinden, bei dem das adsorbierte Molekül durch schwache Van-der-Waals Kräfte auf der aktiven Oberfläche bei tiefen Temperaturen gehalten wird [25], [44].

Diese Teilschritte stellen den Gesamtprozess in einem heterogenen Abgaskatalysator dar. Jeweils ein einzelner Teilschritt bestimmt die Umsetzungsgeschwindigkeit und damit auch die Katalysatoraktivität.

Die Aktivität eines Katalysators kann als Umsatz (Konversion) bezeichnet werden. Der Umsatz $U(K)$ wird mit Hilfe der Gleichung 4.16 definiert:

$$U(K) = \frac{c_{K, \text{ein}} - c_{K, \text{aus}}}{c_{K, \text{ein}}} \quad (4.16)$$

$c_{K, \text{ein}}$ und $c_{K, \text{aus}}$ entsprechen den Konzentrationen (c) der untersuchten Schadstoffkomponente (K) am Ein- bzw. Ausgang des Katalysators. D.h. Die Umsatzrate beschreibt das Verhältnis der am Katalysator umgesetzten Menge zu der in den Katalysator eingehende Menge [25].

Da die Reaktionsgeschwindigkeit stark von der Temperatur abhängig ist, ist eine Darstellung der Umsatzrate bzw. Aktivität in Abhängigkeit von der Abgastemperatur erforderlich. Diese Darstellung nennt man Light-off Verhalten oder Anspringverhalten. Die folgende Abbildung 5.2 zeigt das Light-off Verhalten eines Katalysators. Diese Darstellung ermöglicht die Teilschritte bzw. die Stofftransportvorgänge aufzuzeigen, welche in Abhängigkeit von dem Temperaturbereich die Reaktionsgeschwindigkeit limitieren: Bei niedrigen Abgastemperaturen bestimmt der Vorgang der Chemisorption die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses, bei mittlerer Temperatur ist die Porendiffusion geschwindigkeitslimitierend. Dem Bereich der Kontrolle durch die Porendiffusion ist bedeutend, da die Anspringtemperatur des Katalysators in diesem Bereich liegt. Die Anspringtemperatur ist im Allgemeinen als diejenige Temperatur definiert, bei der eine Schadstoffkomponente im Katalysator zu 50% oder auch zu 90% umgesetzt wird. Mit zunehmender Temperatur sind der Stofftransport und die Filmdiffusion, gemeinsam als äußerer Stofftransport bezeichnet, entscheidend [25], [45], [46].

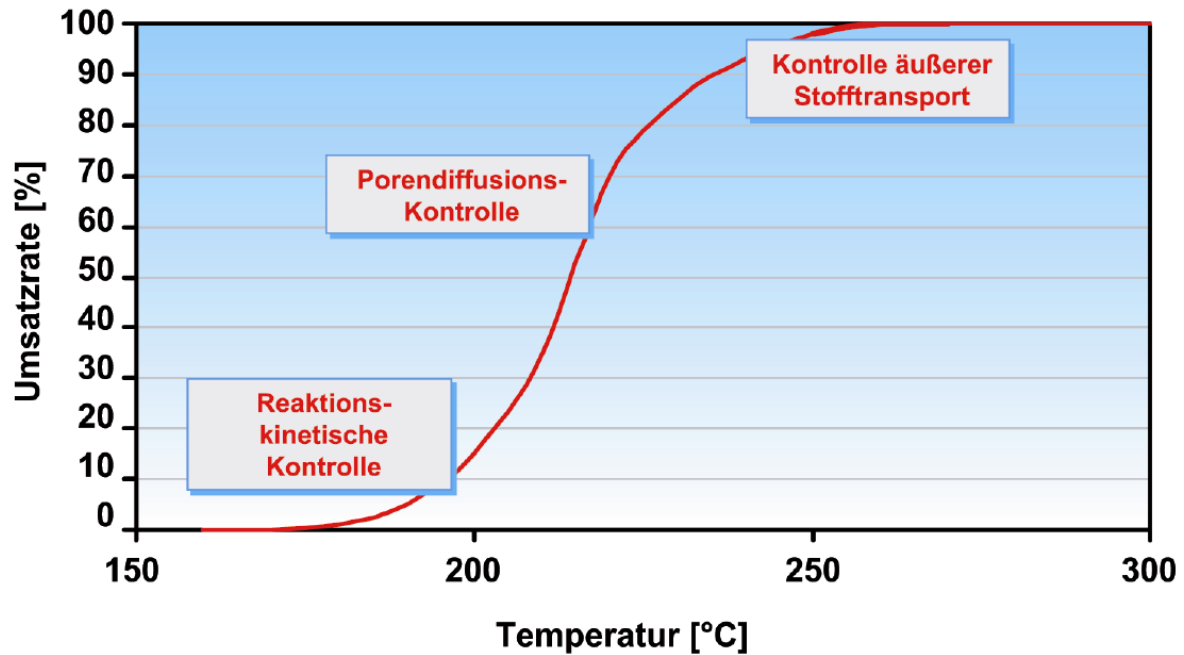


Abbildung 5.2 Die geschwindigkeitslimitierenden Teilvorgänge in einer Light-off Kurve eines Katalysators [45]

5.3 Aufbau von Abgaskatalysatoren

Im Folgenden werden die in der Abbildung 5.1 dargestellten Aufbaukomponenten eines Katalysators behandelt.

5.3.1 Katalysatorträger

Der Katalysatorträger stellt den Grundkörper eines Abgaskatalysators dar. Bedingt durch die Funktion, die Betriebsbedingungen sowie die engen Einbauverhältnisse im Fahrzeug werden hohe Anforderungen an den Trägerkörper gestellt.

Ein Trägermaterial muss folgenden Anforderungen genügen:

- einen strömungsgünstigen Aufbau mit möglichst geringem Abgasgedruck zur Vermeidung von Leistungsverlusten bzw. erhöhtem Kraftstoffverbrauch,
- aufgrund der begrenzten Einbauverhältnisse bei kleinem Katalysatorvolumen eine möglichst große Oberfläche für die katalytisch aktiven Stoffe,

- gute Hafteigenschaften für die auf die Oberfläche aufgetragene Beschichtung

Aufgrund der auftretenden Belastungen beim Einbau in das Metallgehäuse (im Abschnitt 5.3.4 wird dieser Vorgang näher behandelt), der hohen Temperaturschwankungen durch wechselnde Motorbetriebspunkte sowie durch die chemischen Reaktionen freigesetzte Wärme muss das Trägermaterial zusätzlich von hoher mechanischer und thermischer Stabilität sein, um über die gesamte Lebensdauer zuverlässig zu arbeiten [25], [43], [46].

Diese Anforderungen an den Katalysatorträger werden durch die geometrischen Parameter des Substrats bestimmt. Die wesentlichen Parameter sind Zelldichte und Wandstärke. Die Zelldichte wird meistens in cpsi (cells per square inch) und die Wandstärke in mil (1 mil = 1/1000 inch = 25,4 µm) oder in µm angegeben [25]. Neben diesen Parametern ist das Trägermaterial auch durch die Kanalquerschnittsform; dreieckig, quadratisch oder hexagonal, charakterisiert.

In Abhängigkeit von diesen Parametern werden die folgenden, wichtigsten Kenngrößen des Katalysatorträgers definiert. Das Verhältnis von offener Querschnittsfläche zu Gesamtquerschnittsfläche des Trägers wird durch die **offene Querschnittsfläche** (Open Frontal Area, OFA) gekennzeichnet, während **die geometrische Oberfläche** (Geometric Surface Area, GSA) die Oberfläche des Trägers je Volumeneinheit ist [25], [46].

Die Trägermaterialien eines Katalysators sind aus Keramik oder Metall. Die physikalischen Eigenschaften der beiden Trägerarten sind in der **Tabelle 5.1** zusammengefasst:

	Stahl	Cordierit
Legierung / chemische Summenformel	Fe-20Cr-7Al	Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈
Maximale Einsatztemperatur	1200 °C	1200 °C
Dichte	7,16 g/cm ³	2,1 g/cm ³
Spezifische Wärmekapazität	640 J/(kg*K)	1000 J/(kg*K)
Wärmeleitfähigkeit bei 400 °C	15,5 W/(m*K)	1,5 W/(m*K)
Thermischer Ausdehnungskoeffizient	12*10 ⁻⁶ 1/K	3*10 ⁻⁶ 1/K

Tabelle 5.1 Die physikalischen Eigenschaften von Stahl und Cordierit [25]

5.3.1.1 Keramikträger

Keramikmonolithe bestehen in der Regel aus Cordierit, in einer Magnesium-Aluminium-Silikat Zusammensetzung und werden mittels Extrusionsverfahren hergestellt. Hierbei handelt es sich um ein Material, das eine hohe thermische, chemische und mechanische Festigkeit mit einem geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten verbindet [46].

Diese Trägermaterialien haben meist einen dreieckigen, quadratischen oder hexagonalen Kanalquerschnitt. Quadratische Querschnitte werden favorisiert, weil diese einen guten Kompromiss zwischen mechanischer Festigkeit, Konvertierungsfähigkeit, Abgasgegendruck sowie eine gleichmäßige Verteilung der Beschichtungsdicke aufweisen [25], [47].

Die Zelldichte der Keramikträger liegt zwischen 200 cpsi und 1200 cpsi und die Wandstärke zwischen 2 und 10 mil (0,05mm und 0,25mm) [46].

Eine optimal ausgelegte Zellstruktur ermöglicht eine verbesserte Katalysatoraktivität. Eine Zunahme der Zelldichte führt zur Erhöhung der geometrischen Oberfläche und damit der Konvertierungsfähigkeit. Allerdings steigen das Substratgewicht und der Abgasgegendruck mit der kleineren OFA bei konstanter Wandstärke an. Durch die Reduktion der Wandstärke kann der Nachteil von höheren Zelldichten teilweise kompensiert werden, da die reduzierten Wandstärken eine geringere mechanische Stabilität aufweisen. Im Weiteren führt die abnehmende Wandstärke zur Reduzierung der thermischen Masse. Damit wird das Anspringverhalten des Katalysators im Kaltstart verbessert, wobei die Abgasenergie effizienter ausgenutzt wird. Es ist daher vorteilhaft, ein Trägermaterial mit einer geringen thermischen Masse bereitzustellen [46], [48].

5.3.1.2 Metallträger

Neben den Keramikmonolithen stellen Metallträger eine leistungsfähige Alternative dar. Schon vor der Entwicklung von Keramiksubstraten wurden Metallträger aus FeCrAl-Legierungen hergestellt. Allerdings war der Einsatz dieser Trägermaterialien aufgrund ihrer mangelnden thermischen und mechanischen Dauerhaltbarkeit in

Katalysatoren nicht erfolgreich. Erst später entwickelte Fertigungsverfahren ermöglichten den Serieneinsatz von Metallträgern in Katalysatoren. Bei diesem Verfahren werden glatte und sinusförmig gewellte Metallfolien zu einer Wabenstruktur gewickelt und dann in ein Rohr eingebracht. Anschließend wird die Struktur mit Hochtemperaturverfahren gelötet. Die neue Wickeltechnik und das Hochtemperaturlötverfahren ermöglichten die erforderliche Stabilität der Metallkatalysatoren [25], [49].

Im Unterschied zu den Keramikmonolithen weisen die Metallkatalysatoren bei hohen Zelldichten aufgrund ihrer geringeren Wandstärke der Folien einen geringeren Abgasgegendruck auf. Dadurch bieten die Metallträger eine Möglichkeit, den Bauraum zu verkleinern sowie Kosten einzusparen. Zusätzlich ermöglicht seine hohe Wärmeleitfähigkeit ein schnelles Erreichen der Betriebstemperatur des Katalysators. Allerdings haben die Metallträger im Vergleich zu Keramikmonolithen eine geringere Festigkeit und Lebensdauer. Die Eigenschaften erlangen gerade durch die motornahe Positionierung immer weiter an Bedeutung. Die motornahe Positionierung belastet den Katalysator thermisch sowie mechanisch [50]. Ein typisches Beispiel für eine Katalysatorbeschädigung ist die Heißgaskorrosion am Folienmaterial, welche durch die Wechselwirkung von Folienmaterial mit den Washcoatkomponenten bei hohen Temperaturen zustande kommt [46]. Die Heißgaskorrosion führt zur Oberflächenaufrauung sowie zur Veränderung des Folienquerschnittes. Ein Extremfall der Heißgaskorrosion ist die Verzunderung des Folienmaterials [49], [50].

5.3.1.3 Strukturierte Metallfolien

Die herkömmlichen Keramik-katalysatoren sind mit möglichst geringen Wandstärken und hohen Zelldichten zur Erreichung einer besseren Katalysatoraktivität ausgelegt. Allerdings sind die Möglichkeiten zur effektiven Ausnutzung der Katalysatoroberfläche hinsichtlich des Abgasgegendrucks sowie der Stabilität bei gleichzeitiger Reduktion der Herstellungskosten begrenzt. Somit zielten die neuen Untersuchungen zur Weiterentwicklung der Katalysatoren auf einen verbesserten Stofftransport in einem Zellkanal bei möglichst wenigem Druckverlust ab.

Die zunächst von der Fa. Emitec entwickelten strukturierten Metallfolien erzielten durch die Erzeugung der turbulenten Strömungen in den Trägerkanälen einen

besseren äußeren Stofftransports in einer rein laminaren Strömung. Mit einem verbesserten Stofftransport kann die Edelmetallbeladung oder das Katalysatorvolumen reduziert werden. Es gibt verschiedene Varianten der strukturierten Metallfolien zur Erzeugung der turbulenten Strömung. Da im Rahmen dieser Arbeit nur die longitudinale Foliensstruktur, als LS-Metallfolie bezeichnet, wird es hier behandelt [51].

LS-Metallfolien

Die kontinuierliche Wellung des Standardträgers wird periodisch durch die in den Kanal ragenden beschichteten Schaufeln gestört (Abbildung 5.3). Die sich an den Schaufeln, insbesondere an den Kanten [45] bildende Turbulenz hat den Effekt, die turbulente Anlaufströmung eines Standardkanals wiederholend zu erzeugen. Ferner wird der äußere Stofftransport durch die Verkürzung der Diffusionswege, die aus dem mit den eingesetzten LS-Finnen verkleinerten hydraulischen Durchmesser (erhöhte Zelldichte) resultieren, verbessert. Schließlich werden durch die LS-Struktur sowohl die Diffusionswege verkürzt als auch radiale Querströmungen erzeugt, wodurch die Konvertierungsleistung des Katalysators verbessert werden kann.

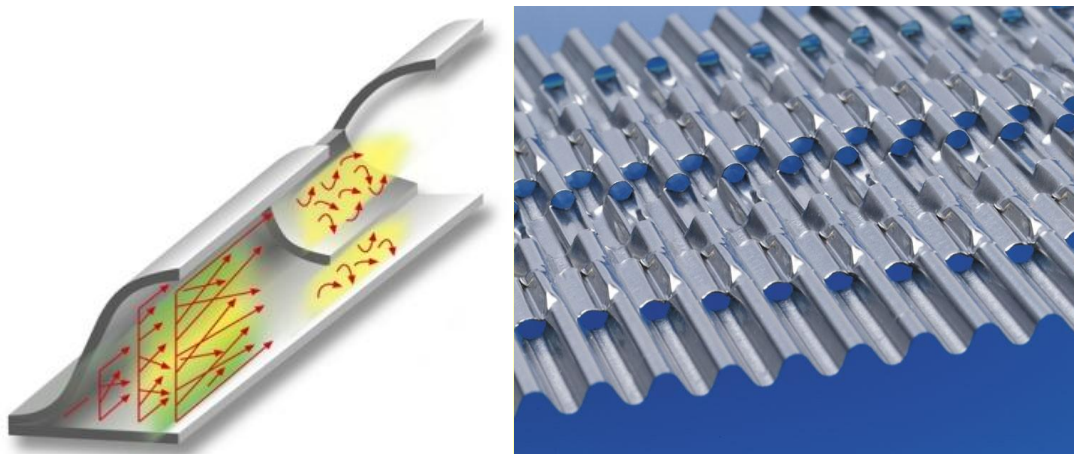


Abbildung 5.3 Prinzip und Aufbau der LS-Struktur [25], [52]

Die Gegenwellung vermittelt von der Gaseintrittsseite ausgehend den Eindruck, dass jeder Kanal in zwei Teile unterteilt ist, so dass beispielsweise ein Katalysator mit 300 cpsi durch die LS-Struktur einen Effekt von einem Katalysator mit 600 cpsi aufweist. Diese Eigenschaft wird in der Nomenklatur beschrieben und mit LS-300/600

bezeichnet. Da die Grundzellstruktur (300 cpsi) den Materialeinsatz bestimmt, werden Kosten und auch Gewicht reduziert [51], [53].

Hinsichtlich der Herstellung von kostengünstigeren Katalysatorsystemen haben die strukturierten Metallfolien durch den verbesserten Stofftransport das Potential, entweder bei gleichem Katalysatorvolumen Folie einzusparen oder das Katalysatorvolumen bei gleicher Zelldichte zu verkleinern, wodurch sich die Edelmetallkosten reduzieren [53].

5.3.2 Washcoat

Zur Vergrößerung der inneren Oberfläche der Zellen bzw. der katalytisch aktiven Oberfläche wird eine Schicht mit einer porösen Oberflächenstruktur auf dem Trägermaterial aufgebracht. Der sogenannte Washcoat verbindet das Trägermaterial mit der katalytisch aktiven Schicht, und wird daher als Zwischenschicht bezeichnet [13]. Die Washcoatbeladung eines Substrats beträgt 50 -200 g/l [46].

Eine hohe thermische Stabilisierung des aktiven Washcoats ist entscheidend zur Bereitstellung der großen aktiven Oberfläche beim Betrieb des Katalysators. Durch die Zugabe von chemischen Stoffen wird diese Stabilisierung unterstützt. Die eingesetzten Stabilisatoren sowie deren Funktion werden in dem Kapitel Katalysatordeaktivierung behandelt.

Ferner hat der Washcoat zusätzliche Funktionen, welche die gewünschten chemischen Umsatzreaktionen unterstützen. Erdalkali- und Alkalimetalle können zur Speicherung der Stickoxide bei NO_x -Speicher-katalysatoren dienen.

Metalloxide wie Aluminiumoxid (Al_2O_3), Titandioxid (TiO_2), Siliziumdioxid (SiO_2) oder Ionenausgetauschte Zeolithe mit Übergangsmetallen (Cu-Zeolithe) dienen zur Vervielfachung der spezifischen Oberfläche. Das hochporöse Aluminiumoxid in der Form $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hat eine große spezifische Oberfläche von 100 - 200 m^2/g , welches bevorzugt in den Abgasnachbehandlungskomponenten im Einsatz ist. Zudem wird das Titandioxid für die katalytisch aktive Komponente Vanadiumpentaoxid (V_2O_5) oder Zeolithe als Beschichtung bei NH_3 - SCR-Katalysatoren verwendet.

Zeolithe können als eine Netzwerkstruktur aus Aluminium- und Siliziumoxid beschrieben werden. Dieses hochporöse Material verfügt über eine sehr große spezifische Oberfläche von $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Zeolithe werden als katalytische Beschichtungen heute bei SCR-Katalysatorsystemen eingesetzt [46].

Für einen hochporösen Washcoat zur optimalen Ausnutzung der im Washcoat eingebetteten aktiven Komponenten ist es entscheidend, dass die Porendiffusion der Schadstoffe zu den aktiven Zentren effektiv erfolgt. Hier ist neben der Porosität¹² auch die Homogenität der Washcoatverteilung bzw. die Washcoatdicke, der Porendurchmesser (Mikro-, Meso- und Makroporen) oder die Porenverteilung bedeutsam [43], [45], [54].

Die Verteilung des Washcoats ist abhängig von der Zellgeometrie sowie auch von dem Beschichtungsverfahren. In der Abbildung 5.4 werden zwei mögliche Washcoatverteilungen für die quadratische Zellgeometrie dargestellt. Das linke bzw. rechte Bild zeigt ein Beispiel für eine homogene bzw. inhomogene Verteilung der Washcoatmasse an. Die inhomogenen Bereiche sind insbesondere an den Ecken der Zellkanäle zu beobachten. Da sich die Porendiffusion verschlechtert, können die Schadstoffkomponenten nicht in Wechselwirkung mit den in die Tiefe eingebetteten Edelmetallpartikeln im dickeren Washcoat treten. Als Folge wird die Light-off Temperatur (bei einer 50%-Umsatzrate) später als im homogen verteilten Washcoat erreicht, obwohl beide Kanäle die gleiche Washcoatbeladung und die gleiche OFA besitzen. Die Light-off Temperatur kann durch die Optimierung der Washcoatverteilung verringert werden. Im Weiteren ermöglicht eine optimale Washcoatverteilung eine bestmögliche Ausnutzung der Edelmetallbeladung, wodurch eine Edelmetallersparnis sowie eine Verkleinerung des Katalysatorvolumens erzielt werden können [54], [55].

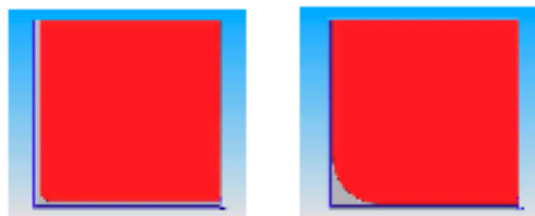


Abbildung 5.4 Vergleich zwischen einer guten und einer schlechten Washcoatverteilung für eine quadratische Kanalquerschnittsform [54]

¹² Porosität ε_p ist das Verhältnis von Porenvolumen zu Washcoatvolumen [25].

5.3.3 Katalytisch aktive Komponente

In der Abgasnachbehandlung kommen zumeist Edelmetalle als katalytisch aktive Komponente zum Einsatz. Zu den wirksamen Edelmetallen gehören Platin (Pt), Palladium (Pd), Rhodium (Rh). Während Platin und Palladium die Oxidationsreaktionen katalysieren, reduziert Rhodium bei Bereitstellung eines Reduktionsmittels Stickstoffmonoxid zu Stickstoff. Die Edelmetallbeladung liegt im Bereich von 1-10g/l Substratvolumen. Die genaue Edelmetallzusammensetzung wird in Abhängigkeit von den gewünschten Katalysereaktionen bestimmt [46].

Insbesondere Platin chemisorbiert Wasserstoff und Sauerstoff bereits bei niedrigen Temperaturen [25]. Allerdings wird es bei den NH₃-SCR-Katalysatoren nicht eingesetzt, weil unter Anwesenheit von Platin mehr Lachgas statt Stickstoff bei der Reduktion von Stickoxiden gebildet wird [34], [46]. Die Eignung eines katalytischen Materials für chemische Prozesse stellt eine weitere Katalysatoreigenschaft neben der Aktivität dar: **Die Selektivität** gibt an, welcher Anteil des insgesamt umgesetzten Ausgangsstoffes zum gewünschten Produkt umgesetzt wird. Die selektiven Katalysatoren beschleunigen gezielt nur eine bestimmte Reaktion unter mehreren möglichen Reaktionen. Durch eine hohe Selektivität wird eine hohe Ausbeute des gewünschten Produktes erzielt [25], [56].

Die katalytisch aktive Komponente wird mit dem Washcoat auf dem Trägermaterial aufgebracht. Dabei ist es entscheidend, dass die Edelmetallkomponenten fein verteilt und dort gegen Alterungseffekte stabilisiert sind. Die kleinen Partikeln verfügen über eine hohe Anzahl von aktiven Zentren und somit eine hohe Aktivität. Bei einem fabrikneuen Katalysator liegen die Edelmetallpartikel extrem fein verteilt im Washcoat vor. Die Stabilität ist bedeutend für eine lange Lebensdauer und damit stellt die Alterungseigenschaften eines Katalysators dar [46], [56]. Im Kapitel 5.4 „Katalysatordeaktivierung“ werden diese Eigenschaften behandelt.

5.3.4 Canning und Isolierung

In eine Abgasanlage kann ein Trägerkörper erst dann integriert werden, wenn der Träger in einem Metallgehäuse gelagert wird. Dieser Prozess wird als Canning bezeichnet. Da der Keramik sehr spröde ist, dient das Canning zu einer

bruchsicheren Lagerung. Dabei übernimmt eine Lagermatte, welche sich zwischen dem Träger und dem Metallgehäuse befindet, diese Aufgabe.

Die Lagermatte schützt den Träger vor starken mechanischen Einwirkungen. Neben der bruchfesten Lagerung dient die Lagermatte als thermische Isolation, welche die Wärmeverluste über die Oberfläche des Trägerkörpers verringert. Somit ermöglicht eine bessere Ausnutzung der Abgasenergie eine schnellere Erwärmung und ein langsames Auskühlen des Katalysators [46].

5.4 Katalysatoralterung

Ein Katalysator muss eine hohe mechanische, chemische und thermische Stabilität aufweisen, um über eine lange Nutzungsdauer zuverlässig zu arbeiten. Mit steigender Betriebszeit beeinflussen Deaktivierungseffekte zunehmend den Katalysator und lassen seine Aktivität und Selektivität abnehmen. Dieser Vorgang wird als Katalysatoralterung oder Katalysatordeaktivierung bezeichnet.

5.4.1 Thermische Deaktivierung

Hohe Temperaturen können in Katalysatoren physikalische Deaktivierungsmechanismen hervorrufen, welche man als **Sinterung** bezeichnet. Die katalytisch aktiven Komponenten sowie auch das Trägeroxid unterliegen Sinterungsprozessen.

Die Sinterung der aktiven Komponenten kann durch zwei mögliche Mechanismen hervorgerufen werden. Bei einer Atomaren-Migration verlassen die Atome einen bestimmten Kristallit (Partikel), welche über die Washcoatoberfläche oder über die Gasphase wandern und mit anderen Kristalliten kollidieren. Durch diesen Mechanismus entstehen größere und stabilere Kristallite, deren höhere Stabilität auf die gegenüber den Metall-Trägeroxid-Wechselwirkungen stärkeren „Metall-Metall“ Bindungen zurückzuführen ist. Der zweite Mechanismus ist die Kristallite-Migration, bei der die Metallkristallite über die Washcoatoberfläche wandern sowie mit anderen Kristalliten kollidieren und zusammenwachsen (Koaleszenz) [43], [57], [58]. Die Abbildung 5.5-C zeigt die Sinterungsmechanismen.

Je höher die Temperatur ist und je kleiner die Kristallite sind, desto höher ist die Mobilität derselben. Zudem werden die Sinterungsprozesse durch die oxidierende Umgebung, insbesondere für die Pt-Katalysatoren, sowie durch den Wasserdampf beschleunigt. Als Folge der Sinterung wird die Anzahl der aktiven Zentren verringert. Die Light-Off Kurve wird aufgrund der geringeren Anzahl an aktiven Zentren in Richtung höherer Temperaturen verschoben [14], [57].

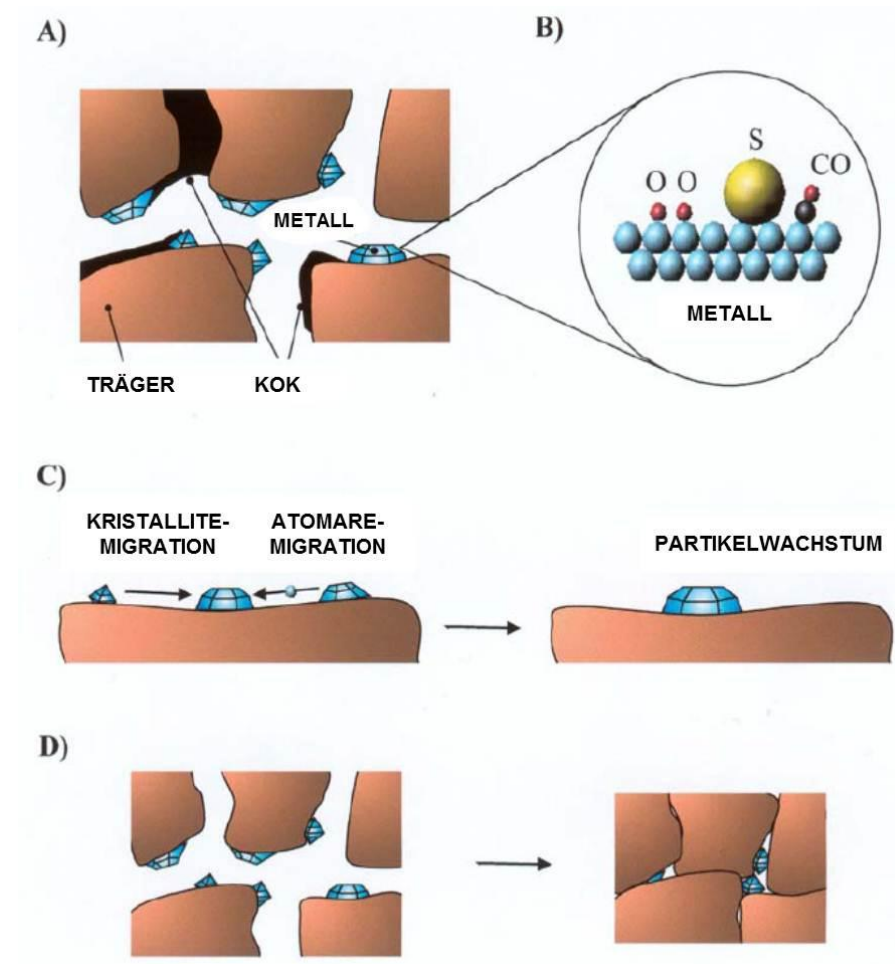


Abbildung 5.5 Deaktivierungsmechanismen am Katalysator [58]

Bei einem Oxidationskatalysator stellt Platin die wichtigste Edelmetallkomponente dar, dessen Oxidationsvermögen bereits bei niedrigen Temperaturen sehr hoch ist [25], [60]. Aufgrund der geringen thermischen Stabilität der Pt-Partikel und auch der hohen Pt-Preise setzen sich zunehmend Palladium enthaltene Katalysatoren durch. Durch die Zugabe von Pd bleibt der Katalysator thermisch stabil, dessen Auswirkung möglicherweise auf die starken Wechselwirkungen zwischen PdO und Trägeroxid zurückführt [57]. Damit weist der Katalysator ein besseres HC- bzw. CO-Light-off

Verhalten nach der Hochtemperaturalterung auf als die Washcoatzusammensetzung ohne Pd. Jedoch wird die NO₂-Bildung negativ beeinflusst [61], [62].

Ferner sintern auch die Kristallite der Trägeroxide, wobei durch atomare Migration und Koaleszenz größere Kristallite entstehen können. Die Sinterungsprozesse führen zur Verringerung sowohl der katalytisch aktiven Oberfläche als auch der Porosität [57]. Durch die Sinterungsprozesse des porösen Washcoats verengen sich die Porenöffnungen, so dass die Porendiffusion den geschwindigkeitslimitierenden Schritt für die entsprechende Reaktion darstellt. Als Folge der Porendiffusionshemmung nimmt die Steigung der Light-Off Kurve ab. Im Extremfall können sich die Poren ganz schließen, so dass die aktiven Zentren für die Reaktanden nicht mehr zugänglich sind [14], [59]. Durch die Beimischung von Selten-Erd-Oxiden (zB. La₂O₃, CeO₂) sowie von SiO₂ wird die thermische Stabilität des γ-Al₂O₃ verbessert.

Eine extreme Form der Sinterungsprozesse bei hohen Temperaturen ist die **Feststoffumwandlung** (Solid State Transformation), bei der eine aktive Kristallstruktur in eine andere Kristallstruktur irreversibel übergeführt wird. Beispielsweise wird γ-Al₂O₃ bei hohen Temperaturen (T > 1100 °C) in δ-Al₂O₃ umgewandelt (Abbildung 5.5-D). Während die spezifische Oberfläche bei γ-Al₂O₃ 150 m²/g beträgt, wird sie nach der Phasenumwandlung auf 50 m²/g reduziert [14], [46], [57], [58].

Zusätzlich können auch die Trägeroxide und die Washcoatkomponenten miteinander reagieren. Beispielsweise kann bei hohen Temperaturen unter Sauerstoffüberschuss Rhodiumoxid (Rh₂O₃) mit Aluminiumoxid (Al₂O₃) zu Rhodiumaluminat (Rh₂Al₂O₄) reagieren [14], [46].

5.4.2 Chemische Deaktivierung (Vergiftung)

Als Katalysatorvergiftung bezeichnet man die starke Chemisorption von den in den Katalysator gelangten chemischen Schadstoffen (Verunreinigungen) an den aktiven Zentren, welche zum Verlust der Katalysatoraktivität führen (Abbildung 5.5-B).

Bei den katalytischen Konvertern von Dieselmotoren finden sich die Gifte bereits im Abgasstrom, welche in Kraftstoffadditiven (zB. Schwefel), im Schmiermittel (zB. Phosphate, Zink), im Motorabrieb (zB. Kupfer), im Biodiesel (zB. Kalium, Natrium) oder in der Ansaugluft (zB. Salze) vorliegen. Bei den NH_3 -SCR-Systemen hat auch Adblue (zB. Kalium, Natrium) eine Bedeutung [63]. Diese Gifte gelangen in den Katalysatoren durch unterschiedliche Vergiftungsmechanismen.

Die Vergiftungsvorgänge können als selektiv und nicht-selektiv klassifiziert werden. Eine **selektive Vergiftung** beschreibt die Chemisorption der Gifte bevorzugt an den aktiven Zentren. Bei einer **nicht-selektiven Vergiftung** befinden sich die chemisorbierten Substanzen gleichermaßen auf der Washcoatoberfläche, wobei die Verringerung der Katalysatoraktivität eine lineare Funktion der Konzentration der chemisorbierten Substanzen ist.

Im Weiteren kann man die Vergiftungsmechanismen als reversible und irreversible unterscheiden. Bei einem **reversiblen** Vorgang kommt es zu einer schwachen Adsorption des Giftes und der Katalysator kann regeneriert werden, während des **irreversiblen** Vorgangs führt das Gift zu einer permanenten Deaktivierung des Katalysators. Durch die Reaktion von Blei mit den aktiven Zentren der Edelmetallen (Pt) entsteht eine inaktive Legierung, welche einen selektiven, irreversiblen Vergiftungsvorgang beschreibt [57], [59].

Der Schwefel im Kraftstoffadditiv oxidiert bei der Verbrennung zu Schwefeldioxid (SO_2), welches bevorzugt an den katalytischen Komponenten (zB. Pt) unter $300\text{ }^\circ\text{C}$ adsorbiert und dadurch die aktiven Zentren blockiert. Infolgedessen wird die Light-off Temperatur zu höheren Temperatur verschoben, weil die Anzahl der aktiven Zentren reduziert wird. Jedoch bleibt die Steigung der Umsatzkurve unverändert, weil die verfügbaren aktiven Zentren die entsprechende Reaktion weiter katalysieren können. Dieser Vorgang ist selektiv und reversibel, so dass die Gifte von den aktiven Zentren bei hohen Temperaturen (thermische Entschwefelung) entfernt werden können. Zusätzlich kann eine neue chemische Sulfatverbindung ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), welche durch die Reaktion der chemischen Substanzen (zB. SO_3) mit dem Trägeroxid (zB. Al_2O_3) entstehen, die Washcoatporen blockieren. Folglich ist die Porendiffusion gehemmt, welche nicht nur die Anspringtemperatur sondern auch den Umsatz negativ beeinflusst [14], [58]. Die Verwendung schwefelarmer Kraftstoffe ($\text{S} < 10\text{ ppm}$) hat

einen großen Beitrag zur Verminderung der durch die Schwefelverbindungen entstehenden Katalysatordeaktivierung beigetragen [14], [30].

Neben dem Phosphor wurden insbesondere Kalium, Natrium, Kalzium und Zink¹³ als starke Gifte für die Oxidations-, V_2O_5 - WO_3 - TiO_2 -Katalysatoren und Ionenausgetauschte-Zeolithkatalysatoren erkannt [58], [63].

Bei Oxidationskatalysatoren ist noch Chlorid als Vergiftungskomponente relevant, welche zur Agglomeration der Pt-Kristalle führt, weil sich die Beweglichkeit der Pt-Partikel durch die Zugabe von Chlor erhöht [57], [63].

5.4.3 Fouling

Fouling beschreibt alle physikalischen Ablagerungen, wie Verbrennungsrückstände auf der aktiven Oberfläche. Die Nebenreaktionen von Kohlenwasserstoffen sowie Kohlenmonoxid auf der Katalysatoroberfläche stellt den bekanntesten Vorgang des Foulings dar, der als Verkokung (Coking) bezeichnet wird (Abbildung 5.5-A). Es ist nicht eindeutig klar, wie die Verkokung entsteht. Es handelt sich möglicherweise um mehrere Mechanismen, welche von den Katalysatoren sowie den Reaktionen abhängig sind.

Bei der Verkokung belegt der Kok die Washcoatoberfläche und verringert dadurch die katalytisch aktive Oberfläche. Die hohen Konzentrationen der Ablagerungen in den Washcoatporen verringern das Porenvolumen, welche zur Porendiffusionshemmung führen. Wenn sich diese Ablagerungen bevorzugt an den Porenöffnungen statt auf der Porenwand befinden, kommt es zu einer starken Porendiffusionshemmung. Als Folge kann die Verkokung zur Verblockung der Poren führen [57], [58].

¹³ Nach Untersuchungen von Klimczak et al. beeinflusst Zink die Aktivität der Oxidationskatalysatoren nicht besonders.

6 Projektdurchführung

Die Abgastemperaturen sinken durch die innermotorischen Maßnahmen zur NO_x -Minderung immer weiter ab und erschweren die katalytische Aktivität. Da im Kaltstart aufgrund der inaktiven Abgasnachbehandlung reichlich Abgasemissionen emittiert werden, liegt hier ein großes Potential zur Minderung der Schadstoffemissionen [25]. Es ist erforderlich, die Kaltstartphase des Katalysators zu optimieren.

Wie im Kapitel 4.4 erläutert wurde, übernimmt ein DOC zusätzlich eine entscheidende Rolle in einem Abgasreinigungssystem zur Einhaltung der vorgeschriebenen Abgasgrenzwerte. Zur Gewährleistung der Funktionsfähigkeit aller Systemkomponenten in diesem Abgasreinigungssystem müssen die einzelnen Systemkomponenten hohe Anforderungen erfüllen und aufeinander möglichst abgestimmt werden. In diesem Zusammenhang muss der DOC nicht nur einen effektiven Umsatz von HC und CO bei hoher Langzeitstabilität erreichen, sondern auch eine ausreichend hohe NO_2 -Bildungsaktivität für eine hohe Aktivität der SCR-Katalysatoren mit NH_3 und für die passive Regeneration des DPF ausweisen.

Ziel dieser Untersuchungen ist es, den Oxidationskatalysator entsprechend dieser Anforderungen durch die gezielte Auswahl von geeigneten Auslegungsgrößen optimal auszulegen und weiterzuentwickeln.

Infolgedessen werden in dieser Arbeit folgende wichtige Auslegungsgrößen eines DOC hinsichtlich der Auswirkung auf das Light-off Verhalten von HC und CO sowie auf die Bildungsrate von NO_2 untersucht:

- Material des Trägers (Cordierit oder Metall)
- Fabrikneuer (frisch) bzw. deaktivierter (gealtert) Zustand,
- Zellstruktur des Trägers (Zelldichte, Wandstärke und Kanalquerschnittsform)
- Katalysatorvolumen (Durchmesser/Länge-Verhältnis)
- Edelmetallzusammensetzung (Pt/Pd-Verhältnis)
- Edelmetallbeladung
- Kanalstruktur für Metallfolien

Alle Katalysatoren wurden einem Prüfprogramm unterzogen, welches im Kapitel 6.5 genauer erläutert wird. Nachfolgend werden die Versuchsträger sowie die Vorgehensweise bei den Untersuchungen behandelt.

6.1 Versuchsträger

Es wurden zehn Oxidationskatalysatoren untersucht, die sich je nach oben genannten Auslegungsgrößen unterscheiden. Tabelle 6.1 zeigt die Beschreibung bzw. Benennung der einzelnen Versuchsträger mit Hilfe der wichtigsten Auslegungsgrößen,

	Substrat- material	frisch / gealtert	Abmessung	Vol. [l]	Zelldichte/ Wandstärke [cpsi / mil]	Edelmetall- beladung [g /ft ³]	Pt : Pd Verhältnis	Bezeichnung
1	Cordierit	frisch	5,66"x4,00"	1,65	600/3,5	150	2 : 1	600/4in/f_150/2:1/C
2	Cordierit	gealtert	5,66"x4,00"	1,65	600/3,5	150	2 : 1	600/4in/a_150/2:1/C
3	Cordierit	gealtert	5,66"x4,00"	1,65	400/4	150	2 : 1	400/4in/a_150/2:1/C
4	Cordierit	gealtert	5,66"x5,00"	2	600/3,5	150	2 : 1	600/5in/a_150/2:1/C
5	Cordierit	gealtert	5,66"x4,00"	1,65	600/3,5	150	3 : 2	600/4in/a_150/3:2/C
6	Cordierit	gealtert	5,66"x3,00"	1,24	600/3,5	150	2 : 1	600/3in/a_150/2:1/C
7	Cordierit	gealtert	5,66"x4,00"	1,65	600/3,5	200	2 : 1	600/4in/a_200/2:1/C
8	Metall	gealtert	5,63"x4,00"	1,63	600/0,03	150	2 : 1	600/4in/a_150/2:1/M
9	Metall	gealtert	5,63"x4,00"	1,63	400/800/0,04	150	2 : 1	400/800/4in/a_150/2:1/M
10	Cordierit	frisch	3,66"x5,66"	0,98	400/4	165	4 : 1	400/5,66in/f_165/4:1/C

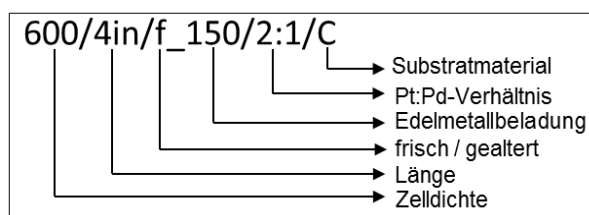
Tabelle 6.1 Untersuchte Oxidationskatalysatoren

Zwei untersuchte Oxidationskatalysatoren basierten auf metallischen (M), die restlichen Katalysatoren auf keramischen Trägern (C).

Neben den zwei frischen Katalysatoren (f) wurden acht Katalysatoren geliefert, welche in einem Ofen 10 Stunden bei 750 °C vorgealtert wurden. Die gealterten Katalysatoren (a) stellen eine Basis dar, um eine Aussage über die thermische Stabilität der Katalysatoren zu treffen. Damit ist es möglich, die Auswirkung der Alterung auf den Schadstoffumsatz sowie auf die NO₂-Ausbeute zu untersuchen.

Ferner werden die Zelldichte in cpsi und die Wandstärke in mil angegeben. Der Metallträger mit Kanalstruktur (LS) wird in der Nomenklatur mit seiner Grundzellstruktur und seiner wirksamen Zellstruktur bezeichnet. Die weiteren untersuchten Parameter; das Katalysatorvolumen, die Edelmetallbeladung sowie das Pt:Pd-Verhältnis werden ebenfalls in der Tabelle 6.1 berücksichtigt.

In der letzten Spalte „Bezeichnung“ werden die benannten Auslegungsgrößen zusammengefasst. Die Bezeichnung ergibt sich aus folgendem Schema:



Die kurze Bezeichnung der Katalysatoren ermöglicht es, die einzelnen Versuchsträger bei der Auswertung der Messergebnisse im Kapitel 7 einfach zu erkennen und damit miteinander zu vergleichen.

6.2 Realabgasuntersuchungen am Motorprüfstand

Zur Bestimmung des Light-off Verhaltens, der Umsatzraten sowie der NO₂-Ausbeute sollten die Abgaskonzentrationen auf Basis von Prüfstandsuntersuchungen analysiert werden. Die Untersuchungen wurden an einem Motorprüfstand durchgeführt.

6.2.1 Versuchsmotor

Bei dem Versuchsmotor handelt es sich um einen Vierzylinder Dieselmotor mit Common-Rail Direkteinspritzung. Die Tabelle 6.2 zeigt die technischen Daten des Motors. Für PKW bis Motorleistung von 120 kW wird eine einstufige Aufladung mit variabler Turbinengeometrie zur Steuerung des Ladedruckes und für größere Motorleistungen wird eine zweistufige Aufladung mit Waste-gate Turbinen eingesetzt [24].

Motorhersteller	Mercedes Benz
Motortyp	OM 651
Motorbauart	4-Zylinder-Reihenmotor
Hub [mm]	99
Bohrung [mm]	83
Hubraum [cm ³]	2143
Verdichtungsverhältnis	16,2:1
Max. Leistung [kW] bei Drehzahl[min^{-1}]	150 kW bei 4200 min^{-1}
Max. Drehmoment [Nm] bei Drehzahl [min^{-1}]	500 Nm bei 1600-1800 min^{-1}
Max. effektiver Mitteldruck [bar]	29,3
Schadstoffklasse	EU5 ohne aktive NO _x -Abgasnachbehandlung
Besonderheiten	<ul style="list-style-type: none"> • Zweistufige ATL (HD- und ND-ATL) • Common-Rail-Einspritzung mit max. Einspritzdruck von 2000 bar • Gekühlte AGR

Tabelle 6.2 Technische Daten des Versuchsmotors [24]

6.2.2 Prüfstands Aufbau

Der Versuchsmotor wurde an vier Punkten auf einem Maschinenfundament gelagert. Zum Einstellen der gewünschten Lastzustände war der Motor über eine Kardanwelle mit einer wassergekühlten Wirbelstrombremse von der Firma Schenk verbunden. In Abbildung 6.1 ist der Prüfstand dargestellt.

Die Kühlung des Motors erfolgte über einen Wasser-Wasser-Wärmetauscher. Die während des Betriebes freigegebene Abwärme wurde an das Frischwassernetz abgegeben. Die Kühlmitteltemperatur wurde durch eine Veränderung des Frischwasserdurchflusses im Wärmetauscher auf einen gewünschten Wert (97°C) eingeregelt. Diese Regelung erfolgte über die Stellglieder eines PID-Reglers.

Der serienmäßige Ladeluftkühler wurde durch ein Luft-Wasser Wärmetauscher ersetzt. Die Regelung des Wasserdurchflusses erfolgte ebenfalls über einen PID Regler. Die Ladelufttemperatur wurde auf 40°C vorgegeben und für alle Messreihen konstant gehalten.

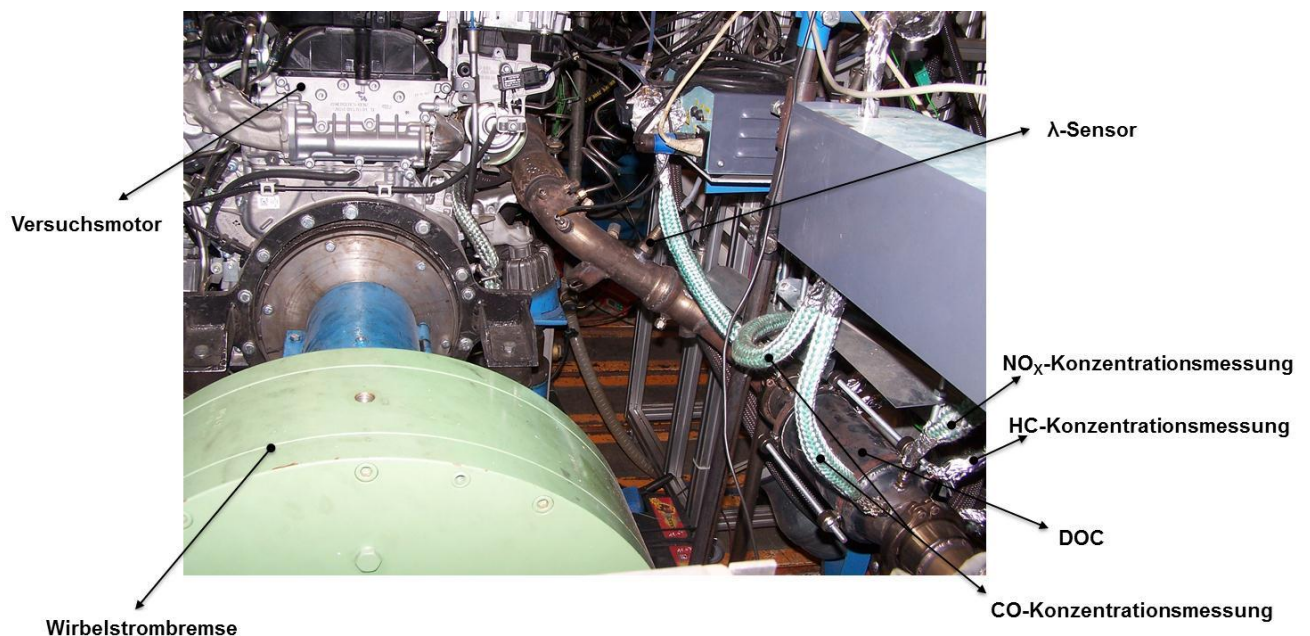


Abbildung 6.1 Ansicht auf die Abtriebsseite des Motors

Betriebsstoffe

Die verwendeten Betriebsstoffe und deren physikalischen Eigenschaften werden in den folgenden Tabellen dargestellt.

Schmierstoff: SAE 10 W 40

BP VISCO 3000 SAE 10 W 40		
Dichte bei 15 °C	865	Kg/m ³
Flammpunkt	199	°C
Viskosität bei 100 °C	14,6	mm ² /s
Viskosität bei 40 °C	105	mm ² /s
Stockpunkt	-39	°C

Tabelle 6.3 Physikalische Eigenschaften des verwendeten Schmierstoffes

Kraftstoff: Dieseldieselkraftstoff, schwefelarm (S<10ppm)

Prüfkraftstoff		
Dichte	836,7	kg/m ³
Schwefelgehalt	8	mg/kg
Cetanzahl	52,2	
PAK	2,6	% Masse
Viskosität	3,02	mm ² /s

Tabelle 6.4 Physikalische Eigenschaften des verwendeten Kraftstoffes

Kühlmittel: Mercedes-Benz Frostschutzmittel in gleichen Teilen mit Wasser verdünnt

6.2.3 Prüfstandssteuerung

Die Steuerung des Prüfstandes erfolgt über drei folgende Applikationssysteme:

1. Steuerung der Leistungsbremse (Tornado™ 4.0 Kristl, Seibt &Co)
2. Zugriff auf das Motorsteuergerät (INCA 5.4™ / ETAS)
3. Messwertaufnahme (LabVIEW 7.1™)

6.2.4 Steuerung der Leistungsbremse

Die Steuerelektronik der Leistungsbremse ermöglicht es, die Drehzahl und das Drehmoment entsprechend dem vorgegebenen Wert zu regeln. Der Betrieb der Anlage wird durch folgende Parameter bestimmt:

- Drehzahl (n)
- Drehmoment (M)
- Pedalwert (α)

Im Betrieb wurden zwei von den drei Größen vorgegeben, wobei im Laufe des Projekts die Drehzahl und der Pedalwert relevant waren. Die dritte Größe ergibt sich aus dem Gleichgewicht im Lastpunkt. Der Zugriff auf die Steuergrößen wird über die Software und Hardware der Bremsensteuerung ermöglicht, so dass ein automatisierter Prüfstandbetrieb verfügbar war.

6.2.5 Zugriff auf das Motorsteuergerät

Die Applikationssoftware INCA von ETAS GmbH ermöglicht den direkten Zugriff auf die Steuerung des Motors. Das Motorsteuergerät (SG) und die Applikationssoftware werden über den Emulatortastkopf (ETK) verbunden. Der ETK befindet sich am SG und ist parallel an alle Daten- und Adressbusleitungen im SG angeschlossen.

Über die Bedatung des Motorsteuergeräts können sämtliche Motorparameter verändert werden.

6.2.6 Messwertaufnahme

Zur Erfassung sowie zu der online-Darstellung der Messwerte diente die Software „LabVIEW 7.1™“. Zusätzlich ermöglicht dieses Datenerfassungsprogramm den Messablauf zu steuern. In der folgenden Tabelle 6.5 sind die erfassten Messgrößen aufgelistet:

Signalbezeichnung	Messgröße	Einheit
Temperatur		
T_KM_zu	Kühlwassertemperatur Motoreintritt	°C
T_KM_ab	Kühlwassertemperatur Motoraustritt	°C
T_v_LLK	Lufttemperatur vor Ladeluftkühler	°C
T_Öl	Öltemperatur nach Kühler	°C
T_vor_DOC	Abgastemperatur vor Katalysator	°C
T_nach_DOC	Abgastemperatur nach Katalysator	°C
T_Umgebung	Umgebungstemperatur	°C
Druck		
P_Umgebung	Umgebungsdruck	mbar
P_Öl	Öldruck	bar
P_vor_LLK	Ladedruck	mbar
P_v_Turbine	Luftdruck vor der Turbine	mbar
Konzentrationen der Abgaskomponenten		
CO, (CO II)	Kohlenmonoxid vor (nach) Katalysator	vpm
NO, (NO II)	Stickstoffmonoxid vor (nach) Katalysator	ppm
NO ₂ , (NO ₂ II)	Stickstoffdioxid vor (nach) Katalysator	ppm
NO _x , (NO _x II)	Stickoxide vor (nach) Katalysator	ppm
HC, (HC II)	Kohlenwasserstoffe vor (nach) Katalysator	ppm

Tabelle 6.5 Messgrößen und Bezeichnung der Messsignale

In [Abbildung 6.2](#) ist die Position der einzelnen Messstellen auf dem schematischen Prüfstandsaufbau dargestellt.

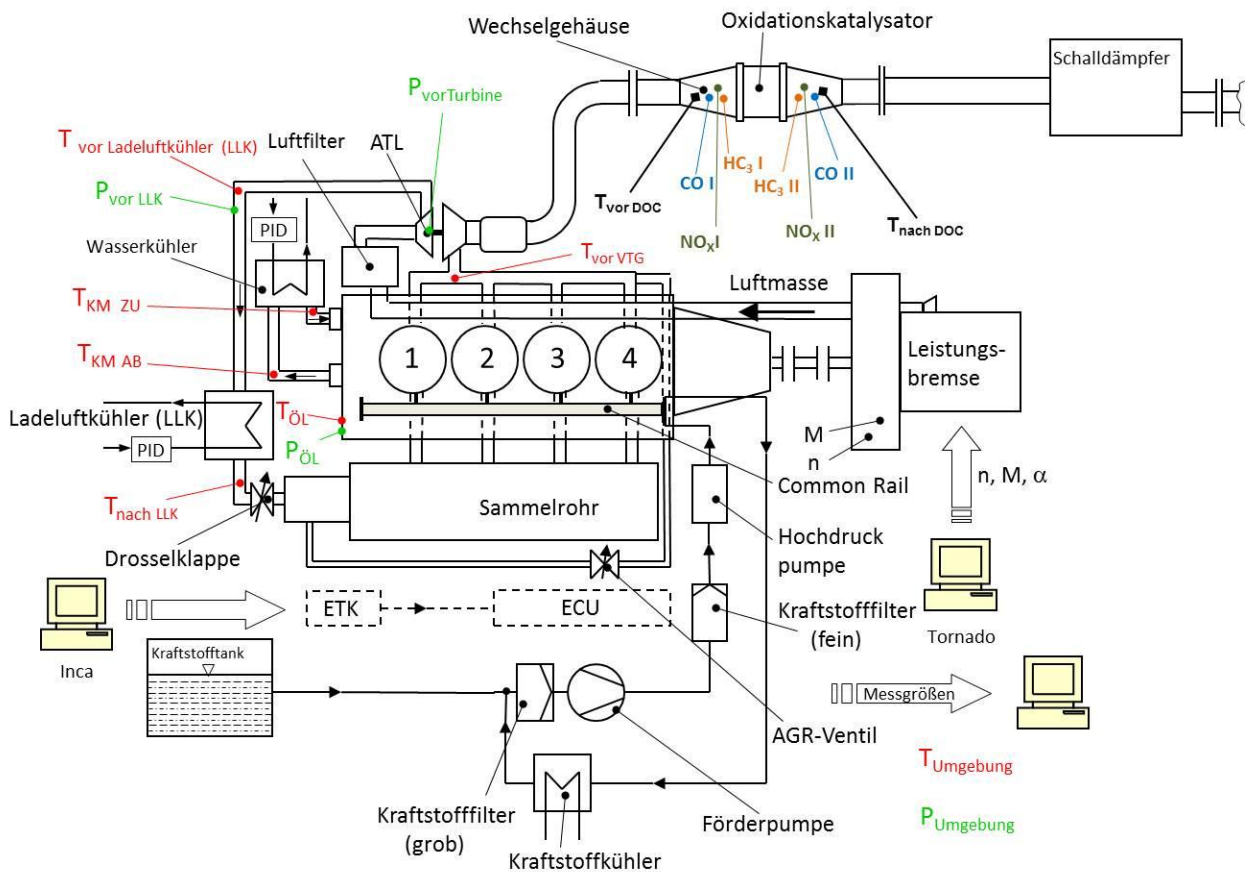


Abbildung 6.2 Schematischer Aufbau und Messstellen des Prüfstandes

6.3 Integration eines Katalysators in die Abgasanlage

Zur Integration der Versuchsträger in die Abgasanlage musste ein Metallgehäuse angefertigt werden. Das sogenannte Canning, wie bereits im Kapitel 5.3.4 erläutert wurde, ist ein wichtiger Prozess, an den folgende Anforderungen gestellt wurden:

- Stabile und sichere Lagerung des Katalysators in einem Metallgehäuse
- Gute Wärmeisolation
- Dichtheit
- Hochtemperaturstabilität
- Einfache und schnelle Austauschbarkeit der Versuchsträger

Bei dem Canningprozess wurden hochtemperaturstabile Glasfasermatten verwendet. Hier wurde die bruchsichere Lagerung nicht nur für die Keramikträger sondern auch für die Metallträger durchgeführt.

Die Katalysatoren wurden nach dem Canningvorgang thermisch gereinigt. Durch die thermische Reinigung wurden einerseits die bei dem Transport und der Herstellung entstandenen Ablagerungen andererseits die produktionsspezifische Ungleichmäßigkeiten beseitigt, welche zur Verfälschung eines Messergebnisses führen könnten. Diese Konditionierungsphase wurde für jeden Katalysator nach dem Canningvorgang in einem Ofen bei 600 °C zwei Stunden lang durchgeführt.

Nach dem Canning wurde der Versuchsträger zwischen dem Eingangs- und dem Ausgangstrichter eingebracht und mit der Hilfe von Gewindestangen gasdicht verspannt. Diese Trichter waren mit Hilfe von Schellen fest mit dem Abgasrohr verbunden und wurden zur Temperaturmessung und Abgasentnahme mit entsprechenden Sonden versehen. Die Abbildung 6.3 zeigt die prinzipielle Halterung sowie die Entnahmestellen auf dem Eingangs- und Ausgangstrichter.

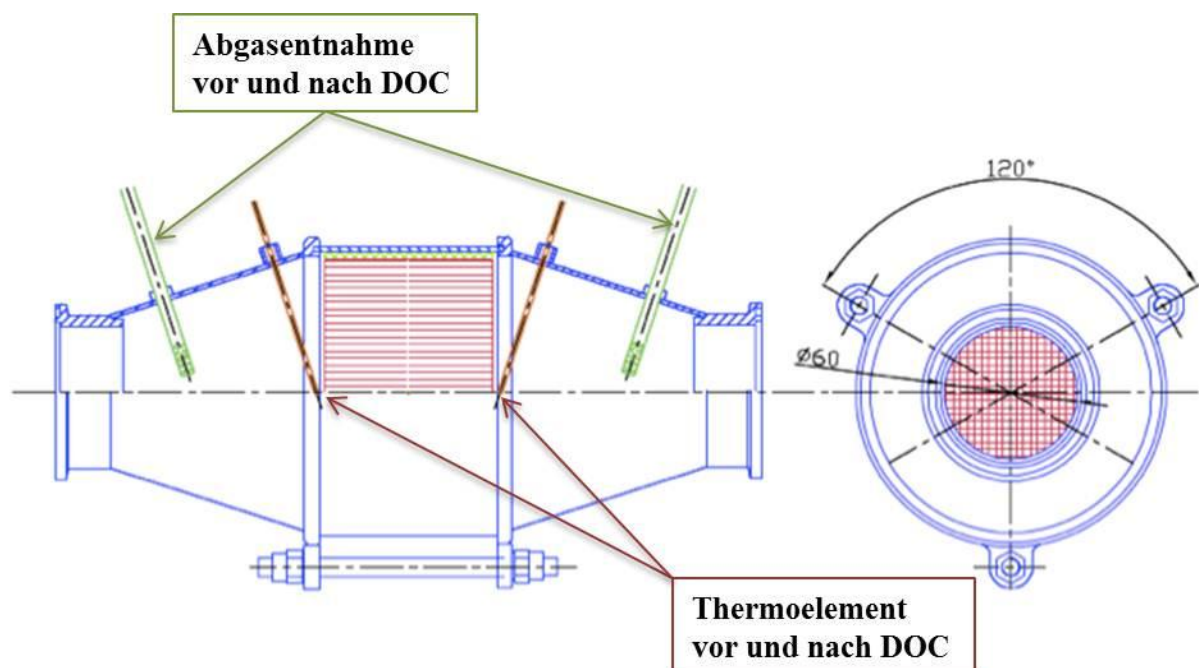


Abbildung 6.3 Aufbau des DOC-Metallgehäuses und des Eingangs- bzw. Ausgangstrichters mit den entsprechenden Entnahmestellen

Die genaue Positionierung des Wechselgehäuses am Motorprüfstand wird in der Abbildung 6.2 dargestellt.

6.4 Messtechnik

Zur Bestimmung der Wirkungsgrade der untersuchten Oxidationskatalysatoren war es erforderlich, die Konzentrationen der relevanten Abgaskomponenten (HC, CO und NO_x) zu analysieren. Zur Realisierung dieser Konzentrationsmessung gelangte das Abgas über die Entnahmestellen vor und nach dem Katalysator zu den Analysegeräten. Die Tabelle 6.6 beinhaltet die Bezeichnungen dieser Messgeräte sowie die Beschreibung der verwendeten Thermoelemente zur Temperaturmessung.

Messgröße	Messprinzip	Messgerät
HC vor Katalysator	Flammenionisation	TESTA FID 1230
HC nach Katalysator	Flammenionisation	TESTA FID 1230
CO vor Katalysator	URAS	Siemens ULTRAMAT 6
CO nach Katalysator	URAS	Siemens ULTRAMAT 6
NO_x vor Katalysator	Chemolumineszenz	Eco Physics CLD 822 M hr
NO_x nach Katalysator	Chemolumineszenz	Eco Physics CLD 822 M hr
Temperatur	Thermoelektrischer Effekt	Ni-Cr-Ni Thermoelement

Tabelle 6.6 Messprinzipien und Messgeräte am Motorprüfstand

Um eine mögliche Kondensation der gasförmigen Abgaskomponenten zu verhindern, wurden die Probegas führenden Entnahmeleitungen durchgehend auf eine Temperatur von 190 °C beheizt. Um die Messgeräte vor einer Verschmutzung zu schützen, wurde das Abgas durch beheizte Filter geleitet.

Zur Gewährleistung einer richtigen Datenermittlung wurden die Abgasmessgeräte mit entsprechenden Gasen bekannter Konzentration vor jeder Messung kalibriert.

Die Messwerte wurden mit Hilfe des Datenerfassungsprogramms (LabVIEW) aufgezeichnet und in Form einer Messdatei zur weiteren Auswertung gespeichert.

6.5 Vorgehensweise bei den Untersuchungen

Ein Dieseloxydationskatalysator kann seine Aufgaben erst dann erfüllen, wenn er

- eine niedrige Anspringtemperatur und eine annähernd vollständige Konvertierungsrate von relevanten Schadstoffen erreicht und
- beim Auskühlen die Schadstoffe möglichst lange effektiv umsetzt.

Die Überprüfung dieser Anforderungen kann über die Darstellung des Light-off Verhaltens erfolgen. Wie im Kapitel 5.2 erläutert wurde, stellt das Light-off Verhalten den Zusammenhang zwischen der Abgastemperatur und der Umsatzrate dar. Diese Temperaturabhängigkeit legt dadurch eine Basis, den Einfluss der unterschiedlichen Abgastemperaturen auf das Light-off Verhalten aufzuzeigen. Wie das Light-off Verhalten ist auch das chemische Gleichgewicht zwischen NO und NO₂ stark von der Temperatur abhängig und unterstützt dadurch die Bedeutung der Abgastemperaturen für ein Katalysatorsystem sowie den Grundgedanken der Vorgehensweise.

Da die Abgastemperatur eine wichtige Einflussgröße für die Abgasnachbehandlungssysteme ist, war es bedeutend, die Umsatzraten sowie die NO₂-Bildungsaktivität der untersuchten Katalysatoren insbesondere bei niedrigen Temperaturen zu untersuchen.

Infolgedessen wurde ein Messprogramm erstellt. Das Messprogramm umfasst die Messungen für zehn unterschiedlich ausgelegte Katalysatoren, welches folgende Teilversuche beinhaltet:

- Konditionierung
- Stationäre Light-off Messungen

6.5.1 Konditionierung

Zur Erreichung gleicher Anfangsbedingungen wurde eine Konditionierung vor jeder Messung durchgeführt. Dabei wurden die aus der Abgasanlage stammenden Ablagerungen ab den Abgasentnahmeleitungen thermisch gereinigt.

Die Konditionierungsphase dauerte 300s lang bei einer Drehzahl von 4000 min^{-1} und einem Drehmoment von 180 Nm. Bei Kaltstartversuchen bzw. Untersuchungen der Tieftemperaturaktivität fand zwischen der Konditionierung und der Messung eine Abkühlphase mit einer Dauer von 27 Minuten statt.

6.5.2 Stationäre Light-off Messung

Zur Bestimmung des Light-off Verhaltens und der NO_2 -Bildung wurden für jeden untersuchten Katalysator Messungen unter quasi stationären Bedingungen durchgeführt. D.h. langsame Temperaturerhöhung sowie langsame Temperaturrücknahme bei konstanter Drehzahl.

Für die Untersuchungen wurden die Versuchsreihen bei einer konstanten Drehzahl, mit jeweils 1200 sowie 2000 min^{-1} erstellt. Mit den gewählten Drehzahlen können unterschiedliche Abgasgeschwindigkeiten im Katalysator eingestellt werden. Die Abgasgeschwindigkeit ist von der Abgastemperatur abhängig und stellt neben der Abgastemperatur eine weitere Randbedingung zur Bewertung der katalytischen Aktivität dar.

Die folgenden Versuchsreihen ermöglichen es, durch eine stufenweise Änderung der Abgastemperaturen, die temperaturabhängigen Konversionsraten von HC- und CO-Emissionen anzugeben. Als Vergleichsgröße dient die Temperatur, bei der ein Katalysator einen 50% bzw. 90% Umsatz erreicht. Diese Light-off Messungen dienen gleichzeitig zur Bestimmung der NO_2 -Bildungsaktivität, um das NO_2/NO_x -Verhältnis darzustellen.

Slow Light Up bei 1200 min^{-1} und 2000 min^{-1}

Die Versuchsreihe „Slow Light-Up“ beschreibt Messungen bei einer konstanten Drehzahl und einer stufenweisen Temperaturerhöhung. So soll das Umsatzverhalten des Katalysators bei einem Aufheizvorgang untersucht werden. Bei der Feststellung der Lastpunkte war es entscheidend, möglichst niedrige Abgastemperaturen zu Beginn der Messung zu erreichen. Damit sollte das Kaltstartverhalten mit einem dementsprechend niedrigen Umsatzverhalten simuliert werden.

Während der Messung befand sich der Maschinensatz im Drehzahl-Pedalwert (n/α) Betrieb. Die Motordrehzahl und die Gaspedalstellung wurden als Tabellenwerte im Programm LabView vorgegeben. Mit Hilfe dieser Prüfstandssoftware liefen die Messung und die Einstellung der einzelnen Betriebspunkte automatisch ab.

Die Abbildung 6.4 zeigt eine Übersicht über den Verlauf der Lastpunkte für die durchgeführten Versuchsreihen bei 1200 min^{-1} .

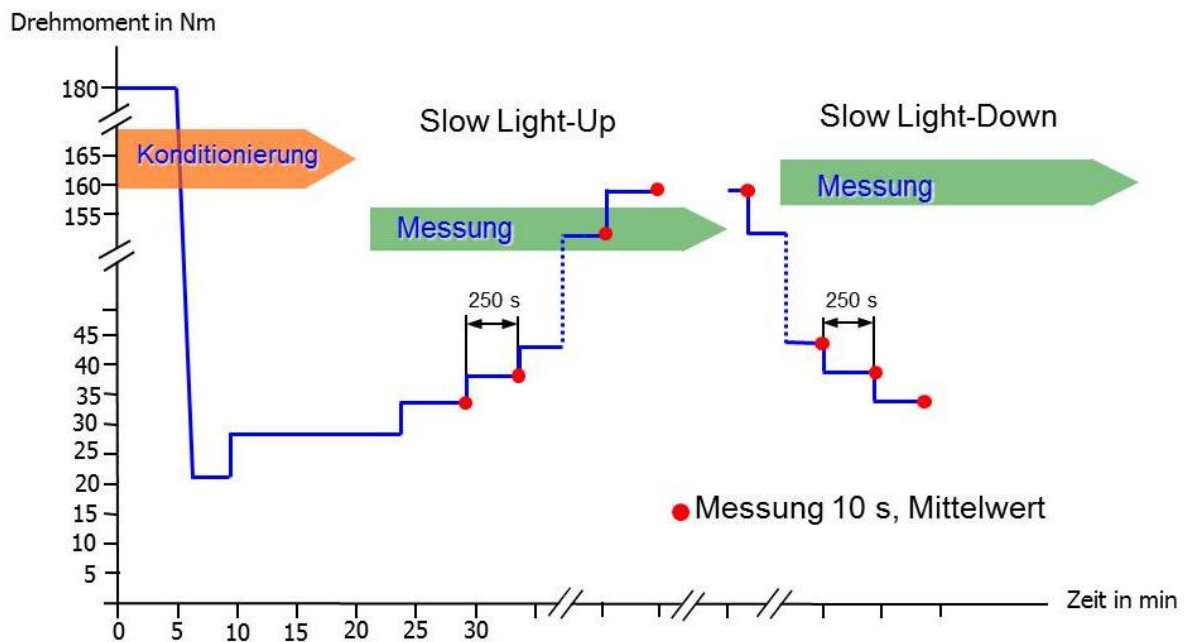


Abbildung 6.4 Verlauf der Betriebspunkte bei 1200 min^{-1}

Wie vorher erwähnt, bei dem Aufheizversuch fand nach der Konditionierung eine Abkühlphase statt. Der letzte Punkt der Abkühlphase stellte zugleich einen Übergang zum ersten Messpunkt der neuen Versuchsreihe dar.

Die erste Messung fand bei 1200 min^{-1} mit 9% PW (Pedal Wert)- statt. Bei 2000 min^{-1} beträgt der PW 9,5%, dem der PW-Schritt von 10% folgt. Diese Betriebspunkte stellten einen nahezu lastfreien Bereich dar, wobei möglichst niedrige Abgastemperaturen insbesondere bei 2000 min^{-1} erreicht werden sollten. Durch die langsame Erhöhung des Pedalwertes erhöhten sich die Abgastemperaturen sowie die Abgasmassenströme.

Bei 1200 min^{-1} betrug der obere PW 30% und bei 2000 min^{-1} 35%. Die Lasterhöhung bei 1200 min^{-1} erfolgte in 1% PW-Schritten. Zudem folgt die Messung bei 2000 min^{-1} ab 10% bis 27% in 1% PW-Schritten und ab einem Pedalwert von 27% erfolgte die Erhöhung in 2% Schritten.

Bei einer PW-Schrittsteigerung von 1% lag ein Zeitraum von 250 s zwischen einem PW-Schritt und einer Messung, während bei einer PW-Schrittsteigerung von 2% ein Zeitraum von 350s eingestellt wurde. Die definierten Zeiträume wurden so bestimmt, dass ein thermischer Beharrungszustand erreicht wurde.

Nachdem die Katalysatortemperatur einen konstanten Wert erreichte, wurden alle Messwerte über eine Dauer von 10 s gespeichert und über diese Speicherdauer arithmetisch gemittelt. Der über die Speicherdauer gemittelte arithmetische Mittelwert stellte das Messergebnis dar. Diese Speicherphase wurde für die Messwerte jeweils vor und nach dem Katalysator durchgeführt.

Aus der Tabelle 6.7 können die Anfangs- und Endtemperaturen bei einer Slow-Light Up Versuchsreihe mit 1200 min^{-1} und 2000 min^{-1} entnommen werden. Aufgrund der unterschiedlichen Umgebungsbedingungen kommt es bei den angegebenen Temperaturen zu geringfügigen Abweichungen¹⁴.

Drehzahl	Anfangstemperatur	Endtemperatur
1200 min^{-1}	ca. $135 \text{ }^\circ\text{C}$	ca. $350 \text{ }^\circ\text{C}$
2000 min^{-1}	ca. $120 \text{ }^\circ\text{C}$	ca. $300 \text{ }^\circ\text{C}$

Tabelle 6.7 Slow Light Up Bedingungen

Slow Light Down bei 1200 min^{-1} und 2000 min^{-1}

Die Versuchsreihe „Slow Light-Down“ beschreibt die Messungen bei einer schrittweisen Temperaturrücknahme bei konstanter Drehzahl. Hier soll die Katalysatoraktivität bei einem Auskühlvorgang aufgezeigt werden. Die Abbildung 6.4 stellt den Verlauf der Betriebspunkte für diesen Versuch dar.

¹⁴ Die gleiche Aussage gilt auch für Slow Light-Down Messungen.

Die Slow Light-Down Messungen wurden bevorzugt direkt nach der Slow Light Up Messung durchgeführt, um die Untersuchungen bei möglichst wiederholbaren Bedingungen durchzuführen. Wie in der Abbildung 6.4 ersichtlich ist, dauerte der Beharrungszustand des ersten Betriebspunktes dieser Versuchsreihe weniger als 250 s. Die Ursache hierfür ist, dass der letzte Messpunkt der Versuchsreihe „Slow Light-Up“ dem ersten Punkt der Versuchsreihe „Slow Light-Down“ entspricht.

Der Temperaturbereich für diese Versuchsreihe wird in der Tabelle 6.8 zusammengefasst.

Drehzahl	Anfangstemperatur	Endtemperatur
1200 min ⁻¹	ca. 355 °C	ca. 150 °C
2000 min ⁻¹	ca. 305 °C	ca. 125 °C

Tabelle 6.8 Slow Light-Down Bedingungen

In dem Fall, dass die Light-Down Messung nicht direkt nach der Light-Up Messung durchgeführt werden konnten, wurde die Light-Down Messung mit folgenden Schritten abgehandelt:

- Die Drehzahl und der erste Motorlastpunkt der Versuchsreihe wurden angefahren, d.h. bei 1200 min⁻¹ wurde der PW 30% und bei 2000 min⁻¹ der PW 35% gewählt und max. 45 Minuten gefahren
- Sobald eine konstante Abgastemperatur erreicht wurde, wurde die gewünschte Versuchsreihe gestartet.

7 Messergebnisse und Diskussion : Prüfstandsuntersuchungen

Die Analyse des Light-off Verhaltens und der NO₂-Bildungsaktivität der einzelnen Oxidationskatalysatoren hinsichtlich der unterschiedlichen Auslegungsgrößen basiert auf den entsprechend dem Versuchsplan ermittelten Slow Light-off Messergebnissen. Nachfolgend werden die Ergebnisse der Untersuchungen am Motorprüfstand dargestellt und es wird der Zusammenhang zwischen den Parametern und dem DOC-Wirkungsgrad zur Auslegung eines optimalen DOC diskutiert.

Zur Beurteilung der Messergebnisse wurden die Abgastemperaturen vor Katalysator bei einer Umsatzrate von 50% und 90% sowie die maximale NO₂-Bildungsraten gewählt. Als Bezugsgröße wurde die Abgastemperatur vor Katalysator gewählt, da die Bestimmung der Temperatur im Inneren des Katalysators aufgrund der inhomogenen Temperaturverteilung und der exothermen Reaktionen einen hohen Aufwand erfordert.

In den Legenden der Diagramme wurden die Auslegungsgrößen der Katalysatoren nach Tabelle 6.1 „Bezeichnung“ zusammengefasst. Die untersuchten Metallkatalysatoren (5,63"x4,00") haben nahezu idente Raumgeschwindigkeiten¹⁵ wie die Keramik-katalysatoren mit den Abmessungen 5,66"x4,00". Bei der Evaluierung von Messergebnissen wurde daher angenommen, dass das Katalysatorvolumen der Metallkatalysatoren und der Keramik-katalysatoren (5,66"x4,00") ein gleiches Volumen (1,65 l) haben.

Rohkonzentrationen im Abgas vor DOC

Die Konzentrationen, insbesondere HC-Konzentration im Abgas, spielen eine große Rolle bei dem Light-off Verhalten bzw. bei der NO₂-Ausbeute. Zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit der Light-off Temperaturen sollten die Schadstoffkonzentrationen HC, CO und NO_x entsprechend der Betriebspunkte während der durchgeführten Light-off-Messungen bei 1200 min⁻¹ und 2000 min⁻¹ wiederholbar sein. Erst nachdem sichergestellt war, dass die Auswertung der Messergebnisse reproduzierbar ist, konnte mit den Untersuchungen begonnen

¹⁵Die Definition der Raumgeschwindigkeit wird im Kapitel 7.1.3.2 erläutert.

werden. Die Abbildung 7.1 und die Abbildung 7.2 zeigen die Rohemissionen der gemessenen Schadstoffkonzentrationen während einer Light-Up- bzw. Light-Down Messung bei 1200 sowie 2000 min^{-1} .

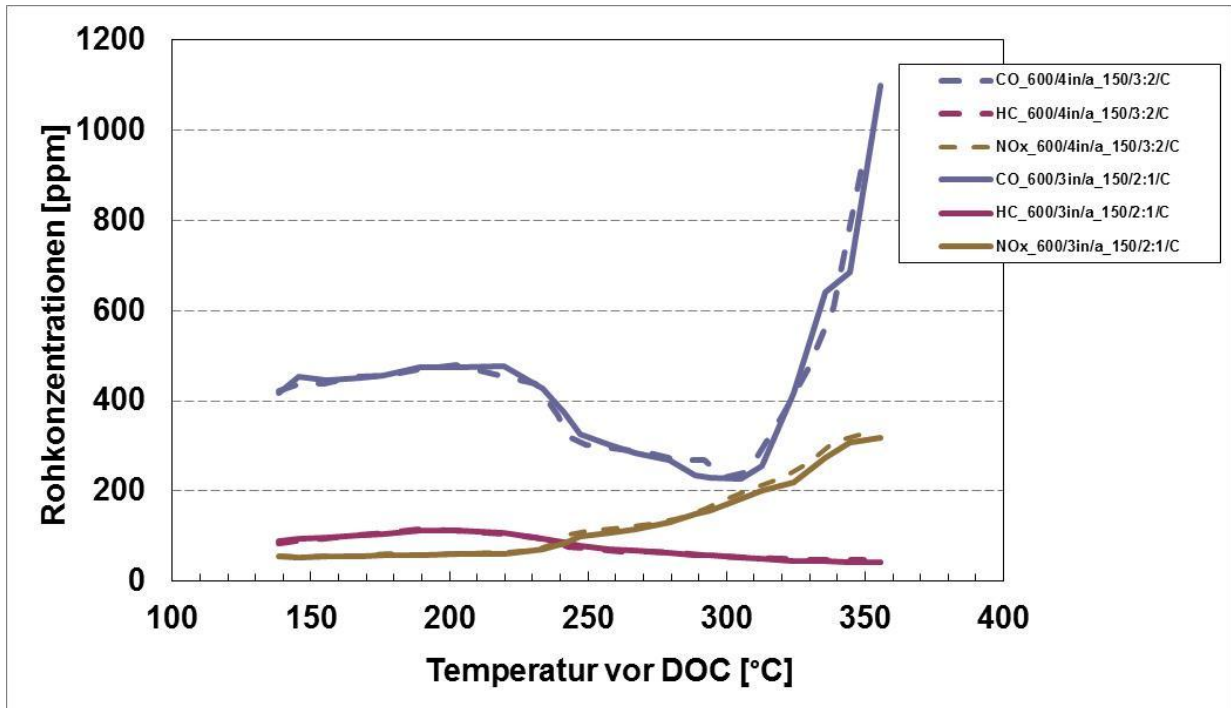


Abbildung 7.1 Abgaskonzentrationen vor DOC bei 1200 min^{-1} im Light-off Test

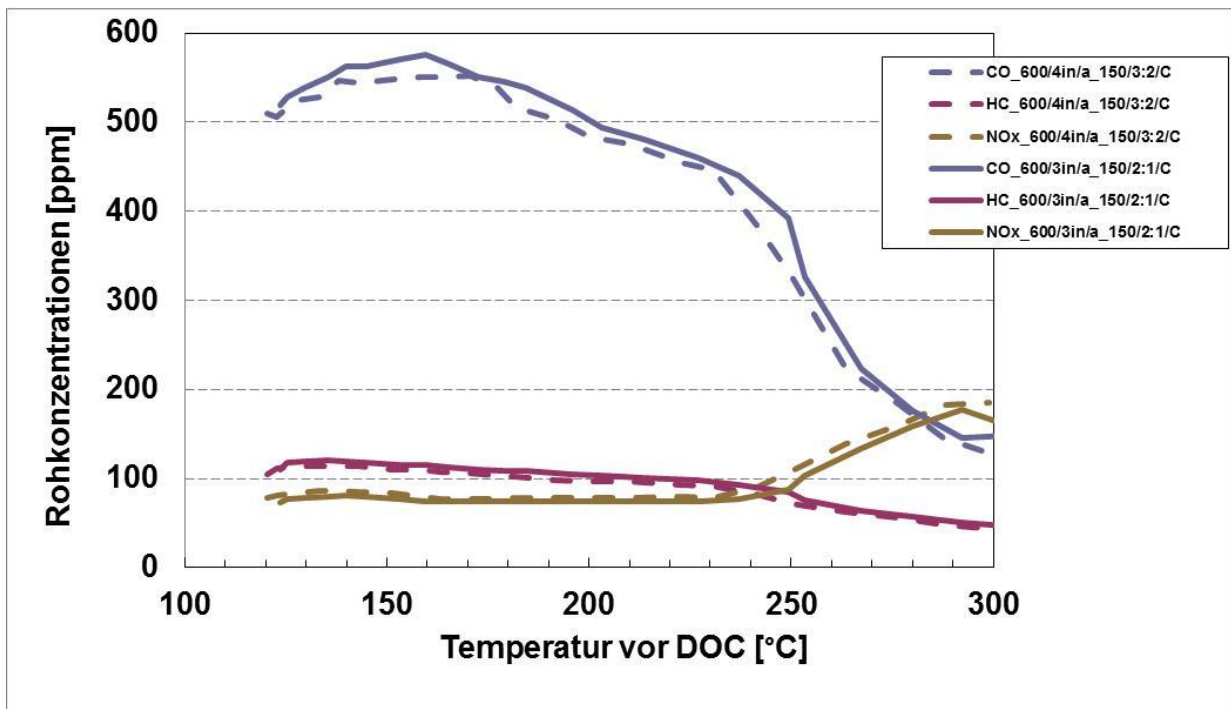


Abbildung 7.2 Abgaskonzentrationen vor DOC bei 2000 min^{-1} im Light-off Test

Aus den Messergebnissen wird ersichtlich, dass die Abgaskonzentrationen des Versuchsmotors bei den gewählten Versuchspunkten annähernd gleich sind. Mit der Lastzunahme sinken die Anteile von HC und CO in den Rohkonzentrationen ab. Umgekehrt steigen die NO_x-Konzentrationen aufgrund der steigenden lokalen Spitzentemperaturen an. Die CO-Konzentrationen bei 1200 min⁻¹ steigen bei hohen Lasten aufgrund der unvollständigen Verbrennung an.

7.1 Light off Verhalten

Das Light-off Verhalten eines Oxidationskatalysators gibt eine Auskunft über die Katalysatoraktivität an, wodurch die Einflüsse der unterschiedlichen Auslegungsgrößen festgestellt werden können.

Zunächst werden die CO- bzw. HC-Umsatzraten sowie die jeweiligen Light-off Temperaturen der untersuchten Katalysatoren miteinander verglichen und bewertet.

Allerdings variiert die Light-off Temperatur sowie die Umsatzrate eines Katalysators in Abhängigkeit von den Auslegungsparametern. Es sind somit nur jene Messergebnisse vergleichbar, bei denen Katalysatoren gleicher Auslegungsgröße betrachtet werden. In Kapitel 7.1.3 die Einflüsse der Parameter auf das Light-off Verhalten sowie die Umsatzraten behandelt.

7.1.1 Slow Light Up bei 1200 und 2000 min⁻¹

Anhand dieser Untersuchungen werden die Light-off Temperaturen bei definierten Umsatzraten jedes unterschiedlich ausgelegten Katalysators bei einer Aufheizphase bestimmt.

7.1.1.1 CO-Umsatz

Abbildung 7.3 zeigt den Verlauf der CO-Konversionsraten entsprechend der Abgastemperatur vor Katalysator bei 1200 min⁻¹ im Slow Light-Up. Die untersuchten Katalysatoren setzen die CO-Konzentrationen vollständig um. Deswegen ist eine Auswertung über die Light-off Verhalten der untersuchten Katalysatoren nicht

sinnvoll. Eine Temperatur von ca. 140 °C bei 1200 min⁻¹ zur Erreichung einer vollständigen CO-Umsatzrate ist bereits ausreichend.

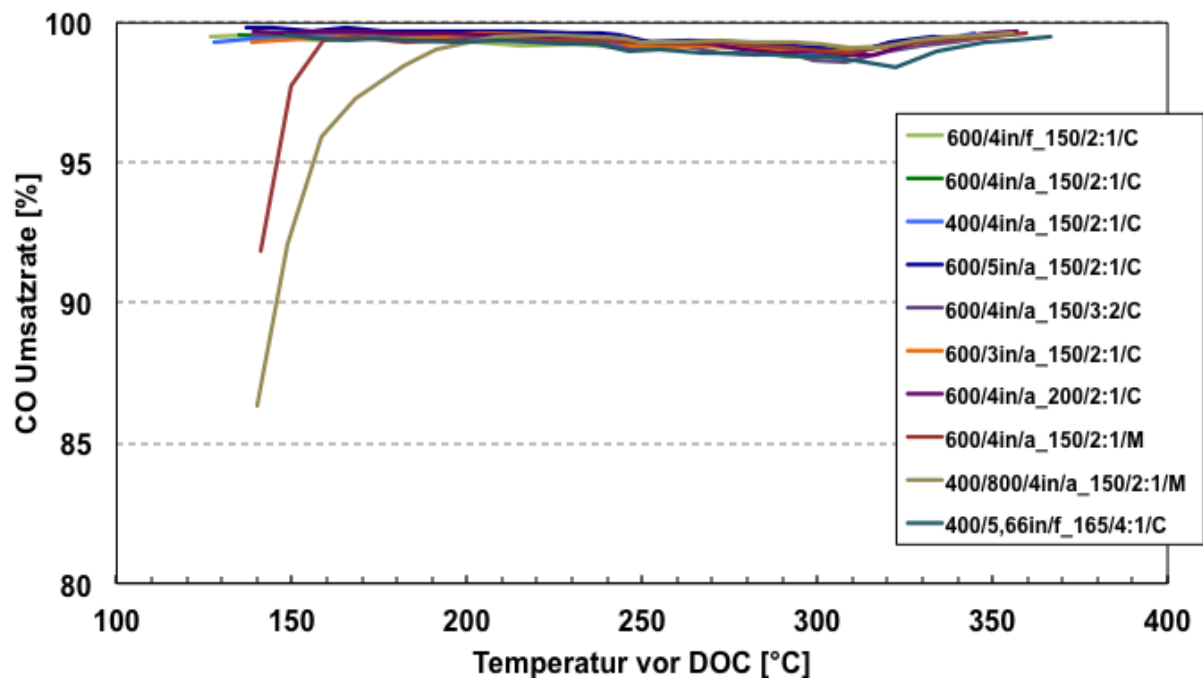


Abbildung 7.3 CO Umsatzrate, Slow Light Up bei 1200 min⁻¹

Die Abbildung 7.4 zeigt den Verlauf der CO Konversion während eines Light-Up bei 2000 min⁻¹. Mit steigender Last erhöhen sich die Abgastemperaturen und vergrößern damit die Konversionsraten. Durch die Zunahme der Abgastemperaturen wird bei jedem der untersuchten Katalysatoren eine vollständige Umsatzrate von CO erreicht.

Es ist deutlich erkennbar, dass die frischen Katalysatoren ein besseres Light-off Verhalten als gealterte Katalysatoren aufweisen. Zudem erreicht der Keramik-katalysator 400/4in/a_150/2:1/C die Light-off Temperatur früher als die restlichen gealterten Katalysatoren.

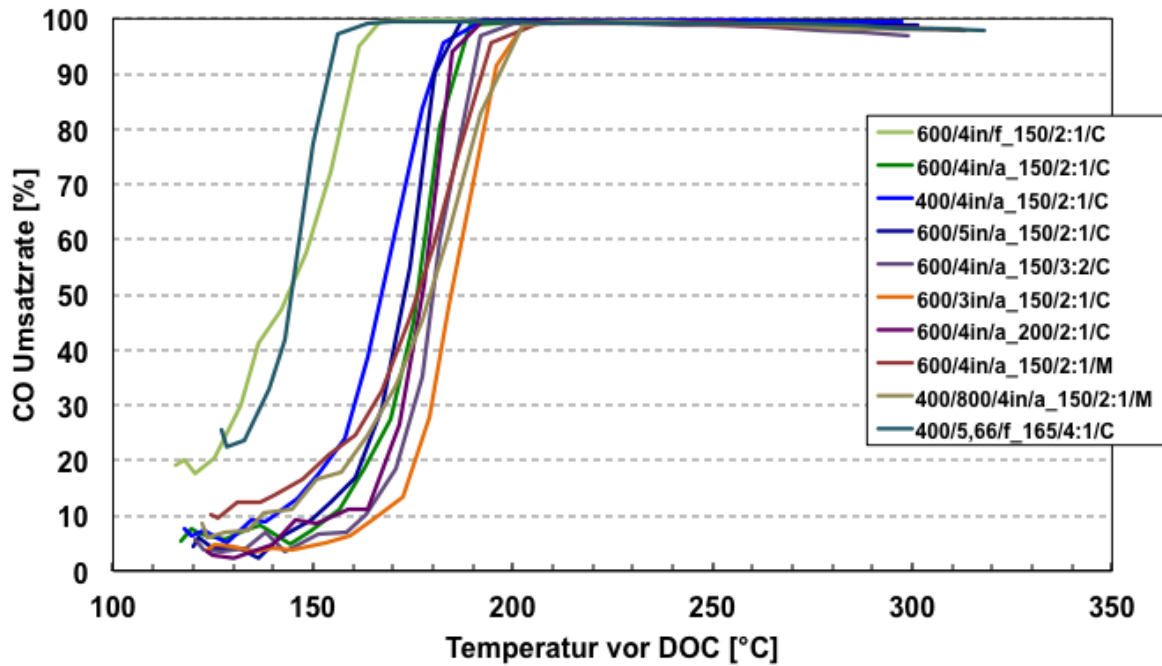


Abbildung 7.4 CO Umsatzrate, Slow Light Up bei 2000 min^{-1}

In [Abbildung 7.5](#) und [Abbildung 7.6](#) wird für die untersuchten Katalysatoren die Beziehung von Light-off Temperatur und Abgastemperatur bei einer Umsatzrate von 50% bzw. 90% bei 2000 min^{-1} abgebildet. Die Light-off Temperatur bei der 50%-Umsatzrate der frischen Katalysatoren liegt im Bereich von 145 °C . Der Alterungsvorgang verschiebt die Lage der 50% Umsatzpunkte um ca. 25 °C bis 40 °C in Richtung höherer Temperaturen. Im Durchschnitt erreichen die frischen Katalysatoren bei einem Umsatzpunkt von 90% eine Temperatur, von ca. 155 °C , die Temperatur von gealterten Katalysatoren liegt bei 190 °C .

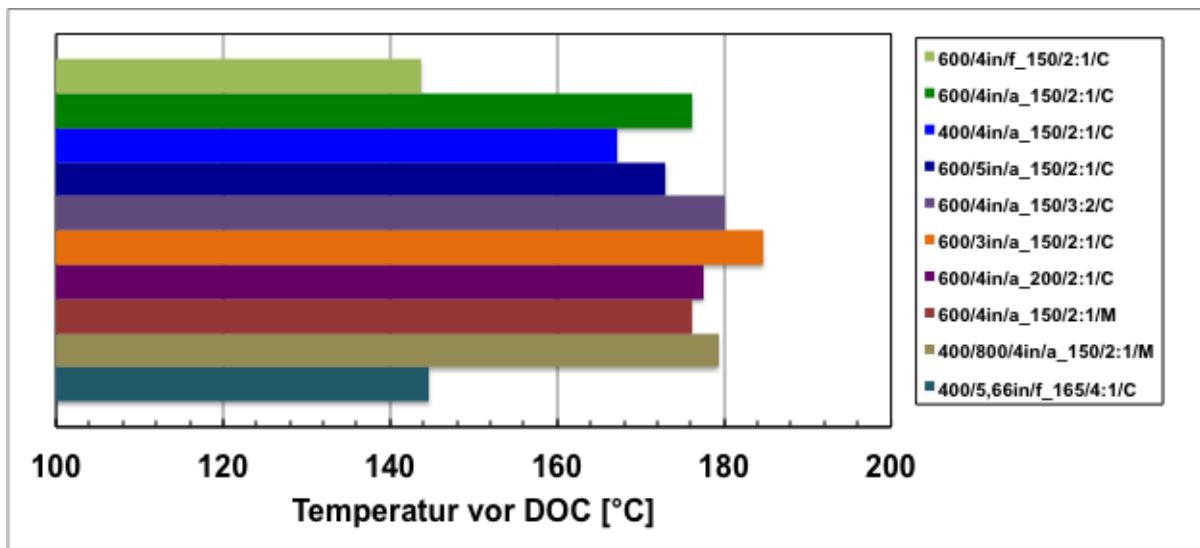


Abbildung 7.5 Temperaturen bei einer 50% CO-Umsatzrate, Light Up 2000 min⁻¹

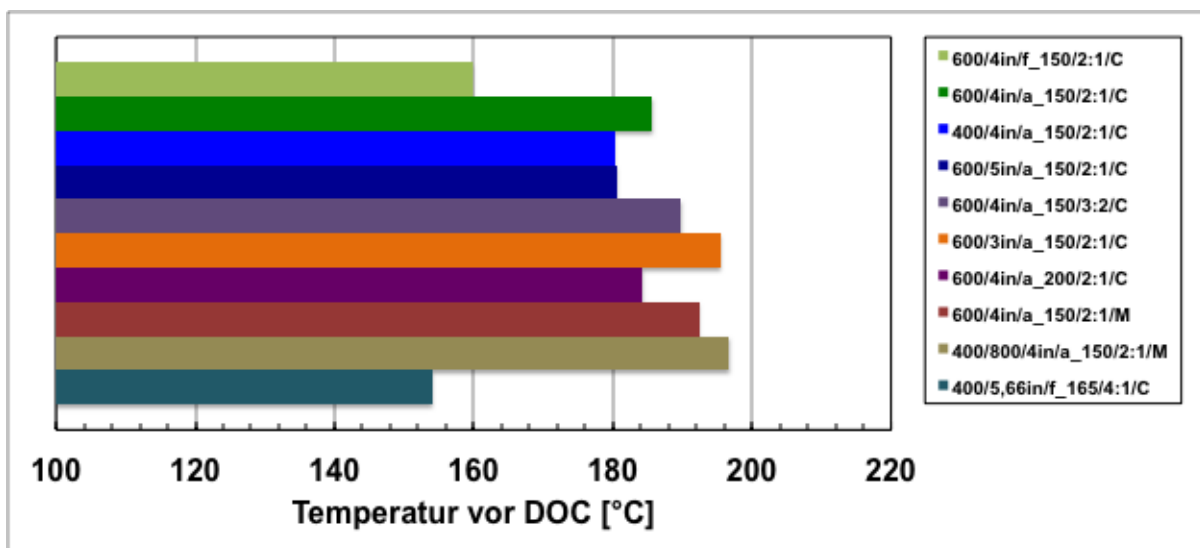


Abbildung 7.6 Temperaturen bei einer 90% CO-Umsatzrate, Light Up 2000 min⁻¹

7.1.1.2 HC-Umsatz

Während der vor einer Slow Light-Up Messung durchgeführten Abkühlphase werden HC-Moleküle im Washcoat bevorzugt an den Zeolithbestandteilen eingespeichert. Die bei tiefen Temperaturen physisorbierten Kohlenwasserstoffe werden mit zunehmender Abgastemperatur desorbiert. Gleichzeitig haben die Oxidationsreaktionen an den katalytisch aktiven Zentren bereits eingesetzt. Diese Desorption der eingespeicherten Kohlenwasserstoffe führt zu einer kurzzeitigen

Erhöhung der HC-Konzentrationen und dadurch negativer Konvertierungsraten. Sobald die Desorption endet, beginnen sich die HC-Konversionsraten zu erhöhen. Bei der stationären Light-off Messung kann man keine negativen Konvertierungsraten hervorrufen. Die Darstellung des HC-Desorptionsphänomens kann über eine dynamische Light-off Messung bzw. einen Fast Light-off Versuch erfolgen. Dieser Versuch stellt den Verlauf des Umsatzes bei einer Temperaturerhöhung des Abgases nach einer sprunghaften Lasterhöhung dar [25].

Die Abbildung 7.7 zeigt den Verlauf der HC-Konversion während eines Light-Up bei 2000 min^{-1} . Die dargestellten hohen Konversionsraten bei niedrigen Temperaturen bestätigen den Einspeicherungseffekt bezüglich der Kohlenwasserstoffkonzentrationen. Außerdem ist zu beobachten, dass mit erhöhten DOC-Eintrittstemperaturen die adsorbierten Kohlenwasserstoffe freigesetzt werden und somit vorübergehend zu einer fallenden Umsatzrate führen. Bei einem Temperaturbereich von 170 °C beginnen bei den gealterten Katalysatoren die Umsatzraten von Kohlenwasserstoffen wieder zu steigen. Dieser Temperaturbereich ist abhängig von den Auslegungsgrößen des untersuchten Versuchsträgers.

Dieser Einspeicherungseffekt ist bei 1200 min^{-1} kaum bemerkbar, da der Katalysator bei den durchgeführten Lastpunkten bereits bei höheren Temperaturen betrieben wird (Abbildung 7.8). Zusätzlich wurde eine höhere Umsatzrate von HC bei 1200 min^{-1} erkannt, wobei diese mit zunehmender Temperatur einen leichten Rückgang aufweist.

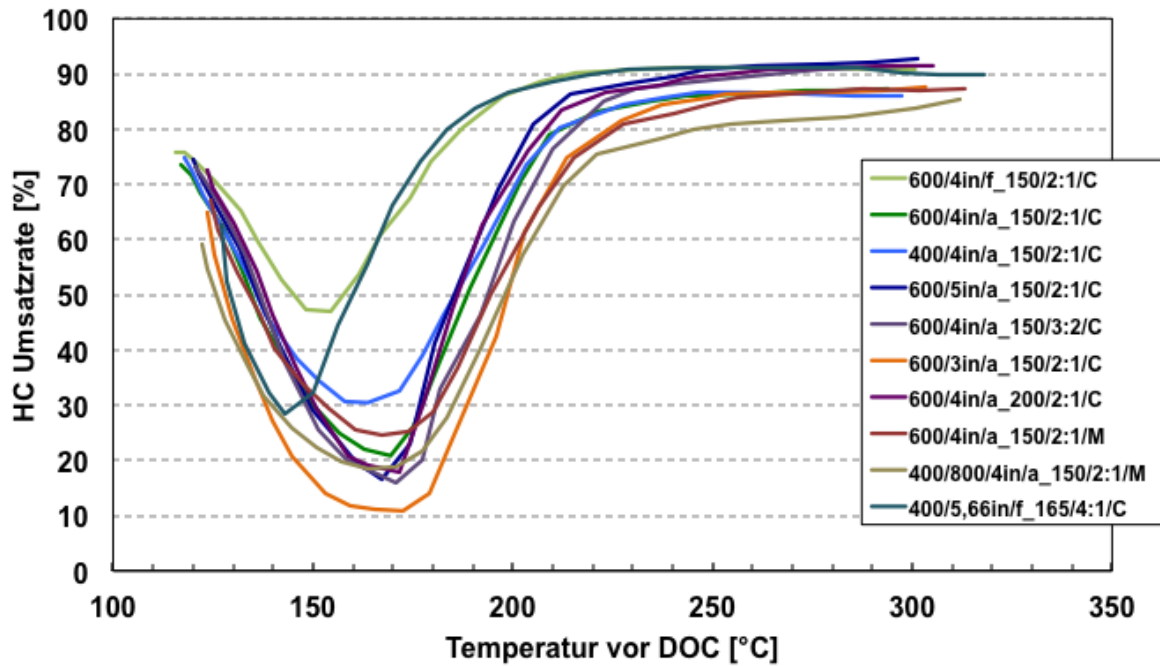


Abbildung 7.7 HC Umsatzrate, Slow Light Up bei 2000 min^{-1}

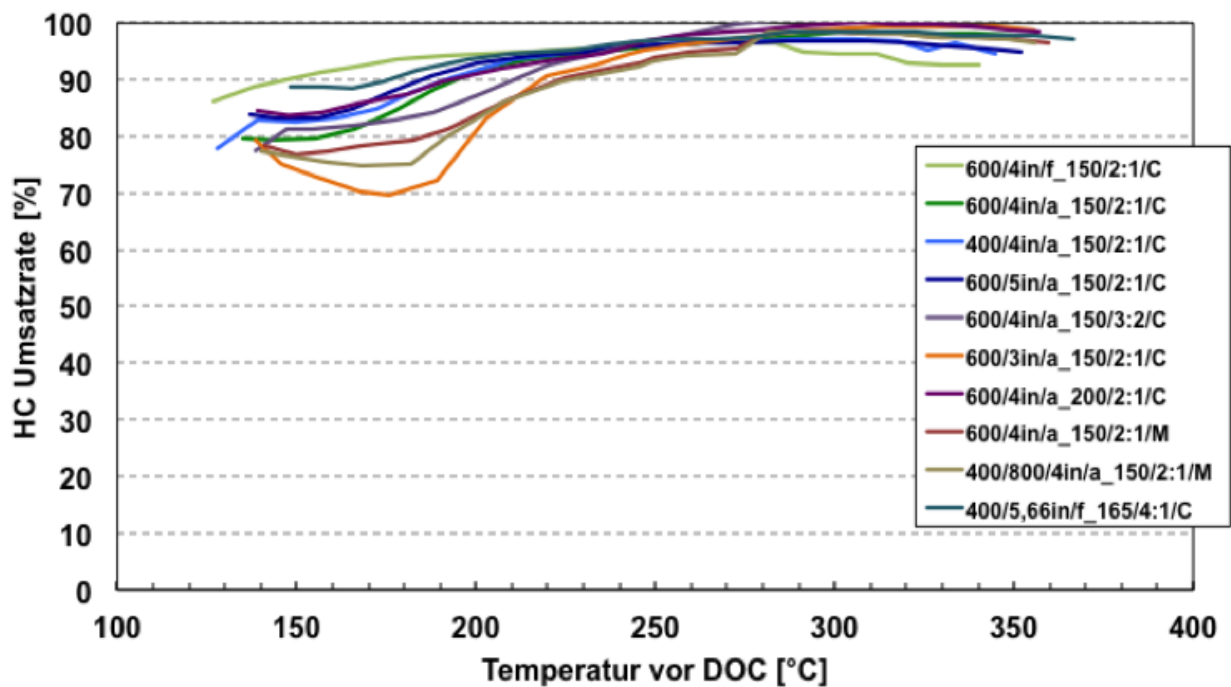


Abbildung 7.8 HC Umsatzrate, Slow Light Up bei 1200 min^{-1}

Die folgenden Abbildungen zeigen die HC-Umsatzraten bei 50% und 90%. Bei 1200 min^{-1} liegen die Umsatzraten über 50%. Als eine Vergleichsbasis für die Untersuchung von 1200 min^{-1} wurde die 90%-Umsatzrate gewählt (Abbildung 7.9). Im

Durchschnitt ergibt sich eine HC-Light-off Temperatur bei einer 90%-Umsatzrate für die gealterten Katalysatoren bei 205 °C.

Hingegen stellt der Versuchsplan bei 2000 min^{-1} für eine Umsatzrate von 50% eine gute Vergleichsbasis dar (Abbildung 7.10), weil die 90%-Umsatzrate von einigen Katalysatoren nicht erreicht werden können (Abbildung 7.11). Hierbei liegt die Temperatur für die gealterten Katalysatoren im Durchschnitt bei ca. 190 °C, für die frischen Katalysatoren liegt sie bei ca. 160 °C.

Die Metallkatalysatoren sowie der kleinvoluminöse, gealterte Keramik-katalysator und der Katalysator mit geringem Pt-Anteil zeigen ein ungünstiges Light-off Verhalten.

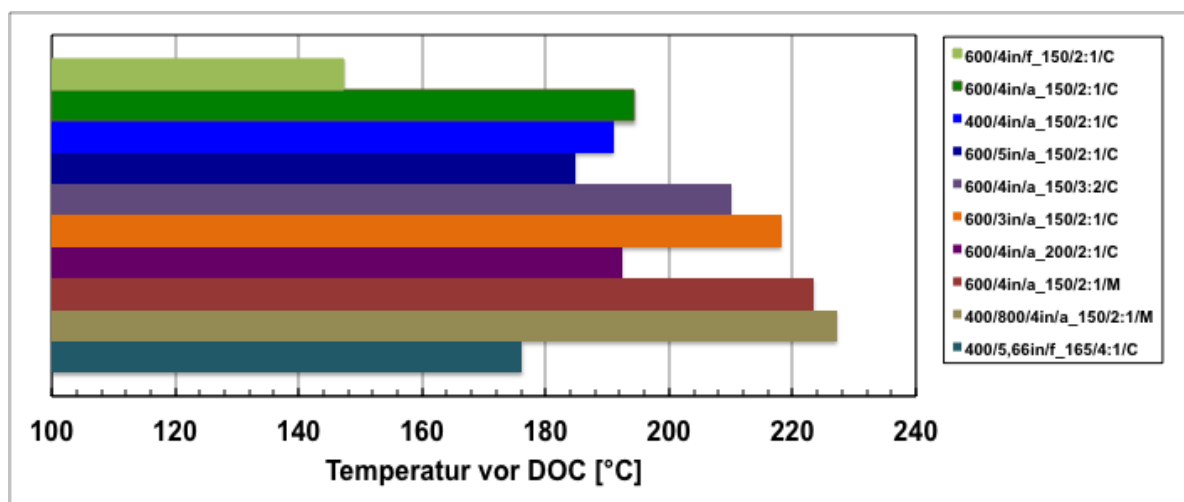


Abbildung 7.9 Temperaturen bei einer 90% HC-Umsatzrate, Light Up 1200 min^{-1}

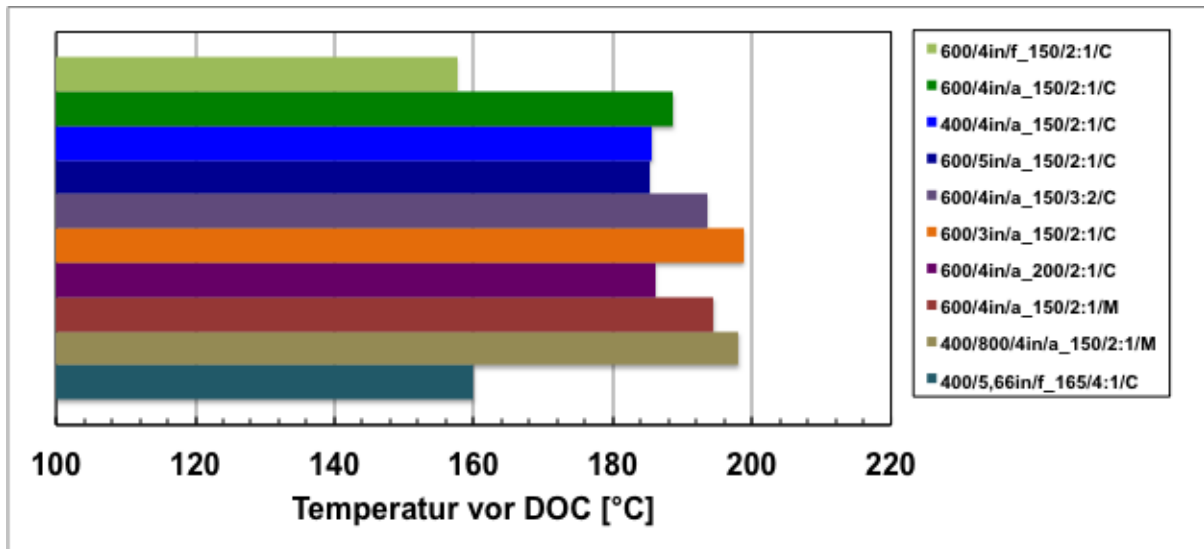


Abbildung 7.10 Temperaturen bei einer 50% HC-Umsatzrate, Light Up bei 2000 min^{-1}

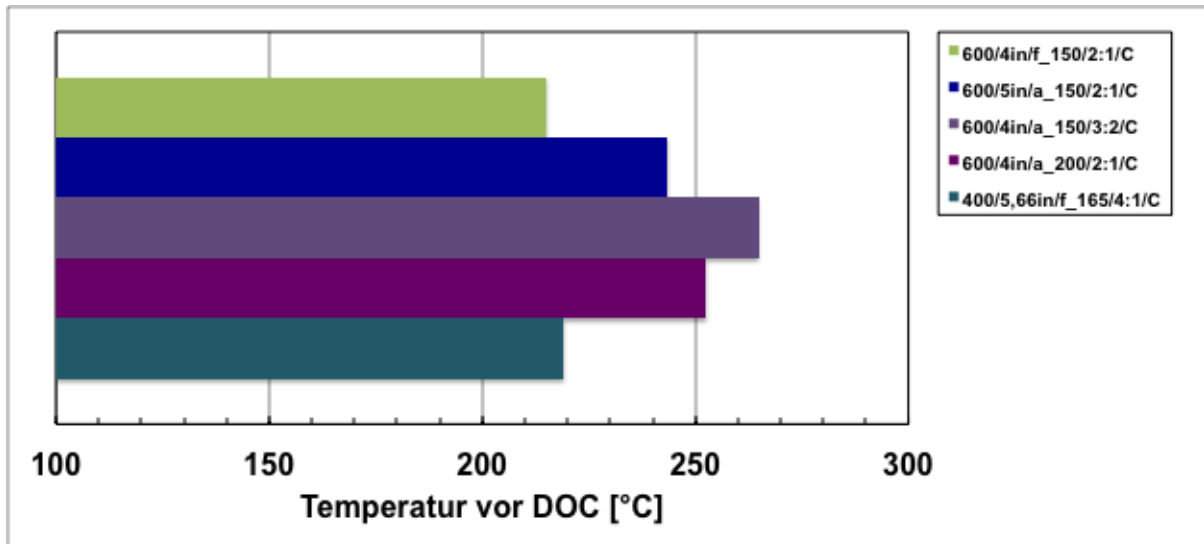


Abbildung 7.11 Temperaturen bei einer 90% HC-Umsatzrate, Light Up bei 2000 min^{-1}

7.1.1.3 NO_x -Umsatz (HC-De NO_x Effekt)

Die NO_x -Reduktion kann bei DOCs als Nebenreaktion in geringem Umfang auftreten. Die Reduktion kann sich auf Effekte des HC-SCR zurückführen. Das Prinzip der nicht selektiven Reduktion wurde bereits in Kapitel 4.2.2.3 erklärt, welches mit den in den folgenden Abbildungen bei 1200 und 2000 min^{-1} dargestellten Messergebnissen bestätigt wird.

In Abbildung 7.12 sowie Abbildung 7.13 ist erkennbar, dass ein DOC Stickoxide in einem Temperaturbereich zwischen 150-250 °C umsetzt, indem zunächst Kohlenwasserstoffe entweder durch Sauerstoff und/oder Stickoxide entsprechend der Gleichung 4.15 aktiviert werden und mit zunehmender Temperatur NO_x entsprechend der Gleichung 4.16 bzw. 4.17 durch HC umgesetzt werden. Eine maximale NO_x -Umsatzrate von ca. 28% wird bei ca. 200 °C sowohl bei 1200 als auch bei 2000 min^{-1} erreicht.

Zusätzlich wird in Abbildung 7.14 der Zusammenhang zwischen den NO_x - und HC-Umsatzraten dargestellt. Diese Abbildung verdeutlicht, dass die Kohlenwasserstoffe mit zunehmender Temperatur bevorzugt mit Sauerstoff statt mit Stickoxid reagieren. Im Weiteren kann mit der Abbildung 7.2 bestätigt werden, dass sich mit der Abnahme der HC-Konzentration die NO_x -Reduktion ebenfalls verringert. Daraus resultiert, dass das HC/ NO_x -Verhältnis bei der Reduktion eine wesentliche Rolle spielt und die im Abgasmassenstrom enthaltenen Kohlenwasserstoffe für den NO_x -Umsatz entscheidend sind (im betriebswarmen Zustand liegt das HC/ NO_x bei Werten kleiner als 1).

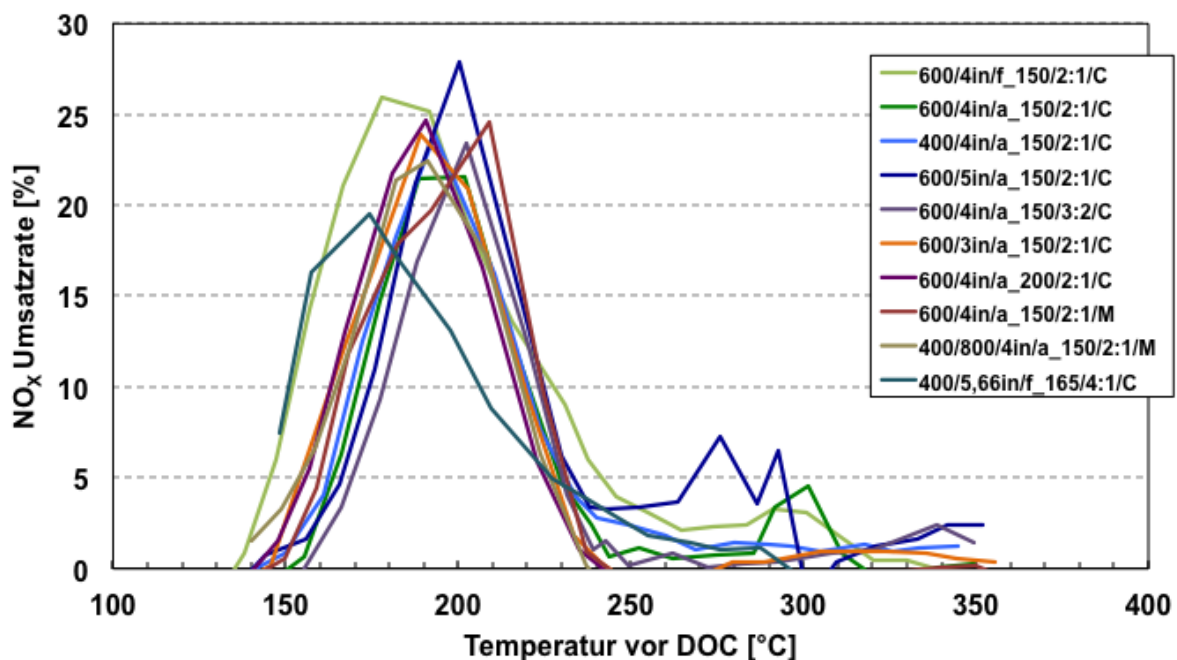


Abbildung 7.12 NO_x Umsatzrate, Slow Light Up bei 1200 min^{-1}

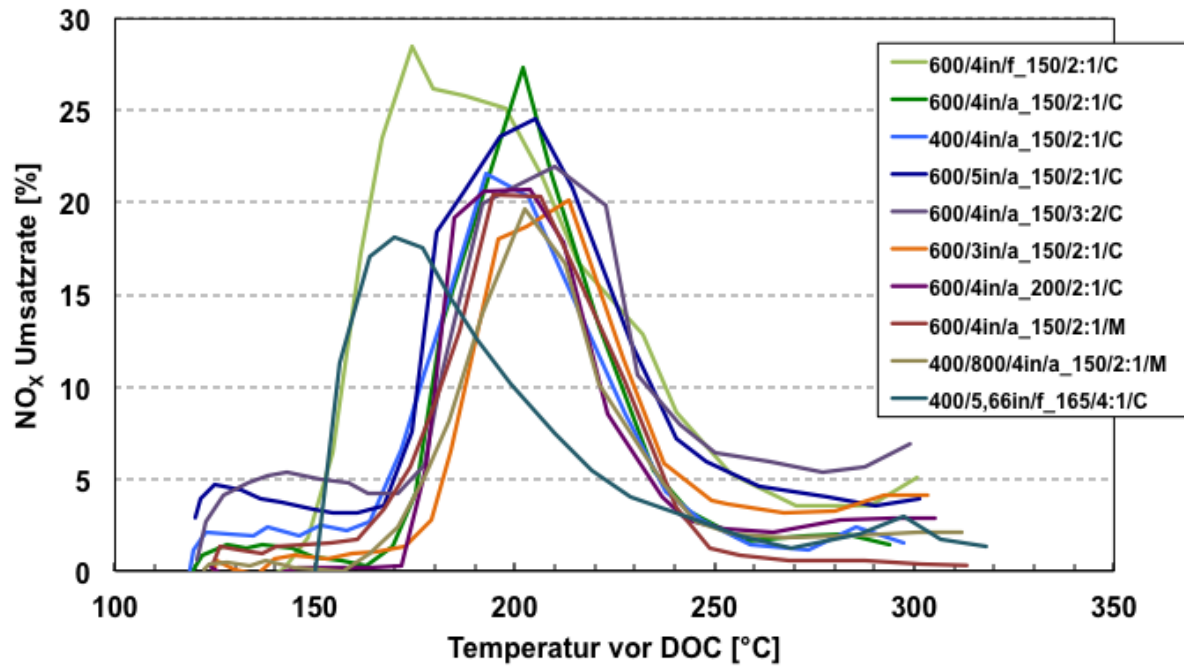


Abbildung 7.13 NO_x Umsatzrate, Slow Light Up bei 2000 min⁻¹

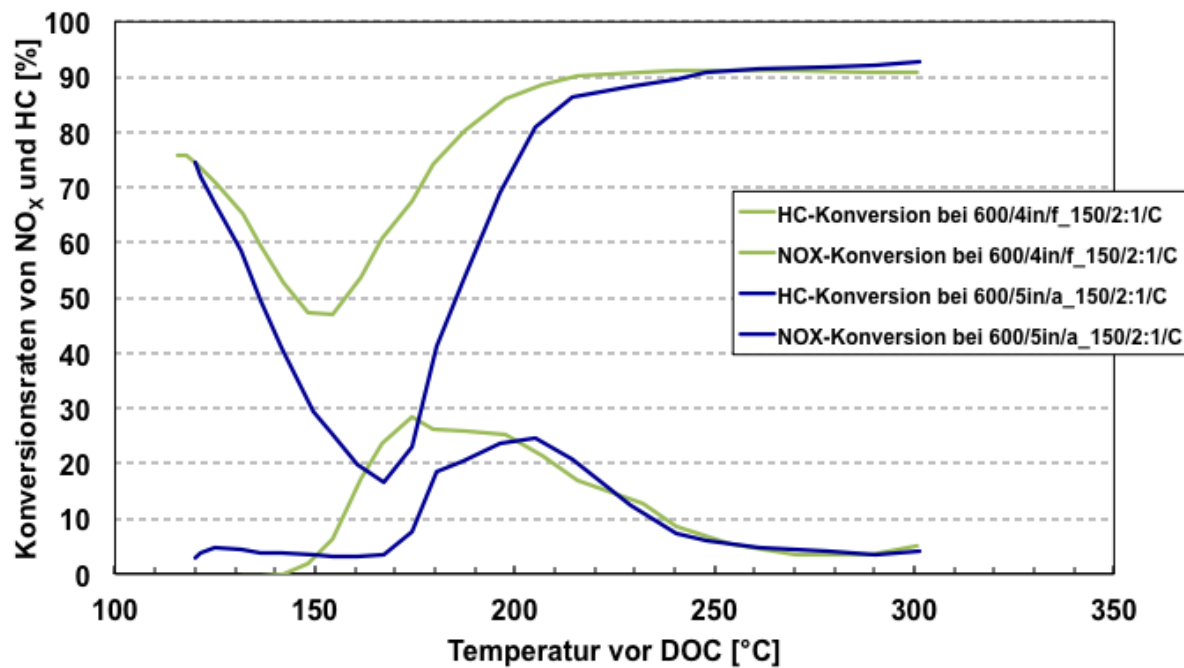


Abbildung 7.14 Konversionsraten von NO_x und HC bei 2000 min⁻¹

7.1.2 Slow Light Down bei 1200 und 2000 min⁻¹

Zu Beginn der Messung befindet sich der Motor im betriebswarmen Zustand und die Katalysatortemperatur liegt bereits über der Light-off Temperatur. In diesem Abkühlversuch ist es entscheidend, dass der Katalysator bei abnehmender Last möglichst lange die Schadstoffe umsetzt. Zur Darstellung des Slow Light-Down Verhaltens sind die Kurven der Umsatzraten in gestrichelten Linien dargestellt.

Der frische Katalysator 400/5,66in/f_165/C wurde in dieser Untersuchung nicht berücksichtigt.

7.1.2.1 CO-Umsatz

Die [Abbildung 7.15](#) zeigt den Verlauf der CO-Konversionsraten in Abhängigkeit von der Abgastemperatur vor Katalysator bei 1200 min⁻¹ im Slow Light Down. Die Aussagekraft der Light-off Kurven der CO-Oxidation ist in Analogie zu den Light-Up Messungen als sehr gering einzustufen, da bei den im Test herrschenden Temperaturen das CO vollständig umgesetzt wurde.

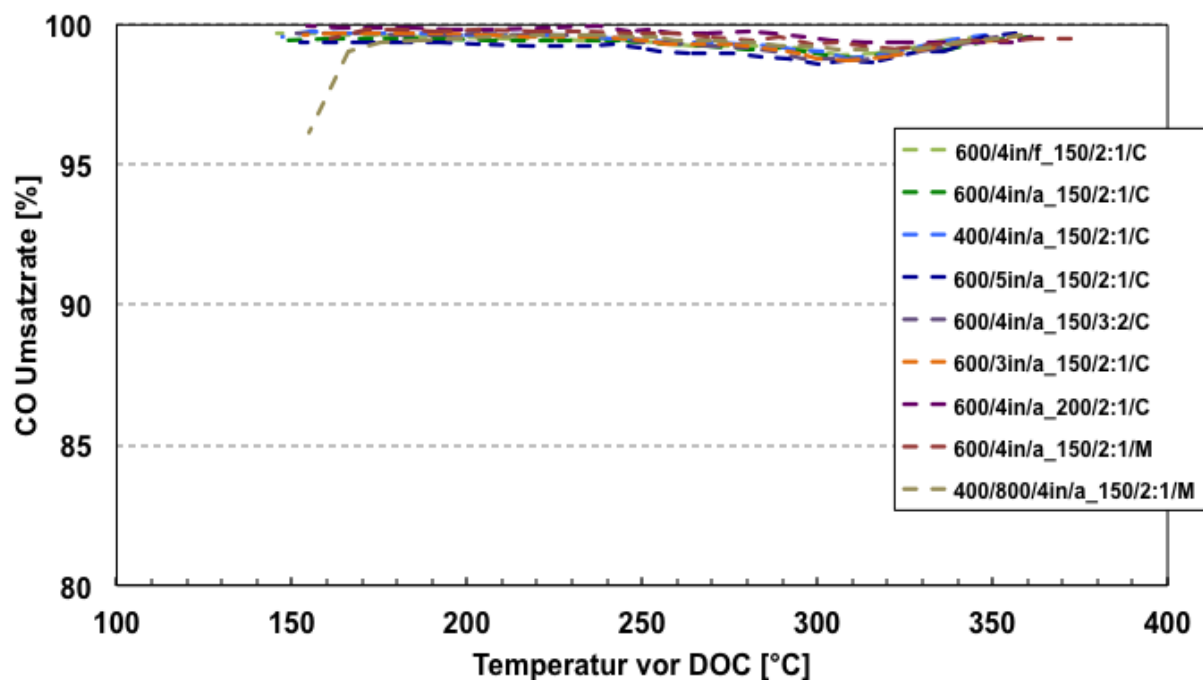


Abbildung 7.15 CO-Umsatzrate, Slow Light Down bei 1200 min⁻¹

Die Abbildung 7.16 zeigt den Verlauf der CO Konversion bei 2000 min^{-1} . Der frische Katalysator weist das beste Light-off Verhalten auf, während der kleinvoluminöse Keramikkatalysator sowie die Metallkatalysatoren die CO-Konzentrationen unter allen gealterten Katalysatoren die geringste Effektivität aufweisen. Die Keramikkatalysatoren weisen ein besseres Light-off Verhalten auf als die Metallkatalysatoren. Diese Tatsache führt zum Schluss, dass die Keramikkatalysatoren durch ihr günstiges Light-off Verhalten beim Auskühlen die Nachteile aufgrund der höheren Anspringtemperaturen beim Aufheizen kompensiert können.

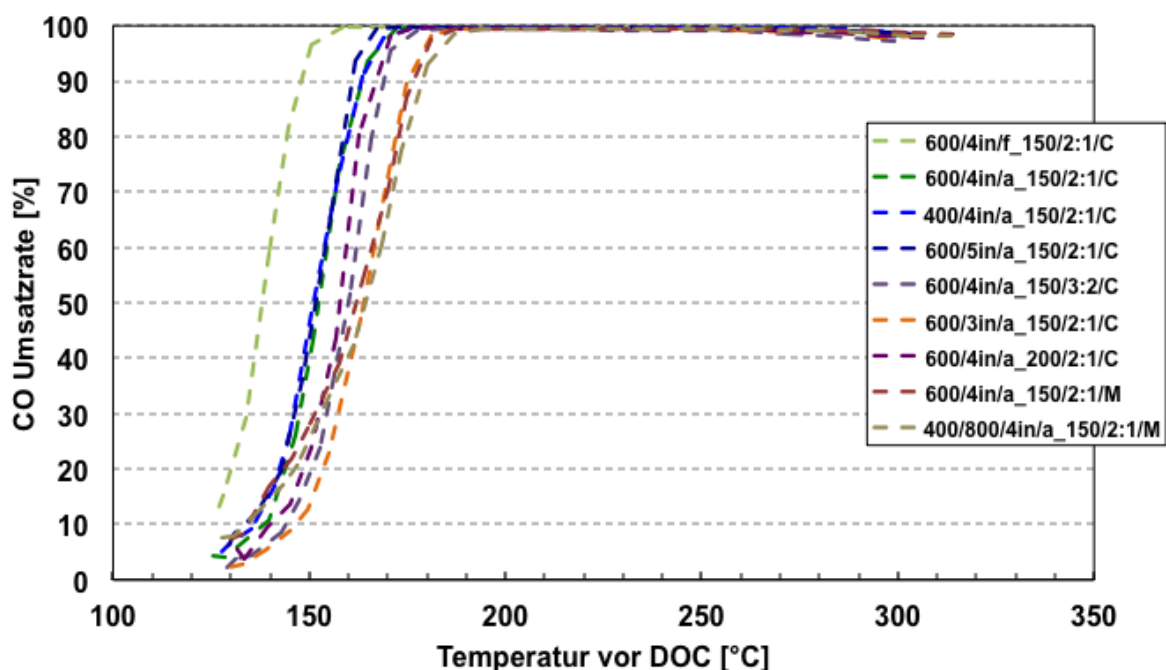


Abbildung 7.16 CO Umsatzrate, Slow Light Down, bei 2000 min^{-1}

In der Abbildung 7.17 und der Abbildung 7.18 sind für die untersuchten Katalysatoren die Light-off Temperaturen sowie die Abgastemperaturen bei einer Umsatzrate von 50% bzw. 90% bei 2000 min^{-1} abgebildet. Die Light-off Temperaturen sind im Vergleich zu den Slow Light-Up Messungen erkennbar niedriger. Die Ursache hierfür ist, dass der Katalysator von den Schadstoffen nicht vergiftet ist.

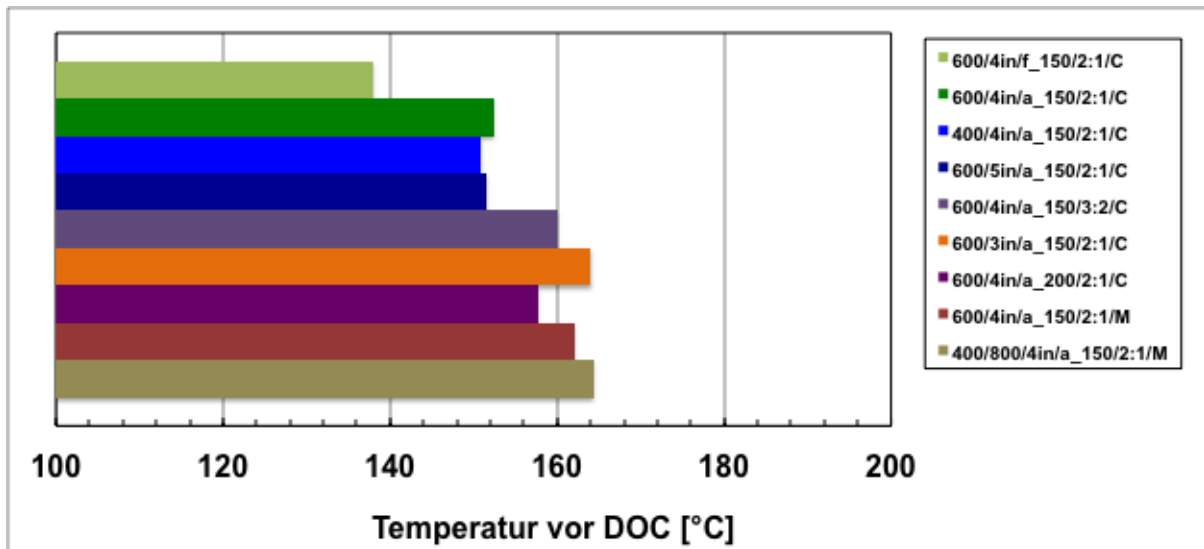


Abbildung 7.17 Temperaturen bei einer 50% CO-Umsatzrate, Light Down 2000 min⁻¹

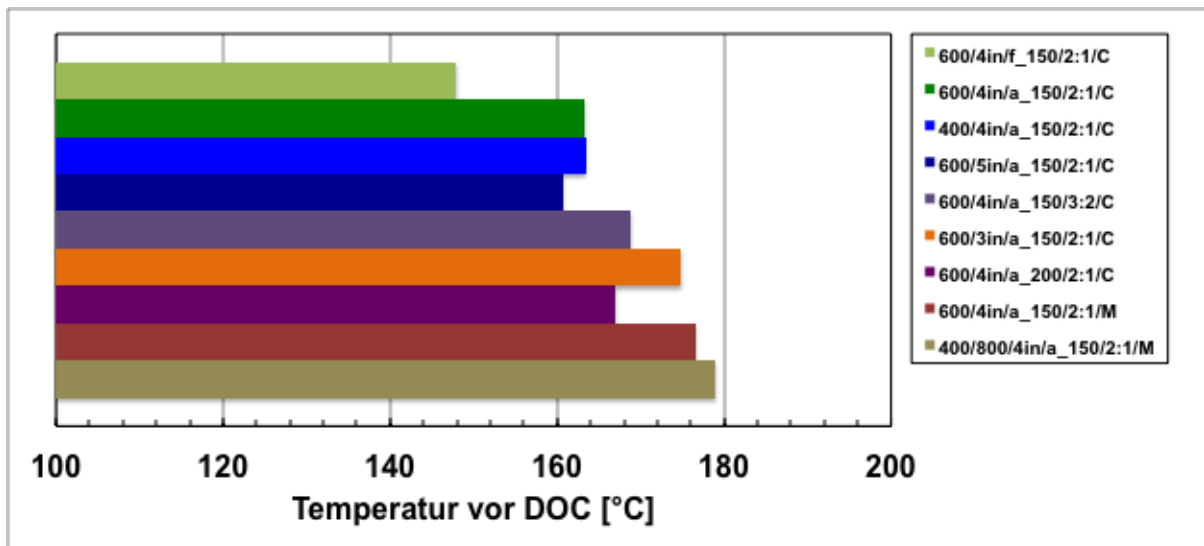


Abbildung 7.18 Temperaturen bei einer 90% CO-Umsatzrate, Light Down 2000 min⁻¹

7.1.2.2 HC-Umsatz

Die [Abbildung 7.19](#) und die [Abbildung 7.20](#) zeigen die HC-Konversionsraten bei 1200 und 2000 min⁻¹. Bei 1200 min⁻¹ weisen alle Katalysatoren eine Umsatzrate über 80% bei untersuchten Temperaturen auf ([Abbildung 7.19](#)).

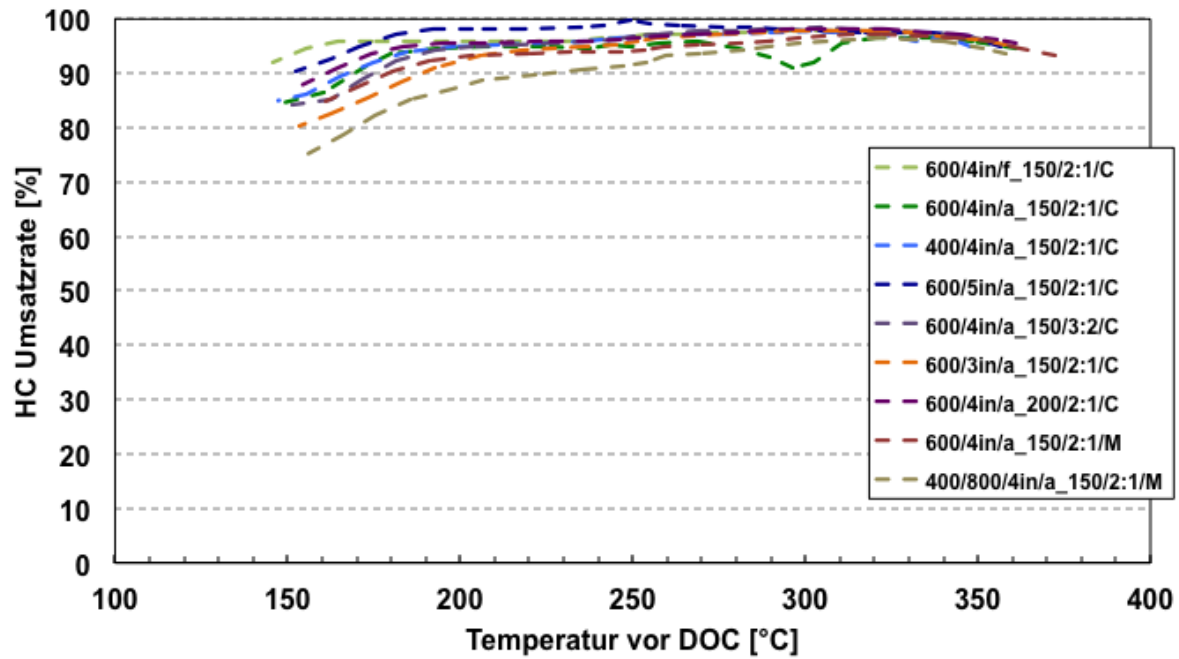


Abbildung 7.19 HC Umsatzrate, Slow Light Down bei 1200 min^{-1}

In der Abbildung 7.20 ist es anhand der dargestellten Light-off Kurven bei 2000 min^{-1} ersichtlich, dass der frische Katalysator und der großvolumige, gealterte Katalysator die unverbrannten Kohlenwasserstoffe bei hohen Temperaturen effektiver umsetzen, als die anderen Katalysatoren.

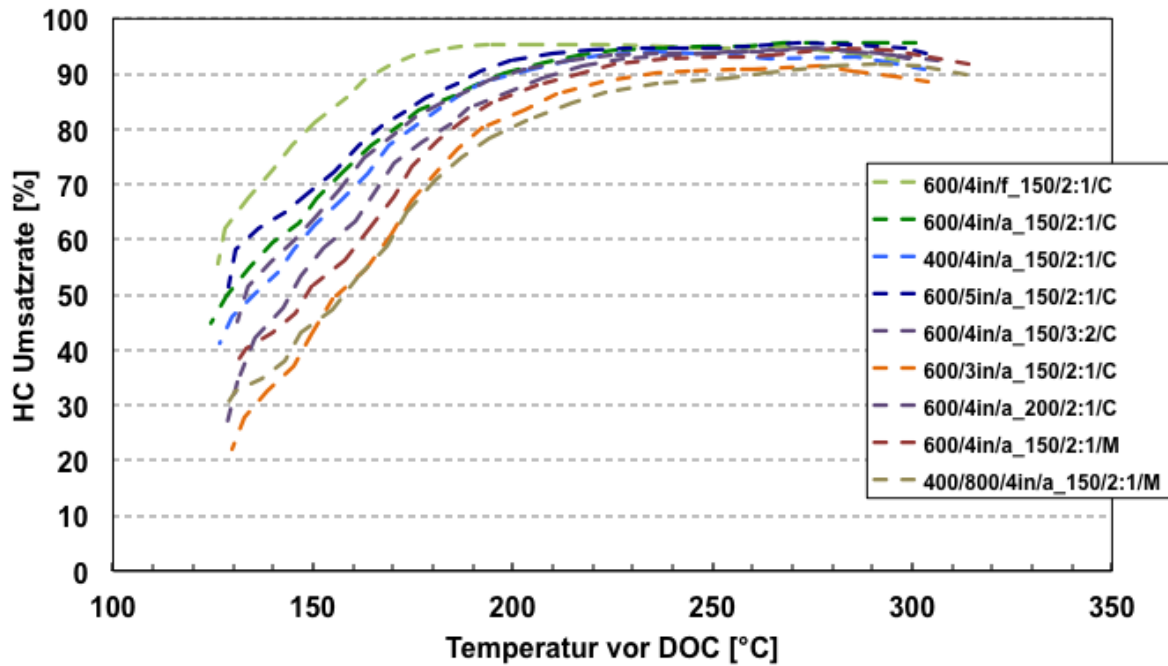


Abbildung 7.20 HC Umsatzrate, Slow Light Down bei 2000 min^{-1}

In der [Abbildung 7.21](#) werden die 90%-Umsatzraten während der Slow Light-Down Messung bei 1200 min^{-1} dargestellt. Der frische und der großvolumige Katalysator sind im Balkendiagramm nicht enthalten. Bei diesen fehlenden Katalysatoren liegen bei den vorhandenen Abgastemperaturen die Umsatzraten über 90%. Diese Aussage gilt auch für die 50%-Umsatzrate bei 2000 min^{-1} ([Abbildung 7.22](#)).

[Abbildung 7.23](#) zeigt, dass der frische Katalysator und der gealterte, großvolumige Katalysator eine bessere Katalysatoraktivität als die anderen Katalysatoren aufweisen, wobei die 90%-Umsatzraten dargestellt sind. Die Durchschnittstemperatur der gealterten Katalysatoren liegt bei ca. 215 °C , wobei der Metallkatalysator mit LS-Struktur sehr früh an seiner Effektivität verliert.

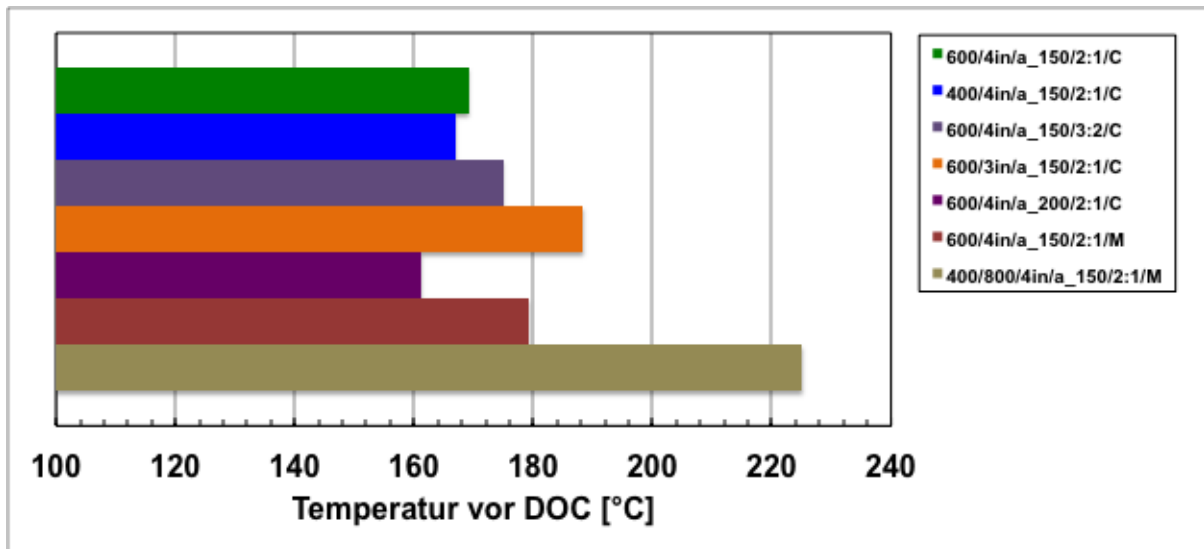


Abbildung 7.21 Temperaturen bei 90% HC-Umsatzrate, Light Down bei 1200 min^{-1}

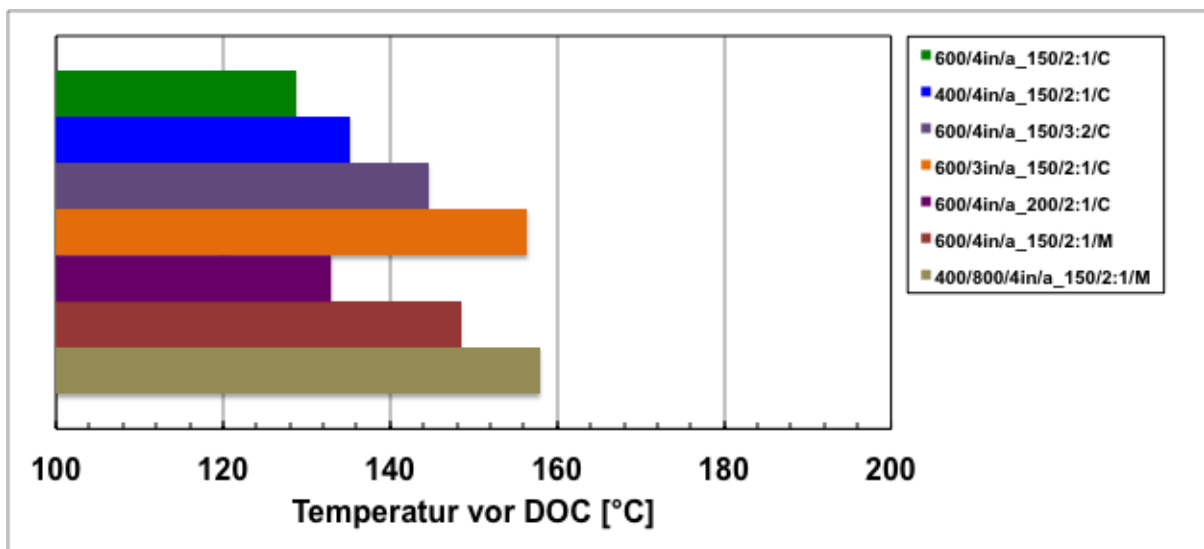


Abbildung 7.22 Temperaturen bei 50% HC-Umsatzrate, Light Down bei 2000 min^{-1}

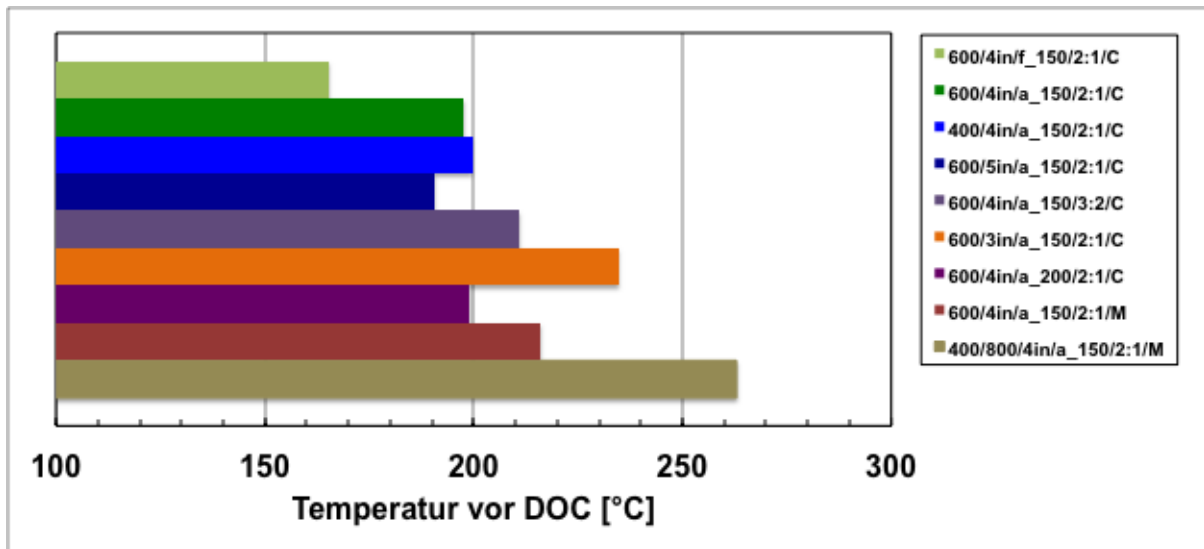


Abbildung 7.23 Temperaturen bei 90% HC-Umsatzrate, Light Down bei 2000 min⁻¹

7.1.2.3 NO_x-Umsatz (HC-DeNO_x Effekt)

Nachfolgend sind die NO_x-Umsatzraten bei 1200 und 2000 min⁻¹ in Abhängigkeit von der Abgastemperatur dargestellt ([Abbildung 7.24](#) und [Abbildung 7.25](#)). Die maximale Umsatzrate liegt bei beiden Messungen in einem Temperaturbereich von 200 °C bei rund 11%. Bei höheren Temperaturen ist der NO_x-Umsatz weniger. Dies bestätigt, dass einerseits die NO_x-Umsatzraten in einem Zusammenhang mit der Konzentration der Kohlenwasserstoffe stehen, andererseits die Kohlenwasserstoffe bei hohen Temperaturen bevorzugt mit Sauerstoff statt mit Stickoxiden reagieren.

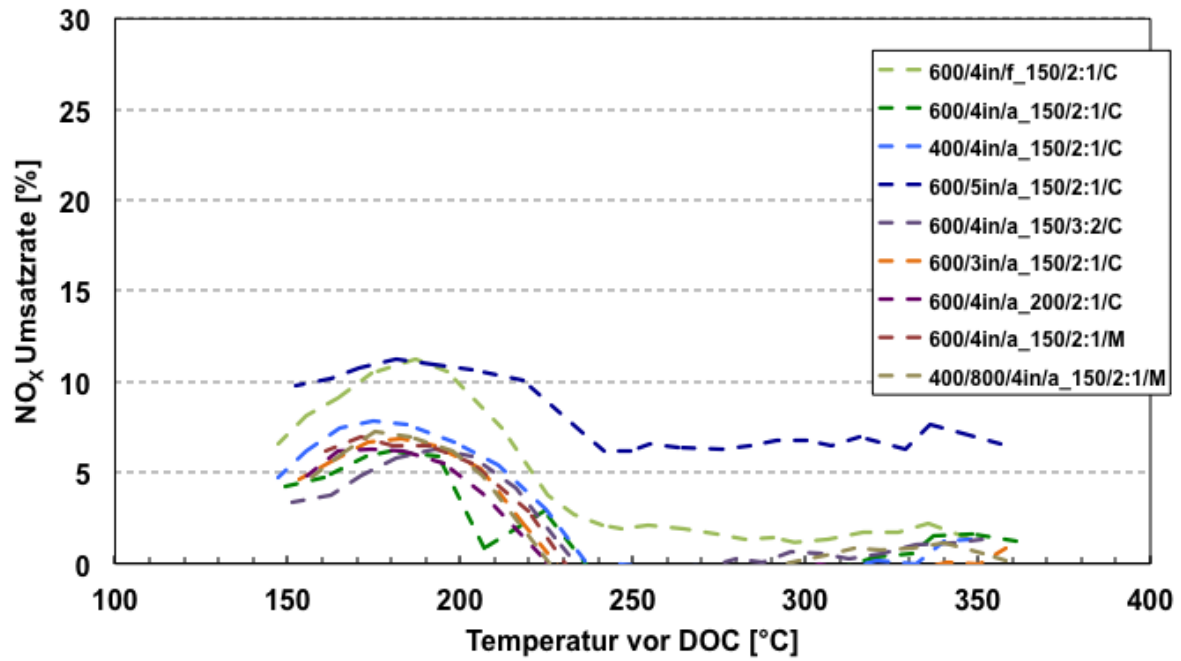


Abbildung 7.24 NO_x Umsatzrate, Slow Light Down bei 1200 min⁻¹

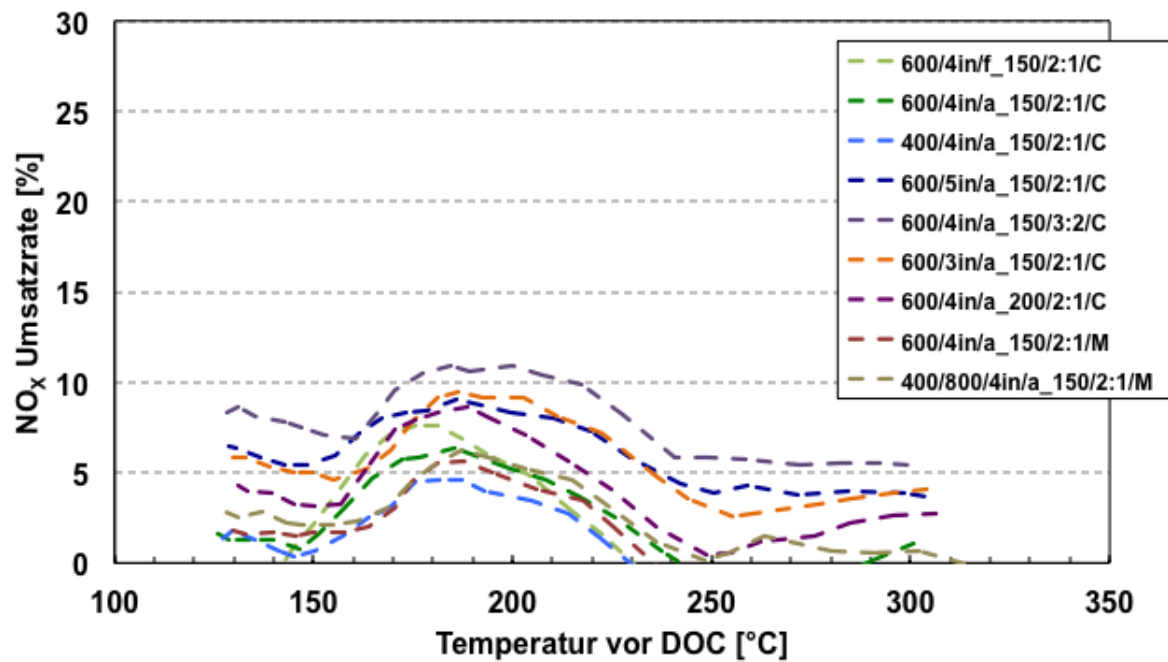


Abbildung 7.25 NO_x Umsatzrate, Slow Light Down bei 2000 min⁻¹

7.1.3 Einfluss der Auslegungsgrößen auf die Katalysatoraktivität

Die unterschiedlichen Auslegungsgrößen können die Katalysatoraktivität, die Anspringtemperatur sowie die NO₂-Ausbeute beeinflussen. Zur optimalen Weiterentwicklung des Oxidationskatalysators ist es erforderlich, die Auswirkung der wichtigen Auslegungsgrößen auf das Light-off Verhalten sowie auf die NO₂-Ausbeute anhand der stationären Messungen zu bewerten.

In diesem Kapitel werden die Einflüsse der einzelnen Auslegungsgrößen auf das Light-off Verhalten behandelt. Die CO- bzw. HC Light-off Kurven sind bei Slow Light-Up sowie Light-Down Messungen bei 2000 min⁻¹ in einem Bild gemeinsam abgebildet. Die Messungen bei 1200 min⁻¹ werden nicht berücksichtigt, da die 50% bzw. 90% Umsatzraten keine gute Vergleichsbasis darstellen.

Zur Bestimmung der maximalen Umsatzraten wurden die Katalysatoren so ausgewählt, dass Metall- oder Keramik-Katalysatoren sich nur in den betrachteten Einflussparametern unterscheiden und die anderen Parameter für die gewählten Katalysatoren gleich bleiben.

7.1.3.1 Substratmaterial und Zellstruktur

Bei dem Erwärmen des Katalysators bzw. bei tiefen Temperaturen stellen die chemischen Reaktionen den geschwindigkeitslimitierenden Schritt dar. Ziel ist es, die Wärmeenergie von dem Abgasstrom an die Kanalwand und von dort durch die Poren in die Reaktionszentren zu übertragen. D.h. der Katalysator muss zu Beginn des Kaltstartes die Abgasenergie möglichst gut ausnutzen. Dabei sind der Wärmeübergang und der Stofftransport zwischen dem Abgasstrom und der Katalysatoroberfläche sowie die thermische Masse des Trägers entscheidend.

Die thermische Masse des Trägers ist abhängig von der Dichte, der Wärmekapazität des Trägermaterials sowie von der offenen Querschnittsfläche (OFA) des Trägers [25], [47]. Eine Reduzierung der thermischen Masse ist ein wesentliches Kriterium für ein frühes Anspringen des Katalysators. Da hier es sich um eine Zeitspanne bis zum Erreichen der Light-off Temperatur handelt, ist es erforderlich einen Fast Light-off Versuch zur Bestimmung der Auswirkung dieser Werkstoffeigenschaften sowie der

Parameter durchzuführen. Im Weiteren trägt dieser Versuch dazu bei, den Einfluss des Wärmeüberganges auf die Aufheizdauer aufzuzeigen.

Die stationären Messungen zeigen anhand des Light-off Verhaltens die geschwindigkeitslimitierenden Teilschritte eines Stofftransports und ermöglichen es die Light-off Temperaturen bei den definierten Umsatzraten sowie die Effektivität der untersuchten Katalysatoren zu vergleichen. Bei der Slow Light-Up Versuchsreihe stellt der kinetische Bereich den geschwindigkeitslimitierenden Teilschritt zu Beginn der Messung dar, während bei der Light-Down Versuchsreihe der äußere Stofftransport relevant ist.

Zur Ableitung der genaueren Erkenntnisse über die thermische Masse sowie den Wärmeübergang müssen die Katalysatoren in einem dynamischen Temperaturbereich untersucht und bewertet werden.

In Folgenden werden Katalysatoren mit gleichem Substratmaterial sowie gleicher Zelldichte beurteilt. Der Verlauf der CO- bzw. HC-Umsatzraten wird in der Abbildung 7.26 und der Abbildung 7.27 gezeigt.

Substratmaterial bei einer Zelldichte von 400

Obwohl die Metallkatalysatoren im Gegensatz zu den Keramik-katalysatoren eine hohe Wärmeleitfähigkeit haben, hat der Keramik-katalysator bei der Aufheizphase eine niedrige CO-Light-off Temperatur im Vergleich zu dem Metallkatalysator (Abbildung 7.26). Als Ursache hierfür kann der bessere Stofftransport der Keramik-katalysatoren genannt werden, welcher durch einen steileren Anstieg im Bereich der Porendiffusionskontrolle gekennzeichnet wird. Bei der Abkühlphase setzt der Keramik-katalysator die CO-Konzentrationen effektiver um.

In Abbildung 7.27 ist erkennbar, dass die Aktivität im betriebswarmen Zustand für den Metallkatalysator mit LS-Struktur geringer als die des Keramik-katalysators ist. Erwartungsgemäß setzt der Keramik-katalysator die Schadstoffe aufgrund der höheren spezifischen Wärmekapazität bei abnehmender Temperatur viel effektiver um als der Metallkatalysator.

Substratmaterial bei einer Zelldichte von 600

Anhand der Abbildung 7.26 scheint es bei dem Kaltstart so, dass der Metallkatalysator eine niedrige Anspringtemperatur sowie eine hohe Konvertierungsfähigkeit aufweist. Allerdings erreicht der Keramik-katalysator die selbe Temperatur bei einer 50%-Umsatzrate wie der Metallkatalysator. Im Weiteren weist der Metallkatalysator aufgrund der gehemmten Porendiffusionsphase eine höhere Light-off Temperatur bei der 90%-CO-Umsatzrate als der Keramik-katalysator auf.

Das Substratmaterial beeinflusst die maximale CO-Umsatzrate nicht - weder bei der Slow Light-Up- noch bei der Light-Down Messung. Bei der Light-Down Messung ist der Vorteil der höheren spezifischen Wärmekapazität des Keramik-katalysators erkennbar, dessen Konvertierungsfähigkeit signifikant besser ist als die des Metallkatalysators. Der Temperaturunterschied zwischen dem Metall- und dem Keramik-katalysator beträgt ca. 10 °C bei der 50%-CO-Umsatzrate und etwa 15 °C bei der 90%-CO-Umsatzrate.

Aus Abbildung 7.27 ist ablesbar, dass der Keramik-katalysator eine niedrigere 50%-HC-Light-off Temperatur als der Metallkatalysator aufweist und derselbe eine bessere Aktivität bei der Light-Down Messung hat.

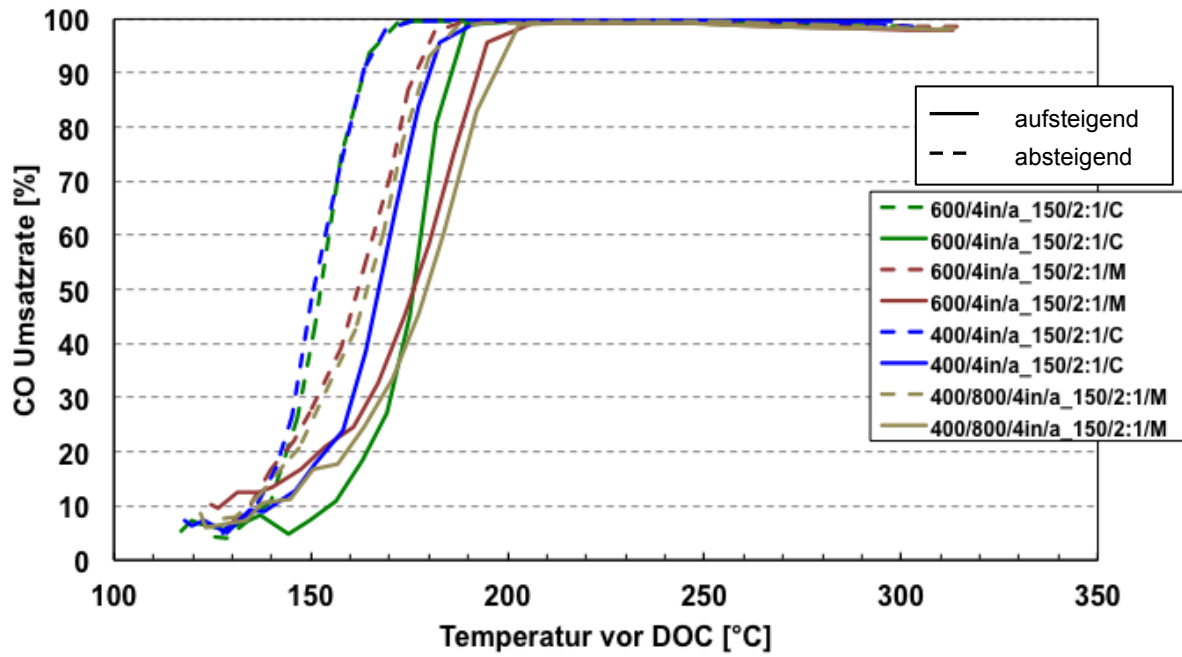


Abbildung 7.26 CO Umsatzrate in Abhängigkeit von der Zelldichte bzw. des Substratmaterials bei 2000 min^{-1}

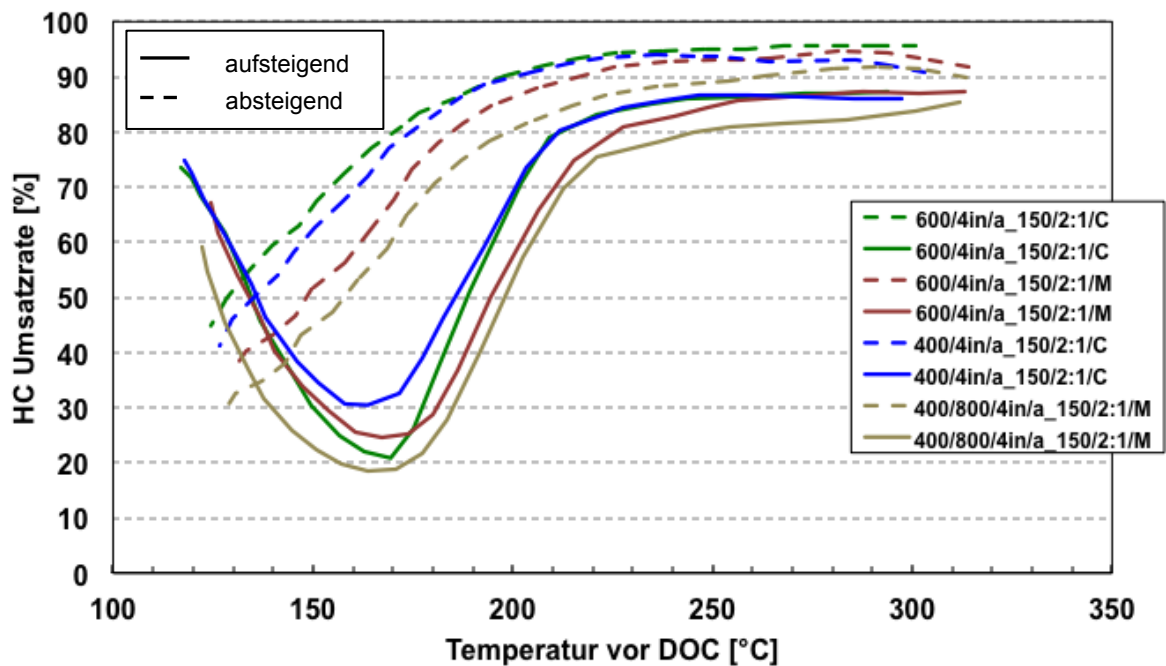


Abbildung 7.27 HC Umsatzrate in Abhängigkeit von der Zelldichte bzw. des Substratmaterials bei 2000 min^{-1}

Zellstruktur (Zelldichte und Wandstärke)

Zur Beurteilung des Einflusses der Zellstruktur werden die typischen Kenngrößen für eine allgemeine Kanalquerschnittsformen in der Tabelle 7.1 definiert. Hierbei wurden die Kenngrößen in Abhängigkeit von der angegebenen Zellstruktur berechnet. Es wird dabei angenommen, dass metallbasierte Trägerstrukturen ein gleichseitiges Dreieck (n=3) und Keramik-katalysatoren ein Quadrat (n=4) als Kanalquerschnittsform aufweisen [64].

Kenngrößen	Definition	Parameter
GSA	$2 \cdot n \cdot N \cdot h \cdot \cot \left[90 - \left(\frac{180}{n} \right) \right] \quad (7.1)$	<i>n... die Anzahl der Kanten</i> <i>N... die Zelldichte</i> <i>h... der Abstand zwischen dem Mittelpunkt der gleichmäßigen Polygons und dem Mittelpunkt der Innenseite des offenen Kantens</i>
OFA	$n \cdot N \cdot h^2 \cdot \cot \left[90 - \left(\frac{180}{n} \right) \right] \quad (7.2)$	
Hydraulischer Durchmesser (D _h)	$\frac{4 \cdot OFA}{GSA} \quad (7.3)$	

Tabelle 7.1 Definition der Kenngrößen für eine allgemeine Kanalquerschnittsform [64]

Nachfolgend sind in Tabelle 7.2 die Kenngrößen zu den betrachteten Keramik- bzw. Metallkatalysatoren zusammengefasst. Da die LS-strukturierte Metallfolie mit der Grundzellstruktur von 400 cpsi den Effekt eines Katalysators mit 800 cpsi aufweisen soll, wird in der Gleichung eine Zelldichte (N) von 800 cpsi eingesetzt.

Substratmaterial	Keramik		Metall	
Zelldichte [cpsi]	400	600	600	400/800
Wandstärke [mil]	4	3,5	0,03	0,04
GSA [m ² /l]	2,90	3,53	4,4	5,06
OFA [%]	84,6	83,6	99,8	99,7
D _h [mm]	1,17	0,95	0,91	0,79

Tabelle 7.2 Kenngrößen für die betrachteten Katalysatoren

Anhand dieser Tabelle wird deutlich, dass die Metallkatalysatoren aufgrund reduzierter Folienstärke sowohl eine höhere GSA als auch eine höhere OFA als die Keramik-katalysatoren bei gleicher Zelldichte aufweisen. Durch eine hohe OFA verfügen die Katalysatoren über eine geringe thermische Masse für die Verbesserung der Tieftemperaturaktivität, während eine Zunahme der Zelldichte die aktive Oberfläche vergrößert und somit den Kontakt zwischen den Gasmolekülen und den aktiven Zentren verbessert. Eine Erhöhung der Zelldichte hat die Möglichkeit durch die Verkleinerung des hydraulischen Durchmessers einen besseren Stofftransport und Wärmeübergang bereitzustellen. Die LS-Struktur, dessen Konvertierungspotential einem Katalysator mit einer Zelldichte von 800 cpsi entsprechen sollte, sollte durch die turbulenzartige Strömung sowie durch die verkürzten Diffusionswege die aktive Oberfläche besser ausnutzen können und die volumenspezifische Effektivität weiter verbessern.

Die Abbildungen 7.26 und 7.27 bestätigen, dass unter den beobachteten Katalysatoren der Keramik-katalysator mit 400 cpsi das beste Light-off Verhalten aufweist. Die Katalysatoren mit hoher Zelldichte können den Nachteil der erhöhten thermischen Masse durch die reduzierten Wandstärken nicht kompensieren, wobei die erhöhte innere Oberfläche weder einen Vorteil für die Aktivität noch für die Erreichung einer niedrigen Anspringtemperatur mit sich bringt.

Zudem ist es, aufgrund der langsamen Steigerung der HC-Light-off Kurve aus der Abbildung 7.27 ersichtlich, dass die LS-Struktur mit dem Turbulenzeffekt im betriebswarmen Zustand, wo der äußerer Stofftransport den geschwindigkeitslimitierenden Schritt darstellt, keinen besseren Stofftransport

aufweist. Die Ursache dafür könnte der hohe Druckverlust durch die Erhöhung der Zelldichte bzw. die Verkleinerung des hydraulischen Durchmessers sein.

7.1.3.2 Katalysatorvolumen

Zur Beurteilung des Volumeneinflusses auf die Katalysatoraktivität werden Katalysatoren mit vier verschiedenen Katalysatorvolumina, jeweils mit 0,98 l; 1,24 l; 1,65 l; 2,00 l untersucht. Die Vergrößerung bzw. Verkleinerung des Katalysatorvolumens wird (ausgenommen jenen Katalysator mit Volumen 0,98 l) durch Verlängerung bzw. Verkürzung der Katalysatorlänge bei gleichem Durchmesser dargestellt. Hier wird der frische Katalysator mit 1,65 l als Referenz für das beste Light-off Verhalten gewählt. Gleichzeitig dient das Light-off Verhalten dieses frischen Katalysators zum Vergleich der Aktivität mit einem frischen Katalysator mit einem Volumen von 0,98 l.

Das Katalysatorvolumen bestimmt die Kontaktzeit der Abgaskonzentrationen im Katalysator. Durch Veränderung des Katalysatorvolumens wird die Zeitspanne beeinflusst, in der die im Abgasvolumenstrom vorhandenen Schadstoffe und die aktiven Zentren in Kontakt treten können. Diese Zeitspanne wird als **Verweilzeit (τ)** bezeichnet. Der Abgasvolumenstrom, welcher dem Reaktorvolumen zugeführt wird, wird als **Raumgeschwindigkeit (RG)** bezeichnet. Die Raumgeschwindigkeit ist der Kehrwert der Verweilzeit und berechnet sich aus dem Verhältnis von Abgasvolumenstrom bei Normbedingungen (Druck $p^N = 1013 \text{ mbar}$, Temperatur $T^N = 273,15\text{K}$) zum Katalysatorvolumen. Diesen Zusammenhang stellt die **Gleichung 7.4** dar [11], [46]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\dot{V}_{\text{Abgas}}}{V_{\text{Kat}}} = \text{RG} \quad (7.4)$$

\dot{V}_{Abgas} ... Abgasvolumenstrom in $\frac{\text{m}^3}{\text{h}}$ bzw. $\frac{\text{l}}{\text{h}}$

V_{Kat} ... Katalysatorvolumen in m^3 bzw. l

RG ... Raumgeschwindigkeit in $\frac{1}{\text{h}}$

Die Abbildung 7.28 bzw. die Abbildung 7.29 stellt die Raumgeschwindigkeiten je nach Katalysatorvolumen dar.

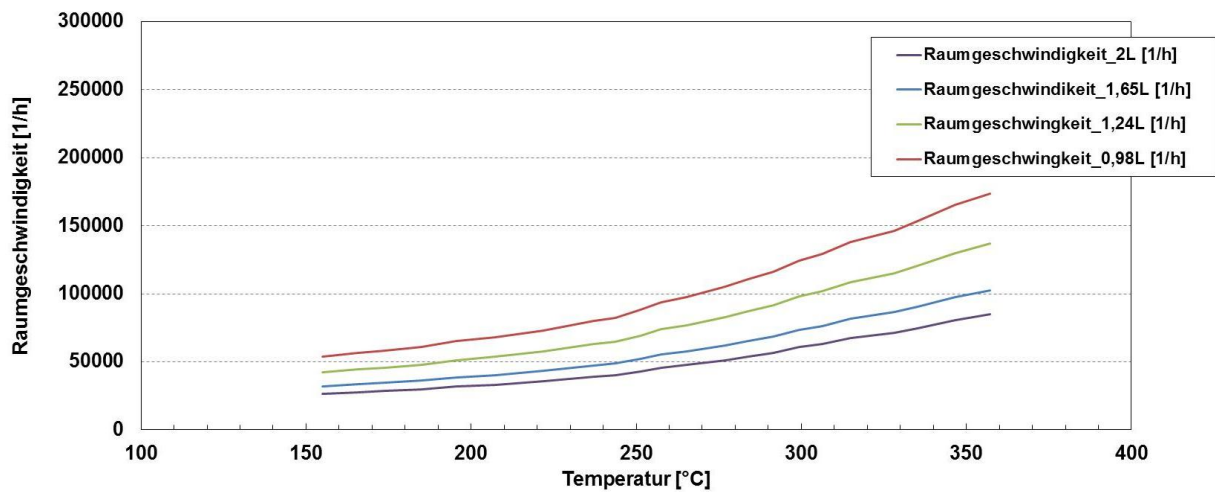


Abbildung 7.28 Raumgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der gemittelten Katalysatortemperatur bei 1200 min^{-1}

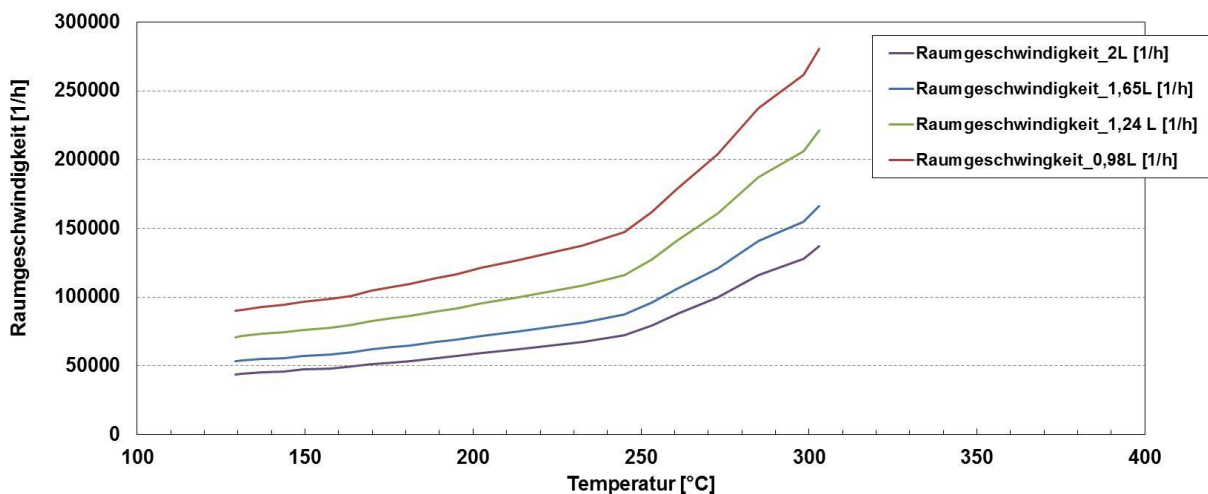


Abbildung 7.29 Raumgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der gemittelten Katalysatortemperatur bei 2000 min^{-1}

Diese Abbildungen belegen, dass der Abgasmassenstrom mit der Drehzahl zunimmt, wobei auch höhere Raumgeschwindigkeiten entstehen. Mit Hilfe der Definition der Raumgeschwindigkeit (Gleichung 7.4) ist feststellbar, dass die Verweildauer der Abgaskomponenten mit zunehmender Raumgeschwindigkeit abnimmt. Aufgrund des mangelnden Kontaktes der Schadstoffe mit den katalytisch aktiven Zentren

verschlechtert sich die Umsatzrate. Tabelle 7.3 zeigt den Zusammenhang zwischen dem Katalysatorvolumen und der Raumgeschwindigkeit bei einem bestimmten Lastpunkt.

Lastpunkt (PW [%] bei 2000 min ⁻¹)	Katalysatorvolumen [l]	Raumgeschwindigkeit [h ⁻¹]
20% bei 2000 min ⁻¹	0,98	116.450
20% bei 2000 min ⁻¹	1,24	92.000
20% bei 2000 min ⁻¹	1,65	69.000
20% bei 2000 min ⁻¹	2	57.000

Tabelle 7.3 Raumgeschwindigkeiten bei gleichen Lastpunkten für vier verschiedene Katalysatoren

Im Folgenden werden diejenigen Katalysatoren verglichen, welche die gleichen Auslegungsgrößen haben und sich nur in dem Katalysatorvolumen unterscheiden. Der frische Katalysator, welcher sich nicht nur von dem Katalysatorvolumen sondern auch von den anderen Auslegungsgrößen unterscheidet, wird nachfolgend behandelt.

Die Abbildung 7.30 und die Abbildung 7.31 zeigen die Umsatzraten von CO bzw. HC in Abhängigkeit des Katalysatorvolumens während der Light-Up- bzw. der Light-Down-Messung bei 2000 min⁻¹. Während der frische Katalysator 600/4in/f_150/2:1/C die beste Katalysatoraktivität aufweist, erreicht unter den gealterten Katalysatoren derjenige mit dem größten Volumen von 2,00 l höchste Effektivität beim Light-off Verhalten und erreicht eine 90%-HC Umsatzrate. Im Weiteren weist dieser Katalysator die niedrigste Light-off Temperatur bei der 50%-Umsatzrate auf.

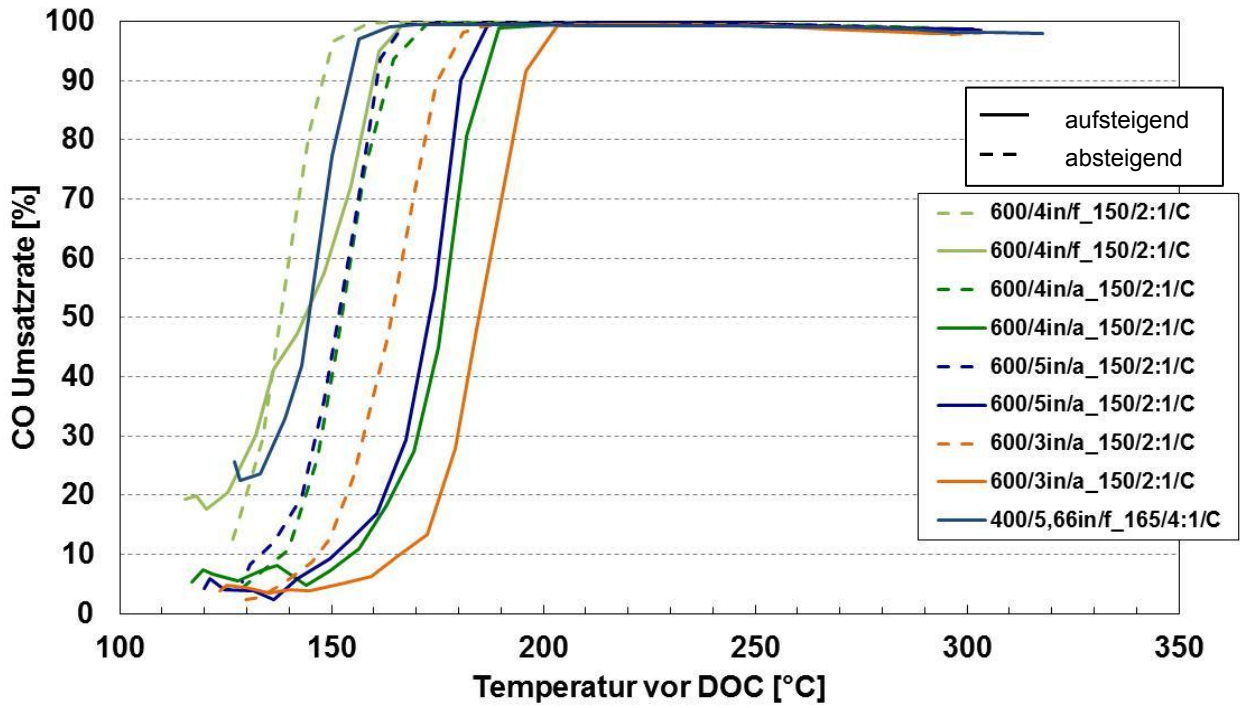


Abbildung 7.30 CO-Umsatzrate in Abhängigkeit von dem Katalysatorvolumen bei 2000 min⁻¹

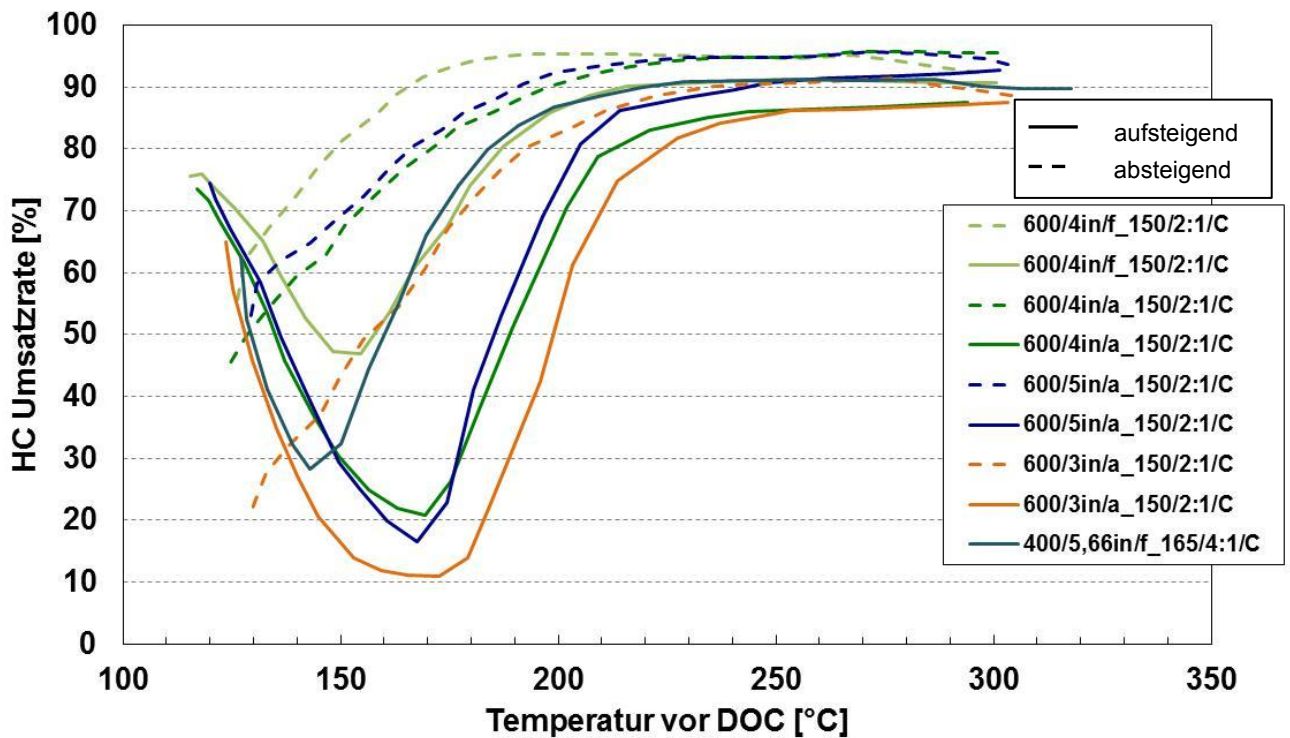


Abbildung 7.31 HC-Umsatzrate in Abhängigkeit von dem Katalysatorvolumen bei 2000 min⁻¹

Wenn das Katalysatorvolumen von 2 l auf 1,24 l reduziert wird (Volumenreduktion von 38%), nimmt die Light off Temperatur bei einer 50%-HC Umsatzrate bzw. bei einer 50%-CO Umsatzrate um ca. 15 °C während der Light Up Messung zu, was auf der Zunahme der Raumgeschwindigkeiten beruht. Eine Volumenverkleinerung von 17,5% (von 2,00 l auf 1,65 l) beeinflusst die Light-off Temperaturen weniger stark, allerdings wird eine Zunahme der 50%-Light-off Temperaturen bei HC bzw. bei CO um ca. 5 °C gemessen. Damit wird bestätigt, dass eine Zunahme des Katalysatorvolumens den Kontakt der Schadstoffteilchen mit den aktiven Zentren unterstützt und den negativen Einfluss von hohen Abgasmassenströmen (bei 2000 min^{-1}) reduziert.

Besonderen Einfluss haben die Raumgeschwindigkeit bzw. das Katalysatorvolumen auf den HC-Umsatz. Dies wird auch in Abbildung 7.31 ersichtlich, in der beim großvolumigen Katalysator eine HC-Umsatzrate über 90% erreicht wird.

In den Abbildungen der HC- und CO-Umsatzraten wird auch der Katalysator 400/5,66in/f_165/4:1/C mit einem Volumen von 0,98 l berücksichtigt. Bei diesem Katalysator handelt es sich um einen längeren Katalysator mit kleinerem Durchmesser. Die unterschiedlich ausgelegten Parameter wie Durchmesser/Länge-Verhältnis oder Edelmetallbeladung erschweren einen Vergleich zwischen diesem Katalysator und den anderen untersuchten Katalysatoren. Da der Katalysator (400/5,66in/f_165/4:1/C) ein frischer Katalysator ist, wird hier der andere frische Katalysator (600/4in/f_150/2:1/C) zum Vergleich gewählt. Trotz einer Volumenverkleinerung von 41% weist der kleine Katalysator ein besseres Light-off Verhalten als der große Katalysator auf. Da sich die Edelmetallmengen von den untersuchten frischen Katalysatoren nur geringfügig unterscheiden, kann das bessere Light-off Verhalten des kleinen Katalysators mit der Tatsache erklärt werden, dass der Katalysator mit hohem Pt:Pd-Verhältnis von 4:1 über eine hohe Anzahl von aktiven Zentren und eine erhöhte Oxidationsaktivität verfügt.

7.1.3.3 Katalysatorzustand (frisch/ gealtert)

Die [Abbildung 7.32](#) und die [Abbildung 7.33](#) vergleichen den Verlauf der CO-Konversion bzw. HC-Konversion eines frischen Katalysators mit einem gealterten Katalysator während der Light-Up bzw. Light-Down Messungen. In der [Abbildung 7.32](#) ist es ersichtlich, dass der Alterungsvorgang keine Auswirkung auf die maximale CO-Umsatzrate, weder bei der Slow Light-Up Messung, noch bei der Light-Down Messung hat. Allerdings weist die [Abbildung 7.33](#) zu den HC-Umsatzraten im Slow Light-Up durch den Alterungsvorgang reduzierte maximale HC-Umsatzraten auf.

Der Alterungsprozess verschiebt die Light-off Temperaturen in Richtung höherer Temperaturen sowohl bei den Light-Up als auch bei den Light-Down Messungen. Bei den Slow Light-Up Messungen wird eine Erhöhung der 50%-Light-off Temperatur für den CO-Umsatz und den HC-Umsatz um ca. 30 °C gemessen.

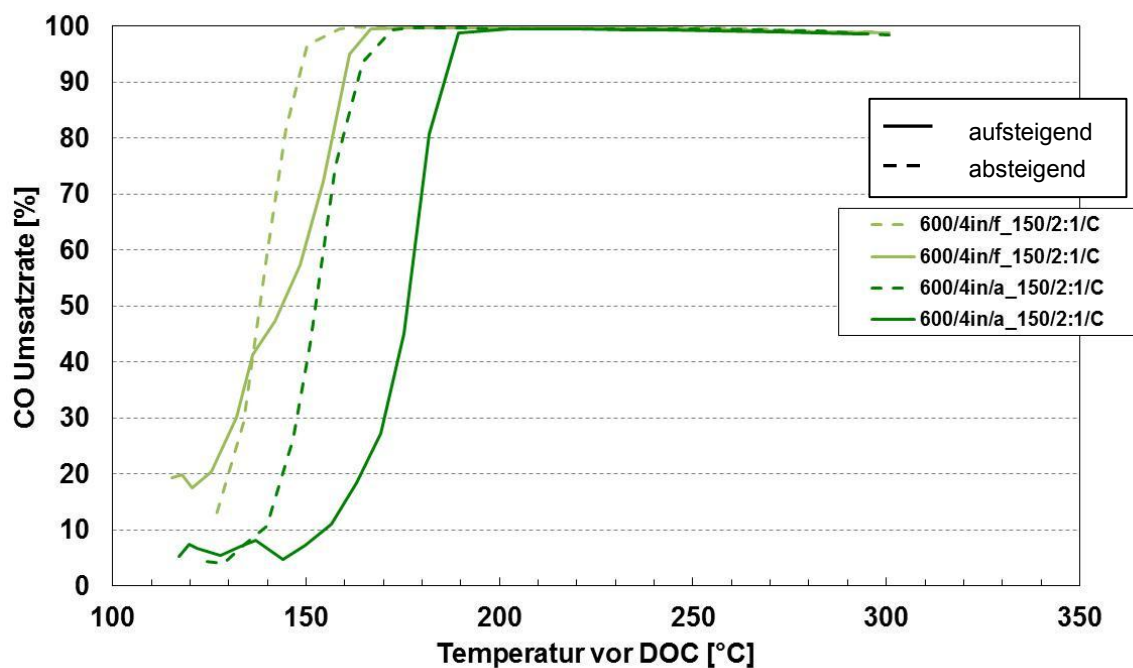


Abbildung 7.32 CO Umsatzrate in Abhängigkeit von dem Katalysatorzustand bei 2000 min⁻¹

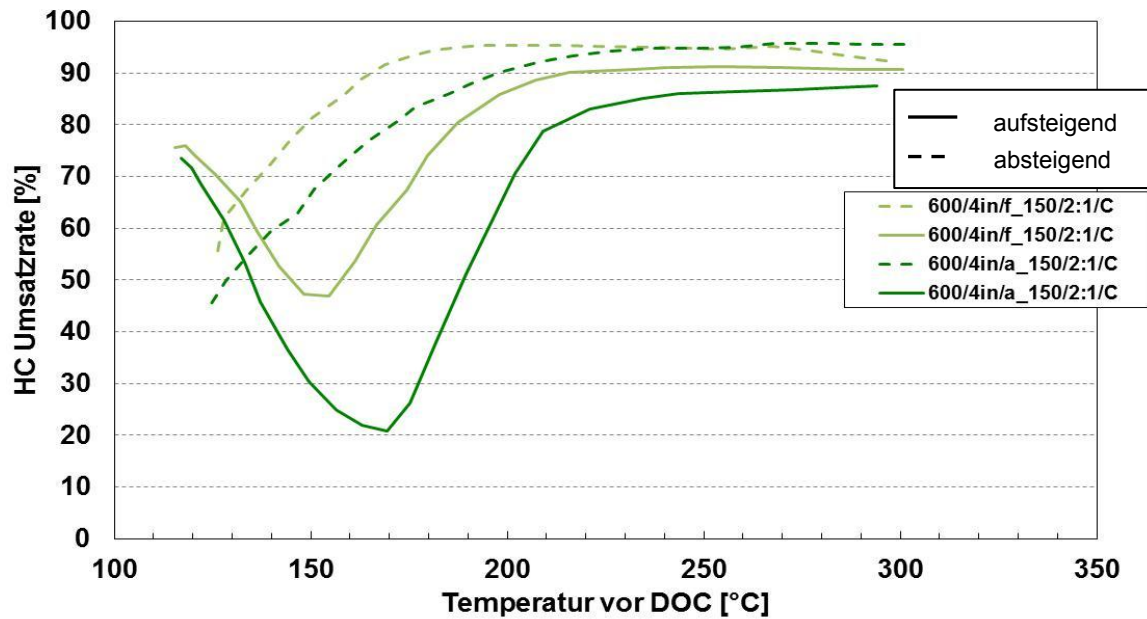


Abbildung 7.33 HC Umsatzrate in Abhängigkeit von dem Katalysatorzustand bei 2000 min^{-1}

7.1.3.4 Edelmetallbeladung

Die [Abbildung 7.34](#) und die [Abbildung 7.35](#) zeigen für gealterte Keramik-katalysatoren die CO- bzw. HC-Light-off Kurven in Abhängigkeit von der Beladung. Erfahrungsgemäß ist zu erwarten, dass ein Katalysator mit einer hohen Edelmetallbeladung 200 g/ft^3 durch die erhöhte Anzahl an aktiven Zentren und verknüpft mit der erhöhten Reaktionswahrscheinlichkeit¹⁶ eine niedrigere Light-off Temperatur als ein Katalysator mit der geringeren Beladung aufweist. Die [Abbildung 7.35](#) bestätigt diese Aussage, dass der Katalysator mit einer Beladung von 200 g/ft^3 eine niedrigere Light-Up Temperatur bei einer 50%-HC Umsatzrate als der Katalysator mit einer Beladung von 150 g/ft^3 hat. Dieser Temperaturunterschied beträgt ca. 3 °C . Zudem erreicht bei der Light-Up Messung der hochbeladene Katalysator eine HC-Umsatzrate über 90%, während der geringbeladene Katalysator die 90%-Umsatzrate nicht erreicht. Bei den Slow Light-Up Messungen sind im Gegensatz zu den HC-Light-off Kurven die CO-Light-off Kurven der beiden Katalysatoren fast deckungsgleich ([Abbildung 7.34](#)).

¹⁶ Die zunehmende Adsorptionswahrscheinlichkeit führt zum Anstieg der Reaktionswahrscheinlichkeiten [18].

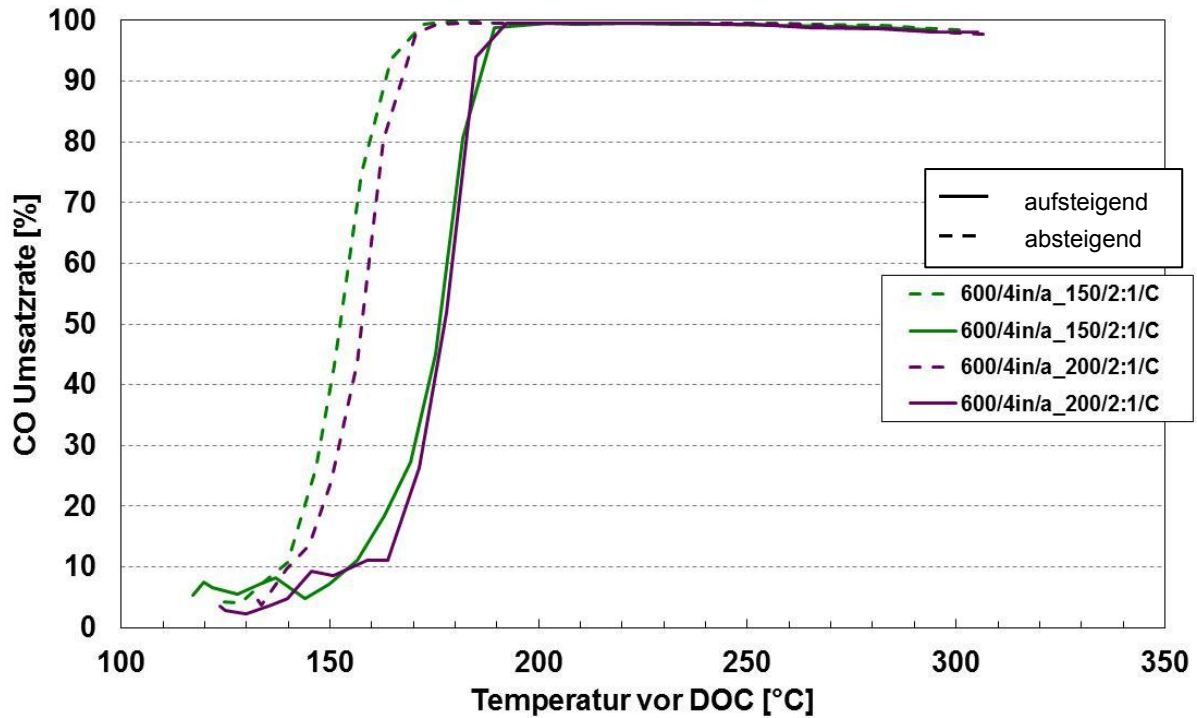


Abbildung 7.34 CO Umsatzrate in Abhängigkeit von der Edelmetallbeladung bei 2000 min^{-1}

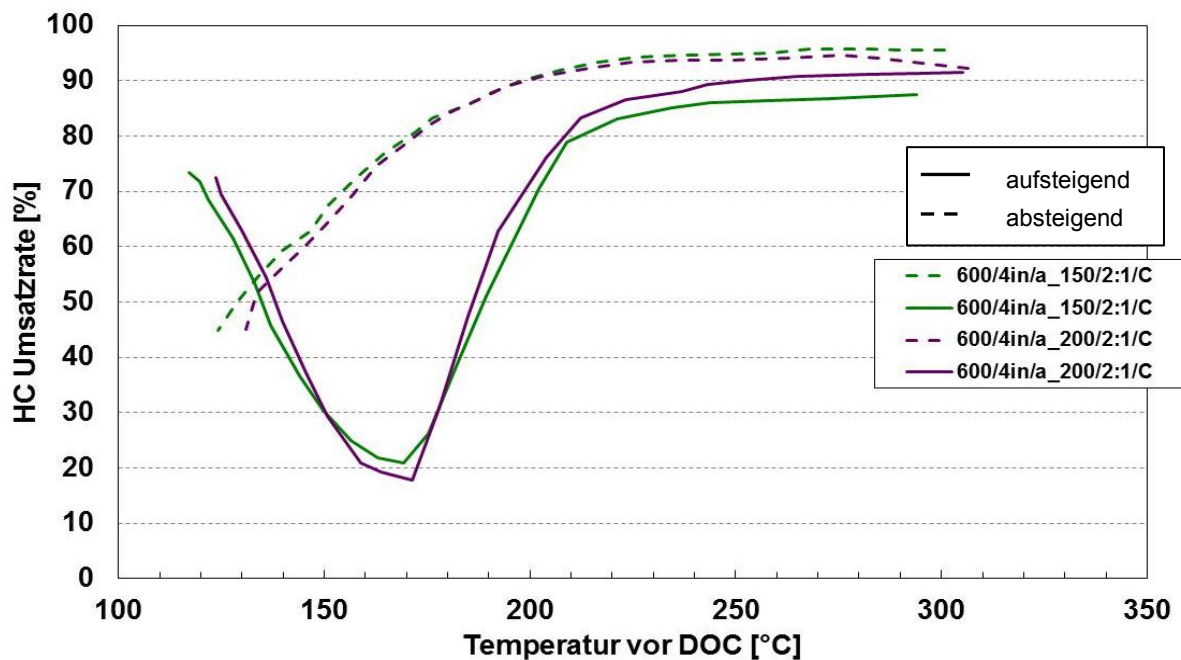


Abbildung 7.35 HC Umsatzrate in Abhängigkeit von der Edelmetallbeladung bei 2000 min^{-1}

7.1.3.5 Pt:Pd-Verhältnis

Die Beladung moderner Dieseloxydationskatalysatoren beruht auf einer Mischung von Pt und Pd (bimetallischer DOC). Durch den teilweisen Ersatz von Pt durch Pd ist es möglich, einerseits eine bessere Katalysatoraktivität unter Vermeidung der Pt-Sinterung aufrechtzuerhalten, andererseits aufgrund der günstigeren Pd-Kosten die Katalysatoren wirtschaftlicher herzustellen.

Die Abbildung 7.36 bestätigt deutlich, dass in der Light-Up Messung ein hoher Pd-Gehalt die Light-off Temperatur bei einer 50%-Umsatzrate um etwa 5 °C nach oben verschiebt. Auf die maximale CO-Umsatzrate hat das Pt:Pd-Verhältnis jedoch keinen Einfluss.

Diese Temperaturverschiebung ist auch in der HC-Umsatzrate anhand der Abbildung 7.37 erkennbar. Bei der Light-Up Messung verschiebt sich die 50%-Light-off Temperatur des Katalysators mit höherem Pd-Anteil um ca. 5 °C in Richtung höherer Temperaturen, während der Light-Down Messung verliert dieser Katalysator um ca. 15 °C früher an Effektivität. Diese Abbildung bestätigt noch einmal, dass ein hoher Pd-Anteil eine höhere Light-off Temperatur bewirkt. Allerdings kann der Vorteil des Pd-Anteils erfasst werden, da bei der Light-Up Messung ein hoher Pd-Anteil nach der Hochtemperaturalterung eine bessere katalytische Aktivität für unverbrannte Kohlenwasserstoffe bewirkt.

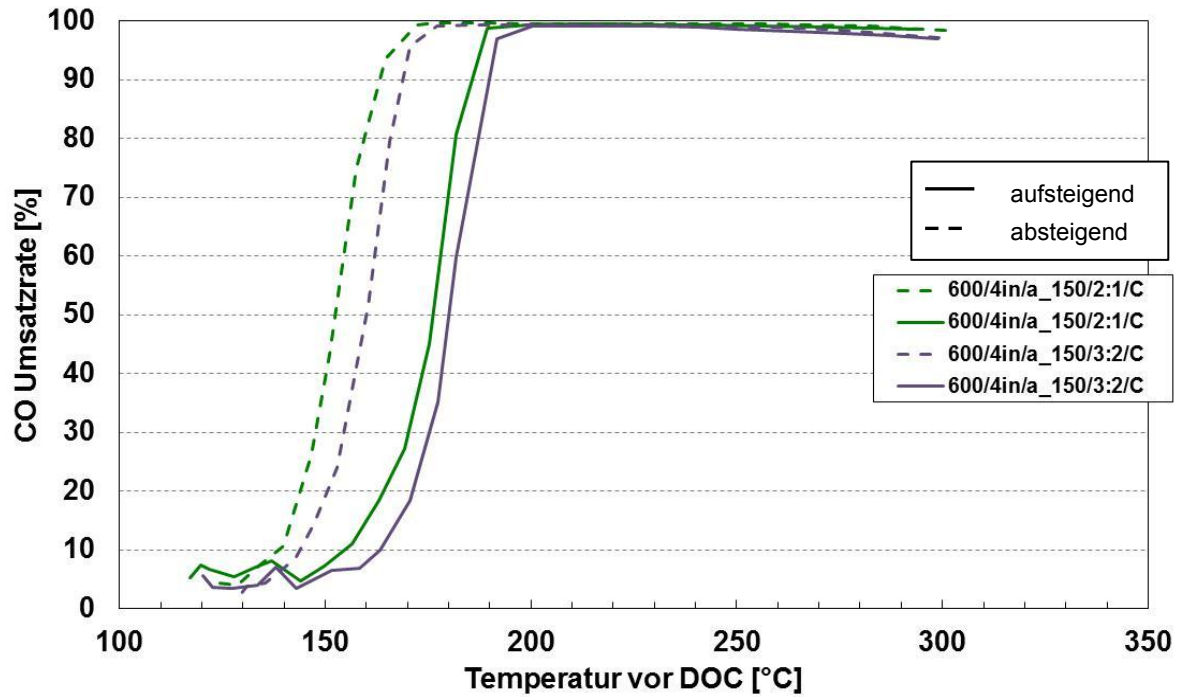


Abbildung 7.36 CO Umsatzrate in Abhängigkeit von dem Pt:Pd Verhältnis bei 2000 min^{-1}

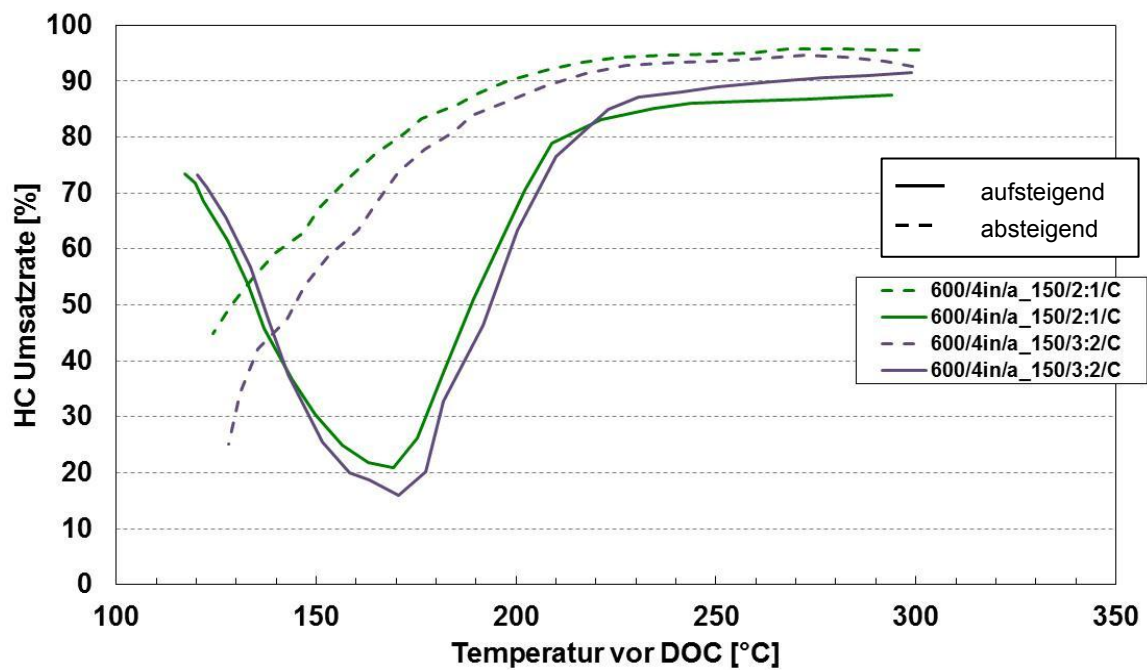


Abbildung 7.37 CO Umsatzrate in Abhängigkeit von dem Pt:Pd Verhältnis bei 2000 min^{-1}

7.2 NO₂-Bildungsaktivität

Die Anwesenheit von NO₂ im Abgas spielt eine große Rolle für die alle nachgeschalteten Abgasreinigungssysteme. Da die Oxidationskatalysatoren nicht nur die Oxidation von HC und CO begünstigen sondern auch für die Oxidation von NO relevant sind, wird in diesem Kapitel die NO₂-Bildungsaktivität des DOC in Abhängigkeit von den gewählten Auslegungsparametern näher behandelt.

Hinsichtlich der NO_x-Minderungskatalysatoren ist die NO₂-Bildung insbesondere für die Aktivität der NH₃-SCR-Systeme kritisch. Zur Erhöhung der katalytischen Tieftemperaturaktivität des Katalysators ist das Verhältnis NO₂:NO_x = 1:1 erwünscht, damit die schnelle SCR-Reaktion (Gleichung 4.13) abläuft. Allerdings bewirkt eine weitere Erhöhung (über 1:1) des NO₂-Anteils eine Reduktion der katalytischen Aktivität. Und mit der langsamen SCR-Reaktion (Gleichung 4.14) steigt der Verbrauch von Ammoniak wieder an [31], [65]. Im Weiteren unterstützt die NO₂-Bildung des DOC die passive Regeneration des DPF.

Zur Erreichung dieses gewünschten NO₂/NO_x-Verhältnisses bzw. einer ausreichend hohen NO₂-Ausbeute in einem Zusammenhang mit einer möglichst niedrigen HC-/CO-Light-off Temperatur sowie hoher Konvertierungsraten ist eine feine Abstimmung aller Auslegungsparameter eines Oxidationskatalysators vor dem SCR-Katalysator sowie dem DPF erforderlich.

Nachfolgend wird ein Überblick über das maximale NO₂/NO_x-Verhältnis während der Light Off Untersuchungen gegeben. Die [Abbildung 7.38](#) und die [Abbildung 7.39](#) stellen die maximale NO₂-Bildungsaktivität bei den Slow Light-Up Messungen bei 1200 und 2000 min⁻¹ dar. Die [Abbildung 7.40](#) und die [Abbildung 7.41](#) zeigen die Light-Down Messungen bei 1200 und 2000 min⁻¹. Wie erwartet, hat der Katalysator mit der hohen Platinbeladung die größte NO₂-Ausbeute.

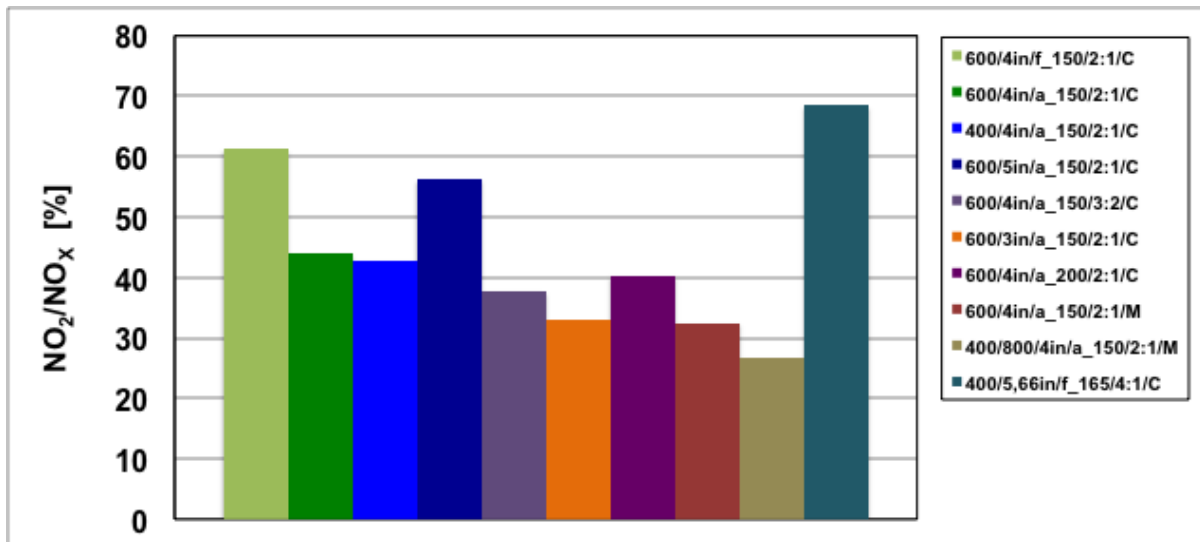


Abbildung 7.38 NO₂/NO_x-Verhältnis, Slow Light Up 1200 min⁻¹

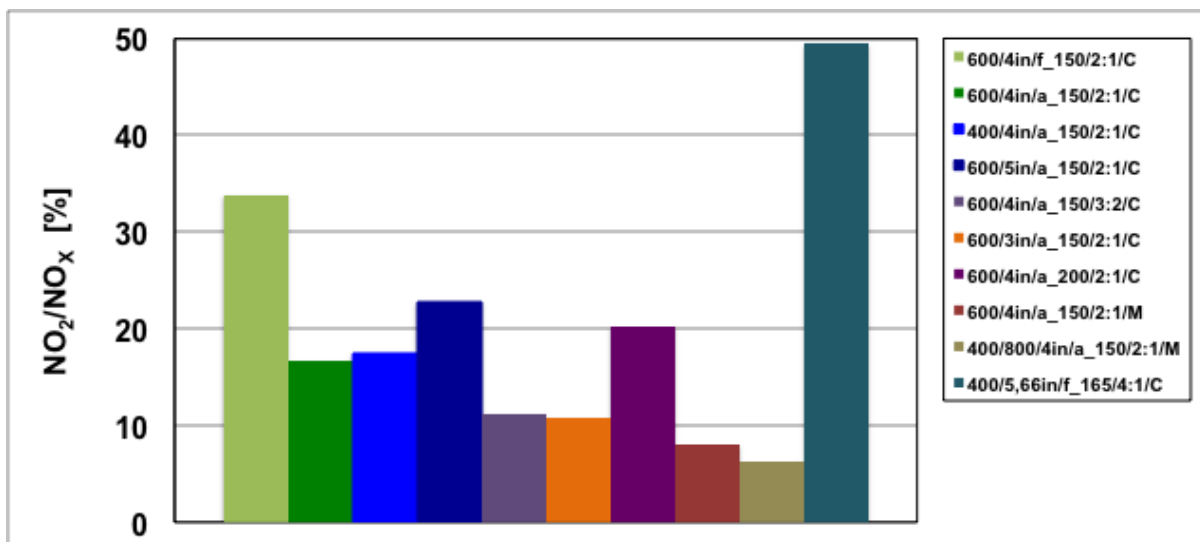


Abbildung 7.39 NO₂/NO_x-Verhältnis, Slow Light Up 2000 min⁻¹

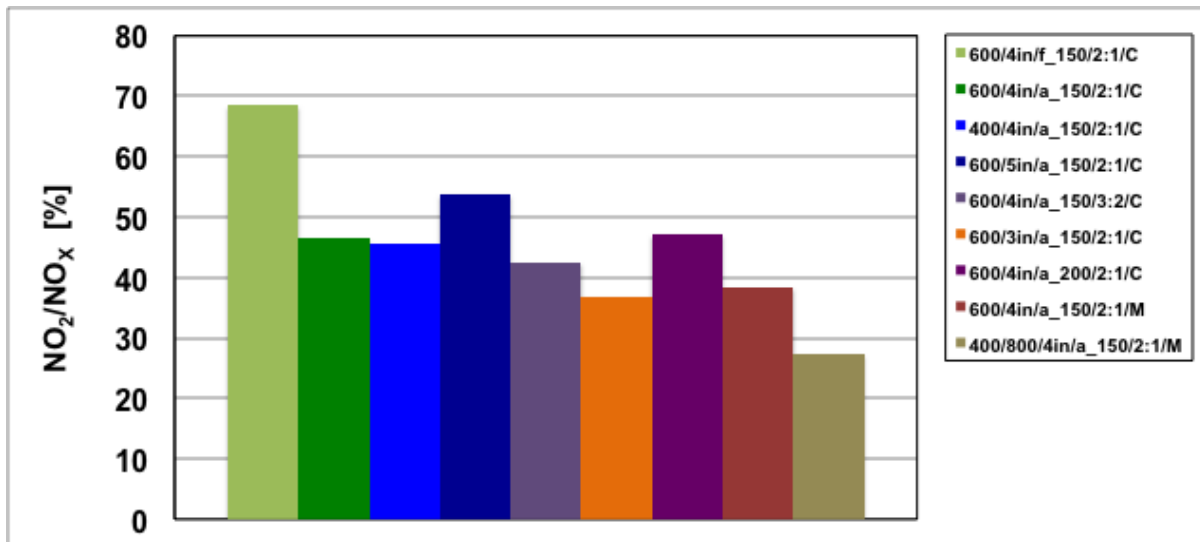


Abbildung 7.40 NO₂/NO_x-Verhältnis, Slow Light Down 1200 min⁻¹

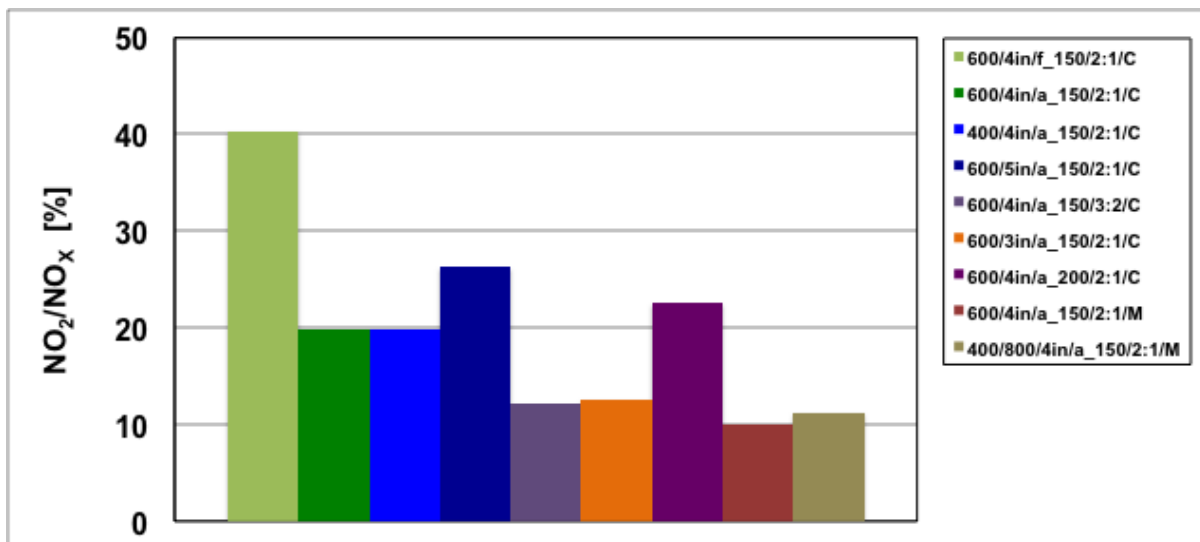


Abbildung 7.41 NO₂/NO_x-Verhältnis, Slow Light Down 2000 min⁻¹

7.2.1 Einflussgrößen auf die NO₂-Bildungsrate

Die Bildung von Stickstoffdioxid aus Stickstoffmonoxid in einem sauerstoffreichen Abgas erfolgt nach der Gleichung 4.4. Die Abbildung 7.42 zeigt das NO₂/NO_x-Gleichgewicht über einem Oxidationskatalysator in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei tiefen Temperaturen liegt das NO₂/NO_x-Gleichgewicht aus thermodynamischer Sicht auf der Seite des NO₂, die Oxidation ist jedoch kinetisch begrenzt. Ein Gleichgewicht stellt sich erst ab einer Temperatur von 300 °C ein (durchgezogene

Linie). Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht aus thermodynamischer Sicht zugunsten des NO. Oberhalb von 650 °C ist praktisch nur NO im Abgas vorhanden [27], [65].

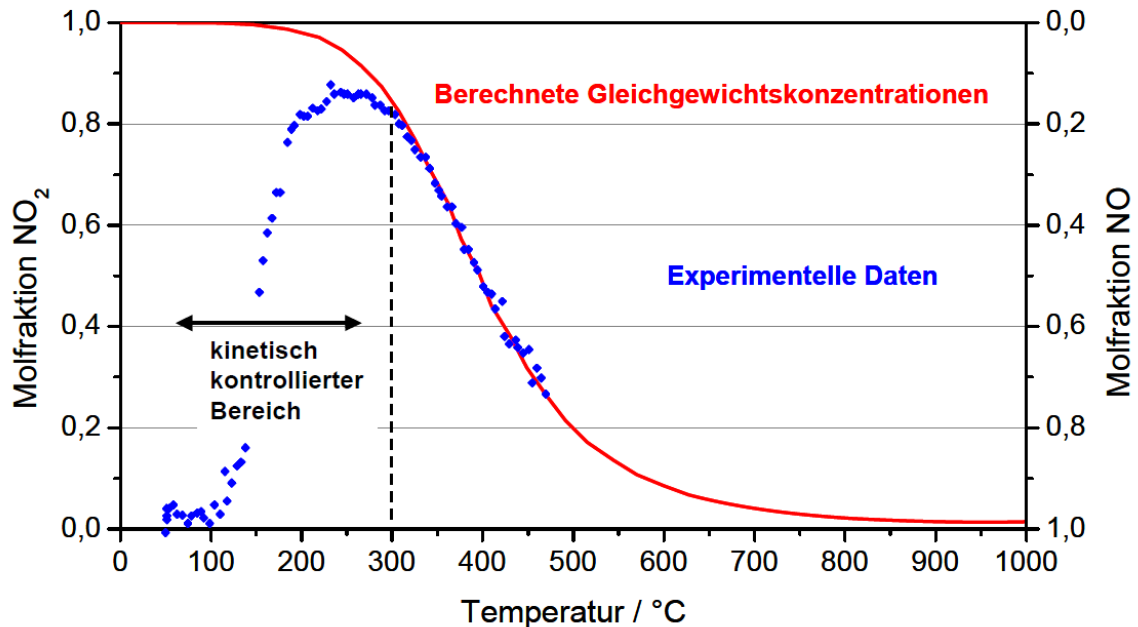


Abbildung 7.42 Berechnete NO/NO₂-Gleichgewichtslage und experimentell bestimmte Daten für einen Oxidationskatalysator [27]

7.2.1.1 NO₂-Light-off Verhalten

Der Einfluss des Light-off Verhaltens eines Oxidationskatalysators auf die NO₂-Bildungsrate wurde anhand der in der wissenschaftlichen Arbeit von P. C. Spurk und M. Fischer dargestellten [Abbildung 7.43](#) beschrieben [28]. Aufgrund der unbekanntenen Auslegungsgrößen des in der Untersuchung verwendeten Katalysators und des unbekanntenen Lastpunkts können die Ergebnisse nicht direkt mit den in der vorliegenden Arbeit ermittelten Ergebnissen verglichen werden.

Im Zuge der Untersuchung wurde ein Katalysator gewählt, der eine vergleichbare Basis zu den untersuchten Katalysatoren aufweist. Die [Abbildung 7.44](#) stellt das Light-off-Verhalten eines gealterten Oxidationskatalysators (600/4in/a_150/C) bei 2000 min⁻¹ dar. Zur Überprüfung und gleichzeitig zur Bestätigung der Auswirkung des CO- bzw. HC-Light-off Verhaltens auf die NO₂-Bildungsrate wird die NO₂-Ausbeute

nach dem Katalysator gemeinsam mit dem Light-off Verhalten des DOC in einem Bild dargestellt. Hierbei wird mit Hilfe eines Pfeils auf die Temperatur verwiesen, bei der eine nennenswerte NO-Oxidation beginnt.

Aus den dargestellten Abbildungen wird ersichtlich, dass das im Abgas vorhandene NO₂ bis zu einem nahezu vollständigen CO-Umsatz und dem gewissen HC-Umsatz verbraucht wird. Dies ist darauf zurückzuführen, dass NO₂ bei tiefen Temperaturen als Oxidationsmittel reaktiver ist als O₂, wobei das bei tiefen Temperaturen adsorbierte NO₂ entsprechend Gleichung 4.5 bzw. 4.6 verbraucht und zu NO reduziert wird.

Für das Slow Light-Up Ergebnis ist es charakteristisch, dass nennenswerte NO₂-Anteile erst ab einer vollständigen CO-Umsatzrate und einer HC-Umsatzrate von etwa 85% (Abbildung 7.44) in einem Temperaturbereich von 230 °C gebildet werden. Der Zusammenhang zwischen dem HC- sowie CO-Light-off Verhalten und der NO₂-Bildungsaktivität setzt einen frühen HC- und CO-Umsatz voraus, um bei niedrigen Temperaturen ein verbessertes NO₂-Light-off Verhalten zu generieren.

Da bei den Slow Light-Down Messungen der Katalysator von den Schadstoffen nicht vergiftet ist, ist eine größere NO₂-Ausbeute als bei Light-Up Messungen vorhanden. Allerdings wird NO₂ unter einer HC-Umsatzrate von ca. 85% zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen bzw. Kohlenmonoxid verbraucht.

Es ist erkennbar, dass sich die NO₂-Bildung aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichts zunehmend reduziert. Diese Bedingung ist in der Abbildung 7.44 bei der Slow Light-Down Messung in einem Temperaturbereich von 300 °C deutlich zu erkennen.

Die Oxidationsreaktion von NO zu NO₂ ist in hohem Maße temperaturabhängig und wird durch die Oxidation von CO bzw. HC gehemmt. Ein hocheffizientes Abgasnachbehandlungssystem kann nur realisiert werden, wenn der DOC ein entsprechendes Light-off Verhalten aufweist.

Im Folgenden werden die Einflüsse der unterschiedlichen DOC-Auslegungsgrößen und der Randbedingungen der Untersuchungen auf die NO₂-Bildungsaktivität behandelt.

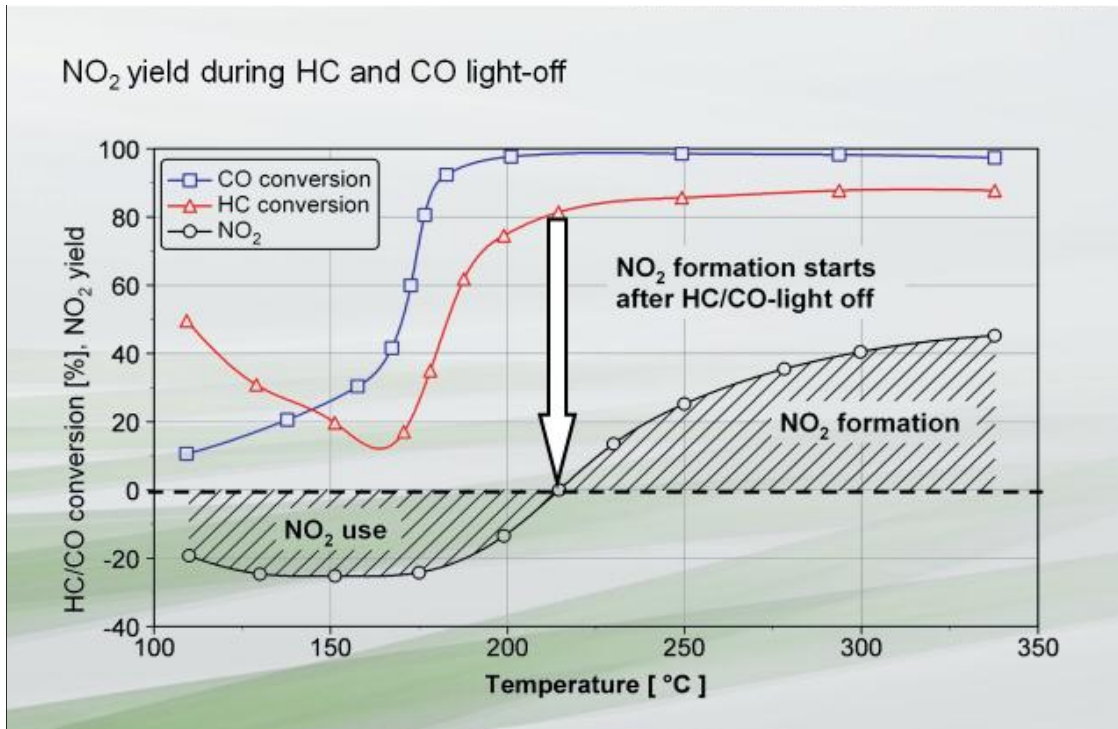


Abbildung 7.43 NO₂-Ausbeute während eines CO- und HC-Light-off [28]

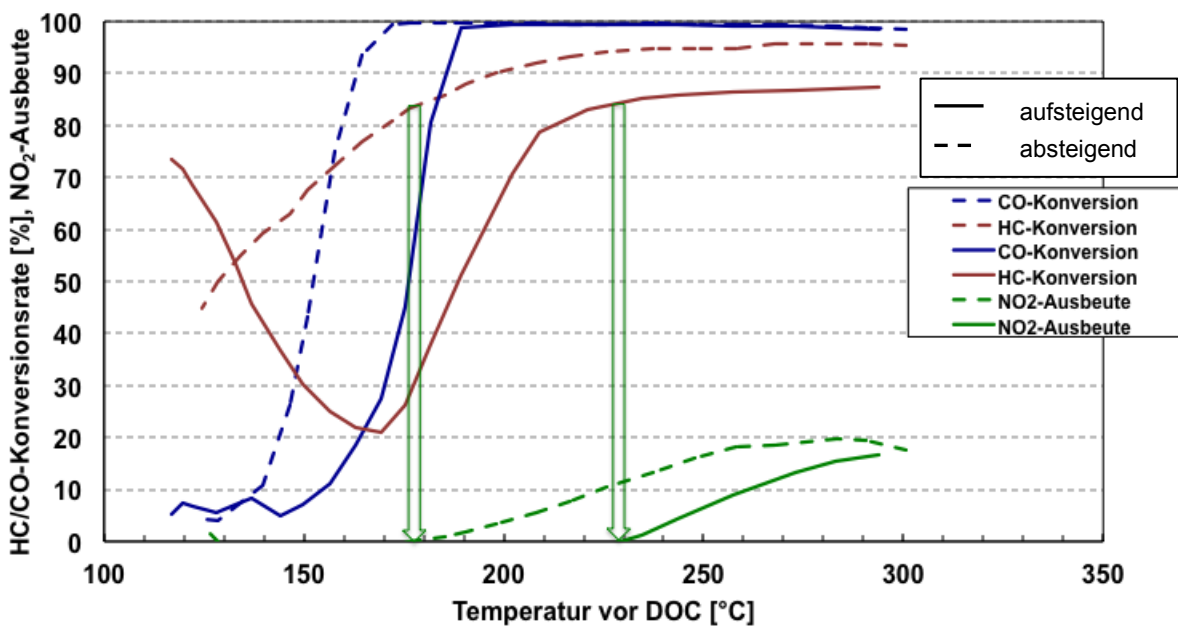


Abbildung 7.44 NO₂-Ausbeute für 600/4in/a_150/C, bei 2000 min⁻¹

7.2.1.2 Substratmaterial und Zellstruktur

Folgende Abbildungen stellen das NO_2/NO_x -Verhältnis der untersuchten Katalysatoren dar, welche sich in Substratmaterial und Zelldichte unterscheiden.

Abbildung 7.45 und Abbildung 7.46 bestätigen, dass die NO_2 -Ausbeute der Keramik-katalysatoren höher als die der Metallkatalysatoren ist. Dieses Verhalten der Katalysatoren steht in einem direkten Zusammenhang mit deren Light-off Verhalten.

Die NO_2 -Ausbeute der Keramik-katalysatoren ist für Light-Up sowie Light Down für beide Drehzahlen fast deckungsgleich, wobei der Katalysator mit 600 cpsi einen geringfügig höheren NO_2 -Anteil im Falle der Light-Down Messung bei 2000 min^{-1} aufweist (Abb. 7.46). Daraus resultiert, dass eine höhere Zelldichte, damit auch ein hoher GSA-Wert (Tabelle 7.2), einen geringfügigen Beitrag zur Verbesserung der NO_2 -Bildungsaktivität leistet.

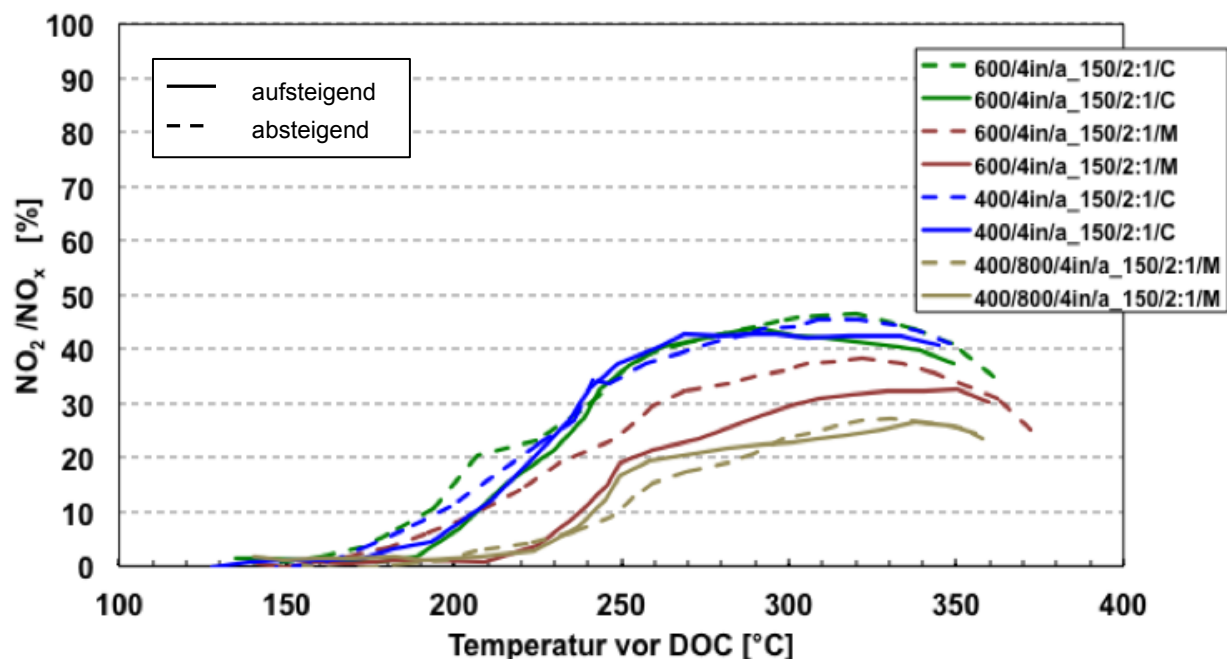


Abbildung 7.45 NO_2 -Ausbeute in Abhängigkeit von dem Substratmaterial und der Zelldichte bei 1200 min^{-1}

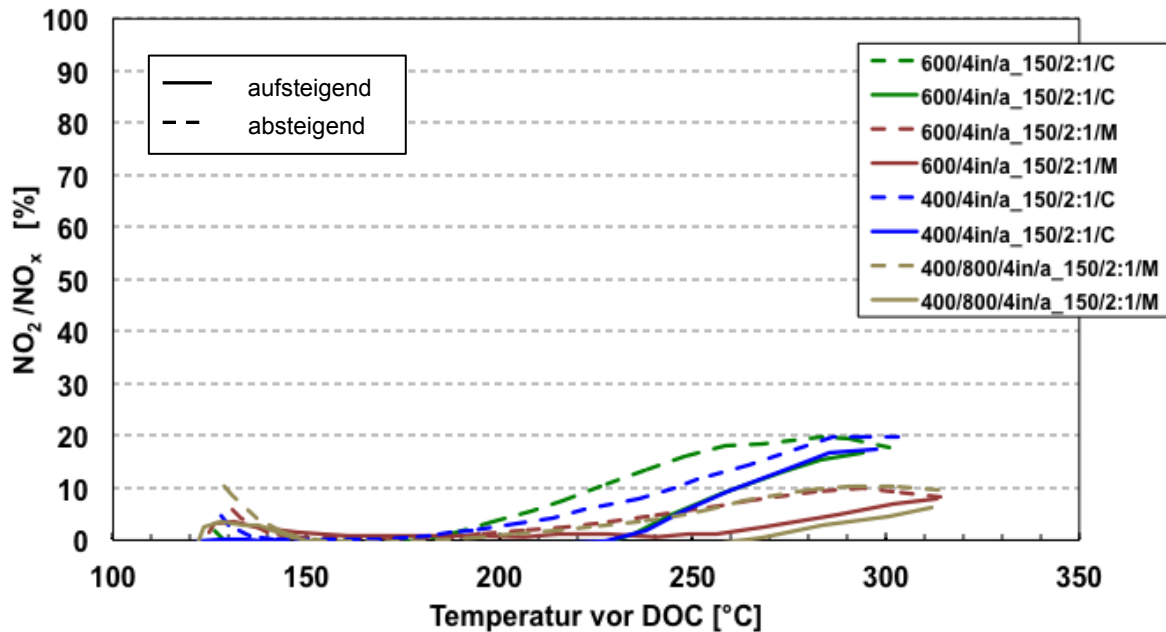


Abbildung 7.46 NO₂-Ausbeute in Abhängigkeit von dem Substratmaterial und der Zelldichte bei 2000 min⁻¹

7.2.1.3 Katalysatorvolumen

Abbildung 7.47 und Abbildung 7.48 zeigen die NO₂-Bildungsaktivität der frischen Katalysatoren in Abhängigkeit von dem Katalysatorvolumen. Das Volumen des Katalysators 400/5,66in/f_165/4:1/C ist um 41% kleiner als das des Katalysators 600/4in/f_150/2:1/C. Trotz der Volumenverkleinerung weist der kleine Katalysator eine bessere NO₂-Bildungsrate auf. Bei der Light-Up Messung von 2000 min⁻¹ ist die maximale NO₂-Ausbeute von dem Katalysator mit einer Edelmetallzusammensetzung von 2:1 um 30% geringer als bei der des Katalysators mit einem Pt:Pd Verhältnis von 4:1.

Im Weiteren kann man anhand der Abbildung 7.48 bei 2000 min⁻¹ feststellen, dass der kleinere Katalysator um ca. 50 °C früher mit der NO₂-Bildung beginnt. Der Treiber für den hohen NO₂-Anteil sowie die frühe NO₂-Bildungsaktivität kann der hohe Pt-Anteil sein. Folglich kann man feststellen, dass für eine hohe Katalysatoraktivität der Pt-Anteil in der Edelmetallzusammensetzung sehr wichtig ist und bei hohen Abgasmassenströmen die NO₂-Bildungsaktivität durch einen hohen Pt-Anteil verbessert werden kann.

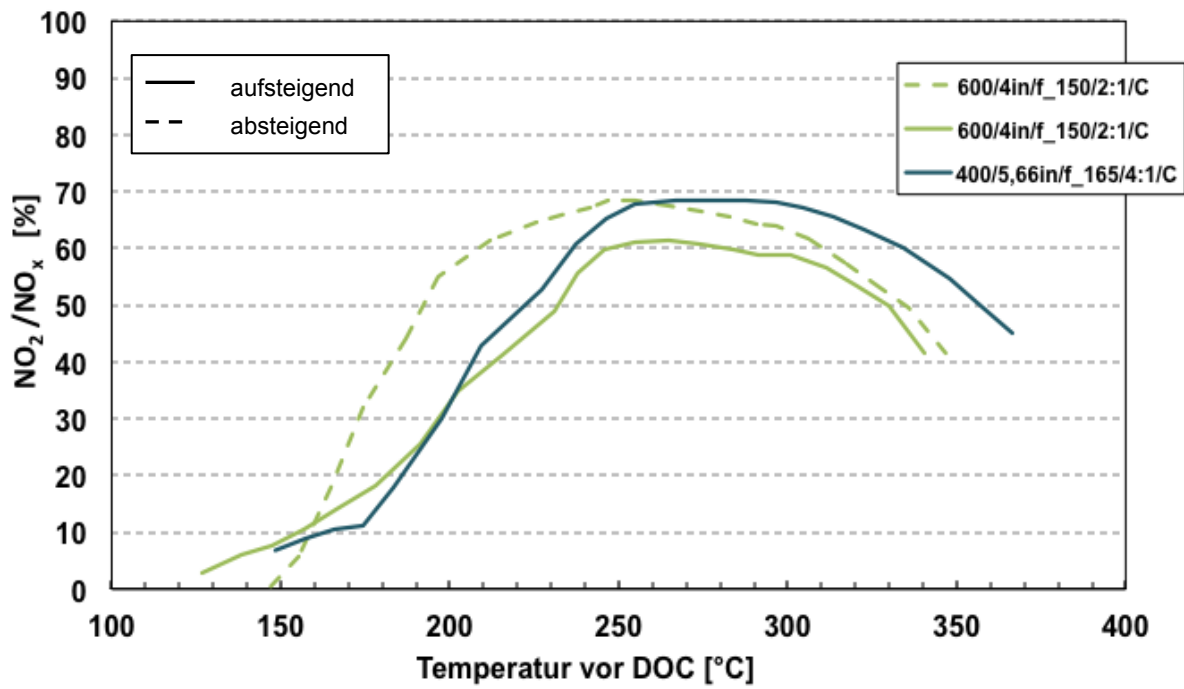


Abbildung 7.47 NO₂-Ausbeute in Abhängigkeit von dem Katalysatorvolumen bei 1200 min⁻¹

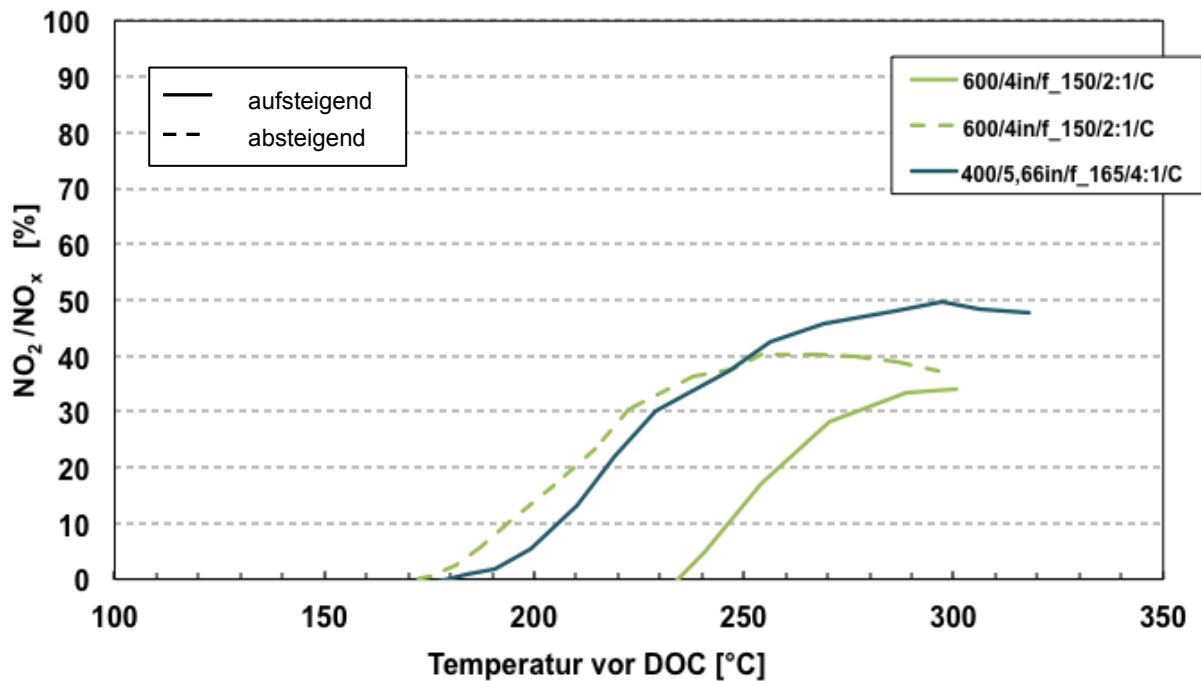


Abbildung 7.48 NO₂-Ausbeute in Abhängigkeit von dem Katalysatorvolumen bei 2000 min⁻¹

Nachfolgend stellen die Abbildung 7.49 und die Abbildung 7.50 die NO_2 -Bildungsaktivität der gealterten Katalysatoren in Abhängigkeit von deren Volumina dar. Es ist zu entnehmen, dass das NO_2/NO_x -Verhältnis eine Abnahme von NO_2 -Ausbeute mit der Verringerung der Verweildauer bzw. der Erhöhung der Raumgeschwindigkeit beschreibt. Die negative Auswirkung der abnehmenden Kontaktzeit der Schadstoffe mit den katalytisch aktiven Zentren kann durch die Erhöhung des Katalysatorvolumens verringert werden. Bei den Slow Light-Up bzw. Down Messungen weist unter allen gealterten Katalysatoren der großvolumige Katalysator die beste NO_2 -Aktivität auf.

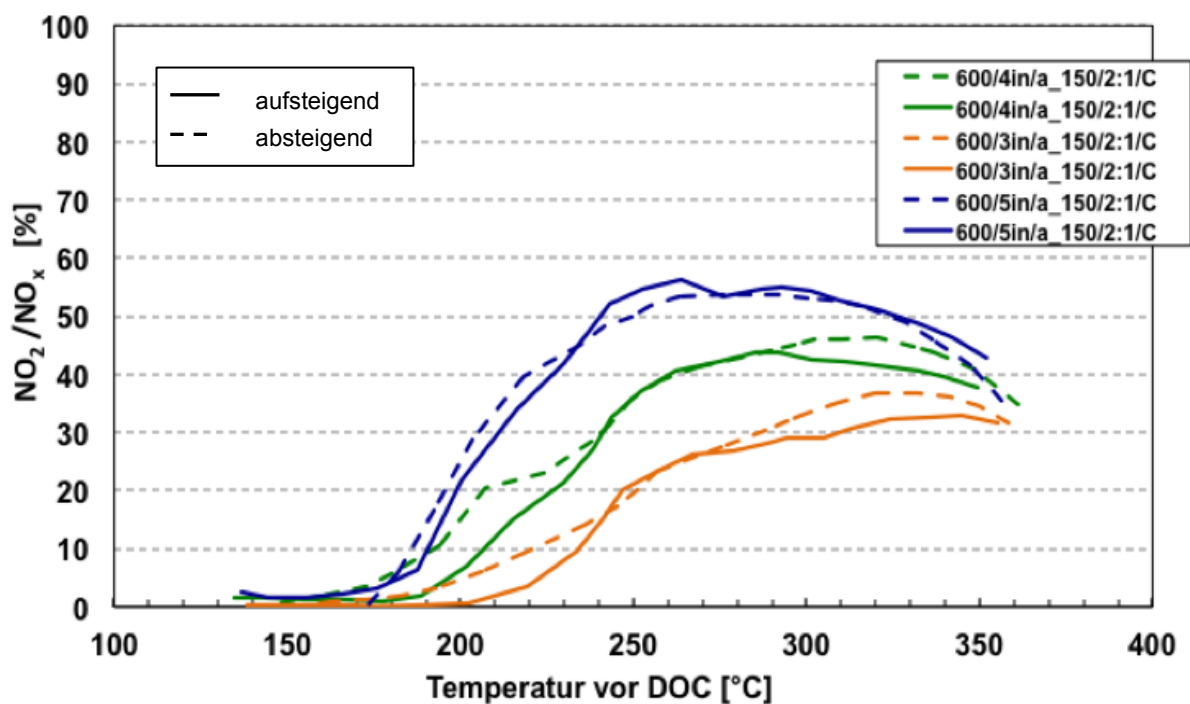


Abbildung 7.49 NO_2 -Ausbeute in Abhängigkeit von dem Katalysatorvolumen bei 1200 min^{-1}

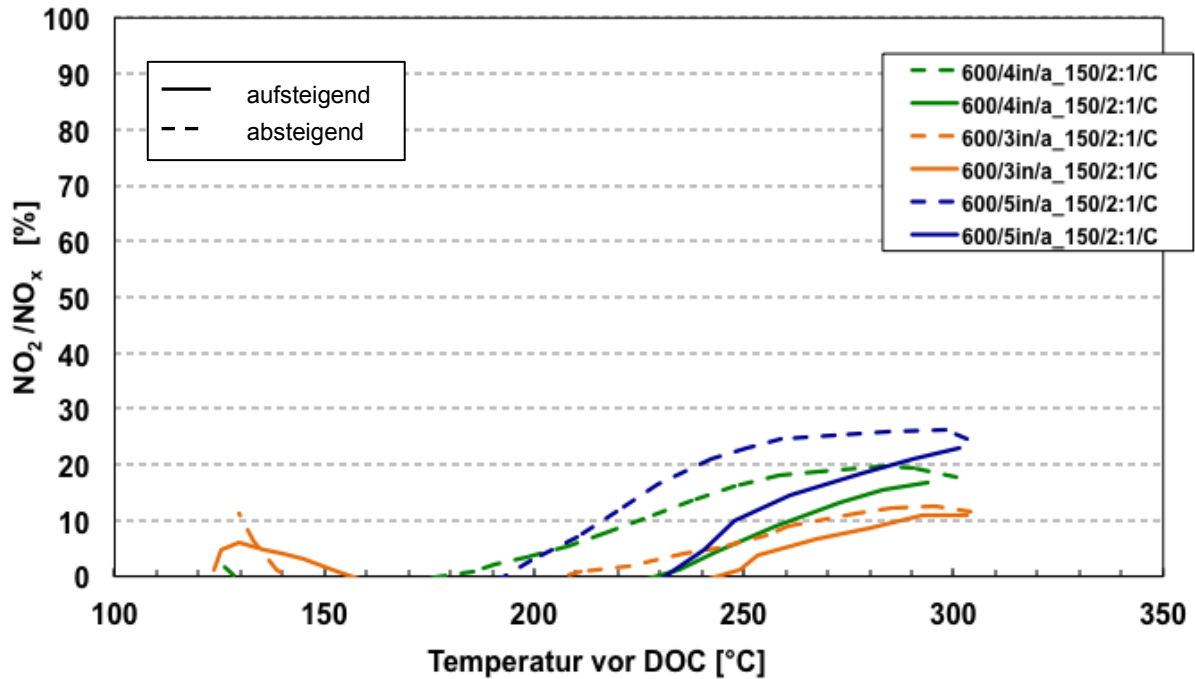


Abbildung 7.50 NO₂-Ausbeute in Abhängigkeit von dem Katalysatorvolumen bei 2000 min⁻¹

7.2.1.4 Katalysatorzustand (frisch /gealtert)

Wie aus der [Abbildung 7.51](#) und der [Abbildung 7.52](#) zu entnehmen ist, wird bei der NO₂-Ausbeute nach Katalysatoralterung ein signifikanter Rückgang in der maximalen NO₂-Bildung festgestellt. Sowohl bei einer Slow Light-Up als auch bei einer Light-Down-Messung bei 2000 min⁻¹ beträgt der Rückgang des maximalen Wertes ca. 50%, während einer Light-Up bzw. einer Light-Down Messung bei 1200 min⁻¹ beträgt aufgrund der niedrigeren Abgasmassenströme der Rückgang ca. 30%.

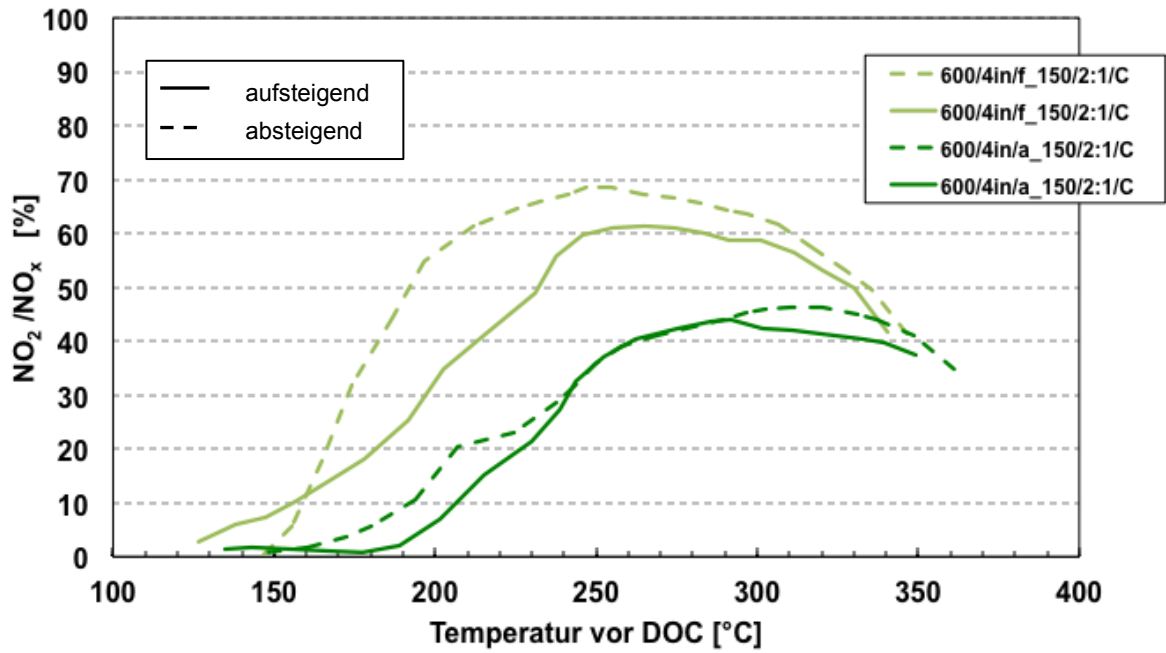


Abbildung 7.51 NO₂-Ausbeute in Abhängigkeit von dem Katalysatorzustand bei 1200 min⁻¹

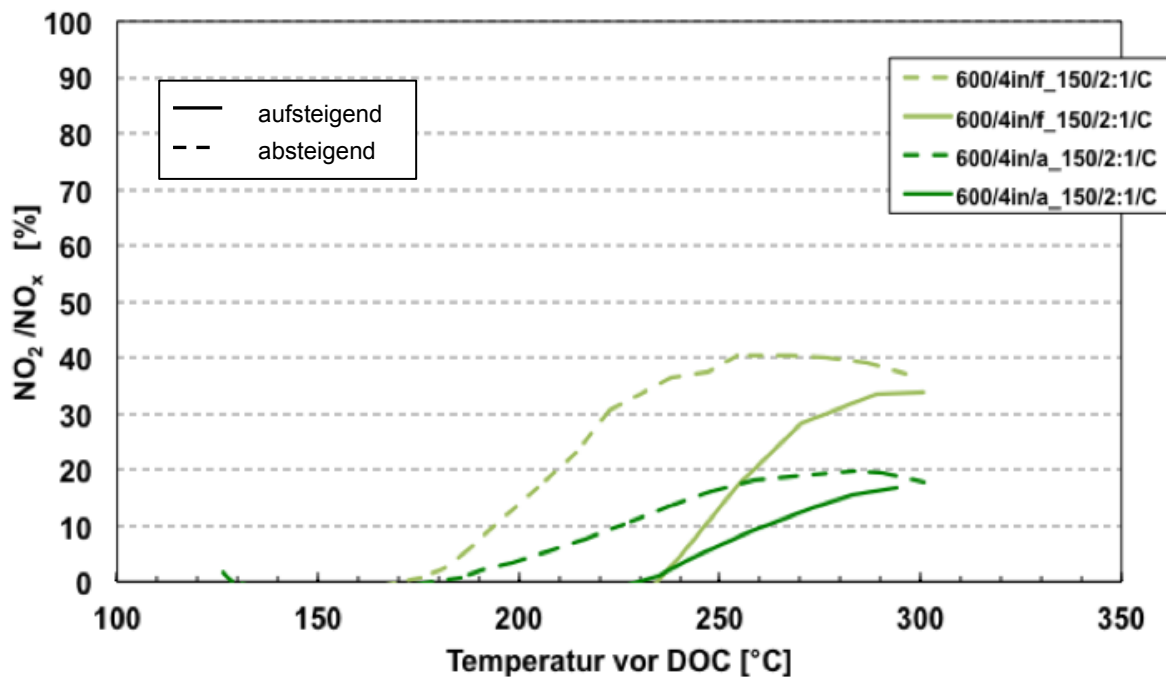


Abbildung 7.52 NO₂-Ausbeute in Abhängigkeit von dem Katalysatorzustand bei 2000 min⁻¹

7.2.1.5 Edelmetallbeladung

Der Einfluss der Edelmetallbeladung auf das NO₂-Bildungspotential ist in [Abbildung 7.53](#) und [Abbildung 7.54](#) ersichtlich, die Edelmetallbeladung der beobachteten Katalysatoren beträgt 150 g/ft³ und 200 g/ft³. Es ist erkennbar, dass die NO-Oxidation mit zunehmender Beladung verbessert werden kann. Insbesondere bei 2000 min⁻¹ ist die positive Auswirkung des hochbeladenen Katalysators bemerkbar. Die maximale NO₂-Ausbeute des hochbeladenen Katalysators nimmt um etwa 20 % in der Light-Up Messung und um ca. 15% in der Light-Down Messung bei 2000 min⁻¹ zu. Zusätzlich zeigt die [Abbildung 7.54](#), dass der hochbeladene Katalysator bei dem Aufheizversuch die NO-Oxidation früher beginnt. Bei dem Abkühlversuch oxidiert derselbe Katalysator das NO etwas länger.

Damit ist hier aufgrund des gleich ausgelegten Katalysatorvolumens zu bestätigen, dass die negative Auswirkung der hohen Raumgeschwindigkeiten auf die NO₂-Bildungsaktivität durch die Erhöhung der Edelmetallbeladung verringert werden kann.

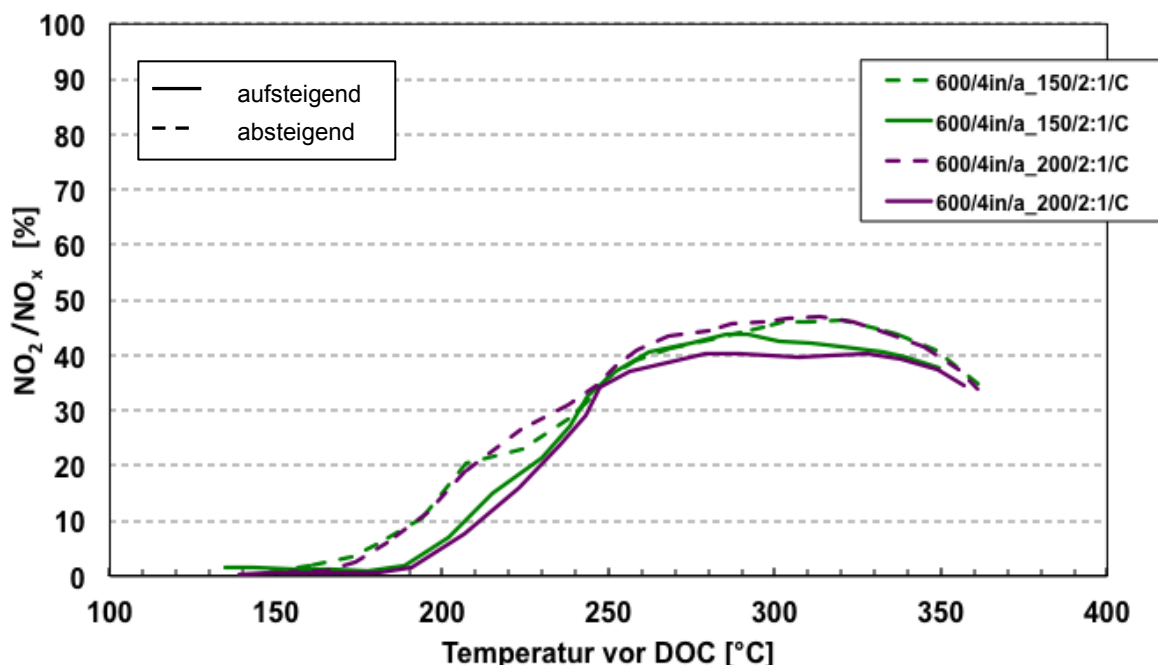


Abbildung 7.53 NO₂-Ausbeute in Abhängigkeit von der Edelmetallbeladung bei 1200 min⁻¹

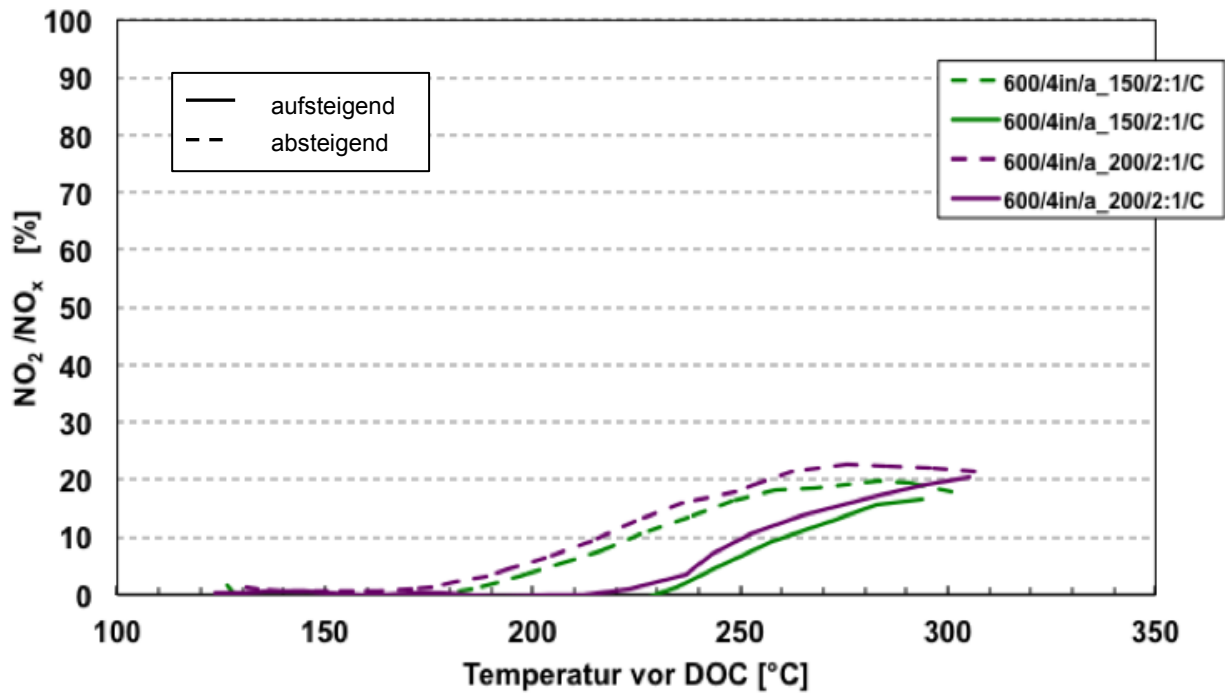


Abbildung 7.54 NO₂-Ausbeute in Abhängigkeit von der Edelmetallbeladung bei 2000 min⁻¹

7.2.1.6 Pt:Pd-Verhältnis

Abbildung 7.55 bzw. Abbildung 7.56 zeigt die Oxidation von NO zu NO₂ für Katalysatoren mit unterschiedlicher Edelmetallzusammensetzung in Abhängigkeit von der Abgastemperatur vor DOC. Dabei wird das Pt:Pd-Verhältnis von 2:1 mit dem Verhältnis von 3:2 verglichen. In der Light-Down Untersuchung bei 1200 min⁻¹ wird der maximale NO₂-Anteil des Katalysators mit hohem Pd-Anteil um ca. 10% und ca. 15% bei der Light-Up Untersuchung im Vergleich zu höherem Pt-Anteil reduziert. Der maximale NO₂-Anteil des Katalysators mit hohem Pd-Anteil wird gegenüber dem Katalysator mit höherem Pt-Anteil bei 2000 min⁻¹ um ca. 40% bei der Light-Down und um ca. 35% bei der Light-Up Messung verringert.

Zusätzlich ist in der Abbildung 7.56 bei 2000 min⁻¹ deutlich erkennbar, dass der hohe Pd-Anteil die Temperatur, bei der die nennenswerte NO-Oxidation beginnt, in Richtung höherer Temperaturen verschiebt. Bei der Slow Light-Down Messung ergibt der höhere Pd-Anteil eine Temperaturverschiebung um etwa 50 °C aus. Die Temperaturverschiebung bei 1200 min⁻¹ ist aufgrund der niedrigeren Volumenströme geringer als bei 2000 min⁻¹.

Die NO_2 -Bildung beginnt bei hohem Pd-Anteil erst ab einer Temperatur von ca. $250\text{ }^\circ\text{C}$ in der Light-Up Messung bei 2000 min^{-1} , während der Katalysator mit hohem Pt-Anteil in diesem Temperaturbereich bereits eine NO_2 -Ausbeute über 5% erreicht hat. Zudem kann der Katalysator mit hohem Pt-Anteil in der Light-Down Messung die NO_2 -Ausbeute über 10% bei der Temperatur bilden, wo der Katalysator mit geringerem Pt-Anteil NO nicht mehr oxidieren kann.

Die ermittelten Messergebnisse machen deutlich, dass mit zunehmendem Pd-Gehalt die NO_2 -Ausbeute abnimmt und sich die Temperatur, bei der sich eine nennenswerte Menge von NO_2 bildet, in Richtung höherer Temperaturen verschiebt.

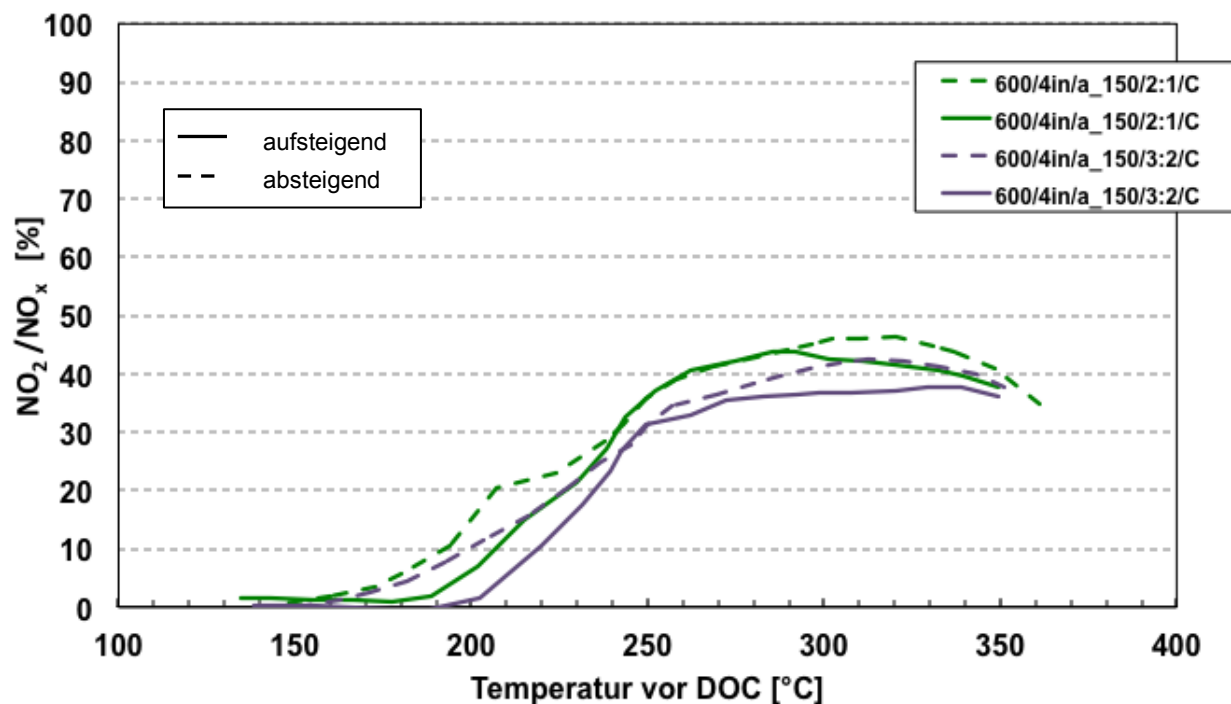


Abbildung 7.55 NO_2 -Ausbeute in Abhängigkeit von dem Pt/Pd-Verhältnis bei 1200 min^{-1}

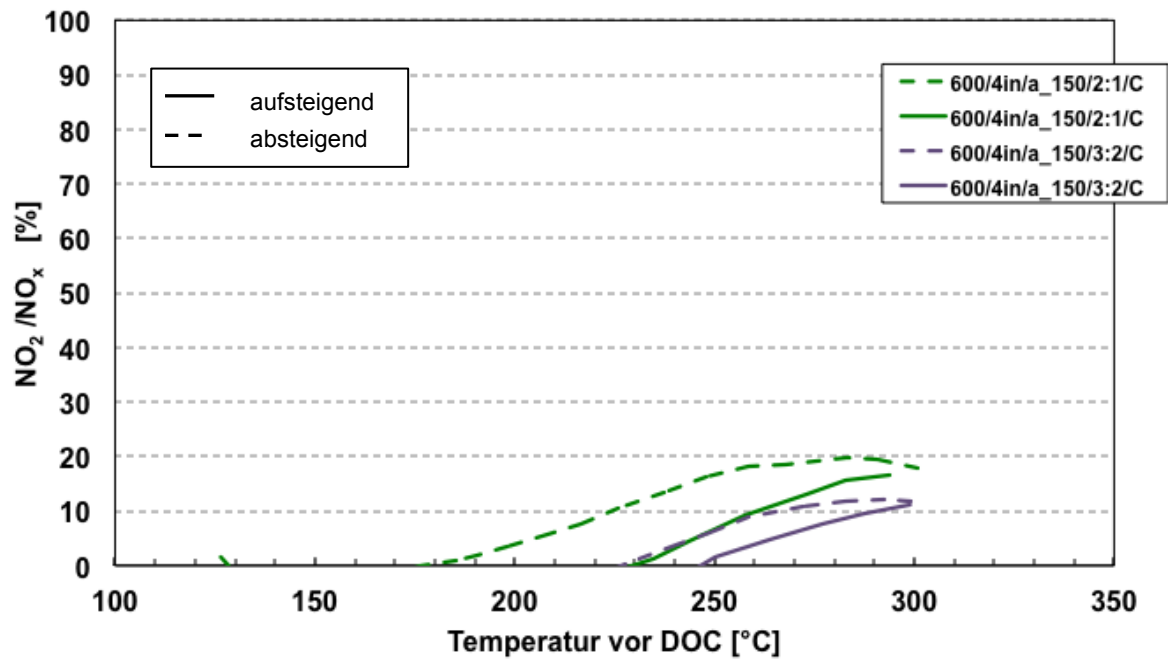


Abbildung 7.56 NO₂-Ausbeute in Abhängigkeit von dem Pt/Pd-Verhältnis bei 2000 min⁻¹

8 Zusammenfassung und Fazit

Die Erfüllung der gesetzlichen Vorgaben zur Minimierung der Abgasemissionen bei gleichzeitiger Beibehaltung des niedrigen Kraftstoffverbrauchs stellt den Schwerpunkt für die Weiterentwicklung von Dieselmotoren dar. Die Reduktion von Schadstoffemissionen kann über innermotorische und außermotorische Maßnahmen erfolgen. Die innermotorischen Maßnahmen vermindern die Schadstoffbildung durch die Gestaltung des Verbrennungsprozesses bereits im Brennraum des Motors. Allerdings reichen diese Maßnahmen nicht aus, um die immer niedrigeren Abgasgrenzwerte einzuhalten. Zur Lösung dieser Problematik gewinnen außermotorische Maßnahmen, wie die katalytische Nachbehandlung der Abgase an Bedeutung.

In modernen Abgasnachbehandlungskonzepten übernimmt der Dieseloxydationskatalysator (DOC) eine Schlüsselfunktion und gilt daher als fester Bestandteil einer Abgasnachbehandlungsanlage. Dieseloxydationskatalysatoren haben die Aufgabe, unverbrannte Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid aus dem Abgas zu entfernen. Zusätzlich ermöglicht der DOC die Oxidation von Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid und spielt daher eine wichtige Rolle für alle nachfolgenden Komponenten der Abgasanlage wie z.B. einem Dieselpartikelfilter (DPF) oder einem SCR-Katalysator.

Zur Gewährleistung niedrigster Emissionen werden hohe Anforderungen an den DOC gestellt. Von einem DOC werden eine niedrige Light-off Temperatur und eine hohe Konvertierungsfähigkeit gefordert. Für eine hohe Aktivität des SCR-Systems und eine verbesserte passive DPF-Regeneration wird eine entsprechende NO₂-Bildungsaktivität bei höchster Langzeitstabilität erwartet. Diese Anforderungen können nur durch eine optimale Abstimmung aller Auslegungsgrößen erfüllt werden. Funktionsbestimmende Auslegungsgrößen eines Oxidationskatalysators sind das Material des Katalysatorträgers (Keramik oder Metall), die Edelmetallbeladung, die Edelmetallzusammensetzung, das Katalysatorvolumen und andere geometrische Parameter wie Zelldichte und Wandstärke. Damit die Veränderung der katalytischen Aktivität im deaktivierten Zustand des Katalysators bestimmt werden kann, wird der Alterungszustand eines Katalysators - frisch oder gealtert - als eine weitere Auslegungsgröße im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Dadurch kann die Langzeitstabilität eines Katalysators überprüft werden.

Da die Funktionsweise eines Katalysators in einer starken Abhängigkeit zu den Aufbaukomponenten und den Auslegungsgrößen steht, ist bei der Weiterentwicklung eines Oxidationskatalysators die optimale Abstimmung der Auslegungsgrößen von zunehmender Bedeutung.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, Möglichkeiten zur optimalen Auslegung eines Oxidationskatalysators entsprechend den Funktionsanforderungen zu identifizieren. Bei der Kombination geeigneter Auslegungsgrößen sollen neben den Funktionsanforderungen an einen DOC die Edelmetallkosten und das begrenzte Platzangebot im Fahrzeug mit berücksichtigt werden.

Um den Zusammenhang zwischen den wichtigen Auslegungsgrößen und den DOC-Funktionen darstellen zu können, wurden auf einem Pkw-Motorprüfstand Untersuchungen in zwei Versuchsreihen – dem Slow Light-Up und dem Slow Light-Down - durchgeführt. Die Slow Light-Up Messungen repräsentieren die langsame Aufheizphase eines Katalysators, während die Slow Light-Down Messungen das langsame Auskühlen darstellen sollen. Diese quasi-stationären Light-off Messungen wurden bei den konstanten Drehzahlen 1200 min^{-1} und 2000 min^{-1} durchgeführt. Die resultierenden Abgastemperaturen und Abgasmassenströme legen die Randbedingungen dieser Versuche fest.

Die festgelegten Randbedingungen stellten die Basis zur Bewertung der Konvertierungsfähigkeit des untersuchten Katalysators dar. Zur Bestimmung der Umsatzrate eines ausgewählten Katalysators wurden die Abgaskonzentrationen der relevanten Schadstoffkomponenten jeweils vor und nach dem Katalysator gemessen. Die ermittelte Umsatzrate jedes Katalysators wurde in Abhängigkeit von der Abgastemperatur dargestellt. Daraus resultiert das Light-off Verhalten eines Katalysators für die jeweils vorgegebenen Drehzahlen. So konnte nicht nur der Einfluss der Abgastemperaturen sondern auch der Einfluss unterschiedlicher Massenströme auf die Effektivität des Katalysators dargestellt werden.

Da diese Untersuchungen zudem zur Bewertung des im DOC gebildeten NO_2 -Anteils dienen, wurde der Zusammenhang zwischen der NO_2 -Ausbeute und der Abgastemperatur bei den vorgegebenen Drehzahlen dargestellt und analysiert.

Für die Analyse der Messergebnisse aller Katalysatoruntersuchungen wurde das Light-off Verhalten sowie die NO₂-Bildungsaktivität herangezogen. Die Auswirkung der wichtigen Auslegungsgrößen auf die DOC-Funktionen konnte mit Katalysatoren erfolgen, die bis auf eine einzelne Auslegungsgröße (z.B. Edelmetallbeladung) gleichartig waren.

Die Untersuchungsergebnisse jedes einzelnen Katalysators zeigen, dass eine starke Wechselwirkung zwischen dem HC- bzw. CO-Light-off Verhalten und der im DOC gebildeten NO₂-Ausbeute besteht. Eine nennenswerte NO₂-Bildung, welche für eine bessere Tieftemperaturaktivität der SCR-Katalysatoren sowie die passive DPF-Regeneration benötigt wird, entsteht erst nach vollständiger Konvertierung der CO-Konzentrationen und einer weit fortgeschrittenen HC-Konvertierung. Daraus geht hervor, dass die geeigneten Auslegungsgrößen zur Verbesserung des HC- bzw. CO-Light-off Verhaltens die Gleichen sind, welche zur Verbesserung der NO₂-Ausbeute führen. Aus dieser Sicht können die Ergebnisse der Untersuchungen der einzelnen Katalysatoren gemeinsam behandelt werden.

Neue Katalysatoren weisen im Vergleich zu gealterten Katalysatoren, wie erwartet das beste HC- und CO-Light-off Verhalten sowie die beste NO₂-Bildungsaktivität auf. Ein Vergleich der Trägerwerkstoffe zeigt, dass Keramik-katalysatoren gegenüber Metallkatalysatoren eine bessere Konvertierungsfähigkeit, eine niedrigere Anspringtemperatur sowie eine bessere NO₂-Bildungsaktivität aufweisen. Im Weiteren zeigt das Light-off Verhalten des speziell strömungsgünstig aufgebauten Metallkatalysators, dass eine Strukturierung in diesen Anwendungsszenarien keinen Vorteil beim Stofftransport mit sich bringt. Um ein aussagekräftiges Ergebnis über das Trägermaterial treffen zu können, ist allerdings die Durchführung dynamischer Messungen erforderlich. In den stationären Messungen erweist sich beim Keramik-katalysator eine Zelldichte von 400 gegenüber einer Zelldichte von 600 als effektiver.

Hohe Raumgeschwindigkeiten führen zu einem ungünstigen Light-off Verhalten. Eine Verringerung der Raumgeschwindigkeit erfolgt bei konstantem Motorbetrieb über die Vergrößerung des Katalysatorvolumens. Diese Maßnahme kann aufgrund der Limitierung des Bauraumes, des Gewichts sowie der Kosten nur beschränkt eingesetzt werden. Weitere Maßnahmen zur Verbesserung des Light-off Verhaltens bei hohen Raumgeschwindigkeiten bilden eine Erhöhung der Edelmetallbeladung und des Pt-

Anteils in der Beschichtung. Ein hoher Pt-Anteil kann trotz eines klein ausgelegten Katalysatorvolumens die Aktivität signifikant verbessern. Im Weiteren zeigen die Messungen von frischen Katalysatoren, dass nur bei einem hohen Pt-Anteil ein ausreichender NO_2 -Anteil für eine hohe Reaktivität im nachfolgenden SCR-System gebildet wird.

Eine Erhöhung der Edelmetallbeladung von 150 g/ft^3 auf 200 g/ft^3 wirkt sich auf das HC-Light-off Verhalten sowie auf die NO_2 -Bildungsaktivität selbst bei hohen Abgasmassenströmen positiv aus. Durch eine Erhöhung der Edelmetallbeladung sowie des Pt-Anteils kann die NO-Oxidation in Richtung tieferer Temperaturen verschoben werden. Allerdings ist diese Maßnahme mit einem Kostenanstieg verbunden.

Pd-reiche Katalysatoren haben gegenüber Katalysatoren mit hohem Pt-Anteil nach der Hochtemperaturalterung eine bessere HC-Umsatzrate, jedoch verschiebt sich die CO- und HC-Light-off Temperatur in Richtung höherer Temperaturen. Weiterhin bewirkt ein hoher Pd-Anteil auf die NO_2 -Bildungsaktivität im DOC so, dass die NO-Oxidation später beginnt und die NO_2 -Bildungsrate verringert.

Bei der Auslegung von Oxidationskatalysatoren muss der im DOC gebildete NO_2 -Anteil beachtet werden. Da sich die Aktivität der SCR-Systeme bei einem NO_2 -Anteil $> 50\%$ verringert, kann die NO_2 -Ausbeute durch eine Erhöhung des Pd-Anteils gezielt gesteuert werden. Da für die passive DPF-Regeneration keine hohe NO_2 -Aktivität erforderlich ist, können die Oxidationskatalysatoren, welche vor dem DPF angeordnet sind, mit hohem Pd-Anteil beschichtet werden. Die Erhöhung des Pd-Anteils führt gleichzeitig zur Absenkung der Edelmetallkosten und zur Gewährleistung einer hohen thermischen Stabilität.

9 Literaturverzeichnis

- [1] Geringer, B.: KFZ-Technik Grundzüge, Skriptum, Technische Universität Wien, Institut für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik, 2010.
- [2] Gruden, D.: Umweltschutz in der Automobilindustrie, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2008, ISBN 978-3-8348-0404-4.
- [3] Weber, T.: Executive Summary, Daimler AG, 31. Internationales Wiener Motorensymposium, 2010, Beilage zum VDI-Band Nr. 716.
- [4] Enderle, C.; Binz, R.; Vent, G.; Stotz, M.: BlueTec-Technologie in der neuen E-Klasse zur Erreichung der zukünftigen EU6-Abgasgrenzwerte, Daimler AG, 18. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik, 2009.
- [5] Johnson Matthey, Euro 5 & 6 Emissions Guide, 2008.
<http://ect.jmcatalysts.com/pdfs-library/EmisGuidewebversionOct2008.pdf>, gelesen am 11.09.2011.
- [6] Schütte, T.: Ablagerungs- und Alterungsverhalten wässriger Harnstofflösung bei selektiver katalytischer Reduktion von Stickoxidemissionen, Dissertation, Leuphana Universität Lüneburg, 2010.
- [7] Nagel T., Kruse C.: Einsatz hocheffektiver, turbulenter Metallträger unter den begrenzten Bauraumverhältnissen heutiger Euro V Großserien-Diesel PKW, Emitec Gesellschaft für Emissionstechnologie GmbH, 4th Emission Control, Dresden, 2008.
- [8] Grißtede, I.; Müller, E.; Bremm, S.; Wolfgang, H.: Diesel NO_x-Speicherkatalysatoren für Europa, 18. Aachener Motorkolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik, 2009.
- [9] Geringer, B.: Verbrennungskraftmaschinen Grundzüge, Skriptum, Technische Universität Wien, Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Kraftfahrzeugbau, SS 2006.

[10] Mollenhauer, K. ; Tschöke H.: Handbuch Dieselmotoren, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2007.

[11] Käfer, S.: Trockenharnstoff-SCR-System und Betriebsstrategie für Fahrzeuge mit Dieselmotor, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern, 2004.

[12] Land, K.; Obländer, P.; Graf, A.: Emissionen Kraftstoffverbrauch, Vorschriften, Testverfahren und Grenzwerte PKW und leichte Nutzfahrzeuge, Mercedes Benz, September 2008.

[13] Basshuysen, R.; Schäfer, F.: Schadstoffreduzierung und Kraftstoffverbrauch von PKW Verbrennungsmotoren, Springer Verlag Wien New York, 1993, ISBN 3-211-82485-5.

[14] Basshuysen, R.; Schäfer, F.: Handbuch Verbrennungsmotor, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 2010, ISBN 978-3-8348-0699-4.

[15] Wachter, W.: Die Umweltrelevanz des Dieselmotors, Dozentenvorlesung, Technische Universität Graz, Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik, 2007.

[16] Europäisches Parlament, Verordnung (EG) Nr. 443/2009 des Europäischen Parlaments und Rates vom 23. April 2009 zur Festsetzung von Emissionsnormen für neue Personenkraftwagen im Rahmen des Gesamtkonzepts der Gemeinschaft zur Verringerung der CO₂-Emissionen von Personenkraftwagen. Amtsblatt der Europäischen Union, 2009.

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:140:0001:01:DE:HTML>,
gelesen am 30.09.2011.

[17] Merker, G.; Schwarz, C.; Stiesch, G.; Otto, F.: Verbrennungsmotoren, Simulation der Verbrennung und Schadstoffbildung, Verlag Teubner, 2004, ISBN 3-519-16382-9.

- [18] Weisweiler, W.; Kureti, S.: Lachgaszersetzung bei der durch Platinmetalle katalysierten Stickoxid-Reduktion aus sauerstoffhaltigen Pkw-Motorabgasen, Institut für Chemische Technik, Universität Karlsruhe, 1998.
- [19] Joos, F.: Technische Verbrennung, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2006, ISBN-10 3-540-34222-4.
- [20] Peck, R.: Experimentelle Untersuchung und dynamische Simulation von Oxidationskatalysatoren und Diesel-Partikelfiltern, Dissertation, Universität Stuttgart, 2007.
- [21] Mayer, A.: Minimierung der Partikelemissionen von Verbrennungsmotoren, Expert Verlag, Renningen, 2004, ISBN 3-8169-2430-1.
- [22] Merker, G.: Grundlagen Verbrennungsmotoren, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 2009, ISBN 978-3-8348-0740-3.
- [23] Dieselmotor Management, Robert Bosch GmbH, Vieweg & Sohn Verlag, Wiesbaden, 2004, ISBN 3-528-23873-9.
- [24] Schommers, J.; Leweux, J.; Beltz, T.; Huber, J.; Hutz, B.; Knauel, P.; Renner, G.; Sass, H.: Der neue 4-Zylinder-Dieselmotor für PKW von Mercedes-Benz, MTZ, 2008. (MTZ 12/2008 Jahrgang 69)
- [25] Hubinka, J.: Charakterisierung von Oxidationskatalysatoren (DOC) auf Basis metallischer Trägerwerkstoffe und Trägerstrukturen, Diplomarbeit, Technische Universität Wien, 2006.
- [26] Farrauto, R. J.; Voss, K.E.: Monolithic Diesel Oxidation Catalyst, S. 29-51, Applied Catalysis B: Environmental 10, 1996.
- [27] Philipp, S.: Untersuchungen zur NO_x-Einspeicherung an Ceroxid mittels IR-Spektroskopie in diffuser Reflexion, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2007.

[28] Fischer, M.; Spurk, P. C.: Adaption und Optimierung von SCR Systemen, S. 250-263, 6. Internationales Forum Abgas- und Partikel-Emissionen, Ludwigsburg, 2010.

[29] Lacroix, A.: Untersuchung eines Harnstoff-SCR-Systems zur Stickoxidminderung im Diesel-PKW-Praxiseinsatz, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern, 2005.

[30] Maßner, A.: NO_x-Minderung bei Dieselnutzfahrzeugen mittels Kombination von NO_x-Speicherkatalysator und SCR-Katalysator, Dissertation, Universität Stuttgart, 2009.

[31] Brüne, H.; Honeder, J.; Raschl, P.; Schinnerl, M.; Tangemann, R.: Dieselemissionstechniken von BMW für künftige weltweite Abgasnormen, MTZ, 2009. (MTZ 03/2009 Jahrgang 70)

[32] Koop, J.: Detaillierte Modellierung der Pt-katalysierten Schadstoff-minderung in Abgasen moderner Verbrennungsmotoren, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2008.

[33] Waldbüßer, N.: NO_x-Minderung am PKW-Dieselmotor mit einem Kombinationssystem zur Abgasnachbehandlung, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern, 2005.

[34] Jacob, E.: Perspektiven der mobilen SCR-Technik, 15. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik, 2006.

[35] Breitbach, H.; Enderle, C.; Paule, M.; Keppeler, B.: Die Harnstoff-SCR Nachbehandlung für den Dieselmotor, Daimler Chrysler AG, HdT Tagung Euro V Diesel Powertrain, 24.-25. November 2005.

[36] Jacob, E.; Müller, R.; Scheeder, A.; Cartellieri, M.; Buhr, S.; Herrmuth, H.; Cartus, T.; Dreisbach, R.; Mai, H.; Paulus, M.; Spengler, J.: Turbulente SCR-Katalysatorsysteme, Institut für Verbrennungsmotoren und Krafffahrzeuge, 3. Emission Control, Dresden, 2006.

- [37] Mußmann, L.; Sesselmann, R.; Schneider, W.; Söger, N.: Entwicklung hochstabiler SCR-Katalysatoren für zukünftige Konzepte zur Dieselabgasnachbehandlung, Institut für Verbrennungsmotoren und Kraftfahrzeuge, Technische Universität Dresden, 3. Emission Control, Dresden, 2006.
- [38] Stefan, S.: On-Board-Reduktionsmittelherstellung zur NO_x-Emissionsminderung bei Dieselfahrzeugen, Dissertation, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 2005.
- [39] Traa, Y.; Burger, B.; Weitkamp, J.: Zeolite-based materials for the selective catalytic reduction of NO_x with hydrocarbons, Microporous and Mesoporous Materials 30, S. 3 – 41, University of Stuttgart, Stuttgart, 1999.
- [40] <http://ect.jmcatalysts.com/emission-control-technologies-catalysts>, gelesen am 27.11.2011.
- [41] Cartus, T.; Schüssler, M.; Herrmuth, H.; Giovenella, M.: SCR- und DPF-Vom Konzept zur Serie. Die Bewältigung komplexer, multidimensionaler Herausforderungen, 28. Internationales Wiener Motorensymposium, 2007.
- [42] Johnson Matthey: Combining SCR Catalyst Technology with DPFs, Global Emissions Management, Volume 2, Issue 12, Spring 2010.
http://ect.jmcatalysts.com/pdfs-library/SP42_JM_GEM_Jan10_AW_LR.pdf, gelesen am 25.10.2011.
- [43] Mladenov, N.: Modellierung von Autoabgaskatalysatoren, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2009.
- [44] Brehm, A.: Praktikum der Technischen Chemie Adsorption, Universität Oldenburg – Praktikum der Technischen Chemie, 2009.
www.uni-oldenburg.de/tchemie/Praktikum/Adsorption.pdf, gelesen am 9.10.2011.
- [45] Brück, R.; Hirth, P.; Maus, W.; Deutschmann, O.; Mladenov, N.: Grundlagen der „laminaren“ und „turbulenten“ Katalyse; „Turbulent“ schlägt „Laminar“, Emitec GmbH, Universität Karlsruhe, 2006.

- [46] Hagelüken, C.: Autoabgaskatalysatoren, Expert Verlag, Renningen, 2001, ISBN 3-8169-1932-4.
- [47] Leonhard, T.; Flörchinger, P.; Degen, A.; Held, W.; Hinze, S.; Pott, E.: Keramische Hochleistungsträger für Pkw-Abgaskatalysatoren, MTZ, 2003, MTZ 5/2003 Jahrgang 64.
- [48] Wiehl, J.; Dieter, C.: Keramische Ultradünnwandsubstrate für moderne Katalysatoren, MTZ, 2003, MTZ 2/2003 Jahrgang 64.
- [49] Althöfer, K.; Nagel, T.: Metallkatalysatoren Bauteil- und Schadensanalyse im Fokus innovativer Designentwicklung, 33. VDI-Jahrestagung Schadensanalyse, 2007.
- [50] Niederlein, R.: Beschleunigung der Festigkeitsberechnungen von Metallträger-Katalysatoren –Untersuchung des Katalysators im Fahrzeugeinsatz-, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2007.
- [51] Maus, W.; Diring, J.; Schatz, A.: Metallträger mit strukturierten Folien sind hocheffektiv und minimieren den Druckverlust, Esslingen, 2004.
- [52] <http://www.emitec.com/technik/strukturierte-folien.html>, gelesen am 22.10.2011.
- [53] Maus, W.; Brück, R.: „Die Zukunft der heterogenen Katalyse im Automobil; Turbulente Katalysatoren für Otto- und Dieselanwendungen“, 26. Internationales Wiener Motorensymposium, 2005.
- [54] Cordiner, S.; Simone, G.; Mulone, V.: Influence of Washcoat Distribution on the Performance of Diesel Oxidation Catalysts, Universita di Roma „Tor Vergata“, Powertrain & Fluid Systems Conference & Exhibition Rosemont, Illinois October 29-November 1, 2007, SAE-Paper 2007-01-4007.
- [55] Presti, M.; Pace, L.; Hodgson, J.; Bella, G.; De Maio, A.: A Computational and Experimental Analysis for Optimization of Cell Shape in High Performance Catalytic Converters, SAE-Paper, 2002-01-0355.

[56] Bachmann, M.: Herstellung geträgerter metallischer Nanopartikel mittels gepulster Laserdeposition für die Untersuchung in Modelloxidationsreaktionen zur Abgasnachbehandlung von Dieselmotoren, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2011.

[57] Forzatti, P.; Lietti, L.: Catalyst Deactivation, S. 165-181, Catalysis Today 52, Politecnico di Milano, 1999.

[58] Lassi U.: Deactivation Correlations of Pd/Rh Three-way Catalysts Designed for Euro IV Emission Limits, Effect of Ageing Atmosphere, Temperature and Time, University of Oulu, Oulu Finland 2003, ISBN 951-42-6954-3.

[59] Resch, S.: Untersuchung der Sulfatierung und Desulfatierung von Stickoxidspeichermaterialien für NO_x-Speicher-Reduktions-Katalysatoren, Dissertation, Universität Hannover, 2002.

[60] D. Schmitt: Präparation, funktionelle und strukturelle Charakterisierung von Oxidationskatalysatoren zur Nachbehandlung von Abgasen dieselmotorbetriebener Fahrzeuge, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 1999.

[61] Müller, W.; Lappas, I.; Geißelmann, A.: Abgasnachbehandlungssysteme für Nutzfahrzeuge in On- und NonRoad-Anwendungen, 30. Internationales Wiener Motorensymposium, 2009.

[62] Makino, M.; Kondo, T.; Kunz, A.; Ohara, E.; Schuetze, F.; Hoffmann, M.; Groeger, M.; Jean, E.; Ottaviani, E.; Guertler, W.; Paule, M.; Keppeler, B.; Scharr, D.: Evaluation of Advanced Diesel Oxidation Catalyst Concepts: Part 2, SAE World Congress Detroit, Michigan April 3-6, 2006, SAE-Papers 2006-01-0032.

[63] Klimczak, M.; Kern, P.; Lucas, M.; Claus, P.; Döring, A.: Deaktivierung von Dieselmotorkatalysatoren durch anorganische Gifte , 17. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik, Aachen, 2008.

[64] Day, J.P.: Substrate Contributions to Automotive Catalytic Converter Performance:

The Role of Channel Shape on Catalyst Efficiency, Catalysis and Automotive Pollution Control IV, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 116, 1998.

[65] Spurk, C.; Frantz, S.; Schütze, F.-W., Noack, H.-D.; Müller, W.: Die NO₂-Bildung am DOC/DPF-System – Eine Systemanalyse, S. 134-147, 6. Internationales Forum Abgas- und Partikel-Emissionen, Ludwigsburg, 2010.