

Untersuchung des SNR-Verfahrens am Dieselmotor

Vom Fachbereich Maschinenbau
der Universität Hannover
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Alexander Funk
geboren am 23.11.1970 in Münchberg

2001

1. Referent: Prof. Dr.-Ing. habil. G. P. Merker

2. Referent: Prof. Dr.-Ing. habil. M. Giezelt

Tag der Promotion: 18. Januar 2001

Meinen Eltern und
meiner Frau Alexandra

Stichwörter: Dieselmotor, Abgasnachbehandlung, NOx-Speicherkatalysator

Key Words: Diesel Engine, Exhaust Aftertreatment, NOx Storage Catalyst

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit in der Forschung der DaimlerChrysler AG im Rahmen der BRITE EURAM Projekte „SNR-Technique“ und „SORPTEC“.

Meinen besonderen Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. G. P. Merker für die Ermöglichung und wohlwollende Begleitung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. M. Giezelt danke ich herzlich für die Übernahme des Korreferates und die damit verbundenen Mühen.

Meine Dankbarkeit gilt Herrn Dipl.-Ing. G. Wenninger und Herrn Dr. B. Krutzsch für die Themenstellung und Förderung der Arbeit.

Ich möchte mich auch bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Kurzfassung

Bei magerbetriebenen Dieselmotoren ermöglichen NO_x-Speicherkatalysatoren durch eine selektive NO_x-Adsorption die Minderung der Stickoxidemission. Die ausschließlich überstöchiometrische Betriebsweise von Dieselmotoren stellt jedoch eine Herausforderung hinsichtlich der Regeneration des NO_x-Speichers und der Reduktion der gespeicherten Stickoxide, dar. Bei der selektiven NO_x-Rückführung (SNR) erfolgt die NO_x-Speicherregeneration durch einen thermischen Desorptionsvorgang, wobei die desorbierten Stickoxide in die Ansaugluft rückgeführt und innermotorisch reduziert werden. Das SNR-Verfahren kann somit als eine Synthese aus Abgasnachbehandlung und innermotorischer NO_x-Reduktion betrachtet werden. Die vorliegende Arbeit gliedert sich in drei Abschnitte, die den NO_x-Speicher, die NO_x-Reduktion und das Gesamtsystem behandeln.

Grundsatzuntersuchungen mit realem und synthetischem Abgas in einer Katalysatoranlage identifizierten unter Berücksichtigung der Nitratbildungsvorgänge die Haupteinflussgrößen auf den thermischen Nitratzersetzungsprozess. Dabei konnte aufgezeigt werden, dass sich mageres Abgas als Regenerationsmedium eignet, die Stickoxide im Regenerationsgas jedoch die Nitratzersetzungsgeschwindigkeit herabsetzen.

Mit Hilfe der Dosierung von Stickstoffmonoxid in die Ansaugluft an einem Nfz-Dieselmotor wurde die Abhängigkeit der innermotorischen NO_x-Konversion vom Verbrennungsluftverhältnis und der NO_x-Rohkonzentration ermittelt. Das auf Basis von Versuchsdaten entwickelte phänomenologische Reduktionsmodell zeigt eine hohe Übereinstimmung mit Literaturergebnissen.

Im Vorfeld der Untersuchung des Gesamtsystems an einem Pkw-Dieselmotor wurde ein Konzept erstellt, das einerseits eine kurze Aufheizzeit mittels nachmotorischer Kraftstoffdosierung ermöglicht, und andererseits stickoxidgemindertem Abgas in der Regenerationsphase durch Umkehrung der Strömungsrichtung bereitstellt. Die erreichte NO_x-Minderungseffizienz liegt für eine Drehzahl von $n=2000\text{min}^{-1}$ und einem effektiven Mitteldruck von $p_{me}=3\text{bar}$ bei 50% mit einem Kraftstoffmehrverbrauch von 6%. Durch die nachmotorische Generierung eines unterstöchiometrischen Luftverhältnisses konnten unter stationären Bedingungen jedoch NO_x-Minderungseffizienzen von 98% erzielt werden.

Abstract

NO_x storage catalysts make a reduce of nitric oxides by a selective NO_x adsorption at lean burn diesel engines possible. The regeneration and reduction of stored nitric oxides are a major challenge due to the exclusive lean operation mode of diesel engines. The regeneration of the NO_x storage catalyst takes place for the SNR concept through a thermal desorption process. Thermal desorbed NO_x are recirculated in the intake air and through the combustion process recirculated NO_x are converted. Because of this the selective NO_x recirculation (SNR) is a synthesis of exhaust aftertreatment and internal NO_x reduction. The present paper is subdivided into three parts: the NO_x storage catalyst, the NO_x reduction process and the overall system

Fundamental investigations in real and synthetic exhaust gas look into thermal decomposition of nitrates and identify the key magnitude of influence of the desorption process. The results show that exhaust is a suitable regeneration gas, however the rate of nitrate decomposition is diminished if NO_x is in the regeneration gas.

By means of NO dosing into the intake air of a heavy duty engine the dependence of internal NO_x conversion from the air/fuel ratio and the NO_x raw concentration was analysed. The developed phenomenological reduction model, based on engine results, is in good agreement with literature data.

The overall system was investigated on a passenger car diesel engine. The first step was to develop a concept, which makes a fast heating phase with the help of diesel fuel, injected in the exhaust gas system, possible and which provides NO_x reduced exhaust gas through reverse of the exhaust flow during the regeneration phase. The reached overall NO_x reduction efficiency at a speed of $n=2000\text{rpm}$ and a load of $b_{mep}=3\text{bar}$ is 50% and the fuel consumption increase is 6%. The formation of a rich air/fuel ratio into the exhaust gas system by means of post-injected diesel fuel makes a NO_x reduction efficiency of 98% under steady state conditions possible.

Abkürzungen

ACEA	Verband der europäischen Automobilhersteller (<u>A</u> ssociation des <u>C</u> onstructeurs <u>E</u> uropéens d' <u>A</u> utomobiles)
AGR	Abgasrückführung
CLD	<u>C</u> hemilumineszenz- <u>D</u> etektor
DI	Direkteinspritzung (<u>d</u> irect <u>i</u> njection)
FB	Förderbeginn
FID	<u>F</u> lammen- <u>I</u> onisationsdetektor
FN	Brennstoffstickstoff (fuel nitrogen)
IDI	indirekte Einspritzung (<u>i</u> ndirect <u>i</u> njection)
Kat	Katalysator
LFC	Massendurchflussregler für Flüssigkeiten (<u>l</u> iquid <u>f</u> low <u>c</u> ontroller)
Max	maximal, Maximum
MFC	Massendurchflussregler für Gase (<u>m</u> ass <u>f</u> low <u>c</u> ontroller)
NSCR	Nichtselektive katalytische Reduktion (<u>n</u> on- <u>s</u> elektiv <u>c</u> atalytic <u>r</u> eduction)
NDIR	<u>N</u> icht- <u>d</u> ispersiver <u>I</u> nfrarotanalysator
Pkw	Personenkraftwagen
PM	Partikel
SCR	selektive katalytische Reduktion (<u>s</u> elective <u>c</u> atalytic <u>r</u> eduction)
SNCR	selektive nicht-katalytische Reduktion (<u>s</u> elektiv <u>n</u> on- <u>c</u> atalytic <u>r</u> eduction)
SNR	selektive <u>N</u> O _x - <u>R</u> ückführung
TPD	temperatur-programmierte <u>D</u> esorption

Indizes

A	Abgas
ab	abgeführt
ads	Adsorption
aus	ausgangsseitig, stromaufwärts
des	Desorption
dos	dosiert
Dos	Dosierung
ein	eingangsseitig, stromabwärts
Em	Emission
i	natürliche Zahl in chemischen Formelzeichen
L	Luft
m	mittlere, gemittelte
M	Modell, Motor
S	Speicher
V	Versuch
zu	zugeführt
Zyk	Zyklus

Formelzeichen

Chemische Formelzeichen

[A]	Konzentration der Komponente A	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	γ -Aluminiumoxid
a	Adsorptionskoeffizient	Ba	Barium
A	Fläche	BaCO_3	Bariumcarbonat
ARR	Abgasrückführrate	$\text{Ba(NO}_2)_2$	Bariumnitrit
b_e	effektiver Kraftstoffverbrauch	$\text{Ba(NO}_3)_2$	Bariumnitrat
B_h	stündlicher Kraftstoffverbrauch	Ba(OH)_2	Bariumhydroxid
c_p	spezifische Wärmekapazität	BaSO_4	Bariumsulfat
d	Desorptionskoeffizient	CO_2	Kohlendioxid
D	Durchmesser	CO	Kohlenmonoxid
H_u	unterer Heizwert	H_2	Wasserstoff (molekular)
HC	Kohlenwasserstoffe	H_2O	Wasser
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, Konversionskoeffizient	HCN	Cyanwasserstoff
K	Gleichgewichtskonstante	HNCO	Isocyansäure
K_T	Rampenfunktionskonstante, Aufheizgeschwindigkeit	HO_2	Peroxid
L	Länge	M	Stoßpartner (z. B. Stickstoff)
m	Masse	N_2	Stickstoff (molekular)
M	Molare Masse	NH_3	Ammoniak
n	Stoffmenge, Drehzahl	N_2O	Distickstoffmonoxid (Lachgas)
\dot{n}	Stoffmengenstrom	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	Harnstoff
p_{me}	Effektiver Mitteldruck	$\text{NH}_2\text{COONH}_4$	Ammoniumcarbamat
\dot{Q}	Wärmestrom	NO	Stickstoffmonoxid
S.V.	Raumgeschwindigkeit (space velocity)	NO_x	Stickstoffoxide, $x=1;2$
SZ	Schwärzungszahl nach Bosch	O_2	Sauerstoff (molekular)
t	Zeit	O_3	Ozon
T	Temperatur	OH	Hydroxyl-Radikal
v	Geschwindigkeit	Pt	Platin
V	Volumen	SO_2	Schwefeldioxid
\dot{V}	Volumenstrom	SO_3	Schwefeltrioxid
η	Wirkungsgrad, Effizienz	V_2O_5	Divanadiumpentaoxid
λ	Verbrennungsluftverhältnis	WO_3	Wolframtrioxid
ρ	Kapazität, Speicherdichte, Dichte		

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zielsetzung	1
2. Stickoxid-Bildung und –Minderung bei Dieselmotoren	3
2.1 Entstehungsmechanismen von Stickoxiden.....	3
2.1.1 Bildung von Stickstoffmonoxid (NO)	3
2.1.2 Bildung von Stickstoffdioxid (NO ₂)	5
2.2 Innermotorische Stickoxidminderung	6
2.2.1 Abgasrückführung (AGR)	6
2.2.2 Nicht-katalytische NO _x -Reduktion	8
2.3 Nachmotorische Stickoxidminderung.....	9
2.3.1 Kontinuierliche Denoxierung.....	10
2.3.2 NO _x -Speicher-Reduktionsverfahren	12
2.4 NO_x-Minderung mittels selektiver NO_x-Rückführung (SNR).....	17
2.4.1 NO _x -Speicherregeneration bei SNR.....	17
2.4.2 NO _x -Reduktion bei SNR	19
3. Untersuchung des NO_x-Adsorbers	23
3.1 Versuchsmethodik	23
3.1.1 Zielsetzung und Definitionen.....	23
3.1.2 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung	25
3.2 Versuchsergebnisse und Diskussion.....	30
3.2.1 Einfluss der Adsorptionstemperatur	30
3.2.2 Einfluss der Katalysatorgeometrie.....	34
3.2.3 Einfluss der Gaszusammensetzung.....	38
3.2.4 Einfluss von Raumgeschwindigkeit, Adsorptionsdauer und Temperaturgradient	42
4. Untersuchung der innermotorischen NO_x-Konversion.....	47
4.1 Versuchsmethodik	47
4.1.1 Zielsetzung und Definition	47
4.1.2 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung.....	48
4.2 Versuchsergebnisse und Diskussion	51
4.2.1 Einfluss von Last und Drehzahl.....	51
4.2.2 Einfluss des Förderbeginns	52
4.2.3 Einfluss des Luftverhältnisses	53
4.3 Mechanistisches Modell zur NO_x-Reduktion beim SNR-Verfahren	55

5. Untersuchung und Bewertung des SNR-Gesamtsystems	59
5.1 Vorbetrachtungen	59
5.1.1 Zielsetzung	59
5.1.2 Grundsätzliche Zusammenhänge	59
5.1.3 Regenerationsstrategie	62
5.2 Versuchsmethodik.....	66
5.2.1 Definitionen.....	66
5.2.2 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung	67
5.3 Experimentelle Betrachtung des SNR-Gesamtsystems	74
5.3.1 Einfluss des Trägergases auf das motorische Verhalten	74
5.3.2 Analyse des SNR-Gesamtsystems	76
5.3.3 Gesamtwirkungsgrad und Kraftstoffmehrverbrauch.....	85
5.4 NO_x-Speicherregeneration durch nachmotorischen λ-Wechsel	89
5.4.1 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung	89
5.4.2 Gesamtwirkungsgrad und Kraftstoffmehrverbrauch.....	91
6. Zusammenfassung, Schlussfolgerung und Ausblick	95
6.1 Zusammenfassung	95
6.2 Schlussfolgerung	97
6.3 Ausblick	98
7. Literaturverzeichnis	99

1. Einleitung und Zielsetzung

Die essentielle Forderung einer auf Wachstum ausgelegten Gesellschaft ist der nachhaltige Umgang mit unserer Umwelt. Vor diesem Hintergrund hat die Association des Constructeurs Européens d'Automobiles (ACEA) gegenüber der Europäischen Kommission die Verpflichtung übernommen die CO₂-Emission und damit den durchschnittlichen Kraftstoffverbrauch der ab dem Jahr 2008 hergestellten, neuzugelassenen Pkws auf 140g(CO₂)/km zu senken. [Tauscher, 1999].

Dank Aufladung und Direkteinspritzung erzielen Dieselmotoren geringe Kraftstoffverbräuche bei gleichzeitig hoher Kundenakzeptanz und liefern damit einen wichtigen Beitrag zur Absenkung der CO₂-Emission. Dabei stellt jede Verschärfung der Abgasgesetzgebung eine zusätzliche Herausforderung für die Fahrzeugindustrie dar. In Abb. 1.1 ist die Entwicklung der Emissionsgrenzwerte für Pkw-Dieselmotoren in der Europäischen Gemeinschaft aufgezeigt.

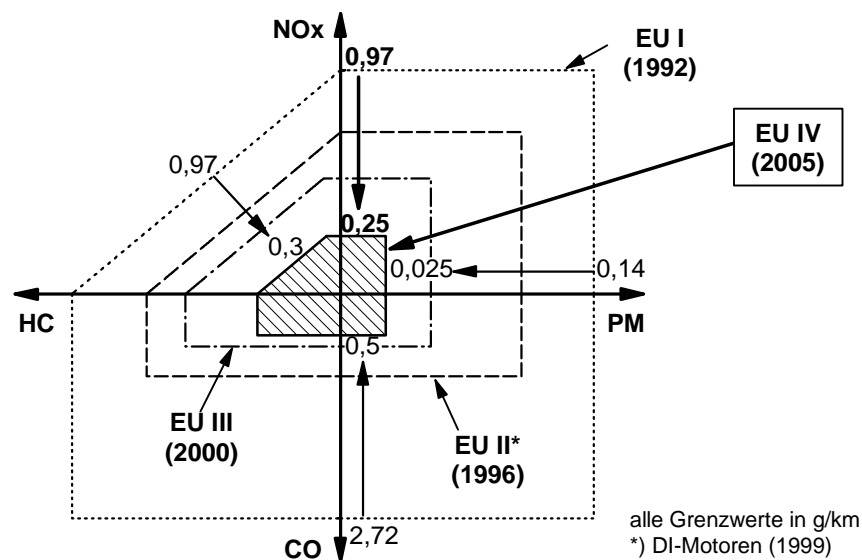


Abb. 1.1: Entwicklung der Abgasgesetzgebung für Pkw-Dieselmotoren in Europa [www.dieselnet.com]

Während beim Dieselmotor mit Hilfe der Katalysatortechnik die oxidierbaren gasförmigen Verbrennungsbestandteile, wie Kohlenwasserstoffe (HC) und Kohlenmonoxid (CO), leicht vermindert werden können, steht im Brennpunkt der heutigen Dieselmotorenentwicklung die Reduktion der Partikel- (PM) und Stickoxidemission (NOx). Klassische, innermotorische Methoden stoßen dabei an ihre Grenzen, das Tradeoff-Verhalten zwischen Stickoxid- und Partikelemission zu durchbrechen. Eine effiziente Abgasnachbehandlung von Stickoxiden gäbe den Motorenentwickler die Möglichkeit selektive, innermotorische Maßnahmen zur Minderung der Partikelemission vorzunehmen.

Eine Maßnahme zur nachmotorischen Absenkung der Stickoxide stellt der Einsatz von NOx-Speicherkatalysatoren dar. Im Gegensatz zu klassischen Oxidationskatalysatoren findet beim NOx-Speicher keine kontinuierliche, katalysierte Reduktion der gasförmigen

Komponenten statt, sondern eine direkte Reaktion der Stickoxide mit Katalysatorbestandteilen (NO_x-Speicherkomponenten). Um den NO_x-Speicher zu regenerieren, d. h. die Stickoxide wieder von der Speicherkomponente zu befreien, muss in das chemische Gleichgewicht des Reaktionsproduktes eingegriffen werden.

Die klassische Methode zur NO_x-Speicherregeneration stellt der kurzzeitigen Wechsel von oxidierenden zu reduzierenden Bedingungen dar [Miyoshi et al., 1995]. Simultan zum Zersetzungsprozess findet dann eine katalysierte Reduktion der Stickoxide zu Stickstoff statt. Diese Methode stellt beim Dieselmotor aufgrund seiner inhomogenen Betriebsweise, in Hinblick auf Kraftstoffmehrerverbrauch und Partikelemission, eine Herausforderung dar.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Minderung von Stickoxiden durch das SNR-Verfahren. Die Methode der selektiven NO_x-Rückführung, kurz SNR, zeichnet sich durch zwei alternierend durchströmte NO_x-Speicher aus, wobei der eine NO_x-Speicher die Stickoxide aus dem Abgas befreit, während der andere die Stickoxide wieder freigibt, um diese dem Verbrennungsprozess selektiv zuzugeben und dort eine innermotorische Reduktion zu erzielen.

Die vorliegende Arbeit lässt sich in drei Aufgabenschwerpunkte unterteilen:

- *Analyse des NO_x-Speicherkatalysators:* Die alternative Regenerationsstrategie des NO_x-Speichers erfordert grundlegende Untersuchungen des Katalysatorverhaltens. In diesem Abschnitt steht die Charakterisierung des Adsorptions- und Desorptionsprozesses von Stickoxiden mit realem Abgas und synthetischen Gasmischungen im Vordergrund.
- *Bewertung der innermotorischen NO_x-Reduktion:* Die innermotorische Reduktion von Stickoxiden durch das SNR-Verfahren war bereits Gegenstand von Untersuchungen (s. Kap. 2). Die relevanten Einflussgrößen für den NO_x-Abbau bei Dieselmotoren konnten dabei jedoch nur teilweise identifiziert werden, so dass in diesem Kapitel die motorischen Parameter zur Beeinflussung der innermotorischen NO_x-Reduktion analysiert und mit der Literatur verglichen werden.
- *Untersuchung des SNR-Gesamtsystems:* Auf Basis der obigen Ergebnisse gilt es nun ein Konzept für die Umsetzung des SNR-Verfahrens zu entwickeln. Ziel ist dabei, den Nachweis der Prinziptauglichkeit des Verfahrens mit Hilfe einer Parameterstudie zu erbringen. Das NO_x-Minderungspotential und der Kraftstoffmehrerverbrauch des SNR-Verfahrens wird abschließend mit einer direkten Reduktion der Stickoxide im NO_x-Speicher durch einen nachmotorischen λ -Wechsel verglichen.

2. Stickoxid-Bildung und -Minderung bei Dieselmotoren

2.1 Entstehungsmechanismen von Stickoxiden

Stickstoff bildet 3 Oxide mit der Formel NO_n ($n = 1;2;3$) und sechs Oxide der Formel N_2O_n ($n=1\div 6$). [Holleman-Wiberg, 1985], [Riedel, 1994] Wichtigste Primärformen hinsichtlich der Luftverunreinigung durch Verbrennungsprozesse sind die monomeren Stickstoffoxide: Stickstoffmonoxid NO und Stickstoffdioxid NO_2 . Gemische beider Oxide werden allgemein in der Kurzform „ NO_x “ zusammengefasst [Kolar, 1990] und auch als Stickoxide bezeichnet.

2.1.1 Bildung von Stickstoffmonoxid (NO)

- **Thermisches NO**

Im Jahr 1946 erkannte J. Zeldovich die Temperaturabhängigkeit der NO -Bildung, sowie deren Entstehungsort im verbrannten Gas (postflame) nach der eigentlichen Brennstoffreaktionszone. Die Annahme einer Kettenreaktion bei der Oxidation des Sauerstoffes, entsprechend der Reaktionen (R. 2.1) und (R. 2.2), konnte seine experimentellen Ergebnisse erklären. [Zeldovich, 1946]



Lavoie et al. erweiterten den Zeldovich-Mechanismus um die Reaktion (R. 2.3), die vor allem in der Flammenfront und bei unterstöchiometrischer Verbrennung an Bedeutung gewinnt, und führten damit den Begriff „erweiterter Zeldovich-Mechanismus“ ein. [Lavoie et al, 1970], [Kolar, 1990]

Mit dem Ansatz von Arrhenius lässt sich die Temperaturabhängigkeit einer Reaktionsgeschwindigkeit darstellen. [Warnatz et al., 1997], [Harder, 1990] Für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k der Reaktion $\text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{N}$ (Hinreaktion von Reaktion (R. 2.1)) gilt folgende Temperaturabhängigkeit [Warnatz et al., 1997]:

$$k_{2.1}^+ = 1,8 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(-\frac{318 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{\text{R} \cdot \text{T}}\right) \frac{\text{cm}^3}{\text{mol s}} \quad (2.1)$$

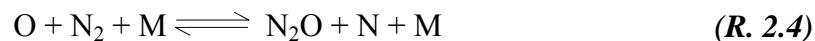
Die hohe Aktivierungsenergie von 318 kJ/mol führt dazu, dass die Startreaktion (Spaltung der starken N_2 -Dreifachbindung) erst bei sehr hohen Temperaturen ausreichend schnell abläuft. Dies verlieh dem (erweiterten) Zeldovich-Mechanismus den Namen „thermisch“. Wegen ihrer relativ kleinen Bildungsgeschwindigkeit ist die Reaktion von $\text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{N}$ der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die thermische NO -Bildung [Warnatz et al., 1997]. Eine nennenswerte NO -Bildung findet deshalb bei motorischen Verbrennungsvorgängen erst oberhalb von 2200K statt [Mattes et al., 1999].

Lavoi et al. (1970) wiesen nach, dass die meisten Stickoxide durch den erweiterten Zeldovich-Mechanismus gebildet werden. Aufgrund des hohen Druckes bei der motorischen Verbrennung sind die Reaktionszonen der Flammenfront extrem dünn ($\sim 0,1\text{mm}$) und die Verweilzeiten in dieser Zone sehr kurz. Deshalb dominiert grundsätzlich das im Postflame-Bereich gebildete NO gegenüber dem in der Flammenfront. [Heywood, 1989]

Die abnehmenden Temperaturen in der Expansionsphase des Arbeitstaktes, und die Vermischungen von NO-haltigem heißen Gas mit kaltem Gas, frieren die Rückreaktionen ein [Heywood, 1989]. Das entstandene NO kann aufgrund seiner Metastabilität nicht mehr abgebaut werden.

- **NO-Bildung über Distickstoffmonoxid (N_2O)**

Eine weitere Emissionsquelle für NO stellt das während der Verbrennung gebildete Distickstoffmonoxid N_2O dar [Miller, Bowman, 1989], [Lavoie et al, 1970], [Wolfrum, 1972], [Warnatz et al., 1997]. Die N_2O -Bildung erfolgt bei hohem Druck und niedrigen Temperaturen über die trimolekulare Reaktion (R. 2.4) [Wolfrum, 1972]:



Das gebildete N_2O kann anschließend mit atomarem Wasserstoff und atomarem Sauerstoff weiter zu NO reagieren [Miller, Bowman, 1989], [Atakan et al., 1993].

In der Reaktion (R. 2.4) reagiert, wie in Reaktion (R. 2.1), molekularer Stickstoff mit atomarem Sauerstoff, wobei die Reaktion (R. 2.4) bei $\lambda > 1,25$ dominiert, während Reaktion (R. 2.1) vor allem bei $1,0 < \lambda < 1,25$ auftritt. [Miller, Bowman, 1989] Die NO-Bildung über N_2O gewinnt gegenüber dem erweiterten Zeldovich-Mechanismus bei Verbrennungsvorgängen an Bedeutung, in denen niedrige Temperaturen und Luftüberschuss die Norm darstellen. [Miller, Bowman, 1989], [Lavoie et al, 1970], [Atakan et al., 1993] Diese ist daher verstärkt bei der gestuften Verbrennung in Gasturbinen anzutreffen [Warnatz et al., 1997]. Wobei der Mechanismus auch bei neuen Brennverfahren, wie die ottomotorische Magerverbrennung, zu beachten ist. [Merker et al., 1999]

- **Promptes NO**

C. P. Fenimore (1971) stellte eine schnelle vorübergehende Bildung von NO in der Flammenfront von Kohlenwasserstoff-Flammen fest. Fenimore (1971) vermutete einen Angriff von Kohlenwasserstoffradikalen an molekularem Stickstoff, entsprechend der Reaktion (R. 2.5).



Fenimore (1971) bezeichnete das unter brennstoffreichen Bedingungen (u. a. über den NO-Vorläufer Cyanwasserstoff HCN) gebildete NO als „promptes NO“, da die Bildungsgeschwindigkeit dieser NO-Bildung wesentlich höher als die der thermische NO-

Bildung ist. Aufgrund der niedrigen Aktivierungsenergie der Hinreaktion von Reaktion (R. 2.5) (75 kJ/mol) tritt das prompte NO im Gegensatz zum thermischen NO (318 kJ/mol) bei viel niedrigeren Temperaturen auf. [Warnatz et al. 1997]

Heute fasst man eine Vielzahl von Reaktionen unter dem prompten NO-Mechanismus zusammen, die sich alle durch eine Bildung von NO-Vorläufersubstanzen über Kohlenwasserstoffradikale unter reduzierender Umgebung auszeichnen. Die komplexen Folgereaktionen zur Bildung von promptem NO verhalten sich analog zum Bildungsmechanismus aus Brennstoff-N.

• Brennstoff-NO

Kohlen und Erdöle enthalten neben Schwefel auch organisch gebundenen Stickstoff (Brennstoffstickstoff) [Kolar, 1990]. Bei der Herstellung von Kraftstoffen durch Destillation reichert sich der Brennstoffstickstoff des Rohöls in den höhersiedenden Fraktionen an. Deshalb fällt bei der motorischen Verbrennung von Dieselmotorkraftstoff die Bildung von Brennstoff-NO, verglichen mit der thermischen NO-Bildung, nicht ins Gewicht.

2.1.2 Bildung von Stickstoffdioxid (NO₂)

Stickstoffdioxid (NO₂) entsteht aus Stickstoffmonoxid (NO) durch Oxidation mit atomarem oder molekularem Sauerstoff, Ozon (O₃) oder organischen Radikalen [Kolar, 1990]. Die Bildung kann während der Verbrennung, auf dem Weg zwischen Brennraum und Austritt aus dem Endrohr, bzw. in der offenen Atmosphäre erfolgen [Kolar, 1990]. Bei Temperaturen unter 650°C (abhängig von Verweilzeit und Sauerstoffkonzentration) findet die nach Bodenstein (1913) formulierte Aufoxidation von NO statt:

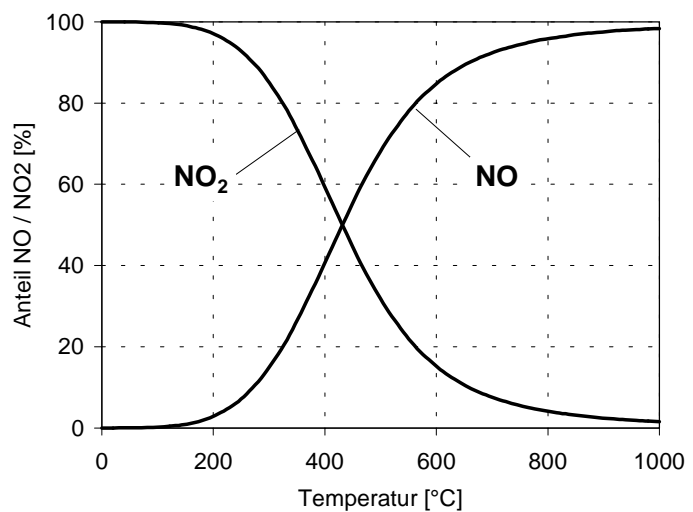


Abb. 2.1: Gleichgewicht der Reaktion (R. 2.7), HSC Datenbank 1999



Das thermodynamische Gleichgewicht der (R. 2.6) liegt unter atmosphärischen Bedingungen praktisch vollständig auf der Seite von NO₂ (Abb. 2.1). Die Umwandlungsrate für diese trimolekulare Reaktion ist jedoch äußerst gering.

Die Limitierung von unvollständigen Verbrennungsprodukten (HC, CO) führt zu einem vermehrten Einsatz von (Oxidations-) Katalysatoren. Die Edelmetallkomponenten dieser

Katalysatoren ermöglichen aber auch eine Aufoxidation von NO mit atomarem Sauerstoff zu NO₂ (Abb. 2.1), und stellen damit eine zusätzliche NO₂-Quelle dar.

Unter motorischen Bedingungen kann über Reaktion (R. 2.6) keine NO₂-Bildung erfolgen. In der Oxidationszone von Flammen ist jedoch NO₂ experimentell nachgewiesen worden. Ein plausibler Mechanismus ist, dass NO, welches in der Flammenfront entsteht, zu NO₂ über die schnelle Reaktion (R. 2.7) gebildet wird [Heywood, 1989]:



Die Rückbildung zu NO erfolgt über die Bodensteingleichung, wenn das NO₂ nicht durch „flame quenching“ – Erlöschen der Flamme durch Mischung mit kälterem Gas – erhalten bleibt. Diesen Mechanismus bestätigen auch die durchweg höchsten NO₂/NO-Verhältnisse im Schwachlastbereich von Dieselmotoren. [Heywood, 1989]

2.2 Innermotorische Stickoxidminderungsverfahren

Bockhorn und Bowman stellten ein auf den erweiterten Zeldovich-Mechanismus basierendes vereinfachtes NO-Bildungsgesetz auf, das in der Gleichung (2.2) wiedergegeben ist. [Merker et al., 1999], [Plee et al., 1981].

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 4,7 \cdot 10^{13} [\text{N}_2][\text{O}_2]^{1/2} \exp\left\{-\frac{67837}{T}\right\} \quad (2.2)$$

Die Gleichung (2.2) liefert die prinzipiellen Einflussgrößen zur primären NO_x-Minderung. Dabei beeinflussen die Verweilzeit t , der Sauerstoffgehalt O₂, der Stickstoffgehalt N₂ die NO-Entstehung weit weniger als die Temperatur T . Somit stellt die Absenkung von lokalen Temperaturspitzen die effektivste Möglichkeit zur primären NO-Minderung dar [Plee et al., 1981].

Konventionelle Methoden zur Minderung dieselmotorischer Stickoxide erreichen die Absenkung von lokalen Temperaturspitzen über die Beeinflussung der Gemischbildung. Im Vordergrund stehen dabei eine Optimierung der Kraftstoffeinspritzung, der Ladungsbewegung und der Kraftstoffentflammung. Das größte Stickoxidminderungspotential liegt dabei in der frühen Phase der Verbrennung, da hier die höchsten Temperaturen im Brennraum herrschen und die längsten Verweilzeiten möglich sind [Heywood, 1989]. Anwendungsformen und Ausführungsbeispiele zur klassischen NO_x-Minderung sind in [Merker et al., 1999] dargestellt.

2.2.1 Abgasrückführung (AGR)

Bei der Abgasrückführung wird ein Teilstrom des Abgases in den Brennraum zurückgeführt. Die Abgasrückführung (AGR) gehört zu einer der kosteneffektivsten Methoden zur Senkung von Stickoxiden und stellt den Stand der Technik von Pkw-

Dieselmotoren dar [Arcoumanis et al., 1995]. Hauptnachteile sind besonders bei höheren Rückföhraten und oberen Lastbereichen der Anstieg in der Partikelemission und ein Kraftstoffmehrverbrauch.[Harndorf et al., 1999] Deshalb wird sie vor allem in der Teillast eingesetzt.

Die Untersuchung und Klärung der Einflüsse bei AGR waren Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen. Die AGR greift vor allem durch eine Temperatur- und Sauerstoffpartialdruckabsenkung bei überstöchiometrischer Verbrennung in den NO-Bildungsmechanismus ein [Plee et al. 1981], [Satoh et al., 1997], [Shiozaki, et al., 1996], [Mattes et al., 1999], deren temperatursenkenden Effekte sich wie folgt unterteilen:

Verdünnungs- oder Inertgaseinfluss: Das in den Ansaugtrakt rückgeführte Abgas vermischt sich mit der Ansaugluft und mindert die O₂-Konzentration der Zylinderladung. Für eine leistungsneutrale Energiefreisetzung muss aber (mindestens) die gleiche Menge an Sauerstoff umgesetzt werden. [Ladommatos et al., SAE 961165], [Mattes et al., 1999], [Plee et al. 1981], [Dürnholz et al. 1992] Die durch die chemische Reaktion freigesetzte Wärme verteilt sich daher auf einen größeren Ladungsanteil, welcher zu einer direktproportionalen Absenkung der lokalen Gastemperatur föhrt [Grundmann, 1995]. Der Verdünnungs- oder Inertgaseinfluss hat den größten Betrag an der temperaturabsenkenden Wirkung durch AGR und stellt damit die hauptsächlichste Ursache für die NO_x-Minderung dar. [Ladommatos et al., SAE 961165], [Plee et al., 1981]

Einfluss der spezifischen Wärmekapazität oder thermischer Effekt: Bei der Abgasrückführung wird ein Teil der Ansaugluft, durch die dreiatomige Verbrennungsprodukte wie CO₂ und H₂O ersetzt. Dies föhrt zu einer Erhöhung der spezifischen Wärmekapazität der Zylinderladung. Durch das erhöhte Energieaufnahmevermögen der Zylinderladung (thermische Drosselung) werden die Verdichtungsendtemperaturen und die lokalen Verbrennungstemperaturen gesenkt, was eine Reduzierung der thermischen NO-Bildung bewirkt. Ihr Anteil zur Gesamtstickoxidminderung durch AGR ist jedoch wesentlich geringer als der Verdünnungseffekt. [Dürnholz et al. 1992], [Grundmann, 1995], [Ladommatos et al., SAE 971659], [Ladommatos et al., SAE 971660], [Ladommatos et al., SAE 961167] Der aus der Verdünnung mit kaltem Abgas und die Anhebung der spezifischen Wärmekapazität ebenfalls resultierende Zündverzug föhrt zu einem untergeordneten NO_x-Minderungseffekt. [Ladommatos et al., SAE 961165], [Ladommatos et al., SAE 971659], [Ladommatos et al., SAE 971660], [Ladommatos et al., SAE 961167]

Dissoziations- oder chemischer Effekt: Der endotherme Zerfall von CO₂ und H₂O im Postflame-Bereich sorgt für eine lokale Temperaturabsenkung. Nach den Veröffentlichungen von Ladommatos et al. liegen der Einfluss der Dissoziation von CO₂ und H₂O auf die NO_x-Emissionsabsenkung bei etwa der des thermischen Effektes [Ladommatos et al., SAE 971659], [Ladommatos et al., SAE 971660], [Ladommatos et al., SAE 961167].

Einfluss der Ladungstemperatur: Abhängig von der Abgasrückführposition kann das rückgeführte Abgas die Ladungstemperatur erhöhen (heiße AGR). Die Erhöhung der Ladungstemperatur sorgt im Gegensatz zum Verdünnungseffekt für eine Verringerung des Zündverzuges. Zündverzugszeitverkürzung und Ladungstemperaturerhöhung sorgen für einen Anstieg der NO_x-Emission, der jedoch durch den Verdünnungseffekt überkompensiert wird [Ladommatos et al., SAE 961165].

2.2.2 Nicht-katalytische NO_x-Reduktion

Ansatz und Mechanismus der nicht-katalytischen Denoxierung liefern die Modellvorstellungen zur Bildung von promptem und Brennstoff-NO. Die Abb. 2.2 zeigt schematisch zwei Ansätze zur NO_x-Minderung, sowie die Bildungsmechanismen zur thermischen, prompten und Brennstoff-NO-Bildung. Durch Zugabe einer NH₃-abspaltenden Komponente, wie z. B. Ammoniak oder Harnstoff, kann primär gebildetes NO wieder zu Stickstoff konvertiert werden, während der NO-Recycle-Mechanismus die Reaktion von Brennstoff-Fragmenten CH_i mit Stickstoffmonoxid nutzt. Beide Ansätze werden in der Feuerungstechnik, z. B. beim „Exxon-Prozess“ oder bei der „dreistufigen Verbrennung“, genutzt.

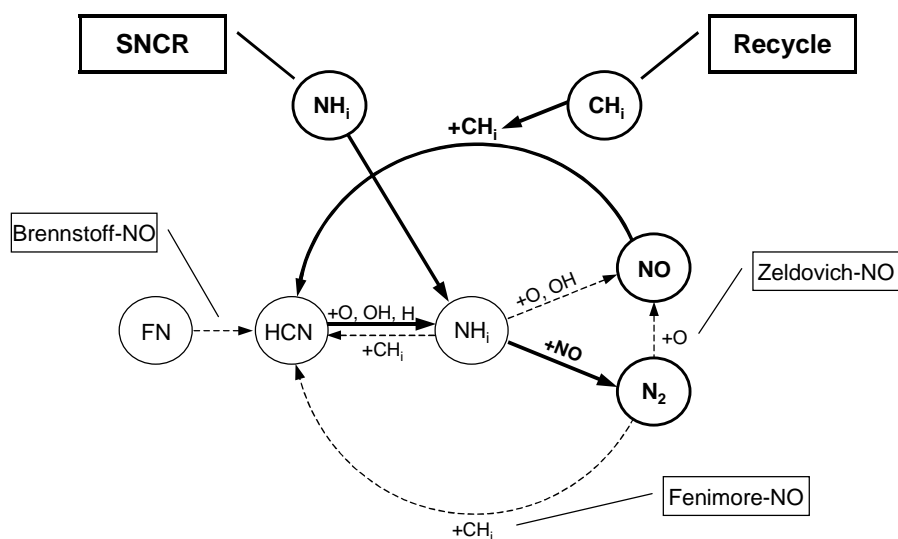


Abb. 2.2: Schematische Darstellung zum Zusammenwirken zwischen NO-Bildungs- und NO-Abbaumechanismen

Bei der selektiven nicht-katalytischen Reduktion mit Ammoniak (NH₃-SNCR) wird das Reduktionsmittel Ammoniak (NH₃) vorzugsweise während der Expansionsphase in den Brennraum eingebracht, dort kann es selektiv mit den Stickoxiden reagieren. [Teigeler et al., 1998], [Teigeler, 1999] Für weitere Ausführungen sei auf [Teigeler, 1999] verwiesen.

Die Reduktion mit Kohlenwasserstoffen beruht auf dem NO-Recycle-Mechanismus, der im Reburning-Prozess angewendet wird. [Wendt et al., 1972], [Chen et al., 1986], [Thorne et al., 1986], [Seeker, 1992], [Kolb, 1990], [Roby et al., 1987] Wie in Abb. 2.3 schematisch dargestellt, reagieren beim Recycle-Mechanismus unter brennstoffreichen Bedingungen das in der Hauptverbrennung gebildete Stickstoffmonoxid mit Kohlenwasserstoffradikalen

- Bei der *Chemisorption* (chemische Adsorption) werden die Teilchen über eine chemische Bindung an die Oberfläche gebunden. Die Energie der Chemisorption ist sehr viel größer als die der Physisorption und der Prozess ist weitaus selektiver. [Atkins, 1990]

In der Realität haben die meisten Adsorptionsmechanismen Anteile von beiden Sorptionsarten. Die an der porösen Oberfläche eines Katalysators auftretende katalysierte Reaktion lässt sich in mehrere Schritte unterteilen (Abb. 2.4). [Heck et al., 1995]

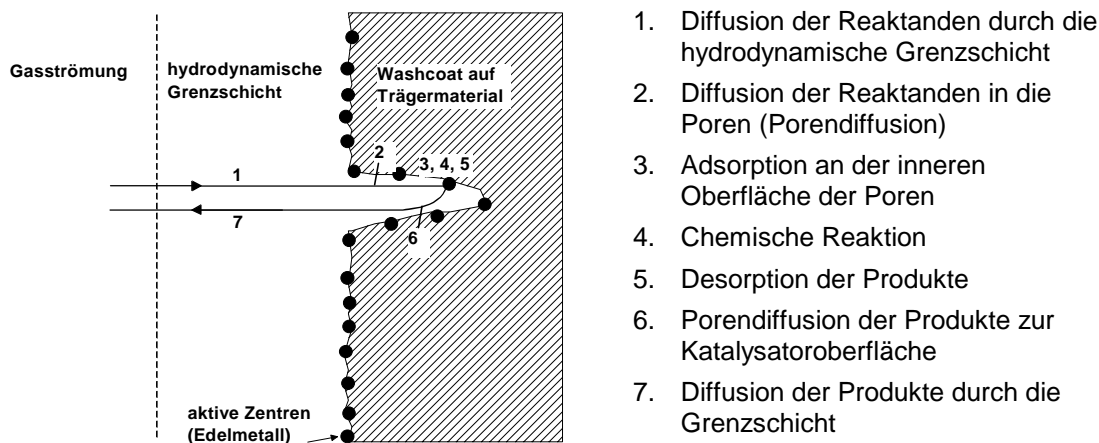


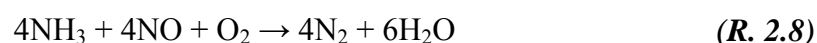
Abb. 2.4: Teilschritte einer katalysierten Gas-Feststoff-Reaktion [Heck et al., 1995], [Harder, 1990], [Voigtländer, 1998]

2.3.1 Kontinuierliche Denoxierung

Unter kontinuierlicher Denoxierung versteht man nachmotorische Stickoxidminderungsverfahren, die durch eine kontinuierliche Reduktionsmittelzugabe Stickoxide im mageren Abgas katalytisch konvertieren. Dabei lässt sich abhängig von der Art des Reduktionsmittels zwischen selektiven und nicht-selektiven Verfahren unterscheiden.

• Selektive katalytische Reduktion mit Ammoniak

Der Mechanismus der selektiven katalytischen Reduktion mit Ammoniak (NH₃-SCR) beruht auf der relativ langsam verlaufenden katalytischen Umsetzung von Stickstoffmonoxid in Gegenwart von Sauerstoff, die nach Reaktion (R. 2.8) ab 200°C hinreichend schnell abläuft. [Maurer et al. 1999], [Hammer et al., 1999], [Busca et al., 1998] Zur Bildung des Stickstoffmoleküls N₂ liefern dabei Ammoniak und Stickstoffmonoxid je ein Stickstoffatom [Busca et al., 1998].



Die Umsetzung des NO₂-Anteils im Abgas erfolgt ohne Beteiligung von Sauerstoff in schneller Reaktion, auch unterhalb 200°C. [Maurer et al. 1999], [Hammer et al., 1999], [Jacob, 1999]



Als NH_3 -SCR-Katalysator werden aufgrund ihrer hohen Selektivität hauptsächlich der TiO_2 -geträgerte Vanadium-Wolfram-Typ eingesetzt [Maurer et al. 1999]. Dabei ist der aktive „Kontakt“ an der Katalysatoroberfläche die Vanadiumkomponente. Wolfram (WO_3) dient zur thermischen Stabilisierung des Vanadiums (V_2O_5), erhöht aber auch die NO_x -Konversionsrate. [Busca et al., 1998]

Für den Fahrzeugeinsatz kann statt des gasförmigen und toxischen Ammoniaks z. B. der ungefährliche Harnstoff ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) oder Ammoniumcarbamat ($\text{NH}_2\text{COONH}_4$) eingesetzt werden. [Marquardt et al., 1999], [Weisweiler, 1998], [Hammer et al., 1999] Für Nutzfahrzeuge sind Systeme mit wässriger Harnstofflösung nahezu serienreif entwickelt. [Hofmann et al., 1999]

Dabei wird die Harnstofflösung in das Abgassystem eingedüst. Durch Thermolyse zersetzt sich im Abgasstrang der Harnstoff $\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$ nach Reaktion (R. 2.10) in Isocyan Säure HNCO und Ammoniak NH_3 . Der Schmelzpunkt von Harnstoff liegt bei 132°C , jedoch beginnt eine langsame, nachweisbare Zersetzung nach Reaktion (R. 2.10) bereits bei 80°C [Kind, 1998]. Aus der Isocyan Säure bildet sich bei der anschließenden Hydrolyse CO_2 und Ammoniak (R. 2.11).



Die Hydrolyse von Isocyan Säure läuft selbst bei hohen Wasserkonzentrationen und Temperaturen bis 800°C sehr langsam ab. Mit einem Hydrolysekatalysator wird eine quantitative Umsetzung gemäß Reaktion (R. 2.11) in einem Temperaturbereich von 180°C bis 550°C erzielt. [Kind, 1998].

• Katalytische Reduktion mit Kohlenwasserstoffen

Die katalytische Reduktion mit Kohlenwasserstoffe (HC-(N)SCR) im mageren Abgas war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. [Burch et al., 1994], [Burch et al., 1997], [Held et al., 1990], [Misono et al., 1998], [Obuchi et al., 1998], [Wahl et al., 1996], [Walker et al., 1995] Die Zugabe des Reduktionsmittels kann entweder aktiv, z. B. durch Kraftstoff-Nacheinspritzung, oder passiv erfolgen. Bei der passiven HC-(N)SCR wird kein zusätzliches Reduktionsmittel bereitgestellt und führt dadurch zu keinem Kraftstoffmehrverbrauch. Da im Gegensatz zur NH_3 -SCR kein zusätzliches Reduktionsmittel mitgeführt werden muss, stellt die HC-(N)SCR die einfachste Methode zur Stickoxidkonversion dar. Nachteil der HC-(N)SCR ist, dass die gewünschte Reaktion der Kohlenwasserstoffe mit NO_x nur als Nebenreaktion abläuft, während das Reduktionsmittel primär mit Sauerstoff reagiert. [Harndorf et al., 1999]

HC-(N)SCR-Katalysatoren stellen bei direkteinspritzenden Ottomotoren in Kombination mit einem 3-Wege-Katalysator eine Alternative zum NO_x -Speicherreduktionsverfahren, jedoch mit eingeschränkten NO_x -Minderungspotential, dar. Dies entspricht dem heutigen

Serienstand für in Europa betriebene magere Ottomotoren. Die NO_x-Minderung in den Magerphasen erfolgt dabei durch einen iridiumhaltigen HC-(N)SCR-Katalysator, der eine geringe N₂O-Selektivität aufweist. [Hori et al., 1997]

2.3.2 NO_x-Speicher-Reduktionsverfahren

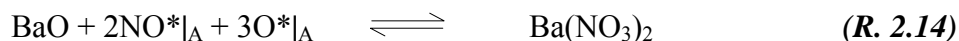
Während bei den obigen Abgasnachbehandlungsverfahren die katalysierte Reaktion von NO_x zu N₂ kontinuierlich unter Luftüberschuss stattfindet, nutzen NO_x-Speicher-Katalysatoren die Eigenschaft, dass Stickoxide an basischen Oberflächen adsorbieren und eine chemische Reaktion mit Katalysatorbestandteilen eingehen können. Klassische NO_x-Speicher-Reduktions-Katalysatoren sind im Prinzip Drei-Wege-Katalysatoren, die durch eine zusätzliche NO_x-Speicherkomponente erweitert wurden. Als Speicherkomponenten können Alkali- oder Erdalkalimetalle, wie z. B. Barium, eingesetzt werden. [Kato, et al., 1992], [Miyoshi et al., 1995], [Takahashi et. al., 1996]

• NO_x-Speichermechanismus

Im Folgenden wird der NO_x-Speichermechanismus eines bariumhaltigen Platinkatalysators, unter Verwendung der Ausführungen von [Mahzoul et al., 1999], [Mahzoul, 1999], [Fridell et al., 1998], diskutiert. Bei technisch relevanten NO_x-Speicherprozessen spielt die katalytische Komponente Platin eine Schlüsselrolle. So adsorbiert an den Platinkontakten des NO_x-Speichers u. a. auch Sauerstoff O₂, Stickstoffmonoxid NO und Stickstoffdioxid NO₂. An den Platinkontakten kann der molekulare Sauerstoff nach Reaktion (R. 2.12) dissoziieren und mit adsorbierten NO* zu Stickstoffdioxid NO₂* reagieren (siehe (R. 2.13)). Die adsorbierten Atome bzw. Moleküle sind in den folgenden Reaktionen mit „*“ gekennzeichnet.



Der Mechanismus unterscheidet zwei Platinkontakte, einmal die, die sich im unmittelbarem Umfeld zu BaO-Kristallen befinden (Pt_A) und die übrigen, die weit von den Speicherplätzen entfernt liegen (Pt_B). Erfolgt die Reaktion (R. 2.13) am Platinkontakt Pt_B, so liegt dieser zu weit entfernt, um eine direkte Reaktion mit der Speicherkomponente BaO einzugehen. Daher wird das an den Platinkontakten Pt_B gebildete bzw. adsorbierte NO₂|_B wieder in die Gasphase abgegeben und kann erneut z. B. an den Pt_A-Kontakten adsorbieren. Parallel können die Reaktion (R. 2.12) und die Reaktion (R. 2.13) auch an den Platinkontakten Pt_A ablaufen. Die an den Platinkontakt Pt_A adsorbierten Bestandteile können durch den unmittelbaren Kontakt zur Speicherkomponente BaO zu Bariumnitrat weiter reagieren ((R. 2.14), (R. 2.15)) [Miyoshi et al., 1995].



Auf der Katalysatoroberfläche gibt es herstellungsbedingt einen Überschuss an Pt_B-Kontakten, so dass die NO₂-Bildung (R. 2.13) aufgrund der Wahrscheinlichkeit vorrangig am Pt_B-Kontakt abläuft. Die Nitratbildung an den Platinkontakten Pt_A erfolgt daher hauptsächlich über die Reaktion (R. 2.15).

Die NO₂-Bildung ist jedoch bei niedrigen Temperaturen kinetisch und bei hohen thermodynamisch gehemmt, so dass unter diesen Bedingungen die Nitratbildung über Reaktion (R. 2.14) an Bedeutung gewinnt.

Parallel zur Bildung findet eine Zersetzung des Bariumnitrats statt. Dabei wächst die Geschwindigkeit der Zersetzungsreaktion mit der Menge an gebildetem Nitrat. [Mahzoul et al., 1999] Neben der Zersetzung von oberflächlich gebildeten Nitraten kommt es zu Diffusionsprozessen. Ist die Oberfläche der aktiven BaO-Partikel belegt, wird die NO_x-Minderung von der Diffusionsgeschwindigkeit in das Partikel und vom Nitraterfall bestimmt. [Hepburn et al., 1996]. In diesem Zustand ist keine vollständige Stickoxidentfernung aus dem Abgas mehr möglich. Der NO_x-Schlupf am Ausgang des NO_x-Adsorbers steigt an. Befinden sich Diffusion und Nitratbildung im Gleichgewicht mit dem Nitraterfall, so ist die Speicherkomponente gesättigt. Es treten keine Konzentrationsänderungen über der Zeit mehr auf. Dieses Gleichgewicht begrenzt die Speicherkapazität bevor alles verfügbare aktive BaO verbraucht ist. [Hepburn et al., 1996], [Mahzoul et al., 1999]

In der Literatur werden auch Bariumnitratbildungsmechanismen diskutiert, bei denen die Nitratbildung nicht direkt aus den Stickoxiden, sondern über Bariumnitrit Ba(NO₂)₂ erfolgt. [Lörch, 1998], [Voigtländer, 1998] Dies beeinflusst nicht die Gültigkeit der Bruttogleichungen der Reaktion (R. 2.14) und der Reaktion (R. 2.15). Ein anderer Mechanismus sieht nicht die Dissoziation des Gasphasensauerstoffes nach Reaktion (R. 2.12) als den Lieferanten für den molekularen Sauerstoff O* der Reaktion (R. 2.15), sondern die Zerfallsreaktion von NO₂* → NO* + O* [Fridell et al., 2000].



Mit Hilfe thermodynamischer Berechnungen lässt sich zeigen, dass BaO in Anwesenheit von Kohlendioxid CO₂ nicht stabil ist und somit unter realen Bedingungen als Ausgangskomponente für den Nitratbildungsprozess unwahrscheinlich ist. Das BaO reagiert im magerem Abgas mit CO₂ zu BaCO₃, wie in Reaktion (R. 2.16) dargestellt. Die Bildung von Ba(NO₃)₂ aus BaCO₃ erfolgt entsprechend über Reaktion (R. 2.17) und Reaktion (R. 2.18). [Lörch, 1998], [Kobayashi et al., 1997] Die Abb. 2.5 veranschaulicht den oben diskutierten Nitratbildungsmechanismus.

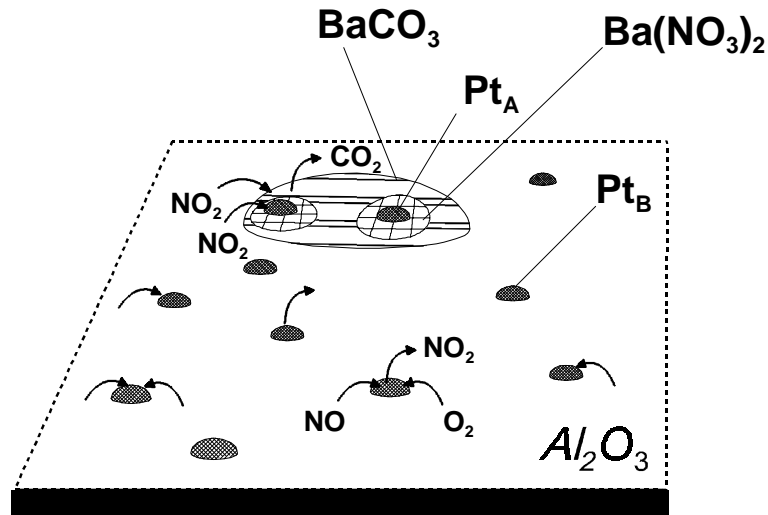


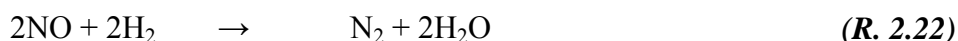
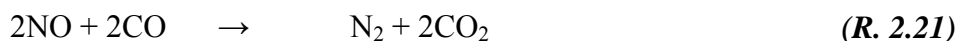
Abb. 2.5: Schematische Darstellung des NO_x-Adsorptionsmechanismus

• NO_x-Speicherregeneration

Die NO_x-Speicherreduktionstechnologie leitet sich aus der 3-Wege-Katalysatortechnik ab. [Miyoshi et al., 1995], [Takahashi et. al., 1996] Bei klassischen 3-Wege-Katalysatoren muss das Luftverhältnis λ in einem engen Fenster zwischen reduzierenden und oxidierenden Bedingungen wechseln, um eine simultane Minderung von CO, HC und NO_x zu erreichen. Der Einsatz einer NO_x-Speicherkomponente (z. B. Barium) ermöglicht eine Vergrößerung der Mageranteile. [Boegner et. al., 1995] Bei Abwesenheit von Sauerstoff kommt es zu einer thermodynamischen Instabilität von Ba(NO₃)₂. [Fridell et al., 1998] Daher zerfällt unter reduzierenden Bedingungen das Ba(NO₃)₂, entsprechend der Reaktion (R. 2.19), zu BaO und bildet BaCO₃ nach Reaktion (R. 2.20). [Kobayashi et al., 1997] Das überschüssige Reduktionsmittel reduziert auch die Edelmetallkontakte. Diese Sauerstoffsene an den Edelmetallkontakten Pt_A beschleunigt den Nitratzerfall nach Reaktion (R. 2.19). [Fridell et al., 1998]



Das entstandene NO kann entweder direkt an den reduzierten Platinkontakten Pt_A oder indirekt an den reduzierten Platinkontakten Pt_B zu N₂ reagieren. Als Reduktionsmittel wird Wasserstoff (H₂) und Kohlenmonoxid (CO) bevorzugt [Fendeleur et al., 1999], so dass sich die Stickstoffbildung nach folgenden Summenformeln ergibt:



Prinzipiell eignen sich alle Alkali- und Erdalkalimetalle zur Speicherung von Stickoxiden. [Kobayashi et al., 1997] Jedoch beeinflusst die Basizität der NO_x-Speicherkomponente nicht nur die Stabilität der gebildeten Nitrates, sondern auch die katalytische Aktivität des Edelmetalls und damit die Fähigkeit, die freigesetzten Stickoxide zu konvertieren. Barium stellt den besten Kompromiss aus beidem dar. [Miyoshi et al., 1995] Als katalytisch aktive

Komponente zeigt eine Mischung aus Platin und Rhodium die höchsten NO_x-Konversionsraten im Mager/Fett-Wechselbetrieb. [Kobayashi et al., 1997]

Dieses Prinzip ermöglicht eine verbrauchsoptimierte Betriebsstrategie in der Magerphase, die durch kurze Wechsel der Stöchiometrie unterbrochen wird. Das Bereitstellen einer reduzierenden Umgebung erfolgt bei Ottomotoren über eine kurzzeitige, unterstöchiometrische (homogene) Verbrennung [Miyoshi et al., 1995], [Takahashi et al., 1996], [Voigtländer, 1998]. Die überschüssigen Kraftstoffbestandteile reagieren mit dem gespeicherten Sauerstoff und gespeicherten Stickoxiden [Marshall et al., 1999]. Die NO_x-Speicherregeneration wird beendet, wenn die Nitratzerlegung so langsam geworden ist, dass es zu einer Emission von Reduktionsmittel käme. Diese Strategie ist analog auf den Dieselmotor übertragbar. [Pischinger et al., 1996], [Sasaki et al., 1996], [Pott et al., 1999], [Krämer et al., 1998] Die inhomogene Betriebsweise des Dieselmotors erfordert jedoch Strategien, die bei abnehmendem Luftverhältnis eine erhöhte Partikelbildung vermeiden bzw. minimieren. [Jacob, 1999], [Sasaki et al., 1996], [Takeshima et al., 1993]

Der resultierende Mehrverbrauch für die NO_x-Speicherregeneration setzt sich zusammen aus dem Reduktionsmittelbedarf für die Beseitigung des Gasphasensauerstoffes und des adsorbierten Sauerstoffes, sowie für die Zersetzung der gespeicherten Nitrate und Konversion der Stickoxide. [Voigtländer, 1998], [Larsson et al., 1999] Aus der starken Abmagerungsfähigkeit des dieselmotorischen Brennverfahrens und den damit erhöhten Reduktionsmittelbedarf für die Oxidation des Gasphasensauerstoffes ergibt sich ein weiterer Nachteil zu mageren Ottomotoren.

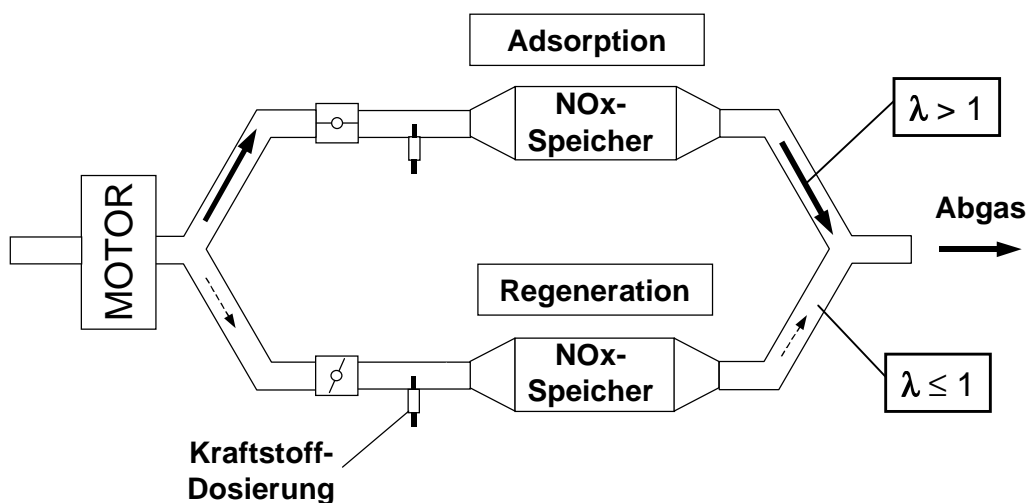


Abb. 2.6: Schema zur nachmotorischen NO_x-Speicherregeneration

Ein anderer Ansatz zur NO_x-Speicherregeneration ist eine nachmotorische Generierung des λ -Wechsels. Eine zweiflutige Abgasanlage mit parallel angeordneten NO_x-Speichern und nachmotorischer Kraftstoff-Dosierung könnte einerseits den Mehrverbrauch durch verminderten Gasphasensauerstoff und andererseits die Partikelemission absenken. Entsprechend der Abb. 2.6, wird, während der Regenerationsphase bis auf einen minimalen Abgasstrom für den Reduktionsmitteltransport, das gesamte Abgas über den

anderen NO_x-Speicherkatalysator geleitet. Mit Beendigung der Regeneration ist eine Stickoxidspeicherung über beide Adsorber möglich. [Pott, 1997]

Während bei der innermotorischen Reduktionsmittelerzeugung der Dieselkraftstoff durch Crack- und Oxidationsprozesse weitgehend aufbereitet wird, muss bei der nachmotorischen Reduktionsmittelbereitstellung die Aufbereitung durch einen katalysierten Prozess im NO_x-Speicher erfolgen, da die NO_x-Speicherregeneration vorrangig mit CO und H₂ abläuft (siehe (R. 2.21) und (R. 2.22)) [Fendeleur et al., 1999], [Ricardo, 1999].

- **Sulfatisierung des NO_x-Speichers**

Alkali- und Erdalkali bilden neben Nitraten und Carbonaten, die weitaus stabileren Sulfate [Miyoshi et al., SAE 950809], [Hepburn et al., 1996]. Die in mineralischen Kraftstoffen enthaltenen Schwefelkomponenten werden im Brennraum zu SO₂ oxidiert. Im NO_x-Speicherkatalysator reagiert am Edelmetall das SO₂ zum thermodynamisch stabileren SO₃ (R. 2.23), das zusammen mit Bariumoxid BaSO₄ bildet (R. 2.24) [Asanuma et al., 1999]. Während sich die Nitrate unter reduzierenden Bedingungen schnell zersetzen lassen, findet ein langsamer Zerfall der Sulfate erst bei hohen Temperaturen statt. [Guyon et al., 1998], [Dou et al., 1998] Der im Kraftstoff enthaltene Schwefel wird nahezu vollständig im NO_x-Speicher akkumuliert. [Günther et al., 1998] SO₂ wirkt sich so auf zweifache Weise nachteilig aus, einerseits konkurrieren SO₂ und NO_x um die Barium-Speicherplätze, und andererseits wird die NO_x-Speicherkapazität durch gebildetes BaSO₄ dauerhaft gemindert. [Brogan et al., 1995], [König, 1999]. Eine weitgehende Wiederherstellung der NO_x-Konversion kann unter reduzierenden Bedingungen erst bei Temperaturen von über 600°C erreicht werden. [Guyon et al., 1998].



Das NO_x-Speicherreduktionsverfahren wird in Japan bei magerbetriebenen Ottomotoren in Serie eingesetzt*. Auf dem europäischen Markt unterblieb die Einführung vor allem wegen der wesentlich höheren Schwefelanteile im Kraftstoff[†]. Dieser Schwefelgehalt führt bereits nach kurzen Betriebszeiten zu einer starken Abnahme der NO_x-Konversionsrate.

Durch eine kennfeldgesteuerte Desulfatisierung kann bei Ottomotoren die NO_x-Konversion wieder erhöht werden [Ketfi-Cherif et al., 2000], [Asik et al., 2000], [Golovin et al., 2000]. Bei Dieselmotoren hängt eine Markteinführung des NO_x-Speicherreduktionskatalysators wesentlich von der Darstellung eines Desulfatisierungskonzeptes ab.

* In Japan liegt der marktübliche Schwefelgehalt für „Premium Gasoline (RON 100)“ bei 10ppm [Tauscher et al., 1999]

[†] Heutiger Schwefelgrenzwert für Ottokraftstoffe: 350ppm;
Schwefelgrenzwert in Europa ab 2005: 50ppm [EU-Direktive 98/69/EC]

2.4 NO_x-Minderung mittels selektiver NO_x-Rückführung (SNR)

Die selektive NO_x-Rückführung (SNR) ist ein Verfahren zur Minderung von Stickoxiden für Diesel- und magerbetriebene Ottomotoren. Das Ziel von SNR ist ein NO_x-Abbau im mageren Abgas durch NO_x-Adsorption und anschließender selektiver Rückführung und Zersetzung der Stickoxide während des Verbrennungsprozesses. [Kruttsch et al. 1998]

Abb. 2.7 stellt den schematischen Aufbau des SNR-Systems dar. Analog zum Prinzip der nachmotorischen NO_x-Speicherregeneration (Abb. 2.6) werden zwei NO_x-Speicher alternierend mit Rohabgas beaufschlagt und dieses von Stickoxiden befreit. Die Stickoxide werden dabei nicht auf der Katalysatoroberfläche reduziert, sondern thermisch mit Hilfe eines Spülstroms desorbiert. Der mit Stickoxiden angereicherte Spülstrom wird in die Ansaugluft zurückgeführt. Da die Stickoxide thermodynamisch instabil sind, sollen diese bei den im Brennraum herrschenden Reaktionsbedingungen zu N₂ und O₂ reagieren. [Boegner et al., 1994]

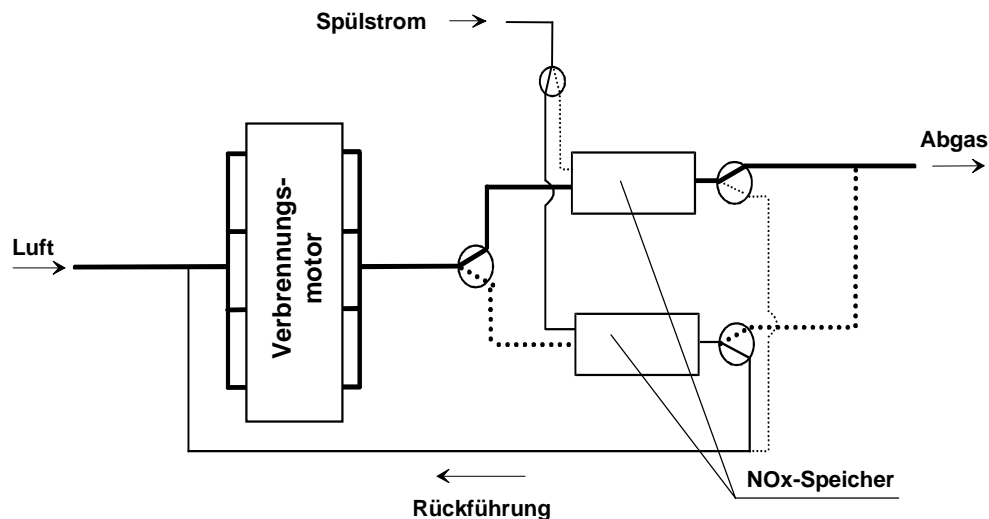


Abb. 2.7: Schema der selektiven NO_x-Rückführung

Somit setzt sich die NO_x-Reduktion beim SNR-Verfahren aus zwei voneinander unabhängigen Prozessen, die nachmotorische NO_x-Speicherregeneration durch Desorption und die innermotorische NO_x-Konversion, zusammen. Die NO_x-Speicherung findet nach dem in Kap. 2.3.2 beschriebenen Mechanismus statt.

2.4.1 NO_x-Speicherregeneration bei SNR

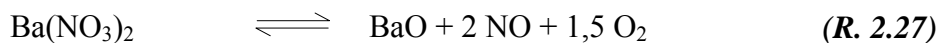
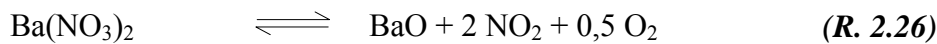
Das Massenwirkungsgesetz und das Prinzip von Le Chatelier* zeigen die Möglichkeiten das Gleichgewicht einer chemischen Reaktion zu beeinflussen. [Riedel, 1994] Bei der NO_x-Speicherregeneration durch λ -Wechsel verschiebt sich, durch die Änderung des Sauerstoffpartialdruckes, das Gleichgewicht von Ba(NO₃)₂ zum BaO, entsprechend des

* Auch als „Prinzip des kleinsten Zwangs“ bezeichnet

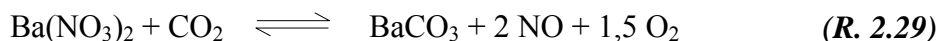
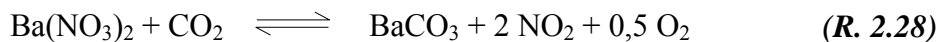
Massenwirkungsgesetzes für heterogene Reaktionen. Bei der NO_x-Speicherregeneration im SNR-Verfahren wird durch Temperaturänderung in das chemische Gleichgewicht von Nitratbildung und Nitratzerfall eingegriffen. Dieses kann mit Hilfe eines kleinen heißen Gasstroms verwirklicht werden [Boegner et al., 1994].

Wie bereits in Kap. 2.3.2 ausgeführt kann sich Ba(NO₃)₂ in BaO zersetzen oder zu BaCO₃ reagieren. Es wird in der Literatur aber auch die Bildung von Bariumhydroxid Ba(OH)₂ diskutiert. [Lörch, 1998], [Kobayashi et al., 1997] Mit Hilfe einer Thermodynamik-Datenbank lassen sich die Gleichgewichtskonstanten möglicher Ba(NO₃)₂-Zersetzungsreaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur berechnen. Es wird jeweils von einer NO- und NO₂-Bildung ausgegangen, da bei Sauerstoffüberschuss NO und NO₂ über die Bodensteingleichung im Gleichgewicht stehen. Folgende Reaktionen werden untersucht:

1. Die thermische Zersetzung von Ba(NO₃)₂ in BaO:



2. Die Zersetzung von Ba(NO₃)₂ durch Reaktion mit CO₂:



3. Die Zersetzung von Ba(NO₃)₂ durch Reaktion mit gasförmigem Wasser H₂O(g):

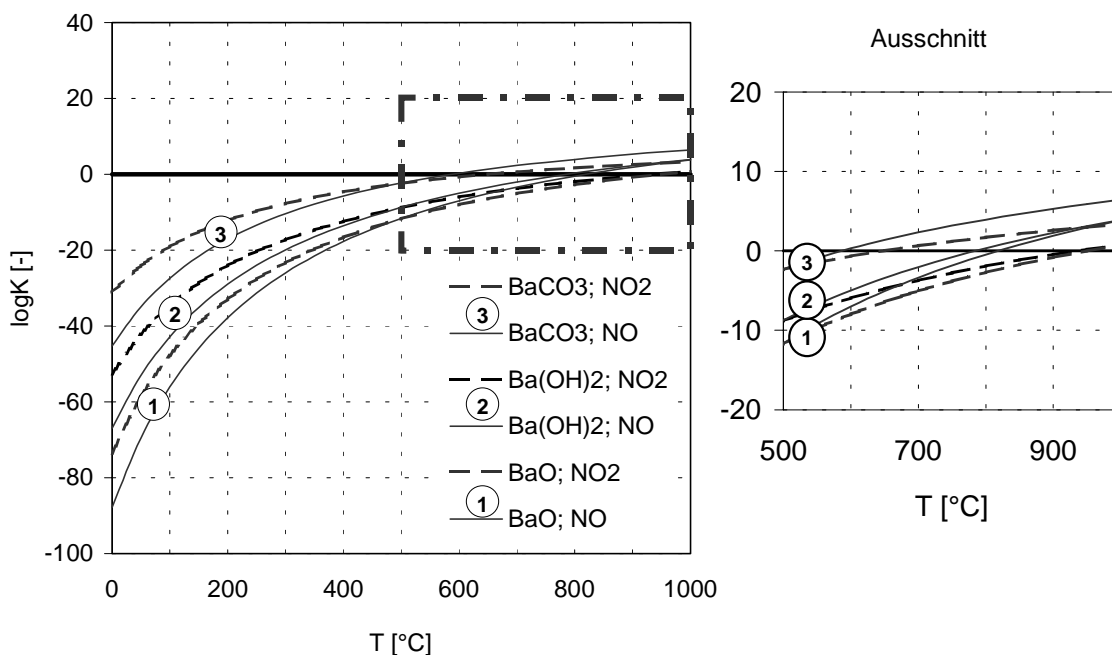
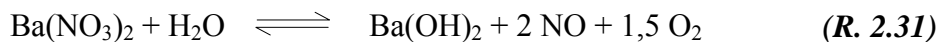
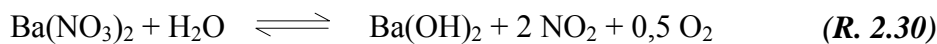


Abb. 2.8: Gleichgewichtskonstante log K der Reaktionen (R. 2.26) bis (R. 2.31)

Für obige Reaktionen wird die Gleichgewichtskonstante K (bzw. $\log K$) in Abhängigkeit von der Temperatur mit Thermodynamiksoftware HSC-Chemistry (Version 4.0) berechnet. In Abb. 2.8 ist die Gleichgewichtskonstante $\log K$ über eine Temperatur von 0 bis 1000°C aufgetragen. Wenn die Gleichgewichtskonstante positiv ist, verläuft eine Reaktion von den Edukten zu den Produkten (von links nach rechts). D. h. bis ca. 600°C verläuft keine der obigen Reaktionen freiwillig ab. Die Reaktion zu BaCO_3 setzt bei den niedrigsten Temperaturen ein. Grundsätzlich gilt, je kleiner die Gleichgewichtskonstante ausfällt, desto stabiler sind die Edukte. D. h. zwischen 0 und 800°C sind die Reaktionen zum Carbonat thermodynamisch am günstigsten, die Zersetzung zum Oxid (und Hydroxid) gewinnt erst oberhalb von 800°C an Bedeutung.

Die Abb. 2.8 liefert somit einen methodischen Ansatz zur Regeneration des NO_x -Speichers ohne jeglichen Reduktionsmitteleinsatz. Die bei der thermischen Zersetzung von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ freigewordenen Stickoxide werden zusammen mit dem Spülstrom in die Ansaugluft zurückgeführt.

2.4.2 NO_x -Reduktion bei SNR

Die Konversion der Stickoxide findet beim SNR-Verfahren im Brennraum statt. Zeldovich untersuchte 1946 den NO -Abbau in Wasserstoff/Luft-Gemischen. Dabei erhöhte er die NO -Zudosiermenge bei verschiedenen Luftverhältnissen bis ein Gleichgewicht zwischen den zudosierten und emittierten Stickoxiden vorlag. Diese Konzentration $\{\text{NO}\}$ setzt er ins Verhältnis zur Gleichgewichtskonzentration $[\text{NO}]$, basierend auf thermodynamische Berechnung. Wie aus Abb. 2.9 hervorgeht, liegt bis 2450K das Gleichgewicht zwischen $\{\text{NO}\}/[\text{NO}]$ konstant nahezu bei eins. Bei Temperaturen über 2500K nimmt das Verhältnis ab. Dies

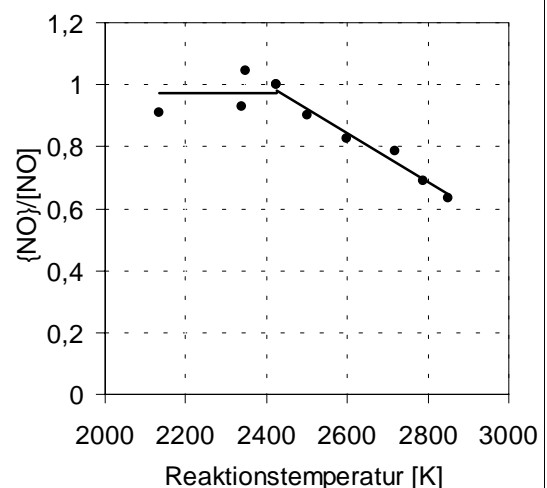


Abb. 2.9 Verhältnis von dosierter NO -Konzentration $\{\text{NO}\}$ zu thermodynamisch erwarteter $[\text{NO}]$ [Zeldovich, 1946]

bedeutet, ab 2500K findet ein NO -Abbau während der Verbrennung statt. Zeldovich folgert daraus, dass der NO -Abbau von thermischer Natur ist. Er analysierte auch die Geschwindigkeitskonstanten für den NO -Abbau. Dabei stellte er einen direktproportionalen Zusammenhang zwischen der Konzentration der abgebauten Stickoxide und dem Quadrat der gebildeten NO_x -Konzentration fest. [Zeldovich, 1946]

An realen Motoren wurde der Einfluss von den im rückgeführten Abgasstrom enthaltenen Schadstoffen untersucht [Grundmann, 1995], [Plee et al., 1981]. Plee et al. (1981) dosierten NO in die Ansaugluft eines Vorkammer-Dieselmotors und schlossen aufgrund eines Abbaus von 16% der zudosierten NO -Menge, dass die Rückführung von Stickoxiden

zu einer Zunahme der NO_x-Emission führt. Grundmann (1995) ermittelte in Stichversuchen an einem direkteinspritzenden stationären Dieselmotor, dass das Maß des NO_x-Abbaus ungefähr dem Reziprokwert des Verbrennungsluftverhältnisses entspricht.

Zur Bestimmung der NO_x-Konversion beim SNR-Verfahren wurde an einem Diesel- und an einem Ottomotor NO-Dosierexperimente durchgeführt. [Jung, 1994], [Krutzsich et al. 1998] Die innermotorische NO_x-Konversion stellt den NO_x-Minderungsanteil an rückgeführten bzw. dosierten Stickoxiden dar, der während des Verbrennungsprozess reduziert wird. Dabei wird die innermotorische NO_x-Konversionsrate auf die Menge an dosierten Stickoxide bezogen (s. a. Kap. 4.1.1).

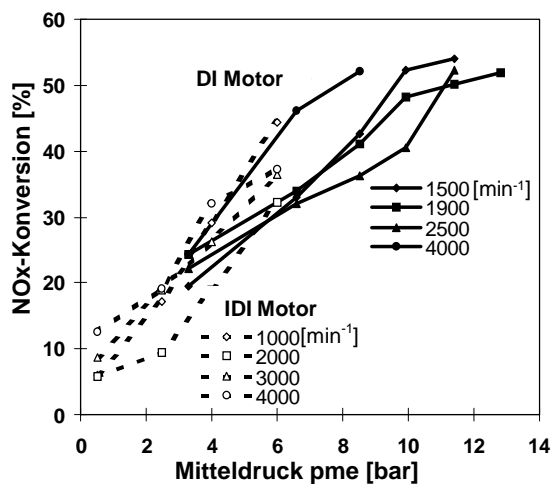


Abb. 2.10: NO_x-Konversion eines Vorkammer IDI-Dieselmotors und eines DI-Dieselmotor [Krutzsich et al., 1998]

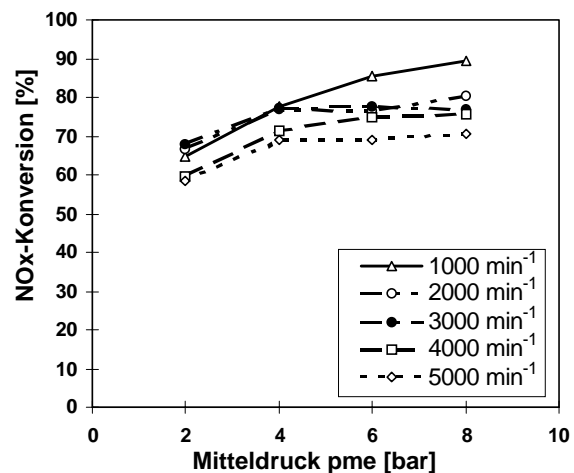


Abb. 2.11: NO_x-Konversion eines 2,2l Ottomotors bei stöchiometrischem Luftverhältnis in Abhängigkeit von der Last und Drehzahl [Krutzsich et al., 1998]

Krutzsich et al. (1998) untersuchten die NO_x-Konversion beim SNR-Verfahren durch NO-Zudosierexperimente an verschiedenen Motorentypen. In Abb. 2.10 ist die NO_x-Konversionsrate für einen turboaufgeladenen DI-Dieselmotor und IDI-Saugdieselmotor dargestellt. Beide Motoren zeigen ähnliche Abhängigkeiten in Last und Drehzahl. Die Konversionsrate nimmt stark mit der Last zu, während der Drehzahleinfluss nur gering ist. Dabei wird eine maximale Konversionsrate von 55% bei Volllast erreicht. Daraus wird gefolgert, dass die NO_x-Konversion in Wechselwirkung mit der Verbrennungstemperatur und dem Luftverhältnis steht.

In Abb. 2.11 sind die Zudosierergebnisse von einem bei $\lambda=1$ betriebenen Ottomotor dargestellt, die eine maximale NO_x-Konversionsrate von 90% aufzeigen. Die NO_x-Konversionsrate nimmt dabei mit zunehmender Drehzahl und fallender Last bis auf 55% ab. Daraus folgern Krutzsich et al. (1998), dass die NO_x-Konversionsrate direkt von der Verbrennungstemperatur und Verweilzeit abhängt. Die Variation des Luftverhältnisses von $\lambda=0,96$ auf $\lambda=1,14$ führte beim homogenen Ottomotor zu einer starken Abnahme der Konversionsrate von 80% auf 50%.

Weitere sehr umfangreiche Untersuchungen zum innermotorischen NO-Abbau wurden von Jung (1994) an einem Vorkammer-Dieselmotor durchgeführt. Jung (1994) macht folgende Aussagen:

- Es gibt zwischen der Dosierung von NO und NO₂ keinen Unterschied hinsichtlich des Konversionsverhaltens.
- Die Abhängigkeit der NO_x-Konversion von der zudosierten NO-Konzentration ist nur gering. Die NO_x-Konversion nimmt mit zunehmender NO-Dosierung leicht zu.
- Eine zusätzliche Kraftstoffeinspritzung in den Brennraum bei früher oder später Kurbelwinkellage bietet kein zusätzliches Reduktionspotential.
- Zusätzliche Propan- und CO-Zudosierung hatte nur geringen bzw. keinen Einfluss auf die NO_x-Konversion.
- Abgasrückführung führt im Schwachlastbereich zu keinen oder geringen Änderungen in der NO_x-Konversion. Im Volllastbereich bei sehr hohen Rückföhraten ist ein starker Anstieg der NO_x-Konversion bis auf 80% zu verzeichnen.

Zur Klärung der chemischen Reaktionen die eine innermotorische NO-Reduktion bewirken, führten Krutzsch et al. (1998) numerische Studien durch. Dabei wurde in einem homogenen, adiabaten Reaktor der Zylinderdruckverlauf einer ottomotorischen Verbrennung nachgebildet. Die thermodynamischen Eigenschaften und Reaktionsraten stammen aus der CHEMKIN Datenbank, unter Verwendung eines detaillierten Reaktionsmechanismus für Kraftstoffzerfall (Heptan) und Stickstoffchemie. Das kinetische Modell kann, aufgrund der Annahme eines nulldimensionalen, d. h. nur von der zeitabhängigen, idealen Verbrennungsprozesses ohne Wärmeverluste die absolute NO-Konzentration nicht voraussagen. Jedoch hilft es die relativen Änderungen zu analysieren, die sich aus der Dosierung von NO ergeben. In Abb. 2.12 ist die NO-Bildung ohne und mit einer Dosierung von 2000ppm NO für die stöchiometrische Verbrennung von Luft mit Heptan über den Kurbelwinkel dargestellt. Die durchgezogene Linie in Abb. 2.12 entspricht den NO-Verlauf mit Dosierung, während die gestrichelte Linie der NO-Verlauf ohne NO-Dosierung darstellt.

Beim Verdichtungsprozess kommt es zu Abbaureaktion des Kraftstoffes. Dabei reagiert (siehe Abb. 2.12) zwischen 0 und 10°KWnOT das dosierte NO zu NO₂; entsprechend der Reaktion: $\text{NO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$. Mit der Zündung (10°KWnOT) zerfällt das gebildete NO₂

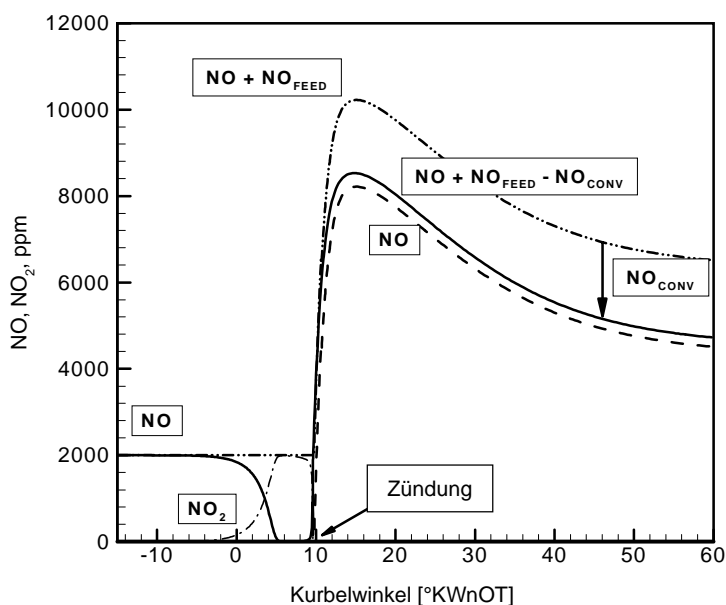


Abb. 2.12: Vergleich der NO Bildung mit und ohne Zudosierung [Krutzsch et al. 1998]

fast vollständig wieder in NO. Die Fremdzündung führt zu einer spontanen thermischen NO-Bildung. Dabei liegt die NO-Kurve mit Dosierung (—) nur knapp oberhalb der undosierten (---). Die algebraische Addition der dosierten Stickoxide zu dem NO-Verlauf ohne Dosierung (-...-) zeigt einen ca. 90% NO-Abbau in der Flammenfront.

In der Abb. 2.13 ist die NO-Minderung aufgeschlüsselt in die thermischen NO-Bildungsreaktionen und die übrigen Reaktionen ($\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ + nicht-thermische). Die gestrichelte Linie entspricht dem undosierten Fall (Referenz). Die oberen Linien in der

Abb. 2.13 stellen ausschließlich die thermische NO-Bildung dar. Hier liegt die NO-Bildung im dosierten Fall unterhalb des undosierten. Die Differenz zwischen dosiertem und undosiertem Fall ($\Delta \text{NO}_{\text{th}}$) ergibt den thermischen NO-Minderungsanteil, hervorgerufen durch die Anwesenheit von 2000ppm NO. In der unteren Hälfte von Abb. 2.13 sind die NO_x-Summenkurven ohne thermische Anteile dargestellt. Ab ca. 50°KW_nOT liegt im undosierten Fall praktisch nur noch thermisch gebildetes NO vor. Die Differenz der beiden Linien entspricht dem nicht-thermischen Minderungsanteil. Hauptverantwortlich für die NO-Reduktion im nicht-thermischen Anteil ist die Reaktion (R. 2.32).

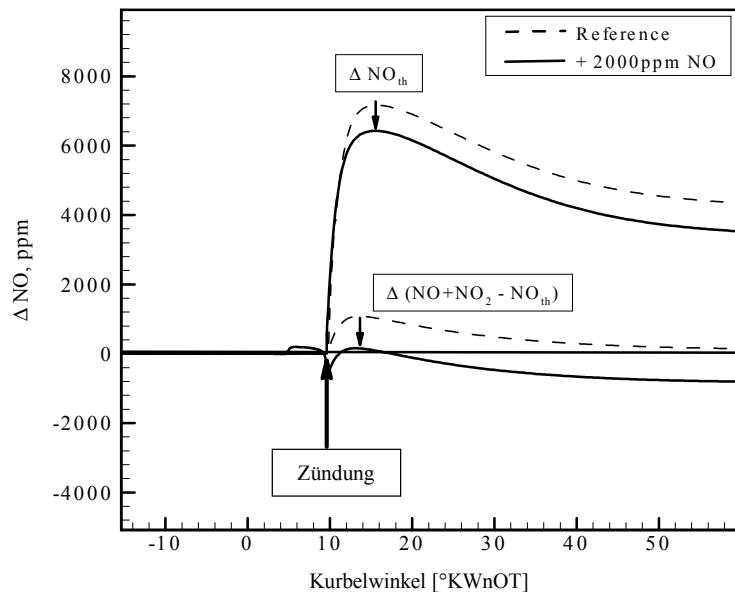
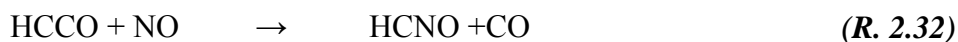


Abb. 2.13: Thermischer NO-Minderungsanteil (NO_{th}) und nicht-thermischer Minderungsanteil von NO_{dos} [Krutzsich et al. 1998]



Ein Vergleich der beiden Minderungsanteile zeigt, dass die NO_x-Konversion beim SNR-Prozess sich zu etwa gleichen Teilen aus einer geminderten thermischen NO-Neubildung und aus einem nicht-thermischen NO-Abbau zusammensetzt.

3. Untersuchung des NO_x-Adsorbers

3.1 Versuchsmethodik

3.1.1 Zielsetzung und Definitionen

Bei SNR erfolgt die NO_x-Minderung durch einen NO_x-Speicherkatalysator, der anders als beim NO_x-Speicher-Reduktionsverfahren, thermisch regeneriert wird. Wie in Kap. 2.4.1 ausgeführt, lassen sich die Produkte einer chemischen Speicherreaktion, wie z. B. Ba(NO₃)₂, thermisch zersetzen.

Ziel der Untersuchungen in diesem Abschnitt ist es Einflussgrößen auf das Regenerationsverhalten des NO_x-Speichers zu ermitteln. Da die NO_x-Speicherregeneration von den NO_x-Speicherbedingungen, wie z. B. Abgastemperatur und Abgaszusammensetzung, abhängt, kann das Regenerationsverhalten nicht ohne Berücksichtigung des NO_x-Speicherprozesses charakterisiert werden. Dazu werden systematische Parameterstudien in einer Katalysator-testanlage durchgeführt.

Im Kap. 2.3 wurden die Ausdrücke „Adsorption“ und „Desorption“ im Zusammenhang mit atomaren bzw. molekularen Oberflächenwirkungen eingeführt. Diese Begriffe, die zur Beschreibung mikroskopischer Vorgänge dienen, werden auch für makroskopische verwendet. So wird eine NO_x-Minderung von NO_x-Speichereingang zu -ausgang als *NO_x-Adsorption*, während eine Netto-Freisetzung im NO_x-Speicher als *NO_x-Desorption* bezeichnet wird. Die Verwendung der Begriffe *Adsorption* und *Desorption* im makroskopischen Sinne vernachlässigt dabei die Tatsache, dass auf der NO_x-Speicheroberfläche Adsorptions- und Desorptionsvorgänge gleichzeitig mit unterschiedlicher Ausprägung ablaufen (s. a. Kap. 2.3.2).

Zur Beurteilung und zum Vergleich der Adsorptions- und Desorptionseigenschaften eines NO_x-Speichers ist die Einführung von Kenngrößen notwendig. Das Verhältnis des Abgasvolumenstroms im Normzustand \dot{V}_n zum Katalysatorvolumen V_{Kat} bezeichnet man als *Raumgeschwindigkeit S.V.* (Space Velocity). Der Kehrwert ist ein Maß für die Verweilzeit im Katalysator. Dabei stellt die Raumgeschwindigkeit, neben Temperatur und Gaszusammensetzung, eine wesentliche Kenngröße von Abgasnachbehandlungssystemen dar.

$$\text{S.V.} = \frac{\dot{V}_n}{V_{\text{Kat}}} \quad \text{in } [h^{-1}] \quad (3.1)$$

Das Katalysatorvolumen definiert sich als das Volumen, das die äußeren geometrischen Abmessungen des Monolithen umschließt. [Heck et al., 1995]

Eine wichtige Kenngröße eines NO_x-Speichers stellt die *NO_x-Speicherkapazität ρ_{ads}* dar. Die NO_x-Speicherkapazität ist die auf das Katalysatorvolumen V_{Kat} bezogene maximale adsorbierbare NO_x-Masse $m_{\text{ads,max}}$ (Speicherdichte) und lässt sich mit Hilfe der Gleichung

(3.2) und der Gleichung (3.3) errechnen. Aufgrund des Tiefenspeichervermögens von NOx-Adsorbentien wird die NOx-Speicherkapazität in dieser Arbeit nicht bei vollständiger Sättigung bestimmt, sondern bei einem definierten NOx-Schlupf, z. B. bei 95%-NOx-Durchbruch.

$$\rho_{\text{ads}} = \frac{m_{\text{ads,max}}}{V_{\text{Kat}}} = \frac{m_{\text{ads},t \rightarrow \infty}}{V_{\text{Kat}}} \text{ bzw. } \rho_{\text{ads}} = \frac{m_{\text{ads},95\%}}{V_{\text{Kat}}} \quad (3.2)$$

Dabei werden alle gespeicherten Stickoxide als Stickstoffdioxid (NO₂) ausgewiesen. Unter der Annahme eines idealen Gases mit dem Normvolumen V_n^* lässt sich die bezogene adsorbierte Masse zum Zeitpunkt t ($\rho_{\text{ads},t}$) mit Hilfe des Abgasvolumenstromes und der NOx-Konzentrationen am Adsorbereingang $[\text{NOx}]_{\text{ein}}$ und Adsorbereingang $[\text{NOx}]_{\text{aus}}$, entsprechend der Gleichung (3.3), ermitteln.

$$\begin{aligned} \rho_{\text{ads},t} &= \frac{m_{\text{ads},t}}{V_{\text{Kat}}} = \frac{M_{\text{NO}_2}}{V_{\text{Kat}}} \int_{t_0=0}^{t_1=t} (\dot{n}_{\text{ein}} - \dot{n}_{\text{aus}}) dt \\ &= \frac{M_{\text{NO}_2}}{V_{\text{Kat}} \cdot V_n^*} \int_{t_0=0}^{t_1=t} (([\text{NOx}]_{\text{ein}} - [\text{NOx}]_{\text{aus}}) \cdot \dot{V}_{\text{Abg}}) dt \end{aligned} \quad (3.3)$$

Die *Adsorptionseffizienz* $\eta_{\text{ads},t}$ ist als weitere Kenngröße ein Maß für die Qualität der NOx-Minderung. Sie stellt den Wirkungsgrad der NOx-Minderung für ein Zeitintervall dar. Nach Gleichung (3.4) lässt sich die Adsorptionseffizienz zum Zeitpunkt t mit einem bestimmten Integral über die erfasste NOx-Konzentration am Adsorbereingang $[\text{NOx}]_{\text{ein}}$ und Adsorbereingang $[\text{NOx}]_{\text{aus}}$ berechnen.

$$\eta_{\text{ads},t} = \frac{n_{\text{ads},t}}{n_{\text{ein},t}} = \frac{\int_{t_0=0}^{t_1=t} (\dot{n}_{\text{ein}} - \dot{n}_{\text{aus}}) dt}{\int_{t_0=0}^{t_1=t} \dot{n}_{\text{ein}} dt} = 1 - \frac{\int_{t_0=0}^{t_1=t} [\text{NOx}]_{\text{aus}} dt}{\int_{t_0=0}^{t_1=t} [\text{NOx}]_{\text{ein}} dt} \quad (3.4)$$

Die Qualität der Desorption lässt sich mit Hilfe des *Desorptionsgrades* η_{des} beurteilen. Bei den hier durchgeführten Messungen erfolgt die Speicherregeneration durch temperaturprogrammierte Desorption (TPD). Mit Beginn der Desorption wird die Temperatur im Reaktor T_{Kat} proportional zur Zeit t mit der Rampenfunktion K_T erhöht Gleichung (3.5)).

$$K_T = \frac{dT_{\text{Kat}}}{dt} = \text{const.} \quad (3.5)$$

Die bezogene Desorptionsmasse ρ_{des} lässt sich analog zur Speicherkapazität definieren (Gleichung (3.6)). Dabei wird die Desorptionstemperatur auf 550°C begrenzt.

$$\rho_{\text{des}} = \frac{m_{\text{des,max}}}{V_{\text{Kat}}} = \frac{m_{\text{des}, T_{\text{Kat}}=550^{\circ}\text{C}}}{V_{\text{Kat}}} \quad (3.6)$$

Entsprechend der obigen Annahmen kann die desorbierte bezogene Masse zum Zeitpunkt t bzw. für die Temperatur T_{Kat} mit der Gleichung (3.7) bestimmen werden.

$$\begin{aligned} \rho_{\text{des}, T_{\text{Kat}}, t} &= \frac{m_{\text{des}, T, t}}{V_{\text{Kat}}} = \frac{M_{\text{NO}_2}}{V_{\text{Kat}}} \int_{t_0=t_{\text{ads}, E}}^{t_1=t} (\dot{n}_{\text{NOx}, \text{aus}} - \dot{n}_{\text{NOx}, \text{ein}}) dt \\ &= \frac{M_{\text{NO}_2}}{V_{\text{Kat}} \cdot V_n^*} \int_{t_1=t_{\text{ads}, E}}^{t_1=t} (([\text{NOx}]_{\text{aus}} - [\text{NOx}]_{\text{ein}}) \cdot \dot{V}_{\text{Abg}}) dt \\ &= \frac{M_{\text{NO}_2}}{V_{\text{Kat}} \cdot V_n^*} \int_{T_0=T_{\text{ads}}}^{T_1=T_{\text{Kat}}} (([\text{NOx}]_{\text{aus}} - [\text{NOx}]_{\text{ein}}) \cdot \frac{\dot{V}_{\text{Abg}}}{K_T}) dT_{\text{Kat}} \end{aligned} \quad (3.7)$$

Der Desorptionsgrad $\eta_{\text{des}, T_{\text{Kat}}, t}$ zum Zeitpunkt t und zur Temperatur T_{Kat} bezieht sich auf die zum Ende der Adsorptionsphase gespeicherten Stickoxide (Gleichung (3.8)). Beim Desorptionsgrad „Eins“ liegt eine vollständige Desorption der adsorbierten NOx-Masse vor.

$$\eta_{\text{des}, t} = \frac{\rho_{\text{des}, T_{\text{Kat}}, t}}{\rho_{\text{ads}, t_{\text{des}}=0}} = \frac{m_{\text{des}, T_{\text{Kat}}, t}}{m_{\text{ads}, t_{\text{des}}=0}} \quad (3.8)$$

3.1.2 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

• Versuchsaufbau

Die wichtigsten Randbedingungen, die das Verhalten eines Katalysators charakterisieren, sind die Abgaszusammensetzung, die Abgastemperatur und die Raumgeschwindigkeit. In einem realen Abgasnachbehandlungssystem sind diese Randbedingungen an das Betriebsverhalten des Verbrennungsmotors gekoppelt und können nur bedingt unabhängig voneinander variiert werden. Die Grundsatzuntersuchungen wurden daher in einer Katalysator-testanlage durchgeführt, die eine Analyse des NOx-Speicherkatalysators bei definierten Randbedingungen zulässt.

Die Abb. 3.1 zeigt den schematischen Aufbau der Testanlage. Die Anlage lässt sich in drei Teileinheiten untergliedern:

Gaslieferanten: Die Reaktoreinheit kann entweder mit synthetischen Gasen und Gasmischungen aus Druckgasbehältern oder mit motorischem Abgas beaufschlagt werden. Das reale Abgas wird mit einem direkteinspritzenden Dieselmotor 1D31Z der Fa. Hatz erzeugt. Das Betriebsverhalten und damit die Abgaszusammensetzung kann mit einer elektromagnetischen Belastungseinheit verändert werden. Ein Abgasteilstrom wird mit Hilfe eines beheizten Probenahmesystems (PNS) zum Reaktor 1 (R1) geleitet. Eine Filtereinheit im Probenahmesystem befreit das Abgas von Partikeln. Für Versuche mit Synthese-Gas steht eine Gasdosiereinheit zu Verfügung. Die Dosierung erfolgt mit Hilfe

von Massendurchflussreglern (Mass-Flow-Controller, MFC). Als Trägergas wird Stickstoff verwendet. Außerdem ist die Zudosierung von Wasserdampf möglich. Diese Dosiereinheit ist in Abb. 3.1 mit Liquid-Flow-Controller (LFC) bezeichnet.

Reaktoreinheit: Die Katalysatortemperatur wird durch elektrisch beheizte Reaktoren R1 und R2 geregelt. Die Anpassung der Katalysatortemperatur erfolgt über Mikroprozessorregler, die ein definiertes Temperatur-Zeit-Profil ermöglichen. Die Beaufschlagung der beiden Reaktoren sowie des Bypasses mit einem definierten Abgasvolumenstrom geschieht mit Nadelventilen. Diese sind den Reaktoren vorgeschaltet. Der Volumenstrom wird zusammen mit den Reaktortemperaturen online aufgezeichnet.

Analytik: Analysiert und online aufgezeichnet werden die Konzentrationen der Gase Stickstoffmonoxid (NO), Stickstoffoxide (NO_x), Kohlendioxid (CO₂), Sauerstoff (O₂), Kohlenmonoxid (CO) und unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC) mit konventioneller Abgasanalytik, entsprechend der Tab. 3.1.

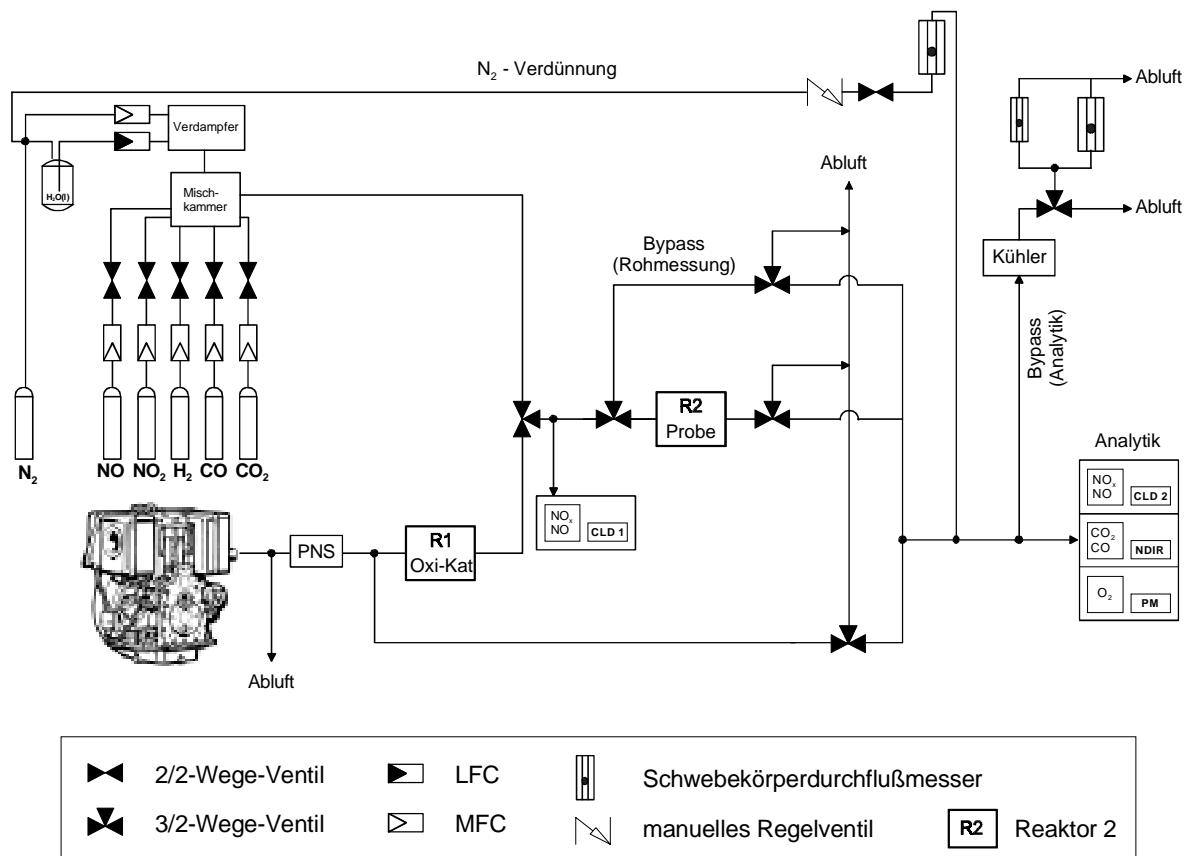


Abb. 3.1: Schema zur Untersuchung von Katalysatorproben

Für die Aufzeichnung der Stickoxidkonzentration stehen zwei Chemilumineszenzdetektoren zur Verfügung (CLD 1 und CLD 2). Mit CLD 1 wird die Stickoxidkonzentration im Gas unmittelbar vor seinem Eintritt in Reaktor 2 bestimmt, mit CLD 2 wird, wie mit den übrigen Analysatoren, nach Reaktor 2 bzw. im Bypass gemessen. Dies ermöglicht eine simultane Bestimmung des Stickoxidgradienten vor und nach Reaktor 2.

Stickoxide	NO, NOx	Chemilumineszenz-Detektor	CLD
Kohlendioxid	CO ₂	Nicht-dispersiver Infrarotanalysator	NDIR
Sauerstoff	O ₂	Paramagnetischer Analysator	
Kohlenwasserstoffe	HC	Flammen-Ionisationsdetektor	FID
Kohlenmonoxid	CO	Nicht-dispersiver Infrarotanalysator	NDIR

Tab. 3.1: Detektierte Gasbestandteile und zugehöriges Messverfahren

Bei Versuchen mit reduziertem Volumenstrom, bei denen kein überschüssiges Messgas mehr vorhanden ist, wird das Messgas vor Eintritt in die Gasanalytik mit Stickstoff verdünnt. Damit wird gewährleistet, dass die Analysatoren einen ausreichenden Messgasstrom erhalten.

• **Versuchsdurchführung**

Der NOx-Speicherkatalysator befindet sich im Reaktor 2 (R2) der Katalysatorortestanlage, während im vorgeschalteten Reaktor 1 (R1) ein platinhaltiger Oxidationskatalysator der Fa. Johnson Matthey eingebaut ist (s. Abb. 3.1). Der Oxidationskatalysator hat die Aufgabe unverbrannte Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid weitgehend zu oxidieren. Dadurch wird vermieden, dass spezifische Emissionsprodukte durch Konkurrenzreaktionen das Verhalten des NOx-Speicherkatalysators beeinflussen. Durch die Temperatur des Oxidationskatalysators kann auch das Gleichgewicht zwischen NO und NO₂ verändert werden.

Für die Untersuchungen mit Realabgas wird ein stationärer Betriebspunkt, entsprechend der in Tab. 3.2 angegebenen Abgaszusammensetzung gewählt. Als Kraftstoff wurde California Clean Fuel, mit einem Kraftstoffschwefelgehalt von [S]_{fuel} < 10 ppm verwendet. Dadurch soll die Deaktivierung des NOx-Speichers begrenzt bzw. verzögert werden. Unabhängig davon wurden mehrmals wöchentlich Reproduzierbarkeitsmessungen (Referenz) durchgeführt. Bei nachlassenden Adsorptionseigenschaften wurde der NOx-Speicher gewechselt.

Gasbestandteil		Dieselabgas ¹	Synthesegas ²
Stickoxide (NOx)	[ppm]	290 – 320	300
Kohlendioxid (CO ₂)	[%]	3,5	3,0
Sauerstoff (O ₂)	[%]	15,5	15,0
Kohlenwasserstoffe (HC)	[ppm]	< 5	0
Kohlenmonoxid (CO)	[ppm]	8	0
Wasserdampf (H ₂ O)	[%]	3,2	3,0
Schwefelgehalt (SO ₂ , SO ₃)	[ppm]	< 0,15	0

¹ Standardzusammensetzung
² Gaszusammensetzung im Kap. 3.2.1

Tab. 3.2: Analysierte bzw. berechnete Abgaszusammensetzung nach Reaktor 1 in der Adsorptionsphase

Die Standardbedingungen für die Adsorptionsphase sind in der Tab. 3.3 wiedergegeben. Die NOx-Speicherregeneration erfolgt in zwei Schritten. Der erste Schritt ist eine temperatur-programmierte Desorption bis 550°C (K_T=10K/min) mit Synthesegas unterschiedlicher Zusammensetzung. Der zweite Schritt dient zur Konditionierung und, falls notwendig, zur vollständigen Regeneration des NOx-Speichers. Dazu wird der NOx-

Speicherkatalysator bei 600°C für 5 Minuten mit einer reduzierenden Gasmischung aus 5% CO und 1,3% H₂ in Stickstoff behandelt und anschließend unter Stickstoff auf Adsorptionstemperatur abgekühlt.

Adsorptionsbedingungen	
NO-Gehalt [NO] ¹	0,9·[NO _x] ppm
Katalysatortemperatur ¹	280 °C
Adsorptionsdauer ²	25 min
Raumgeschwindigkeit ³ S.V. _{ads}	35000 h ⁻¹
¹ Ausnahme: Kap. 3.2.1	
² Ausnahme: Kap. 3.2.1 und 3.2.4	
³ Ausnahme: Kap. 3.2.1 und 3.2.4	

Tab. 3.3: Adsorptionsbedingungen bei Einsatz des Dieselmotors

• NO_x-Speicherkatalysator

Der NO_x-Speicherkatalysator ist ein Prototyp der Firma Johnson Matthey. Dabei handelt es sich um einen bariumhaltigen NO_x-Speicherreduktionskatalysator. Der Washcoat besteht aus γ -Al₂O₃, der u. a. mit Lanthan zur thermischen Stabilisierung des Bariums additiviert wurde. Als katalytische Komponenten wird Platin und in geringeren Mengen Rhodium verwendet. Der Washcoat-Träger ist ein monolithischer Körper aus Cordierit (Magnesium-Aluminium-Silikat) der Firma NGK (6/400) mit einer Wandstärke von 0,15mm (\cong 6mil) und einer Zelldichte von 400cells/in². Die Abb. 3.2 und die Abb. 3.3 zeigen den schematischen Aufbau des NO_x-Speichers, der aus Grundkörper, Washcoat und aktiven Komponenten besteht.

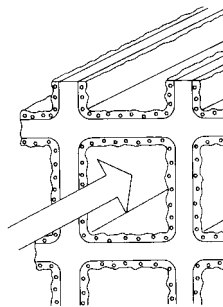


Abb. 3.2: Schematische Darstellung der Zellstruktur des Monolithen mit aufgebrachtem Washcoat

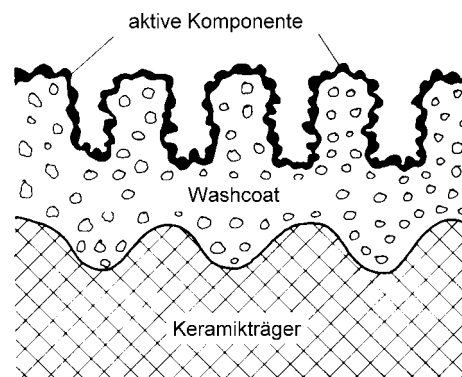


Abb. 3.3: Schematische Darstellung der Oberflächenstruktur einer beschichteten Zellwand im Monolithen

In der Katalysatortestanlage werden zylinderförmige Monolithen mit einer Länge $L=8$ cm und einem Durchmesser $D=1,7$ cm verwendet. Alle Proben stammen aus einem Brick, die mit einem speziellen Hohlbohrer punktsymmetrisch zur Brickmitte, auf einen Kreisring herausgebohrt wurden. Für die Analyse des Einflusses der Katalysatorgeometrie wurde die Katalysatorlänge variiert. Dazu wurde der Katalysator von beiden Seiten zu gleichen Anteilen mit einer Spezialsäge gekürzt. Diese Art der Präparation soll Einflüsse durch einen möglichen axialen Beschichtungsgradienten minimieren.

- **Thermodynamische Berechnungen**

Die Diskussion der Versuchsergebnisse wird u. a. von thermodynamischen Rechnungen mit dem Computerprogramm HSC unterstützt, um den Einfluss der Zusammensetzung des Desorptionsgases zu analysieren. Die ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen treten in der Realität erst nach unendlich langer Zeit auf. Für die Berechnung in Kap. 3.2.3 werden folgende Annahmen bzw. Vereinfachungen gemacht:

- Die Stickoxidspeicherung erfolgt über eine $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Bildung.
- Da NO und NO_2 metastabile, endotherme Verbindungen sind und in einer Stickstoffatmosphäre thermodynamisch instabil wären, werden die Berechnungen in Argon durchgeführt.
- Die thermodynamisch ermittelten Gleichgewichte werden einem geschlossenen System zu Grunde gelegt. Das reale System ist jedoch offen, welches von einem Desorptionsträgergas durchströmt wird. Dadurch kommt es in der Realität nie zur Einstellung eines Gleichgewichtszustandes, da die gebildeten gasförmigen Produkte unmittelbar mit dem Trägergas aus dem Gleichgewicht entfernt werden und folglich keine Wechselwirkung auf das System haben. Deshalb kann mit der Rechnung nur eine Momentaufnahme direkt nach dem Umschaltvorgang analysiert werden.

3.2 Ergebnisse und Diskussion

Die unten ausgeführten Zusammenhänge gelten prinzipiell für jeden nitratbildenden Speicherkatalysator. Abhängig von der Speicherkomponente bzw. der Formulierung des NO_x-Speicherkatalysators verschieben sich jedoch Temperaturfenster und Absolutwerte. Der Einfluss von NO_x-Speicherkomponente, Beladung, Edelmetallgehalt, Washcoat und Trägermaterial auf die NO_x-Adsorptions- und NO_x-Konversionseigenschaften von Speicherkatalysatoren sind in [Fekete et al., 1997], [Hepburn et al. 1996], [Kobayashi et al., 1997], [Mahzoul, 1999], [Mahzoul, et al. 1999], [Matsumoto, et al., 1998], [Miyoshi et al., 1995], [Nakatsuji, et al., 1998] dargestellt.

3.2.1 Einfluss der Adsorptionstemperatur

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Kenngrößen des NO_x-Speichers ermittelt. Dazu gehören die NO_x-Speicherkapazität und die NO_x-Speichereffizienz im relevanten Abgastemperaturfenster von 200°C bis 500°C. Weiterhin wird der Einfluss der Adsorptionstemperatur auf das Desorptionsverhalten analysiert.

Die Abb. 3.4 und die Abb. 3.5 zeigen die bezogene adsorbierte NO_x-Masse $\rho_{\text{ads,t}}$ für isotherme Adsorptionen von 200°C bis 500°C in Abhängigkeit von der Adsorptionszeit. Für die Berechnung der NO_x-Masse wurde u. a. angenommen, dass jede NO_x-Minderung die Folge einer NO_x-Adsorption ist und keine NO_x-Reduktion stattfindet. Der NO_x-Adsorber ist gesättigt, wenn sich die adsorbierte Masse über der Zeit nicht mehr ändert (s. Abb. 3.5). Für niedrige Temperaturen (bis 350°C) tritt innerhalb der Adsorptionszeit von 15min keine Sättigung des Speichers ein, während oberhalb 350°C die Sättigung innerhalb der Adsorptionszeit erfolgt.

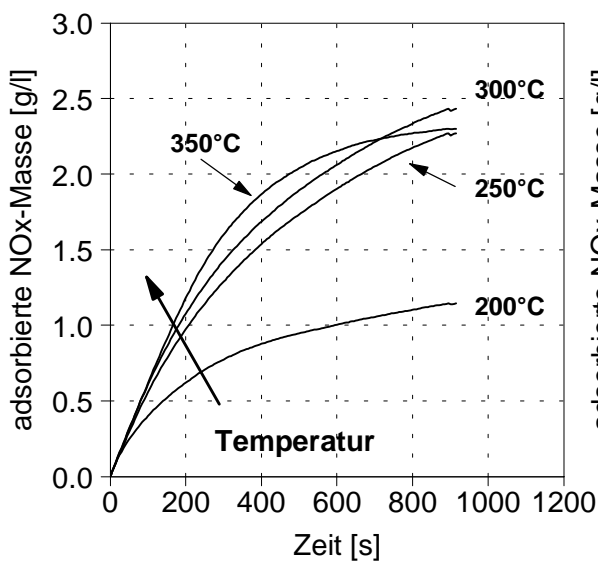


Abb. 3.4: Adsorbierte NO_x-Masse in Abhängigkeit von der Adsorptionszeit, $[NO_x]_{\text{ein}}=310\dots320\text{ppm}$, $[NO]=[NO_2]$, S.V. = $35\,000\text{ h}^{-1}$

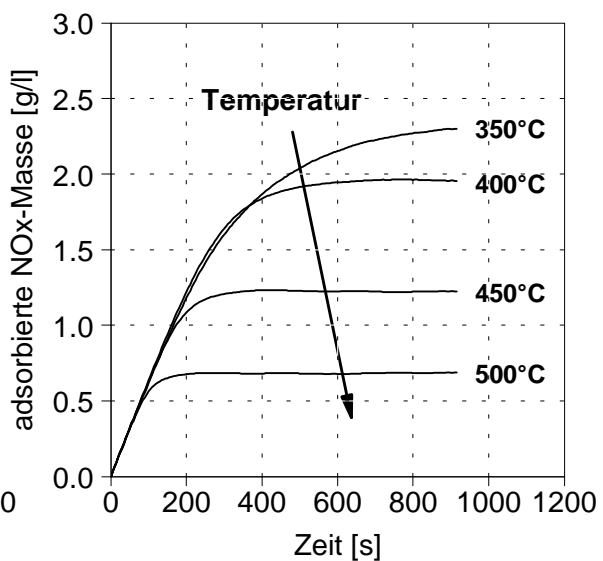


Abb. 3.5: Adsorbierte NO_x-Masse in Abhängigkeit von der Adsorptionszeit, $[NO_x]_{\text{ein}}=310\dots320\text{ppm}$, $[NO]=[NO_2]$, S.V. = $35\,000\text{ h}^{-1}$

Nach Kap. 2.4.1 nimmt die Stabilität der gebildeten Nitrate mit zunehmender Temperatur ab. Die Adsorptionskapazität wird bei hohen Temperaturen daher durch die thermische Stabilität von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ bestimmt. Für kurze Adsorptionszeiten ab 350°C (s. Abb. 3.5) ist die Adsorptionsgeschwindigkeit und damit die Nitratbildungsgeschwindigkeit konstant. D. h. ab 350°C ist die Nitratbildungsgeschwindigkeit für niedrige Beladungen unabhängig von der Temperatur. Ist eine katalysierte heterogene Reaktion unabhängig von der Temperatur, so lässt dies vermuten, dass die Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion ist. [Harder, 1990]

In Abb. 3.4 fällt die NO_x -Adsorptionsgeschwindigkeit mit der Temperatur ab. Mit fallender Temperatur nimmt die katalytische Aktivität der Edelmetalle ab. [Heck et al., 1995] Dies führt zu einer kinetischen Hemmung der katalysierten Reaktionen an den Edelmetallkontakten. Nach der Modellvorstellung in Kap. 2.3.2 haben die Edelmetallkontakte die Aufgabe der NO_2 -Bildung, aber auch die der Spaltung des molekularen Sauerstoffs. Da im Feedgas ausreichend NO_2 zur Verfügung steht ($\text{NO}/\text{NO}_2=1$), kann angenommen werden, dass unter diesen Bedingungen die Nitratbildung von der Dissoziationsgeschwindigkeit des Sauerstoffs bestimmt wird. Die maximale Adsorptionskapazität wird bei 300°C erreicht (Abb. 3.4). Folglich liegt hier das Optimum zwischen thermodynamischer Stabilität der Nitrate und der katalytischen Aktivität der Edelmetalle. Parallel zur Nitratbildung findet bei niedriger Temperatur eine NO_x -Minderung in Form von physisorbiertem NO_2 statt, die mittels temperatur-programmierter Desorption (TPD) identifiziert werden kann (s. Abb. 3.9).

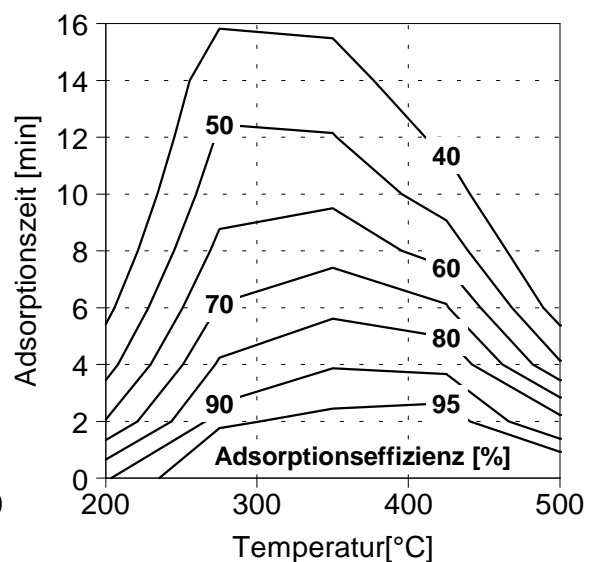
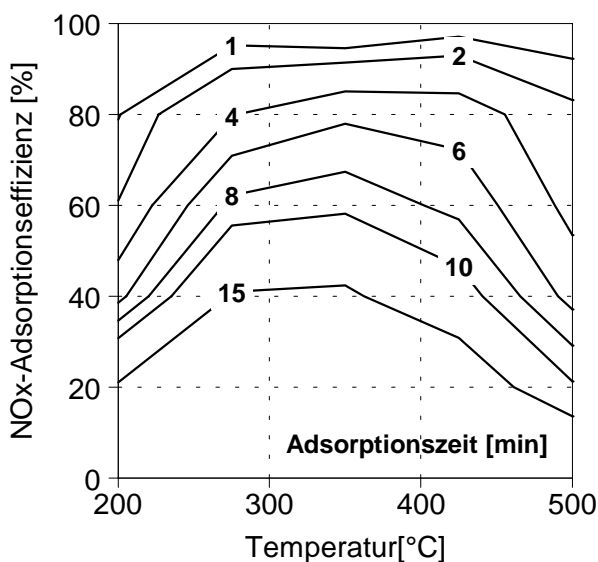


Abb. 3.6: NO_x Adsorptionseffizienz in Abhängigkeit von der Temperatur für konstante Adsorptionszeiten, $[\text{NO}]=[\text{NO}_2]$, $[\text{NO}_x]_{\text{ein}}=310\dots320\text{ppm}$, $S.V. = 35\ 000\ \text{h}^{-1}$

Abb. 3.7: Adsorptionszeit in Abhängigkeit von der Temperatur für konstante Adsorptionseffizienzen, $[\text{NO}]=[\text{NO}_2]$, $[\text{NO}_x]_{\text{ein}}=310\dots320\text{ppm}$, $S.V. = 35\ 000\ \text{h}^{-1}$

Die Abb. 3.6 stellt die NO_x -Adsorptionseffizienz in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Adsorptionszeiten dar, während die Abb. 3.7 die NO_x -Adsorptionseffizienz

als Isolinien in Abhängigkeit von der NO_x-Adsorptionszeit und Temperatur zeigt. Die Abb. 3.6 und Abb. 3.7 liefern die wichtige Aussage über die innerhalb einer vorgegebenen Adsorptionszeit (Zykluszeit) maximal erreichbare NO_x-Adsorptionseffizienz bei einer vollständigen Regeneration des NO_x-Speichers.

Abb. 3.6 bestätigt die obige Aussage, dass für kurze Adsorptionszeiten und höhere Temperaturen die Adsorptionsgeschwindigkeit und damit die Adsorptionseffizienz weitgehend unabhängig von der Temperatur ist. Für kurze Adsorptionszeiten begrenzt die Nitratbildungsgeschwindigkeit die Adsorptionseffizienz. Bei längeren Adsorptionszeiten führt der mit Beladung zunehmende Nitratzerfall zu einer Abnahme der Adsorptionseffizienz. Da, wie oben diskutiert, die Nitratbildungsgeschwindigkeit bei niedriger Beladung zwischen 350°C und 450°C am höchsten ist, die höchste Adsorptionskapazität aber bei 300°C erreicht wird, verschiebt sich das anfängliche Effizienzmaximum von 450°C (95%-Kurve in Abb. 3.7) bei höheren Beladungszeiten (>10 min) auf 300°C (50%-Kurve in Abb. 3.7).

Die NO_x-Speicherregeneration beim SNR-Verfahren erfolgt durch Temperaturerhöhung. Dies führt zu einer Zersetzung der gespeicherten Nitrate (siehe Kap. 2.4.1).

Die Abb. 3.8 zeigt das isotherme Adsorptionsprofil des NO_x-Speichers bei ca. 400°C und die anschließende temperatur-programmierte Desorption (TPD) mit einer Rampensteigung von $K_T=10\text{K/min}$ unter Stickstoff. Der Wechsel von Abgas nach Stickstoff führt bei 400°C zu einer spontanen Desorption von rund 100ppm NO_x. Das Desorptionsmaximum wird bei ca. 450°C erreicht. Bei 530°C ist die Desorption beendet.

Wie oben diskutiert, wird die Adsorptionskapazität durch das Gleichgewicht von Nitratbildung und Nitratzerfall bestimmt. Wird nun bei einem gesättigten Adsorber der Sauerstoff aus der Gasphase entfernt, verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen Nitratbildung und -zerfall zu Gunsten des Nitratzerfalls, und es kommt zu einer isothermen Desorption der Stickoxide. Nach Kap. 2.4.1 wird durch eine Temperaturerhöhung der Ba(NO₃)₂-Zerfall zusätzlich begünstigt, wodurch die vollständige Zersetzung der gebildeten Nitrate bis 550°C erreicht wird (s.a. Abb. 3.16).

In Abb. 3.9 und Abb. 3.10 ist für verschiedene Adsorptionstemperaturen das Integral der desorbierten Stickoxide über die Temperatur aufgetragen.

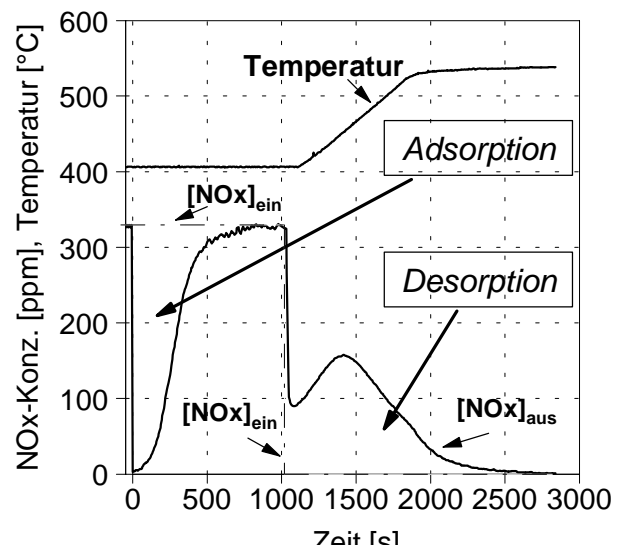


Abb. 3.8 NO_x-Verlauf bei isothermer Adsorption (405°C, $[\text{NO}_x]_{\text{ein}}=310\text{...}320\text{ppm}$, $[\text{NO}]=[\text{NO}_2]$ S.V. = $35\ 000\ \text{h}^{-1}$) und anschließender TPD in N₂, $K_T=10\text{K/min}$, $L/D=2,9$

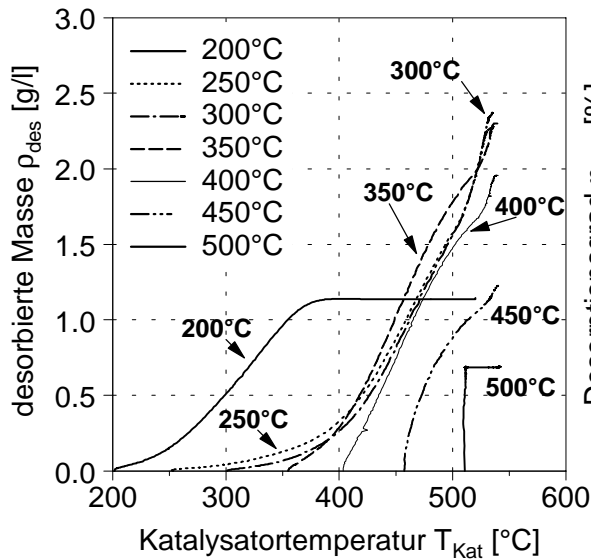


Abb. 3.9 Desorbierte bezogene NO_x-Masse nach isothermer Adsorption in Abhängigkeit von der Katalysatortemperatur, TPD in N₂, K_T = 10 K/min, L/D = 2,9

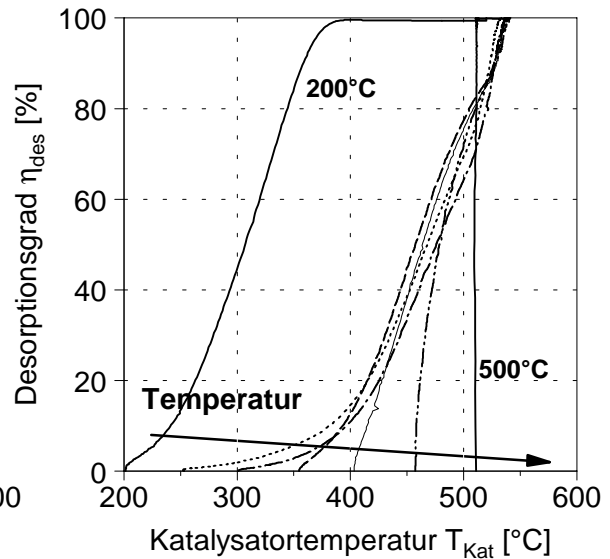


Abb. 3.10 NO_x-Desorptionsgrad nach isothermer Adsorption in Abhängigkeit von der Katalysatortemperatur, TPD in N₂, K_T = 10 K/min, L/D = 2,9

Die Desorptionskurven nach einer isothermen Adsorption bei 200°C und 250°C zeigen deutliche Unterschiede in ihrem Regenerationsverhalten. Während eine Temperaturerhöhung um 100K im Anschluss an eine Adsorption bei 200°C zu einem Desorptionsgrad von ca. 50% führt, hat eine Adsorptionstemperatur von 250°C lediglich einen Desorptionsgrad von 10% zur Folge. Die schnelle NO_x-Freisetzung bei niedriger Adsorptionstemperatur lässt einen anderen, von der Ba(NO₃)₂-Bildung unabhängigen, Speichermechanismus vermuten. In der Adsorptionsphase lag Stickstoffmonoxid NO und Stickstoffdioxid NO₂ zu gleichen Teilen im Abgas vor. Für eine Nitratbildung ist, wie bereits diskutiert, neben NO₂ auch atomarer Sauerstoff notwendig. Bei einer zu niedrigen Katalysatortemperatur ist die Dissoziationsgeschwindigkeit des molekularen Sauerstoffs am Edelmetallkontakt unzureichend, um eine quantitative Nitratbildung zu ermöglichen. Der amphotere Charakter von Stickstoffdioxid ermöglicht jedoch eine Physisorption z. B. am basischen γ-Al₂O₃ [Lörch, 1998]. Diese wenig stabile NO₂-Speicherung führt bei Temperaturerhöhung zu einer schnellen NO_x-Freisetzung (Desorption), sodass diese bereits bei 400°C abgeschlossen ist (Abb. 3.10). Nachteil der Physisorption ist ihre NO₂-Selektivität und die damit verbundene niedrige Adsorptionseffizienz (s. Abb. 3.6 und Abb. 3.7). Die schnelle thermische Regeneration von physisorbierten NO₂ ist nur in sauerstofffreier Atmosphäre möglich, da bei höheren Temperaturen in Anwesenheit von Sauerstoff unweigerlich eine Nitratbildung einsetzen würde. Folglich wäre in sauerstoffhaltiger Atmosphäre eine vollständige Regeneration, entsprechend einer höheren Adsorptionstemperatur, erst oberhalb 500°C möglich (Abb. 3.10).

Die Desorptionsprofile von 250°C bis 400°C unterscheiden sich ab einem Desorptionsgrad größer 20% kaum noch voneinander. Ab 250°C überwiegt folglich die Nitratbildung in der

Adsorptionsphase. Eine Anlagerung durch Physisorption spielt nur noch eine untergeordnete Rolle, da eine nennenswerte Desorption erst oberhalb von 400°C stattfindet.

Beachtenswert ist, dass die Anfangssteigungen der Desorptionskurven von 250°C nach 500°C stetig zunehmen. Die Steigung des Desorptionsgrades beim Wechsel von der Adsorptions- in die Desorptionsphase (Atmosphärenänderung) wird durch die Menge der spontan freigesetzten Stickoxide bestimmt. D. h. nach einer Adsorption bei 500°C führt der Wegfall des Sauerstoffpartialdruckes zu einer schlagartigen, isothermen Nitratzerersetzung. Mit abnehmender Adsorptionstemperatur verkleinert sich der Anteil an spontan desorbierenden Stickoxide. Unterhalb von 350°C ist die Nitratzerersetzung kinetisch gehemmt.

3.2.2 Einfluss der Katalysatorgeometrie

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Raumgeschwindigkeit durch Variation der Länge des Katalysators behandelt. Dazu werden zunächst einige Vorbetrachtungen zur geometrischen Ähnlichkeit im Katalysator durchgeführt.

Die Raumgeschwindigkeit ist nach Gleichung (3.1) eine geometrieunabhängige Größe. Für einen konstanten Katalysatordurchmesser D ist die Raumgeschwindigkeit jedoch von der Länge des Katalysators L_{Kat} und der mittleren Gasgeschwindigkeit im Katalysator abhängig (Gleichung (3.1a)). D. h. eine Verringerung der Katalysatorlänge führt bei konstanter Raumgeschwindigkeit zu einer proportionalen Abnahme der mittleren Geschwindigkeit im Katalysator. Da die radiale Geschwindigkeitsverteilung über dem Katalysatordurchmesser von der mittleren Geschwindigkeit v_m abhängt, führt jede Änderung des Verhältnisses von Katalysatorlänge zu Katalysatordurchmesser zu einer Änderung in der Katalysatordurchströmung.

$$S.V. = \frac{\dot{V}}{V_{\text{Kat}}} = \frac{v_m \cdot A_{\text{Kat}}}{A_{\text{Kat}} \cdot L_{\text{Kat}}} = \frac{v_m}{L_{\text{Kat}}} \quad (3.1a)$$

Es wird nun der Einfluss der Raumgeschwindigkeit bei konstantem Volumenstrom und der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit bei konstanter Raumgeschwindigkeit diskutiert. Dazu wurde der NO_x-Speicher bei einer konstanten Temperatur von 280°C für verschiedene Katalysatorlängen untersucht. Für die Untersuchungen mit unterschiedlichen Katalysatorvolumina ist bei $S.V.=\text{const.}$ eine großen Variationsbreite im Gasdurchsatz notwendig. Daher wird in statt realem Abgas eine synthetische Gasmischung, die über MFC genauer eingestellt werden kann, eingesetzt.

In Abb. 3.11 ist die NO_x-Speicherkapazität bei unterschiedlichen L/D für $S.V.=\text{const.}$ und $\dot{V}=\text{const.}$ gegenübergestellt. Abb. 3.11a zeigt, dass bei konstanter Raumgeschwindigkeit die NO_x-Speicherkapazität unabhängig von der Länge des Katalysators ist. Eine Absenkung der Strömungsgeschwindigkeit im Katalysator führt zu keiner Änderung in der Speicherkapazität, solange die Raumgeschwindigkeit konstant ist. Mit anderen Worten

heißt dies: Eine proportionale Änderung von Volumenstrom und Katalysatorlänge beeinflussen nicht die Adsorptionskapazität. Da die Adsorptionskapazität ein Maß für die Speicherdichte im Katalysator ist, kommt es mit einer proportionalen Verringerung von Katalysatorlänge und Volumenstrom zu keiner Änderung in der Nitratverteilung über die Länge des Katalysators. Bei konstanter Raumgeschwindigkeit ist die Adsorptionskapazität unabhängig von der Katalysatorgeometrie.

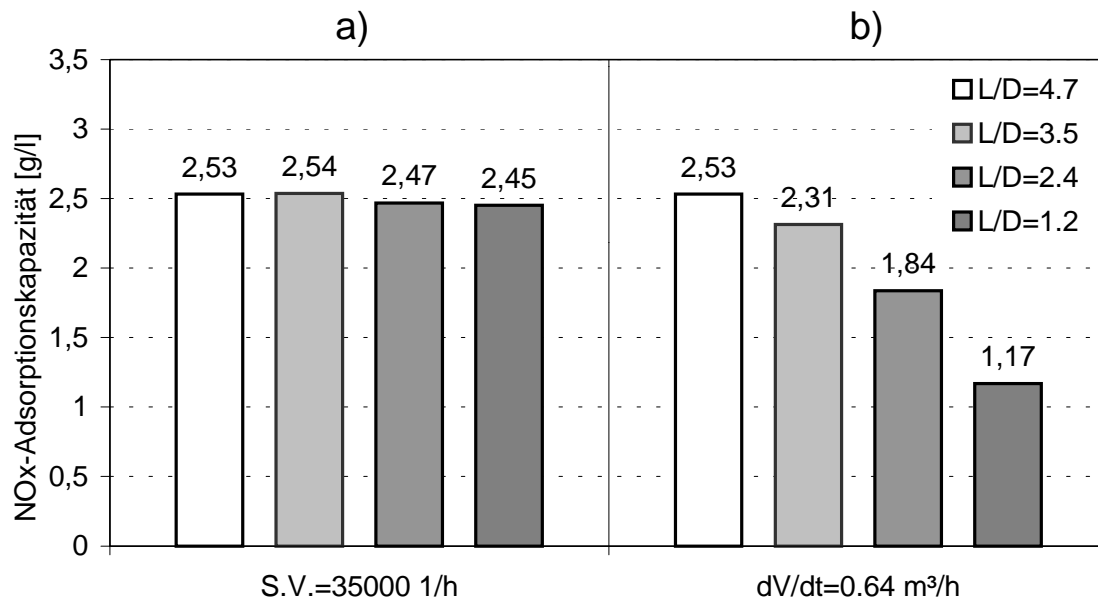


Abb. 3.11 NO_x-Speicherkapazität in Abhängigkeit von L/D und S.V. bei 95%-NO_x-Durchbruch, [NO_x]=[NO]=300ppm, T_{Kat}=280°C=const.

Dagegen fällt in Abb. 3.11b die Adsorptionskapazität mit steigender Raumgeschwindigkeit (abnehmenden L/D) deutlich ab. Ein abnehmendes Verhältnis von L/D führt bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit zu einer abnehmenden Kapazität. Die höchste Kapazität (Speicherdichte) wird in Abb. 3.11b mit dem längsten Katalysator, also bei der geringsten Raumgeschwindigkeit, erreicht.

Es stellt sich nun die Frage, warum die Adsorption mit abnehmender Raumgeschwindigkeit bzw. mit zunehmender Katalysatorlänge begünstigt wird? In Kap. 3.2.1 wurde analysiert, dass unterhalb von 350°C die Nitratbildung von der katalytischen Aktivität der Edelmetalle bestimmt wird. Bei dem in Kap. 2.3.2 diskutierten Adsorptionsmechanismus erfolgt die Nitratbildung über NO₂. Die vorliegenden Versuche wurden mit synthetischem Gas ohne NO₂ durchgeführt, weshalb die NO₂-Bildung erst an den Edelmetallkontakten des Katalysators erfolgen muss. Die NO₂-Bildungsaktivität eines Adsorbers lässt sich im gesättigtem Zustand (es wird kein NO₂ mehr eingespeichert) quantifizieren.

In Abb. 3.12 ist die NO₂-Bildungsaktivität (Konversion von NO in NO₂) für die beiden oben diskutierten Fälle aufgetragen. Für den Fall einer konstanten Raumgeschwindigkeit ist die Edelmetallaktivität unabhängig von der Katalysatorlänge, während die NO₂-Bildung bei konstantem Volumenstrom stark von der Katalysatorlänge beeinflusst wird. D. h. die Adsorptionskapazität korreliert mit der katalytischen Aktivität des Adsorbers. Die

katalytische Aktivität ist abhängig von der Verweilzeit. Wird bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit die Katalysatorlänge reduziert, nimmt die NO₂-Bildung über der Katalysatorlänge ab und die Nitratbildung wird behindert. Daraus lässt sich folgern, dass die NO₂-Bildung innerhalb des Katalysators mit zunehmender Länge ansteigt (bis das thermodynamische Gleichgewicht erreicht ist). Daraus kann gefolgert werden, dass am Katalysatoreingang aufgrund des NO₂-Mangels nur eine unzureichende Nitratbildung möglich ist, wodurch in der zweiten Hälfte des Katalysators wesentlich mehr Nitrat als in der ersten Hälfte gebildet wird (Abb. 3.13). Durch eine proportionale Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit ($S \cdot V = \text{const.}$) kann diese kompensiert werden (Abb. 3.12).

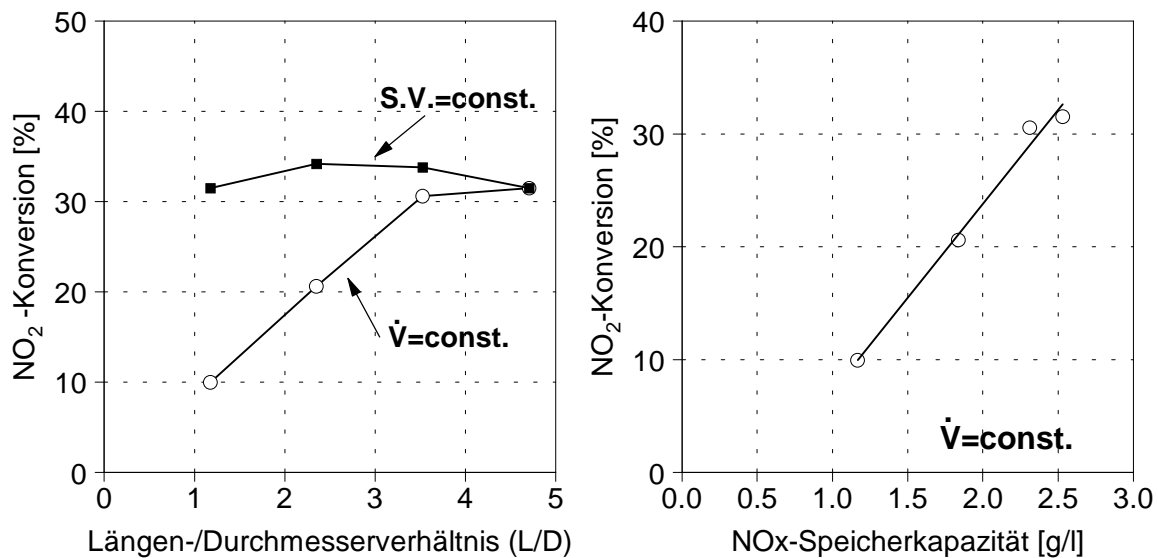


Abb. 3.12: NO₂-Bildungsaktivität des gesättigten NO_x-Adsorbers, $T_{Kat}=280^{\circ}\text{C}$

Abb. 3.13: NO₂-Bildungsaktivität in Abhängigkeit von der Speicherkapazität bei konstantem Volumenstrom

Die Raumgeschwindigkeit beeinflusst bei niedrigen Temperaturen das thermodynamische Gleichgewicht zwischen NO und NO₂. Eine geringe Raumgeschwindigkeit fördert die NO₂-Bildung. Es wird bereits am Katalysatoreingang mehr NO₂ gebildet, wodurch sich die NO_x-Speicherkapazität vergrößert.

Im Folgenden wird der Einfluss der Katalysatorgeometrie auf die Desorptionsprofile analysiert. Der Desorption vorausgegangen sind isotherme Adsorptionen mit synthetischem Abgas (300ppm NO, 15% O₂, 3% CO₂, 3%H₂O in N₂) bei 280°C mit einer Adsorptionsdauer von 25 min. Um den Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die Desorptionsgeschwindigkeit zu eliminieren (s. Abb. 3.8), ändert sich zwischen Adsorptions- und Desorptionsbedingungen nur der NO-Partialdruck. Die Desorption erfolgt somit mit stickoxidfreiem „Abgas“ bei [O₂]=15%=const..

In der Abb. 3.14 und der Abb. 3.15 sind die Desorptionsprofile in Abhängigkeit von der Katalysatortemperatur dargestellt. Mit der Verringerung der Katalysatorlänge verschlechtert sich das Desorptionsverhalten bei konstanter Raumgeschwindigkeit,

während bei einem konstantem Gasdurchsatz die Desorptionsverläufe weitgehend unabhängig von der Katalysatorlänge sind.

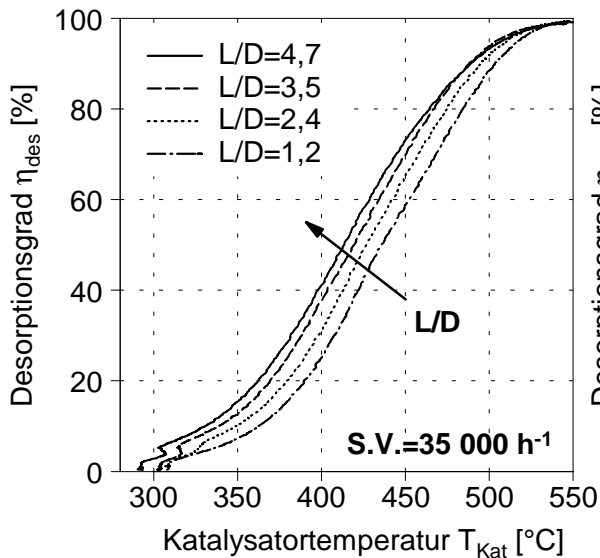


Abb. 3.14: NO_x-Desorptionsgrad in Abhängigkeit von der Katalysator-temperatur bei verschiedenen L/D's, $T_{ads}=280^{\circ}\text{C}$, $K_T = 10 \text{ K/min}$, $S.V._{des}=35000\text{h}^{-1}$, 15% O₂, 3% CO₂, 3% H₂O,

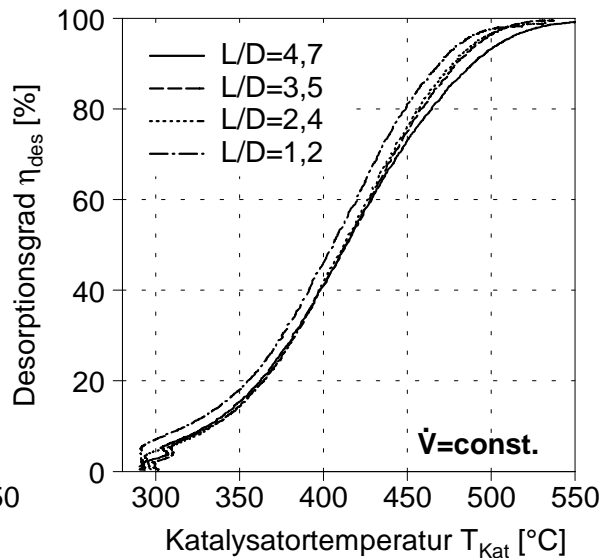


Abb. 3.15 NO_x-Desorptionsgrad in Abhängigkeit von der Katalysator-temperatur bei verschiedenen L/D's, $T_{ads}=280^{\circ}\text{C}$, $K_T = 10 \text{ K/min}$, $dV/dt=const.$, 15% O₂, 3% CO₂, 3% H₂O

Wie festgestellt, wird das Adsorptionsverhalten durch die katalysierte Reaktion von NO zu NO₂ bestimmt. Das Desorptionsverhalten hängt jedoch vom thermodynamischen Gleichgewicht von Ba(NO₃)₂ mit BaO, Ba(OH)₂ und BaCO₃ ab (s. Kap. 2.4.1). Ohne die Anwesenheit von Reduktionsmittel hat die Edelmetallkomponente keinen Einfluss auf die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts. Nach dem Massenwirkungsgesetz wird der Ba(NO₃)₂-Zerfall beschleunigt, wenn die beim Nitratzersetzungsprozess entstehenden gasförmigen Komponenten, wie z. B. NO und NO₂, aus dem Gleichgewicht entfernt werden. Die Zersetzungsprodukte müssen (s. Kap. 2.3) beim Desorptionsprozess zunächst durch die hydrodynamische Grenzschicht diffundieren, um von der Gasströmung abtransportiert zu werden.

Bei $S.V.=const.$ nimmt, wie ausgeführt, die Strömungsgeschwindigkeit bei längeren Katalysatoren zu. Die mit der Katalysatorlänge zunehmende Gasgeschwindigkeit verändert die hydrodynamische Grenzschicht an der Katalysatoroberfläche und damit die Diffusionsgeschwindigkeit der Zersetzungsprodukte. Wird nun die Katalysatorlänge verkürzt ohne die Raumgeschwindigkeit anzupassen ($dV/dt=const.$), beeinflusst dies die hydrodynamische Grenzschicht und damit das Desorptionsverhalten weit weniger als umgekehrt. Das Desorptionsverhalten wird also durch die Strömungsgeschwindigkeit, die Adsorption durch die Raumgeschwindigkeit bestimmt. Diese Zusammenhänge können den Einfluss des Längen/Durchmesser-Verhältnisses auf die Desorptionsgeschwindigkeit in

Abb. 3.14 und Abb. 3.15 erklären, ohne im Widerspruch zu dem oben diskutierten Adsorptionsverhalten zu stehen.

Im Folgenden werden alle Untersuchungen mit einem Längen/Durchmesser Verhältnis von $L/D=4,7$ und einer Adsorptionstemperatur von 280°C durchgeführt. Die Ergebnisdarstellung und -diskussion wird deshalb auf das Desorptionsverhalten des NO_x-Speichers beschränkt.

3.2.3 Einfluss der Gaszusammensetzung

Wie in Kap. 2.4.1 ausgeführt, kann über das Massenwirkungsgesetz (Gaszusammensetzung) die Stabilität der gespeicherten Nitrate beeinflusst werden. In diesem Kapitel soll systematisch der Einfluss der Abgaskomponenten auf die thermische Nitratzerlegung untersucht werden. Dazu wird der NO_x-Speicherkatalysator jeweils mit Realabgas bei 280°C gesättigt ($t_{\text{ads}}=25\text{min}$, $[\text{NO}_x]=300\text{ppm}$, $[\text{NO}]/[\text{NO}_2]=9/1$) und anschließend mit synthetischem Gas unterschiedlicher Zusammensetzung regeneriert.

Die Abb. 3.16 stellt den Einfluss von Sauerstoff auf den NO_x-Desorptionsgrad in Abhängigkeit von der Katalysatortemperatur dar.

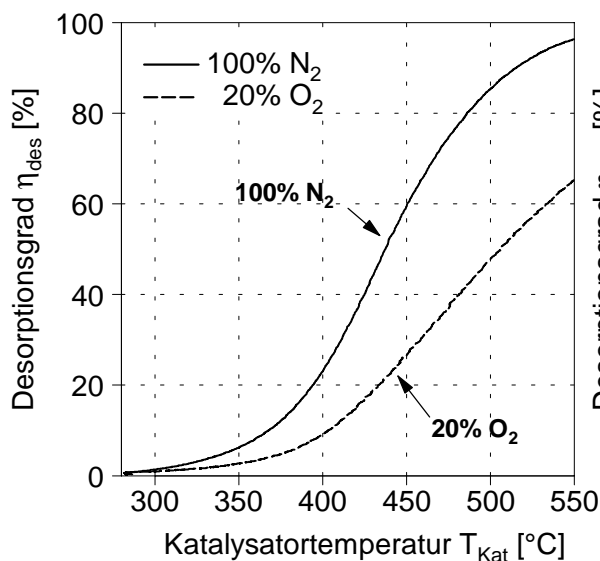


Abb. 3.16: NO_x-Desorptionsgrad in Abhängigkeit von der Katalysatortemperatur, $T_{\text{ads}}=280^{\circ}\text{C}$, $K_T = 10 \text{ K/min}$, $S.V._{\text{des}}=35000\text{h}^{-1}$, 0/20%O₂

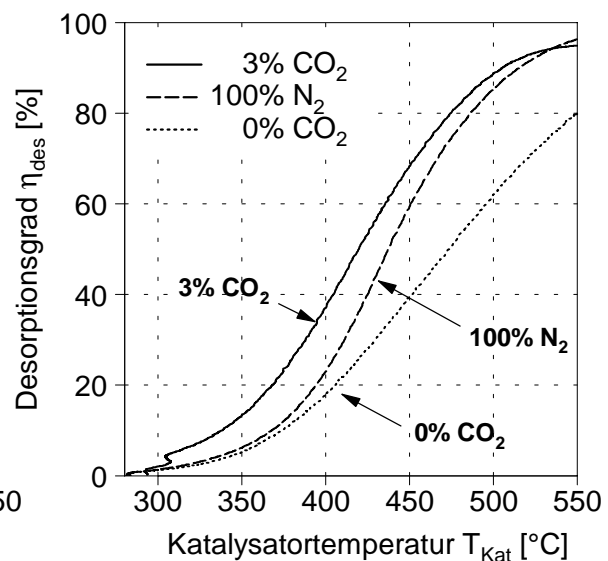


Abb. 3.17: NO_x-Desorptionsgrad in Abhängigkeit von der Katalysatortemperatur, $T_{\text{ads}}=280^{\circ}\text{C}$, $K_T = 10 \text{ K/min}$, $S.V._{\text{des}}=35000\text{h}^{-1}$, 0%/3%CO₂, 15%O₂, 3%H₂O

Wie aus Abb. 3.9 hervorgeht, sind die zwischen 250°C und 300°C gebildeten Nitrate so stabil, dass ein Atmosphärenwechsel von Abgas zu Stickstoff nur zu geringen Nitratzerlegungsgeschwindigkeiten führt. Wird die thermische Regeneration nicht mit N₂ sondern mit synthetischer Luft durchgeführt, kommt es zu einem verzögerten Nitratzerfall. Während mit N₂ bei 550°C praktisch eine vollständige Regeneration möglich ist, kann mit Luft nur ca. 70% der gespeicherten Stickoxide wieder desorbiert werden (s. Abb. 3.16).

Um eine thermische Alterung des NO_x-Speichers zu vermeiden wurde auf eine thermische Regeneration oberhalb von 550°C verzichtet.

In Abb. 3.18 ist der thermodynamische Zerfall von Ba(NO₃)₂, entsprechend der in Kap. 3.1.2 ausgeführten Bedingungen, einfach logarithmisch dargestellt. Die Abb. 3.18 gibt das Zersetzungspotential durch den Atmosphärenwechsel von Adsorption nach Desorption wieder. Wie die gestrichpunktete Linie zeigt, unterscheidet sich der entstandene Anteil an Stickoxiden mit und ohne Anwesenheit von 20% Sauerstoff um den Faktor 100. Die Anwesenheit von Sauerstoff hemmt die Desorption, da Sauerstoff eines der Produkte bei der Ba(NO₃)₂-Zersetzung ist. Dadurch verschiebt sich das Gleichgewicht der Ba(NO₃)₂-Zersetzung auf die Eduktseite der Reaktion (R. 2.27) und Reaktion (R. 2.28).

In Abb. 3.17 wird die Desorption mit stickoxidfreiem „Abgas“ mit und ohne Kohlendioxid verglichen. Die Anwesenheit von CO₂ verbessert die Desorption bereits bei tiefen Temperaturen gegenüber einer Regeneration mit 100% N₂. Wird die Regeneration ohne CO₂ durchgeführt, kommt es zu einer verzögerten Stickoxidfreisetzung.

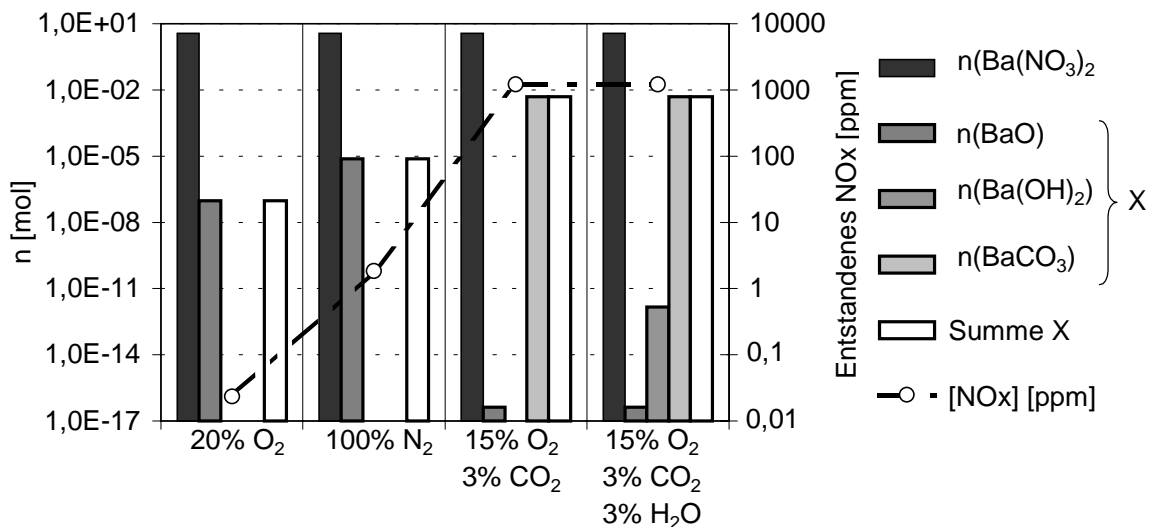


Abb. 3.18: *Thermodynamische Berechnung des Ba(NO₃)₂Zerfalls bei 300°C, Einfluss von Sauerstoff, Kohlendioxid und Wasser, n_{Gas}=8,1mol*

Die Desorption wird durch die Anwesenheit von CO₂ verbessert. Nach Kap. 2.4.1 ist die Reaktion von Ba(NO₃)₂ zu BaCO₃ gegenüber den Reaktionen von Ba(NO₃)₂ zu BaO thermodynamisch begünstigt. Daher führt die Desorption mit stickoxidfreiem „Abgas“ zu einer beschleunigten Nitratzersetzung, trotz der Anwesenheit von Sauerstoff. Die Carbonatbildung wird also von Sauerstoff erheblich weniger gehemmt als die Oxidbildung. Dies wird auch durch die thermodynamische Berechnung in Abb. 3.18 wiedergegeben, die ein um den Faktor 1000 erhöhtes NO_x-Desorptionspotenzial liefert.

In Abb. 3.19 wird die Desorption mit stickoxidfreiem „Abgas“ mit und ohne Wasserdampf in Anwesenheit von 3% CO₂ verglichen. Aus Abb. 3.19 lässt sich kein Einfluss von Wasser auf die Desorption ableiten. Wie die Abb. 3.18 zeigt, kommt es bei Anwesenheit von CO₂ nur zu einer unbedeutenden Hydroxidbildung nach Reaktion (R. 2.31) und

Reaktion (R. 2.32). Die Abgasfeuchte hat folglich einen vernachlässigbaren Einfluss auf die thermische NO_x-Speicherregeneration.

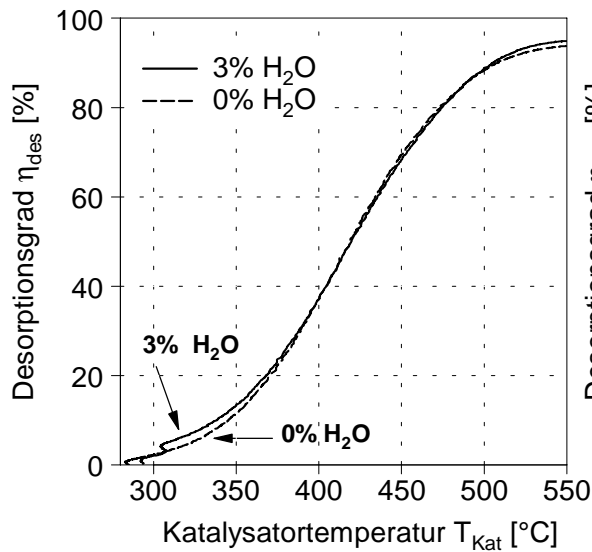


Abb. 3.19: NO_x-Desorptionsgrad in Abhängigkeit von der Katalysatortemperatur, $T_{ads}=280^{\circ}\text{C}$, $K_T=10\text{ K/min}$, $S.V._{des}=35000\text{h}^{-1}$, 0%/3% H₂O, 15%O₂, 3% CO₂

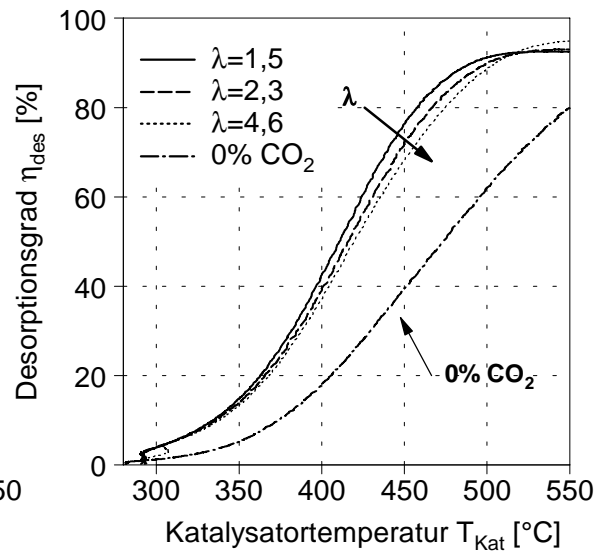


Abb. 3.20: NO_x-Desorptionsgrad in Abhängigkeit von der Katalysatortemperatur, $T_{ads}=280^{\circ}\text{C}$, $K_T=10\text{ K/min}$, $S.V._{des}=35000\text{h}^{-1}$, $\lambda=1,5; 2,3; 4,6$

Wie analysiert, wirkt sich die Anwesenheit von Kohlendioxid positiv, die Anwesenheit von Sauerstoff dagegen negativ auf die Desorption aus. Daher wird im nächsten Schritt die Wirkung des Verhältnisses Sauerstoff zu Kohlendioxid und Wasserdampf untersucht. Das Verbrennungsluftverhältnis λ beeinflusst bei vollständiger Oxidation den CO₂-, H₂O- und O₂-Gehalt im Abgas.

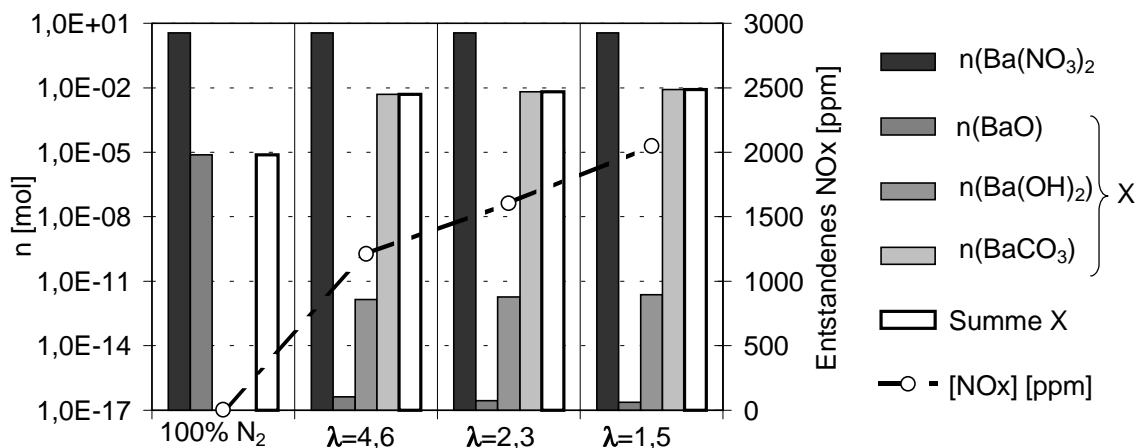


Abb. 3.21 Thermodynamische Berechnung des Ba(NO₃)₂ Zerfalls bei 300°C, Einfluss des Luftverhältnisses, $n_{Gas}=8,1\text{ mol}$

In Abb. 3.20 ist der Einfluss des Luftverhältnisses auf die Desorption dargestellt. Wie aus Abb. 3.20 hervorgeht, hat das Luftverhältnis λ nur einen geringen Einfluss auf die Desorption. Die Tendenz lässt vermuten, dass kleinere Luftverhältnisse (niedriger Sauerstoffpartialdruck) die Desorption geringfügig begünstigt.

Dies wird auch durch die thermodynamische Rechnung an freisetzbaren Stickoxiden in der Abb. 3.21 bestätigt, wonach CO₂ die Desorption fördert, hingegen Sauerstoff eher hinderlich ist. Die Variation von λ ruft jedoch keine derartigen Unterschiede im Desorptionsverhalten hervor, wie z. B. der Vergleich von 0% CO₂ mit 3% CO₂ ($\lambda=4,6$) in Abb. 3.20. Der CO₂-Gehalt liegt bei den hier simulierten Luftverhältnissen im Überschuss vor, sodass eine Erhöhung der CO₂-Konzentration (über 3%) zu keiner gravierenden Beschleunigung im Desorptionsverhalten führt.

Entsprechend der obigen Ausführungen ist eine Regeneration mit Abgas zu bevorzugen. Daher wird der Einfluss auf die im Abgas enthaltenen Stickoxide auf die Desorption untersucht.

Die Abb. 3.22 stellt den Einfluss von Stickstoffmonoxid auf die Desorption dar. Man stellt fest, dass bei Anwesenheit von 300 ppm NO zwischen 280°C und 350°C eine negativer Desorptionsgrad auftritt, d. h. NO wird in der Regenerationsphase adsorbiert, obwohl der Adsorber isotherm mit 300ppm NOx (NO/NO₂=90/10) gesättigt wurde.

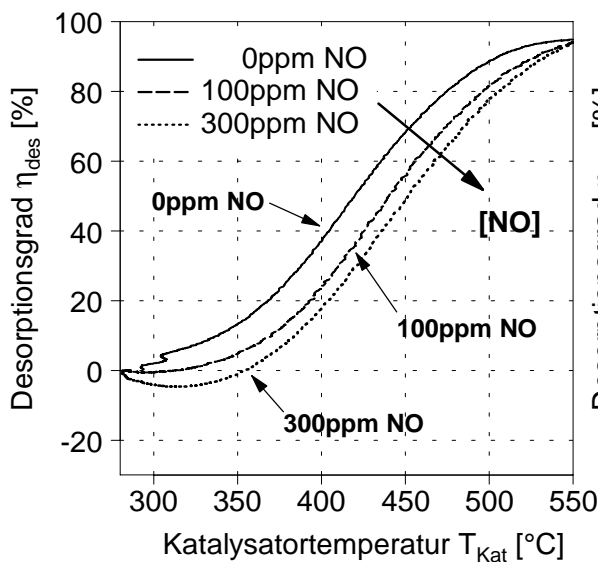


Abb. 3.22: NOx-Desorptionsgrad in Abhängigkeit von der Katalysatortemperatur, $T_{ads}=280^{\circ}\text{C}$, $K_T = 10 \text{ K/min}$, $S.V._{des}=35000\text{h}^{-1}$, 0/100/300ppm NO, 15%O₂, 3% CO₂, 3% H₂O

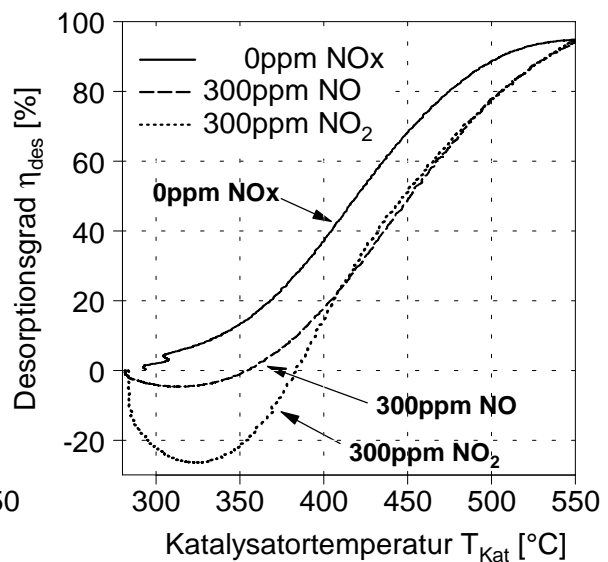


Abb. 3.23: NOx-Desorptionsgrad in Abhängigkeit von der Katalysatortemperatur, $T_{ads}=280^{\circ}\text{C}$, $K_T = 10 \text{ K/min}$, $S.V._{des}=35000\text{h}^{-1}$, 300ppm NO/NO₂, 15%O₂, 3% CO₂, 3% H₂O

Die Erklärung für dieses Verhalten liefert die Abb. 3.4. In Kap. 3.2.1 wird die maximale Adsorptionskapazität bei 300°C erreicht. Wird der NOx-Speicher isotherm bei 280°C gesättigt und anschließend unter ähnlichen Bedingungen aufgeheizt, erhöht sich die Adsorptionskapazität und eine erneute NOx-Adsorption erfolgt. Bei 310°C befindet sich die Nitratbildung mit dem Nitratzerfall im Gleichgewicht (Minimum der Desorptionskurve in Abb. 3.22). Zwischen 310°C und 350°C werden die in der Regenerationsphase gespeicherten Stickoxide wieder desorbiert. Die eigentliche Speicherregeneration findet folglich verzögert erst bei 350°C statt. Eine Absenkung des NO-Gehaltes auf 100ppm

bewirkt ebenfalls eine Verzögerung in der NO_x-Desorption. Da jedoch der NO-Partialdruck* die NO_x-Speicherkapazität vermindert, findet praktisch keine Adsorption in der Regenerationsphase statt. Die Anwesenheit von Stickoxiden im Desorptionsgas verschiebt das Gleichgewicht von Ba(NO₃)₂ und BaCO₃ in Richtung Ba(NO₃)₂, wodurch die Regeneration erst verzögert auftritt.

In Abb. 3.23 ist der Einfluss von NO₂ auf den Desorptionsgrad dargestellt. Eine Konzentration von 300ppm NO₂ im Feedgas vergrößert den in der Regeneration adsorbierten Anteil. Das Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption wird bei 320°C erreicht. Ab 400°C sind die Desorptionsverläufe von 300 ppm NO und 300ppm NO₂ praktisch identisch.

Die Erhöhung der Adsorptionskapazität mit NO₂ im Feedgas lässt sich aus der Abb. 3.13 ableiten. In Kap. 3.2.1 wurde ausgeführt, dass bei 280°C und [NO_x]_{ein}=[NO] die Adsorptionskapazität durch die NO₂-Bildungsrate im NO_x-Speicher bestimmt wird. Wechselt bei einem unter NO gesättigten NO_x-Speicher die Atmosphäre zu NO₂, können die noch ungesättigten Bariumkontakte am Katalysatoreingang NO₂ speichern, da der geschwindigkeitsbestimmende Oxidationsschritt von NO zu NO₂ nicht mehr nötig ist.

Mit steigender Temperatur zerfällt das zudosierte NO₂ am Platinkontakt zu NO, entsprechend der Bodensteingleichung (Kap. 2.1.2), sodass mit zunehmender Temperatur der Einfluss der Stickoxid-Oxidationsstufe auf das Desorptionsverhalten vermindert wird.

Zusammenfassend zeigt sich, nur sauerstofffreie oder CO₂-haltige Gase ermöglichen eine effiziente Regeneration. Für eine mobile Anwendung verbleibt alleinig Abgas als sinnvollstes Regenerationsmedium, wobei die Stickoxide im Abgas das Desorptionsverhalten negativ beeinflussen. Im Folgenden wird der Einfluss der verfahrensbedingten Parameter, wie Raumeschwindigkeit $S.V_{des}$, Temperaturgradient K_T und Adsorptionszeit t_{ads} in der Desorptionsphase für stickoxidhaltiges Abgas diskutiert.

3.2.4 Einfluss von Raumeschwindigkeit, Adsorptionsdauer und des Temperaturgradienten

• Einfluss der Raumeschwindigkeit

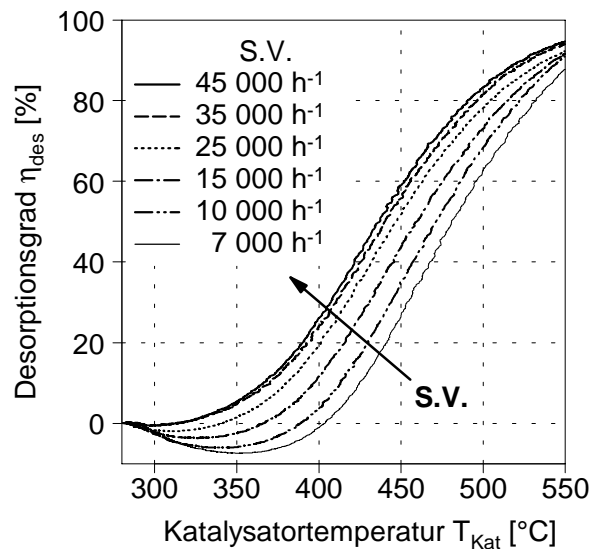
Beim SNR-Verfahren werden die thermisch desorbierten Stickoxide mit einem Trägerstrom in die Ansaugluft des Motors zurückgeführt. Dadurch ergeben sich Einschränkungen für den Volumenstrom des Spülgases. Aus energetischen Gründen und um das Betriebsverhalten des Motors nicht zu verändern, sollte der Trägerstrom möglichst gering sein. Aus Kap. 3.2.1 wissen wir, dass die Strömungsgeschwindigkeit im Katalysator das Desorptionsverhalten beeinflusst. Nach Kap. 3.2.3 erfolgt mit Abgas die schnellste Desorption, die Stickoxide im Abgas beeinflussen jedoch das Desorptionsverhalten

* Bei einem niedrigen NO-Partialdruck wird aufgrund der geringeren Nitratbildungsgeschwindigkeit das Gleichgewicht zwischen Nitratbildung und Nitratzerfall bei einer niedrigeren Speichermenge erreicht.

negativ. Die in der Abb. 3.24 dargestellten Desorptionsverläufe wurden mit synthetischem Abgas, unter den Bedingungen nach Tab. 3.4, durchgeführt (übrige Adsorptionsbedingungen nach Tab. 3.2).

Wie in Abb. 3.24 dargestellt, führt die Anwesenheit von 100ppm NO im Feedgas zu einer erneuten Adsorption in der Regenerationsphase, wenn die Raumgeschwindigkeit $S.V._{des}$ abgesenkt wird. Mit abnehmender $S.V._{des}$ steigt der Adsorptionsanteil an, obwohl der NOx-Speicher zuvor mit 300ppm NOx gesättigt wurde. Bleibt die Raumgeschwindigkeit konstant, bzw. wird sie erhöht, tritt keine erneute Adsorption auf. Trotzdem führt eine Erhöhung der Raumgeschwindigkeit von $S.V._{des}=35000$ zu $45000h^{-1}$ zu einem verbesserten Desorptionsverhalten.

Adsorption (Realabgas):	
NOx:	300ppm (NO/NO ₂ = 90/10)
T _{Kat} :	280°C
T _{ads} :	25min (Sättigung)
S.V. _{ads} :	35000h ⁻¹
Desorption (Synthesegas):	
Gas:	100ppm NO; 3% CO ₂ ; 3%H ₂ O; 15%O ₂ in N ₂
K _T :	10K/min
L/D:	80/17=4,7
S.V. _{des} :	7000 ... 45000h ⁻¹



Tab. 3.4: Versuchsbedingungen der Messungen in Abb. 3.24

Abb. 3.24: NOx-Desorptionsgrad in Abhängigkeit von der Katalysatortemperatur, Versuchsbed. in Tab. 3.4

Das verbesserte Desorptionsverhalten kann mit den in Kap. 3.2.1 diskutierten Effekten erklärt werden. Erfolgt die Erhöhung der Raumgeschwindigkeit durch eine Änderung des Volumenstroms, vergrößert sich die Strömungsgeschwindigkeit im NOx-Speicher, die den Abtransport der Desorptionsprodukte verbessert und dadurch die Desorption beschleunigt. Das heißt aber auch, dass eine Absenkung der Raumgeschwindigkeit zu einer verschlechterten Desorption führt. Die geringere Strömungsgeschwindigkeit vermindert einerseits den Abtransport der Desorptionsprodukte und verbessert andererseits, wie in Kap. 3.2.1 ausgeführt, die katalytische Aktivität des NOx-Speichers. Folglich erhöht sich mit Verringerung der Raumgeschwindigkeit die NO₂-Bildungsaktivität, wodurch sich die Adsorptionskapazität erhöht. Der Einfluss der Raumgeschwindigkeitsabsenkung auf die Adsorptionskapazität ist weit größer als der Effekt durch einen verringerten NO-Partialdruck, da bereits eine Absenkung der Raumgeschwindigkeit von $35000h^{-1}$ auf $25000h^{-1}$ zu einem Anstieg der Adsorptionskapazität während der Regeneration führt.

Der Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf die Adsorptionseffizienz wurde von Voigtländer (1998) ausführlich behandelt.

• Einfluss der Adsorptionsdauer

Die Desorption mit Abgas als Trägerstrom führt in Anwesenheit von Stickoxiden in einer verzögerten NO_x-Speicherregeneration (s. Kap. 3.2.3). Das SNR-Verfahren erfordert weiterhin eine Absenkung der Raumgeschwindigkeit in der Desorptionsphase, wobei die Anwesenheit von Stickoxiden die Regeneration zusätzlich verzögert (s. oben). Diese Analysen beruhen auf Messungen an einem zuvor gesättigten NO_x-Speicherkatalysator.

Die NO_x-Speichereffizienz reduziert sich mit steigender Adsorptionszeit (s. Kap. 3.2.1). Die höchsten NO_x-Minderungseffekte sind daher nur mit einem teilbeladenen NO_x-Speicher zu erzielen.

In diesem Abschnitt soll der Einfluss der Adsorptionsdauer und damit des Beladungszustandes untersucht werden. Die Adsorptions- und Desorptionsbedingungen entsprechen den Angaben in Tab. 3.4, jedoch variieren die Adsorptionszeiten von 1 bis 5min bei $S.V._{des}=10000h^{-1}$ und $K_T=40K/min$. In Abb. 3.25 sind die NO_x-Desorptionsgrade für unterschiedliche Adsorptionszeiten in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Abnehmende Adsorptionszeiten vergrößern den in der Regenerationsphase adsorbierten Anteil.

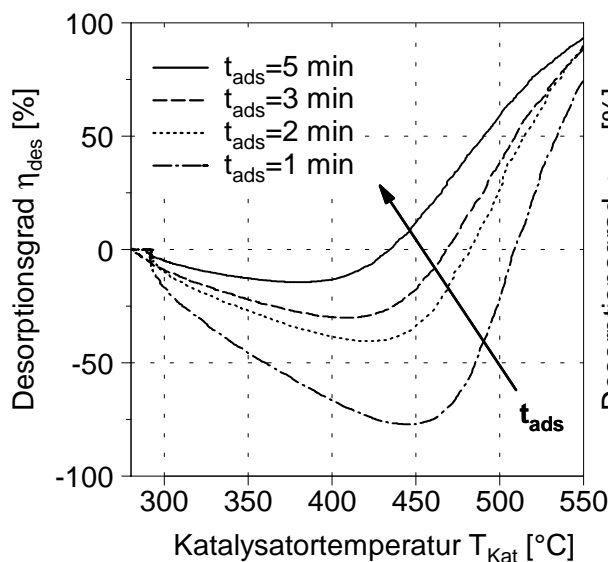


Abb. 3.25a

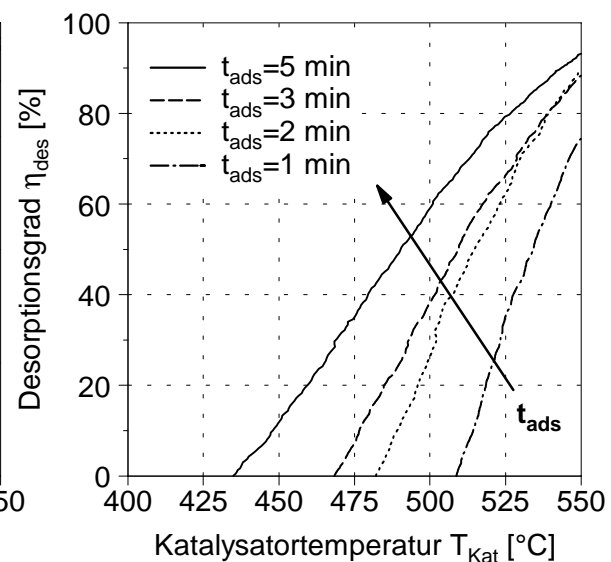


Abb. 3.25b

Abb. 3.25 NO_x-Desorptionsgrad in Abhängigkeit von der Katalysatortemperatur, $T_{ads}=280^{\circ}C$, $K_T=40 K/min$, $S.V._{des}=10000h^{-1}$, 100ppm NO, 15%O₂, 3% CO₂, 3% H₂O, $t_{ads}=1 \dots 5$ min

Der Desorptionsgrad wird bei verminderter Adsorptionsdauer auf zweifache Weise beeinflusst. Da der Desorptionsgrad nach Gleichung (3.8) auf die in der Adsorptionsphase adsorbierte Stickoxidmasse bezogen ist, wirkt sich der adsorbierte Anteil der Regenerationsphase überproportional auf den Verlauf des Desorptionsgrades aus. Auch

führen kurze Adsorptionszeiten nur zu einer unvollständigen Absättigung der aktiven Speicherzentren über der Katalysatorlänge. Kommt es nun zu einer Nitratersetzung im vorderen Teil des Adsorbers, können im hinteren Teil des Adsorbers die lokal freigesetzten Stickoxide wieder gespeichert werden. So findet am Anfang des Desorptionsprozesses nur eine Umlagerung der gebildeten Nitrate statt, ohne dass eine tatsächliche Desorption erfolgt. Beides führt zu einem überproportionalen Abfall des Desorptionsgrades in Abb. 3.25a. Die Regeneration der in der Adsorptionsphase gespeicherten Stickoxide (Netto-Desorption) erfolgt erst bei einem positiven Desorptionsgrad. Die Abb. 3.25b stellt diesen Ausschnitt der Abb. 3.25a dar.

Bei einer Adsorptionszeit von $t_{\text{ads}}=5\text{min}$ findet die Netto-Desorption erst oberhalb von 430°C statt (Abb. 3.25b). Die Verringerung der Adsorptionszeit auf $t_{\text{ads}}=1\text{min}$ führt zu einer weiteren Verschiebung der Desorption auf Temperaturen oberhalb von 500°C , sodass bis 550°C nur ein unzureichender Desorptionsgrad erreicht ist.

In einem gesättigten NO_x -Speicher befindet sich die Nitratbildung im Gleichgewicht zum Nitratzerfall. Je geringer der Beladungsgrad ist, desto mehr wird die Nitratbildung gegenüber dem Nitratzerfall begünstigt. Nach Kap. 3.2.1 ist eine NO_x -Adsorption bis 500°C möglich, jedoch ist die Speicherkapazität begrenzt. Bei kurzen Adsorptionszeiten wird nur ein unzureichender Beladungsgrad erreicht, wodurch eine NO_x -Adsorption in der Regenerationsphase möglich wird. Eine gleichzeitige Absenkung der Raumgeschwindigkeit erhöht die Verweilzeit und begünstigt zusätzlich die Nitratbildung.

Für eine effiziente Desorption ist also ein möglichst hoher Beladungszustand des Adsorbers wünschenswert. Da eine hohe Beladung aber immer mit Effizienzverlusten in der Adsorptionsphase einhergeht, müssen weitere Kriterien gefunden werden, die die während der Regeneration adsorbierte Menge NO_x möglichst gering halten. Da sich die Netto-Desorptionstemperaturen durch den überlagerten Adsorptionsanteil in der Regenerationsphase erhöhen je kürzer die Adsorptionsphase ist, scheint es sinnvoll, mit einem möglichst hohen Temperaturgradienten das ungewünschte Adsorptionsfenster in der Regenerationsphase zu durchqueren. Dies soll im folgenden Abschnitt untersucht werden.

- **Einfluss des Temperaturgradienten in der Desorptionsphase**

Wie oben diskutiert, führt stickoxidhaltiges Abgas in der Regenerationsphase zu einer Verschiebung der Netto-Desorptionstemperatur (Temperatur, wenn $\eta_{\text{des}} \geq 0$). Um die Auswirkung unterschiedlicher Temperaturgradienten auf die Netto-Desorptionstemperatur zu untersuchen, erfolgt nach zweiminütiger Adsorptionszeit, die Regeneration mit stickoxidhaltigem Abgas bei einer $S.V._{\text{des}}=10000\text{h}^{-1}$ (übrige Bedingungen wie Tab. 3.4). Der Adsorber ist nach 2 Minuten isothermer Adsorption etwa 30 % beladen.

In Abb. 3.26 ist der Desorptionsgrad in Abhängigkeit von der Desorptionstemperatur für verschiedene Temperaturgradienten in der Desorptionsphase dargestellt. Die Abb. 3.26b stellt einen Ausschnitt der Abb. 3.26a dar.

Wie vermutet, führt eine Vergrößerung des Temperaturgradienten zu einer Verkleinerung des adsorbierten Anteils in der Regenerationsphase. Dies beeinflusst die Netto-Desorptionstemperatur. Aufgrund des niedrigen Beladungsgrades erfolgt bei einem Temperaturgradienten von $K_T=10\text{K/min}$ eine Adsorption in der Regenerationsphase bis ca. 420°C (Abb. 3.26a). Die Netto-Desorptionstemperatur wird bei $K_T=10\text{K/min}$ erst bei ca. 500°C erreicht (Abb. 3.26b). Eine Erhöhung des Temperaturgradienten auf $K_T=80\text{K/min}$ führt zu einer Verringerung der Netto-Desorptionstemperatur auf ca. 455°C . Mit $K_T=80\text{K/min}$ ist eine vollständige Regeneration bis 550°C möglich, während mit $K_T=10\text{K/min}$ bei 550°C ein Desorptionsgrad von $\eta_{\text{des}}=70\%$ erreicht wird. Eine Erhöhung des Temperaturgradienten um den Faktor 8 bewirkt eine Verschiebung der Netto-Desorptionstemperatur um ca. 50K .

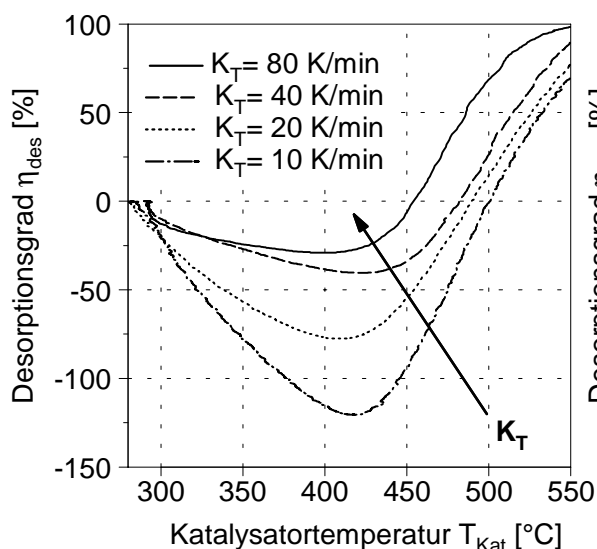


Abb. 3.26a

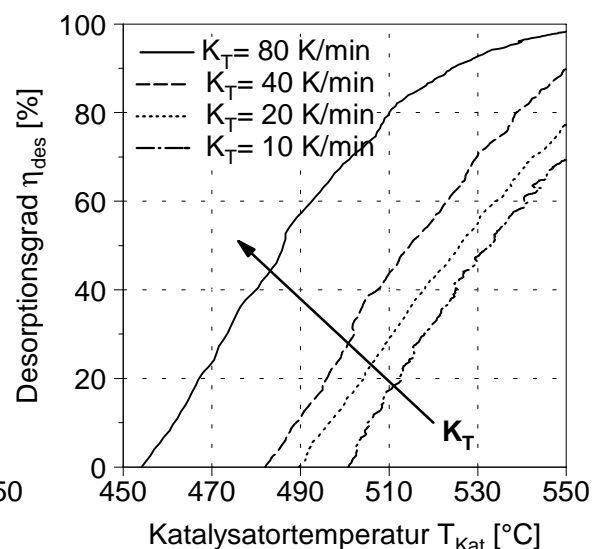


Abb. 3.26b

Abb. 3.26 *NO_x-Desorptionsgrad in Abhängigkeit von der Katalysatortemperatur, $T_{\text{ads}}=280^\circ\text{C}$, $t_{\text{ads}}=2\text{min}$, $S.V._{\text{des}}=10000\text{h}^{-1}$, 100ppm NO , $15\%\text{O}_2$, $3\%\text{CO}_2$, $3\%\text{H}_2\text{O}$, $K_T=10 \dots 80\text{K/min}$,*

Eine Adsorption von Stickoxiden ist mit dieser Versuchsdurchführung bis mindestens 420°C möglich (Minimum in Abb. 3.26a). Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen Nitratbildung und -zersetzung zugunsten der Zersetzungsreaktion. Je schneller sich die Temperatur ändert, umso weniger Zeit verbleibt für die Gleichgewichtseinstellung zugunsten der Adsorption und um so mehr wird die Desorption begünstigt.

4. Untersuchung der innermotorischen NO_x-Konversion

4.1 Versuchsmethodik

4.1.1 Zielsetzung und Definition

Der NO_x-Abbaumechanismus zur innermotorischen NO_x-Konversion war Inhalt zahlreicher Untersuchungen (s. Kap. 2.4.2). Diese Messungen und Berechnungen haben für eine homogene stöchiometrische Verbrennung eine NO_x-Konversionsrate von bis zu 90% ergeben [Krutzsch et al., 1998]. Für das dieselmotorische Brennverfahren zeigt sich eine starke Last- und eine geringe Drehzahlabhängigkeit. Die Konversionsraten sind jedoch wesentlich geringer. An einem direkteinspritzenden Dieselmotor wurde bei Vollast eine NO_x-Konversionsrate von 55% ermittelt [Krutzsch et al., 1998]. Folgende Einflussgrößen auf die NO_x-Konversion werden in der Literatur diskutiert bzw. vermutet:

- Verbrennungstemperatur, Luftverhältnis, Verweilzeit [Krutzsch et al., 1998]
- Konzentration der gebildeten Stickoxide (NO_x-Rohkonzentration) [Zeldovich, 1946]
- Luftverhältnis [Grundmann, 1995]

In diesem Kapitel wird versucht, die Haupteinflussgrößen auf den NO_x-Abbau bei NO_x-Rückführung zu identifizieren. Dazu sind NO-Dosierexperimente an einem direkteinspritzenden Nfz-Dieselmotor durchgeführt worden. Im ersten Schritt werden erneut die Drehzahl- und Lastabhängigkeit der NO_x-Konversion untersucht und mit den Experimenten von Krutzsch et al. [Krutzsch et al., 1998] verglichen. Durch Variation des Förderbeginns soll der Einfluss der NO_x-Rohkonzentration auf das Konversionsverhalten bestimmt werden. Im letzten Schritt wird durch Drosselung der Ansaugluft der Einfluss des Luftverhältnisses untersucht.

Abschließend wird ein phänomenologischer Ansatz zum innermotorischen Abbau von Stickoxiden durch NO_x-Rückführung für direkteinspritzende Dieselmotoren aufgestellt. Dieser Ansatz wird durch einen Vergleich mit Literaturdaten verifiziert.

Die innermotorische NO_x-Konversionsrate ist definiert als das Verhältnis von konvertiertem zu rückgeführtem bzw. eindosiertem Stoffmengenstrom an Stickoxiden, entsprechend der Gleichung (4.1):

$$\eta_{\text{NO}_x} = \frac{\dot{n}_{\text{konv}}}{\dot{n}_{\text{ein}}} \quad (4.1)$$

Dem NO_x-Konversionsprozess ist der NO_x-Bildungsprozess überlagert. Folglich kann auf einfache Weise versuchstechnisch nicht unterschieden werden, ob die NO_x-Absenkung auf eine verminderte NO_x-Neubildung oder auf eine Konversion der rückgeführten bzw. eindosierten Stickoxide beruht. Die NO_x-Konversionsrate wird daher definiert als Minderungsrate für die eindosierten Stickoxide. Unter Vernachlässigung der

Stoffmengenänderung durch den Verbrennungsprozess und der Eindosierung lässt sich die innermotorische Konversionsrate vereinfacht durch Gleichung (4.2) bestimmen.

$$\eta_{\text{NOx}} \approx \frac{[\text{NOx}]_{\text{dos}} - ([\text{NOx}]_{\text{Abg,dos}} - [\text{NOx}]_{\text{Abg}})}{[\text{NOx}]_{\text{dos}}} = 1 - \frac{\Delta[\text{NOx}]_{\text{Abg,dos}}}{[\text{NOx}]_{\text{dos}}} \quad (4.2)$$

Dabei sind NOx_{Abg} die emittierten Stickoxide (Basisemission der motorisch gebildeten Stickoxide) und $\text{NOx}_{\text{Abg,dos}}$ die emittierten Stickoxide während der NO-Dosierung. Die Differenz von $\text{NOx}_{\text{Abg,dos}}$ und NOx_{Abg} stellt den nicht konvertierten Anteil der zudosierten Stickoxide dar ($\Delta\text{NOx}_{\text{Abg,dos}}$). Die Differenz aus dosierten Stickoxiden NOx_{dos} und nicht konvertierten $\Delta\text{NOx}_{\text{Abg,dos}}$, bezogen auf die dosierten Stickoxide, ist damit ein Maß für den relativen NOx-Abbau der zudosierten Stickoxide beim Verbrennungsprozess.

4.1.2 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Der eingesetzte Versuchsmotor basierte auf einen Mercedes-Benz Nfz-Dieselmotor der Baureihe 900 mit Abgasturboaufladung und Ladeluftkühler [Schittler et al.,1996], [Bergmann, Mack, 1996], [Bergmann et al., 1996]. Die wichtigsten Kenngrößen des Basismotors sind in Tab. 4.1 dargestellt, weitere Daten sind in [Harr et al., 1998] zu finden. Der Basismotor ist zertifiziert für die Abgasgrenzwerte nach Euro II.

Bezeichnung	OM 906 LA, BM 911
Zylinderzahl/ Anordnung	6/ Reihe
Arbeitsverfahren	4-Takt Dieselmotor
Zylinderkopf	3 Ventile pro Zylinder (2 Ein- 1 Auslassventile)
Hubraum	6373,6 cm ³
Bohrung/ Hub	102 mm / 130 mm
Nennleistung	205 kW (279 PS) bei 2300/min
Nenndrehmoment	1100 Nm bei 1200- 1500/min
Höchstzahl	2500/min
Verdichtungsverhältnis	17,4
Einspritzsystem	Einzelsteckpumpen (PLD) mit elektronisch gesteuerten Magnetventilen

Tab. 4.1: Kennzahlen des Basis-Versuchsträgers OM 906 LA

Folgende Modifikationen wurden am Basismotor durchgeführt:

- Das Seriensteuergerät des Motors wurde um eine applizierbare Motorsteuerung erweitert. Die Motorparameter konnten so online überprüft und verändert werden. Der Basis-Kennfelddatensatz wurde für die Untersuchungen modifiziert.
- Zur Überwachung des Zylinderinnendrucks wurde der Zylinderkopf durch einen für Hochdruckindizierung geeigneten Zylinderkopf getauscht.
- Um das Luftverhältnis unabhängig von der Last einzustellen, wurde eine Drosselklappe vom Mercedes-Benz Ottomotor M 112 in den Ansaugtrakt integriert. Diese, vor das Sammelrohr montierte Klappe konnte mit Hilfe eines Potentiometers gesteuert werden. Zusätzlich bestand die Möglichkeit das Waste-Gate-Ventil manuell anzusteuern.

Die im Ergebnisteil dargestellten Emissionswerte und Basisdaten entsprechen daher nicht dem Serienstand des Basismotors.

Die Bestimmung der innermotorischen Konversion erfolgt durch eine Zudosierung von Stickstoffmonoxid NO in die Ansaugluft. In Abb. 4.1 ist der Aufbau zur Ermittlung der innermotorischen NO_x-Konversion schematisch dargestellt.

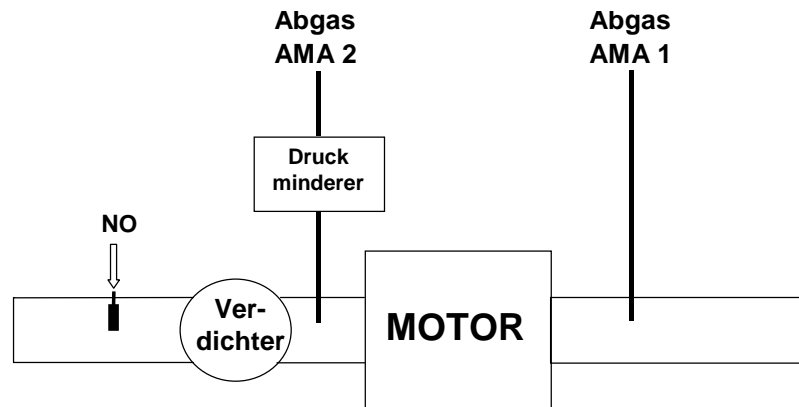


Abb. 4.1: Schematische Anordnung zur Ermittlung der innermotorischen NO_x-Konversion

Die NO-Dosierung erfolgte vor der Verdichterstufe des Turboladers um eine verbesserte Homogenisierung mit der Ansaugluft zu erreichen. Um die Diffusion von Sauerstoff zu minimieren und das NO mit der Ansaugluft vorzumischen, erfolgt die Dosierung über eine Sintermetallfritte. Die eindosierte NO-Menge wurde über eine NO_x-Konzentrationsmessung bestimmt. Dabei wurde ein Druckminderventil eingesetzt um einen konstanten Überdruck für die Gasentnahme nach Verdichter zu gewährleisten (Abb. 4.1). Bei den durchgeführten Versuchen wurden zwei Abgasmessanlagen verwendet. Die Bestimmung der Stickoxidkonzentrationen erfolgt mit einem Chemilumineszenzdetektor (CLD). Der Aufbau der NO-Dosiereinrichtung ist in Abb. 4.2 zu sehen.

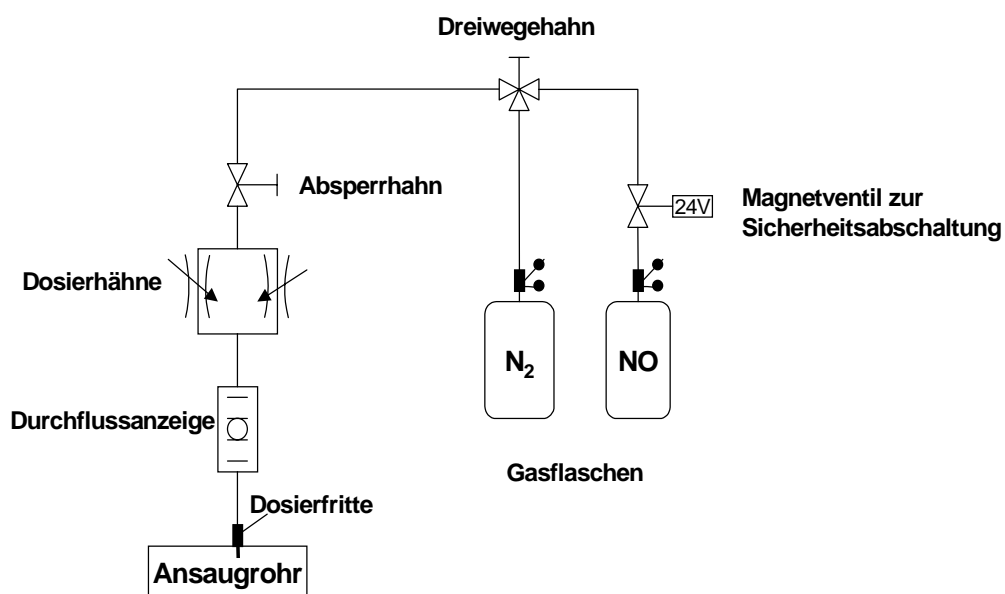


Abb. 4.2 Aufbau der NO-Dosiereinrichtung

Um eine zusätzliche Verdünnung der Ansaugluft zu vermeiden, wurde reines Stickstoffmonoxid eidosiert. Zwischen Flasche und Fritte sind zwei Drosselventile zur groben und feinen Einstellung des NO-Volumenstroms parallel angeordnet (Abb. 4.2). Ein Schwebekörperdurchflussmesser diente zur Kontrolle und Überwachung des eingestellten Volumenstroms. Das ganze System wurde so ausgeführt, dass es jederzeit mit Stickstoff gespült werden konnte.

Im SNR-Gesamtsystem würde bei einem konstanten Motorpunkt die mittlere rückgeführte NO_x-Konzentration für einen idealen NO_x-Speicher* gleich der NO_x-Konzentration im Abgas sein. Es wurde jedoch, um Einflüsse durch die Konzentration an zudosierten Stickoxiden auszuschließen, unabhängig von Ansaugluftmenge und NO_x-Konzentration im Abgas 1000ppm NO in die Ansaugluft dosiert. Die Versuche liefen nach folgendem Schema ab:

- Nach Erreichen eines stabilen Motorpunktes wurde die NO_x-Konzentration ohne NO-Dosierung $[\text{NO}_x]_{\text{Abg}}$ erfasst.
- Danach wurde Stickstoffmonoxid in die Ansaugluft dosiert. Mit Hilfe der Grob- und Feindrosselventile konnte die NO-Konzentration der Ansaugluft $[\text{NO}_x]_{\text{dos}}$ sehr genau auf die gewünschte Konzentration von 1000 ppm eingestellt werden (Abb. 4.2). Die Bestimmung der dosierten NO-Konzentration geschah mit Hilfe der zweiten Abgasmessanlage, die kurz vor dem Sammelrohr der Ansaugluft ihre Entnahmestelle hatte (Abb. 4.1). Die simultane Abgasanalyse lieferte den jeweiligen NO_x-Konzentrationswert im Abgas während der NO-Dosierung $[\text{NO}_x]_{\text{Abg,dos}}$.
- Abschließend wurde ohne NO-Dosierung die NO_x-Konzentration im Abgas überprüft.

Bei Variation des Förderbeginns wurde die Messreihe mit einem Förderbeginn von -5°KWvOT gestartet und in 5°KW-Schritten der Förderbeginn bis 30°KWvOT verschoben.

Für die Versuchsreihe zur Variation des Luftverhältnisses konnte durch eine Drosselklappe die Luftmenge unabhängig von der Last gesteuert werden. Das Luftverhältnis wurde aus Ansaugluftmenge (Luftuhr) und Kraftstoffverbrauch (Kraftstoffwaage) bestimmt. Ausgehend vom ungedrosselten Zustand mit dem höchsten Luftverhältnis, wurde die Klappe immer weiter geschlossen, bis zu einer Schwärzungszahl nach Bosch von SZ=5, oder bis an einen Kennfeldgrenzwert gestoßen wurde.

* Idealer NO_x-Speicher: $\eta_{\text{ads}}=\eta_{\text{des}}=100\%$

4.2 Ergebnisse und Diskussion

4.2.1 Einfluss von Last und Drehzahl

Krutzsch et al. (1998) ermittelten für Dieselmotoren eine starke Abhängigkeit der Konversionsrate von der Last. Wie die Abb. 4.3 zeigt, steigen auch die Konversionsraten des untersuchten Nfz-Dieselmotors (OM 906 LA) mit zunehmender Last an. Die höchsten Konversionsraten werden bei einer Motorendrehzahl von 1400min^{-1} erreicht. Mit zunehmender Drehzahl nimmt die Konversionsrate ab.

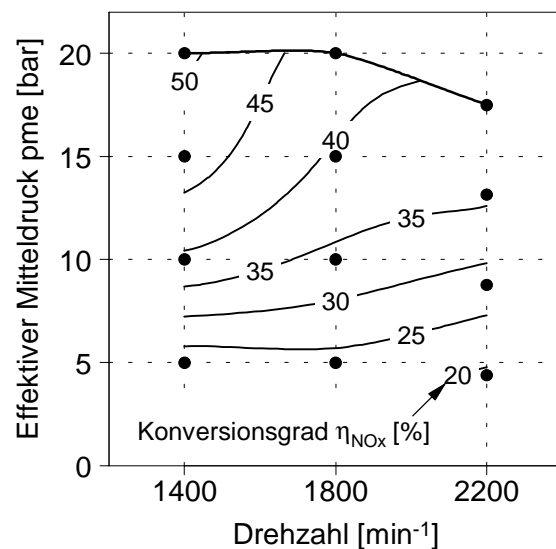
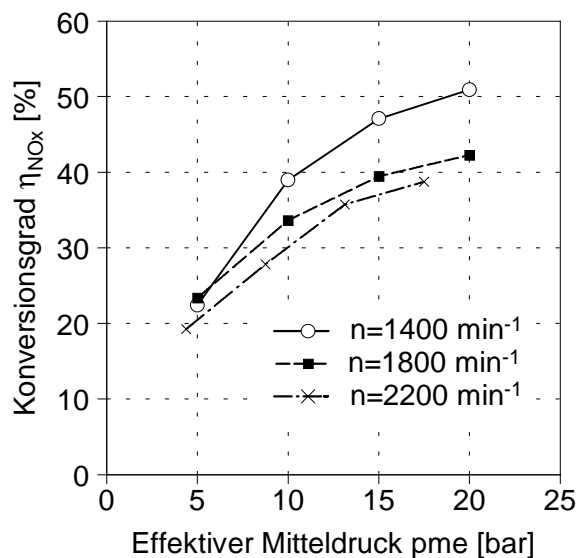


Abb. 4.3 NOx-Konversionsrate η_{NOx} in Abhängigkeit vom effektiven Mitteldruck p_{me} für verschiedene Drehzahlen, OM 906 LA, $[NO]_{dos}=1000\text{ppm}$

Abb. 4.4: NOx-Konversionskennfeld des OM 906 LA, $[NO]_{dos}=1000\text{ppm}$

In Abb. 4.4 wurden die NOx-Konversionsraten als Isolinien im untersuchten Kennfeldbereich dargestellt. Man erkennt, wie auch in Abb. 4.3, die Lastabhängigkeit der Konversionsrate. Ab einem Mitteldruck von 10 bar ist ein merklicher Drehzahleinfluss identifizierbar.

Krutzsch et al. (1998) zeigten für zwei Pkw-Dieselmotoren unterschiedlichen Brennverfahrens einen weitgehend proportionalen Zusammenhang zwischen Last und Konversionsrate bei nur geringem Drehzahleinfluss. Wie in Abb. 2.10 dargestellt, liegen die Konversionsraten für den indirekteinspritzenden Saugmotor und den direkteinspritzenden, aufgeladenen Motor in einem gemeinsamen Streuband. Ein Drehzahleinfluss kann nicht identifiziert werden. Man könnte aus den Ergebnissen von Krutzsch et al. (1998) daher schlussfolgern, dass ein weiterer Mitteldruckanstieg, z. B. durch Aufladung, zu höheren Konversionsraten führt, unabhängig von der Bauart des Dieselmotors.

In Abb. 4.5 sind die Ergebnisse von Krutzsch et al. (1998) mit den obigen verglichen. Beides sind aufgeladenen Dieselmotoren, die in einem ähnlichen Drehzahlbereich

untersucht wurden. Jedoch weist der Nfz-Dieselmotor das größere Zylinderhubvolumen und die höheren Aufladegrade auf, wodurch bei Vollast höhere Mitteldrücke erreicht werden. Diese Mitteldruckzunahme verbessert aber nicht, wie erwartet, die NO_x-Konversionsrate. Während bis zu einem Mitteldruck von 5 bar die Konversionsraten innerhalb eines gemeinsamen Streubandes liegen, führt der degressive Anstieg beim Nfz-Dieselmotor zu geringeren Konversionsraten bei Vollastbedingungen als beim Pkw-Dieselmotor. Der Mitteldruck ist folglich keine unmittelbare, sondern nur eine mittelbare Einflussgröße auf die innermotorische NO_x-Konversionsrate.

4.2.2 Einfluss des Förderbeginns

Um den Einfluss der NO_x-Rohemission auf die NO_x-Konversion zu überprüfen wurde bei konstanter Last und Drehzahl der Förderbeginn variiert. In Abb. 4.6 ist der Einfluss der NO_x-Konversionsrate und der NO_x-Rohemission in Abhängigkeit vom Förderbeginn, bei einer Drehzahl von $n=1800\text{min}^{-1}$ und einem effektiven Mitteldruck von $p_{me}=10\text{bar}$, dargestellt. Die NO_x-Rohemission wird auf die NO_x-Rohemission des Basis-Förderbeginns bezogen und in Prozent angegeben. Ein später Einspritzzeitpunkt führt zu einer Verlagerung der Verbrennung in die Expansionsphase und damit zu einer verminderten NO_x-Bildung [Merker et al., 1999]. Wie in Abb. 4.6 dargestellt, führen bereits kleine Verschiebungen des Förderbeginns zu großen Änderungen in der NO_x-Rohemission. Eine Spätverstellungen des Förderbeginns vom Basispunkt um $2,5^\circ\text{KW}$ führt zu einer NO_x-Minderung um ca. 20%, während die Frühverstellung eine ca. 20%-ige Erhöhung der Rohemission ergibt. D. h., im Bereich des Basisförderbeginns ist der Einfluss des Förderbeginns auf die Rohemission weitgehend linear. Große Spätverstellungen führen jedoch nur noch zu einem begrenzten NO_x-Minderungspotential.

Der Einfluss des Förderbeginns auf die NO_x-Konversionsrate in Abb. 4.6 ist weit geringer als dessen Einfluss auf die Rohemission. Die NO_x-Konversionsrate steigt an, je weiter der Förderbeginn in Richtung „früh“ verschoben wird. Am ehesten kann im untersuchten Bereich von einem linearen Zusammenhang zwischen NO_x-Konversionsrate und Förderbeginn gesprochen werden.

In Abb. 4.7 ist die NO_x-Konversionsrate in Abhängigkeit von der NO_x-Rohemission, entsprechend der obigen Bedingungen, dargestellt. Nach Abb. 4.7 ist der Einfluss der

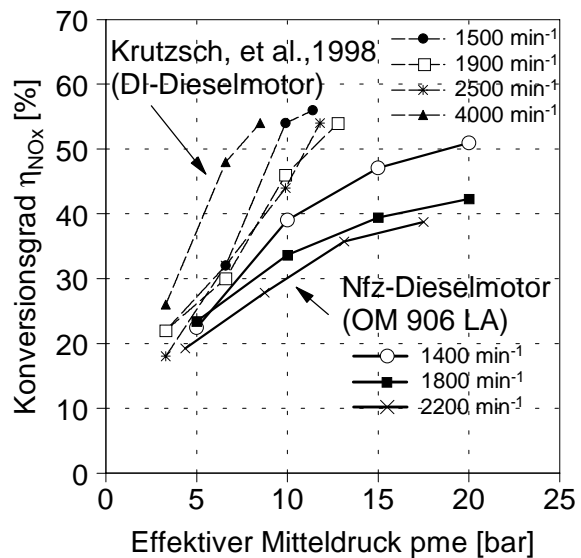


Abb. 4.5: Vergleich der NO_x-Konversionsraten von zwei direkteinspritzenden aufgeladenen Dieselmotoren

Rohemission auf die Konversionsrate gering. Die NO_x-Minderung bei der Verschiebung des Förderbeginns nach „spät“ erfolgt vorwiegend durch die Verringerung von lokalen Temperaturspitzen [Merker, 1999]. Das zudosierte NO liegt jedoch, vermischt mit der Ansaugluft, weitgehend homogenisiert im gesamten Brennraum vor. Für die NO_x-Bildung sind also die lokalen, für den NO_x-Abbau die globalen Brennraumbedingungen entscheidend. D.h. die Kinetik der thermischen NO-Bildung stellt beim Dieselmotor nicht die alleinige Einflussgröße auf die NO_x-Konversionsrate dar.

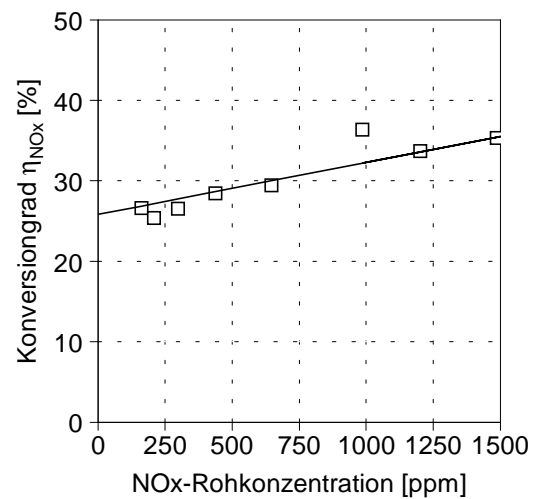
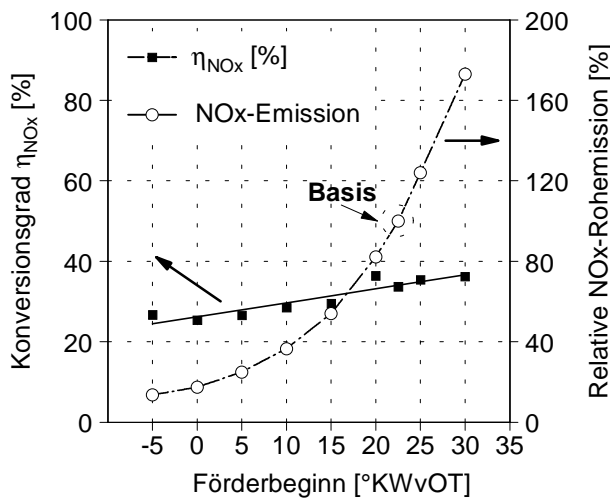


Abb. 4.6 NO_x-Konversionsrate η_{NO_x} und relative NO_x-Rohemission in Abhängigkeit vom Förderbeginn, $n=1800\text{min}^{-1}$, $p_{me}=10\text{bar}$, OM 906 LA, $[NO]_{dos}=1000\text{ppm}$

Abb. 4.7: NO_x-Konversionsrate in Abhängigkeit von der Rohemission, $n=1800\text{min}^{-1}$, $p_{me}=10\text{bar}$, OM 906 LA, $[NO]_{dos}=1000\text{ppm}$

4.2.3 Einfluss des Luftverhältnisses

In diesen Abschnitt wird der Einfluss des Luftverhältnisses auf die NO_x-Konversionsrate diskutiert. Krutzsch et al. (1998) und Grundmann (1995) vermuten, dass beim Dieselmotor das Luftverhältnis die Konversionsrate beeinflusst. Um diesen Zusammenhang lastneutral zu untersuchen, wird mit einer Drosselklappe die Ansaugluftmenge gemindert und die Einspritzmenge entsprechend korrigiert.

Die Abb. 4.8 stellt den Einfluss des Luftverhältnisses auf die NO_x-Konversionsrate für drei Lastpunkte (5; 10; 15bar) bei $n=1800\text{min}^{-1}$ dar. Die größte Variationsbreite des Luftverhältnisses ist bei Niedriglast möglich, da hier im ungedrosselten Zustand das Luftverhältnis am größten ist. Die Drosselung der Ansaugluft führt zu einer Verbesserung der NO_x-Konversionsrate. Aus Abb. 4.8 geht hervor, dass die Konversionsrate vor allem vom Luftverhältnis abhängt und weitgehend unabhängig von der Einspritzmenge bzw. vom Lastpunkt ist. Offensichtlich ist nicht die bei höheren Lasten maximal erreichbare mittlere Brennraumtemperatur der Grund für die verbesserte Konversion. Die Konversionsrate hängt vielmehr vom Gesamtverbrennungsluftverhältnis λ ab.

Die dieselmotorische Verbrennung ist ein stark inhomogenes Brennverfahren. Liegt, wie bei dem untersuchten Motor eine drallarme bzw. drallfreie Gemischbildung vor wird der Lufterfassungsgrad im Brennraum durch den Einspritzdruck und die Einspritzmenge bestimmt. Die Gemischbildung erfolgt durch die Impulsenergie der Einspritzung. Diese erzeugt einen torusförmigen Wirbel in der Zylinderladung um den Einspritzstrahl und transportiert folglich ständig frische Ladung zum Einspritzstrahl. Während der Einspritzung kommt es an der Einspritzstrahlgrenze (Gemischbildungszone) zum Brennbeginn*. Die Verbrennung stabilisiert sich an der Gemischbildungszone, da hier fortwährend Sauerstoff zum Einspritzstrahl transportiert wird. Zum Einspritzende wird durch die Restbewegung in der Zylinderladung der verbleibende Kraftstoff umgesetzt.

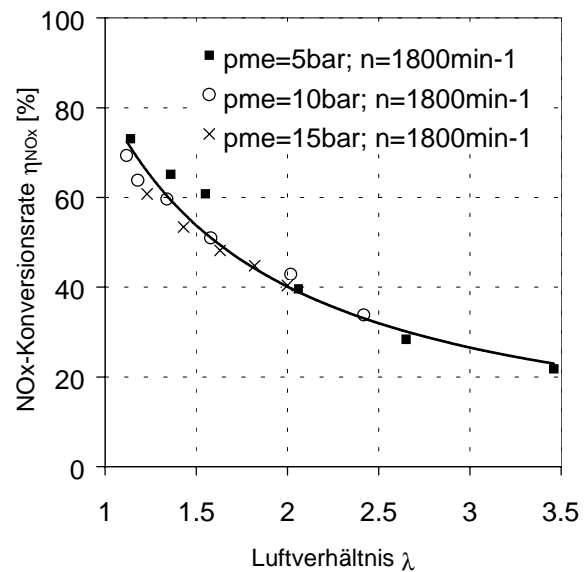


Abb. 4.8: NO_x-Konversionsrate in Abhängigkeit vom Luftverhältnis λ , $n=1800\text{min}^{-1}$, $p_{me}=5\text{bar}; 10\text{bar}; 15\text{bar}$, OM 906 LA, $[NO]_{dos}=1000\text{ppm}$

Das Brennraumvolumen wird auf Vollastbedingungen ausgelegt. D. h. bei Vollast liegt die größte Strahleindringtiefe (Brennraumerfassungsgrad) vor. Der Kontakt des Einspritzstrahls mit Brennraummulde wird aus Emissionsgründen vermieden. Umgekehrt bedeutet dies, dass bei Teillast eine geringere Brennraumerfassung durch die Verbrennung vorliegt. Diese lokale Begrenzung der Energiefreisetzung im Brennraum führt zu Ladungszonen, die keinen direkten Kontakt zur Brennzone haben.

Wie bereits erwähnt, ist das eindosierte Stickstoffmonoxid weitgehend homogen in der Ansaugluft verteilt. NO ist thermodynamisch und kinetisch stabiler als O₂ [Jacob, 1999]. Die Bindungsstabilität von NO liegt zwischen N₂ und O₂ und damit oberhalb von Sauerstoff [Jacob, 1999]. D. h. in den Ladungsgebieten, die keinen direkten Kontakt zur Brennzone aufweisen und in denen keine Dissoziation durch Wärmetransport erfolgt, kann das eindosierte NO nicht konvertieren. Das Luftverhältnis ist ein Maß für den an der Verbrennung teilnehmenden Ladungsanteil. Mit zunehmendem Luftverhältnis nimmt der an der Verbrennung beteiligte Ladungsanteil ab, wodurch der Konversionsgrad des eindosierten Stickstoffmonoxids abnimmt.

* Dies setzt eine ausreichend große Einspritzmenge voraus.

4.3 Mechanistisches Modell zur NO_x-Reduktion beim SNR-Verfahren

Es wird nun angenommen, dass der Brennraum in zwei Zonen unterteilt ist. In der Zone 1 liegen die NO_x-haltige Zylinderladung n_1 und der Brennstoff im stöchiometrischen Verhältnis vor. In der Zone 2 befindet sich nur NO_x-haltige Ansaugluft. Die in der Zone 1 enthaltenen Stickoxide werden mit dem Konversionskoeffizienten K_{NO_x} umgesetzt. In der Zone 2 bleiben die Stickoxide unverändert. Für den Gesamtkonversionsgrad η_{NO_x} gilt für die gesamte NO_x-haltige Zylinderladung n_G der Zusammenhang nach Gleichung (2.2). Dabei kann das Verhältnis des stöchiometrischen Anteils zur Gesamtladung durch das Luftverhältnis λ ersetzt werden. Somit hängt der NO_x-Konversionsgrad nur noch vom Verbrennungsluftverhältnis und dem lokalen Konversionskoeffizienten ab.

$$\eta_{NO_x} = \frac{K_{NO_x} \cdot n_1}{n_G} = \frac{K_{NO_x}}{\lambda} \quad (4.3)$$

Der Konversionskoeffizient K_{NO_x} soll sich aus einem thermischen Anteil $K_{NO_x,th}$ und einem nicht-thermischen (prompten) NO_x-Minderungsanteil $K_{NO_x,p}$ zusammensetzen. Nimmt man nun an, dass der nicht-thermische NO_x-Konversionskoeffizient $K_{NO_x,p}$ eine nur vom lokalem Luftverhältnis und vom Kraftstoff abhängige Kenngröße ist, so kann dieser unter den obigen Annahmen für Dieselmotoren als konstant angenommen werden.

Der thermische Konversionskoeffizient $K_{NO_x,th}$ wird als eine temperaturabhängige Kenngröße definiert. Es wird nun abweichend von der Literatur [Heywood, 1989] angenommen, dass die Temperaturabhängigkeit der NO-Bildungsgeschwindigkeit gleich der Geschwindigkeit für den thermischen NO-Abbau ist. Damit werden die NO_x-Bildung und der thermische NO_x-Konversionsanteil mit zunehmender Verbrennungstemperatur gleichermaßen begünstigt. D. h., für die NO-Bildung gilt das gleiche Geschwindigkeitsgesetz wie für den thermischen NO_x-Abbau. Oder anders gesagt, die NO_x-Konzentration ist eine zum thermischen Konversionskoeffizienten $K_{NO_x,th}$ proportionale Größe.

Rechnet man nun die Daten aus Kap. 4.2.2 auf den Konversionskoeffizienten K_{NO_x} um und stellt sie analog zu Abb. 4.7 über die NO_x-Rohemission dar, so erkennt man für die untersuchten Förderbeginne bei konstantem Luftverhältnis eine lineare Abhängigkeit

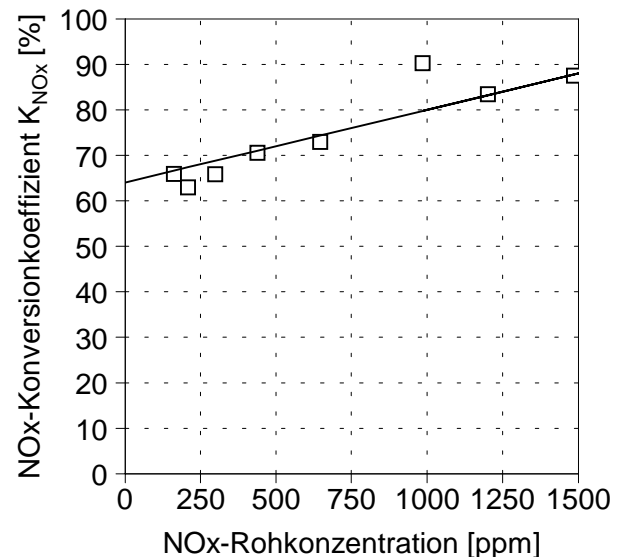


Abb. 4.9: NO_x-Konversionskoeffizient K_{NO_x} in Abhängigkeit von der Rohemission bei $\lambda \approx 2,5$; $n = 1800 \text{ min}^{-1}$; $p_{me} = 10 \text{ bar}$; OM 906 LA, $[NO]_{dos} = 1000 \text{ ppm}$

(Abb. 4.9). Der Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden mit der Ordinate entspricht, nach obigen Annahmen, dem nicht-thermischen NO_x-Konversionskoeffizient, während der Gradient ein Maß für den thermischen Konversionskoeffizienten ist.

Daraus lässt sich für den NO_x-Konversionsgrad η_{NO_x} folgende dimensionslose Größengleichung in Abhängigkeit von der NO_x-Konzentration im Abgas ohne NO-Dosierung $[\text{NO}_x]_{\text{Abg}}$ ermitteln:

$$\eta_{\text{NO}_x} = \frac{K_{\text{NO}_x,p} + K_{\text{NO}_x,\text{th}}}{\lambda} = \frac{0,64 + 160 \cdot [\text{NO}_x]_{\text{Abg}}}{\lambda} \quad (4.4)$$

Um den Gültigkeitsbereich der Gleichung (2.2) und der Gleichung (4.4) zu überprüfen, werden diese mit den Messergebnissen der Kap. 4.2.1, 4.2.2 und 4.2.3 verglichen. Dazu wird im ersten Schritt die NO_x-Konversionsrate über dem Kehrwert des Luftverhältnisses aufgetragen (Abb. 4.10). Entsprechend der Gleichung (2.2) sollte sich eine lineare Abhängigkeit einstellen. Wie aus Abb. 4.10 hervorgeht, liegen die gemessenen Konversionsraten innerhalb der in Abb. 4.9 dargestellten Konversionskoeffizienten von $K_{\text{NO}_x}=60\text{...}90\%$. D. h., unter der Annahme einer stöchiometrischen Verbrennungszone werden im untersuchten Kennfeldbereich zwischen 60 und 90% der in dieser Zone enthaltenen Stickoxide konvertiert. Die Stickoxide der restlichen Zylinderladung verlassen unverändert den Brennraum.

Nach Gleichung (4.4) ist der Konversionskoeffizient K_{NO_x} linear von der NO_x-Rohemission abhängig (Gerade in der Abb. 4.11). Wie die Abb. 4.11 zeigt, lassen sich die Ergebnisse von der Variation des Förderbeginns, bei der Drehzahl $n=1800 \text{ min}^{-1}$ und Last $p_{\text{me}}=10 \text{ bar}$, in grober Näherung auf den gesamten untersuchten Kennfeldbereich projizieren.

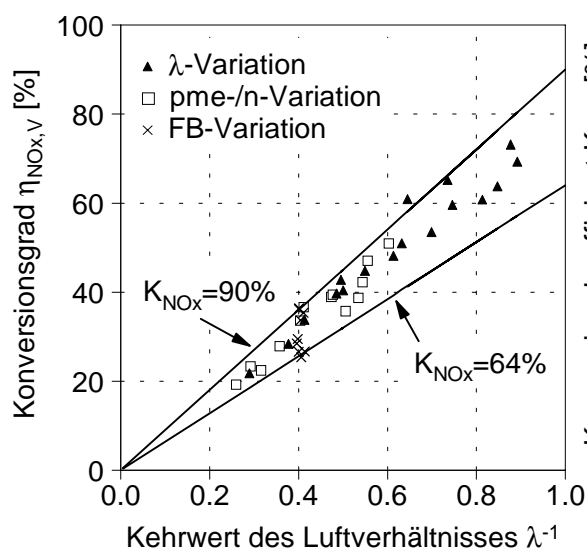


Abb. 4.10: NO_x-Konversionsrate (Versuch) $\eta_{\text{NO}_x,v}$ in Abh. von der Rohemission, Vergleich der Messreihen

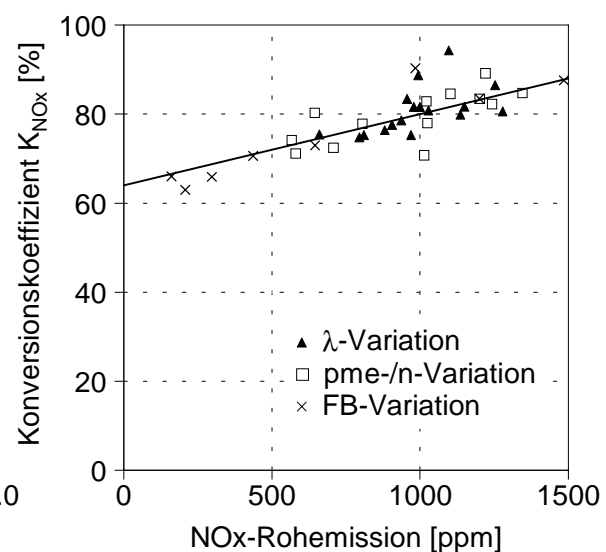


Abb. 4.11 NO_x-Konversionskoeffizient K_{NO_x} in Abhängigkeit von der Rohemission, Vergleich der Messreihen

Trägt man den versuchstechnisch gewonnenen Konversionsgrad $\eta_{\text{NO}_x, \text{V}}$ über den rechnerischen Konversionsgrad $\eta_{\text{NO}_x, \text{M}}$ in einem kartesischen Koordinatensystem auf, stellen die Abweichungen von der Winkelhalbierenden den Mess- bzw. Rechenfehler dar. In Abb. 4.12 sind die NO_x -Konversionsraten von Modell und Versuch gegenübergestellt. Die Messergebnisse korrelieren unabhängig von Last und Drehzahl mit dem ermittelten NO_x -Konversionsmodell.

Im nächsten Schritt soll die Gültigkeit des Modells an Ergebnissen aus der Literatur überprüft werden. In Abb. 4.13 werden die obigen Ergebnisse mit den Untersuchungen von Krutzsch et al. an einem direkteinspritzenden Pkw-Dieselmotor verglichen. Die Parameter in Gleichung (4.4) blieben dabei unverändert. Wie aus Abb. 4.13 hervorgeht, korrelieren die Literaturdaten mit ähnlich hoher Genauigkeit wie in Abb. 4.12.

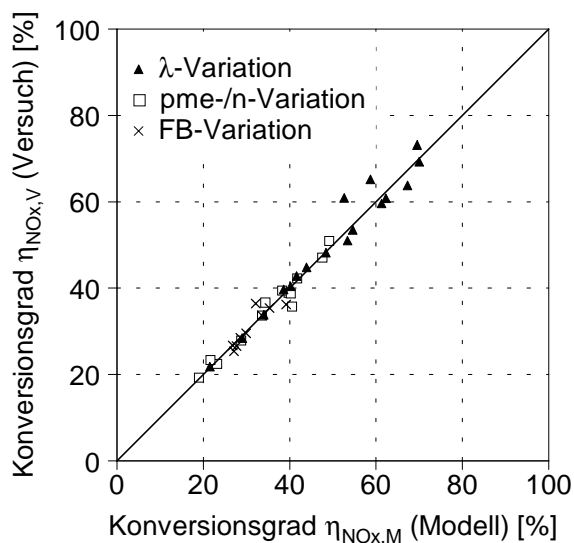


Abb. 4.12: NO_x -Konversionsrate $\eta_{\text{NO}_x, \text{V}}$ (Versuch) in Abhängigkeit von der NO_x -Konversionsrate $\eta_{\text{NO}_x, \text{M}}$ (Modell), Vergleich der Messreihen, OM 906 LA, $[\text{NO}]_{\text{dos}}=1000\text{ppm}$

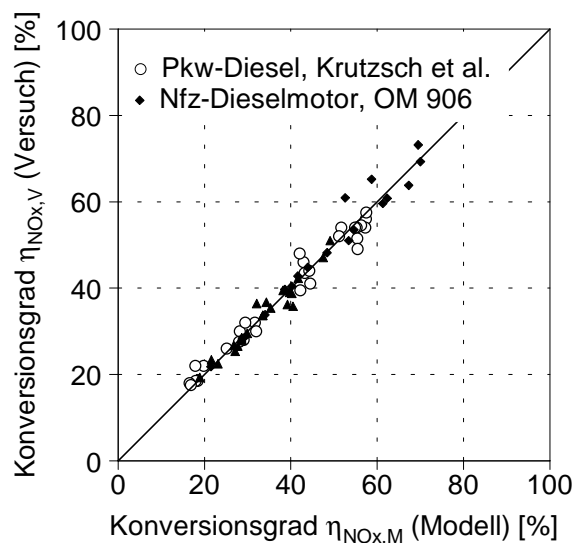


Abb. 4.13: NO_x -Konversionsrate $\eta_{\text{NO}_x, \text{V}}$ (Versuch) in Abhängigkeit von der NO_x -Konversionsrate $\eta_{\text{NO}_x, \text{M}}$ (Modell), Vergleich mit der Literatur

Das hier aufgestellte Modell ermöglicht es, auf Basis des NO_x -Rohemissionskennfeldes und des λ -Kennfeldes, die NO_x -Konversionsrate mit hoher Genauigkeit abzuschätzen ohne jegliche Experimente an diesem Motor durchführen zu müssen.

Die Annahme eines thermischen und nicht-thermischen Konversionsanteils wird durch die Simulationsergebnisse von Krutzsch et al. (1998) bestätigt. Weiter wurden dort Untersuchungen an einem homogenen Ottomotor durchgeführt. Dabei wurden bei stöchiometrischem Betrieb ein Konversionsgrad von $\eta_{\text{NO}_x}=60\text{...}90\%$ erreicht. Diese Konversionsraten decken sich mit den Ergebnissen in Abb. 4.11. Krutzsch et al. (1998) zeigen auch, dass eine homogene Abmagerung zu einer starken Minderung der NO_x -Konversionsrate führt. Dies könnte mit dem vom lokalen Luftverhältnis abhängigen nicht-thermischen Konversionsanteil zusammenhängen.

Eine zusätzliche Propan- und Kohlenmonoxid-Dosierung in die Ansaugluft führt nur zu geringem bzw. keinem Einfluss auf den Konversionsgrad [Jung, 1994]. Dieses Ergebnis von Jung (1994) bestätigt den Ansatz, dass in der zweiten Zone, die nicht an der Verbrennung teilnimmt, keine NO_x-Konversion stattfindet.

5. Untersuchung des SNR-Systems

5.1 Vorbetrachtungen

5.1.1 Zielsetzung

Hauptziel dieses Kapitels ist es, die Prinziptauglichkeit des SNR-Verfahrens am Vollmotor unter stationären Bedingungen nachzuweisen. Dabei stehen die NO_x-Minderungseffizienz und der Kraftstoffmehrerverbrauch im Vordergrund. Dies erfordert ein optimiertes Zusammenspiel der Einzelprozesse, bestehend aus Adsorption, Desorption und Konversion. Um den Einfluss dieser Teileinheiten auf das Gesamtsystem aufzuzeigen, werden zunächst deren grundsätzliche Abhängigkeiten im Gesamtsystem analysiert.

In Kap. 3 wurden die Einflussgrößen auf die thermische NO_x-Speicherregeneration beschrieben. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass eine Regeneration mit stickoxidfreiem Abgas das größte Potential aufzeigt. Im Kap. 5 gilt es nun, eine effektive Regeneration am Vollmotor mit Abgas als Trägerstrom für die desorbierten Stickoxide umzusetzen. Dazu werden Abschätzungen vorgenommen, um einerseits den Trägerstrom zu begrenzen und andererseits eine möglichst schnelle und vollständige Regeneration zu gewährleisten. Auf Basis dieser Abschätzungen und mit Hilfe der Ergebnisse aus Kap. 3 wird ein Konzept für das SNR-Gesamtsystem entwickelt.

Im experimentellen Teil wird der Einfluss des Trägergasmassenstroms auf das motorische Verhalten und auf die NO_x-Speicherregeneration untersucht. Dabei stehen die innermotorische NO_x-Konversionsrate des Gesamtsystems und die Adsorptionseffizienz im Vordergrund. Durch Variation der Zykluszeit werden die limitierenden Parameter auf das Desorptions- und das Adsorptionsverhalten ermittelt, wobei der Systemeffizienz und dem Kraftstoffmehrerverbrauch ein eigener Abschnitt gewidmet wird.

Abschließend wird das NO_x-Minderungspotential und der Kraftstoffmehrerverbrauch bei einer nachmotorischen λ -Wechselstrategie bestimmt und mit den Ergebnissen des SNR-Verfahrens verglichen.

5.1.2 Grundsätzliche Zusammenhänge

Das SNR-Verfahren setzt sich aus drei räumlich getrennten Prozessen zusammen. Die Stickoxide werden zunächst durch chemische Adsorption aus dem Abgas entfernt. Dabei wird die NO_x-Speicherkomponente „verbraucht“, sodass diese regeneriert werden muss. Die bei der thermischen Regeneration freigesetzten Stickoxide werden dann während des Verbrennungsprozesses konvertiert. Der nicht konvertierte Anteil kann erneut gespeichert werden. In Abb. 5.1 sind schematisch die oben beschriebenen Zusammenhänge dargestellt.

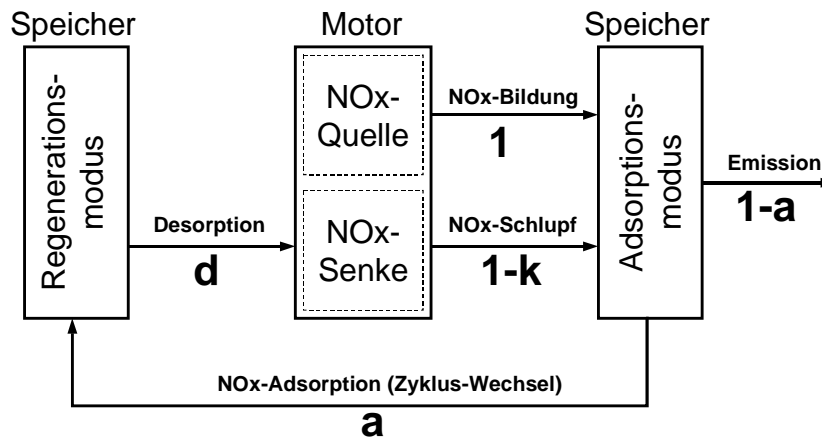


Abb. 5.1: Schematischer Aufbau des SNR-Verfahrens

Zum besseren Verständnis des Zusammenspiels von Adsorption, Desorption und Konversion werden dimensionslose Kennzahlen eingeführt. Diese Koeffizienten entsprechen den mittleren Teilwirkungsgraden und sind unabhängig von der Zeit. Für den Desorptionskoeffizienten d , den Konversionskoeffizienten k , den Adsorptionskoeffizienten a und für die auf „Eins“ normierte NO_x -Rohemission lässt sich für den Nullten bis n -ten Zyklus folgender Zusammenhang aufstellen:

Nullter Zyklus:

Desorptionsanteil: $0 \cdot d$
 Konversionsanteil: $0 \cdot d \cdot k$
 Adsorptionsanteil: $a \cdot (1 + 0 \cdot d \cdot (1 - k))$
 Emissionsanteil: $(1 - a) \cdot (1 + 0 \cdot d \cdot (1 - k))$

Erster Zyklus:

Desorptionsanteil: $1 \cdot a \cdot d$
 Konversionsanteil: $1 \cdot a \cdot d \cdot k$
 Adsorptionsanteil: $a \cdot (1 + 1 \cdot a \cdot d \cdot (1 - k))$
 Emissionsanteil: $(1 - a) \cdot (1 + 1 \cdot a \cdot d \cdot (1 - k))$

Zweiter Zyklus:

Desorptionsanteil: $a \cdot d \cdot (1 + 1 \cdot a \cdot d \cdot (1 - k))$
 Konversionsanteil: $a \cdot d \cdot k \cdot (1 + 1 \cdot a \cdot d \cdot (1 - k))$
 Adsorptionsanteil: $a \cdot (1 + 1 \cdot a \cdot d \cdot (1 - k) + 1 \cdot (a \cdot d \cdot (1 - k))^2)$
 Emissionsanteil: $(1 - a) \cdot (1 + 1 \cdot a \cdot d \cdot (1 - k) + 1 \cdot (a \cdot d \cdot (1 - k))^2)$

Dritter Zyklus:

Desorptionsanteil: $1 \cdot a \cdot d \cdot (1 + 1 \cdot a \cdot d \cdot (1 - k) + 1 \cdot (a \cdot d \cdot (1 - k))^2)$
 Konversionsanteil: $a \cdot d \cdot k \cdot (1 + 1 \cdot a \cdot d \cdot (1 - k) + 1 \cdot (a \cdot d \cdot (1 - k))^2)$
 Adsorptionsanteil: $a \cdot (1 + 1 \cdot a \cdot d \cdot (1 - k) + 1 \cdot (a \cdot d \cdot (1 - k))^2 + 1 \cdot (a \cdot d \cdot (1 - k))^3)$
 Emissionsanteil: $(1 - a) \cdot (1 + 1 \cdot a \cdot d \cdot (1 - k) + 1 \cdot (a \cdot d \cdot (1 - k))^2 + 1 \cdot (a \cdot d \cdot (1 - k))^3)$

n-ter Zyklus:

Desorptionsanteil: $1 \cdot a \cdot d \cdot (1 + 1 \cdot a \cdot d \cdot (1 - k) + 1 \cdot (a \cdot d \cdot (1 - k))^2 + \dots + 1 \cdot (a \cdot d \cdot (1 - k))^{n-1})$
 Konversionsanteil: $a \cdot d \cdot k \cdot (1 + 1 \cdot a \cdot d \cdot (1 - k) + 1 \cdot (a \cdot d \cdot (1 - k))^2 + \dots + 1 \cdot (a \cdot d \cdot (1 - k))^{n-1})$
 Adsorptionsanteil: $a \cdot (1 + 1 \cdot a \cdot d \cdot (1 - k) + 1 \cdot (a \cdot d \cdot (1 - k))^2 + 1 \cdot (a \cdot d \cdot (1 - k))^3 + \dots + 1 \cdot (a \cdot d \cdot (1 - k))^n)$
 Emissionsanteil: $(1 - a) \cdot (1 + 1 \cdot a \cdot d \cdot (1 - k) + 1 \cdot (a \cdot d \cdot (1 - k))^2 + 1 \cdot (a \cdot d \cdot (1 - k))^3 + \dots + 1 \cdot (a \cdot d \cdot (1 - k))^n)$

Für den n -ten Zyklus ist die Desorption, Konversion, Adsorption und Emission als eine geometrische Reihe darstellbar, die von den Koeffizienten a , d und k abhängt. Die

geometrische Reihe $\sum_{s=0}^{\infty} aq^s = a + aq + aq^2 + \dots$ ist für $|q| < 1$ konvergent und hat die Summe $\frac{a}{1-q}$ [Bronstein, 1989]. Damit gelten folgende Beziehungen für $|a \cdot d \cdot (1-k)| < 1$:

$$\text{Desorptionsanteil: } \sum_{n=0}^{\infty} a \cdot d \cdot [a \cdot d \cdot (1-k)]^n = \frac{a \cdot d}{1 - a \cdot d \cdot (1-k)}$$

$$\text{Konversionsanteil: } \sum_{n=0}^{\infty} a \cdot d \cdot k \cdot [a \cdot d \cdot (1-k)]^n = \frac{a \cdot d \cdot k}{1 - a \cdot d \cdot (1-k)}$$

$$\text{Adsorptionsanteil: } \sum_{n=0}^{\infty} a \cdot [a \cdot d \cdot (1-k)]^n = \frac{a}{1 - a \cdot d \cdot (1-k)}$$

$$\text{Emissionsanteil: } \sum_{n=0}^{\infty} (1-a) \cdot [a \cdot d \cdot (1-k)]^n = \frac{1-a}{1 - a \cdot d \cdot (1-k)}$$

Der Wirkungsgrad des SNR-Verfahrens lässt sich definieren als:

$$\begin{aligned} \eta_{\text{SNR}} &= \text{Bildung} - \text{Emissionsanteil} \\ \eta_{\text{SNR}} &= 1 - \frac{1-a}{1 - a \cdot d \cdot (1-k)} \end{aligned} \quad (5.1)$$

Das SNR-System steht dabei im Gleichgewicht, wenn, entsprechend der Gleichung (5.2), der Emissionsanteil und der Konversionsanteil gleich der NO_x-Bildung ist.

$$\begin{aligned} \frac{1-a}{1 - a \cdot d \cdot (1-k)} + \frac{a \cdot d \cdot k}{1 - a \cdot d \cdot (1-k)} &= 1 \\ 1-a + a \cdot d \cdot k &= 1 - a \cdot d \cdot (1-k) \\ a = ad &\Rightarrow \underline{\underline{d=1}} \quad \forall \quad 0 < a < 1. \end{aligned} \quad (5.2)$$

Nach Gleichung (5.2) ist das System nur dann stationär eingeschwungen, wenn der NO_x-Speicher vollständig regeneriert wird, also der Desorptionskoeffizient $d=1$ ist. Im realen System ist die Gleichung (5.2) für die Einschwingphase nicht erfüllt*. Wird die Messung mit einem vollständig regenerierten NO_x-Speicher begonnen, führt eine unvollständige Regeneration ($d < 1$) nach dem Zykluswechsel zu einer Minderung der Adsorptionseffizienz, da, wie in Kap. 3.2.1 behandelt, diese mit steigender Beladung abnimmt.

Um den Einfluss des Konversionskoeffizienten k und des Adsorptionskoeffizienten a auf den Systemwirkungsgrad η_{SNR} bei vollständiger Regeneration ($d=1$) zu untersuchen, wird zunächst eine Grenzwertbetrachtung durchgeführt. Bei vollständiger NO_x-Adsorption ($a=1, d=1$) ergibt sich nach der Gleichung (5.1) ein Systemwirkungsgrad von $\eta_{\text{SNR}}=1$. D. h., unabhängig vom Konversionskoeffizient k findet eine vollständige Stickoxidminderung

* Der NO_x-Speicher stellt dann eine weitere NO_x-Senke dar

statt. Die gebildeten Stickoxide werden im System angereichert, wodurch in jedem Zyklus mehr Stickoxide adsorbiert und desorbiert werden müssen.

Für eine vollständige, innermotorische Konversion ($k=1$, $d=1$) ist die Systemeffizienz gleich dem Adsorptionskoeffizienten a ($\eta_{\text{SNR}}=a$), da alle desorbierten Stickoxide konvertiert werden und nur die nicht adsorbierten Stickoxide das System verlassen (emittieren). Folglich ist der Systemwirkungsgrad stark von dem Adsorptionskoeffizienten a abhängig. Grafisch veranschaulicht die Abb. 5.2 diese Zusammenhänge.

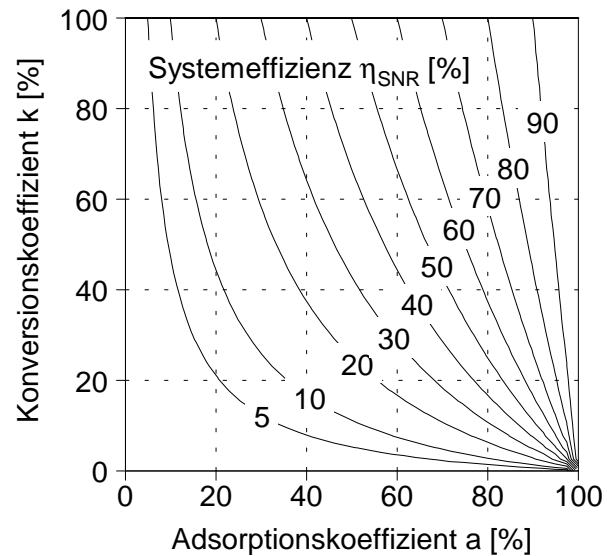


Abb. 5.2: Konversionskoeffizient k in Abh. vom Adsorptionskoeffizienten a , Desorptionskoeffizient $d=1$

Aus Abb. 5.2 geht hervor, dass für eine unvollständige Adsorption und Konversion die Systemeffizienz durch beide Koeffizienten beeinflusst wird. Die Systemeffizienz wird aber nicht vom Konversionskoeffizienten k , sondern vom Adsorptionskoeffizienten a begrenzt. Folglich kann eine Gesamt-NO_x-Minderung auch oberhalb der NO_x-Konversionseffizienz erreicht werden.

5.1.3 Regenerationsstrategie

Das SNR-Verfahren nutzt die Eigenschaft von NO_x-Speichermaterialien, die gespeicherten Stickoxide als Folge einer Temperaturerhöhung zu desorbieren (Kap. 2.4.1). Dies kann z. B., wie in Kap. 2.4 beschrieben, durch Heißgas erfolgen. Dazu muss ein Gasstrom aufgeheizt werden, der das NO_x-Speichermaterial auf die Regenerationstemperatur erwärmt.

Um die prinzipiellen Abhängigkeiten von Volumenstrom und Aufheizzeit abschätzen zu können, werden die Wärmeströme für verschiedene Raumgeschwindigkeiten in einem adiabaten System berechnet. Dazu wird, wie in Abb. 5.3 dargestellt, angenommen, dass der Wärmeaustausch zwischen Katalysator und Gas ideal ist und folglich die Gasaustrittstemperatur gleich der NO_x-Speichertemperatur ist.

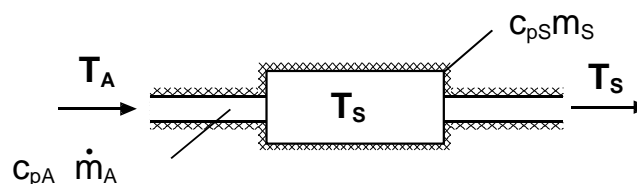


Abb. 5.3: Randbedingungen zur Berechnung der Aufheizzeit

Der Wärmeeintrag in den NO_x-Speicher \dot{Q}_s durch einen Massenstrom \dot{m}_A lässt sich, entsprechend Gleichung (5.3), beschreiben.

$$\begin{aligned} \dot{Q}_s &= \dot{Q}_{zu} - \dot{Q}_{ab} \\ m_s c_{p,S} \frac{dT_S}{dt} &= \dot{m}_A c_{p,A,zu} T_A - \dot{m}_A c_{p,A,ab} T_S \end{aligned} \quad (5.3)$$

Nimmt man nun an, dass die Änderung der spezifischen Wärmekapazitäten im untersuchten Temperaturintervall vernachlässigbar ($c_{p,A,zu} = c_{p,A,ab}$) und der Massenstrom \dot{m}_A konstant ist ($\dot{m}_A \neq \dot{m}_A(t)$), so gilt für die Speichertemperatur T_{S0} zum Zeitpunkt $t=0$ die Gleichung (5.4). Dabei wird die Speichertemperatur T_S durch die Gastemperatur T_A begrenzt (Gleichung (5.5)).

$$T_S = T_A - (T_A - T_{S0}) \cdot e^{-\frac{\dot{m}_A c_{p,A}}{m_s c_{p,S}} t} \quad (5.4)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} T_S = T_A \quad (5.5)$$

Um eine thermische Alterung des NO_x-Speicherkatalysators zu begrenzen bzw. auszuschließen, sollte die Gastemperatur T_A nach oben limitiert werden. Eine vollständige Desorption mit Abgas ist jedoch erst bei ca. 550°C zu erwarten (s. Kap. 3.2.1). In Abb. 5.4 ist der Temperaturverlauf im NO_x-Speicher bei verschiedenen Raumgeschwindigkeiten S.V. für eine Gastemperatur $T_A = 600^\circ\text{C}$ dargestellt.

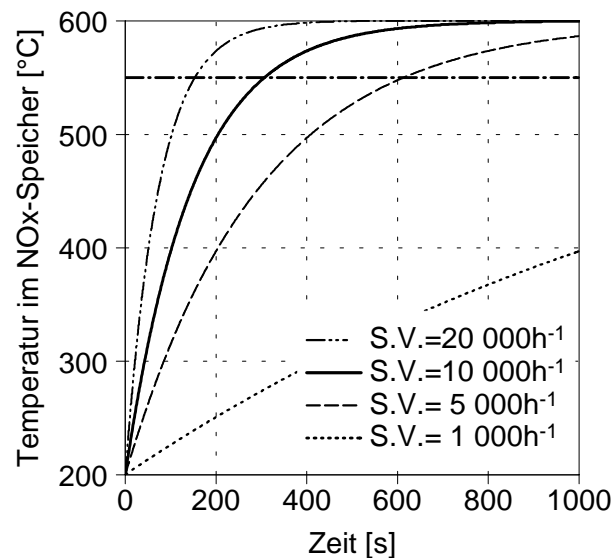


Abb. 5.4: Aufheizzeit des NO_x-Speichers nach (5.4) für verschiedene Raumgeschwindigkeiten, $c_{p,A} = 1,0 \text{ kJ}/(\text{kgK})$; $c_{p,S} = 0,6 \text{ kJ}/(\text{kgK})$ [Stobbe et al., 1993]; $m_s = 0,59 \text{ kg}$; $V_S = 1 \text{ l}$; $T_{S0} = 200^\circ\text{C}$; $T_A = 600^\circ\text{C}$

Wie aus Abb. 5.4 hervorgeht, führt eine Verringerung des Massenstroms und damit der Raumgeschwindigkeit zu einer Verlängerung der Regenerationszeit. Da nach Kap. 2.4 die Adsorptionszeit mindestens so lang wie die Regenerationszeit sein muss, hat die Regenerationsdauer einen direkten Einfluss auf die Adsorptionszeit und damit auf die Speichereffizienz (siehe Abb. 3.6 und Abb. 3.7). D. h., für eine gute Adsorptionseffizienz

sind hohe Gasdurchsätze in der Regenerationsphase erforderlich. Aus energetischer Sicht sollte jedoch der Massenstrom so klein wie möglich gehalten werden. Es stellt sich nun die Frage, ob es nicht möglich ist einen alternativen Ansatz zur Regeneration des NOx-Speichers zu entwickeln, bei dem eine kurze Aufheizdauer bei gleichzeitig kleinen Massendurchsätzen darstellbar ist?

Wie in Kap. 3.1.2 ausgeführt, sind auf dem verwendeten NOx-Speicher-katalysator Edelmetalle, wie z. B. Platin, aufgebracht. Dieser katalytisch aktive Bestandteil oxidiert bei Sauerstoffüberschuss unvollständige Verbrennungsprodukte, wie z. B. Kohlenwasserstoffe.

Durch Zugabe von Kohlenwasserstoffen in den Trägerstrom führt die katalysierte, exotherme Reaktion der Kohlenwasserstoffe mit dem Abgassauerstoff zu einer lokalen Temperaturerhöhung am Edelmetallkontakt, wodurch eine direkte Aufheizung des NOx-Speichers erfolgt. Analog zu Gleichung (5.3) gilt:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_S &= \dot{Q}_{zu} - \dot{Q}_{ab} \\ m_S c_{p,S} \frac{dT_S}{dt} &= \dot{m}_{HC} H_u + \dot{m}_A c_{p,A,zu} T_A - \dot{m}_A c_{p,A,ab} T_S \end{aligned} \quad (5.6)$$

Dabei ist \dot{m}_{HC} der zugeführte Massenstrom an Kohlenwasserstoffen mit dem Heizwert H_u . Analog gilt mit obigen Annahmen für die Speichertemperatur T_S bei konstantem Energiestrom $\dot{m}_{HC} H_u$ der in Gleichung (5.7) dargestellte zeitliche Zusammenhang.

$$T_S = T_A + \frac{\dot{m}_{HC} H_u}{\dot{m}_A c_{p,A}} \left(1 - e^{-\frac{\dot{m}_A c_{p,A}}{m_S c_{p,S}} t} \right) \quad (5.7)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} T_S = \frac{\dot{m}_{HC} H_u}{\dot{m}_A c_{p,A}} + T_A \quad (5.8)$$

Die Grenztemperatur wird dabei neben der Gastemperatur T_A durch das Verhältnis von \dot{m}_{HC} zu \dot{m}_A bestimmt. Somit führt jede Absenkung des Gasstroms zu einer Verringerung der abgeführten Wärmemenge und zu einer Verbesserung der Energiebilanz.

Ziel beider Verfahren ist es, den NOx-Speicher auf 550°C aufzuwärmen. Bei der indirekten Aufheizung wird zunächst ein Gasstrom erwärmt, der schließlich einen Teil seiner Wärmemenge an den NOx-Speicher abgibt. Bei der direkten Aufheizung ist es möglich den Energieinhalt vom Volumenstrom zu entkoppeln. Um das Potential der direkten Aufheizung zu analysieren, wird die Aufheizzeit für verschiedene Raumgeschwindigkeiten S.V. bei konstantem Energiebedarf nach Gleichung (5.7) berechnet (Abb. 5.5). Zur besseren Vergleichbarkeit der beiden Methoden basieren die Berechnungen auf diejenige Energiemenge, die bei der indirekten Aufheizstrategie nötig ist, um den Massenstrom mit der Raumgeschwindigkeit $S.V.=10000h^{-1}$ aufzuheizen. D. h., in Abb. 5.4 und Abb. 5.5 ergeben sich identische Aufheizzeiten für eine Raumgeschwindigkeit von $S.V.=10000h^{-1}$.

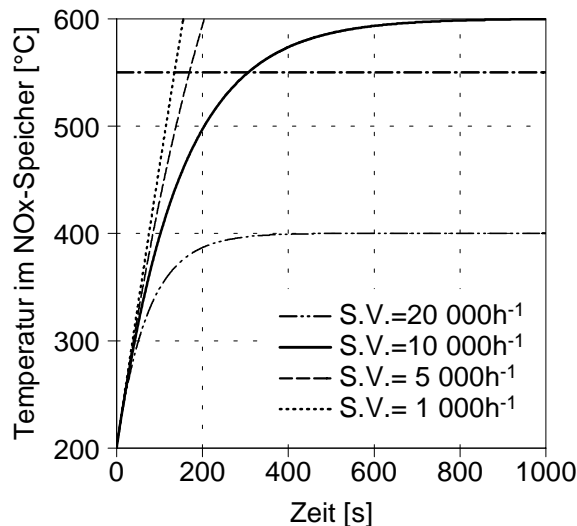


Abb. 5.5: Aufheizzeit des NO_x-Speichers durch Zugabe von Dieselkraftstoff für verschiedene Raumgeschwindigkeiten, $c_{p,A} = 1,0 \text{ kJ}/(\text{kgK})$; $c_{p,S} = 0,6 \text{ kJ}/(\text{kgK})$ [Stobbe et. al., 1993]; $m_S = 0,59 \text{ kg}$; $V_S = 1 \text{ l}$; $T_A = 200^\circ\text{C}$, $T_{S0} = 200^\circ\text{C}$;

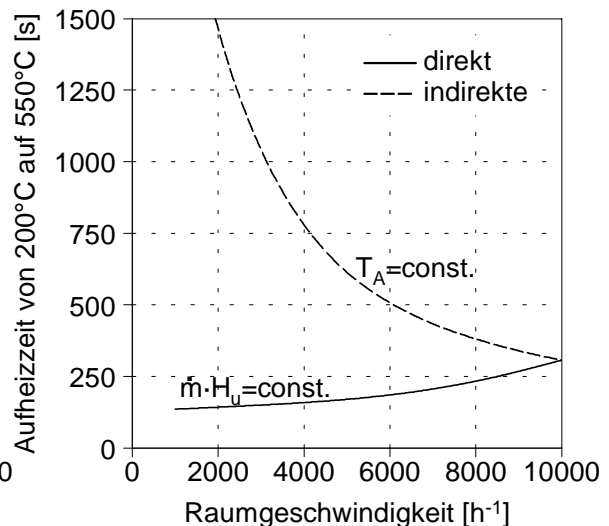


Abb. 5.6: Aufheizzeit des NO_x-Speichers bei direkter und indirekter Aufheizung in Abhängigkeit von der Raumgeschwindigkeit

Wie bereits aus der Grenzwertanalyse (Gleichung (5.8)) hervorgeht, führt die Absenkung der Raumgeschwindigkeit zu verringerten Aufheizzeiten (Abb. 5.5). Bei höheren Raumgeschwindigkeiten ($S.V. = 20000 \text{ h}^{-1}$) wird die Regenerationsendtemperatur von 550°C nicht mehr erreicht.

Die Abb. 5.6 stellt den Zeitbedarf für die Aufheizung des NO_x-Speichers von 200°C auf 550°C in Abhängigkeit von der Raumgeschwindigkeit für beide Aufheizstrategien dar. Die Begrenzung der Abgastemperatur bei der indirekten Aufheizmethode führt zu einem progressiven Anstieg der Aufheizzeit bei abnehmender Raumgeschwindigkeit. Hingegen ermöglicht die direkte Aufheizung mit Kohlenwasserstoffen bei konstantem Energieaufwand eine Absenkung der Aufheizzeit (Abb. 5.6).

Die direkte Aufheizung des NO_x-Speichers mit Kohlenwasserstoffen kommt der gewünschten Forderung einer schnellen Aufheizung bei geringem Gasstrom nach.

5.2 Versuchsmethodik

5.2.1 Definitionen

Analog zur Definition der AGR-Rate (ARR) lässt sich der rückgeführte Trägergas-Massenstrom \dot{m}_{AGR} auf den gesamten Ansaugmassenstrom \dot{m}_{L+AGR} beziehen (Gleichung (5.9)). Unter der Annahme einer vernachlässigbaren Molmassenänderung durch die rückgeführte Abgasmasse und unter Vernachlässigung des CO_2 -Gehaltes in der Ansaugluft lässt sich der rückgeführte Anteil aus dem Verhältnis der CO_2 -Konzentrationen in der Rückführleitung $[CO_2]_{AGR}$ und Ansaugluft $[CO_2]_S$ bestimmen (Gleichung (5.9)).

$$ARR = \frac{\dot{m}_{AGR}}{\dot{m}_{L+AGR}} \approx \frac{\dot{n}_{AGR}}{\dot{n}_{L+AGR}} \approx \frac{[CO_2]_S}{[CO_2]_{AGR}} \quad (5.9)$$

In Kap. 5.3.1 wird der Einfluss des Trägergases auf die innermotorische Konversion untersucht. Die innermotorische NO_x -Konversionsrate wurde in Kap. 4.1.1 definiert als das Verhältnis von konvertiertem zu rückgeführtem bzw. eindosiertem Stoffmengenstrom. Als Trägergas wird motorisches Abgas verwendet. Da das rückgeführte Abgas ohne aktive NO -Zudosierung bereits Stickoxide enthält, muss für die Ermittlung der innermotorischen NO_x -Konversion nach Gleichung (4.2) zunächst eine fiktive NO_x -Rohkonzentration bei stickoxidfreier Ansaugluft ermittelt werden. Dabei wird angenommen, dass die NO_x -Konversionsrate durch die rückgeführte NO_x -Konzentration nicht beeinflusst wird. Unter Vernachlässigung der Stoffmengenänderung durch den Verbrennungsprozess und der Eindosierung gilt für die fiktive NO_x -Rohkonzentration $[NO_x]_{Abg}$:

$$[NO_x]_{Abg} \approx \frac{[NO_x]_{dos2} \cdot [NO_x]_{Abg,dos1} - [NO_x]_{dos1} \cdot [NO_x]_{Abg,dos2}}{[NO_x]_{dos2} - [NO_x]_{dos1}} \quad (5.10)$$

Wobei der Index 1 für NO_x -Konzentration, gemessen in der Ansaugluft bzw. im Abgas ohne aktive Zudosierung, der Index 2 für die NO_x -Konzentrationen mit NO -Zudosierung steht.

Die wichtigste Kenngröße stellt die Systemeffizienz, als relative NO_x -Minderung des Gesamtsystems, dar. Für die versuchstechnische Bestimmung der Systemeffizienz η_{SNR} muss jedoch eine Bezugsbasis definiert werden. Als Basis wird die NO_x -Rohemission des Gesamtsystems für den jeweiligen Trägergas-Massenstrom ohne nachmotorische Kraftstoffdosierung herangezogen. Dadurch werden die Einflüsse des Trägergases auf die NO_x -Rohemission, ohne Verfälschung der NO_x -Rohemission durch rückgeführte und unvollständig konvertierte Stickoxide, berücksichtigt. Entsprechend der Gleichung (5.11) lässt sich die Systemeffizienz aus dem NO_x -Stoffmengenstrom des Rohabgases ohne

Kraftstoffdosierung ($\dot{n}_{o,Dos}$)^{*} und der emittierten Stickoxide mit Kraftstoffdosierung (\dot{n}_{Em}) bestimmen.

$$\eta_{SNR} = \frac{\dot{n}_{o,Dos} - \dot{n}_{Em}}{\dot{n}_{o,Dos}} \approx 1 - \frac{[NOx]_{Em}}{[NOx]_{o,Dos}} \quad (5.11)$$

Unter Vernachlässigung der Abgasmassenänderung durch die nachmotorische Kraftstoffdosierung kann der Systemwirkungsgrad auch vereinfacht aus den NOx-Konzentrationen mit und ohne Kraftstoffdosierung ermittelt werden (Gleichung (5.11)).

Entsprechend der obigen Bezugsbasis ergibt sich der relative Kraftstoffmehrverbrauch durch die nachmotorische Kraftstoffzudosierung $\Delta b_{e,Dos}$ aus dem Verhältnis der spezifischen Verbräuche mit und ohne Kraftstoffdosierung b_e . Unter Vernachlässigung einer möglichen Beeinflussung des Kraftstoffverbrauchs des Motors während der Kraftstoffdosierung kann der Kraftstoffmehrverbrauch aus dem Verhältnis von dosiertem Kraftstoffmassenstrom $B_{h,Dos}$ und Basis-Kraftstoffverbrauch des Motors $B_{h,M}$, unter Berücksichtigung der Zeitanteile von Dosierzeit t_{Dos} und Zykluszeit t_{Zyk} , bestimmt werden (Gleichung (5.12)).

$$\Delta b_{e,Dos} = \frac{b_{e,Dos} - b_{e,o,Dos}}{b_{e,o,Dos}} \approx \frac{B_{h,Dos}}{B_{h,M}} \cdot \frac{t_{Dos}}{t_{Zyk}} \quad (5.12)$$

5.2.2 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

- **Versuchsträger**

Der Versuchsträger basiert auf einem direkteinspritzenden Dieselmotor von Mercedes-Benz mit der Motorbezeichnung OM611 DE 22 LA. Der Motor ist mit einem Abgasturbolader mit Ladeluftkühlung ausgestattet. Die wichtigsten Kenngrößen des Basismotors sind in Tab. 5.1 dargestellt, weitere Daten sind in [Klingmann et al., 1999] zu finden. Die Abb. 5.7 zeigt die Schnittzeichnung des Basismotors.

Bezeichnung	OM 611 DE 22 LA, BM 2B
Zylinderzahl/ Anordnung	4 / Reihe
Arbeitsverfahren	4-Takt Dieselmotor
Zylinderkopf	4 Ventile pro Zylinder (2 Ein- 2 Auslassventile)
Hubraum	2149,2cm ³
Bohrung/ Hub	88,34mm / 88mm
Nennleistung	105kW bei 4200min ⁻¹
Nenn Drehmoment	315 Nm bei 1800- 2600/min
Verdichtungsverhältnis	18
Einspritzsystem	Common-Rail (CR) mit Radialkolbenpumpe

Tab. 5.1: Motordaten des Basismotors Mercedes-Benz OM611DE LA 22

* Index „Dos“: nachmotorische Kraftstoffdosierung; Index „dos“: NO-Dosierung

Der Basismotor kommt in den Fahrzeugen W203 (C 220 CDI) und W210 (E 220 CDI) zum serienmäßigen Einsatz. Die Fahrzeuge sind mit je zwei Oxidationskatalysatoren (Stirnwand und Unterboden) ausgestattet und für die Abgasgrenzwerte der Stufe D3 zertifiziert. Die Serienfahrzeuge haben somit kein Abgasnachbehandlungssystem für die Minderung der Stickoxidemission

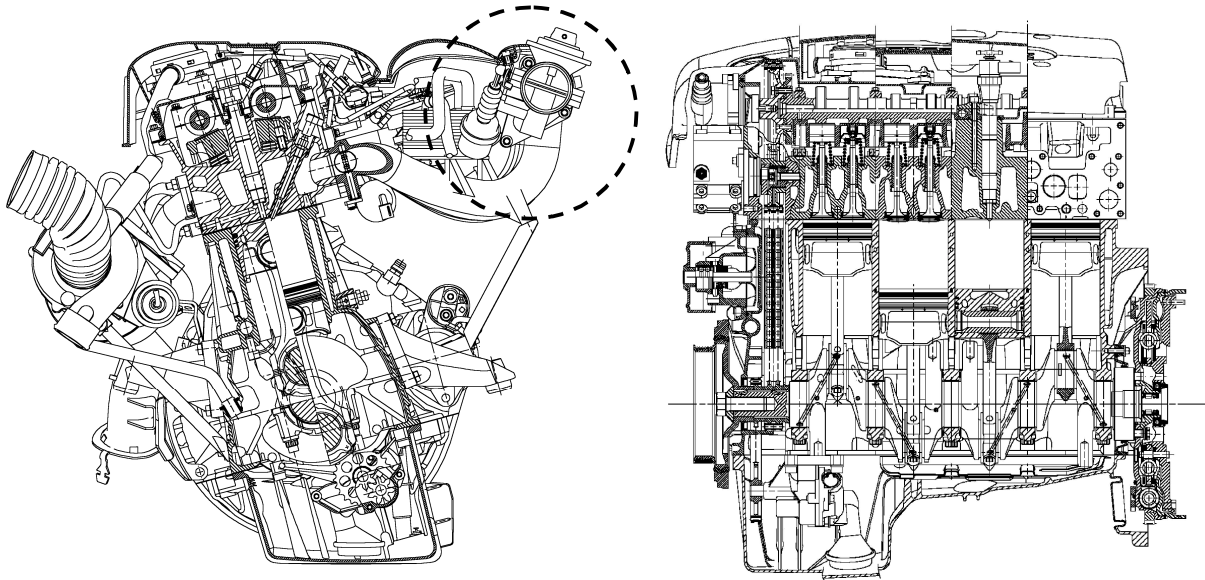


Abb. 5.7: Schnittzeichnung des Basismotors Mercedes-Benz OM611 DE 22 LA

Aufgrund folgender Modifikationen am Basismotor entsprechen die im Ergebnisteil dargestellten Emissionswerte und Daten nicht dem Serienstand des Basismotors:

- ◆ Das Seriensteuergerät des Motors wurde um eine applizierbare Motorsteuerung erweitert, wodurch die Motorparameter online überprüft und verändert werden können. Der Basis-Kennfelddatensatz wurde für die Untersuchungen modifiziert.
- ◆ Zur Überwachung des Zylinderinnendrucks wurden die Glühkerzen durch einen Druckgeber ausgetauscht.
- ◆ Die serienmäßige Abgasrückföhrereinheit (Drosselklappe + Unterdrucksteller, siehe Abb. 5.7) wurde stillgelegt und stattdessen als Rückföhrposition der desorbierten Stickoxide genutzt. Zur Beeinflussung des Rückföhrstroms, unabhängig von Ladedruck und Abgasmenge, wurde eine elektrisch gesteuerte Drosselklappe vor das Sammelrohr integriert, die mit Hilfe eines Potentiometers gesteuert werden konnte.

• Versuchsaufbau

Folgende Anforderungen werden aus den vorangegangenen Kapiteln an das SNR-Gesamtsystem gestellt:

1. Verwendung von Abgas als Trägerstrom für die desorbierten Stickoxide
2. Minderung der Stickoxidkonzentration des Trägerstroms
3. Thermische Regeneration mit externer Dosierung von Dieselkraftstoff
4. Minimierung des Volumenstroms für das Trägergas

5. Minimierung des Kraftstoffmehrverbrauches bei der thermischen Regeneration

Zu 1. und 2.: Beim SNR-System werden zwei NO_x-Speicher wechselseitig eingesetzt. Während der Regeneration des einen NO_x-Adsorbers werden im anderen die Stickoxide aus dem Abgas entfernt. Um für den Trägerstrom stickoxidfreies Abgas zu erhalten, wird das gereinigte Abgas des adsorbierenden NO_x-Speichers verwendet.

Zu 3. 4. und 5.: In der Abgaskatalyse werden neben keramischen auch metallische Träger eingesetzt, die den Vorteil einer geringeren thermischen Masse und einer höheren Wärmeleitfähigkeit haben. Die Beschichtung auf Metallträger vermindert folglich die Aufheizzeit und verbessert die Wärmeverteilung in axialer und radialer Richtung. Eine direkte Aufheizung des NO_x-Speichers mit Kohlenwasserstoffen kann den Volumenstrom gegenüber einer indirekten Aufheizung mit heißem Abgas verringern (siehe Kap. 5.1.3). Eine Umkehrung der Strömungsrichtung in der Regenerationsphase bietet folgende Vorteile:

- ♦ einfacher Aufbau zur Bereitstellung von stickoxidfreiem Abgas
- ♦ kein Verlust an desorbierten Stickoxiden durch Leckagen an den Absperrklappen
- ♦ keine HC-Emission durch zudosierte Kohlenwasserstoffe

Entsprechend der obigen Anforderungen ist das SNR-Gesamtsystem in Abb. 5.8 schematisch dargestellt.

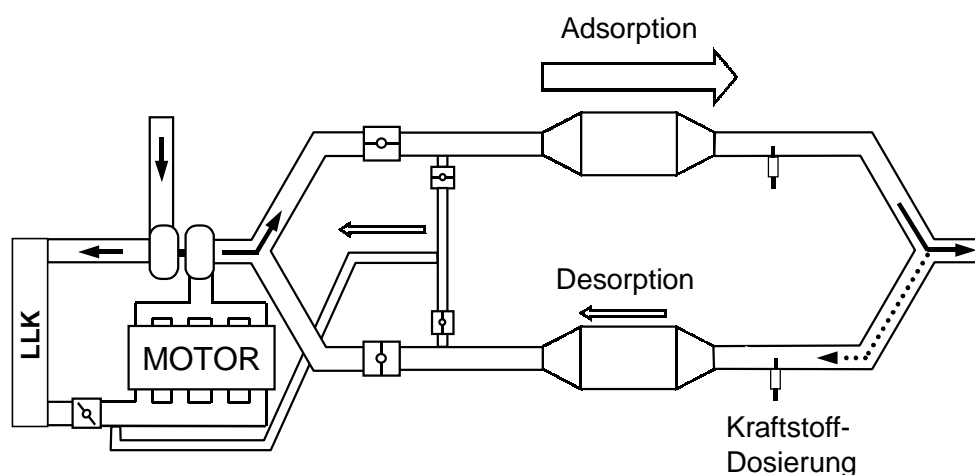


Abb. 5.8: Aufbauschema des SNR-Systems

Der Motor ist serienmäßig mit Hochdruck-AGR ausgestattet. Dies bedeutet, dass die Entnahme des Abgases vor Turbine und die Rückführung des Abgases nach Verdichter erfolgt. Mit Hilfe einer laderseitigen Drosselklappe kann die Rückführrate unabhängig vom Lade- bzw. Abgasgedruck gesteuert werden. Dieses Vorgehen lässt sich auf die Steuerung des Trägergasstroms übertragen. Der Unterschied liegt jedoch darin, dass die Entnahmeposition auf der Niederdruckseite ist und folglich eine erhöhte Drosselung notwendig wird. Dieses Konzept ist nicht serientauglich, soll jedoch für die Potentialabschätzung des Verfahrens ausreichen.

Im Hauptabgasstrom sitzen zwei Klappen zur Steuerung der Strömungsrichtung des Rohabgases. In den Rückführleitungen befinden sich Absperrereinheiten, die auf Tellerventilen basieren. Die Klappen und Ventile werden pneumatisch gesteuert (Zwei-Wege-Funktion). Der Volumenstrom des Trägergases wird über eine Drosselklappe ansaugseitig eingestellt. Da die Entnahmeposition des rückgeführten Trägerstroms vor den NO_x-Speichern sitzt, kommt es beim Öffnen des Tellerventils in der Rückführleitung zu einer Umkehrung der Strömungsrichtung im abgesperrten Abgasstrang. „Stickoxidfreies“ Abgas strömt im abgesperrten Strang und transportiert den zudosierten Kraftstoff in den zu regenerierenden NO_x-Speicher. Dort oxidieren die Kohlenwasserstoffe und heizen den NO_x-Speicher auf. Die Zuführung der desorbierten Stickoxide samt Trägergas findet in die Ansaugleitung nach dem Luftverdichter statt. Die Steuerung der Kraftstoffdosierung und der Klappen und Ventile erfolgt durch ein separates Steuergerät. Der Aufbau des NO_x-Speichers ist in Abb. 5.9 dargestellt.

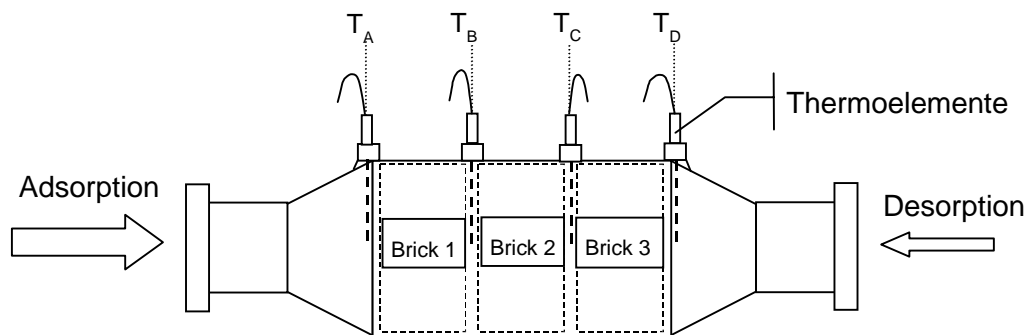


Abb. 5.9: Aufbau des NO_x-Speichers und der Temperaturmessstellen

Zum Einsatz kommt das in Kap. 3 beschriebene und untersuchte NO_x-Speichermaterial auf einem metallischen Träger der Fa. Emitec. Der NO_x-Speicher setzt sich aus drei Bricks á 0,9l (D=124mm, L=74,5mm) zusammen. Zwischen den einzelnen Bricks ist ein Abstand von 17 mm. Die Aufteilung des NO_x-Speichers in drei einzelne Bricks soll Turbulenzen auf der Ausgangsseite und eine Neuausrichtung des Anströmprofils erzeugen, um dadurch eine gleichmäßigere Aufheizung des darauffolgenden Bricks zu bewirken.

Die Temperaturentwicklung im NO_x-Speicher wird durch NiCr-Ni-Thermoelemente mit einem Außendurchmesser von 1,5 mm und einem Drahtdurchmesser von 0,3 mm erfasst, die vor und nach jedem Brick eingebaut wurden (Abb. 5.9).

Die Zudosierung und Aufbereitung des Dieselkraftstoffs erfolgt mit einem Rohrverdampfer. Dabei handelt es sich um einen Prototyp der Firma Bosch. Der Rohrverdampfer besteht im Wesentlichen aus einer Glühkerze, einer Kraftstoffpumpe und einem Einspritzventil. Das Einspritzventil wurde ursprünglich für die Saugrohreinspritzung bei Ottomotoren konzipiert. Die Ansteuerung des Magnetventils erfolgt über ein separates Steuergerät mit Hilfe eines Taktgebers. In Abb. 5.10 ist der Gesamtaufbau der Dosiereinheit dargestellt.

Bei geöffnetem Einspritzventil wird der Dieselkraftstoff entlang eines beheizten Glühstiftes gefördert und dabei verdampft. Die Temperatur des Glühstiftes wird über einen Temperaturregler eingestellt. Für Motor und Zudosierung wurde ein schwefelarmer Dieselkraftstoff der Firma Greenergy mit einem Schwefelgehalt von kleiner 10ppm verwendet.

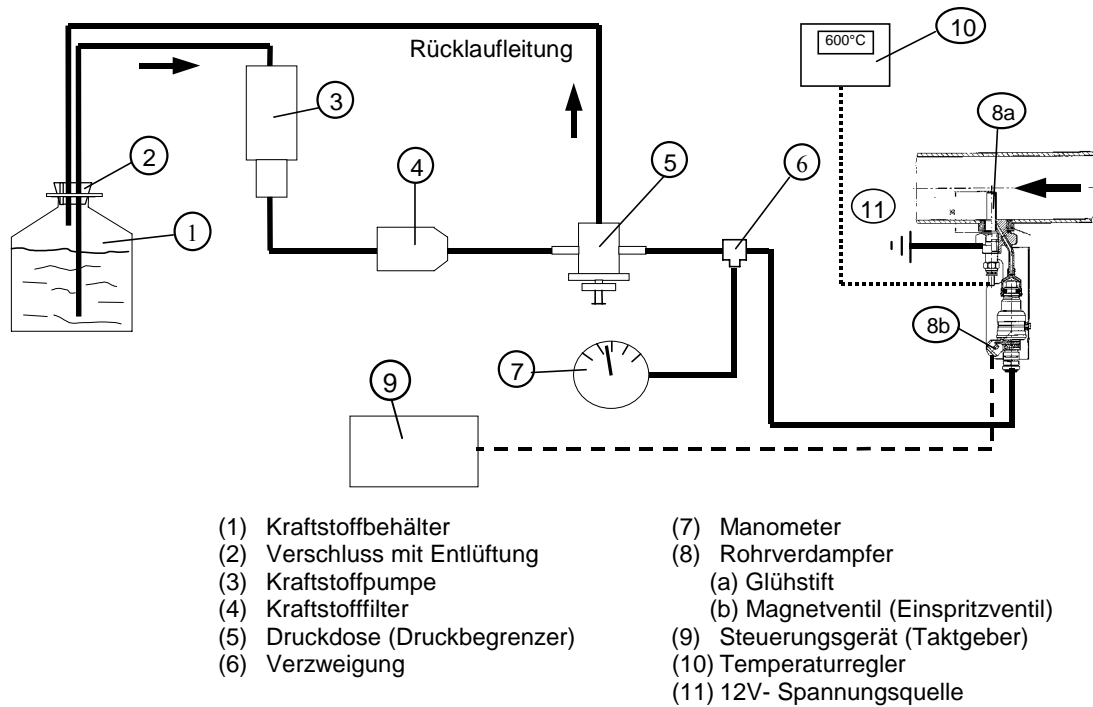


Abb. 5.10: Aufbau des Rohrverdampfers

In Abb. 5.11 sind die Abgasentnahmestellen des Versuchsaufbaus dargestellt. Für die Bestimmung der NO_x-Adsorptionseffizienz kamen zwei konventionelle Abgasmessanlagen gleichzeitig zum Einsatz.

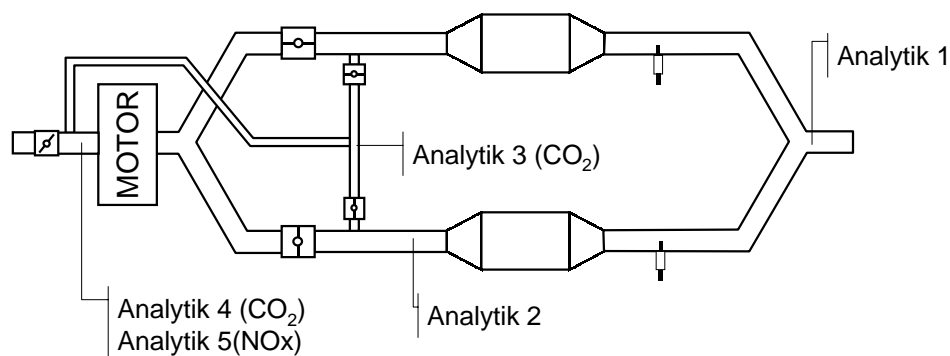


Abb. 5.11: Abgasentnahmestellen des Versuchsaufbaus

Die Analytik 1 ermittelt die Abgaszusammensetzung des Trägerstroms und dient zur Bestimmung der NO_x-Minderung im Gesamtsystem (end of pipe). Die Analytik 2 erfasst die Abgaszusammensetzung des Rohabgases und die desorbierten Stickoxide im unteren Abgasstrang. Die Bestimmung des Volumenstroms des rückgeführten Abgases erfolgt durch die Verdünnungsmethode mit Hilfe zweier CO₂-Analysatoren, die den CO₂-Gehalt in der Rückföhrleitung (Analytik 3) und im Sammelrohr (Analytik 4) messen (siehe Kap.

5.2.1). Im Ansaugtrakt des Motors werden mit der Analytik 5 die desorbierten und rückgeführten Stickoxide des oberen Abgasstrangs ermittelt. Die Messwerte der Analytik und Thermoelemente werden simultan aufgezeichnet.

• Versuchsdurchführung

Alle Versuchsreihen wurden an einem konstanten Motorpunkt mit einer Last von $p_{me}=3\text{bar}$ und einer Drehzahl von $n=2000\text{min}^{-1}$ durchgeführt. Die motorischen Parameter wurden anhand der täglichen Referenzmessungen überprüft.

Im ersten Schritt wurde der Einfluss des Trägerstroms auf das motorische Verhalten untersucht. Dabei wurde durch die Zudosierung von Stickstoffmonoxid in den Trägerstrom die Wechselwirkung zwischen innermotorischer NO_x -Konversion und Volumenstrom des Trägergases ermittelt. Der Aufbau der Dosiereinheit entspricht Abb. 4.2. Im Gegensatz zu Kap. 4 erfolgte die NO -Dosierung nicht in den Ansaugtrakt, sondern direkt in die Rückführleitung mittels Sintermetallfritte. Die NO -Konzentration wurde ansaugluftseitig mit der Analytik 5 bestimmt, wobei unabhängig von der rückgeführten Abgasmenge eine NO -Konzentration von $[\text{NO}_x]=500\text{ppm}$ eingestellt wurde.

Kernaufgabe ist jedoch die Untersuchung des NO_x -Minderungspotentials im Gesamtsystem. Dazu wurden die frischen NO_x -Speicher zunächst über einen Zeitraum von 30min konditioniert. Die Konditionierung wurde bei einer Drehzahl von $n=2800\text{min}^{-1}$ und einer Last $p_{me}=12\text{bar}$ vorgenommen, wodurch eine NO_x -Speichertemperatur von ca. 550°C erreicht wird. Durch Reproduzierbarkeitsmessungen wurde untersucht, ob es während der Untersuchungen zu einer Deaktivierung der NO_x -Speichers kam. Eine erkennbare Minderung der NO_x -Speichereffizienz führte zum Austausch des NO_x -Speichers.

Die Messungen liefen alle nach dem in Abb. 5.12 dargestellten Schema ab.

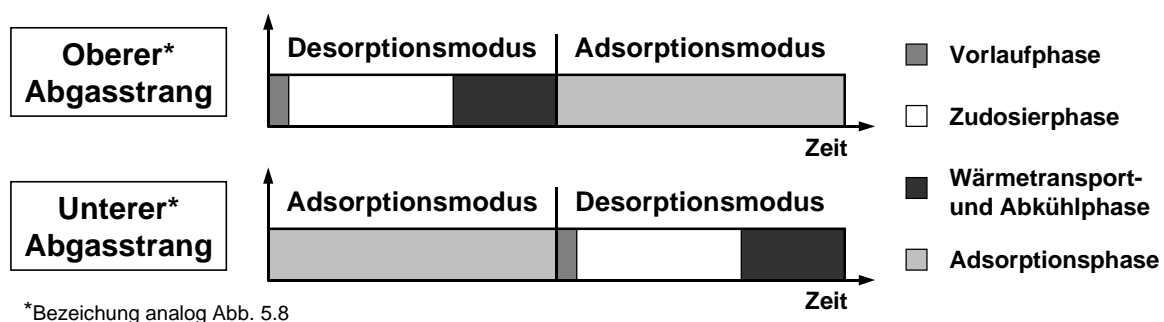


Abb. 5.12: Ablaufplan zur Regeneration des NO_x -Speichers

Nach Abb. 5.12 wird die NO_x -Speicherregeneration in drei Phasen unterteilt.

1. Vorlaufphase: In der Vorlaufzeit wird die Glühkerze des Rohrverdampfers aufgewärmt. Die Glühkerzentemperatur wurde während der Versuche auf 500°C geregelt. Damit beim Wechsel der Strömungsrichtung keine zusätzliche HC-Emission

durch die Kraftstoffdosierung auftritt, wird während der Vorlaufzeit kein Kraftstoff zudosiert. Die Vorlaufzeit beträgt bei allen Versuchen fünf Sekunden.

2. Zudosierphase: In dieser Phase wird Dieseldieselkraftstoff in den Trägerstrom dosiert. Die pro Zyklus dosierte Kraftstoffmenge wurde mit einem zweiten Kraftstoffverbrauchsmessgerät (PLU) volumetrisch ermittelt. Vorversuche haben eine ideale Aufbereitung bei einem Dosiermassenstrom von $B_{h,Dos} \approx 0,3 \text{ kg/h}$ ergeben. Während der Untersuchungen wurde nur aus systematischen Gründen von dieser Dosiermenge abgewichen.
3. Wärmetransport- und Abkühlphase: Gegen Ende der Zudosierphase treten die höchsten Temperaturen im NO_x-Speicher auf. Um einerseits den Desorptionsgrad durch die gespeicherte Wärmemenge zu verbessern und andererseits den NO_x-Speicher auf Adsorptionstemperatur abzukühlen, wird nach der Zudosierung nicht direkt in den Adsorptionsmodus geschaltet, sondern der Regenerationsmodus um eine Wärmetransport- und Abkühlphase verlängert.

Während der Vorlauf-, Zudosier-, Wärmetransport- und Abkühlphase wird der Regenerationsvolumenstrom nicht verändert. Die Quantifizierung und Analyse der Adsorptions- und Desorptionsprofile erfolgt entweder mit einem zuvor gesättigten NO_x-Speicher oder im eingeschwungenen Zustand. Dabei wird angenommen, dass das System eingeschwungen ist, wenn drei weitgehend identische Adsorptions- und Desorptionsverläufe identifiziert wurden. Ausgewertet und dargestellt wird jeweils der letzte der drei Adsorptions- und Desorptionszyklen.

5.3 Experimentelle Betrachtung des SNR-Systems

5.3.1 Einfluss des Trägergases auf das motorische Verhalten

In Kap. 4 wurde die innermotorische NO_x-Konversion durch Dosierung von Stickstoffmonoxid in die Ansaugluft untersucht. Der Einfluss des Trägergases blieb dabei unberücksichtigt. Wird Abgas als Trägergas für die desorbierten Stickoxide eingesetzt, führt dessen Rückführung zu einer verminderten NO_x-Bildung (s. Kap. 2.2.1).

In Abb. 5.13 ist die NO_x-Rohkonzentration in Abhängigkeit von der Schwärzungszahl für Trägervolumenströme von ARR=0 bis 30% dargestellt. Eine Erhöhung des rückgeführten Abgasanteils führt zu einer Absenkung der NO_x-Konzentration und zu einem Anstieg im Schwarzrauchverhalten des Motors. Dieses klassische Trade-off-Verhalten ist in der Literatur vielfach diskutiert [Arcoumanis et al., 1995] [Dürnholz et al., 1992], [Mattes et al., 1999], [Odaka et al., 1991], [Pierpont et al., 1995], [Plee et al., 1981], [Satoh et al., 1996], [Wirbeleit et al., 1997].

In der Abb. 5.14 ist der Abgasmassenstrom und das Luftverhältnis in Abhängigkeit von der Abgasrückführrate dargestellt.

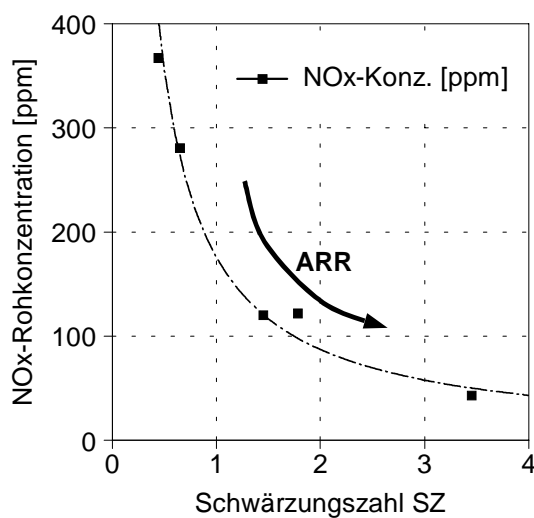


Abb. 5.13: Trade-off-Verhalten von NO_x-Konzentration und Schwarzrauch bei Variation des Anteils an rückgeführtem Abgas, $n=2000\text{min}^{-1}$, $p_{me}=3\text{bar}$, $ARR=0\dots30\%$.

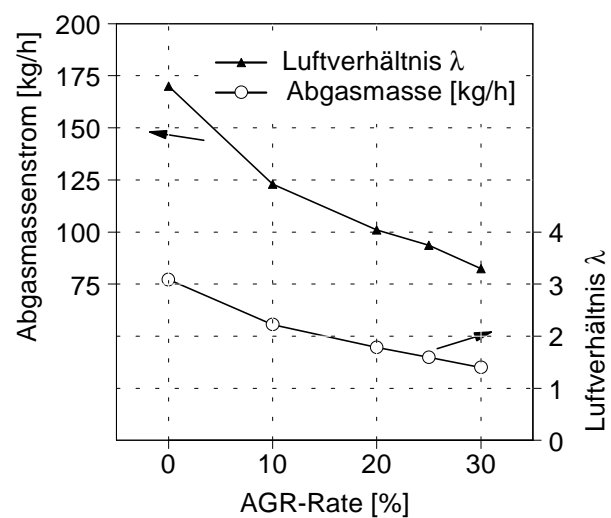


Abb. 5.14: Abgasmassenstrom und Verbrennungsluftverhältnis in Abhängigkeit vom rückgeführten Anteil an Abgas, $n=2000\text{min}^{-1}$, $p_{me}=3\text{bar}$

Die Rückführrate wird durch ansaugseitige Drosselung beeinflusst. Die Drosselung führt zu einer überproportionalen Absenkung der emittierten Abgasmenge und folglich zu einer Absenkung der Emissionen und damit zu einer Entlastung des NO_x-Speichers (Abb. 5.14). Dies verdeutlicht auch die Verringerung des Verbrennungsluftverhältnisses mit zunehmender Rückführrate in Abb. 5.14.

Im nächsten Schritt wird Stickstoffmonoxid in das Trägergas dosiert, um den Einfluss des Trägergases auf die innermotorische NO_x-Konversion zu untersuchen. Durch die NO-Dosierung wurde keine Veränderung der motorischen Parameter beobachtet.

Die Abb. 5.15 stellt die innermotorische Konversionsrate in Abhängigkeit vom Trägervolumenstrom dar. Dabei zeigt sich, dass die Konversionsrate mit zunehmendem Rückführanteil ansteigt. Eine Rückführrate von ARR>25% führt zu keiner weiteren Verbesserung der innermotorischen Konversion.

Der Abgasrückführanteil beeinflusst das Verbrennungsluftverhältnis (Abb. 5.14). In Kap. 4 wurde ausgeführt, dass die innermotorische NO_x-Konversion u. a. mit dem Kehrwert des Verbrennungsluftverhältnisses korreliert, wenn Stickstoffmonoxid in die Ansaugluft dosiert wird. Wie aus Abb. 5.16 hervorgeht, liegt auch im Gesamtsystem ein weitgehend linearer Zusammenhang zwischen η_{NO_x} und λ^{-1} vor. D. h., der Anstieg der Konversionsrate mit zunehmender Abgasrückführrate ist auf die Absenkung des Verbrennungsluftverhältnisses zurückzuführen.

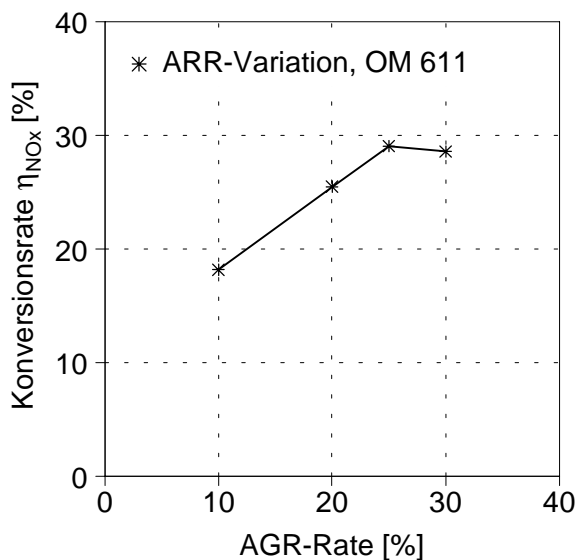


Abb. 5.15: Innermotorische NO_x-Konversion in Abhängigkeit vom rückgeführten Abgasanteil, $n=2000\text{min}^{-1}$, $p_{me}=3\text{bar}$, $[\text{NO}]_{dos}=500\text{ppm}$,

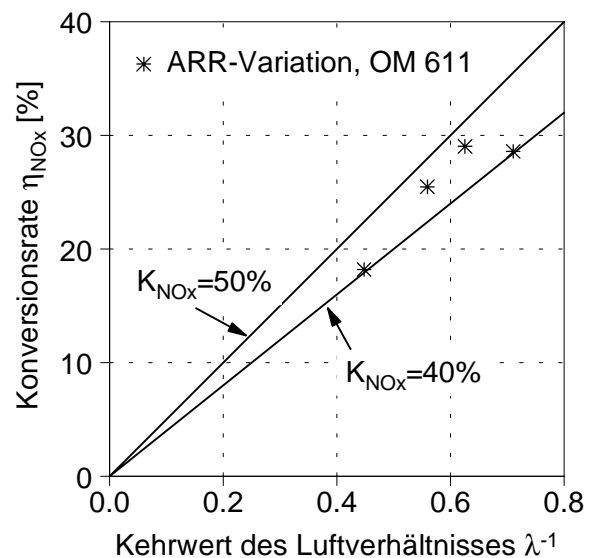


Abb. 5.16: Innermotorische NO_x-Konversion in Abhängigkeit vom Luftverhältnis, $n=2000\text{min}^{-1}$, $p_{me}=3\text{bar}$, $[\text{NO}]_{dos}=500\text{ppm}$

Der in Kap. 4.3 eingeführte Konversionskoeffizient liegt dabei zwischen $K_{\text{NO}_x} \approx 40$ und 50% (Abb. 5.16). In Kap. 4 wurde jedoch für niedrige NO_x-Konzentrationen und direkteinspritzende Dieselmotoren ein Konversionskoeffizient von $K_{\text{NO}_x} > 64\%$ ermittelt. Man könnte nun annehmen, dass der Unterschied der Konversionskoeffizienten durch das rückgeführte Abgas hervorgerufen wird.

Der von Krutzsch et al. (1998) untersuchte direkteinspritzende Pkw-Dieselmotor wurde jedoch bei Schwachlast mit Abgasrückführung betrieben. Wie in Abb. 4.13 dargestellt, treten im Schwachlastbereich (niedrige Konversionsraten) keinerlei Abweichungen zwischen gerechneter und versuchstechnisch ermittelter Konversionsrate auf. Die

Diskrepanz zwischen den ermittelten Konversionskoeffizienten muss folglich eine andere Ursache haben.

Die in Kap. 4 diskutierten Abhängigkeiten wurden an Motoren mit Steckpumpe und Verteilereinspritzsystem diskutiert. Es lässt sich vermuten, dass der Konversionskoeffizient durch die geänderte Gemischbildung von Common-Rail-Motoren verringert wird.

Unabhängig von dieser Einschränkung gilt festzuhalten, dass der Trägerstrom die innermotorische NO_x-Konversion positiv beeinflusst.

5.3.2 Analyse des SNR-Gesamtsystems

Hauptaufgabe in diesem Kapitel ist es, die NO_x- und Temperaturverläufe in der Adsorptions- und Desorptionsphase für verschiedene Trägervolumenströme und Zykluszeiten zu analysieren.

In der Abb. 5.17 ist der NO_x-Konzentrationsverlauf und in Abb. 5.18 sind die Temperaturverläufe im NO_x-Speicher für einen Trägervolumenstrom von ARR=10% und einer Kraftstoff-Zudosierzeit von $t_{D_{os}}=175s$ dargestellt. Vor Beginn der Messung wurden beide NO_x-Speicher gesättigt. Die NO_x-Konzentration im Trägergas betrug $[NO_x] \approx 180ppm$.

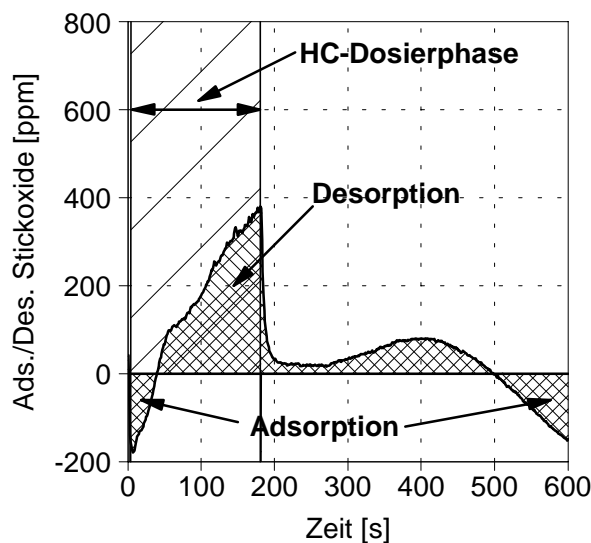


Abb. 5.17: Änderung der NO_x-Konzentrationen während der Regenerationsphase im NO_x-Speicher, $t_{Zyk}=600s$, $t_{D_{os}}=175s$, ARR=10%, Ausgangszustand: gesättigt

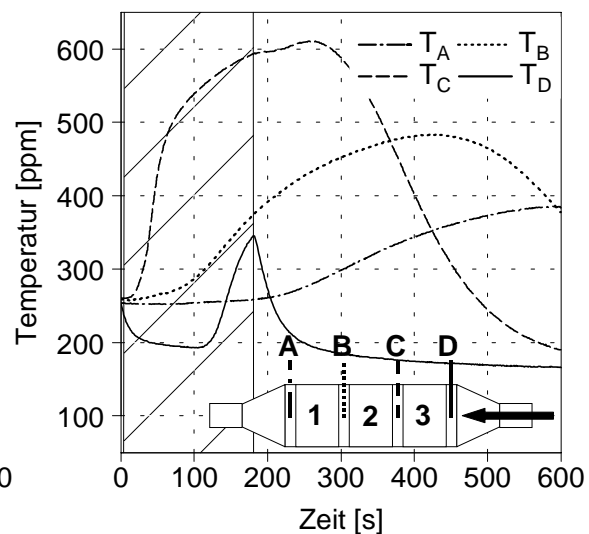


Abb. 5.18: Verlauf der Temperaturen während der Regenerationsphase im NO_x-Speicher $t_{Zyk}=600s$, $t_{D_{os}}=175s$, ARR=10%, Ausgangszustand: gesättigt

In den ersten 40s des Regenerationsmodus kommt es zu einer Minderung der im Trägergas befindlichen Stickoxide (Abb. 5.17). Zwischen 40 und 180s steigt die Stickoxidkonzentration bis zu einem maximalen Desorptionsanteil von 400 ppm an. Anschließend, zwischen 180s und 500s, ist die Desorption weitgehend gehemmt. Ab 500s findet eine erneute NO_x-Adsorption im Regenerationsmodus statt.

Der Wechsel von Adsorptions- zu Regenerationsbedingungen ist mit einer Umkehrung der Strömungsrichtung verbunden. Aufgrund der längeren Gaswege im Regenerationsmodus fällt die Temperatur T_D am Eingang von Brick 3 ab (Abb. 5.18). Nach einer Vorlaufzeit von 5s wird die Kraftstoffdosierung aktiviert. Die exotherme Reaktion der Kohlenwasserstoffe mit dem Sauerstoff im Trägerstrom führt zu einer schnellen Aufheizung des dritten Bricks (T_C). Der Temperaturanstieg in Brick 2 und 1 erfolgt stark verzögert. Daraus kann geschlossen werden, dass ein Großteil der dosierten Kohlenwasserstoffe im Brick 3 oxidiert. In Brick 2 und 1 kommt es daher nur zu einer passiven, verzögerten Aufheizung durch Wärmetransportvorgänge. Nach 120s steigt die Eingangstemperatur T_D an und fällt nach 180s wieder ab. Dieser Effekt könnte mit Turbulenzen im Einlauftrichter und durch Wärmestrahlungseinflüsse erklärt werden.

Die Kraftstoffdosierung wird nach 180s beendet. Trotzdem stieg die Temperatur im Brick 3 weiter an. Dies könnte auf das axiale Temperaturprofil innerhalb des dritten Bricks zurückgeführt werden. Geht man davon aus, dass die höchsten Temperaturen in der vorderen Hälfte des dritten Bricks auftreten, transportiert die erzwungene Strömung die Wärme nach dem Wegfall der Kraftstoffdosierung durch den dritten Brick. Daher tritt die maximale Temperatur von ca. 610°C erst bei 260s auf. Die maximale Temperatur im zweiten Brick von $T_B \approx 480^\circ\text{C}$ wird nach 420s erreicht. Im dritten Brick liegt die maximale Temperatur am Zyklusende unterhalb von 400°C .

In Kap. 3.2.4 wurde ausgeführt, dass eine vollständige Regeneration unter realistischen Bedingungen erst bei 550°C möglich ist. Daher kann aufgrund der Temperaturkurve T_A und T_B davon ausgegangen werden, dass Brick 1 und 2 nur unzureichend regeneriert wurden. Mit Hilfe der Temperaturverläufe lässt sich das Desorptionsverhalten des Speichers diskutieren.

Die Verringerung der Raumgeschwindigkeit bei Wechsel vom Adsorptions- in den Regenerationsmodus führt, wie in Kap. 3.2.4 ausgearbeitet, zur Adsorption der im Trägergas enthaltenen Stickoxide. Die direkte Aufheizung des dritten Bricks durch Kohlenwasserstoffe sorgt für eine Desorption ab $T_C \approx 400^\circ\text{C}$. Mit dem Ende der Zudosierung nimmt die Desorptionsgeschwindigkeit stark ab und steigt bei 300s wieder leicht an. Der erneute Anstieg der Stickoxidkonzentration korreliert dabei mit dem Temperaturanstieg im zweiten Brick (T_B), sodass das zweite Desorptionsmaximum bei 400s auf die NO_x -Desorption von Brick 2 zurückzuführen ist. Während im Brick 1 und 2 die Temperatur noch ansteigt, fällt die Temperatur im Brick 3 bereits wieder ab, wodurch eine erneute Adsorption der Stickoxide des Trägerstroms ermöglicht wird. D. h., die Desorption des zweiten Bricks wird von einer Adsorption des dritten Bricks überlagert. Oberhalb 450s nimmt die Temperatur im Brick 2 wieder ab, wodurch sich auch in Brick 2 das Gleichgewicht zwischen Nitratbildung und -zerfall in Richtung Bildung verschiebt und ab 500s wieder mehr Stickoxide gespeichert als desorbiert werden.

Anhand der Temperaturverläufe lässt sich jedoch nicht der spontane Abfall im NO_x -Verlauf mit Beendigung der Kraftstoffdosierung bei 180s erklären. Der in Kap. 2.3.2

diskutierte Adsorptionsmechanismus beruht auf einer Reaktion von NO_2 mit der NO_x -Speicherkomponente unter Mitwirkung eines Edelmetallkontaktes, der sich in unmittelbarer Umgebung zur NO_x -Speicherkomponente befindet. Findet nun eine katalysierte Reaktion des zudosierten Kraftstoffes an einem Edelmetallkontakt in unmittelbarer Umgebung von gespeicherten Nitraten statt, so kann dies zu folgenden Effekten führen:

- ◆ Die exotherme Reaktion der zudosierten Kohlenwasserstoffe mit dem am Edelmetallkontakt adsorbierten Sauerstoff führt zu einem lokalen Temperaturanstieg, der eine spontane Änderung des Gleichgewichts zwischen Nitrat und Carbonat herbeiführt, obwohl aufgrund der mittleren Umgebungstemperatur die Nitratersetzung wesentlich langsamer ablaufen würde.
- ◆ In Kap. 2.3.2 wurde ausgeführt, dass sich die Nitratersetzungsgeschwindigkeit unter reduzierenden Bedingungen beschleunigt. Dabei dienen die Edelmetallkontakte in unmittelbarer Umgebung als Sauerstoffsenke. Durch den Verbrauch des an der Edelmetallkomponente adsorbierten Sauerstoffs kommt es zu einer Minderung des Sauerstoffgehaltes in unmittelbarer Umgebung zur NO_x -Speicherkomponente, der normalerweise bei Luftüberschuss durch Dissoziation von Gasphasen-Sauerstoff ausgeglichen wird. Überwiegen nun am Edelmetall die Reduktionsreaktion kann dies zu einer beschleunigten Nitratersetzung führen.
- ◆ Die Oxidation der Kohlenwasserstoffe führt zu einer Absenkung des Sauerstoff- und einer Erhöhung des CO_2 -Gehaltes in der Zudosierphase. Im Kap. 3.2.3 wurde gezeigt, dass sich bei einer Verringerung des Luftverhältnisses die Nitratersetzungsgeschwindigkeit, wenn auch in geringen Maßen, erhöht.

Diese drei Effekte könnten die Ursache einer verbesserten Desorption, während der Zudosierung sein. Der niedrige Trägergasstrom von $\text{ARR}=10\%$ ermöglicht nur eine unzureichende Aufheizung von Brick 1 und 2, deshalb wurde, wie in Abb. 5.19 und Abb. 5.20 dargestellt, der Trägervolumenstrom auf $\text{ARR}=15\%$ erhöht.

Die Erhöhung des Volumenstroms in der Regenerationsphase führt bei sonst gleichen Bedingungen praktisch zu keiner Adsorption im Regenerationsmodus. Jedoch erfolgt bei Zudosierende ein relativ spontaner Abfall der Stickoxidkurve, der ab 300s direkt in eine Adsorption mündet (Abb. 5.19).

Im Gegensatz zum Trägerstrom von $\text{ARR}=10\%$ (Abb. 5.18) kommt es in Abb. 5.20 ($\text{ARR}=15\%$) nur zu einer unzureichenden Aufheizung des dritten Bricks. Die Erhöhung der Raumgeschwindigkeit in der Desorptionsphase verlagert die Oxidation der Kohlenwasserstoffe in Brick 2, wodurch im Brick 2 eine maximale Temperatur von $T_B \approx 550^\circ\text{C}$ erreicht wird. Oberhalb 250s fällt die Temperatur im Brick 2 stark ab, sodass im Brick 2 eine erneute Stickoxidspeicherung möglich ist. Obwohl am Ausgang von Brick 1 bei 300s eine Temperatur von 480°C vorliegt, werden praktisch die gesamten Stickoxide im Trägergas ($[\text{NO}_x] \approx 180\text{ppm}$) adsorbiert. Folglich muss Brick 1 ab 300s keine Stickoxide

desorbieren. Wie in Kap. 3.2.2 ausgeführt, findet keine gleichmäßige Nitratbildung in axialer Richtung innerhalb des NO_x-Speichers statt, da am Eingang des Speichers die NO₂-Bildung nur unzureichend ist. Die geringe Desorptionsneigung des ersten Bricks könnte somit auf eine unzureichende Adsorption im Brick 1 zurückgeführt werden. D. h., die Aufgabe von Brick 1 ist hauptsächlich die Oxidation von NO zu NO₂, während die Stickoxide vorzugsweise in Brick 2 und 3 gespeichert werden.

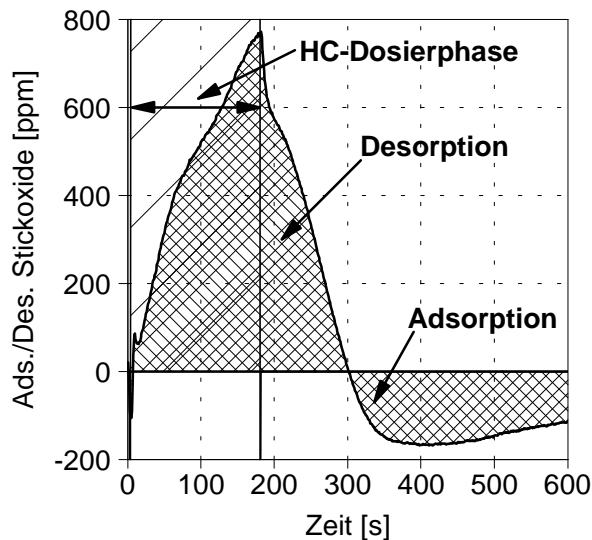


Abb. 5.19: Änderung der NO_x-Konzentrationen während der Regenerationsphase im NO_x-Speicher, $t_{\text{Zyk}}=600\text{s}$, $t_{\text{Dos}}=175\text{s}$, $\text{ARR}=15\%$, Ausgangszustand: gesättigt

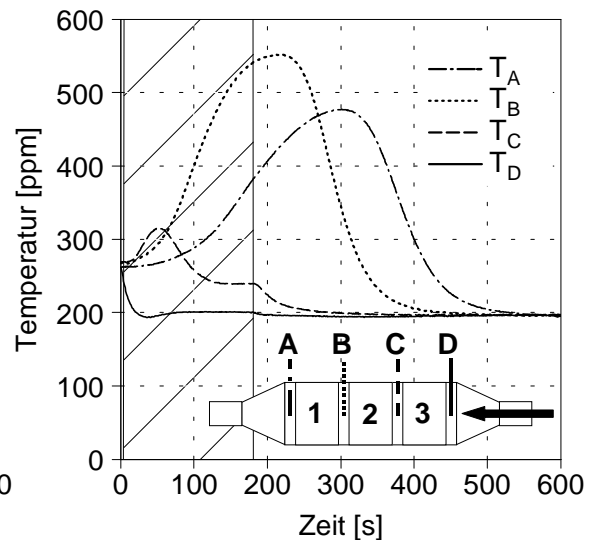


Abb. 5.20: Verlauf der Temperaturen während der Regenerationsphase im NO_x-Speicher $t_{\text{Zyk}}=600\text{s}$, $t_{\text{Dos}}=175\text{s}$, $\text{ARR}=15\%$ Ausgangszustand: gesättigt

In Abb. 5.21 und Abb. 5.22 sind die NO_x- und Temperaturverläufe für einen Trägervolumenstrom von $\text{ARR}=25\%$ dargestellt. Die weitere Erhöhung des Trägervolumenstroms führt zu einer beschleunigten Desorption, sodass es ab 240s bereits zu einer Adsorption im Regenerationsmodus kommt (Abb. 5.21). Die Desorption setzt spontan ein und bildet ein sehr frühes Maximum nach ca. 40 s aus. Das Aufheizverhalten ist analog zu dem in Abb. 5.20. Die hauptsächliche Wärmefreisetzung erfolgt im Brick 2, während Brick 3 während der Regenerationsphase auf das Eingangsniveau auskühlt. Die Abkühlung von Brick 1 und 2 erfolgt ähnlich schnell wie ihre Aufheizung. Die hohe Abgasrückführrate vermindert auch den NO_x-Gehalt des Trägergasstroms auf ca. 90 bis 100ppm. D. h., ab 300s werden praktisch nur noch die Stickoxide im Trägergasstrom adsorbiert, eine überlagerte Desorption findet nicht statt.

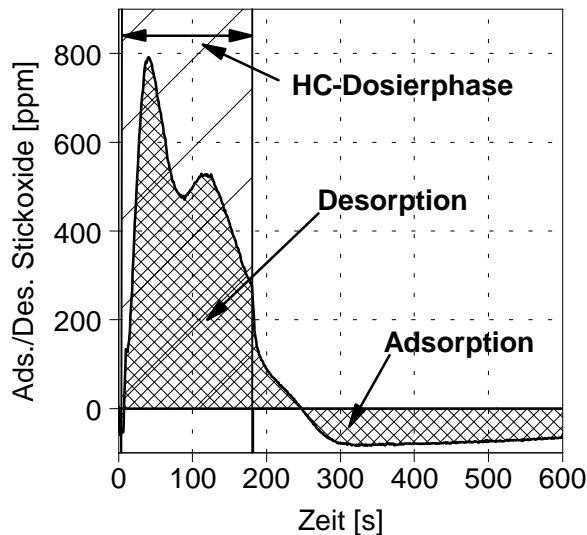


Abb. 5.21: Änderung der NO_x-Konzentrationen während der Regenerationsphase im NO_x-Speicher, $t_{Zyk}=600s$, $t_{Dos}=175s$, $ARR=25\%$, Ausgangszustand: gesättigt

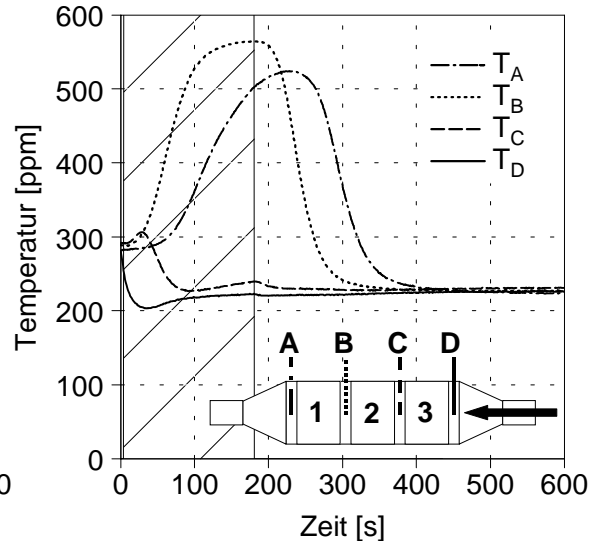


Abb. 5.22: Verlauf der Temperaturen während der Regenerationsphase im NO_x-Speicher $t_{Zyk}=600s$, $t_{Dos}=175s$, $ARR=25\%$ Ausgangszustand: gesättigt

In Abb. 5.23 und Abb. 5.24 werden die NO_x- und Temperaturverläufe der obigen Messungen für einen Trägerstrom von $ARR=10\%$, 15% , 25% miteinander verglichen. Aufgrund der unterschiedlichen Gasdurchsätze werden die Stickoxidverläufe nicht als Konzentrationsdifferenz sondern als Massenstromdifferenz dargestellt. Negative Werte stellen eine Adsorption dar, während positive Werte eine Desorption bedeuten.

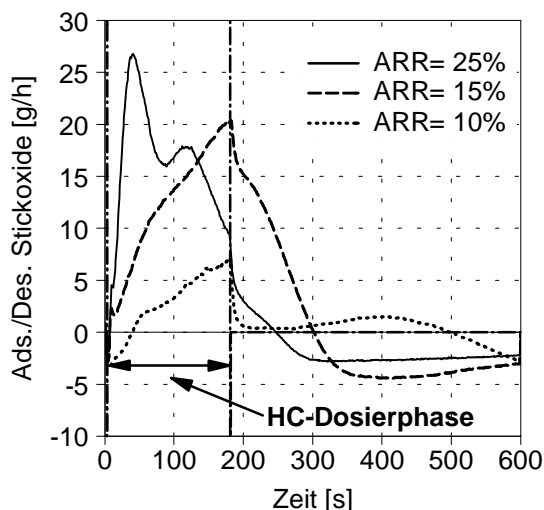


Abb. 5.23: Änderung der NO_x-Massenströme im NO_x-Speicher in der Regenerationsphase; $t_{Zyk}=600s$, $t_{Dos}=175s$, $ARR=10; 15; 25\%$, Ausgangszustand: gesättigt

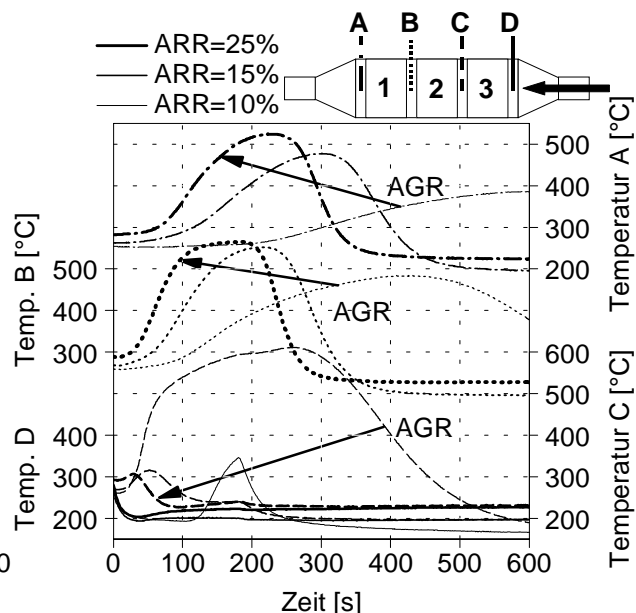


Abb. 5.24: Verlauf der Temperaturen während der Regenerationsphase im NO_x-Speicher $t_{Zyk}=600s$, $t_{Dos}=175s$, $ARR=10; 15; 25\%$, Ausgangszustand: gesättigt

Aus Abb. 5.24 geht hervor, dass die Erhöhung der AGR-Rate das Aufheizverhalten in Brick 1 und 2 beschleunigt und in Brick 3 verzögert bzw. unterbindet. Weiterhin sorgt der erhöhte Volumenstrom für eine spontane Desorption, wodurch geringere Zykluszeiten möglich werden. Als Ausgangsbasis für die Regeneration wurden die beiden NO_x-Speicher mit Stickoxiden gesättigt. Trotzdem ist bei einer AGR-Rate von 10% nur eine unzureichende Regeneration möglich. Für höhere Trägerströme (ARR=15% und 25%) verbessert sich das Desorptionsverhalten. Daher wird im Folgenden das Desorptions- und Adsorptionsverhalten des NO_x-Speichers für einen Trägervolumenstrom von ARR=15% und 25% im eingeschwungenen Zustand untersucht.

Da in beiden Fällen (s. Abb. 5.23) die Regeneration bereits nach 300s abgeschlossen ist, wird die Zykluszeit auf $t_{\text{Zyk}}=300\text{s}$ reduziert. In Abb. 5.25 und Abb. 5.26 sind die NO_x- und Temperaturverläufe im Regenerationsmodus dargestellt. Dabei wird in Abb. 5.25 der NO_x-Speichereingangs- und -ausgangsmassenstrom getrennt aufgetragen, um die Einflüsse der NO_x-Konzentrationschwankungen im Trägerstrom von den Effekten im NO_x-Speicher unterscheiden zu können. Die sich aus der Differenz der beiden Kurven ergebende Fläche stellt die adsorbierte bzw. desorbierte Menge an Stickoxiden im Regenerationsmodus dar.

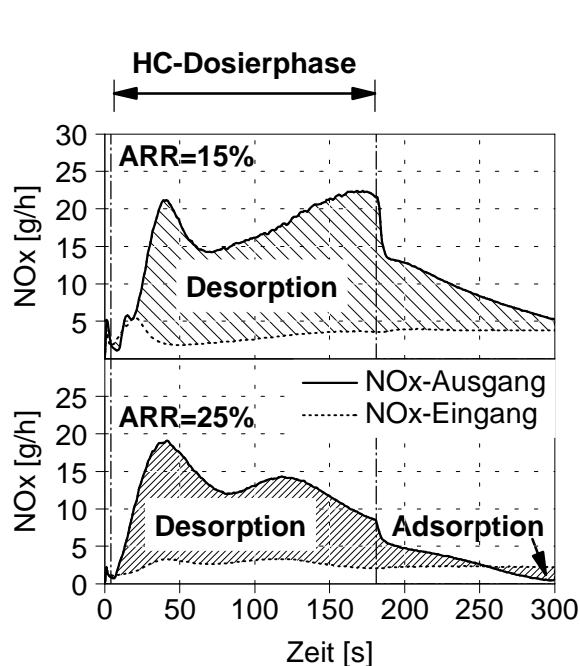


Abb. 5.25: NO_x-Massenströme im NO_x-Speicher in der Regenerationsphase; $t_{\text{Zyk}}=300\text{s}$; $t_{\text{Dos}}=175\text{s}$; ARR=15; 25%, Ausgangszustand: eingeschwungen

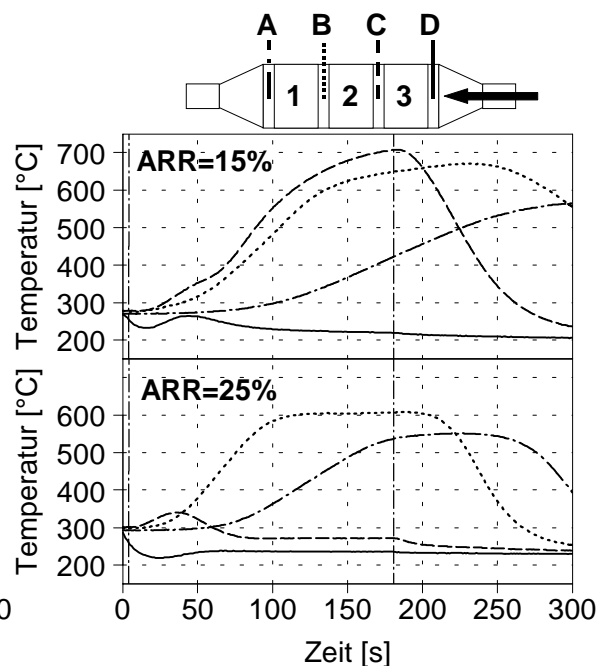


Abb. 5.26: Verlauf der Temperaturen während der Regenerationsphase im NO_x-Speicher $t_{\text{Zyk}}=300\text{s}$; $t_{\text{Dos}}=175\text{s}$; ARR= 15; 25%, Ausgangszustand: eingeschwungen

Der Stickoxidgehalt im Trägerstrom wird durch „gereinigtes“ Abgas abgesenkt. Der NO_x-Eingangsmassenstrom ist somit abhängig von der Adsorptionseffizienz des NO_x-Speichers im Adsorptionsmodus, wobei die Adsorptionseffizienz durch die NO_x-Rohemission beeinflusst wird. Die desorbierten Stickoxide werden in den Brennraum zurückgeführt und dort, wie in Kap. 5.3.1 ausgeführt, nur teilweise konvertiert. Die nicht konvertierten

Stickoxide beeinflussen die Rohemission und damit auch den Stickoxidgehalt des Trägerstroms in der Desorptionsphase. D. h., die Schwankungen im NO_x-Eingangsmassenstrom in Abb. 5.25 resultieren vor allem aus den kurz zuvor desorbierten Stickoxiden (s. a. Abb. 5.1).

Mit Halbierung der Zykluszeit ändert sich auch das Aufheizverhalten des NO_x-Speichers. Während bei $t_{\text{Zyk}}=600\text{s}$ nur bei ARR=10% eine exotherme Reaktion der Kohlenwasserstoffe im Brick 3 auftritt (Abb. 5.24), kommt es bei einer Zykluszeit von $t_{\text{Zyk}}=300\text{s}$ und ARR=15% (Abb. 5.26 oben) ebenfalls eine Aufheizung des dritten Bricks. Bei ARR=25% findet jedoch, wiederum verzögert, die Kraftstoffumsetzung erst in Brick 2 statt.

Bei einer Zykluszeit von $t_{\text{Zyk}}=300\text{s}$ wird gegenüber $t_{\text{Zyk}}=600\text{s}$ im gleichen Zeitanteil die doppelte Menge an Kraftstoff eindosiert, wodurch die mittlere Abgastemperatur beeinflusst wird. Das Eingangstemperaturniveau bei $t_{\text{Zyk}}=300\text{s}$ liegt daher um ca. 10K höher als bei $t_{\text{Zyk}}=600\text{s}$ (Vergleich Abb. 5.24 mit Abb. 5.26 oben). Diese geringe Temperaturänderung verbessert die Reaktivität der Edelmetalle, sodass ein Teil der Kohlenwasserstoffe bereits im dritten Brick exotherm umgesetzt wird. Der andere Teil der Kohlenwasserstoffe wird im zweiten Brick umgesetzt, wie aus dem simultanen Temperaturanstieg in Abb. 5.26 oben hervorgeht. Die Aufheizung des ersten Bricks erfolgt zeitlich verzögert.

Das verbesserte Aufheizverhalten des NO_x-Speichers bei ARR=15% gegenüber ARR=25% führt zu einer verbesserten Stickoxidfreisetzung (Vergleich der Flächen in Abb. 5.25). Der geringere Trägervolumenstrom kühlt bei ARR=15% am Ende der Zudosierung nach 120s den NO_x-Speicher langsamer ab als bei ARR=25% (Abb. 5.26). Dies führt dazu, dass nach 300s bei ARR=15% noch Stickoxide desorbiert werden, während bei ARR=25% der NO_x-Speicher schon soweit abgekühlt ist, dass eine erneute Adsorption im Regenerationsmodus stattfindet (Abb. 5.25 unten).

In Abb. 5.27 und Abb. 5.28 sind die entsprechenden NO_x- und Temperaturverläufe im Adsorptionsmodus dargestellt. Der Wechsel von Regeneration zu Adsorption führt zu einer Umkehrung der Strömungsrichtung. Dementsprechend wird die im NO_x-Adsorber gespeicherte Wärmemenge in die entgegengesetzte Richtung transportiert. Wie in Abb. 5.27 oben (ARR=15%) dargestellt, kommt es beim Zykluswechsel zu einem Desorptionspeak, weil Brick 1 und 2 des NO_x-Speichers für eine Adsorption bzw. NO₂-Bildung zu heiß sind und Brick 3 vermutlich nur teilweise regeneriert ist.

Beim Vergleich der beiden NO_x-Rohemissionskurven in Abb. 5.27 fällt einerseits das unterschiedliche Eingangsniveau und andererseits eine Erhöhung der NO_x-Rohemission mit dem Kraftstoffdosierende im regenerierenden NO_x-Speicher auf.

Durch die unterschiedlichen Trägervolumenströme wird der CO₂- und H₂O-Gehalt in der Ansaugluft verändert, die, wie in Kap. 5.3.1 ausgeführt, das Rohemissionsverhalten des Motors beeinflussen. Weiterhin wird in der Kraftstoffdosierphase der CO₂- und H₂O-Gehalt im rückgeführten Abgasstrom zusätzlich durch die Oxidation des Kraftstoffs im zu

regenerierenden NO_x-Speicher erhöht, wodurch während der Zudosierphase die NO_x-Rohemission abgesenkt wird.

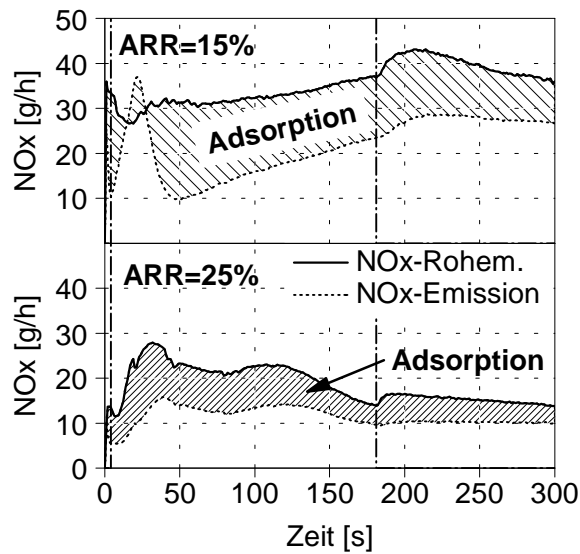


Abb. 5.27: NO_x-Massenströme im Adsorptionsmodus; $t_{\text{Zyk}}=300\text{s}$; $t_{\text{Dos}}=175\text{s}$; ARR=15; 25%, Ausgangszustand: eingeschwungen

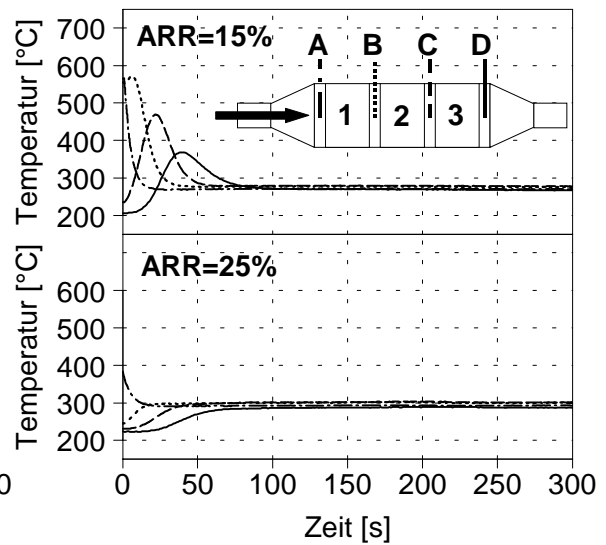


Abb. 5.28: Temperaturen im Adsorptionsmodus $t_{\text{Zyk}}=300\text{s}$; $t_{\text{Dos}}=175\text{s}$; ARR= 15; 25%, Ausgangszustand: eingeschwungen

In Abb. 5.27 oben steigt die NO_x-Rohemission aufgrund der ansteigenden, desorbierten NO_x-Menge des im Regenerationsmodus befindlichen Speichers in den ersten 180s an. Mit Wegfall der Kraftstoffdosierung des im Regenerationsmodus befindlichen Speichers kommt es zu einem nochmaligen Anstieg der NO_x-Rohemission ab 180s (Abb. 5.27 oben).

Der Trägerstrom von ARR=25% (Abb. 5.27 unten) entlastet den NO_x-Speicher durch eine verringerte NO_x-Rohemission und führt durch sein schnelleres Abkühlverhalten in der Desorptionsphase zu keinem Desorptionspeak im Adsorptionsmodus. Jedoch führt die schlechtere Regeneration bei ARR=25% zu einer geringfügig schlechteren Adsorptionseffizienz von $\eta_{\text{Ads},25}=37\%$ gegenüber $\eta_{\text{Ads},15}=39\%$.

Um eine mögliche Verbesserung im Adsorptionsgrad zu erzielen, wird im nächsten Schritt die Zykluszeit auf $t_{\text{Zyk}}=180\text{s}$ reduziert. In Abb. 5.29 und Abb. 5.30 sind die NO_x- und Temperaturverläufe im Regenerationsmodus für eine Zykluszeit von $t_{\text{Zyk}}=180\text{s}$ und eine Dosierzeit von $t_{\text{Dos}}=115\text{s}$ dargestellt.

Bei Vergleich der Abb. 5.25 mit Abb. 5.29 ist festzustellen, dass bei einer Zykluszeit $t_{\text{Zyk}}=180\text{s}$ und ARR=25% bereits ein exothermer Umsatz von Kohlenwasserstoffen im Brick 3 stattfindet. Dieser Effekt ist auf die erhöhte, mittlere Speichertemperatur gegenüber einer Zykluszeit $t_{\text{Zyk}}=300\text{s}$ zurückzuführen. Weiterhin fällt das veränderte Desorptionsverhalten in Abb. 5.29 bei ARR=15% am Ende der Dosierung auf. Während bei einer Kraftstoffdosierzeit von $t_{\text{Dos}}=175\text{s}$ (Abb. 5.25) ab 180s die Desorptionsgeschwindigkeit degressiv abfällt, differiert zwischen ARR=15% und

ARR=25% in Abb. 5.29 das Desorptionsverhalten bei $t_{\text{Dos}}=115\text{s}$ ab einer Regenerationszeit von 120s.

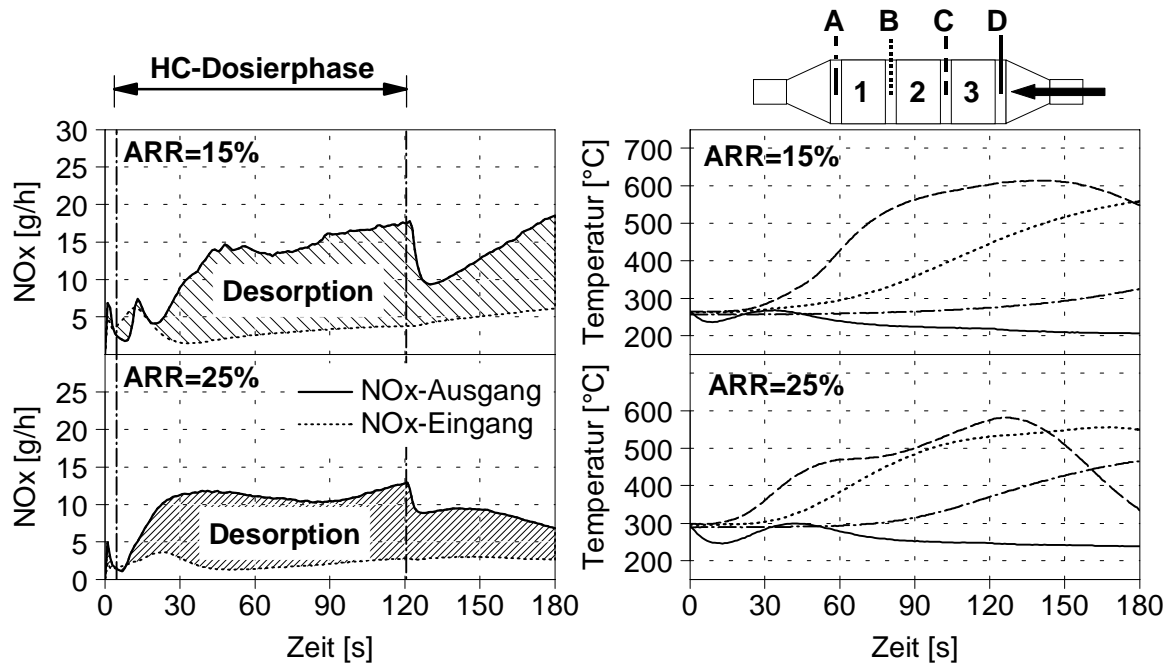


Abb. 5.29: NOx-Massenströme im Regenerationsmodus; $t_{\text{Zyk}}=180\text{s}$; $t_{\text{Dos}}=115$; ARR=15; 25%, Ausgangszustand: eingeschwungen

Abb. 5.30: Temperaturen im Regenerationsmodus, $t_{\text{Zyk}}=180\text{s}$; $t_{\text{Dos}}=115\text{s}$; ARR= 15; 25%, Ausgangszustand: eingeschwungen

Das unterschiedliche Desorptionsverhalten in Abb. 5.29 oben und unten kann mit den Temperaturverläufen im Brick 2 und 3 erläutert werden. Bei ARR=15% resultiert die zunehmende Desorptionsgeschwindigkeit ab 130s aus dem Temperaturanstieg im Brick 2. Brick 3 befindet sich oberhalb 550°C (Abb. 5.30 oben) und kann keine Stickoxide speichern. Bei ARR=25% beginnt aufgrund der schnelleren Aufheizung des zweiten Bricks die Desorption innerhalb der Dosierzeit. Ab 150s fällt die Temperatur im Brick 3 unter 500°C (Abb. 5.30 unten). Somit könnte die lokale Adsorption von Stickoxiden in Brick 3 das Gesamtdesorptionsverhalten derart mindern, dass ab 150s die Desorptionsgeschwindigkeit abnimmt (Abb. 5.29 unten). Sowohl bei ARR=15% als auch bei ARR=25% findet nur eine unzureichende Regeneration des ersten Bricks statt.

In Abb. 5.31 und Abb. 5.32 sind die NOx- und Temperaturverläufe im Adsorptionsmodus für eine Zykluszeit von $t_{\text{Zyk}}=180\text{s}$ und eine Dosierzeit von $t_{\text{Dos}}=115\text{s}$ dargestellt.

Bei Vergleich der Abb. 5.28 mit der Abb. 5.32 erkennt man, dass die Halbierung der Abkühlzeit von 120s auf 60s zu höheren Temperaturen im NOx-Speicher nach dem Zykluswechsel in der Adsorptionsphase führt. Dadurch wird bei ARR=25% die Anfangsadsorptionseffizienz gemindert, und bei ARR=15% kommt es zu einer kurzzeitigen Desorption im Adsorptionsmodus (Abb. 5.31). Bei ARR=15% konnte der Adsorptionsgrad mit $\eta_{\text{Ads}}=39\%$ gegenüber einer Zykluszeit von $t_{\text{Zyk}}=300\text{s}$ nicht verbessert werden. Bei ARR=25% stieg jedoch der Adsorptionsgrad von $\eta_{\text{Ads}}=37\%$ auf 58%.

Kürzere Zykluszeiten begünstigen die Regeneration bei hohen Trägergasströmen. Hohe Rückföhraten entlasten den NO_x-Speicher durch eine geringere NO_x-Rohemission. Beide Effekte föhren zu einem verbesserten Adsorptionsgrad bei kurzen Zykluszeiten und hohen Trägergasströmen. Umgekehrt ist das NO_x-Minderungspotential für geringe Trägervolumenströme begrenzt.

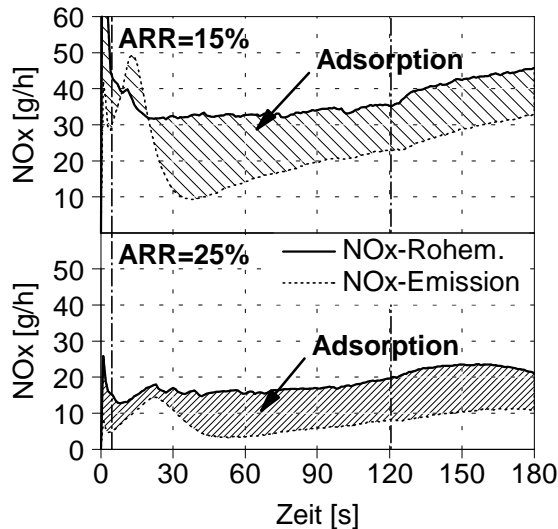


Abb. 5.31: NO_x-Massenströme im Adsorptionsmodus; $t_{\text{Zyk}}=180\text{s}$; $t_{\text{Dos}}=115\text{s}$; ARR=15; 25%, Ausgangszustand: eingeschwungen

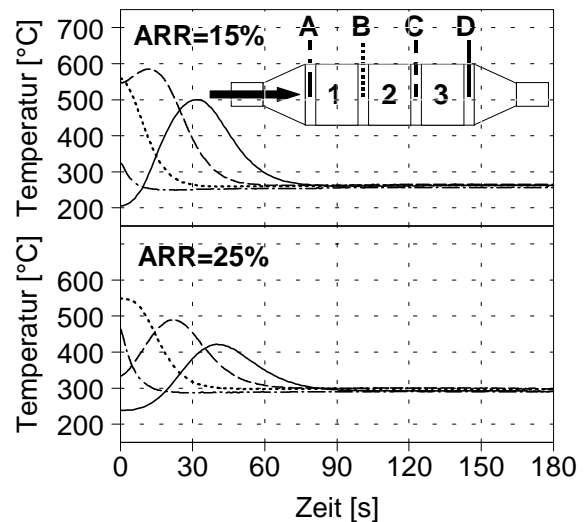


Abb. 5.32: Temperaturen im Adsorptionsmodus $t_{\text{Zyk}}=180\text{s}$; $t_{\text{Dos}}=115\text{s}$; ARR= 15; 25%, Ausgangszustand: eingeschwungen

5.3.3 Gesamtwirkungsgrad und Kraftstoffmehrverbrauch

Entscheidend für die NO_x-Minderung im Gesamtsystem ist nicht die Adsorptionseffizienz, sondern die Systemeffizienz, die durch die emittierte NO_x-Masse bestimmt wird. Die Systemeffizienz ist für den Fall einer vollständigen, innermotorischen NO_x-Konversion und einem, auf das motorische Verhalten, rückwirkungsfreien Trägergasstrom mit der Adsorptionseffizienz identisch. In diesem Abschnitt wird daher neben der Adsorptionseffizienz der Schwerpunkt auf die NO_x-Minderung im Gesamtsystem gelegt, wobei der durch das SNR-Verfahren erzielbare Nutzen (NO_x-Minderung) dem erforderlichen Aufwand (Kraftstoffmehrverbrauch durch Zudosierung) gegenübergestellt wird.

Die Abb. 5.33 zeigt die Systemeffizienz und den Kraftstoffmehrverbrauch für die in Kap. 5.3.2 diskutierten Adsorptionsverläufe für ARR=15%. In Abb. 5.34 sind die dazugehörigen NO_x-Konzentrationsverläufe in der Adsorptionsphase für ARR=15% dargestellt. Die schraffierte Fläche ist proportional zur NO_x-Emission, die den Systemwirkungsgrad η_{SNR} bestimmt.

Für eine Zykluszeit von $t_{\text{Zyk}}=300\text{s}$ ergibt sich eine Systemeffizienz von $\eta_{\text{SNR},300}\approx 33\%$, bei einem Kraftstoffmehrverbrauch durch die Zudosierung von $\Delta b_e\approx 6\%$. Eine Verringerung der Zykluszeit von $t_{\text{Zyk}}=300\text{s}$ auf $t_{\text{Zyk}}=180\text{s}$ föhrt im Adsorptionsmodus zu einem erhöhten Anteil an desorbierten Stickoxiden und gleichzeitig zu einem größeren NO_x-Schlupf (Abb.

5.34). Dadurch verringert sich die Systemeffizienz auf $\eta_{\text{SNR},180} \approx 29\%$, bei einem leicht höheren Kraftstoffmehrverbrauch. Im Nachfolgenden werden Messungen mit einem Trägervolumenstrom von $\text{ARR}=25\%$ diskutiert.

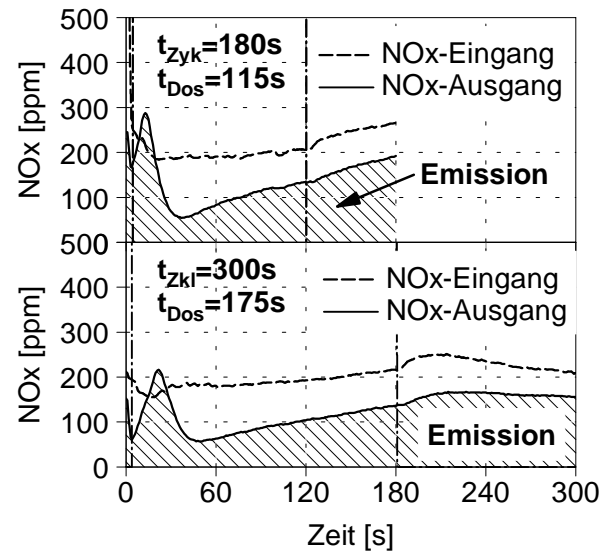
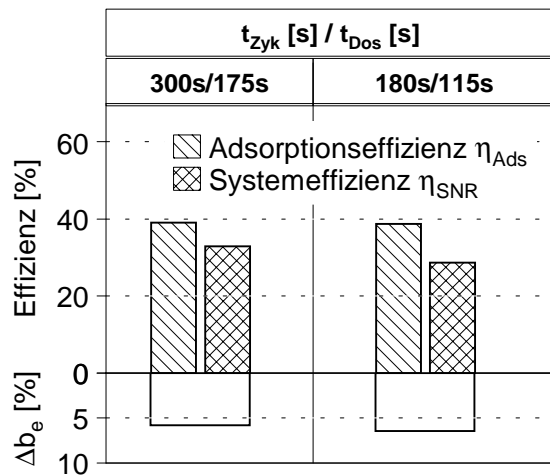


Abb. 5.33: Vergleich von System-, Adsorptionseffizienz und Kraftstoffmehrverbrauch bei $\text{ARR}=15\%$ für $t_{\text{Zyk}}=300\text{s}$ und $t_{\text{Zyk}}=180\text{s}$

Abb. 5.34: NO_x -Speichereingangs- und -ausgangskonz. im Adsorptionsmodus; $\text{ARR}=15\%$; $t_{\text{Zyk}}/t_{\text{Dos}}=90\text{s}$; $t_{\text{Dos}}=55\text{s}$; 85s ; Ausgangszustand: eingeschwungen

In Abb. 5.35 und Abb. 5.36 sind die NO_x -Konzentrationsverläufe im Adsorptionsmodus für einen Trägervolumenstrom von $\text{ARR}=25\%$ dargestellt. Die Zykluszeit beträgt in Abb. 5.35 $t_{\text{Zyk}}=180\text{s}$, während in Abb. 5.36 die Zykluszeit auf $t_{\text{Zyk}}=90\text{s}$ reduziert wurde. Die untere Hälfte der Abb. 5.35 stellt die bereits in Kap. 5.3.2 diskutierte Messung dar. Wird von dieser Basis aus die Dosierzeit von $t_{\text{Dos}}=115\text{s}$ auf $t_{\text{Dos}}=85\text{s}$ verringert, verbessert sich zwar die Anfangseffizienz, jedoch steigt die NO_x -Emission am Ende der Zudosierung schneller an (Abb. 5.35).

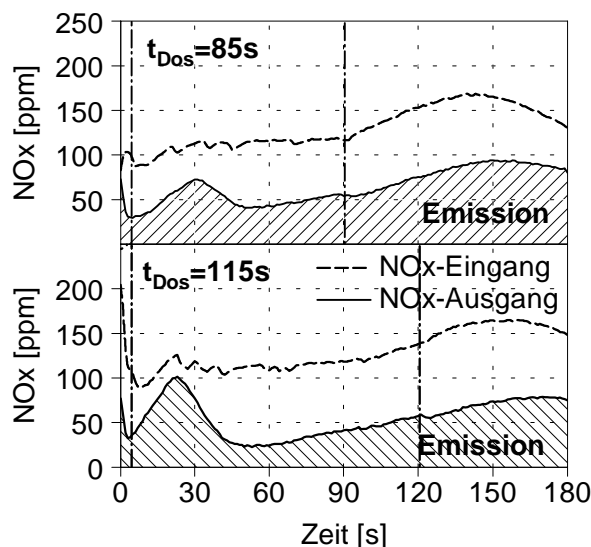


Abb. 5.35: NO_x -Speichereingangs- und -ausgangskonz. im Adsorptionsmodus; $\text{ARR}=25\%$; $t_{\text{Zyk}}=180\text{s}$; $t_{\text{Dos}}=85\text{s}$; 115s

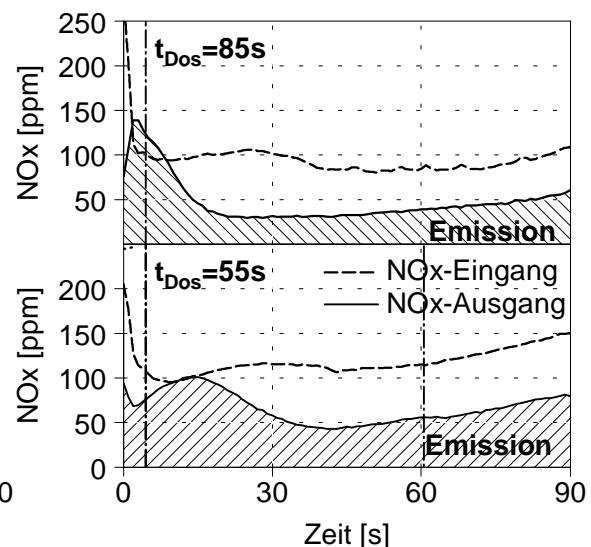


Abb. 5.36: NO_x -Speichereingangs- und -ausgangskonz. im Adsorptionsmodus; $\text{ARR}=25\%$; $t_{\text{Zyk}}=90\text{s}$; $t_{\text{Dos}}=55\text{s}$; 85s

Wird die Zykluszeit und die Zudosierzeit von der Basis ($t_{\text{Zyk}}=180\text{s}$ / $t_{\text{Dos}}=115\text{s}$) halbiert (gleicher Kraftstoffmehrverbrauch), so führt dies zu keiner Verbesserung im Adsorptions- und Emissionsverhalten (Vergleich Abb. 5.35 unten mit Abb. 5.36 unten). Der Grund liegt in der verminderten Anfangseffizienz, die sich bei geringen Zykluszeiten stärker auf den Gesamtzyklus auswirkt.

Eine Erhöhung der Zudosierzeit auf $t_{\text{Dos}}=85\text{s}$ führt bei $t_{\text{Zyk}}=90\text{s}$ aufgrund der fehlenden Wärmetransport- und Abkühlphase, zu einem Desorptionspeak beim Zykluswechsel (Abb. 5.36 oben). Trotzdem liegt das Emissionsniveau insgesamt auf einem niedrigeren Level als bei den übrigen Messungen. Die Ursache liegt vermutlich in der verringerten NO_x-Rohemission durch die verlängerte Zudosierzeit. Wie in Kap. 5.3.2 ausgeführt, erhöht sich die NO_x-Rohemission nach dem Wegfall der Kraftstoffdosierung aufgrund des verringerten CO₂- und H₂O-Gehaltes im rückgeführten Gaststrom.

In Abb. 5.37 sind die Effizienzen und der Kraftstoffmehrverbrauch für ARR=25% zusammengefasst. Neben den oben diskutierten Messungen wird zusätzlich ein Ergebnis mit halbiertem Zudosiermenge, bei einer Zykluszeit von $t_{\text{Zyk}}=180\text{s}$ und einer Dosierzeit $t_{\text{Dos}}=115\text{s}$, dargestellt. Wie erwartet, führt die geringere Dosiermenge zu einer geringeren Adsorptions- und Systemeffizienz, bei vermindertem Kraftstoffmehrverbrauch.

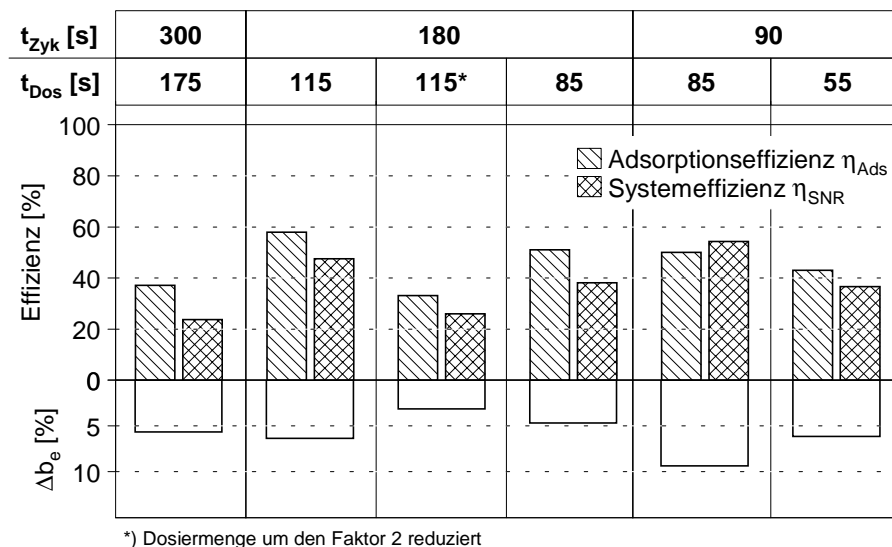


Abb. 5.37: Vergleich von System-, Adsorptionseffizienz und Kraftstoffmehrverbrauch bei ARR=25%, bei Variation der Zykluszeit und Zudosierzeit

Die höchste Adsorptionseffizienz mit $\eta_{\text{Ads}}=58\%$ wurde bei einer Zykluszeit von $t_{\text{Zyk}}=180\text{s}$ und einer Dosierzeit $t_{\text{Dos}}=115\text{s}$ erreicht. Für diese Bedingungen beträgt die Systemeffizienz $\eta_{\text{SNR}}=48\%$, bei einem Kraftstoffmehrverbrauch von $\Delta b_e \approx 6\%$.

Interessant ist, dass bei Verzicht der Abkühl- und Wärmetransportphase ($t_{\text{Zyk}}=90\text{s}$, $t_{\text{Dos}}=85\text{s}$) die Systemeffizienz größer als die Adsorptionseffizienz, aufgrund der geminderten Rohemission durch die Zudosierung, ist. Das heißt, bei $t_{\text{Zyk}}=90\text{s}$ auf $t_{\text{Dos}}=85\text{s}$ verschlechtert sich zwar das Regenerationsverhalten und damit die Adsorptionseffizienz gegenüber $t_{\text{Zyk}}=180\text{s}$ auf $t_{\text{Dos}}=115\text{s}$, die Gesamtentlastung durch die geringere Rohemission

sorgt jedoch für eine Überkompensation, sodass die Systemeffizienz auf $\eta_{\text{SNR}}=54\%$ ansteigt.

In Abb. 5.38 ist das Trade-off Verhalten zwischen der relativen NO_x-Emission und dem Kraftstoffmehrverbrauch bei ARR=25% dargestellt.

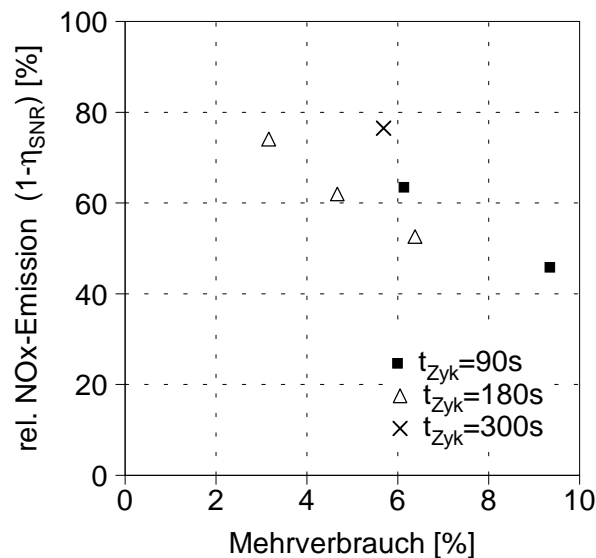


Abb. 5.38: Systemeffizienz in Abhängigkeit vom Mehrverbrauch durch die Kraftstoffdosierung während der NO_x-Speicherregeneration bei ARR=25%

Dabei zeigt sich für eine Zykluszeit von $t_{\text{Zyk}}=180\text{s}$ ein weitgehend linearer Zusammenhang zwischen NO_x-Emission und Mehrverbrauch. Sowohl eine Verringerung, als auch eine Erhöhung der Zykluszeit führt zu einer Verschlechterung im Trade-off Verhalten (die Entfernung vom Nullpunkt in Abb. 5.38 nimmt zu). D. h., nur mit einem überproportionalen Kraftstoffmehrverbrauch ist für geringere Zykluszeiten eine NO_x-Minderung von oberhalb 50% darstellbar.

5.4 NO_x-Speicherregeneration durch nachmotorischen λ -Wechsel

Wie in Kap. 5.3 ausgeführt, begrenzen folgende systembedingte Faktoren das NO_x-Minderungspotential beim SNR-Verfahren:

1. Durch eine unvollständige, innermotorische Konversion wird die NO_x-Eingangskonzentration des NO_x-Speichers erhöht und dadurch die Adsorptionseffizienz gemindert.
2. Die thermische Regenerationsstrategie bedarf einer langen Aufheizdauer des NO_x-Speichers, wodurch nur eine Teilregeneration möglich ist.
3. Die Abkühlgeschwindigkeit im Regenerationsmodus ist aufgrund des reduzierten Volumenstroms zu langsam, weshalb beim Zykluswechsel in der Adsorptionsphase hohe Speichertemperaturen auftreten, die die Anfangseffizienz des NO_x-Speichers mindern

Würde man beim SNR-Verfahren den Abgasträgerstrom bei gleichbleibender Kraftstoffdosierung verringern, könnte man einen nachmotorischen λ -Wechsel erzeugen, der folgende Vorteile hätte:

- ♦ Wie in Kap. 2.3.2, ausgeführt, zersetzen sich unter reduzierenden Bedingungen die gebildeten Nitrate im NO_x-Speicherkatalysator sehr schnell, und das überschüssige Reduktionsmittel führt zu einer direkten NO_x-Konversion an den Edelmetallkontakten. Damit wird die Notwendigkeit einer NO_x-Rückführung überflüssig.
- ♦ Der geringere Trägerstrom für den nachmotorisch zudosierten Kraftstoff weist nur eine geringe Sauerstoffmenge auf, wodurch die exothermen Reaktionen im NO_x-Speicher gemindert werden. Folglich ist eine verbesserte Anfangseffizienz beim Zykluswechsel zu erwarten.

Daher wird nun, um das NO_x-Minderungspotential des SNR-Verfahrens abschließend bewerten zu können, das Trade-off Verhalten zwischen NO_x-Emission und Kraftstoffmehrverbrauch, bei einem nachmotorischen λ -Wechsel nach dem im Kap. 2.3.2 beschriebenen Verfahren, untersucht.

5.4.1 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Entsprechend der Verfahrensbeschreibung in Kap. 3.3.2, werden in einer zweiflutigen Abgasanlage zwei NO_x-Speicher parallel angeordnet und alternierend mittels nachmotorischer Kraftstoffdosierung bei einem unterstöchiometrischen Luftverhältnis regeneriert.

Die Abb. 5.39 zeigt den Versuchsaufbau und die wichtigsten Messstellen. Für die Kraftstoffdosierung wurden die in Kap. 5.2.2 beschriebenen Rohrverdampfer eingesetzt.

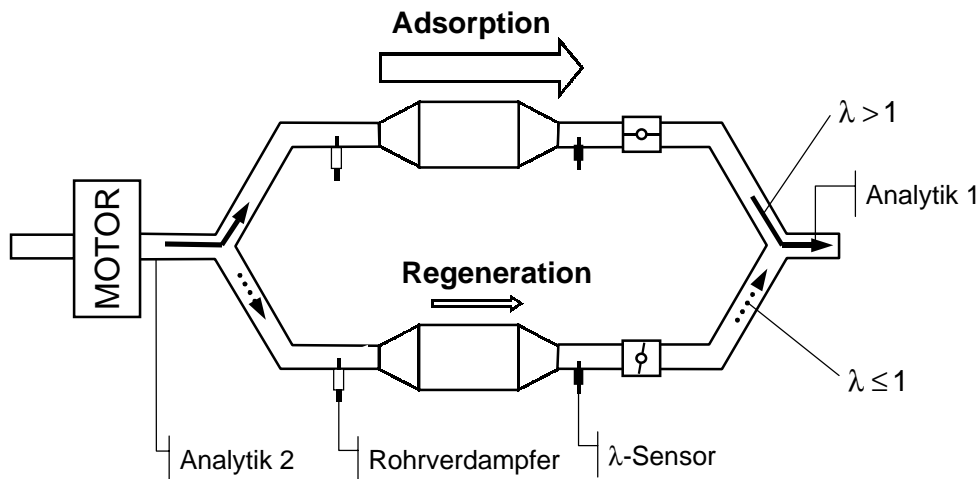


Abb. 5.39: Aufbau und Messstellen zum nachmotorischen λ -Wechsel

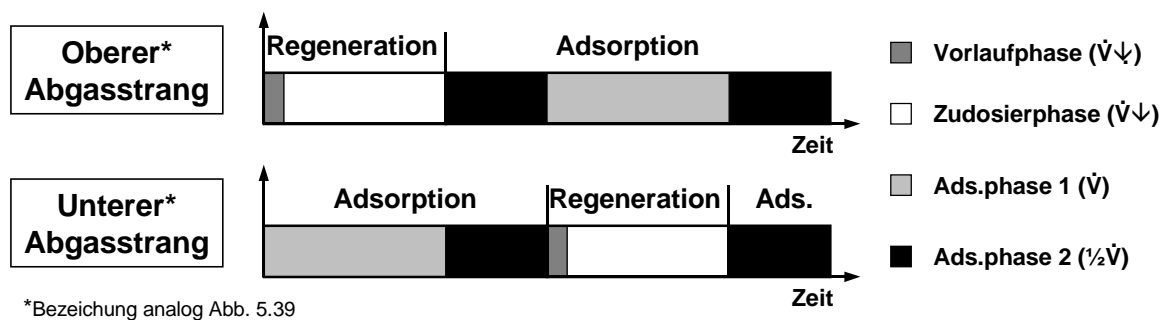
Wie im Kap. 5.3, wird der direkteinspritzende Pkw-Dieselmotor von Mercedes-Benz mit der Motorbezeichnung OM611 DE 22 LA, jedoch mit serienmäßiger Abgasrückführung, verwendet. Die im Ergebnisteil dargestellten Emissionswerte entsprechen, aufgrund der übrigen Modifikationen (s. Kap. 5.2.2), nicht dem Serienstand des Basismotors.

Zur Bestimmung des Luftverhältnisses ist jeweils eine Breitband- λ -Sonde nach dem NO_x-Speicher angeordnet. Die Abgaszusammensetzung wird vor Aufteilung und nach der Zusammenführung mit zwei konventionellen Abgasmessanlagen online erfasst (Abb. 5.39).

Als NO_x-Speicherkatalysatoren werden Prototypen der Firma dmc² mit einem keramischen Träger eingesetzt. Zur verbesserten Oxidation des Restsauerstoffgehaltes wird dem NO_x-Speicherkatalysator ein Oxidationskatalysator, ebenfalls der Firma dmc², mit einem Katalysatorvolumen $V_{\text{Oxi}} = 0,9$ Liter vorgeschaltet. Das Volumen des NO_x-Speicherkatalysators beträgt pro Abgasstrang $V_{\text{Kat}} = 1,8$ Liter.

Die Untersuchungen wurden an einem stationären Motorpunkt bei einer Drehzahl von $n = 2000 \text{ min}^{-1}$ und einer Last von $p_{\text{me}} = 3 \text{ bar}$ durchgeführt. Dabei ist ein Kraftstoff mit einem Schwefelgehalt von $[S]_{\text{fuel}} < 10 \text{ ppm}$ eingesetzt worden.

Die Messungen laufen nach dem in Abb. 5.40 dargestellten Schema ab:



*Bezeichnung analog Abb. 5.39

Abb. 5.40: Ablaufplan zur Regeneration des NO_x-Speichers

Die NO_x-Speicherregeneration wird eingeleitet, indem der Abgasvolumenstrom in einem Strang mit Hilfe der Abgasklappe auf eine minimale Menge reduziert wird. Gleichzeitig beginnt, wie beim SNR-Verfahren, eine fünf-sekündige Vorlaufphase zum Aufheizen der Glühkerze. Danach wird Kraftstoff in den Abgasstrang dosiert. Am Ende der Zudosierphase wird die Klappe wieder geöffnet. Ist die Regenerationszeit kürzer als die Adsorptionszeit, kann bis zum Beginn der Regeneration im anderen Abgasstrang die Adsorption in beiden Abgassträngen stattfinden, wodurch sich die Raumgeschwindigkeit nahezu halbiert (Adsorptionsphase 2).

5.4.2 Gesamtwirkungsgrad und Kraftstoffmehrverbrauch

Wie in Kap. 2.3.2 ausgeführt, findet die NO_x-Speicherregeneration im λ -Wechselbetrieb unter reduzierenden Bedingungen, vorwiegend mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff, statt. Bei dem hier untersuchten NO_x-Speicherregenerationsverfahren wird Dieseldieselkraftstoff in einen verminderten Abgasvolumenstrom dosiert. Bevor es zu einer Konversion der gespeicherten Stickoxide kommen kann, muss zunächst der Gasphasen- und der auf den Edelmetallkontakten adsorbierte Sauerstoff oxidiert werden (s. Kap. 2.3.2). Dabei hat der vorgeschaltete Oxidationskatalysator die Aufgabe der Kraftstoffaufbereitung und der Oxidation des Gasphasensauerstoffes.

Die Abb. 5.41 zeigt die NO_x-Konzentrationsverläufe vor der Verzweigung (Rohkonzentration) und nach der Zusammenführung des Abgasstranges (NO_x-Konzentration nach NO_x-Speicherkatalysator)*. Der NO_x-Konzentrationsverlauf nach der Zusammenführung setzt sich demnach aus dem NO_x-Schlupf, aufgrund einer unvollständigen NO_x-Adsorption, und einem möglichen NO_x-Durchbruch während der NO_x-Speicherregeneration zusammen. Der nachmotorische λ -Wechsel hat keinerlei Rückwirkung auf das Rohemissionsverhalten des Motors (konstante NO_x-Eingangskonzentration in Abb. 5.41).

Anders als beim SNR-Verfahren weist der regenerierte NO_x-Speicher beim Zykluswechsel eine hohe Adsorptionseffizienz auf. Beim SNR-Verfahren konnte der Effizienzverlust auf eine zu hohe NO_x-Speichertemperatur beim Zykluswechsel zurückgeführt werden. Dieses wird offensichtlich durch den wesentlich geringeren Volumenstrom des Kraftstoff-Trägergases und den vorgeschalteten Oxidationskatalysator verhindert. Der Anstieg der NO_x-Konzentration am NO_x-Speicherausgang entspricht dem klassischen Verlauf für NO_x-Speicherkatalysatoren unter stationären Bedingungen (siehe auch Abb. 3.8). Nach einer Zykluszeit von $t_{\text{zyk}}=50\text{s}$ wird der zuvor adsorbierende NO_x-Speicher regeneriert, und der frisch regenerierte NO_x-Speicher im anderen Abgasstrang übernimmt die NO_x-Adsorption. Die NO_x-Minderung beträgt unter diesen Bedingungen 85%, bei einem Mehrverbrauch infolge der Kraftstoffdosierung von $\Delta b_e \approx 10\%$.

* Die Position der Abgasmessstellen sind in der Abb. 5.39 dargestellt.

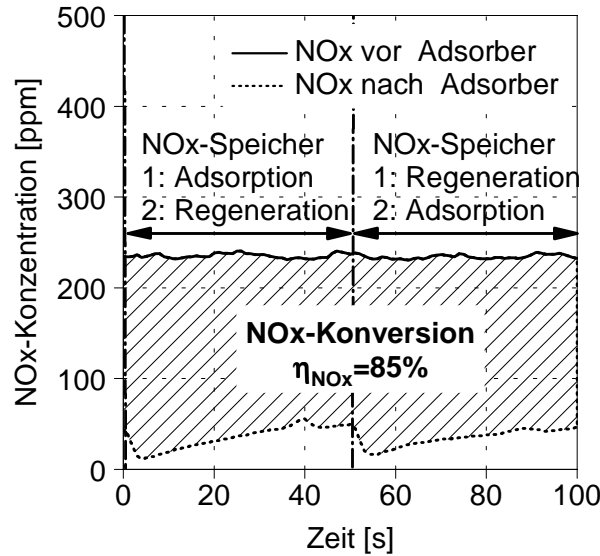


Abb. 5.41: Verlauf der NOx-Konzentration beim nachmotorischen λ -Wechselbetrieb, $t_{Zyk}=50s$, $t_{Dos}=45s$; $\dot{m}_{Dos}=60\%$, eingeschwungenes System

In Abb. 5.42 ist die NOx-Minderungseffizienz und der Kraftstoffmehrverbrauch für verschiedene Zykluszeiten (t_{Zyk}), Dosierzeiten (t_{Dos}) und Dosiermassenströme (\dot{m}_{Dos}) dargestellt. Für Zykluszeiten zwischen $t_{Zyk}=35\text{...}60s$ wurden NOx-Minderungseffizienzen zwischen 40 und 98% erzielt. Dabei nimmt die NOx-Minderungseffizienz in Abb. 5.42 mit abnehmender Zykluszeit zu.

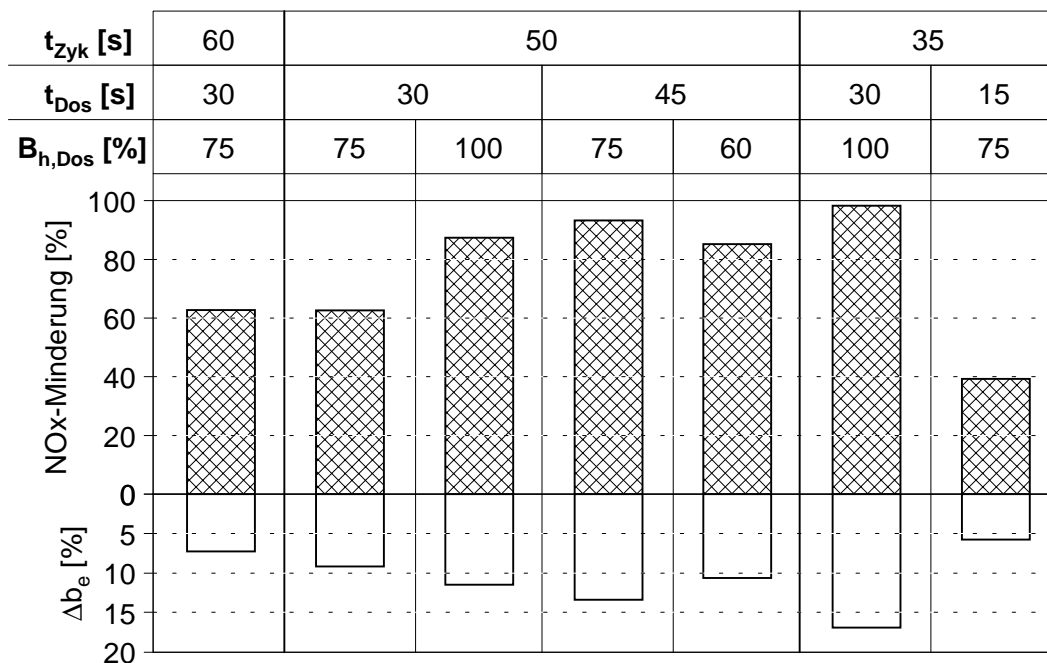


Abb. 5.42: NOx-Minderung und Mehrverbrauch infolge der Kraftstoffdosierung (Δb_e) beim nachmotorischen λ -Wechselbetrieb

Beim SNR-Verfahren war die Zykluszeit durch die notwendige Aufheizung des NOx-Speichers limitiert. Beim nachmotorischen λ -Wechsel wird die Zykluszeit durch die Nitratersetzungsgeschwindigkeit unter reduzierenden Bedingungen bestimmt. Für die in

Abb. 5.42 dargestellten Bedingungen liegt die minimale Dauer für eine vollständige Regeneration oberhalb von $t_{D_{os}}=15s$. Die höchste NOx-Minderungseffizienz von nahezu 100% wird bei einer Zykluszeit von $t_{Zyk}=35s$ und einer Dosierzeit $t_{D_{os}}=30s$ erreicht. Eine Verlängerung der Zykluszeit bei gleichbleibender Dosierzeit verringert den Kraftstoffmehrverbrauch und die NOx-Minderungseffizienz.

In Abb. 5.43 ist die NOx-Minderungseffizienz in Abhängigkeit vom Kraftstoffmehrverbrauch dargestellt. Dabei korreliert die NOx-Minderung mit der Menge an nachmotorisch zudosiertem Kraftstoff. Für NOx-Minderungen bis zu 90% ergibt sich eine weitgehend lineare Abhängigkeit von der Zudosiermenge. Möchte man jedoch eine NOx-Minderungseffizienz von oberhalb 90% erzielen, so muss diese mit einem übermäßigen Mehrverbrauch erkauft werden.

Die Abb. 5.44 vergleicht die beiden untersuchten NOx-Minderungskonzepte hinsichtlich NOx-Emission und Kraftstoffmehrverbrauch.

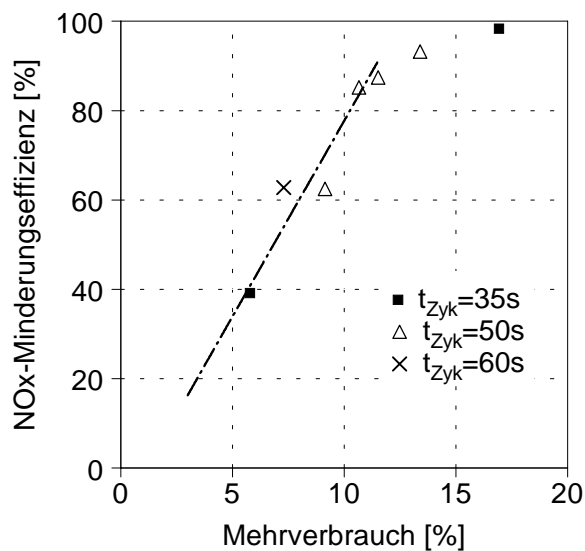


Abb. 5.43: NOx-Minderungseffizienz in Abhängigkeit vom Mehrverbrauch durch die Kraftstoffdosierung für verschiedene Zykluszeiten(t_{Zyk})

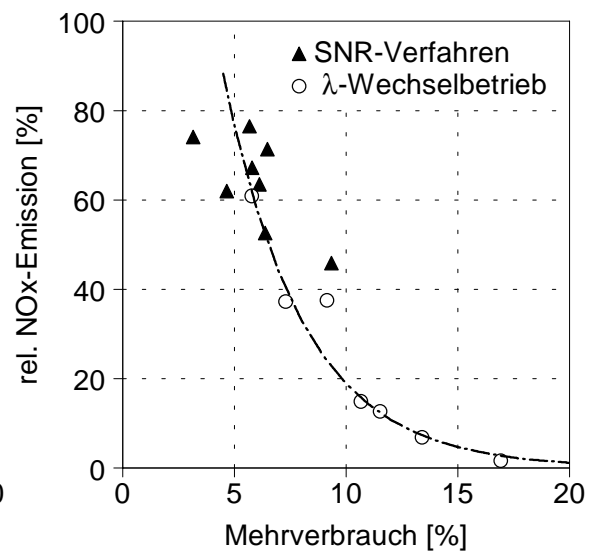


Abb. 5.44: Relative NOx-Emission in Abhängigkeit vom Mehrverbrauch durch die Kraftstoffdosierung; Vergleich: λ -Wechselbetrieb und SNR-Verfahren

Wie aus Abb. 5.44 hervorgeht, kann durch den nachmotorischen λ -Wechselbetrieb das Trade-off-Verhalten zwischen Stickoxiden und Kraftstoffverbrauch nicht durchbrochen werden. Interessanterweise liegen beide Verfahren in einem gemeinsamen Streuband. D. h., die NOx-Minderung in beiden Konzepten weist annähernd die gleiche Abhängigkeit zur dosierten Kraftstoffmenge auf. Es gilt jedoch festzuhalten, dass durch einen nachmotorischen λ -Wechsel höhere NOx-Minderungseffizienzen erzielbar sind.

6. Zusammenfassung, Schlussfolgerung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

Die Grundlagenuntersuchungen mit Katalysator-testanlage (Kap. 3) führten zu folgenden Ergebnissen:

- Das untersuchte NO_x-Speichermaterial ermöglicht nach vollständiger Regeneration eine effiziente NO_x-Minderung zwischen 250°C und 450°C. Außerhalb dieses Temperaturfensters ist eine NO_x-Minderung nur mit Effizienzeinbußen möglich.
- Die Raumgeschwindigkeit hat einen dominierenden Einfluss auf die NO₂-Bildungsaktivität. Eine geringe Raumgeschwindigkeit fördert die NO₂-Bildung. Die NO_x-Speicherkapazität und –effizienz wird bei 280°C durch die NO₂-Bildungsaktivität des NO_x-Speicherkatalysator bestimmt.
- Eine Vergrößerung des Länge/Durchmesser-Verhältnisses begünstigt das Desorptionsverhalten bei konstanter Raumgeschwindigkeit. Da der Druckverlust mit der Katalysatorlänge ansteigt und der Bauraum im Fahrzeug begrenzt ist, kann diese Eigenschaft für praktische Anwendungen nur begrenzt genutzt werden.
- Eine systematische Analyse des Einflusses der Gaszusammensetzung auf das Desorptionsverhalten des NO_x-Speicherkatalysators wurde durchgeführt. Thermodynamische Berechnungen vervollständigen das gewonnene Gesamtbild und stehen in Übereinstimmung mit den Messungen. Auf Basis dieser Ergebnisse lassen sich folgende Schlüsse für das Gesamtsystem ziehen:
 - Luft behindert die Regeneration und ist folglich als Desorptionsmedium nur bedingt geeignet.
 - Stickstoff ist als Desorptionsmedium geeignet, die Umsetzbarkeit in einer mobilen Anwendung jedoch begrenzt.
 - Die effizienteste Regeneration erfolgt durch CO₂-haltiges Abgas.
 - CO₂-Konzentrationen oberhalb von 3% führen nur noch zu unbedeutenden Verbesserungen im Regenerationsverhalten.
 - Der Wasserdampfdruck des Abgases spielt für das Desorptionsverhalten eine untergeordnete Rolle. Eine zusätzliche Wasseranreicherung des Abgases wäre nicht sinnvoll.
 - Stickoxide verschlechtern das Desorptionsverhalten.
- Bei Anwesenheit von Stickoxiden im Regenerationsstrom kann eine Adsorption dieser Stickoxide nur dann vermieden werden, wenn der NO_x-Speicher während der Adsorptionsphase gesättigt wurde und die Raumgeschwindigkeit zwischen Regenerationsphase und Adsorptionsphase min. gleich groß ist. Beide Forderungen sind kontraproduktiv zum SNR-Verfahren. Aus Effizienzgründen können nur kurze Adsorptionszeit zielführend sein, und verfahrensbedingt kann die Regeneration mit

Abgas nur mit einem reduzierten Volumenstrom erfolgen. Beides, sowohl der niedrige Beladungszustand als auch die Absenkung der Raumgeschwindigkeit in der Desorptionsphase, verschlechtern das Regenerationsverhalten des NO_x-Speichers.

Mit Hilfe von systematischen Untersuchungen an einem Nfz-Dieselmotor (Kap. 4) konnten die hauptsächlichsten Einflussgrößen auf die NO_x-Konversion für das SNR-Verfahren bei Dieselmotoren bestimmt werden. Auf Basis dieser Messungen konnte ein Modell zur NO_x-Reduktion beim SNR-Verfahren entwickelt werden. Die Verifizierung des Modells an Ergebnissen aus der Literatur zeigt eine gute Übereinstimmung.

Aus diesen Untersuchung kann für das Gesamtsystem gefolgert werden, dass die NO_x-Konversionsrate vor allem mit dem Luftverhältnis und der NO_x-Rohemission korreliert und unabhängig von Last und Drehzahl ist. Da eine Anhebung der NO_x-Emission nachteilig hinsichtlich einer NO_x-Minderung ist, verbleibt die Absenkung des Verbrennungsluftverhältnisses, um die Konversionsrate zu verbessern. Positiv ist, dass die Konversionsrate weit mehr vom Luftverhältnis als von der NO_x-Emission abhängt. Es empfiehlt sich daher, in Schwachlastbereichen durch Abgasrückführung, das Luftverhältnis abzusenken, und damit die NO_x-Reduktionsrate zu verbessern. Der scheinbare Nachteil der geminderten NO_x-Emission durch AGR wird durch eine Entlastung des NO_x-Speichers überkompensiert.

Im Kap. 5 wurde das Gesamtsystem untersucht und mit einer alternativen Regenerationsstrategie verglichen. Ausgangspunkt war jedoch die Entwicklung eines Gesamtkonzept auf Basis der Grundlagenuntersuchungen der Kap. 3 und 4 mit folgenden Kernaussagen:

- Die mathematische Analyse des Gesamtsystems zeigt, dass die Systemeffizienz wesentlich von der Adsorptionseffizienz des NO_x-Speichers abhängt. Eine unvollständige, innermotorische Konversion führt zwar zu einer Anreicherung der Stickoxide im System und mindert dadurch die Systemeffizienz, stellt jedoch nicht den limitierenden Parameter dar.
- Für eine hohe Adsorptionseffizienz sind geringe Zykluszeiten notwendig, weshalb eine thermische Regenerationsstrategie erforderlich ist, die eine schnelle Aufheizung des NO_x-Speichers ermöglicht. Dabei konnte gezeigt werden, dass eine indirekte Aufheizung des NO_x-Speichers durch Heißgas zu einer langen Aufheizzeit führen würde. Die Entwicklung einer neuen, thermischen Regenerationsstrategie ermöglicht durch die direkte Aufheizung des NO_x-Speichers mit Kohlenwasserstoffen, besonders bei geringen Trägergasmassenströmen, eine wesentlich kürzere Aufheizdauer.
- Motorisches Abgas wurde in Kap. 3 als effizientes Regenerationsgas identifiziert, jedoch mindern die im Rohabgas enthaltenen Stickoxide die Regenerationsgeschwindigkeit. Deshalb wird statt Rohabgas ein Teilstrom des bereits gereinigten Abgases für die NO_x-Speicherregeneration herangezogen. Mit der Umkehrung der

Strömungsrichtung in der Regenerationsphase konnte eine einfache und gleichzeitig effektive Methode zur Bereitstellung von NO_x-gemindertem Abgas konzipiert werden.

Im experimentellen Teil von Kap. 5 wurde gezeigt, dass die Verwendung von Abgas als Regenerationsgas die innermotorische Konversionsrate erhöht und den NO_x-Massenstrom mindert. Am Basismotorpunkt lag die NO_x-Konversionsrate unterhalb von $\eta_{\text{NO}_x}=30\%$.

Aufgrund des Anstiegs der Partikelemission durch rückgeführtes Abgas sollte eine möglichst kleine Rückföhrate (Regenerationsgasmenge) angestrebt werden. Geringe Trägervolumenströme föhren jedoch nur zu einem ungenügenden Regenerationsverhalten. Die höchsten NO_x-Minderungsraten konnten mit einem Trägervolumenstrom von ARR=25% erreicht werden. Für eine Zykluszeit von $t_{\text{zyk}}=180\text{s}$ wurde eine Systemeffizienz von $\eta_{\text{SNR}}\approx 50\%$, bei einem Mehrverbrauch von $\Delta b_e\approx 6\%$, erreicht. Höhere NO_x-Minderungseffizienzen sind nur mit einem übermäßigen Verbrauchsanstieg erzielbar. Ein Teil der NO_x-Minderung ist dabei auf die Erhöhung des CO₂- und H₂O-Gehaltes der Ansaugluft, infolge der durch die Kraftstoffdosierung eingeleiteten thermischen Regenerationsstrategie, zurückzuführen.

Die Systemeffizienz beim SNR-Verfahren wird durch die langen Regenerationszeiten und die unzureichende innermotorische Konversion begrenzt. NO_x-Minderungseffizienzen von oberhalb 60% konnten nur mit einem nachmotorischen λ -Wechsel erzielt werden. Abhängig von Zyklusdauer und Zudosiermenge wurde eine maximale NO_x-Minderungseffizienz von 98% bei einem extrem hohen Mehrverbrauch von 17% erreicht. Eine Begrenzung des Mehrverbrauchs auf 10% ermöglicht eine NO_x-Minderung von 80%.

6.2 Schlussfolgerung

Das Ziel der Untersuchungen war der Nachweis der Prinziptauglichkeit des SNR-Verfahrens für dieselmotorische Antriebe. Diesen Nachweis konnte das SNR-Verfahren nur eingeschränkt erbringen. Der Ansatz einer räumlichen Trennung von Adsorption, Regeneration und Konversion beschränken den motorischen Anwendungsbereich.

Die geringe Aufheiz- und Desorptionsgeschwindigkeit erfordert lange Zykluszeiten und hohe Trägervolumenströme, die das Verfahren auf den Teillastbereich beschränken. Im Schwachlastbereich scheidet der Einsatz vor allem an der ungenügenden innermotorischen NO_x-Konversion. Bei Abgastemperaturen unterhalb von 250°C müsste auch ein neues Konzept zur thermischen Regeneration entwickelt werden.

Mit einem nachmotorischen λ -Wechselbetrieb sind wesentlich höhere NO_x-Minderungseffizienzen erzielbar, die allerdings durch den Kraftstoffmehrverbrauch begrenzt werden. Dies liegt hauptsächlich an der höheren Nitratzersetzungsgeschwindigkeit unter reduzierenden Bedingungen. Der hohe Kraftstoffmehrverbrauch resultiert aus einer ungenügenden Kraftstoffaufbereitung durch das Rohrverdampfersystem bei niedrigen Abgastemperaturen und niedrigen Gasdurchsätzen.

Beide Verfahren haben gemeinsam, dass ihr Einsatz im Pkw durch den erforderlichen Bauraum und die nachmotorische Kraftstoffaufbereitung beschränkt wird. Im Gegensatz zum nachmotorischen λ -Wechselbetrieb stellt das SNR-Verfahren durch die Abgasrückführung kein partikelneutrales NO_x-Minderungskonzept dar.

Die vielversprechendste Methode zur Regeneration des NO_x-Speichers stellt die kurzzeitige, innermotorische Generierung eines unterstöchiometrischen Luftverhältnisses dar [Krämer et al., 1998], [Pott et al., 1999]. Mit frischen NO_x-Speicherkatalysatoren konnten im MVEG-Zyklus NO_x-Minderungsraten von größer 70%, bei einem Kraftstoffmehrerverbrauch von ca. 1%, erzielt werden [Pott et al., 1999]. Entscheidend für den Einsatz von NO_x-Speicherkatalysatoren bei Dieselfahrzeugen ist jedoch die Umsetzbarkeit eines partikelneutralen Fettbetriebs und die Darstellung einer Desulfatisierungsstrategie.

6.3 Ausblick

Zwei grundsätzliche Gegebenheiten mindern die Umsetzbarkeit des SNR-Verfahrens:

1. Eine alleinige Desorption bei geringer Raumgeschwindigkeit führt ohne sofortige Weiterreaktion des Desorptionsproduktes zu einer thermodynamischen Hemmung der Zersetzungsreaktion. Dieses Erkenntnis schränkt die Nitratzersetzungsgeschwindigkeit beim SNR-Verfahren ein.
2. Da Sauerstoff reaktiver als NO_x ist, wird bei lokal überstöchiometrischen Luftverhältnissen im Brennraum die Reaktion mit Sauerstoff bevorzugt. Eine innermotorische NO_x-Konversion muss folglich bei (unter-)stöchiometrischen Bedingungen erfolgen. Eine NO_x-Rückführung in die Ansaugluft bietet bei Dieselmotoren daher ein zu geringes Stickoxidminderungspotential.

Die im SNR-Verfahren enthaltenen Ansätze könnten erneuten Auftrieb durch eine nasschemische NO_x-Speicherregeneration bekommen. Die stickstoffhaltige Flüssigkeit könnte dann dem Kraftstoff zugemischt werden. Die Verbrennung des Kraftstoffes im Brennraum ermöglicht die Konversion dieser stickstoffhaltigen Chemikalie in den lokal unterstöchiometrischen Zonen der dieselmotorischen Verbrennung. Diese Methode wird bereits großtechnisch für die Entsorgung von stickstoffhaltigen Abfällen der chemischen Industrie genutzt [Sybon, 1994].

Einen alternativen Weg, um den Trade-off zwischen Partikel- und Stickoxidemission zu durchbrechen, könnte der Einsatz eines Partikelfilters aufzeigen. Da jedoch sowohl die innermotorische NO_x-Minderung als auch der Partikelfilter und die Filterregeneration den Kraftstoffverbrauch erhöhen, ist dieses Konzept besonders kritisch zu bewerten.

7. Literaturverzeichnis

- C. Arcoumanis, C. B. A. Nagwaney, J. H. Whitelaw:** SAE 950850, 1995 „*Effect of EGR on Combustion Development in a 1.9l DI Diesel Engine*“
- T. Asanuma, S. Takeshima, T. Yamashita, T. Tanaka, T. Murai, S. Igushi:** SAE 1999-01-3501, 1999 „*Influence of Sulfur Concentration in Gasoline on NO_x Storage – Reduction Catalyst*“
- J. R. Asik, G. M. Meyer, D. Dobson:** SAE 2000-01-1200, SAE 2000 „*Lean NO_x Trap Desulfation Through Rapid Air Fuel Modulation*“
- P. W. Atkins:** VCH, 1990 „*Physikalische Chemie*“
- B. Atakan, S. Muris, J. Wolfrum:** Recherche, Universität Heidelberg, 1993 „*Reduktion von Stickoxiden durch Kohlenstoff und Kohlenstoffradikale im Hinblick auf die dieselmotorische Verbrennung*“
- H. Bergmann, E. Mack:** MTZ Motortechnische Zeitschrift 57, 2/1996, „*Die Konstruktionsmerkmale des neuen Nutzfahrzeug-Dieselmotors OM 904 LA von Mercedes-Benz*“
- H. Bergmann, F. Scherer, H. Osterwald:** MTZ Motortechnische Zeitschrift 57, 4/1996, „*Die Thermodynamik des neuen Nutzfahrzeugmotors OM 904 LA von Mercedes-Benz*“
- W. Boegner, K.-E. Hack, B. Krutzsch, G. Wenninger:** Patentschrift, DE 43 19 294 C1, 1994 „*Verfahren zur Reduzierung von Stickoxiden im Abgas einer Brennkraftmaschine*“
- W. Boegner, M. Krämer, B. Krutzsch, S. Pischinger, D. Voigtländer, G. Wenninger, F. Wirbeleit, M. S. Brogan, R. J. Brisley, D. E. Webster:** Applied Catalysis B: Environmental 7, S. 153-171, 1995 „*Removal of nitrogen oxides from the exhaust of a lean-tune gasoline engine*“
- M. S. Brogan, R. J. Brisley, A. P. Walker, D. E. Webster, W. Bögner, N. P. Fekete, M. Krämer, B. Krutzsch, D. Voigtländer:** SAE 952490, 1995 „*Evaluation of NO_x Storage Catalysts as an Effective System for NO_x Removal from the Exhaust Gas of Leanburn Gasoline Engines*“
- I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew:** Harri Deutsch Verlag, 24. Auflage, 1989 „*Taschenbuch der Mathematik*“
- R. Burch, P. J. Millington, A. P. Walker:** Applied Catalysis B: Environmental 4, S. 65-94, 1994 „*Mechanism of the selektive reduction of nitrgen monoxide on platinum-based cataysts in the presence of excess oxygen*“
- R. Burch, D. Ottery:** Applied Catalysis B: Environmental 13, S. 105-111, 1997 „*The selektive reduction of nitrogen oxides by higher hydrocarbons on Pt catalysts under lean-burn conditions*“
- G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, F. Berti:** Applied Catalysis B: Environmental 18, S. 1-36, 1998 „*Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review*“
- S. L. Chen, J. M. McCarthy, W. D. Clark, M. P. Heap, W. R. Seeker, W. Pershing:** 21 Int. Sym. On Combustion, S. 1159-1169, 1986 „*Bench and Pilot Scale Progress Evaluation of Reburning for In-Furnance NO_x Reduction*“
- M. Dürnholz, G. Eifler, H. Enders:** SAE 920725, 1992, „*Exhaust-Gas Recirculation – A Measure to Reduce Exhaust Emissions of DI Diesel Engines*“
- D. Dou, O. H. Bailey:** SAE 982594, 1998 „*Investigation of NO_x Adsorber Catalyst Deactivation*“
- N. Fekete, R. Kemmler, D. Voigtländer, B. Krutzsch, E. Zimmer, G. Wenninger, W. Strehlau, J. Tillaart, J. Leyrer, E. Lox, W. Müller:** SAE 970746, 1997 „*Evaluation of NO_x Storage Catalysts for Lean Burn Gasoline Fueled Passenger Cars*“
- S. Fendeleur, C. Pope, H. Mahzoul, J-F. Brilhac, P. Gilot, G. Prado; M. Guyon, B. R. Stanmore:** SAE 1999-01-3502, 1999 „*A Laboratory Study of NO_x Reduction During the Rich Operating Period Over a NO_x Storage Catalyst*“
- C. P. Fenimore:** 13th Int. Sym. Combustion, S. 373 – 379, 1971 „*Formation of Nitric Oxide in Premixed Hydrocarbon Flames*“
- E. Fridell, H. Persson, L. Olsson, B. Westerberg, A. Amberntsson, M. Skoglundh:** Catalysis and Automotive Pollution Control (CAPOC) V, Preprints, 2000 „*Model Sudies of NO_x Storage and Sulphur Deactivation of NO_x Storage Catalysts*“
- E. Fridell, M. Skoglundh, S. Johansson, B. Westerberg, A. Törnecrona, G. Smedler:** Catalysis and Automotive Pollution Control (CAPOC) IV, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 116, S. 537-549, 1998 „*Investigations of NO_x storage catalyst*“
- A. V. Golovin, J. R. Asik:** SAE 2000-01-1201, 2000 „*Modeling and Experiments for Lean NO_x Trap Desolation by High Frequency A/F Modulation*“

- W. Grundmann:** Dissertation, Uni Kaiserslautern, Fortschritt-Berichte VDI Reihe 12 Nr. 241, VDI-Verlag, 1995 „*Beitrag zur Klärung des Einflusses der Abgasrückführung auf die Stickoxidemission direkteinspritzender Dieselmotoren*“
- J. Günther, R. Kemmler, B. Krutzsch, C. Schön:** 19. Internationales Wiener Motorensymposium 1998 „*Einfluß von Kraftstoffschwefel auf zukünftige Fahrzeugabgasreinigungssysteme für magerbetriebene Ottomotoren*“
- M. Guyon, F. Blejean, C. Bert, Ph. Le Faou:** SAE 982607, 1998 „*Impact of Sulfur on NOx Trap Catalyst Activity – Study of the Regeneration Conditions*“
- T. Hammer, T. Zens:** Motorische Verbrennung – aktuelle Probleme und moderne Lösungsansätze (IV. Tagung), Schriftenreihe Heft 99.1, Haus der Technik e.V., 16./17. März 1999, S. 599 – S. 608 „*Reinigung von Pkw-Dieselabgasen durch plasmagestützte selektive katalytische Reduktion*“
- B. Harder:** Naturwissenschaft und Technik Band 1, Westarp Wissenschaften, Verlag der Universitätsbuchhandlungen, 1990, „*Einführung in die physikalische Chemie*“
- H. Harndorf, N.F. Benninger:** Motorische Verbrennung – aktuelle Probleme und moderne Lösungsansätze (IV. Tagung), Schriftenreihe Heft 99.1, Haus der Technik e.V., 16./17. März 1999, S. 561 – S. 579 „*Abgasnachbehandlungssysteme zur Reduktion der Stickoxid-Emissionen bei Dieselmotoren*“
- T. Harr, E. Mack, R. Schulze, W. Schmid:** MTZ Motortechnische Zeitschrift 59, 1998, S. 526 – S. 537 „*Der neue Sechszylinder-Dieselmotor OM 906 LA von Daimler-Benz*“
- R. M. Heck, R. J. Farrauto:** Van Nostrand Reinhold, 1995 „*Catalytic Air Pollution Control*“
- W. Held, A. König, T. Richter, L. Puppe:** SAE 900496, 1990 „*Catalytic NOx Reduction in Net Oxidizing Exhaust Gas*“
- J. S. Hepburn, E. Thanasiu, D. A. Dobson, W. L. Watkins:** SAE 962051, 1996 „*Experimental and Modeling Investigations of NOx Trap Performance*“
- J. B. Heywood:** Mc Graw Hill, 1989 „*Internal Combustion Engine*“
- L. Hofmann, W. Mathes, S. Fischer, N. Metz:** 20. Internationales Wiener Motorensymposium 1999, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 12, Nr. 376, Band 2, S. 267 – 282 „*Die Entwicklung des SINOx-Systems für Nutzfahrzeuge zur Serienreife*“
- Holleman-Wiberg:** de Gruyter, 1985, „*Lehrbuch der anorganischen Chemie*“
- M. Hori, A. Okumura, H. Goto, M. Horiuchi, M. Jenkins, K. Tashiro:** SAE 972850: „*Development of New Selektive NOx Reduction Catalyst for Gasoline Leanburn Engines*“
- E. Jacob:** Motorische Verbrennung – aktuelle Probleme und moderne Lösungsansätze (IV. Tagung), Schriftenreihe Heft 99.1, Haus der Technik e.V., 16./17. März 1999, S. 541 – S. 560 „*Neue Verfahren der Abgasnachbehandlung für Verbrauchs und partikeloptimierte Dieselmotoren: Oxidation vor Reduktion*“
- D. Jung:** Diplomarbeit, Uni Kaiserslautern, 1994 „*Untersuchung zur selektiven NOx-Rückführung an einem Dieselmotor*“
- K. Kato, T. Inoue, H. Nohira, K. Nakanishi, S. Igushi, T. Kihara, H. Muraki:** EP 573 672 A1, 1993 „*Exhaust emission control device in internal combustion engine*“
- A. Ketfi-Cherif, D. Wissel, S. Beurthey, M. Sorine:** SAE 2000-01-1199, 2000 „*Modeling and Control of a NOx Trap Catalyst*“
- W. Kind:** Dissertation, Uni Kaiserslautern, Fortschritt-Berichte VDI Reihe 12 Nr. 355, VDI-Verlag, 1998 „*Beitrag zur NOx-Verminderung im Abgas von Dieselmotoren durch selektive katalytische Reduktion mit Harnstoff*“
- R. Klingmann, W. Fick, H. Brüggemann:** MTZ Motortechnische Zeitschrift 60, 1999, S. 426 – S. 437 „*Die neuen Common-Rail-Dieselmotoren mit Direkteinspritzung in der modellgepflegten E-Klasse*“
- T. Kobayashi, T. Yamada, K. Kayano:** SAE 970745, 1997, „*Study of NOx Trap Reaction by Thermodynamic Calculations*“
- J. Kolar:** Springer-Verlag, 1990, „*Stickstoffoxide und Luftreinhalung*“
- T. Kolb:** Dissertation, Uni Karlsruhe, 1990 „*Experimentelle und theoretische Untersuchung zur Minderung der NOx-Emission technischer Feuerungen durch gestufte Verbrennungsführung*“
- A. König:** 2. Int. Colloquium, Fuels 1999, 20.-21. Januar 1999, Techn. Akademie Esslingen „*Fuel Effects on Low Emission Concept*“
- M. Krämer, J. Abthoff, F. Duvinage, B. Krutzsch, T. Liebscher:** 19. Internationales Wiener Motorensymposium 1998, S. 247 – 268, „*Chancen von Abgasreinigungskonzepten für den PKW-Dieselmotor mit schwefelfreiem Kraftstoff*“

- B. Krutzsch, G. Wenninger, M. Weibel, P. Stapf, A. Funk, D.E. Webster, E. Chaize, B. Kasemo, J. Martens, A. Kiennemann:** SAE 982592, 1998 „Reduction of NOx in Lean Exhaust by Selective NOx-Recirculation (SNR-Technique) Part I: System and Decomposition Process“
- N. Ladommatos, S. M. Abdalhalim, H. Zhao, Z. Hu:** SAE 961165, 1996 „The Dilution, Chemical, and Thermo Effects of Exhaust Gas Recirculation on Diesel Engine Emissions – Part 1: Effect of Reducing Inlet Charge Oxygen“
- N. Ladommatos, S. M. Abdalhalim, H. Zhao, Z. Hu:** SAE 961167, 1996 „The Dilution, Chemical, and Thermo Effects of Exhaust Gas Recirculation on Diesel Engine Emissions – Part 2: Effects of Carbon Dioxide“
- N. Ladommatos, S. M. Abdalhalim, H. Zhao, Z. Hu:** SAE 971659, 1997 „The Dilution, Chemical, and Thermo Effects of Exhaust Gas Recirculation on Diesel Engine Emissions – Part 3: Effects of Water Vapour“
- N. Ladommatos, S. M. Abdalhalim, H. Zhao, Z. Hu:** SAE 971660, 1997 „The Dilution, Chemical, and Thermo Effects of Exhaust Gas Recirculation on Diesel Engine Emissions – Part 4: Effects of Carbon Dioxide and Water Vapour“
- N. Ladommatos, S. M. Abdalhalim, H. Zhao, Z. Hu:** SAE 980165, 1998 „The Effects on Diesel Combustion and Emissions of Reducing Inlet Charge Mass Due Thermal Throttling with Hot EGR“
- M. Lapuerta, J. M. Salavert, C. Domench:** SAE 950216, 1995 „Modelling and Experimental Study About the Effect of Exhaust Gas Recirculation on Diesel Engine Combustion and Emissions“
- M. Larsson, L. Andersson, O. Fast, M. Litrell, R. Makuie:** SAE 1999-01-3503, 1999 „NOx Trap Control by Physically Based Model“
- G. A. Lavoie, J. B. Heywood, L. C. Keck:** MIT, Combustion Science and Technology, Vol. 1 S. 313–326, 1970 „Experimental and Theoretical Study of Nitric Oxide Formation in Internal Combustion Engines“
- H. Lörch:** Dissertation, Uni Karlsruhe, 1998 „Katalysierte NOx-Entfernung aus Abgasen von Diesel- und Otto-DI-Motoren mittels HC-SCR- und NOx-Speicher-Reduktions-Katalysatoren“
- H. Mahzoul:** Dissertation, Uni Mulhouse, 1999 „Etude expérimentale et théorique du piégeage et de la réduction des oxydes d'azote des échappements des moteurs automobiles à mélange pauvre par les catalyseurs de type „Piège à NOx““
- H. Mahzoul, J. F. Brilhiac, P. Gilot:** GRE, Mulhouse, Applied Catalysis B: Environmental 20 (1999) 47 - 55, „Experimental and mechanistic study of NOx adsorption over NOx trap catalyst“
- S. Matsumoto, N. Miyoshi, Y. Ikeda:** Symposium Abgasgesetzgebung und fortschrittliche Abgaskonzepte, Haus der Technik, 9.11.1998 „NOx Storage-Reduction Catalyst (NSR Catalyst) for Automotive Engines: Sulfur Poisoning Mechanism and Improvements of Catalyst Performance“
- K.-J. Marquardt, T. Braun, K. Binder:** 3. Stuttgarter Symposium Kraftfahrwesen und Verbrennungsmotoren, 23.-25. Februar, S. 122-139, 1999 „Ein Abgasnachbehandlungssystem für Dieselmotoren auf Basis der SCR-Technologie“
- R. A. Marshall, D. Gregory, B. Eves, G. Peirce, T. Taylor, S. Cornish, M. Dearth, J. Hepburn:** SAE 1999-01-3499, 1999 „Optimising the Aftertreatment Configuration for NOx Regeneration on a Lean-NOx Trap“
- P. Mattes, W. Rimmels, H. Sudmanns:** MTU, MTZ Motortechnische Zeitschrift 60, 1999, S. 234 – S. 243 „Untersuchungen zur Abgasrückführung am Hochleistungsdieselmotor“
- B. Maurer, E. Jacob, W. Weisweiler:** MTZ 60, S. 398-405, 6/1999 „Modelluntersuchungen mit NH₃ und Harnstoff als Reduktionsmittel für die katalytische NOx-Reduktion“
- G. P. Merker, G. Stiesch:** Teubner-Verlag, 1999 „Technische Verbrennung Motorische Verbrennung“
- N. Miyoshi, S. Matsumoto, K. Katoh, N. Takahashi, J. Harada, N. Takahashi, K. Yokota, M. Sugiura, K. Kasahara:** SAE 950809, 1995 „Development of New Concept Tree-Way Catalyst for Automotive Lean-Burn Engines“
- J. A. Miller, C. T. Bowman:** Prog. Energy Combustion Sci. Vol. 15, S. 287-338, 1989 „Mechanism and Modelling of Nitrogen Chemistry in Combustion“
- M. Misono, H. Niino, Y. Hirao:** Res. Chem. Intermed. Vol. 24 No. 2, S. 123-132, 1998 „Mechanism of Reduction of Nitrogen Oxides with Propene in Excess Oxygen Catalysed by Bifunctional Catalysts“
- A. Obuchi, I. Kaneko, J. Ooi, A. Ohi, A. Ogata, G. R. Bamwenda, S. Kushiya:** Applied Catalysis B: Environmental 15, S. 37-47, 1998 „A practical scale evaluation of catalysts for the selective reduction of NOx with organic substances using a diesel engine“

- M. Odaka, N. Koike, Y. Tsukamoto, K. Narusawa, K. Yoshida:** SAE 910739, 1991 „*Effects of EGR with Supplemental Manifold Water Injection to Control Exhaust Emissions from Heavy-Duty Diesel Powerde Vehicles*“
- N. N.:** <http://www.dieselnet.com/standards/eu/ld.html>
- N. N.:** Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft, 1998 „*Richtlinie 98/69/EG des Europäischen Parlaments und des Rates*“
- T. Nakatsuji, R. Yakukawa, K. Tabata, T. Sugaya, K. Ueda, M. Niwa:** SAE 980932, 1998 „*Highly Durable NOx Reduction System and Catalysts for NOx Storage Reduction System*“
- D. A. Pierpont, D. T Montgomery R. D: Reitz:** SAE 950217, 1995 „*Reduction Particulate and NOx Using Multiple Injections and EGR in a D.I Diesel*“
- S. Pischinger, C. Schön, M. Weibel, B. Krutzsch, R. Pfaff, W. Boegner:** DE 195 43 219 C1, 1996 „*Verfahren zum Betreiben eines Dieselmotors*“
- S. L. Plee, T. Ahmad, J. P. Myers:** SAE 811195, 1981 „*Flame Temperature Correlation for the Effects of Exhaust Gas Recirculation on Diesel Particulate and NOx Emissions*“
- E. Pott:** Offenlegungsschrift, DE 196 26 835 A1, 1997 „*Dieselmotoren mit NOx-Speicher*“
- E. Pott, G. Spiesteser, R. Bosse, A. König, F.-J. Quissek, I. Kutschera:** 20. Internationales Wiener Motorensymposium 1999, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 12, Nr. 376, Band 2, S. 283 – 298 „*Potential des NOx-Speicherkatverfahrens bei DI-Dieselmotoren*“
- RICARDO:** Summary report, 1998 „*Recent Developments in the Control of Nitrogen Oxides (NOx) Under Lean Conditions*“
- E. Riedel:** deGruyter, 1994, 3. Auflage, „*Anorganische Chemie*“
- R. J. Roby, C. T. Bowman:** Combustion and Flames 70, S. 119-123, 1987, „*Formation of N₂O in Laminar, Premixed, Fuel-Rich Flames*“
- K. Satoh, L. Zhang, H. Hatanaka, T. Takatsuki, K. Yokota:** Isuzu Engineering Ltd., JSAE 9735862, JSEA Review 18 (1997) 369-375 „*Relationship between NOx and SM emissions from DI diesel engine with EGR*“
- S. Sasaki, S. Igushi, K. Katoh:** EP 732 485 A2, 1996, „*An exhaust gas purification device for an internal combustion engine*“
- M. Schittler, H. Bergmann, K. Flathmann:** SAE 960057, 1996 „*The New Mercedes-Benz OM 906 LA Light Heavy-Duty Diesel Engine for Class 6 Trucks*“
- E. G. Schlosser:** ChT 18, Verlag Chemie, 1971 „*Heterogene Katalyse*“
- W. Seeker:** Intern. Patent, WO 92/16455, 1992 „*Advanced Reburning for Reduction of NOx Emissions in Combustion Systems*“
- T. Shiozaki, H. Nakajima, Y. Kudo, A. Miyashita, Y. Aoyagi:** SAE 960323, 1996 „*The Analysis of Combustion Flame Under EGR Conditions in a Diesel Engine*“
- P. Stobbe, H. G. Petersen, J. W. Høj, S. C. Sorenson:** SAE 932495, 1993 „*SiC as a Substrate for Diesel Particulate Filters*“
- G. Sybon:** Dissertation, Uni Karlsruhe, 1994 „*Untersuchungen zur Bildung und Emission von NOx und N₂O bei brennstoffgestufter Verbrennungsführung*“
- S. Takeshima, K. Nakanishi, S. Igushi, T. Tanaka, Y. Araki, S. Hirota, K. Kobashi:** EP 560 991 A1, 1993 „*Device for purifying exhaust of internal combustion engine*“
- N. Takahashi, H. Shinjoh, T. Iijima, T. Suzuki, K. Yamazaki, K. Yokota, H. Suzuki, N. Miyoshi, S. Matsumoto, T. Tanizawa, T. Tanaka, S. Tateishi, K. Kasahara:** Catalysis Today 27, S. 63-69, 1996 „*The new concept 3-way catalyst for automotive lean-burn engine: NOx storage and reduction catalyst*“
- W. Tauscher:** 20. Internationales Wiener Motorensymposium 1999, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 12, Nr. 376, Band 2, S. 182 – 196 „*Wege und Möglichkeiten zur Bereitstellung von schwefelarmen Kraftstoff*“
- M. Teigeler:** Dissertation, Universität Kaiserslautern, 1998 „*Experimentelle Untersuchungen zur nicht-katalytischen Reduzierung der Stickoxidemission mit Kohlenwasserstoffen und Harnstoff am aufgeladenen Nutzfahrzeug-Dieselmotor*“
- M. Teigeler, J. Willand, W. Jorach, A. Raab:** Motorische Verbrennung – aktuelle Probleme und moderne Lösungsansätze (IV. Tagung), Schriftenreihe Heft 99.1, Haus der Technik e.V., 16./17. März 1999, S. 45 – S. 61 „*Selektive nicht-katalytische NOx-Reduzierung an einem direkteinspritzenden Dieselmotor durch wassergelösten Harnstoff*“
- L. R. Thorne, M. C. Branch, D. W. Chandler, R. J. Kee, J. A. Miller:** 21. In. Symp. on Compustion, S. 965-977, 1986 „*Hydrocarbon/Nitric Oxide Interactions in Low-Pressure Flames*“

- D. Voigtländer:** Dissertation, TU Dresden, 1998, „*Untersuchungen zur Stickoxidminderung an mager betriebenen Ottomotoren mit NOx-Speicher-Katalysatoren*“
- T. Wahl, E. Jacob, W. Weisweiler:** MTZ 57, S. 506-514, 9/1996 „*NOx-Vermindern bei Dieselmotoren – Teil 1: Modelluntersuchungen mit stickstofffreien Reduktionsmitteln*“
- A. P. Walker:** Catalysis Today 26, S. 107-128, 1995 „*Mechanistic studies of the selective reduction of NOx over Cu/ZSM-5 and related systems*“
- J. Warnatz, U. Maas, R.W. Dibble:** Springer-Verlag, 2. Auflage, 1997 „*Verbrennung*“
- W. Weisweiler:** Patentschrift, DE 197 20 209 C1, 1998 „*Verfahren zur Reduzierung von Stickoxiden an einem SCR-Katalysator sowie Vorrichtung zum Zuführen von Ammoniak in den Abgasstrom eines Verbrennungsmotors*“
- J. O. L. Wendt, C. V. Sternling, M. A. Matovich:** 14th Symp. on Combustion, S. 897-904, 1972 „*Reduction of Sulfur Trioxide and Nitrogen Oxides by Secondary Fuel Injection*“
- J. Wolfrum:** Chemie Ing.-Techn. 44, S. 656, 1972 „*Bildung von Stickoxiden bei der Verbrennung*“
- F. Wirbeleit, Ch. Enderle, W. Lehner, A. Raab, K. Binder:** SAE 972962, 1997 „*Stratified Diesel Fuel-Water-Diesel Fuel Injection Combined with EGR- The Most Efficient In-Cylinder NOx and PM Reduction Technology*“
- J. Zeldovich:** Acta Pysicchimica U.R.S.S., Vol. 21 No. 4, S.577 – 628, 1946, „*The Oxidation of Nitrogen in Combustion and Explosions*“

Wissenschaftlicher Werdegang

Name	Alexander Funk
Geburtsdatum/-ort	23. 11. 70 in 95213 Münchberg
Nationalität	deutsch
Familienstand	verheiratet, keine Kinder
Schulbildung	
09/77 bis 09/83	Grund- und Hauptschule Gefrees
09/83 bis 09/87	Realschule Gefrees, mittlere Reife
09/87 bis 09/89	Fachoberschule Bayreuth, Fachhochschulreife
Studium	
10/89 bis 08/93	Fachhochschule Nürnberg Studiengang Maschinenbau Abschluss: Diplom-Ingenieur (FH)
10/93 bis 06/96	Universität Stuttgart Studiengang Maschinenwesen Abschluss: Diplom-Ingenieur
Promotion	
07/96 - 11/96 und seit 09/97	Universität Hannover Institut für Technische Verbrennung Prof. Dr.-Ing. G. P. Merker
Grundwehrdienst	
11/96 bis 09/97	U.a. VBK 51 in Stuttgart, Stabsdienstsoldat
Wissenschaftl. Tätigkeit	
03/92 bis 10/92	MAN Nutzfahrzeuge AG, Nürnberg Praktikum und Diplomarbeit (FH Nürnberg)
12/95 bis 06/96	DaimlerChrysler AG, Stuttgart Diplomarbeit (Universität Stuttgart)
07/96 bis 07/00	DaimlerChrysler AG, Stuttgart Doktorand
Seit 07/00	DaimlerChrysler AG, Stuttgart Austauschgruppe