

Alterungsmechanismen von Abgaskatalysatoren für Nutzfahrzeug-Dieselmotoren

Vom Fachbereich Maschinenbau
der Technischen Universität Darmstadt
zur Verleihung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Peter Lanzerath

aus Bonn-Duisdorf

Hauptberichter: Prof. Dr. techn. Christian Beidl
Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. Horst Harndorf

Tag der Einreichung: 4. Juli 2011
Tag der mündlichen Prüfung: 2. November 2011

Darmstadt 2012

D17

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Peter Lanzerath

Stuttgart, Mai 2011

Vorwort

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit den Alterungsmechanismen eines kombinierten Abgasnachbehandlungssystems für den Nutzfahrzeugbereich. Sie entstand während meiner Tätigkeit als Doktorand von Juni 2008 bis Mai 2011 in der Entwicklungsabteilung TP/PME der Daimler AG in Stuttgart-Untertürkheim. Die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit wurde vom Fachbereich Maschinenbau der Technischen Universität Darmstadt übernommen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. techn. Christian Beidl der Technischen Universität Darmstadt aus dem Fachgebiet Verbrennungskraftmaschinen und Prof. Dr.-Ing. habil. Günter Hohenberg für die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit und die wertvollen Anregungen und Diskussionen. Ihre Fachkenntnis sowie deren freundliche und hilfsbereite Art schätze ich sehr und ist mir ein Vorbild. Ebenso danke ich Prof. Dr.-Ing. Horst Harndorf für das Interesse an der Arbeit und für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Meinem Teamleiter Herrn Prof. Dr.-Ing. Uwe Gärtner danke ich für die stete Ermutigung zu dieser Arbeit und für das mir entgegengebrachte Vertrauen. Besonders danken möchte ich Frau Dr.-Ing. Anke Traebert und Herrn Dr.-Ing. Alexander Massner für die intensive fachliche und organisatorische Begleitung der Arbeit sowie die interessanten Diskussionen und Anregungen beim Verfassen der Arbeit. Ihre fundierten und herausragenden Kenntnisse und wohlwollende Unterstützung habe ich während meiner gesamten Promotionszeit sehr geschätzt.

Bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr.-Ing. Christoph Wagner und der Kontec GmbH für die großartige Unterstützung bei den experimentellen Versuchsdurchführungen und messtechnischen Fragestellungen am Motorenprüfstand. Darüber hinaus bedanke ich mich beim Fachpersonal der Prüfstände in Stuttgart für den tatkräftigen Einsatz. Außerdem danke ich dem Personal vom VKA der RWTH Aachen und dem ITCP der Universität Karlsruhe für die Durchführung der Laborgasexperimente. Weiterhin gilt mein Dank dem Fraunhofer IKTS Team sowie dem Personal der EMPA für die zahlreichen Materialuntersuchungen an den Katalysatoren.

Herrn Dr.-Ing. Volker Schmeisser und Herrn Dipl.-Ing. Rainer Frey danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit und die vielen Diskussionen im Bereich der physikalisch-chemischen Modellbildung und Simulation.

Bedanken möchte ich auch bei den Studenten, die durch ihre Diplomarbeiten zum Gelingen dieser Arbeit ihren Beitrag geleistet haben. Allen weiteren Kollegen aus dem Team AGN2, die mich immer unterstützt haben, möchte ich für das harmonische Arbeitsklima, die kooperative Zusammenarbeit und die fort weilende Unterstützung meinen Dank aussprechen.

Meiner Familie dank ich recht herzlich für die Rücksichtnahme und die mentale Unterstützung während der Promotionszeit. Besonders bei meinen Eltern möchte ich mich bedanken, die mir das Studium und die Promotion überhaupt erst ermöglichten und mich in allen Lagen unterstützt haben.

Abschließend danke ich Dir, liebe Miriam von ganzem Herzen für die stetige Unterstützung und das Verständnis für die zeitaufwendige Anfertigung dieser Arbeit. Ohne deinen Rückhalt und deine Geduld, besonders auch in schwierigen Zeiten, wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen.

Peter Lanzerath

Stuttgart, Mai 2011

Kurzfassung

Eine wesentliche Voraussetzung zur Erfüllung zukünftiger Emissionsvorschriften liegt in der Langzeitstabilität des Abgasnachbehandlungssystems. Die Arbeit befasst sich aus diesem Grund mit der Untersuchung und Bewertung der Desaktivierung eines kombinierten Abgasnachbehandlungssystems zur gleichzeitigen Partikel- und Stickoxidminderung. Das untersuchte System besteht aus einem Dieseloxydationskatalysator, einem beschichteten Partikelfilter und einem nachgeschalteten DeNO_x-System. Es werden systematische Untersuchungen zur chemischen und thermischen Alterung durchgeführt. Diese gliedern sich in detaillierte Versuche am Nutzfahrzeugmotorenprüfstand und am Laborgasprüfstand sowie in Festkörperanalysen.

Der Aktivitätsverlust eines Abgasnachbehandlungssystems wird vorwiegend durch seine thermische Belastung hervorgerufen. Im realen Fahrbetrieb resultiert die thermische Belastung der Komponenten überwiegend aus der aktiven Regeneration des Partikelfilters. Die Alterungserscheinungen zeigen sich in einer Abnahme der NO₂-Bildungsaktivität des Dieseloxydationskatalysators und des beschichteten Partikelfilters, in einem geringeren Zündverhalten des Dieseloxydationskatalysators hinsichtlich sekundär eindosierten Kraftstoffs sowie in einem geringeren NO_x-Umsatz des DeNO_x-Systems. Der Aktivitätsverlust des Dieseloxydationskatalysators wird überwiegend durch Edelmetall- und Washcoatsinterungseffekte, verbunden mit einer Abnahme der Edelmetalldispersion, hervorgerufen.

Ziel der Arbeit ist es, Grundlagen für die Betriebsstrategie in der Fahrzeuganwendung unter Einbeziehung der Alterungsmechanismen zu erarbeiten. Hierzu wird ein empirisches Modell zur Abbildung des thermischen Alterungsverhaltens eines Dieseloxydationskatalysators entwickelt. Zusätzlich wird ein physikalisch-chemisches Alterungsmodell eines Dieseloxydationskatalysators für Simulations- und Berechnungszwecke bereitgestellt. Das Alterungsverhalten eines Dieseloxydationskatalysators ist aufgrund seiner vielfältigen Funktionalität und der Position im Abgasstrang, die maßgeblich den Wirkungsgrad des gesamten Abgasnachbehandlungssystems beeinflusst, von besonderem Interesse.

Durch das empirische Alterungsmodell ist es möglich, das Aktivitätsverhalten eines real gealterten Dieseloxydationskatalysators mit dem eines bei 700 °C thermisch ofengealterten Katalysators zu korrelieren. Anhand einer Ofenalterung ist eine schnelle und kostengünstige Bewertung der Langzeitstabilität der Katalysatoren gegeben. Zudem kann mit Hilfe des empirischen Modells, welches die Katalysatoraktivität in Abhängigkeit der thermischen Belastung beschreibt, die Betriebsstrategie des Systems an den jeweiligen Aktivitätszustand des Dieseloxydationskatalysators angepasst werden.

Auf Basis der Laborgasuntersuchungen wird das Aktivitätsverhalten eines Dieseloxydationskatalysators durch ein physikalisch-chemisches Modell beschrieben. Dabei wird ein Modell für frische und verschieden gealterte Katalysatoren erstellt. Durch die Kopplung mit dem empirischen Modell ist das physikalische-chemische Modell auf nahezu beliebige Alterungszustände übertragbar. Insgesamt führen die Modelle zu einer beträchtlichen Zeitersparnis in der Entwicklung und Auslegung von Abgasnachbehandlungssystemen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Gliederung und Ziel der Arbeit	1
2	Stand der Technik zur Schadstoffentstehung und Emissionsminderung	4
2.1	Dieselmotorische Schadstoffentstehung	4
2.2	Gesetzliche Abgasvorschriften	6
2.3	Innermotorische Maßnahmen zur Emissionsminderung	7
2.4	Außermotorische Maßnahmen zur Schadstoffminderung	9
2.4.1	Dieseloxidationskatalysator	9
2.4.2	Dieselpartikelfilter	12
2.4.3	Selektive katalytische Reduktion	16
2.5	Grundprinzip eines kombinierten Abgasnachbehandlungssystems	20
3	Stand der Technik zur Katalysatordeaktivierung	22
3.1	Übersicht zur Katalysatordeaktivierung	22
3.2	Thermische Deaktivierung	24
3.3	Chemische Deaktivierung	29
3.4	Mechanische Verblockung von Partikelfiltern	32
3.5	Alterungsprozeduren zur zeitlichen Raffung der Realalterung	34
4	Experimenteller Aufbau	36
4.1	Motorenprüfstand, Abgasnachbehandlungskomponenten und Messtechnik	36
4.2	Laborgasprüfstand	39
5	Versuchsdurchführung	41
5.1	Messprozeduren zur Bestimmung der katalytischen Aktivität am Motorenprüfstand	41
5.2	Messprozeduren zur Bestimmung der katalytischen Aktivität am Laborgasprüfstand	45
5.3	Festkörperanalytik	47
5.3.1	Analysemethoden	47
5.3.2	Bohrkernentnahme und Probenpositionen	48
5.4	Konditionierungs- und Alterungsprozeduren	50
5.4.1	Degreening	50

5.4.2	Studie 1: Detaillierte thermische Ofenalterung	51
5.4.3	Studie 2: Verkürzte Ofenalterungsprozedur	51
5.4.4	Studie 3: Ofenalterung eines Gesamtsystems	52
5.4.5	Studie 4: Fahrzeugerprobungsstudie	53
5.4.6	Studie 5: Realalterungsstudie am Motorenprüfstand	53
5.4.7	Studie 6: Schwefelvergiftung am Laborgasprüfstand	55
5.4.8	Studie 7: Schwefelvergiftung am Motorenprüfstand	55
5.4.9	Studie 8: DOC-Kinetikuntersuchung am Laborgasprüfstand	56
6	Ergebnisse der Prüfstands- und Laboruntersuchungen sowie der Festkörper-	
	analysen	57
6.1	Stabilisierung des Aktivitätsverhaltens durch den Degreeningprozess	57
6.2	Ergebnisse der detaillierten thermischen Ofenalterung	58
6.2.1	Analyse der NO ₂ -Bildungsaktivität	58
6.2.2	Druckverlust über dem Partikelfilter	60
6.2.3	Analyse des DOC-Zündverhaltens	61
6.3	Ergebnisse der verkürzten Ofenalterungsprozedur	65
6.4	Ergebnisse der Ofenalterungsstudie am Gesamtsystem	67
6.5	Ergebnisse der Realalterungsstudien am Fahrzeug und Motorenprüfstand	67
6.6	Zwischenfazit zur thermischen Desaktivierung durch Ofenalterung und Realalterung .	73
6.7	Schwefelvergiftung von DOC-Bohrkernproben im Laborgas	74
6.7.1	Einfluss der Verschwefelung auf das Aktivitätsverhalten	74
6.7.2	Thermische Stabilität der eingespeicherten Schwefelverbindungen	76
6.8	Ergebnisse der Schwefelvergiftung am Prüfstand	79
6.9	Zwischenfazit zur chemischen Desaktivierung durch Schwefel am Laborgas- und Motorenprüfstand	80
6.10	Ergebnisse der Kinetikuntersuchungen im Labor	81
6.11	Ergebnisse der Festkörperanalysen	88
6.11.1	Ergebnisse der TEM- und EDX-Analysen	88
6.11.2	Ergebnisse der FESEM- und EDX-Analysen	90
6.11.3	Ergebnisse der XRD-Analysen	93
6.11.4	Ergebnisse der BET-Analysen	94
6.11.5	Ergebnisse der CO-Chemisorptionsanalysen	96
6.11.6	Ergebnisse der XRF-Analysen	98
6.12	Zwischenfazit zu den Festkörperanalysen	102
7	Modellbildung	104
7.1	Empirische Modellbildung	105
7.1.1	Entwicklung eines Äquivalenzfaktors für die thermische Alterung	109
7.1.2	Gültigkeitsbereich des empirischen Regressionsmodells	112

7.1.3	Validierung des empirischen Modells an real gealterten Katalysatoren	114
7.1.4	Überprüfung der Anwendbarkeit des Regressionsmodells für die Serienapplikation	120
7.2	Physikalisch-chemisches Modell	121
7.2.1	Modellstruktur-ExACT	122
7.3	Abbildung von Aktivitätszuständen im DOC-Modell	126
7.3.1	Ergebnisse zur Parametrierung des DOC-Modells	128
7.3.2	Anpassung der katalytischen Aktivität an Laborgasuntersuchungen	132
7.4	Entwicklung und Anwendung eines DOC-Alterungsmodells	135
7.4.1	Überprüfung des DOC-Modells an realen Messdaten	135
7.4.2	Anpassung der DOC-Kinetik für zusätzliche Aktivitätszustände mittels Motorenprüfstandsuntersuchungen	137
7.4.3	Entwicklung einer Alterungsfunktion	138
7.4.4	Übertragung einer realen Alterung auf eine Ofenalterung mit Hilfe des empirischen Modells	139
8	Zusammenfassung	142
A	Anhang	145
A.1	Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie mit Energie-dispersiver Röntgen- spektroskopie	145
A.2	Röntgendiffraktometrie	146
A.3	Stickstoff-Physisorption	146
A.4	CO-Chemisorptionsanalyse	147
A.5	Röntgenfluoreszenzanalyse	148
A.6	Regressionsanalyse	148
A.7	Ergänzende Simulationsergebnisse	150

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung der Arbeitsschwerpunkte	2
2.1	Historische Entwicklung der Emissionsgrenzwerte	6
2.2	Zielkonflikt der NO _x -Ruß-Emissionen	8
2.3	Thermodynamisches Gleichgewicht zwischen NO und NO ₂	11
2.4	Wall-flow-Prinzip eines keramischen Partikelfilters	12
2.5	Einfluss der Rußbeladung auf den NO ₂ -Gehalt im Abgas nach DPF	14
2.6	Einfluss einer katalytischen Filterbeschichtung auf die passive Regenerationsrate	15
2.7	Gesamtsystemaufbau des kombinierten Abgasnachbehandlungssystems zur Erfüllung zukünftiger Emissionsvorschriften für Nutzfahrzeuge	20
3.1	Sinterung von Edelmetallpartikeln	25
3.2	Einfluss des PGM-Verhältnisses auf die NO ₂ -Bildungsaktivität	26
3.3	Aschemasse in Abhängigkeit des Ölverbrauchs und des Sulfatascheanteils	33
4.1	Schematischer Prüfstands Aufbau mit Abgasanlage und Abgasmesstechnik	37
4.2	Thermoelementinstrumentierung im DOC	38
4.3	Schematischer Aufbau der Synthesegasanlage	40
5.1	Einfluss der Abgastemperatur vor DOC und des Abgasmassenstroms auf das NO ₂ /NO _x -Verhältnis nach DOC	42
5.2	Zündverhalten des DOCs nach 263 aktiven Regenerationen bei einer DOC-Eintrittstemperatur von 265 °C und C-Drehzahl	43
5.3	Probenpositionen für Analyseverfahren	49
6.1	NO ₂ -Bildungsaktivität während der Vorkonditionierung am Vollmotorenprüfstand	57
6.2	NO ₂ /NO _x -Verhältnis nach DOC und cDPF für untersuchte Systemvarianten in zwei Betriebspunkten	59
6.3	Druckverlust über dem cDPF nach einer Kennfeldvermessung	61
6.4	HC-Schlupf nach DOC für die untersuchten DOC-Varianten	62
6.5	Bewertung der DOC-Zündtemperatur an vier Bewertungskriterien	64
6.6	NO ₂ -Bildungsaktivität bei verkürzter Alterungszeit	65
6.7	Einfluss des Edelmetallgehaltes sowie der Katalysatoralterung hinsichtlich der Light-off-Temperatur bei Anwendung verschiedener DOC-Light-off-Kriterien	66

6.8	NO _x -Umsatz des gealterten Gesamtsystems der Studie 3 im Vergleich zum Referenzsystem im Zustand „degreened“ aus Studie 4	67
6.9	Abgastemperaturprofil im „Stuttgart-City-Cycle“	68
6.10	NO ₂ /NO _x -Verhältnis nach DOC und cDPF der Realalterungsstudien in Abhängigkeit der Anzahl an aktiven Regenerationen	69
6.11	HC-Schlupf hinter dem 2. DOC-Teilstück und nach DOC in Abhängigkeit der Temperatur vor DOC und dem Alterungszustand bei C-Drehzahl aus Studie 5	70
6.12	NO ₂ /NO _x -Verhältnis nach cDPF und NO _x -Umsatz über dem DeNO _x -System in Abhängigkeit von der Abgastemperatur vor SCR aus Studie 4	71
6.13	NO _x -Umsatz in Abhängigkeit der adsorbierten Ammoniakmenge und der Abgastemperatur vor SCR aus Studie 4	72
6.14	N ₂ O-Schlupf nach ASC bei höchstem NO _x -Umsatz aus Studie 4	73
6.15	NO ₂ /NO _x -Verhältnis und SO ₂ -Schlupf im Referenzpunkt über der Vergiftungszeit	74
6.16	Aktivitätsverhalten während der Vergiftung durch SO ₂	75
6.17	Temperaturprogrammierte Schwefeldesorption	77
6.18	Vergleich der temperaturprogrammierten Schwefeldesorptionsversuche	77
6.19	Vergleich der temperaturprogrammierten Schwefelreduktionsversuche	79
6.20	Aktivitätsverhalten eines AGN-Systems in Abhängigkeit des Kraftstoffverbrauchs bei Verwendung von Verbrennungsdiesel sowie schwefelreichem Kraftstoff	80
6.21	Einfluss der Feedgaskonzentration auf das katalytische Verhalten der DOC-Bohrkernprobe mit 32 g/ft ³ PGM-Beladung im gealterten Zustand	82
6.22	Katalytisches Verhalten der DOC-Bohrkernprobe mit 32 g/ft ³ PGM-Beladung im gealterten Zustand in Mix 19	83
6.23	Beschreibung des Einflusses der thermischen Alterung an Mix 1, Mix 3 und Mix 6	84
6.24	Einfluss der thermischen Alterungsbedingungen auf die Light-off-Temperaturen	85
6.25	Einfluss der thermischen Alterung auf die Aktivität in Mix 14 und Mix 16	86
6.26	Lachgasbildung über der Temperatur in Abhängigkeit der Feedgaszusammensetzung und dem Aktivitätszustand	87
6.27	TEM- und EDX-Analyse der für 12.5 h bei 700 °C gealterten DOC-Probe	89
6.28	Edelmetallpartikelgrößenverteilung diverser Alterungszustände	90
6.29	Vergleich der Edelmetallpartikelgröße mittels FESEM-Aufnahme	91
6.30	EDX-Analyse aus Studie 4	92
6.31	Röntgenbeugungsdiagramm der Probe 2D1 aus Studie 4	93
6.32	Vergleich der Pt-Kristallitgröße verschiedener DOCs	94
6.33	Spezifische Oberfläche der Bohrkernproben in Abhängigkeit der Anzahl an aktiven Regenerationen aus Studie 5	95
6.34	Vergleich der spezifischen Oberfläche verschiedener DOCs	96
6.35	Normierte Edelmetalldispersion in Abhängigkeit von der Anzahl an aktiven Regenerationen des DOCs aus Studie 5	97

6.36	Vergleich der Edelmetalldispersion verschiedener DOCs	98
6.37	Phosphorablagerung auf DOC-Bohrkernproben in Abhängigkeit von der Anzahl an aktiven Regenerationen aus Studie 5	99
6.38	Vergleich der Vergiftungselemente auf dem DOC nach einem Degreeningprozess und realer Alterung aus Studie 4	100
6.39	Vergleich der Vergiftungselemente auf dem SCR nach Degreeningprozess und realer Alterung aus Studie 4	102
7.1	Modellstruktur zur Abbildung der NO ₂ -Bildungsaktivität	106
7.2	Modellierter Alterungsverlauf für die 700 °C-Ofenalterungsstudie	108
7.3	Paritätsdiagramm für die 700 °C-Ofenalterungsstudie	108
7.4	Modellierte NO ₂ -Bildungsaktivität über der Expositionszeit in Abhängigkeit von der Alterungstemperatur	110
7.5	Ermittlung eines Äquivalenzfaktors für die Alterungstemperatur von 600 °C	111
7.6	Äquivalenzfaktoren in Abhängigkeit von der Alterungstemperatur	112
7.7	Alterungsverhalten gemäß Modell für Studie 1, Studie 2 und Studie 3	113
7.8	Last- und Temperaturprofil des Niederlastzyklus „SCC“ aus Studie 5	115
7.9	Häufigkeitsanalyse der Temperaturen des hinteren DOC-Bereichs während aktiver Regenerationsphasen im Niederlastzyklus „SCC“	116
7.10	Modellierter Alterungsverlauf für Studie 4 und Studie 5 in zwei Betriebspunkten . . .	118
7.11	Paritätsdiagramm der Studie 4 und Studie 5	119
7.12	Offset-Temperaturen für die Bewertung der thermischen Alterung anhand des Serien- sensors in Abhängigkeit des Fahrzyklus	120
7.13	Übersicht zur Bestimmung der DOC-Kinetik für verschiedene Aktivitätszustände anhand von Laborgasuntersuchungen	126
7.14	Parametrierung von Mix 1 bis Mix 7 für die DOC-Bohrkernprobe mit 32 g/ft ³ PGM- Beladung im gealterten Zustand	128
7.15	Parametrierung von Mix 8, Mix 11, Mix 14 und Mix 16 für die DOC-Bohrkernprobe mit 32 g/ft ³ PGM-Beladung im gealterten Zustand	129
7.16	Validierung von Mix 17 bis Mix 19 für die DOC-Bohrkernprobe mit 32 g/ft ³ PGM- Beladung im gealterten Zustand	131
7.17	Parametrierung von Mix 1 bis Mix 7 für die DOC-Bohrkernprobe mit 32 g/ft ³ PGM- Beladung im Zustand „degreened“	133
7.18	Validierung von Mix 17 bis Mix 19 für die DOC-Bohrkernprobe mit 32 g/ft ³ PGM- Beladung im Zustand „degreened“	134
7.19	Vorgehensweise für die Entwicklung eines DOC-Alterungsmodells	135
7.20	Vergleich der NO ₂ -Bildungsaktivität des DOCs zwischen Messung und Simulation im Zustand „degreened“ aus Studie 1	136

7.21	Vergleich der NO ₂ -Bildungsaktivität des DOCs zwischen Messung und Simulation nach Abschluss von Studie 1	137
7.22	Alterungsfaktor für die Stoßfaktoren in Abhängigkeit der Alterungszeit bei 700 °C . .	138
7.23	Vergleich zwischen simulierter und gemessener Temperatur im Fahrzyklus „SCC“ . . .	140
7.24	Vergleich der NO ₂ -Bildungsaktivität zwischen Messung und Simulation nach ca. 12.7 h äquivalenter Alterungszeit bei 700 °C aus Studie 5 im transienten Zyklus	140
A.1	ExACT-Interface auf der Basis von Matlab/Simulink	150
A.2	Parametrierung von Mix 1 bis Mix 7 für gealterte DOC-Bohrkernprobe mit 48 g/ft ³ .	151
A.3	Validierung von Mix 17 bis Mix 19 für gealterte DOC-Bohrkernprobe mit 48 g/ft ³ . .	151
A.4	Vergleich der NO ₂ -Bildungsaktivität des DOCs zwischen Messung und Simulation nach thermischer Alterung für 6.25 h bei 700 °C aus Studie 2	152
A.5	Vergleich der NO ₂ -Bildungsaktivität des DOCs zwischen Messung und Simulation nach thermischer Alterung für 12.5 h bei 700 °C aus Studie 2	152
A.6	Vergleich der NO ₂ -Bildungsaktivität zwischen Messung und Simulation nach ca. 5.1 h äquivalenter Alterungszeit bei 700 °C aus Studie 5 im stationären Kennfeld	153

Tabellenverzeichnis

3.1	Typ und Mechanismus der Desaktivierung von Katalysatoren	23
4.1	Motorspezifikation Typ OM926LA	36
4.2	Übersicht und technische Daten der untersuchten Abgasnachbehandlungskomponenten	38
4.3	Analysegeräte zur Bestimmung der gasförmigen Abgaskomponenten	39
5.1	Randbedingungen zur Schwefelvergiftung im Synthesegas	45
5.2	Feedgaszusammensetzung während der Verschwefelung und Aktivitätsmessung	45
5.3	Feedgaszusammensetzung für die DOC-Kalibrierung	47
5.4	Alterungstemperatur und Expositionsdauer der Studie 1 am Prüfstand 2	51
5.5	Alterungstemperatur und Expositionsdauer der Studie 2 am Prüfstand 2	52
5.6	Alterungstemperatur und Expositionsdauer der Studie 3 am Prüfstand 1	52
5.7	Randbedingungen zur Realalterung der Studie 4	53
5.8	Randbedingungen zur thermischen Alterung der Studie 5 am Prüfstand 2	54
5.9	Übersicht zur Schwefelvergiftung der Studie 6 am Laborgasprüfstand	55
5.10	Übersicht zur Schwefelvergiftung der Studie 7 am Motorenprüfstand	56
5.11	Übersicht der DOC-Bohrkerne aus Studie 8	56
6.1	Alterungszustände der Katalysatorproben für TEM-Analysen	89
6.2	Übersicht der Edelmetalldispersion der Katalysatorproben aus Studie 8	98
6.3	Hauptadditive und Sulfatascheanteil der Motorenöle sowie Gesamtölverbrauch aus Studie 4 und Studie 5	99
7.1	Gütemaße des Regressionsmodells für die Ofenalterungsstudien	109
7.2	Gütemaße der zur Validierung verwendeten Daten aus Studie 4 und Studie 5	119

Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

AdBlue®	32.5 %-ige Harnstoffwasserlösung
AGN	Abgasnachbehandlung
AGR	Abgasrückführung
AsB	Angle selected Backscattered Electron detector
ASC	Ammonia Slip Catalyst (Ammoniakschlupfkatalysator)
AT	Aluminiumtitanat
BET	Brunauer, Emmet, Teller: Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche
BP	Betriebspunkt
cDPF	coated Diesel Particulate Filter (beschichteter Dieselpartikelfilter)
CEM	Controlled Evaporater Mixer (geregelte Verdampfung und Mischung)
CLD	Chemilumineszenzdetektor
CRT	Continuously Regenerating Trap (kontinuierlich regenerierendes Partikelfiltersystem)
DeNO _x	Stickoxidminderung
DOC	Diesel Oxidation Catalyst (Dieseloxidationskatalysator)
DPF	Diesel Particulate Filter (Dieselpartikelfilter)
EDX	Energy Dispersive X-Ray (Energie dispersive Röntgenanalyse)
EPA	Environmental Protection Agency
ESC	European Stationary Cycle
EURO VI	Europäische Abgasnorm
ExACT	Exhaust Aftertreatment Component Toolbox, Daimler-Software
FAME	Fettsäuremethylester
FESEM	Feldemissionsrasterelektronenmikroskop
FID	Flammenionisationsdetektor
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
HC	Hydrogen Carbons (Kohlenwasserstoffe)
HCCI	Homogeneous Charge Compression Ignition (Homogenes Dieselmotorenverfahren)
HWL	Harnstoff-Wasser-Lösung
LDS	Laserdioden-Spektroskopie
NDIR	Nichtdispersive Infrarotspektroskopie
NFZ	Nutzfahrzeug
M	Metall

MCM	Motorsteuerungsmodul
MFC	Mass Flow Controller (Massendurchflussregler)
MPA	Paramagnetischer Analysator
PGM	Platingruppenmetall
PLD	PumpeLeitungDüse (Einspritzsystem)
PM	Particulate Matter (Partikelemission)
PMA	Paramagnetischer Analysator
ppm	parts per million (Konzentrationsangabe pro Volumen)
SCC	Stuttgart-City-Cycle
SCR	Selective Catalytic Reduktion (Selektive katalytische Reduktion)
SD	Schwefeldiesel
SKE	Sekundärkraftstoffeinspritzung
SiC	Silizium Carbid
STP	Normbedingung ($T = 273.15\text{ K}$ und $p = 101.325\text{ Pa}$)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
TPR	Temperaturprogrammierte Reduktion
TWC	Three Way Catalyst (Dreiwegekatalysator)
XRD	X-Ray Diffraction (Röntgenbeugung)
XRF	X-Ray Fluorescence Spectroscopy (Röntgenfluoreszenzanalyse)
VD	Verbrennungsdiesel
VOF	Volatile Organic Compound (Flüchtige Organische Verbindung)
ZDDP	Zink-Dialkyldithiophosphat

Chemische Symbole

Al	Aluminium	Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
AlPO ₄	Aluminiumphosphat	Ar	Argon
BaO	Bariumoxid	C	Kohlenstoff
C ₃ H ₆	Propen	Ca	Kalzium
CaSO ₄	Kalziumsulfat	Ce	Cer
CeO ₂	Ceroxid	CH ₄	Methan
CO	Kohlenstoffmonoxid	CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CO(NH ₂) ₂	Harnstoff	Cr	Chrom
Cu	Kupfer	Fe	Eisen
H	Wasserstoff	H ₂	molekularer Wasserstoff
HCNO	Isocyan säure	H ₂ O	Wasser
H ₂ S	Schwefelwasserstoff	La ₂ O ₃	Lanthanoxid
Mg	Magnesium	Mg ₃ (PO ₄) ₂	Magnesiumphosphat
MnO _x	Manganoxid	NO	Stickstoffmonoxid

NO ₂	Stickstoffdioxid	NO _x	Stickstoffoxide
N ₂ O	Distickstoffoxid	N	Stickstoff
N ₂	molekularer Stickstoff	NH ₃	Ammoniak
(NH ₄) ₂ HPO ₄	Diammoniumphosphat	Ni	Nickel
O	Sauerstoff	O ₂	molekularer Sauerstoff
OH	Hydroxylradikal	P	Phosphor
Pb	Blei	Pd	Palladium
PdO	Palladiumoxid	PdSO ₄	Palladiumsulfat
Pt	Platin	PtO _x	Platinoxid
S	Schwefel	Si	Silizium
SiO ₂	Siliziumdioxid	SO ₂	Schwefeldioxid
SO ₃	Schwefeltrioxid	TiO ₂	Titandioxid
V ₂ O ₅	Vanadiumpentoxid	WO ₃	Wolframtrioxid
Zn	Zink	ZnO	Zinkoxid
Zn ₃ (PO ₄) ₂	Zinkphosphat	ZnP ₂ O ₇	Zinkpyrophosphat
ZrO ₂	Zirkonoxid		

Griechische Symbole

α	[-]	Ammoniakdosierverhältnis
Δ	[-]	Unterschied
$\Delta_R G^0$	[J mol ⁻¹]	freie molare Standardreaktionsenthalpie
$\Delta_R H$	[J mol ⁻¹]	Standardreaktionsenthalpie
ε^g	[-]	Anteil der offenen Stirnfläche der äußeren Katalysatoroberfläche
ε^s	[-]	Washcoatporosität
ϑ	[°]	Beugungswinkel
λ	[J m ⁻¹ K ⁻¹ s ⁻¹]	effektive Wärmeleitfähigkeit
μ	[Pa s]	dynamische Viskosität
ν	[-]	stöchiometrischer Koeffizient
ρ	[kg m ⁻³]	Gasdichte
ρ^s	[kg m ⁻³]	Dichte des Feststoffs (inklusive Poren)
φ^s	[-]	Volumenanteil des Washcoats an Gesamtfestphase (inkl. Poren)

Lateinische Symbole

a	[m ² m ⁻³]	Oberfläche/Volumen (spezifische Oberfläche)
A	[-]	Alterungsfaktor für Stoßfaktoren
b	[-]	empirische Koeffizienten der Alterungsfunktion für Stoßfaktoren
B	[%]	Bestimmtheitsmaß
c	[mol m ⁻³]	Konzentration in der Gasphase
C	[-]	BET-Konstante

c^s	[mol m ⁻³]	Gaskonzentration in den Poren
c_p	[J kg ⁻¹ K ⁻¹]	spezifische Wärmekapazität des Gases
c_p^s	[J kg ⁻¹ K ⁻¹]	effektive spezifische Wärmekapazität der Festphase
cps	[-]	counts per second (Maßeinheit für die Zählrate)
cpsi	[-]	cells per square inch (Maß für die Zelldichte)
d	[m]	Durchmesser des Monolithen
D	[m ² s ⁻¹]	Diffusionskoeffizient
E	[K]	exponentieller Faktor der Inhibierungskonstante
E_a	[J mol ⁻¹]	Aktivierungsenergie der Reaktion
G	[-]	Kinetikinhibierungsterm
Hz	[s ⁻¹]	Abtastfrequenz
J	[-]	Anzahl an Reaktionen
k	[-]	kinetische Geschwindigkeitskonstante, Dim. von Reaktionsordnung abh.
k_0	[-]	präexponentieller Faktor (Stoßfaktor) der Reaktion
k_c	[m s ⁻¹]	Stoffübergangskoeffizient
k_h	[J m ⁻² K ⁻¹ s ⁻¹]	Wärmeübergangskoeffizient
K	[-]	Anzahl der Gaskomponenten
K_a	[-]	Inhibierungskonstante in Reaktionskinetik
K_{a0}	[-]	präexponentieller Faktor (Stoßfaktor) der Inhibierungskonstante
K^{eq}	[-]	Gleichgewichtskonstante
L	[m]	Länge des Monolithen
m/m	[%]	Massenprozent
n	[min ⁻¹]	Drehzahl
n_a	[mol/g]	spezifische Stoffmenge des Adsorptivs
Nu	[-]	Nusselt-Zahl
n_m	[mol/g]	spezifische Stoffmenge N ₂ in der Monoschicht
p	[bar, Pa]	Gleichgewichtsdruck des Adsorptivs, Druck
p_0	[bar]	Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs
P	[-]	empirische Koeffizienten des Regressionsmodells
Pr	[-]	Prandtl-Zahl
Re	[-]	Reynolds-Zahl
R_j	[mol m ⁻³ s ⁻¹]	Reaktionsrate (pro Washcoatvolumen inklusive Poren)
R^g	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]	universelle Gaskonstante
S	[m ²]	Stirnfläche des Monolithen
Sc	[-]	Schmidt-Zahl
Sh	[-]	Sherwood-Zahl
s_R	[%]	Standardabweichung der Residuen
SV	[h ⁻¹]	Raumgeschwindigkeit
t	[s]	Zeit

T	[°C, K]	Temperatur, Temperatur der Gasphase
T^e	[K]	Umgebungstemperatur
T^s	[K]	Temperatur der Festphase
u	[m s ⁻¹]	Strömungsgeschwindigkeit
U	[%]	Umsatz am Katalysator
V	[m ³]	Volumen
\dot{V}	[m ³ s ⁻¹]	Volumenfluss
W	[J m ⁻³ K s]	effektiver Wärmeverlustkoeffizient
w_t	[mil]	wall thickness (Wanddicke)
y	[-]	Stoffmengenanteil
y^s	[-]	Stoffmengenanteil in Washcoatporen
z	[m]	axiale Koordinate im Monolithen

Indizes

<i>adj</i>	adjustiert
<i>eq</i>	Gleichgewicht
<i>g</i>	Gas
<i>i</i>	Index der Parameter aus der empirischen Regressionsgleichung
<i>in</i>	Eintritt
<i>j</i>	Index der Reaktion
<i>k</i>	Index der Gaskomponente
<i>l</i>	Index der Inhibierungskonstante
nASC	nach Ammoniakschlupfkatalysator
nDOC	nach Dieseloxydationskatalysator
nDPF	nach Dieselpartikelfilter
<i>max</i>	maximal
<i>mod</i>	modelliert
nSCR	SCR-Austritt
<i>red</i>	Reduktion
<i>s</i>	Festphase
vDOC	vor Dieseloxydationskatalysator
vSCR	vor SCR

1 Einleitung

1.1 Motivation

Gottlieb Daimler baute bereits im Jahr 1896 den ersten motorisierten Lastwagen. Auch heutzutage sind Nutzfahrzeuge zum Personentransport und zur Lastenbeförderung für das gesellschaftliche und wirtschaftliche Leben nicht zu entbehren. Seit 1960 bis 2005 hat sich das Gütertransportaufkommen in Deutschland verdoppelt. Gleichzeitig führt die Zunahme im Güterverkehrsaufwand begleitend durch die entstehenden Abgasemissionen zu starken Belastungen für Mensch und Umwelt [1, 2]. Als Folge der Umweltbelastung und der Luftverschmutzung werden die Emissionsvorschriften für Nutzfahrzeuge zunehmend verschärft [2]. Im Fokus der Emissionsvorschriften steht vor allem eine Reduzierung der Stickoxid- und Partikelemissionen. Dabei können die zukünftigen Emissionsgrenzwerte für Diesel-Nutzfahrzeugmotoren nur teilweise durch moderne Brennverfahren, optimierte Einspritzsysteme und gekühlte Abgasrückführung erfüllt werden. Neben neuen Konzepten in der Motorentwicklung ist zur ausreichenden Minderung der Schadstoffe auch der Einsatz von Abgasnachbehandlungssystemen erforderlich [3, 4].

Bedingt durch die zunehmenden Materialkosten haben die Systemauslegung und die Betriebsstrategie der Abgasnachbehandlung einen entscheidenden Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit der Nutzfahrzeuge. Mit andauernder Betriebszeit erfahren die Katalysatoren und Dieselpartikelfilter einen Aktivitätsverlust aufgrund thermischer sowie chemischer Alterungsmechanismen. Die Optimierung der Edelmetallbeschichtung sowie Betriebsstrategie und das exakte Verständnis der Alterungsmechanismen ist insbesondere notwendig, um die thermische und chemische Alterung der Abgasnachbehandlungskomponenten zu vermindern und die durch gesetzliche Rahmenbedingungen geforderten Emissionsgrenzwerte auch für Systeme mit höheren Laufleistungen sicherzustellen.

Das Ziel der Arbeit ist die Darstellung und Bewertung der Desaktivierungsmechanismen von industriell gefertigten Abgasnachbehandlungskatalysatoren für Nutzfahrzeug-Dieselmotoren zur Erfüllung zukünftiger Abgasnormen. Dabei liegt der Fokus auf den Alterungsmechanismen für den Dieseloxydationskatalysator. Die gewonnenen Grundlagen können für die Weiterentwicklung einer Betriebsstrategie im Fahrzeug genutzt werden.

1.2 Gliederung und Ziel der Arbeit

Die einzelnen Schwerpunkte der vorliegenden Arbeit sind in Abbildung 1.1 dargestellt. Die verschiedenen Aufgabenfelder gliedern sich in experimentelle Untersuchungen am Vollmotoren- und Labor-

gasprüfstand sowie Festkörperanalysen. Basierend darauf werden die gewonnenen Erkenntnisse für die Modellierung und Simulation genutzt.

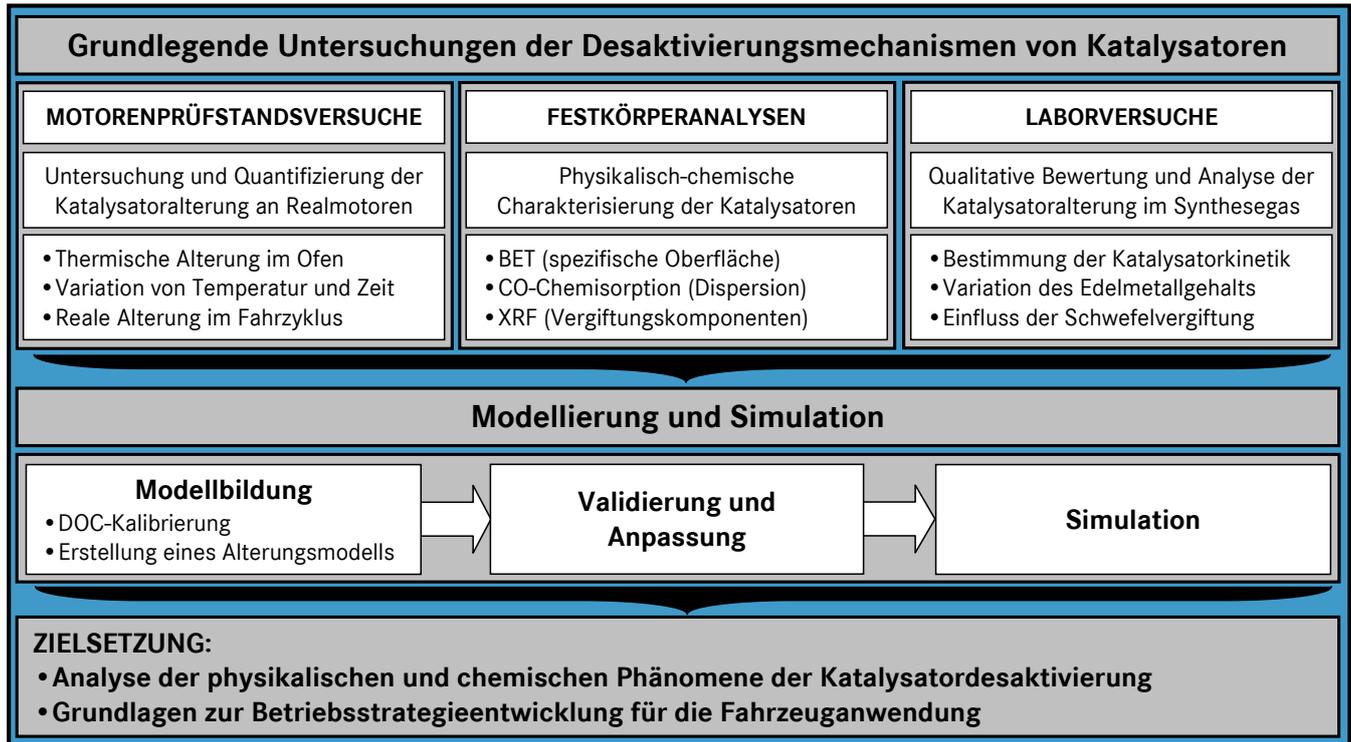


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Arbeitsschwerpunkte

Die experimentellen Untersuchungen am Vollmotorenprüfstand konzentrieren sich auf die quantitative Erfassung der Desaktivierung von kombinierten Abgasnachbehandlungssystemen unter dieselmotorischen Bedingungen. Der Schwerpunkt der Versuche richtet sich auf die Auswirkung der thermischen und chemischen Alterung auf das Aktivitätsverhalten der einzelnen Abgasnachbehandlungskomponenten. In den realen Alterungsstudien kann es vor allem durch den Ölverbrauch des Dieselmotors zu einer unabdingbaren Überlagerung beider Desaktivierungsmechanismen kommen. Um alleine die thermische Desaktivierung näher zu charakterisieren, werden neben den Komponenten aus den realen Alterungsstudien auch Katalysatoren aus rein thermischen Ofenalterungsstudien am Motorenprüfstand bewertet. In den Ofenalterungsstudien erfolgt eine Variation der Alterungstemperatur und -zeit.

Um die Einflüsse der Alterungsmechanismen auf die Katalysatoren bewerten zu können, werden verschiedene physikalisch-chemische Analysemethoden für die Charakterisierung von ausgewählten Katalysatoren eingesetzt. Es wird unter anderem die lokale Verteilung der Vergiftungskomponenten im Katalysator und die durch thermische Alterung hervorgerufene Sinterung der aktiven Zentren im Detail erfasst.

Im Labor werden monolithische Dieseloxydationskatalysatorproben unter Synthesegasbedingungen untersucht. Die Laboruntersuchungen dienen zur Analyse der Katalysatorproben im Hinblick auf ihr Umsatzverhalten für einzelne Reaktionen sowie für Gasmischungen in Abhängigkeit ihres

Edelmetallgehalts und Alterungszustands. Durch die detaillierten Synthesegasuntersuchungen wird zum einen der Einfluss einer chemischen Vergiftung und zum anderen einer thermischen Alterung auf die Katalysatoraktivität aufgezeigt.

Das Hauptziel der Modellierung und Simulation ist die Entwicklung eines Alterungsmodells für die Abbildung der Desaktivierung eines Dieseloxydationskatalysators. Dazu wird einerseits ein empirisches Alterungsmodell zur Betriebsstrategieentwicklung für die Fahrzeuganwendung und andererseits ein physikalisch-chemisches Alterungsmodell für Simulations- und Berechnungszwecke vorgestellt. Das empirische Alterungsmodell basiert ausschließlich auf den experimentellen Daten der Prüfstandsuntersuchungen. Die aus dem Labor gewonnenen Erkenntnisse werden zur Kalibrierung des Simulationsmodells (ExACT - Exhaust Aftertreatment Components Toolbox [5, 6]) verwendet. Aufbauend auf der Kalibrierung wird ein Alterungsmodell zur Beschreibung des Aktivitätszustandes eines Dieseloxydationskatalysators dargestellt. Die Überprüfung dieses Simulationsmodells erfolgt an realen Messdaten der Prüfstandsuntersuchungen. Insgesamt unterstützt die Arbeit die Weiterentwicklung einer geeigneten Betriebsstrategie für kombinierte Abgasnachbehandlungssysteme durch das Erlangen eines detaillierten Verständnisses für die Alterungsphänomene von Katalysatoren.

2 Stand der Technik zur Schadstoffentstehung und Emissionsminderung

2.1 Dieselmotorische Schadstoffentstehung

Für die Entstehung von Schadstoffen sind die Qualität der Gemischbildung und der Verlauf der Verbrennung entscheidend. Bei der vollständigen Verbrennung eines aus Wasserstoff und Kohlenstoff bestehenden Kraftstoffs entstehen lediglich die Abgaskomponenten Kohlendioxid (CO_2) und Wasser (H_2O). Aufgrund der nicht idealen Verbrennungsbedingungen beim Dieselmotor entstehen jedoch zusätzlich Produkte unvollständiger Oxidation, wie Kohlenmonoxid (CO) und unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC). Die CO - und HC -Emissionen spielen aufgrund der systembedingt mageren Betriebsweise des Dieselmotors eine untergeordnete Rolle. Hingegen gelten die Stickoxidemissionen (NO_x) und vor allem die durch das örtlich stark inhomogene Gemisch entstehenden Partikelemissionen (PM) des Dieselmotors als besonders kritisch. Dieselmotoren besitzen im Vergleich zu Ottomotoren aufgrund des höheren Wirkungsgrades im Hinblick auf den Kraftstoffverbrauch und die Kohlendioxidemissionen erhebliche Vorteile.

Kohlenmonoxidemissionen

Kohlenmonoxid entsteht hauptsächlich durch eine unvollständige Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Kraftstoffen unter lokalem Sauerstoffmangel. Vorwiegend kommt es zu einer erhöhten CO -Bildung im Bereich des Einspritzstrahls, da dort das Verbrennungsgemisch lokal sehr fett sein kann. Durch die global gesehene magere Betriebsweise des Dieselmotors oxidiert zum Ende des Verbrennungsprozesses CO überwiegend weiter zu CO_2 . Kohlenmonoxid ist ein geruchloses und farbloses Atemgift, welches durch seine starke Bindung an Hämoglobin schon bei geringen Konzentrationen zum Ersticken führt [7].

Kohlenwasserstoffemissionen

Kohlenwasserstoffe entstehen vorwiegend durch lokal sehr fette oder stark abgemagerte Gemischzonen. Fette Gemischzonen liegen beim Auftreffen des Kraftstoffstrahls auf die Zylinderwand vor. Dort werden die Kohlenwasserstoffe durch die zu niedrige Brenngeschwindigkeit (Quench-Effekt) unvollständig verbrannt. Magere Gemische befinden sich hingegen weit außerhalb des Kraftstoffstrahls, in denen vor allem bei niedrigen Verbrennungstemperaturen die HC s nicht umgesetzt werden. Kohlenwasserstoffe werden grundsätzlich in gesättigte (Paraffine) und ungesättigte (Olefine,

Acetylene) Kohlenwasserstoffe unterteilt. Als besonders kritisch sind die als hoch krebserregend geltenden aromatischen Kohlenwasserstoffe einzustufen [8].

Stickoxidemissionen

Die Stickoxidentstehung während der dieselmotorischen Verbrennung besteht überwiegend aus Stickstoffmonoxid, das unter atmosphärischen Bedingungen und längeren Verweilzeiten nahezu vollständig zu Stickstoffdioxid umgewandelt wird [9]. Bei den Bildungsmechanismen von Stickstoffmonoxid differenziert man grundsätzlich zwischen Brennstoff-NO, Prompt-NO und thermischem NO [7]. Das prompte NO entsteht bereits in der Flammenfront aus Luftstickstoff durch den von Fenimore beschriebenen Mechanismus [10]. Die thermische Stickoxidbildung nach dem Zeldovich-Mechanismus ist für die Bildung des Großteils der Stickoxide mit einem Anteil von 90-95 % der Stickoxidgesamtemissionen verantwortlich [11]. Bereits im Jahr 1946 postulierte Zeldovich die beiden wichtigsten und generell anerkannten Elementarreaktionen zur Entstehung des thermischen Stickstoffmonoxids [12]. Erweitert wurde der Mechanismus von Lavoie und Heywood um die „schnelle“ Hydroxylreaktion im Jahr 1970 [13]. Der erweiterte Zeldovich-Mechanismus ist in den folgenden drei Elementarreaktionsgleichungen dargestellt.



Das thermische Stickoxid entsteht nach allgemeiner Ansicht im Bereich des bereits verbrannten Arbeitsmediums im Brennraum [14], dem sogenannten Post-Flame-Bereich. Die erste „Zeldovich-Reaktion“ ist dabei die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion für die Bildung des thermischen NO und benötigt aufgrund der starken N₂-Dreifachbindung eine hohe Aktivierungsenergie. Oberhalb von 2000 K kommt es zu einer deutlichen Zunahme der NO-Bildung [15]. Bei Verdoppelung der Reaktionstemperatur von 2500 K auf 5000 K erhöht sich die NO-Bildung um den Faktor 10³, eine Temperaturanhebung von 2000 K auf 2500 K lässt das thermische NO noch um das 50-fache anwachsen. Aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit spricht man auch von der kinetisch kontrollierten NO-Bildung [9]. Das farblose Stickstoffmonoxid oxidiert in Luft zu Stickstoffdioxid. NO₂ ist ein rot-braunes Gas mit stechendem Geruch und aufgrund seiner Eigenschaft als Lungenreizgas schädlicher als NO [8].

Partikelemissionen

Viele Teilprozesse der Rußbildung und -oxidation sind derzeit noch nicht genau bekannt und sind Gegenstand wissenschaftlicher Diskussionen [16]. Die Rußbildung erfolgt unter extremen Luftmangel und ist aufgrund der starken Inhomogenität im Gemisch kennzeichnend für die dieselmotorische Verbrennung. Durch thermisches Cracken der Brennstoffmoleküle unter Sauerstoffmangel wird die Rußbildung eingeleitet. Unter Abscheidung von Wasserstoff über Acetylen und eine anschließende Polymerisation werden kohlenstoffreiche Makromoleküle gebildet, die schließlich zu Rußteilchen agglomerieren [8]. Zu Beginn der Verbrennung wird der Hauptanteil an Ruß gebildet, der aber

während der Haupt- und Nachverbrennung größtenteils wieder oxidiert wird. Während des gesamten Rußbildungsprozesses kommt es zu einer Überlagerung durch die Rußoxidation, wobei sowohl molekularer Sauerstoff als auch das Hydroxylradikal OH je nach Randbedingung die entscheidende Rolle für die Oxidation einnehmen kann. Der Einfluss der Verbrennungstemperatur auf die Rußbildung ist schwer zu beschreiben, da sowohl die Bildung als auch der Abbau von Ruß durch hohe Temperaturen begünstigt wird [9]. Nach Pischinger et al. [17] gilt für ein extremes Ansteigen der Rußemissionen bei Luftverhältnissen kleiner 0.6 ein Temperaturbereich zwischen 1500 K und 1900 K als kritisch. Im Allgemeinen wird bei der dieselmotorischen Verbrennung die Rußbildung und -oxidation maßgeblich durch die Temperatur, den lokalen Sauerstoffgehalt, das Verhältnis von Vormisch- und Diffusionsverbrennung sowie den Druck beeinflusst. Der lokale Sauerstoffgehalt nimmt dabei die entscheidende Rolle für die Rußoxidation ein [18]. Die aus Kohlenstoff bestehenden Rußteilchen sind mögliche Träger für Giftstoffe. Aufgrund ihrer geringen Größe können diese in die Lunge gelangen und Erkrankungen hervorrufen [2].

2.2 Gesetzliche Abgasvorschriften

Um die nachteiligen Auswirkungen der Schadstoffemissionen durch den zunehmenden Straßen-gütertransport auf die Umwelt zu verringern, werden die Emissionsvorschriften durch die europäische Gesetzgebung seit 1992 stetig verschärft. Als besonders kritisch einzustufen sind dabei die Stickoxid- und Partikelemissionen [2]. Die Abbildung 2.1 zeigt einen eindeutigen Trend der historischen Entwicklung dieser Emissionsgrenzwerte für Nfz-Dieselmotoren in Richtung des Koordinatenursprungs.

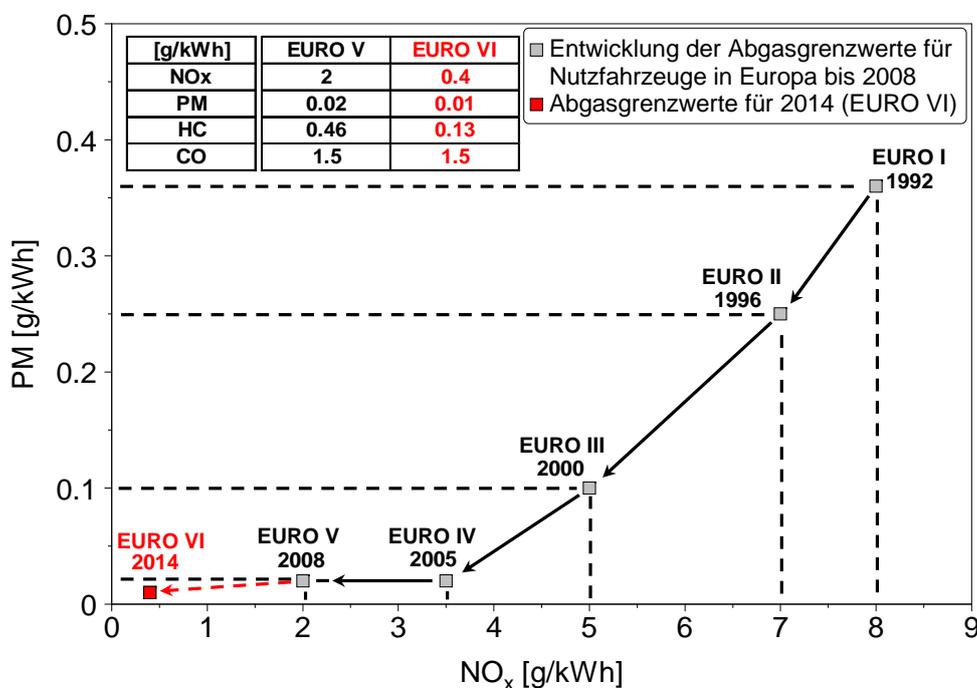


Abbildung 2.1: Historische Entwicklung der Emissionsgrenzwerte [19]

Die Einführung der kommenden Emissionsvorschrift EURO VI erfordert im Vergleich zur Emissions-

stufe EURO V eine weitere Verringerung der Partikelemissionen um 50 % und der Stickoxidemissionen um 80 %. Die Verschärfung der Grenzwerte stellt immer höhere Anforderungen an die Weiterentwicklung der Nutzfahrzeug-Motoren und führt zu einer erneuten Verschärfung des innermotorischen NO_x -PM-Trade-offs. Erstmals werden mit der Gesetzgebung EURO VI für Nutzfahrzeuge neben den gasförmigen Emissionen sowie der Partikelmasse auch der maximal zulässige Ausstoß der Partikelanzahl gesetzlich begrenzt. Dies soll vor allem die besonders schädlichen kleinen Partikel vermindern. Nach heutigem Wissenstand wird zukünftig nur ein kombiniertes Abgasnachbehandlungssystem mit geschlossenem Dieselpartikelfilter und De NO_x -System bei gleichzeitiger innermotorischer Reduktion der Emissionen zielführend für die Einhaltung der Grenzwerte im Nutzfahrzeugbereich sein [20, 21]. Die neue Motoren- und Abgasnachbehandlungstechnologie wird damit durch drei wesentliche Komponenten geprägt: Das 2002 eingeführte Abgasrückführungssystem, den seit 2007 in den USA in Serie eingeführten geschlossenen Partikelfilter und das SCR-System, das seit fünf Jahren erfolgreich in Europa in Seriennutzfahrzeugen betrieben wird. Daneben wird zur Erfüllung der Grenzwerte eine hohe Effizienz und Dauerhaltbarkeit der einzelnen Abgasnachbehandlungskomponenten immer bedeutsamer.

Der Einsatz von Hybridkonzepten, bei denen das Fahrzeug in einer Kombination aus Verbrennungsmotor und Elektromotor betrieben wird, gilt als eine der wichtigsten Technologien zur Reduzierung der CO_2 -Emissionen [22]. Im Nutzfahrzeugbereich ist die Elektrifizierung des Antriebsstrangs begleitet von Fragen, wie der Auswahl geeigneter Fahrzeuge, den Hybridkonzepten, der technischen Realisierbarkeit oder auch dem Reduktionspotenzial hinsichtlich CO_2 und sonstiger Emissionen [23]. Im Allgemeinen entstehen durch die Hybridisierung zusätzliche Anforderungen an ein Abgasnachbehandlungssystem. So ergibt sich bei Motorstillstand durch die Start-Stopp-Funktion oder bei rein elektromotorischem Antrieb des Fahrzeugs ein diskontinuierlicher Abgasmassenstrom und infolgedessen eine niedrigere Katalysatortemperatur, die wiederum zu einem geringeren Katalysatorwirkungsgrad führen kann [22, 24].

2.3 Innermotorische Maßnahmen zur Emissionsminderung

Mit einer gezielten Beeinflussung des Verbrennungsprozesses durch innermotorische Maßnahmen kann die Schadstoffentstehung bereits im Brennraum verringert werden. Die innermotorischen Maßnahmen reichen von verbesserten Einspritzsystemen, optimierten Brennverfahren, gekühlter Abgasrückführung hin zu weiterentwickelten Aufladekonzepten. Als besondere Herausforderung besteht beim Dieselmotor dabei stets der Zielkonflikt zwischen NO_x und PM und der damit verbundene Kraftstoffverbrauch [7, 25]. In Abbildung 2.2 ist der Zielkonflikt schematisch dargestellt.

Ziel der innermotorischen Maßnahmen zur Emissionsminderung ist es, durch kombinierte Maßnahmen aus dem Zielkonflikt der NO_x -PM-Schere auszubrechen und beide Schadstoffkomponenten simultan zu verringern. Mittels Erhöhung des Einspritzdrucks wird die Partikelbildung während des Verbrennungsprozesses aufgrund einer verbesserten Zerstäubung des Einspritzstrahls und der damit

verbundenen erhöhten Gemischaufbereitung verringert. Zur Realisierung von hohen Einspritzdrücken stehen heutzutagenockengetriebene Einspritzsysteme (z.B. Pumpe-Leitung-Düse) und von der Nockenwelle entkoppelte Hochdruckpumpen (Common-Rail) zur Verfügung. Die kontinuierlichen Common-Rail-Systeme erlauben im Vergleich zu dennockengetriebenen Systemen eine wesentlich flexiblere Steuerung der Einspritzdrücke und -zeiten [26]. Der steigende Einspritzdruck führt jedoch zu höheren lokalen Spitztemperaturen und höheren NO_x -Emissionen. Um bei höherem Einspritzdruck gleich bleibende NO_x -Emissionen zu erzielen, muss der Spritzbeginn zu späteren Kurbelwinkeln verschoben werden [25].

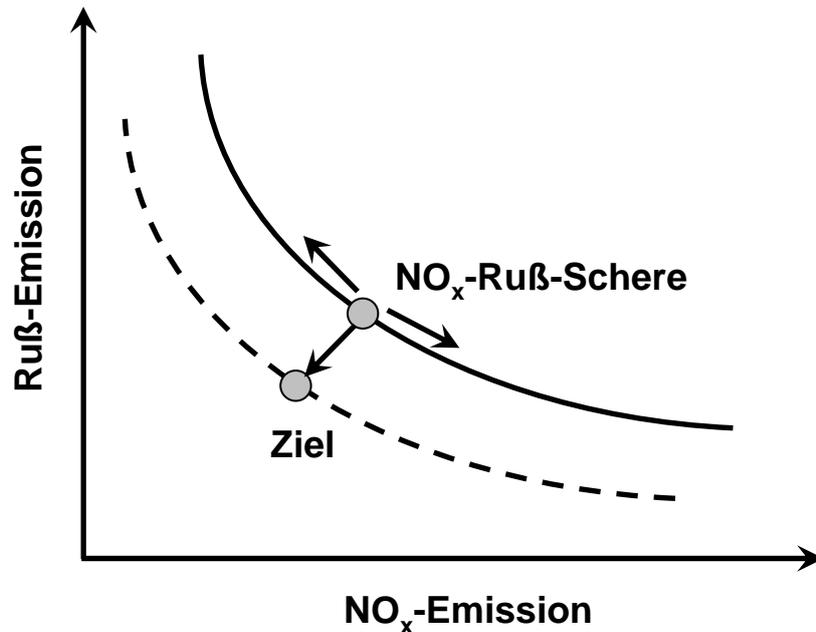


Abbildung 2.2: Zielkonflikt der NO_x -Ruß-Emissionen [27]

Das Absenken der lokalen Verbrennungstemperaturen stellt eine sehr effektive Möglichkeit zur Reduzierung der NO_x -Emissionen dar [8]. Maßnahmen zur Absenkung der Verbrennungstemperatur führen aber häufig auch zu einem thermodynamisch ungünstigeren Verhalten und einem Kraftstoffmehrerverbrauch. Bei akzeptablen Verbrauchswerten bietet die gekühlte Abgasrückführung (AGR) eine Möglichkeit, die Verbrennungstemperatur und die NO_x -Emission deutlich abzusenken. Das Prinzip der gekühlten Abgasrückführung besteht in einer Erhöhung der Wärmekapazität der Zylinderladung durch das rückgeführte Abgas. Dies senkt bei gleicher freigesetzter Wärmemenge durch die Verbrennung die Verbrennungstemperatur und die Brenngeschwindigkeit im Brennraum. Als weiterer Vorzug der gekühlten Abgase werden neben der NO_x -Minderung eine geringere thermische Drosselung des Motors und eine Erhöhung der Zylinderfüllung sowie AGR-Verträglichkeit genannt [28]. Allerdings erhöhen sich die Partikelemissionen beim Einsatz von AGR aufgrund der niedrigeren Verbrennungstemperaturen und des niedrigeren Kraftstoff-Luftverhältnisses. Um eine partikelneutrale NO_x -Reduzierung zu erzielen, ist eine Erhöhung des Luftverhältnisses durch eine erhöhte Aufladung nötig. Im Umkehrschluss gilt, je höher die AGR-Rate ist, desto höher ist auch das für eine neutrale Partikelemission benötigte Luftverhältnis [29].

Einen viel versprechenden Ansatz zur gleichzeitigen innermotorischen Schadstoffminderung der NO_x - und PM-Emissionen eines Dieselmotors bieten alternative homogene HCCI-Brennverfahren (Homogeneous Charge Compression Ignition). Bei einer frühen Homogenisierung erfolgt die Einspritzung des Kraftstoffes entweder ins Saugrohr oder durch eine direkte Einspritzung in den Brennraum deutlich vor Erreichung des oberen Totpunktes [30]. Im Vergleich zur inhomogenen Verteilung des Kraftstoffes beim konventionellen Dieselmotor liegt bei der homogenen Gemischbildung eine gleichmäßige Kraftstoffverteilung im Brennraum vor. Das Homogene Diesel-Brennverfahren, bei dem im Brennraum eine Raumzündung angestrebt wird, erlaubt im Teillastgebiet eine weitestgehend partikel- und stickoxidfreie Verbrennung. Voraussetzung hierfür sind verlängerte Zündverzugszeiten, die u.a. durch erhöhte Abgasrückführraten [31] eine zeitliche Entkoppelung von Einspritzgesetz und Brennverlauf bewirken und somit zu der gewünschten Gemischhomogenisierung beitragen. Aufgrund der Druck- und Temperaturabhängigkeit des Zündverzugs ist das Homogene Diesel-Brennverfahren jedoch auf die Kennfeldbereiche der unteren Last und Drehzahl beschränkt. Verfahrensbedingt kommt es durch das niedrigere Verdichtungsverhältnis der homogenen Dieselverbrennung zu einem Verlust des thermischen Wirkungsgrads und prinzipbedingten Verbrauchsnachteilen [32].

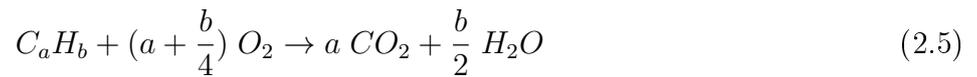
Neben alternativen Brennverfahren kann auch durch den Einsatz von alternativen Kraftstoffen ein günstigeres NO_x -PM-Trade-off erreicht werden [33–35].

2.4 Außermotorische Maßnahmen zur Schadstoffminderung

Aufgrund der nicht ausreichenden Schadstoffreduzierung durch innermotorische Maßnahmen sind nachgeschaltete Abgasnachbehandlungssysteme zwingend für die Erfüllung der aktuellen und zukünftigen Abgasgrenzwerte für Nutzfahrzeuge erforderlich [36, 37]. Häufig werden kombinierte Abgasnachbehandlungssysteme für die optimale Reduzierung der einzelnen Schadstoffkomponenten (CO, HC, PM und NO_x) eingesetzt. Im Folgenden werden die im Rahmen dieser Arbeit weiter untersuchten Abgasnachbehandlungskomponenten kurz vorgestellt.

2.4.1 Dieseloxydationskatalysator

Der Dieseloxydationskatalysator (DOC) ist der erste serienmäßig eingeführte Katalysator bei Dieselmotoren und gilt im Nutzfahrzeugbereich als Standardausrüstung. Früher fungierte der Katalysator als reine passive Komponente im Abgassystem. Abhängig von der Beschichtung und dem Abgas-temperaturniveau werden im Falle der CO-Emissionen Konvertierungsraten von bis zu 90 % und bei den HC-Emissionen von bis zu 80 % erzielt. Darüber hinaus werden auch an den Rußkernen angelagerte flüchtige Kohlenwasserstoffe oxidiert [38]. Die Reaktionsgleichungen für die Oxidation von CO und HC mit Sauerstoff sind nachfolgend in den Gleichungen 2.4 und 2.5 dargestellt.



Aufgrund der stark temperaturabhängigen Konvertierungsraten gilt die Light-off-Temperatur als weit verbreitete Charakterisierungsgröße für Dieseloxydationskatalysatoren. Die Light-off-Temperatur beschreibt die benötigte Mindesttemperatur für das Erreichen eines CO- und HC-Umsatzes von 50 %. Für eine effektive HC-Eliminierung werden niedrige HC-Light-off-Temperaturen unter 200 °C oder eine Einspeicherfähigkeit des DOC-Materials für HCs bis zum auftretenden Light-off benötigt [39]. Eine lineare Desaktivierung mit zunehmender Alterungszeit hinsichtlich der HC- und CO-Emissionen und einer linearen Zunahme der Light-off-Temperaturen wird von Hahn et al. [40] an Dreiwegekatalysatoren (TWCs) beobachtet. Dreiwegekatalysatoren sind aufgrund der Verwendung von Edelmetallkomponenten (Platin, Palladium und Rhodium) als katalytisch aktive Materialien in ihrem Verhalten mit denen von DOCs vergleichbar. Nach Üner und Kaya [41] liegen die CO-Light-off-Kurven von sequentiell imprägnierten bimetallischen (Pt/Pd) Katalysatoren bei stöchiometrischer Feedgaszusammensetzung zwischen den Light-off-Kurven von monometallischen Pd- und Pt-Katalysatoren. Dies wird darauf zurückgeführt, dass Pd und Pt als separate Partikel auf der Katalysatoroberfläche vorliegen, so dass sich mit zunehmendem Pt-Gehalt die Light-off-Kurven in Richtung höherer Temperaturen verschieben. Bei co-imprägnierten bimetallischen Katalysatoren verhalten sich die Light-off-Kurven vergleichbar zum monometallischen Pd-Katalysator aufgrund einer Abspaltung der Pd-Atome hin zur Oberfläche der bimetallischen Partikel [42]. Gemäß Beckmann et al. [43] führt eine Pt-Beschichtung zu einer Reduktion von adsorbierten Partikeln und dadurch zu einer Verringerung von Schwarzrauch unter transienten Betriebsbedingungen. Als Folge lagert sich weniger Kohlenstoff in den monolithischen Kanälen bei niedrigen Betriebstemperaturen ab. Die heutigen Dieseloxydationskatalysatoren haben neben der primären Emissionsreduzierung der CO- und HC-Emissionen ferner die Aufgabe, die Betriebsbedingungen für nachgeschaltete Abgasnachbehandlungskomponenten zu optimieren. Dementsprechend kann durch die Variation der Edelmetallzusammensetzung des Katalysators der Stickstoffdioxidanteil im Abgas durch die Oxidation von Stickstoffmonoxid beeinflusst werden [44].



In Abbildung 2.3 ist das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid über der Temperatur dargestellt. Bei niedrigen Abgastemperaturen ist die NO₂-Bildung aufgrund der stark temperaturabhängigen Oxidation von NO auf dem Edelmetall kinetisch limitiert. In Richtung höherer Temperaturen wird durch das thermodynamische Gleichgewicht die NO-Oxidation unterdrückt. Grundsätzlich liegt das thermodynamische Gleichgewicht der Reaktion bei niedrigen Temperaturen vollständig auf der Seite von Stickstoffdioxid und bei sehr hohen Temperaturen auf der Seite von Stickstoffmonoxid.

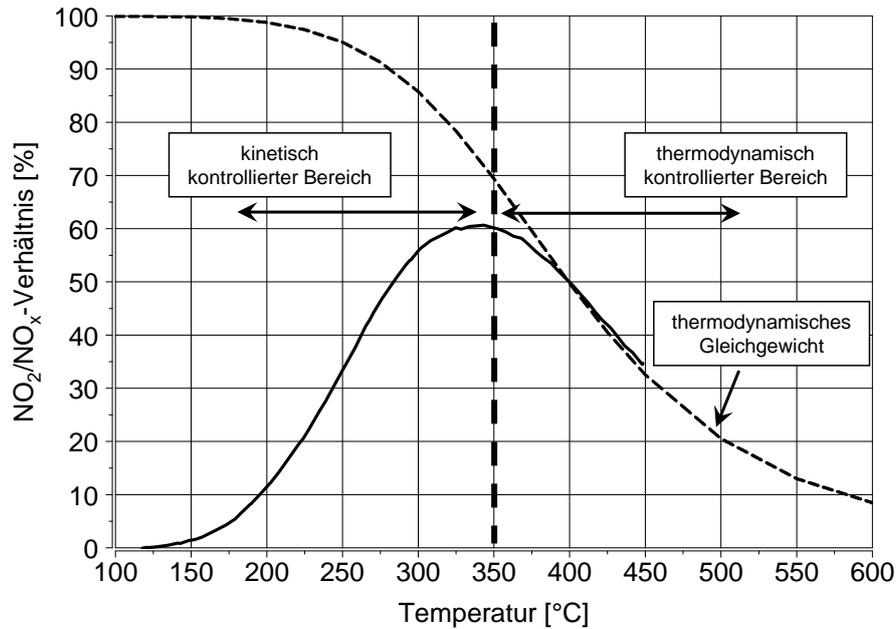
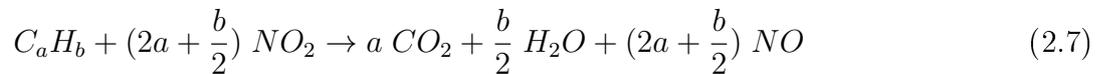


Abbildung 2.3: Thermodynamisches Gleichgewicht zwischen NO und NO₂

Die vorliegende Abgastemperatur, die Raumgeschwindigkeit oder auch die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen beeinflusst die Oxidation von NO zu NO₂ [45, 46]. Besonders im niedrigen Temperaturbereich wird die Gesamt-NO₂-Bildung durch die Rückreaktion mit CO nach Gleichung 2.7 und HC nach Gleichung 2.8 vermindert. Bei verschiedenen Randbedingungen des Motors kann somit das NO₂/NO_x-Verhältnis stark variieren.



Beim Einsatz von nachgeschalteten Dieselpartikelfiltern erhöht sich durch das starke Oxidans NO₂ im Abgas die passive Regeneration des Rußes im Filter. Zudem wird der NO_x-Umsatz beim „Selective Catalytic Reduction“ (SCR)-Verfahren durch einen angestrebten NO₂-Wert von 50 % der Gesamtstickoxidemissionen erhöht. In [47] wird der Einfluss der Reduktion von NO₂ zu NO auf dem DOC durch CO und HC auf den NO_x-Umsatz des SCRs beschrieben. Die SCR-Effektivität geht aufgrund des geringeren NO₂-Angebots dabei vor allem für gealterte DOCs deutlich zurück.

Neben der Funktionalität zur NO₂-Bildung kann der DOC als katalytischer Brenner für die thermische Regeneration des Dieselpartikelfilters verwendet werden. Dazu wird durch eine späte Nacheinspritzung in den Brennraum oder durch eine nachmotorische Einspritzung unverbrannter Dieselkraftstoff in den Abgasstrom eingebracht und am Katalysator oxidativ in Wärme umgesetzt. In Kombination mit innermotorischen Maßnahmen zur Temperaturerhöhung entstehen vor Partikelfilter die für den vollständigen Rußabbrand nötigen Abgastemperaturen von 550 bis 600 °C [20].

Die Verwendung von schwefelfreiem Kraftstoff ist für den Einsatz von Dieseloxydationskatalysatoren eine wichtige Voraussetzung. Durch die Adsorption von schwefelhaltigen Abgaskomponenten an den

aktiven Edelmetallzentren wird die Aktivität des Katalysators vor allem bei niedrigen Temperaturen reduziert. Durch eine thermische Desulfatisierung des Schwefels ist dieser Vorgang allerdings reversibel. Neben der Vergiftung werden durch die Oxidation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid und der anschließenden Sulfatbildung die Partikelemissionen erhöht.

2.4.2 Dieselpartikelfilter

Als wirkungsvollste Maßnahme zur Reduktion der Rußemissionen des Motors hat sich der Einbau von geschlossenen Partikelfiltersystemen (DPF) mit Abscheidegraden über 95 % bewährt [48]. Nachfolgend wird ein kurzer Einblick in die Grundlagen der Filterkonzepte, Filtrationsmechanismen und Regenerationsstrategien gegeben. Im Allgemeinen sind der Filtrationswirkungsgrad, die maximal zulässige Rußbelastung vor der Regeneration, die Temperaturbeständigkeit, die Regenerationshäufigkeit, der Gegendruck sowie die Aschespeicherfähigkeit, aber auch die Aschereinigungsfähigkeit entscheidende Kriterien für die Auswahl von Dieselpartikelfiltern [49].

Die Anforderungen werden gegenwärtig von keramischen Wandstromfiltern mit alternierend verschlossenen Kanälen am besten erfüllt. Als monolithische Filtermaterialien werden Aluminiumtitanat (AT), Cordierit und Siliziumkarbid (SiC) eingesetzt [50]. Durch die hohe Temperaturbeständigkeit sowie hohe Wärmekapazität und -leitfähigkeit eignet sich besonders SiC als Material für Dieselpartikelfilter. Im Vergleich zu Cordierit sind der höhere Wärmeausdehnungskoeffizient und die damit geringe Thermoschockbeständigkeit zu berücksichtigen. Dem ungünstigen Ausdehnungskoeffizienten des SiC-Materials wird mit einer Segmentierung des Filters entgegengewirkt, die allerdings zu höheren Herstellungskosten führt.

In Abbildung 2.4 ist das Wall-flow-Prinzip eines keramischen Partikelfilters schematisch dargestellt.

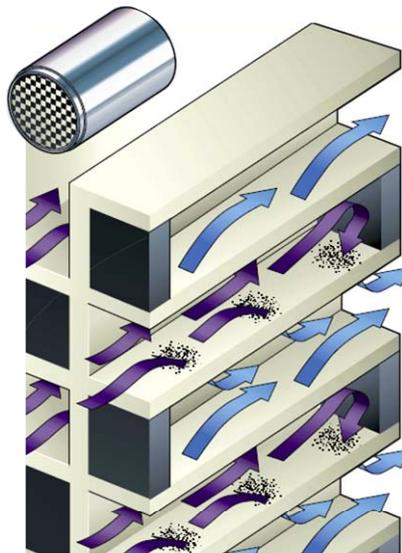


Abbildung 2.4: Wall-flow-Prinzip eines keramischen Partikelfilters [51]

Durch den wechselseitigen Verschluss der einzelnen Kanäle ist der eintretende Abgasmassenstrom gezwungen, durch die porösen Filterwände zu strömen, um in den Auslasskanal zu gelangen [7]. Die

Abscheidung der Partikel beruht prinzipiell auf drei physikalischen Mechanismen. Die Mechanismen werden je nach Partikelgröße in Impaktion, Interzeption und Brown'sche Diffusion unterteilt [48]. Im unbeladenen Zustand des Filters folgen die Partikel zunächst der Strömung und werden durch Tiefenfiltration in den Poren der keramischen Filterwand abgeschieden. Die Tiefenfiltration resultiert in einem raschen Druckanstieg. Nach der anfänglichen Tiefenfiltration kommt es mit steigender Rußbelastung zur Oberflächenfiltration, dem eigentlichen Filtrationsmechanismus von monolithischen Wall-flow-Filtern. Seinerseits wirkt der sich durch die Oberflächenfiltration bildende Rußkuchen als Filtermedium und erhöht den Abscheidegrad über den Filter mit zunehmender Zeit. Der aus dem Rußkuchen resultierende Abgasgegendruck steht in linearem Zusammenhang zur Rußbelastung [48].

Abgesehen von der Rußbelastung wird der Gegendruck des Partikelfilters zusätzlich durch nicht regenerierbare Ascheeinlagerungen erhöht [52]. Nach Ishizawa et al. [53] ist der Abgasgegendruck aktiver DPF-Regenerationssysteme aufgrund der Ascheansammlung im hinteren Bereich des DPFs geringer als in passiven Systemen, bei denen sich Asche gleichmäßig im Kanal ablagert. Das Ablagerungsprofil der Asche wird dabei entscheidend vom Temperaturniveau beeinflusst. Generell bestehen die Ascheablagerungen überwiegend aus Ölbestandteilen. Um den Partikelfilter erfolgreich im Fahrzeug einzusetzen und den Kraftstoffmehrverbrauch durch den aus der Asche resultierenden Gegendruck zu senken, zielen zukünftige Entwicklungen auf eine Reduzierung des Ölverbrauchs der Motoren, eine Verringerung der aschebildenden Komponenten der Motorenöle sowie mögliche Aschereinigungsmethoden für den Partikelfilter [54]. Für die Reinigung der aschebeladenen Filter kommen Luft- und Waschreinigungsmethoden in Frage [52]. Durch die hohen Motorlaufleistungen von Nutzfahrzeugen ist derzeit ein Aschereinigungsintervall alle 300 000 km vorgesehen. Nach [55, 56] kann durch die Vergrößerung des Einlasskanalvolumens gegenüber dem Auslasskanalvolumen das Ascheinspeicherungsvolumen erhöht werden. Zudem bewirkt die Asymmetrie der Kanäle einen niedrigen Druckverlust durch die höhere spezifische Filtrationsfläche.

Grundsätzlich stehen zwei Mechanismen für die Regeneration des Filters zur Verfügung, um den Gegendruck und somit den Kraftstoffverbrauch zu senken. Es wird in die kontinuierliche und diskontinuierliche Regeneration für den Abbrand des Rußes im Filter unterschieden [57, 58].

Kontinuierliche Regeneration

Bei der kontinuierlichen auch als passiv bezeichneten Regeneration wird der Ruß mit Stickstoffdioxid oxidiert. Die in der Praxis auftretenden Abgastemperaturen von Nutzfahrzeugen sind nicht ausreichend, um eine Rußoxidation durch Sauerstoff zu gewährleisten. Um den NO_2 -Anteil im Abgas für den Rußabbrand zu erhöhen, wird ein vorgeschalteter Dieseloxydationskatalysator oder ein katalytisch beschichteter Filter (cDPF) verwendet [7, 59]. Eine katalytische Beschichtung des Partikelfilters hat den Vorteil, dass NO auf dem Filter fortlaufend wieder zu NO_2 oxidiert wird und somit mehrfach zum Rußabbrand zur Verfügung steht. Das CRT-Verfahren (Continuously Regenerating Trap, patentiert von Johnson Matthey) ist auf einen Temperaturbereich zwischen 250-450 °C begrenzt [50, 60].

In den Gleichungen 2.9-2.11 sind die Reaktionen von Ruß mit Stickstoffdioxid aufgezeigt.



Aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen NO , NO_2 und O_2 , vergleiche auch Abbildung 2.3, ist der NO_2 -Regenerationsbereich zu höheren Temperaturen limitiert. Ist die Kohlenstoffoxidationsrate gleich der Partikelrohemission des Motors, stellt sich unter bestimmten Betriebsbedingungen eine Gleichgewichtsbeladung, die sogenannte Balance-Point-Beladung im Filter ein. Diejenige Temperatur, bei der eine Gleichgewichtsbeladung vorliegt, wird als Balance-Point-Temperatur bezeichnet [61]. Bei Betrieb außerhalb des passiven Regenerationsfensters ist eine Abgastemperaturerhöhung durch Motormanagementmaßnahmen notwendig, die in einem Verbrauchsanstieg resultiert [62].

Die Rußbeladung eines Filters beeinflusst den NO_2 -Anteil im Abgas nach DPF aufgrund der Oxidationsreaktion der Rußpartikel mit NO_2 . Eine starke Abnahme im NO_2/NO_x -Verhältnis nach Partikelfilter ist besonders bei unbeschichteten Filtern in Abhängigkeit der Rußbeladung zu beobachten. In Abbildung 2.5 ist der Einfluss der Rußbeladung auf den NO_2 -Gehalt nach DPF dargestellt.

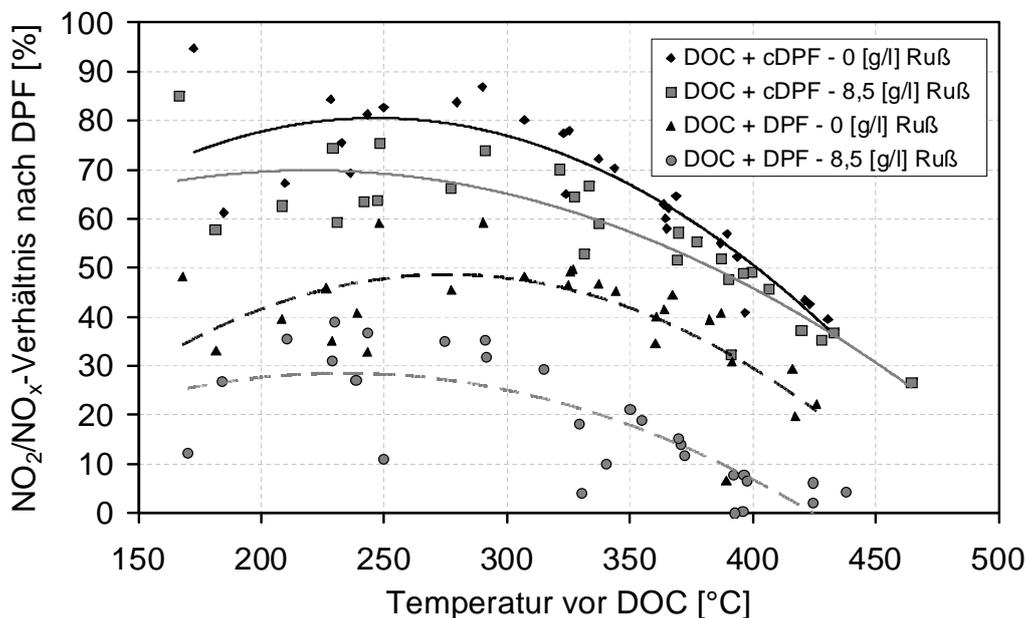


Abbildung 2.5: Einfluss der Rußbeladung auf den NO_2 -Gehalt im Abgas nach DPF [63]

Die Streuung der Messwerte bei vergleichbaren Abgastemperaturen beruht auf der Variation des Abgasmassenstroms. Im Vergleich zu unbeschichteten Filtern ermöglichen beschichtete Partikelfilter ein höheres NO_2 -Niveau und eine erneute NO_2 -Bildung auf dem Partikelfilter, wodurch ein stabilerer NO_x -Umsatz über dem nachfolgenden $DeNO_x$ -System gewährleistet werden kann.

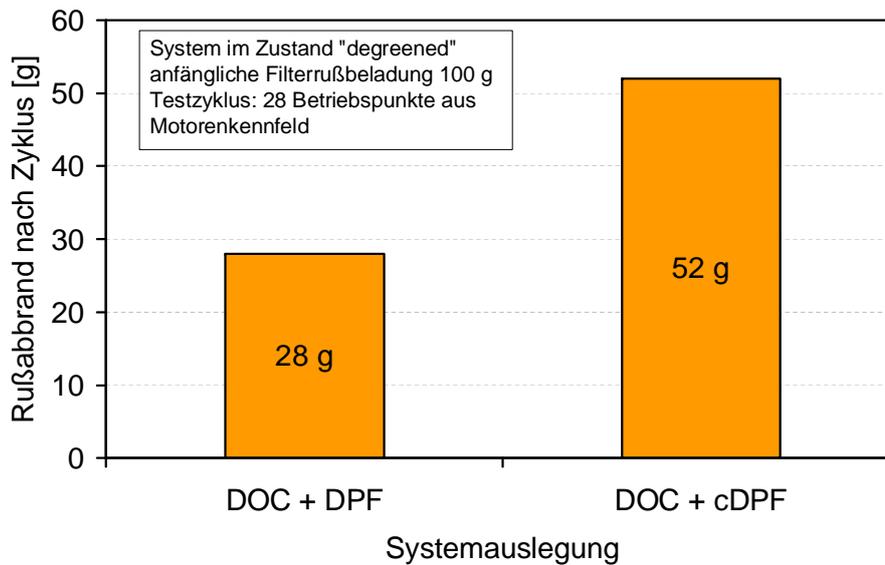


Abbildung 2.6: Einfluss einer katalytischen Filterbeschichtung auf die passive Regenerationsrate [63]

Aus Abbildung 2.6 wird zudem deutlich, dass die passive Regenerationsrate durch eine katalytische Filterbeschichtung angehoben werden kann. Bei einer anfänglichen Rußbelastung von 100 g kann in einem definierten Zyklus mit 28 stationären Betriebspunkten ca. die Hälfte des Rußes auf einem beschichteten Filter abgebrannt werden, im Gegensatz zu 28 % auf einem unbeschichteten Filter. Eine katalytische Partikelfilterbeschichtung kann somit das aktive Regenerationsintervall des Filters wesentlich verlängern.

Zur Sicherstellung einer passiven Regeneration ist ein ausreichend hohes NO_x/PM -Massenverhältnis von mindestens 20 und eine Abgastemperatur über 250°C notwendig. Unter diesen Betriebsbedingungen kann das Zeitintervall im passiv Betrieb verlängert werden und somit die vor allem im Teillastbereich wirkungsgradnachteilige diskontinuierliche Regeneration herausgezögert werden [60].

Diskontinuierliche Regeneration

Die diskontinuierliche auch als aktiv bezeichnete Regeneration von Partikelfiltern benötigt Abgastemperaturen von 550°C bis 650°C [52, 64]. Im Nutzfahrzeugbereich werden diese Temperaturen im normalen Fahrbetrieb nicht erreicht. Bei der aktiven Regeneration des Partikelfilters wird die Abgastemperatur durch Thermomanagementmaßnahmen des Motors sowie durch HC-Umsatz auf dem Dieseloxydationskatalysator angehoben, um den angesammelten Ruß mit molekularem Sauerstoff im Filter abzubrennen und dadurch den Abgasgedruck zu senken.



Die Abbrandgeschwindigkeit des Rußes wird im Wesentlichen durch die Temperatur, den Restsauerstoffgehalt und den Abgasmassenstrom bestimmt. Bei zu hohen Rußbelastungen und geringen Abgasmassenströmen ist der konvektive Reaktionswärmeabtransport nicht mehr ausreichend.

Entscheidend für eine kontrollierte aktive Regeneration ist das Filterregenerationsmanagement, mit dem das Abbrandverhalten im Filter durch eine Temperatur- und Sauerstoffregelung des Abgases gesteuert wird [55]. Aufgrund der hohen O_2 -Konzentration im Abgas ist die Reaktionsrate der O_2 -basierten Regeneration höher als die Rate der konzentrationslimitierten NO_2 -basierten Regeneration [59].

Untersuchungen von [65] zeigen, dass eine hydrothermale Alterung von Dieselpartikelfiltern für 100 h bei $550^\circ C$ und zusätzlichen 100 h bei $650^\circ C$ zu keiner nennenswerten Beeinträchtigung der Filtrationseffizienz, dem Gegendruckverhalten und der Filterregenerationsfähigkeit führen. Nachteilig während der aktiven Regeneration ist hingegen neben dem Kraftstoffmeherverbrauch und der thermischen Beanspruchung des Filters die Verkürzung der Ölwechselintervalle aufgrund von Ölverdünnung, hervorgerufen durch die späte innermotorische Nacheinspritzung zur Temperaturerhöhung am Katalysator [60]. Zumeist erfolgt die Temperaturerhöhung am DOC durch eine zusätzliche Eindosierung von Kraftstoff mittels eines nach dem Abgasturbolader integrierten Dosierventils in den Abgasstrang. Vorteilhaft an dieser Methode ist die annähernd unabhängige Regeneration des Filters vom Motormanagement. Lediglich das Erreichen der DOC-Light-off-Temperatur für die Umsetzung des Kraftstoffs im Regenerationsbetrieb muss gewährleistet sein. Die Problematik einer unzureichenden Gemischaufbereitung und möglichen Wandfilmbildung des sekundär dosierten Kraftstoffs im Abgasrohr im niedrigen Lastbereich des Motors wird in [66] ausführlich diskutiert und untersucht.

Als Alternative zu geschlossenen Partikelfiltern werden offene Partikelfiltersysteme eingesetzt. Die Abscheidung der Partikel erfolgt nicht durch den alternierenden Verschluss der Ein- und Auslasskanäle, sondern zunächst aufgrund der Umlenkung durch in die Kanäle hineinragende Taschen. Dadurch erhält das Gas einen Impuls und wird in Richtung der porösen Kanalwand beschleunigt. Bei geringer Filterbeladung wird die Kanalwand durchtreten und ein Filterkuchen aufgebaut. Mit zunehmender Filterbeladung und dadurch steigendem Durchtrittswiderstand werden weniger Partikel im Filter abgeschieden. In Abhängigkeit von der Filterbeladung liegt der Abscheidewirkungsgrad im realen Anwendungsfall bei 30 bis 70 % [67]. Im Gegensatz zu geschlossenen Filtern werden offene Partikelfilter ausschließlich mit passiver Regeneration betrieben. Neben dem Wegfall der aktiven Regenerationsphasen, welche einen Kraftstoffmeherverbrauch und eine thermische Belastung der Abgasnachbehandlungskomponenten hervorrufen, kann auch auf eine Aschereinigung des offenen Filters verzichtet werden [68, 69]. Offene Filtersysteme werden aufgrund ihrer hohen Robustheit und dem geringen Motorapplikationsaufwand bevorzugt im Non-Road-Bereich eingesetzt.

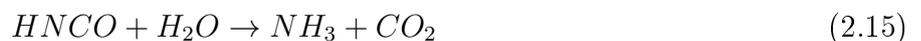
2.4.3 Selektive katalytische Reduktion

Seit den 70-iger Jahren wird in der Kraftwerkstechnik zur Stickstoffoxidminderung die selektive katalytische Reduktion (SCR) mit Ammoniak erfolgreich verwendet [70]. Der Einsatz ist durch die stationäre Motorbetriebsweise, die ausreichend hohen Temperaturen und die geringe Raumgeschwindigkeit im Vergleich zu den instationären Randbedingungen im Automobilsektor ver-

gleichsweise einfach. Im Nutzfahrzeubbereich haben sich die europäischen Hersteller nach Vergleich und Erprobung verschiedener technischer Möglichkeiten zur NO_x -Minderung von sauerstoffreichen Abgasen ebenfalls auf die selektive katalytische Reduktion mit Ammoniak geeinigt [71]. Eine große Herausforderung bei der Anwendung von SCR-Systemen ist das Erreichen einer hohen Aktivität und Selektivität in einem breiten Temperaturbereich zwischen 150°C und 500°C , bei Systemen mit aktiver Regeneration eines vorgeschalteten DPFs bis zu 700°C [72].

Aus toxikologischen Gesichtspunkten wird im Fahrzeugbereich das für die NO_x -Minderung nötige Ammoniak in Form einer wässrigen Harnstofflösung, auch unter dem Markennamen AdBlue® bekannt, als Reduktionsmittel mitgeführt und in dieser Form auch bedarfsgerecht dosiert [73]. Die bedarfsgerechte Dosiermenge des Reduktionsmittels ergibt sich in Abhängigkeit des Motorbetriebspunktes hinsichtlich des Abgasmassenstroms, der Abgastemperatur und der NO_x -Konzentration [7]. In DIN 70070 sind die Eigenschaften der Lösung verbindlich festgelegt. Die erforderliche Einführung einer flächendeckenden Harnstoffinfrastruktur wird durch den „AdBlue Arbeitskreis“ aktiv unterstützt [36].

Im Abgas findet die Ammoniakbildung aus der Harnstoff-Wasser-Lösung durch Thermolyse nach Gleichung 2.14 sowie durch Hydrolyse nach Gleichung 2.15 statt [74]. Die Problematik für die Abwicklung der Reaktionen - von der Verdunstung des Wassers aus der Lösung über die Thermolyse zu Isocyanensäure und die folgende Hydrolyse zu Ammoniak - liegt in dem zur Verfügung stehenden kurzen Zeitfenster. Zudem muss bei der Aufbereitung eine gleichmäßige Verteilung des Ammoniaks über den Rohrquerschnitt gewährleistet werden [75].



Um die Langzeitstabilität und die Aktivität von SCR-Katalysatoren zu erhöhen, sollten zudem Harnstoffablagerungen vermieden werden. Abgastemperaturen über 350°C führen nach Xu et al. [76] zu einer nahezu vollständigen Umsetzung der Ablagerungen.

Die nachfolgenden Reaktionsgleichungen zeigen die Reaktionen von Stickstoffoxiden und Ammoniak zu den gewünschten Produkten Stickstoff und Wasser [45].



Unter dieselmotorischen Bedingungen zeigt die Standard-SCR-Reaktion nach Gleichung 2.16 ein hohes Potential bei Temperaturen über 300°C [46]. Eine Aktivitätserhöhung im NO_x -Umsatz von SCR-Katalysatoren bei niedrigen Abgastemperaturen ist daher von hoher Wichtigkeit. Durch eine gezielte Erhöhung des NO_2 -Anteils im Abgas durch einen vorgeschalteten Oxidationskatalysator kann der NO_x -Umsatz über die „schnelle“ SCR-Reaktion nach Gleichung 2.17 deutlich gesteigert

werden. Ein NO_2 -Anteil höher 50 % sollte wiederum vermieden werden, da ein Teil des NO_2 über die NO_2 -SCR-Reaktion nach Gleichung 2.18 abreagiert. Diese Reaktion verläuft langsamer als die vorherigen Reaktionen [74]. Zudem führt diese Reaktion durch die 4:3-Stöchiometrie zu einer Erhöhung des Reduktionsmittelverbrauchs [77].

Als Katalysatormaterialien kommen sowohl Vollextrudate als auch beschichtete Trägerkatalysatoren zum Einsatz. Zu Beginn der DeNO_x -Entwicklung wurden Pt-beschichtete Materialien mit einem eingeschränkt nutzbaren Temperaturfenster unter 250°C verwendet. Der aus dem beschränkten Temperaturfenster resultierende geringe Umsatz führte zur Entwicklung von vanadiumhaltigen Katalysatoren ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3\text{-TiO}_2$). Dabei wird das katalytisch aktive Vanadium auf das Trägeroxid TiO_2 aufgebracht. Als thermischer Stabilisator wird Wolframtrioxid (WO_3) zwischen Vanadiumpentoxid und Trägeroxid eingesetzt. Der günstigste Arbeitsbereich liegt in einem Temperaturfenster zwischen 250°C und 500°C [77]. Vanadiumhaltige Katalysatoren verlieren bei höheren Abgastemperaturen stark an Selektivität und Aktivität. In neuartigen Systemansätzen werden vanadiumhaltige SCR-Katalysatoren in einer dualen Funktion zur gleichzeitigen Reduktion von Stickoxiden sowie Oxidation von Kohlenwasserstoffen untersucht [78, 79]. Neben vanadiumbasierten SCR-Katalysatoren werden heutzutage vor allem die hochtemperaturstabilen Eisen- und Kupferzeolith-SCR-Katalysatoren eingesetzt. Gegenüber Cu-Zeolithen besitzen Fe-Zeolithe eine geringere NH_3 -Speicherfähigkeit und NO-Reduktionsaktivität bei niedrigen Temperaturen sowie geringere NO- und NH_3 -Oxidationsraten, wodurch der NO-Umsatz bei hohen Temperaturen gesteigert wird [80]. Grundsätzlich ist eine hohe NH_3 -Speicherfähigkeit von Vorteil. Folgende Reihe wird für die NH_3 -Speicherkapazität nach [81] aufgestellt: Kupfer-Zeolith > Eisen-Zeolith > V_2O_5 -Vollextrudat > Geträgerter V_2O_5 -SCR. Neueste Entwicklungen von SCR-Katalysatoren basieren auf dem Einsatz von Mischoxiden als aktive Komponente.

Die Selektivität von SCR-Katalysatoren kann je nach Betriebsbedingung durch unerwünschte Nebenreaktionen reduziert werden. Insbesondere bei hohen Abgastemperaturen wird die Oxidation von Ammoniak zu N_2 , N_2O sowie NO beobachtet. Dies geht mit einem erhöhten Reduktionsmittelverbrauch und einer Reduzierung des NO_x -Umsatzes einher [45]. Bei höheren Abgastemperaturen kann ein überstöchiometrisches Dosierverhältnis aufgrund der Konkurrenzoxidation zwischen NH_3 mit O_2 und NO_x gewählt werden. Dadurch kann der NO_x -Umsatz ohne auftretenden Ammoniakschlupf erhöht werden [82]. Problematisch bei der Anwendung des SCR-Verfahrens im Fahrzeugbereich ist der oben genannte NH_3 -Schlupf nach SCR-Katalysator, der zu NH_3 -Emissionen führen kann. Ein NH_3 -Schlupf nach SCR tritt bei unvollständiger Umsetzung des Ammoniaks über dem SCR-Katalysator, einer Desorption von Ammoniak von der Katalysatoroberfläche bei Lastsprüngen in Richtung höherer Temperaturen und einer Überdosierung von Ammoniak auf [83].

Ammoniakschlupfkatalysator

Zur Vermeidung des NH_3 -Schlupfes werden Ammoniakschlupfkatalysatoren (ASC) hinter dem SCR-Katalysator eingesetzt. Ammoniakschlupfkatalysatoren sind konventionelle Oxidationskatalysatoren auf Basis einer Edelmetallbeschichtung. Das überschüssige Ammoniak soll möglichst selektiv am

Katalysator zu Stickstoff und Wasser oxidiert werden. An den Reaktionsgleichungen 2.19 und 2.20 aus [84] ist zu erkennen, dass es neben den gewünschten Endprodukten auch zur Bildung von NO und N₂O durch die Oxidation von NH₃ kommt.



Die Bildung von NO führt zu einer Verringerung des NO_x-Umsatzes. Aufgrund des hohen Treibhauspotentials von N₂O mit einem Faktor von 290 gegen über CO₂ [85] ist eine Begrenzung der Lachgasemissionen von hohem Interesse. Besonders bei Temperaturen zwischen 250 °C und 300 °C ist eine starke N₂O-Bildung bei Anwesenheit von nicht umgesetzten NO zu beobachten [45]. Der ASC hat somit nicht nur das Ziel, eine Freisetzung von NH₃ in die Umwelt zu vermeiden, sondern viel mehr eine möglichst hohe Selektivität zu N₂ zu erreichen [83]. Patchett et al. [84] geben für einen ASC eine Produktselektivität von 35 % bis 55 % an. Durch die Edelmetallbeschichtung auf dem ASC können zudem die NO₂-Tail-pipe-Emissionen durch Anhebung des NO₂-Anteils im Rest-NO_x nach SCR ansteigen.

NO_x-Speicherkatalysator

Der NO_x-Speicherkatalysator ist eine weitere Technologie zur Reduzierung der Stickoxide aus dem Abgas. Im Vergleich zur SCR-Technologie basiert diese Katalysatortechnologie auf einer diskontinuierlichen Stickoxidminderung. Während des mageren Motorbetriebs werden die Stickoxide des Abgases adsorbiert und im Washcoat gespeichert. Nach Ausschöpfung der Speicherfähigkeit des Katalysators werden in der darauffolgenden fetten Betriebsphase des Motors die eingespeicherten Stickoxide nach der klassischen Dreiwegereaktion mit CO und HC zu N₂ umgesetzt [86]. Als Katalysatormaterialien des NO_x-Speicherkatalysator werden vorwiegend Platin und Rhodium eingesetzt, hinzu kommen Speichermaterialien. Aufgrund der bevorzugten Einspeicherung von Stickstoffdioxid in Form von Nitraten an den Speichermaterialien, wie z.B. Barium, wird das Stickstoffmonoxid des Abgases zunächst am Platin oxidiert [7]. Das Rhodium dient im überstöchiometrischen Betrieb nach Zerfall der Nitrate zur Katalyse der Reduktion der Stickoxide zu Stickstoff. Die inner- und außermotorischen Maßnahmen zur Anfettung des Gemisches mittels umfangreicher Motormanagementsysteme resultieren in einem Kraftstoffmehrverbrauch und höheren CO- und HC-Emissionen während der NO_x-Reduzierung [38]. Neben der NO_x-Reduzierung muss der Speicherkatalysator in regelmäßigen Abständen bei Temperaturen um 650 °C bis 750 °C desulfatisiert werden. Die Dauerhaltbarkeit des Speicherkatalysators verringert sich aufgrund der Vergiftung durch Schwefel und der thermischen Schädigung. Beide Alterungsmechanismen sind durch die regelmäßigen Desulfatisierungen miteinander gekoppelt [87]. Die relativ große Auslegung der NO_x-Speicherkatalysatoren, die hohen Edelmetallgehalte und der zusätzliche Kraftstoffverbrauch sprechen gegen eine zukünftige Verbreitung im Nutzfahrzeugbereich [68].

2.5 Grundprinzip eines kombinierten Abgasnachbehandlungssystems

Im Nutzfahrzeugsektor werden zur Einhaltung der Abgasgrenzwerte unterschiedliche Konzepte diskutiert. Zur Erfüllung der EURO V-Stufe wird die Harnstoff-SCR-Technik zur effektiven NO_x -Reduktion eingesetzt [88]. Um den zukünftigen Emissionsvorschriften gerecht zu werden, werden kombinierte Abgasnachbehandlungssysteme zur Reduzierung von Partikeln und Stickoxidemissionen eingesetzt [89] und somit ein SCR-System durch einen Partikelfilter ergänzt. Wichtigstes Auslegungskriterium ist neben dem Erfüllen der Emissionsvorschriften eine Optimierung des Kraftstoffverbrauchs. Dies führt zu einer Reduktion der CO_2 -Emissionen und fördert im Hinblick auf Kraftstoffpreise zudem die Wirtschaftlichkeit der Fahrzeuge [90]. Im Nutzfahrzeugbereich sind ein niedriger Kraftstoffverbrauch und eine hohe Effizienz des Motor- und Abgasnachbehandlungssystems unabdingbar. Weitere wichtige Faktoren sind die Gesamtkosten von Motor- und Abgasnachbehandlungssystem sowie das Katalysatorvolumen, welches das Packaging und den Abgasgedruck beeinflusst. Im Allgemeinen ist eine Bewertung des Gesamtsystems hinsichtlich des transienten Betriebsverhaltens stark vom Fahrzyklus, dem Fahrzeuggewicht und der Leistungsklasse des Motors abhängig und kann somit deutlich untereinander variieren.

Die Anordnung der Systemkomponenten des Abgasnachbehandlungssystems hat einen maßgeblichen Einfluss auf die Effizienz der einzelnen Komponenten und deren Verhalten im Gesamtsystem. Entscheidend für die Anordnung sind die Emissionsvorschriften, die Ausrichtung der innermotorischen Maßnahmen zur Emissionsminderung hinsichtlich partikel- oder stickoxidoptimierten Brennverfahren und der Fahrzyklus bzw. das Abgastemperaturprofil. In der folgenden Abbildung 2.7 ist der Aufbau des im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Abgasnachbehandlungssystems dargestellt.

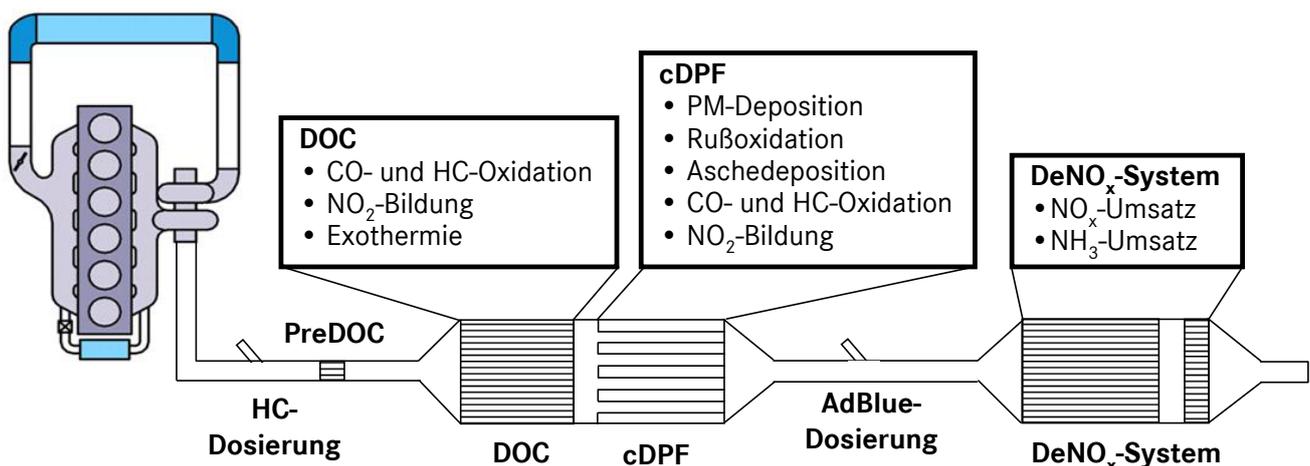


Abbildung 2.7: Gesamtsystemaufbau des kombinierten Abgasnachbehandlungssystems zur Erfüllung zukünftiger Emissionsvorschriften für Nutzfahrzeuge

Das Abgasnachbehandlungssystem besteht aus einem Dieseloxidationskatalysator, einem beschichteten geschlossenen Partikelfilter und einem DeNO_x-System. Diese Kombination der Abgasnachbehandlungskomponenten stellt eine wirkungsvolle Möglichkeit zur Reduzierung der

Partikel- und Stickoxidemissionen dar. Vorteil dieses Systems ist die Realisierbarkeit einer passiven Regeneration des Filters durch das erhöhte NO_2 -Angebot im Abgas, bedingt durch die Voranstellung des DOCs vor den cDPF. Dieser Effekt wird durch die zusätzliche Filterbeschichtung verstärkt. Die passive Regenerationseffizienz des Filters kann durch höhere Abgastemperaturen und ein schnelleres Aufheizverhalten des Teilsystems nach Kaltstartphasen weiter erhöht werden, da DOC und cDPF im Abgasstrang relativ motornah untergebracht werden. Dies führt zu einer Verringerung des Kraftstoffverbrauchs. Ein HC-Doser wird zur nachmotorischen Einspritzung von Dieselmotorkraftstoff für die aktive Regeneration des Partikelfilters eingesetzt. Die Umsetzung des sekundär dosierten Kraftstoffs zur Einleitung der aktiven Regeneration erfolgt auf dem DOC. In den in dieser Arbeit durchgeführten Realalterungsstudien wird ein dem DOC vorgestellter PreDOC eingesetzt, der für die Bewertung der Katalysatoraktivitäten in den stationären Betriebspunkten am Motorenprüfstand aus dem Aufbau entfernt wird, um einen möglichen Einfluss auf die Aktivität der nachfolgenden Komponenten auszuschließen. Prinzipiell erhöht der PreDOC das Temperaturniveau vor DOC während der aktiven Regenerationsphasen durch einen Teilumsatz des sekundär dosierten Kraftstoffs [91]. Der PreDOC ist aufgrund seines geringen Volumens vor allem bei niedrigen Abgasmassenströmen wirkungsvoll. Bei hohen Abgasmassenströmen ist der Stofftransport zur Katalysatoroberfläche stark limitiert, so dass nur ein sehr geringer Umsatz erreicht wird.

Durch die AdBlue-Dosiereinheit zwischen Partikelfilter und SCR-Katalysator wird das Reduktionsmittel für die Stickoxidreduzierung zur Verfügung gestellt. Vorteilhaft wirkt sich durch die NO_2 -Bildung über DOC und cDPF die Anordnung des SCR-Systems nach Partikelfilter aus. Hingegen wird die erforderliche DeNO_x -Betriebstemperatur durch die hohe thermische Masse des Partikelfilters erst verzögert erreicht. Weiterhin besteht das Risiko einer thermischen Beschädigung des DeNO_x -Systems durch unkontrollierte Filterregenerationen sowie ein reduziertes NO_x -Minderungspotenzial in Kaltstartphasen. Aufgrund der höheren Temperaturbeständigkeit ist ein Zeolith-SCR im Vergleich zum heute in Europa eingesetzten Vanadium-SCR für diese Anordnung vorzuziehen. Nachteile der zeolithbeschichteten SCRs sind die Abhängigkeit vom hohen NO_2 -Anteil im niedrigen Temperaturbereich und die Kosten [89]. Einen Schutz gegen Ablagerung von Rußteilchen und anorganischen Vergiftungskomponenten auf der Beschichtung des DeNO_x -Systems bietet der vorgeschaltete Dieselpartikelfilter.

3 Stand der Technik zur Katalysatordeaktivierung

3.1 Übersicht zur Katalysatordeaktivierung

Die Langzeitstabilität von Abgasnachbehandlungssystemen ist aufgrund der sehr langen Lebensdauer ein entscheidender Parameter für die Anwendung im Nutzfahrzeugbereich. Um die Emissionsvorschriften während der gesamten Lebensdauer zu erfüllen, werden stabilisierte und hoch aktive Katalysatormaterialien eingesetzt. Dennoch verringert sich die Aktivität und die Selektivität der Katalysatoren mit zunehmender Betriebszeit durch diverse Deaktivierungsvorgänge.

Die Deaktivierung von Katalysatoren ist ein komplexer Vorgang. In dieser Arbeit wird die Deaktivierung als ein Phänomen beschrieben, bei dem sich die Struktur und der Zustand des Katalysators ändert. Die Mechanismen führen zu einer Verringerung der katalytisch aktiven Zentren auf der Katalysatoroberfläche und somit zu einem Aktivitätsverlust. Die Reduktion der katalytischen Aktivität wird maßgeblich durch chemische und physikalische Effekte, die zu einer Änderung der Struktur und der Zusammensetzung der katalytischen Oberfläche führen, bestimmt. Im Allgemeinen werden drei Deaktivierungskategorien unterschieden; die mechanische, chemische und thermische Alterung von Katalysatoren [92, 93]. Nach Carol et al. wird zudem das „Fouling“ als eine weitere Kategorie unterschieden [94]. Das „Fouling“ wird nach [92, 93] in die mechanische Deaktivierung eingegliedert. Eine Möglichkeit den Typ der Deaktivierung und die dazugehörigen Deaktivierungsmechanismen zu kategorisieren ist in Tabelle 3.1 dargestellt.

Die thermische Deaktivierung tritt besonders bei hohen Abgastemperaturen auf, welche entweder durch hohe Motorlasten oder während der aktiven Regeneration des Dieselpartikelfilters entstehen. Der Aktivitätsverlust durch die chemische Vergiftung entsteht im Gegensatz zur thermischen Alterung bei niedrigeren Abgastemperaturen und wird vor allem durch Vergiftungskomponenten aus dem Kraftstoff oder dem Motorenöl verursacht. Um den negativen Einflüssen der chemischen Alterung entgegenzuwirken, ist ein niedriger Motorenölverbrauch oder Additivpackages für Motorenöle mit geringeren Mengen an potentiellen Vergiftungskomponenten hilfreich [95]. Die mechanische Deaktivierung kann entweder durch ungewollte Kohlenstoffablagerungen auf der Katalysatoroberfläche oder einen Katalysatorabrieb hervorgerufen werden.

Im konventionellen Fahrzeugbetrieb wird heutzutage die Deaktivierung der katalytischen Bauteile hauptsächlich durch die thermischen und chemischen Mechanismen, nicht aber durch mechanische Ursachen und Fouling hervorgerufen [96]. Aus diesem Grund wird in der vorliegenden Arbeit der

Fokus auf die thermische und chemische Alterung gelegt.

Tabelle 3.1: Typ und Mechanismus der Desaktivierung von Katalysatoren [94]

TYP	DESAKTIVIERUNGSMECHANISMUS
THERMISCH	Edelmetallsinterung
	Washcoatsinterung
	Wechselwirkungen zwischen Edelmetall und Washcoat/Träger
	Bildung von Metallegierungen
	Metallverflüchtigung (Verdampfung)
	Veränderung der Edelmetalloberfläche (Kristallstruktur)
	Edelmetalloxidation
CHEMISCH	Vergiftung: Irreversible Adsorption oder Reaktion von Vergiftungskomponenten auf/mit dem Washcoat (selektiv und nicht selektiv)
	Inhibierung: Reversible Adsorptionskonkurrenz von Vergiftungs-Precursors
	Rekonstruktion der katalytischen Oberfläche durch Vergiftungselemente
	Physikalisch/chemische Blockierung der Porenstruktur
MECHANISCH	Thermoschock
	Abrieb
	Unzureichende Festigkeit
FOULING	Kohlenstoffablagerungen (Verkokung)

Im Allgemeinen ist die Desaktivierung von Katalysatoren ein unvermeidbarer Prozess, bei der sich die Auswirkung zeitlich stark unterscheiden kann [97]. Dabei kann es zu einem separaten oder gleichzeitigen Auftreten der Desaktivierungsmechanismen sowie Wechselwirkungen der Mechanismen untereinander kommen, die letztendlich alle zu einer Verringerung der katalytisch aktiven Zentren führen. Nach Bartholomew [92] können einige unmittelbare und drastische Konsequenzen der Desaktivierung vermieden, verzögert oder sogar umgekehrt werden. Eine der Methoden, die Lebensdauer von Katalysatoren zu verlängern, ist die Vermeidung oder Vorbeugung der Desaktivierung. Mögliche Maßnahmen bestehen in der Reduzierung der Vergiftungselemente im Schmieröl und Kraftstoff auf ein akzeptables Niveau oder der Entwicklung von katalytischen Komponenten mit höherer Resistenz gegen chemische und thermische Desaktivierungsmechanismen [98].

Die Kosten des Abgasnachbehandlungssystems werden stark durch den Edelmetallgehalt der Katalysatoren beeinflusst. Daher besteht bei der Entwicklung von Abgaskatalysatoren ein großes Interesse darin, einen geringen Edelmetallgehalt und eine möglichst hohe Aktivität und Langzeitstabilität für die Katalysatoren zu erreichen. Um der thermischen Alterung entgegenzuwirken, werden heutzutage Pt-haltige Oxidationskatalysatoren mit hohen Edelmetallgehalten eingesetzt [99]. Eine Möglichkeit, die Kosten für das Edelmetall zu reduzieren, ergibt sich aus dem Ersatz des wesentlich teureren Platins

durch das kostengünstigere Palladium [99, 100]. Palladium weist im Gegensatz zu Platin eine höhere Resistenz gegen thermische Alterung unter oxidierenden Bedingungen auf [101]. Hingegen zeichnet sich Platin wiederum durch eine höhere Aktivität aus [102]. Nachteil eines hohen Palladiumgehalts ist zudem die geringere Resistenz gegen Vergiftungserscheinungen. Ein hohes NO_2 -Bildungspotential des Oxidationskatalysators, das die passive Regeneration und den NO_x -Umsatz nachfolgender Komponenten positiv beeinflusst, ist maßgeblich vom Platingehalt der Gesamtbeladung abhängig. Eine gleichzeitige hohe thermische Stabilität und ein ausgeprägtes Aktivitätsverhalten des Katalysators wird durch eine gezielte Abstimmung der Gesamtbeladung sowie des Edelmetallverhältnisses von Platin zu Palladium erreicht. Ein ausgeprägtes Verständnis für die Alterungsmechanismen und das Alterungsverhalten des Abgasnachbehandlungssystems unter realen Bedingungen ist ein Schlüsselement, um eine falsche Systemauslegung zu vermeiden. Weiterhin ermöglicht dies, eine ausreichende, aber gleichzeitig nicht zu hohe Edelmetallbeladung für die Systemauslegung zu wählen und somit eine Kosteneinsparung zu erzielen.

3.2 Thermische Desaktivierung

Im Nutzfahrzeugsektor kommt der thermischen Desaktivierung der Katalysatoren aufgrund der Verwendung von geschlossenen Partikelfiltern eine immer größere Bedeutung zu. Die aktive Regeneration des Filters geht durch die starke Exothermiebildung während der Umsetzung von Kohlenwasserstoffen auf dem Dieseloxidationskatalysator mit einer hohen thermischen Belastung aller Komponenten einher.

Edelmetallsinterung

Eine hohe Temperaturbelastung in oxidierender Atmosphäre führt zur Edelmetallsinterung, welche mit einem Rückgang der katalytisch aktiven Oberfläche und einem Aktivitätsverlust durch eine verringerte Zugänglichkeit zu den aktiven Zentren verbunden ist [103]. Die treibende Kraft für den Sinterungsprozess liegt in der Reduzierung der Oberflächenenergien [104, 105]. Für frische Katalysatoren mit fein dispersen Edelmetall und hoher Washcoatoberfläche sind die freien Oberflächenenergien am höchsten. Mit abnehmender Edelmetalldispersion und Washcoatoberfläche verringert sich die freie Oberflächenenergie bei einer gleichzeitigen Reduktion der katalytischen Aktivität.

Das Sinterungsverhalten ist nach [106] abhängig von der Gasatmosphäre und dem Edelmetallgehalt. Neben diesen Faktoren wird der Sinterungseffekt durch die Anwesenheit von Wasserdampf begünstigt [92, 107]. Der Einfluss der Temperatur und des Pt-Gehalts auf die Dispersion eines Pt/ Al_2O_3 -Katalysators bei Sauerstoff- bzw. Wasserstoffatmosphäre wurde von Bartholomew [108] beschrieben und zeigt zu Beginn einen starken exponentiellen Verlust der Dispersion, die mit zunehmender Zeit in eine sich nicht weiter ändernde Dispersion mündet. Die Sinterungsgeschwindigkeit nimmt nach Tschamber et al. [109] mit zunehmender Temperatur stark zu und wird bei Temperaturen über 600°C relevant. Insgesamt treten bei der Edelmetallsinterung zwei negative

Effekte auf. Einerseits verringert sich die Katalysatoraktivität durch die Reduzierung der Anzahl an aktiven Zentren für Adsorption- und Reaktionsvorgänge, wodurch andererseits die Speicherkapazität der Katalysatoroberfläche für Vergiftungskomponenten negativ beeinflusst wird [110]. Der Aktivitätsverlust wird durch eine Agglomeration und Koaleszenz von kleineren Metallkristalliten hin zu größeren mit geringeren Oberflächen- zu Volumenverhältnissen verursacht [111]. Die Edelmetallpartikelgrößen zweier identischer DOCs aus einem Abgasnachbehandlungssystem bestehend aus einem DOC und cDPF im Zustand „degreened“ (vgl. auch Abschnitt 5.4.1) und im Fahrzeug gealterten Zustand sind in Abbildung 3.1 dargestellt. Die Ergebnisse aus [63] zeigen, dass die Edelmetallpartikel im gealterten Zustand nach 890 aktiven Regenerationen des Partikelfilters deutlich größer sind.

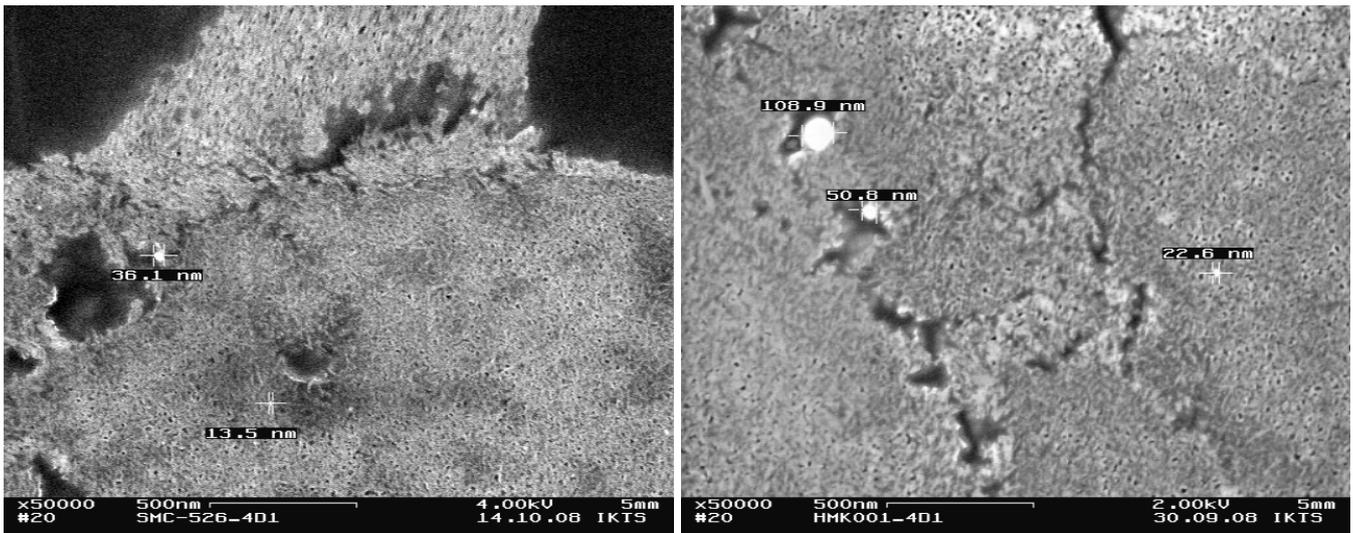


Abbildung 3.1: Sinterung von Edelmetallpartikeln (links: DOC nach Degreeningprozess, rechts: Im Fahrzeug real gealterter DOC nach 890 aktiven Regenerationen)

Der Sinterungseffekt des Edelmetalls wird im Allgemeinen durch zwei verschiedene Modelle erklärt, dem kristallit (crystallite-migration [112]) und dem atomaren (atomic-migration [113]) Modell. Entsprechend dem „atomic-migration-Modell“ wird der Sinterungseffekt durch Ablösen von Metallatomen eines Kristallits und dem Wandern der Atome entlang der Oberfläche oder in der Gasphase beschrieben. Größere Edelmetallpartikel entstehen durch Kollision der umherwandernden Atome mit anderen Kristallen auf Kosten der kleineren Kristallite. Beim „crystallite-migration-Modell“ wird die Sinterung durch das Wandern der Kristallite erklärt. Durch das Zusammentreffen und die Koaleszenz zweier Kristallite entstehen größere Edelmetallkristallite [92, 111]. Mit Zunahme der Edelmetallpartikelgröße ist bei der Edelmetallpartikelmigration bzw. -koaleszenz bei gleicher Sinterungstemperatur ein Gleichgewichtszustand zu erwarten [114]. Hingegen tritt bei der Ostwald-Reifung die Sinterung, wie beim atomaren Modell bereits erwähnt, durch die Bewegung der Atome oder Clustern von kleinen Edelmetallpartikeln hin zu größeren auf und nicht durch die Bewegung der Edelmetallpartikel. Der Mechanismus der Ostwald-Reifung impliziert, dass kleine Edelmetallpartikel durch den Transport der Atome hin zu größeren Edelmetallpartikeln schrumpfen. Daher werden kleinere Edelmetallpartikel kontinuierlich während des Sinterungsprozesses weiter

verkleinert [114]. Moulijn et al. [97] besagen, dass die Sinterung stark temperaturabhängig ist und der zugrundeliegende Mechanismus für die Sinterung die Oberflächendiffusion oder bei ausreichend hohen Temperaturen die Bewegung größerer Agglomerate ist. Darüber hinaus ist bekannt, dass Platinoxid flüchtig ist und dies zu einem verstärkten Übergang führen kann. Mit zunehmender Sinterungstemperatur und -zeit kommt es zu einer Verschiebung der Kristallmigration hin zur atomaren Bewegung der Edelmetallpartikel [115]. Die Migration bzw. Mobilität von Platinoxiden ist im Vergleich zu Oxiden des Palladiums höher. Palladium bildet stabilere Oxide [116]. Unter sauerstoffreichen Alterungsbedingungen kann durch eine Platin-Palladium-Legierung die Sinterung der Edelmetalle durch die Unterdrückung der Bildung von flüchtigen Platinoxiden gemindert werden [117].

In experimentellen Untersuchungen von [118] wird die stabilisierende Wirkung von Pt/Pd-Formulierungen im Vergleich zu rein Pt-beschichteten Oxidationskatalysatoren in Bezug auf das Zündverhalten von sekundär dosiertem Kraftstoff nach thermischer Alterung bei 800 °C für 16 h dargestellt. Auch hinsichtlich der NO₂-Bildungsaktivität zeigt sich eine Stabilisierung der Aktivität bei Verwendung eines Palladiumanteils in der Beschichtung. Der Einfluss des PGM-Verhältnisses (PGM = Platingruppenmetall) auf die NO₂-Bildungsaktivität über einem nicht mit Ruß beladenen Partikelfilter in Abhängigkeit einer thermischen Ofenalterungsstudie ist in Abbildung 3.2 illustriert [63]. Es zeigt sich bereits mit Zugabe eines geringen Palladiumgehalts zu der Beschichtung eine stark verringerte Abnahme in der NO₂-Bildungsaktivität nach anfänglicher Alterung. Mit zunehmender Alterungsdauer stabilisiert sich bei allen Beschichtungsvarianten das Aktivitätsverhalten.

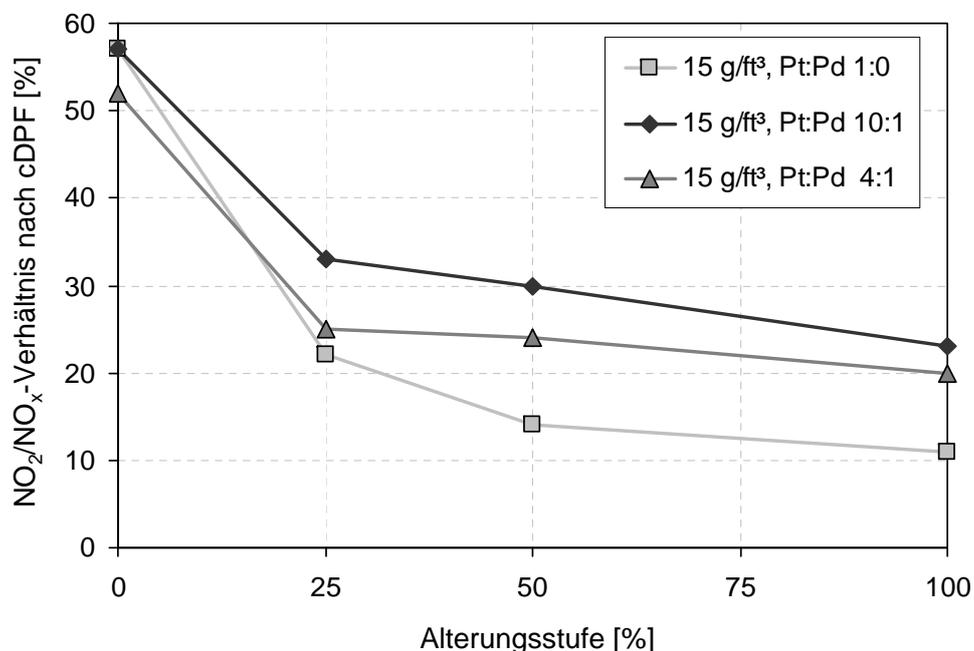


Abbildung 3.2: Einfluss des PGM-Verhältnisses auf die NO₂-Bildungsaktivität [63]

Einfluss der Edelmetalldispersion und Edelmetallpartikelgröße auf die Aktivität

Im Allgemeinen wird durch die thermische Alterung die katalytische Aktivität reduziert. Einerseits

nimmt die katalytische Aktivität von Pt-Partikeln mit dem Verlust der spezifischen Oberfläche ab. Dies geht mit der verringerten Anzahl der zur Verfügung stehenden aktiven Zentren einher. Andererseits kann sich die katalytische Aktivität von Pt-Partikeln mit der Edelmetallpartikelgröße ändern [109]. Besteht bei einer Reaktion eine Abhängigkeit zwischen der intrinsischen Aktivität und dem Edelmetallpartikeldurchmesser, spricht man von einer struktursensitiven Reaktion. Bei einer struktursensitiven Reaktion kann neben der Aktivität auch die Selektivität von der Edelmetallpartikelgröße beeinflusst werden [119]. Der Grund einer Struktursensitivität liegt in der unterschiedlichen Aktivität von katalytischen Zentren auf Flächen im Vergleich zu denen an Kanten oder Ecken [120]. In Abhängigkeit des Edelmetallpartikeldurchmessers verändert sich das Kanten zu Flächenverhältnis, so dass dies eine Auswirkung auf die katalytische Aktivität haben kann. Wird ein kritischer Durchmesser überschritten, wird die katalytische Aktivität insensitiv gegenüber dem Edelmetallpartikelgrößenwachstum aufgrund einer nur noch geringen Variation des Strukturverhältnisses [121].

Laut [120] kann unter stöchiometrischen Bedingungen für die CO-Oxidation bei Edelmetallpartikeln größer 2,5 nm von einer strukturinsensitiven Reaktion ausgegangen werden. Die Struktursensitivität einer Propenoxidation ist im Vergleich zur Kohlenmonoxidoxidation wesentlich geringer [122]. Hingegen gilt die NO-Oxidation als struktursensitiv, wobei die intrinsische Aktivität mit zunehmenden Edelmetallpartikeldurchmesser zunimmt [123, 124]. Dies steht in Übereinstimmung mit Untersuchungen von [125, 126], in denen die intrinsische Aktivität der Oxidation von NO zu NO₂ mit abnehmender Dispersion zunimmt. Eine mögliche Ursache für die höhere intrinsische Aktivität größerer Pt-Partikel ist nach [123, 127] darin begründet, dass unter oxidierenden Bedingungen kleinere Edelmetallpartikel bei höherer Dispersion mehr Platinoxid bilden, welches inaktiver ist. Die intrinsische Aktivität wird im Vergleich zum Trägermaterial bestehend aus Aluminium oder Silizium, der Porosität und den Verunreinigungen des Trägermaterials am stärksten durch die Pt-Dispersion beeinflusst [125]. Gemäß Xue et al. [128] ist die Abhängigkeit der NO-Oxidation vom Pt-Partikeldurchmesser auf Pt/SiO₂-Katalysatoren stärker als der Effekt für Pt/Al₂O₃-Katalysatoren. Nach Schmitz et al. [124] besteht ein Trade-off zwischen der Erhöhung der Pt-Dispersion für die Erreichung der maximalen aktiven Oberfläche und der Verringerung der intrinsischen NO-Oxidationsrate für kleine Pt-Partikel. In Untersuchungen an DOCs bei denen keine Pt-Partikeln kleiner 8 nm detektiert wurden, wurde durch Simulationen gezeigt, dass die Annahme einer Strukturinsensitivität zulässig ist [129]. In diesem Fall ist die Katalysatoraktivität direkt proportional zur Anzahl der zugänglichen, katalytisch aktiven Zentren. Die spezifische Pt-Oberfläche kann dann mittels CO-Chemisorption bestimmt werden.

Inhibierung der Edelmetallsinterung

Die Inhibierung der Pt-Sinterung wird nach [130, 131] von der Stärke der Bindung zwischen Edelmetall und Trägermaterial (Pt-O-M) beeinflusst. Im Fall von Pt/Al₂O₃ ist die Wechselwirkung zwischen Pt und Al₂O₃ schwach, so dass die Pt-Partikel im Vergleich zu Pt auf Ce-basiertem Trägermaterial aufgrund der starken Pt-O-Ce Bindung einfacher sintern. Die Sinterung der Edelmetalle wird

weiterhin durch die Form und Größe der Kristalle, der Rauigkeit des Trägers, die Porengröße und die Verunreinigungen im Träger oder Edelmetall beeinflusst [111]. Unter normalen Betriebsbedingungen ist die Edelmetallsinterung nicht reversibel. Lediglich mit nasschemischer Behandlung ist es möglich, eine Redispersion des Edelmetalls zu erhalten und die katalytische Aktivität wiederherzustellen [132].

Washcoatsinterung

Die thermische Katalysatordeaktivierung führt neben einer Edelmetallsinterung auch zu einem Zusammenbrechen der Washcoatstruktur. Das meist verwendete Trägermaterial für katalytisch aktive Edelmetalle ist Aluminiumoxid. Der Sinterprozess wird durch eine Phasenumwandlung des Aluminiumoxids begleitet, wodurch die spezifische Oberfläche reduziert wird. Die Temperatur, bei der es zur Washcoatsinterung kommt, hängt von der Textur, der Größe der Washcoatpartikel und der Morphologie des Washcoats ab. Das hoch-poröse γ -Al₂O₃ ist wesentlich instabiler als das unporöse α -Al₂O₃ [97]. Schrittweise wird das poröse γ -Al₂O₃ von δ -Al₂O₃ zur nicht porösen und stabilen α -Phase über θ -Al₂O₃ umgewandelt. Diese Washcoatsinterung führt zu einem Zusammenbrechen der Washcoatporenstruktur, so dass es zum Einschluss bzw. Abkapselung der katalytisch aktiven Zentren kommt. Infolgedessen wird die Zugänglichkeit zu den aktiven Zentren verringert und die katalytische Wirkung reduziert [133]. Um dem Sintern des Trägermaterials entgegenzuwirken und die Stabilität des Washcoat zu verbessern, werden verschiedene Additive wie BaO, CeO₂, La₂O₃ and ZrO₂ verwendet [134]. Eine Studie an real gealterten DOCs aus einem kombinierten Abgasnachbehandlungssystem mit DOC und DPF zeigt eine Abnahme der spezifischen Oberflächen mit zunehmender Anzahl an aktiven Regenerationen des Partikelfilters, wobei keine direkte Korrelation zwischen beiden Größen besteht. Hierbei nimmt die Pt-Kristallitgröße durch Sinterungseffekte zu, ohne jedoch direkt mit der Anzahl an aktiven Regenerationen zu korrelieren. In Richtung der Austrittsseite der DOCs werden größere Pt-Kristallite aufgrund der höheren Abgastemperaturen im Austrittsbereich des DOCs während der aktiven Regenerationen des Partikelfilters detektiert [135]. Abgesehen von der Sinterung des Edelmetalls und des Washcoats führen einige andere Prozesse zu einer thermischen Desaktivierung der Katalysatoren, die im Rahmen dieser Arbeit nicht näher verfolgt werden. Dies sind unter anderem die unerwünschten Wechselwirkungen der Edelmetalle mit dem Washcoat [134] oder die Materialverdampfung bei sehr hohen Temperaturen [136].

Thermische Alterung von SCR-Katalysatoren

Die hydrothermale Stabilität von SCR-Katalysatoren ist ebenfalls ein kritischer Gesichtspunkt seit dem Einsatz von Dieselpartikelfiltern mit aktiver Regenerationsstrategie. Bei Fe-Zeolith-SCR-Katalysatoren bewirkt die hydrothermale Alterung eine Dealumination und Agglomeration von Eisen in der Fe-ZSM5-Gitterstruktur. Die Dealumination von ZSM5 resultiert in einer Zunahme des Si/Al-Verhältnisses und einer Abnahme der Oberflächenazidität der Zeolithe, die zu einer Desaktivierung führt [137]. Die Dealumination initiiert die Abnahme der aktiven Fe-Zentren durch die Bildung von Fe-Agglomeraten, wobei diese die unmittelbare Ursache für Katalysatordeaktivierung darstellt [138].

Indessen führt bei Cu-Zeolith-SCR-Katalysatoren eine hydrothermale Alterung in Kombination mit einer Harnstoffwasserlösung zu einer stärkeren Alterung im Vergleich zu einer rein hydrothermalen

Alterung aufgrund einer vermutlich höheren Dealuminiationsrate der Zeolithe [139]. Untersuchungen von Cheng et al. [140] an einem gealterten Cu-Zeolith-SCR aus einem DOC-SCR-DPF-System zeigen eine signifikante Abnahme der Washcoatoberfläche im Eintrittsbereich aufgrund einer möglichen Sinterung des Washcoats durch hohe Abgastemperaturen während der aktiven Regeneration des Partikelfilters.

Vanadiumbasierte SCR-Katalysatoren besitzen im Allgemeinen eine geringe thermische Stabilität und Niedertemperaturaktivität als metallausgetauschte Zeolithkatalysatoren, wie z.B. Fe-ZSM5. Temperaturen über 550 °C führen durch einen signifikanten Oberflächenverlust des Trägeroxids zu starken Alterungserscheinungen. Zusätzlich besteht bei Temperaturen über 650 °C die Gefahr der Freisetzung von Vanadiumpentoxid. In einigen Ländern gilt Vanadium als gesundheitsschädlich.

Nach Verdier et al. [141] zeigen Cer-haltige Zirkonoxid-Katalysatoren eine vergleichbare SCR-Aktivität wie herkömmliche Fe-ZSM5-Katalysatoren im Frischzustand aber eine geringere Alterung mit höherem NO_x-Umsatz bei rein NO-haltiger Gaszusammensetzung. Zirkonoxid besitzt die Fähigkeit, Ammoniak zu adsorbieren und NO_x mit einer hohen Selektivität zu N₂ zu katalysieren.

3.3 Chemische Desaktivierung

Die chemische Desaktivierung resultiert überwiegend aus der Ablagerung von Vergiftungselementen aus dem Kraftstoff und dem Motorenöl. Eine Akkumulation der anorganischen Bestandteile auf der katalytischen Oberfläche führt zu einer Blockierung der aktiven Zentren und einer katalytischen Aktivitätsverminderung [142]. Ein anderer Effekt der chemischen Desaktivierung ist die Unterbindung der Edelmetallsinterung durch die Vergiftungsablagerung, die eine Bewegung der Edelmetallpartikel in den Washcoat unterdrückt [143]. Typische Vergiftungselemente aus dem Motorenöl und Kraftstoff sind Schwefel, Phosphor, Zink, Kalzium und Magnesium [144–146]. Im Vergleich zu den Reaktionskomponenten aus dem Abgas besitzen die Vergiftungselemente einen höheren Adsorptionskoeffizienten, so dass die Reaktionskomponenten eine eingeschränkte Zugänglichkeit zu den aktiven Zentren erfahren [147]. Die Wechselwirkung zwischen den Vergiftungssubstanzen und den aktiven Zentren ist meist sehr stark und irreversibel. Selbst ein geringer Grad an Verunreinigungen kann schon zur Katalysatorvergiftung führen [111].

Die Vergiftung wird in die selektive und nicht-selektive Vergiftung eingeteilt. Bei der selektiven Vergiftung handelt es sich um einen katalytischen Aktivitätsverlust durch Chemisorption von Fremdstoffen auf den katalytisch aktiven Zentren oder durch Bildung von inaktiven Legierungen. Eine Vergiftung durch Chemisorption ist infolge einer Desorption der Vergiftungselemente von den aktiven Zentren mittels Wärmezufuhr reversibel, so dass die Katalysatoraktivität wiederhergestellt werden kann. Die nicht-selektive Vergiftung wird durch Ablagerung von Verschmutzungsstoffen, die nicht gezielt aktive Zentren bevorzugen, auf dem katalytischen Träger hervorgerufen. Diese Ablagerungen verringern die katalytisch aktive Oberfläche und den Zugang zu aktiven Zentren in den Poren [134]. Typische Vergiftungssubstanzen für die nicht-selektive Vergiftung sind Phosphor-

pentoxid bzw. Phosphorsäureschichten [148]. Gemäß Cabello Galisteo et al. [149] sind Schwefel und Phosphor hauptsächlich für die Desaktivierung von Dieseloxydationskatalysatoren verantwortlich. Diese Elemente sind in höheren Konzentrationen als andere Vergiftungskomponenten zu finden, so dass deren Wechselwirkung mit dem Katalysator erleichtert wird. Nachfolgend wird daher näher auf die Schwefel- und Phosphorvergiftung eingegangen.

Vergiftung durch Schwefel

Die schwefelinduzierte Desaktivierung von Katalysatoren ist eine Vergiftungsart, die sowohl durch eine thermische Behandlung als auch unter reduzierender Atmosphäre reversibel ist [150]. Der kraftstoffgebundene Schwefel bildet neben dem Schwefelanteil des Motorenöls eine potentielle Quelle der rohemissionsseitigen Schwefelemissionen, zu denen Schwefeldioxid (SO_2) und Schwefeltrioxid (SO_3) zählen. Im Kraftstoff liegt der Schwefel in Form von organischen Verbindungen wie z.B. Thiophen, Benzothiophen und Dibenzothiophen vor, die im Verbrennungsprozess vorwiegend in Schwefeldioxid umgewandelt werden [133]. Die Schwefelemissionen adsorbieren bei niedrigen Abgastemperaturen unter $300\text{ }^\circ\text{C}$ an den aktiven Zentren des Katalysators und reagieren mit dem Washcoat zu Aluminiumsulfaten. Dies führt zu einer Reduzierung der aktiven Washcoatoberfläche und einem Aktivitätsverlust [151]. Reduzierende Bedingungen führen zu einer Bildung von H_2S , welches ein starkes Vergiftungselement für metallische Oberflächen ist [152].

Im Vergleich zu Platin weist Palladium eine höhere Sensitivität gegenüber einer SO_x -Desaktivierung auf [153]. Beck [154] beschreibt den Einfluss von SO_2 unter stöchiometrischen Laborbedingungen an Pd-Katalysatoren mit einem Anstieg der CO- und HC-Light-off-Kurven mit Zunahme der Schwefelkonzentrationen. Eine sehr starke Desaktivierung tritt jedoch bereits bei niedrigen Konzentrationen auf und erhöht sich nur noch geringfügig bei höheren SO_2 -Konzentrationen. Anders als Platin kann Palladium direkt mit den Schwefeloxiden unter Bildung von Palladiumsulfat (PdSO_4) reagieren [102]. Palladiumsulfat kann durch Spill-over-Effekte auf das Trägermaterial übergehen und Aluminiumsulfate bilden [133]. SO_2 besitzt einen starken Desaktivierungseffekt für Edelmetalle, mit Ausnahme von Platin. Nach Neyestanaki [133] katalysiert Platin die Oxidation von SO_2 zu SO_3 . Die Reaktion wird durch die Bildung von NO_2 aus NO mit O_2 katalytisch beschleunigt. Über die reaktionsfähige Zwischenverbindung NO_2 wird unter Freisetzung von NO das Reaktionsprodukt SO_3 gebildet [155]. Bei Platin basiert die SO_x -Kontamination auf einer sulfidischen Vergiftung der Edelmetallbeschichtung durch das primär gebildete SO_2 , diese ist thermisch reversibel [156]. Zudem kann das an Platin gebildete Schwefeltrioxid durch Aufnahme von Wasser aus dem Abgas als Schwefelsäure von den hoch oberflächigen Trägeroxiden adsorbiert werden. Die zugängliche aktive Oberfläche wird durch Verblocken des Porensystems verringert. Die Aufnahmefähigkeit von Schwefel hängt von der zu Verfügung stehenden Oberfläche des Washcoats ab. Mit geringer werdender Oberfläche nimmt auch die Aufnahmefähigkeit von Schwefel ab [153].

Die Entschwefelungsintervalle für die Abgasnachbehandlung können durch den Einsatz von schwefelfreiem Kraftstoff deutlich verlängert werden, woraus sich wiederum eine geringere thermische Beanspruchung des gesamten Abgasnachbehandlungssystems ergibt. Mit den neuen Gesetzesvor-

schriften, die den Schwefelgehalt von Dieselmotoren auf 10 ppm begrenzen, kommen den aus dem Motorenöl stammenden Vergiftungselementen eine größere Bedeutung zu.

Vergiftung durch Phosphor

Die Nutzfahrzeugmotorenentwicklung stellt immer höhere Anforderungen an die Schmiermittel, um die Motorlebensdauer zu verlängern. Durch die Schmierstoffzusätze bzw. Additive, die bis zu 25 m/m-% der Öle ausmachen, kann die Haltbarkeit der Kolbenringe, der Laubuchse und des Ventiltriebes erhöht sowie Rückstände im Lader und Kühler verringert werden [157]. Zinkdithiophosphat (ZDDP - Zinc-Dialkyldithiophosphat) ist ein verschleißfestes, oxidans- und korrosionshemmendes Additiv von Schmierölen [98]. Im Verbrennungsmotorenbereich ist ZDDP eine Quelle der typischen katalytischen Vergiftungselemente von Phosphor und Zink [158]. Die Phosphorvergiftung ist ein kumulativer und irreversibler Prozess, dessen Vergiftungsgrad von verschiedenen Faktoren, wie den in den Katalysator eintretenden Phosphorverbindungen, dem Abgasmassenstrom und der Temperatur abhängt [76, 159]. Xu et al. [76] nehmen an, dass unverbrannte Ölkomponenten zu einer stärkeren Vergiftung im Vergleich zu verbrannten Ölkomponenten, besonders bei der Ablagerung im niedrigen Temperaturbereich, führen.

Bei unverbranntem ZDDP, welches direkt in den Abgasstrang durch eine Öldosierung eingebracht wird, entsteht nach Bunting et al. [160] ein Überzug aus Zink und Phosphor auf der Washcoatoberfläche. Hingegen erfolgt bei dem am Verbrennungsprozess teilnehmenden ZDDP eine Vergiftung durch Diffusion des Phosphors bzw. der Phosphorsäure in den Washcoat. Bei der Phosphorvergiftung treten nach Rokosz et al. [159] an real gealterten Katalysatoren kristalline Ablagerungen von Zn-, Ca-, und Mg-Phosphaten auf der Oberfläche der Washcoatschicht und eine Ablagerung von Aluminiumphosphat (AlPO_4) innerhalb des Washcoats auf. Übereinstimmende Ergebnisse werden in [161] festgestellt, bei denen sich Zink ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, ZnO) und Magnesium ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$) in den Ablagerungen finden und Phosphor in den Washcoat diffundiert. Anderson et al. [162] haben eine hohe thermische Stabilität bis zu 700°C der Vergiftungselemente Phosphor, Zink und Kalzium festgestellt. Nach Bardasz et al. [163] lagern sich P, Zn und Ca in höheren Konzentrationen im Katalysatoreintrittsbereich ab. Mit zunehmender Katalysatorlänge verringern sich die Konzentrationen. Im Gegensatz dazu verteilt sich Schwefel gleichmäßiger über der Katalysatorlänge durch die Ablagerung aus der Gasphase und die höhere Mobilität auf der Katalysatoroberfläche. In den Untersuchungen aus [135, 164] ist aufgrund der reversiblen Eigenschaften von Schwefel, beeinflusst durch die aktive DPF-Regenerationshistorie, kein eindeutiges Ablagerungsprofil auf dem DOC festzustellen. Phosphor hingegen zeigt ein axiales und radiales Ablagerungsprofil mit abnehmenden Konzentrationen entlang der DOC-Länge und des Durchmessers. Eine direkte Korrelation der Phosphorkonzentration mit dem Ölverbrauch wurde nicht gefunden. Bei Zink, Zinkoxid oder auch Zinkphosphat wird gemäß [165] eine Ablagerung nur auf der Washcoatoberfläche festgestellt. Aufgrund der Bildung großer Vergiftungspartikel können diese nicht oder nur erschwert in den Washcoat eindringen. Gemäß Brett et al. [166] sind die Diffusionskoeffizienten von Phosphor höher als bei Zink, Kalzium und Magnesium, so dass Phosphor tiefer in den Washcoat eines Dreiwegekatalysators

eindringt. Der Mechanismus der DOC-Vergiftung durch Phosphor beginnt nach [167] vermutlich durch eine Adsorption von Phosphor auf der Katalysatoroberfläche, gefolgt von einer Migration des Phosphors in tiefere Washcoatschichten durch Festkörperdiffusion. In der Forschungsstudie „Dieselkatalysatordeaktivierung I + II“ [168] wurden DOC-Katalysatoren nasschemisch und durch Aerosole über die Gasphase mit unterschiedlichen Vergiftungselementen vergiftet. Die Ergebnisse zeigen, dass durch einen Eintrag von Chlorid in den Katalysator eine Agglomeration aktiver Edelmetallpartikel sowie ein starker Aktivitätsverlust verbunden sind. Eine Aerosolvergiftung mit Phosphor führt zu einer reduzierten Katalysatoroberfläche durch Porenblockierung, die wiederum in einer Stofftransporthinderung resultiert. Außerdem sind Alkalimetalle wie z.B. Kalzium aufgrund der Eintragsquellen aus Biodiesel, AdBlue[®] und der Ansaugluft für die Verringerung der Aktivität eines AGN-System von Bedeutung [168].

Nach Eaton et al. [169] ist die Ablagerung von Ruß auf der Washcoatoberfläche von DOCs hauptverantwortlich für die Verringerung der CO- und HC-Konvertierung. Im Gegensatz dazu führt eine Phosphorvergiftung zu keiner nennenswerten Veränderung im Aktivitätsverhalten.

Chemische Alterung von SCR-Katalysatoren

Die Untersuchungen von Cheng et al. [140] zeigen, dass durch den vorgeschalteten DOC die Ablagerungen am SCR-Katalysator von Zink und Phosphor gering sind und ein degressives Ablagerungsprofil über der Katalysatorlänge vorliegt. An Luft gealterte Zeolithe und durch Verdampfung einer Salzlösung ((NH₄)₂HPO₄) phosphorvergiftete Zeolithe in Pulverform zeigen eine Veränderung der Zeolithstruktur aufgrund von Dealumination und einem Eintrag von Phosphor in die mikroporöse Zeolithstruktur [170]. Vanadiumbasierte Katalysatoren gelten als hoch schwefelresistent, deren Desaktivierung hauptsächlich thermisch und durch Phosphorvergiftungen begründet ist [171]. Nach [172] sind Cu-Zeolith-Katalysatoren wesentlich sensibler gegenüber einer Schwefelkontamination als Fe-Zeolithe. Der Rückgang im NO_x-Umsatz wird vor allem bei Temperaturen unter 300 °C beobachtet. Die schlechte Niedertemperaturaktivität bis 375 °C bestätigen Untersuchungen von Blakemann et al. [173], bei denen adsorbierter Schwefel und schwer siedende Kohlenwasserstoffe (VOF) die katalytische Oberfläche blockieren und die Reaktion von NH₃ mit NO_x unterbinden. Nach Theis [174] kann der maximale NO_x-Umsatz von schwefelvergifteten und thermisch gealterten Cu- und Fe-Zeolithen unter mageren Bedingungen und höheren Abgastemperaturen wiederhergestellt werden. Bei ausreichendem NO₂-Angebot, bereitgestellt durch einen vorgeschalteten DOC, wird die SCR-Systemaktivität nach Vergiftung mit verschiedenen Ölen nach einer Studie von Shibata et al. [175] nicht stark beeinträchtigt. Bei tiefen Temperaturen kann nach Koebel et al. [176] eine Adsorption von Kohlenwasserstoffen auf dem SCR zu einer Inhibierung der SCR-Reaktion führen. Diese Art der Vergiftung ist bei ausreichend hohen Temperaturen reversibel. Gemäß Jen et al. und Cavataio et al. [177, 178] können Fe- und Cu-basierte NH₃-Katalysatoren durch Ablagerung von durch Verdampfung ausgetragenen Platin eines vorgeschalteten DOCs vergiftet werden. Die vorwiegenden Pt-Ablagerungen auf der SCR-Eintrittsseite führen durch die NH₃-Oxidation zu einer Bildung von NO_x und N₂O. Dadurch resultieren eine starke Desaktivierung der NH₃-SCR-Performance sowie ein negativer NO_x-Umsatz.

3.4 Mechanische Verblockung von Partikelfiltern

Die unverbrannten Rückstände in Partikelfiltern stammen aus Motorenöl-Detergentien, ZDDP sowie Antioxidantien und beeinträchtigen die Dauerhaltbarkeit von Partikelfiltern durch eine zunehmende Verfüllung [157]. Die Ascheansammlung im Filter führt zu einem Kraftstoffmehrverbrauch und Wirkungsgradeinbußen des Motors durch die Belegung der Filtrationsfläche und den ansteigenden Gegendruck [157, 179]. Filterreinigungen zu festgelegten Intervallen sind notwendig, um dieses Problem zu beheben. Nach Untersuchungen von McGeehan [180] besteht die Asche überwiegend aus anorganischen Additivelementen wie Ca, P, S, Zn, Mg und Mo sowie geringen Metallbestandteilen hervorgerufen durch den Verschleiß bzw. Abrieb des Motors wie Cr, Pb, Fe und Cu. Zusätzlich finden sich in der Asche Filtermaterialien zu denen Si, Al, Mg und Fe zählen, als auch Kohlenstoff und adsorbiertes Wasser. Zu über 90 % liegen die Elemente als Verbindung mit Sauerstoff vor. Die Asche besitzt kristalline Strukturen, wie Kalziumsulfat (CaSO_4), Zinkpyrophosphat (ZnP_2O_7) und Zink-Magnesium-Phosphat. In Abbildung 3.3 ist die Aschemasse von diversen Partikelfiltern als Funktion des Ölverbrauchs aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Aschemasse linear mit dem Ölverbrauch ansteigt.

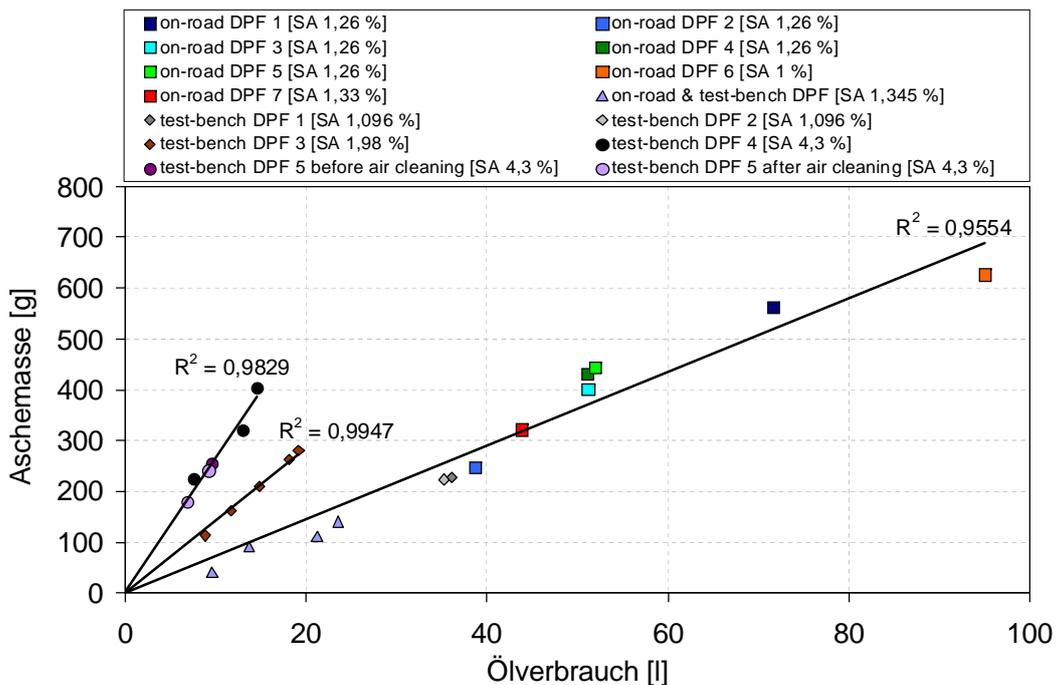


Abbildung 3.3: Aschemasse in Abhängigkeit des Ölverbrauchs und des Sulfatascheanteils [181]

Aschen aus Motorölen mit einem Sulfatascheanteil (SA) zwischen 1 % und 1,26 % folgen einer flacheren Trendlinie als Aschen aus Öl mit höheren Sulfatascheanteilen. Ein Sulfatascheanteil von 4,3 % führt zu einer ca. 4-fach höheren Aschezunahme im Vergleich zu Ölen mit 1 % Sulfatascheanteil. Konsistent zu Untersuchungen aus [179] ist anzunehmen, dass die Aschemenge im Filter direkt mit dem Ölverbrauch und dem jeweiligen Sulfatascheanteil des Öls korreliert. Alle Aschen aus Abbildung 3.3 enthalten Kalziumphosphate, in denen je nach Aschezusammensetzung verschiedene Elemente wie Kupfer, Eisen oder Magnesium eingelagert sind [182].

3.5 Alterungsprozeduren zur zeitlichen Raffung der Realalterung

Einflüsse auf den Alterungszustand des Katalysators im realen Fahrbetrieb besitzen die Expositionsdauer bzw. Laufleistung, die Alterungstemperatur, die Gasatmosphäre und die Vergiftungen [54]. Je nach Alterungszustand kann das Aktivitätsverhalten von Katalysatoren daher sehr unterschiedlich sein. Unter herkömmlichen Betriebsbedingungen im realen Fahrbetrieb ist der Aktivitätsverlust von Katalysatoren ein eher langwieriger Prozess. Mit zunehmender Laufzeit der Abgassysteme kommt es aufgrund von thermischer Belastung und Vergiftungseffekten der einzelnen Komponenten zu einem Aktivitätsverlust. Der Aktivitätsverlust der Systeme muss sowohl bei der Systemauslegung als auch bei der Betriebsstrategie beachtet werden, um eine Langzeitstabilität der Abgasnachbehandlungskomponenten zu gewährleisten. Um die Einhaltung der Emissionsvorschriften auch für gealterte Katalysatoren sicherzustellen und zu prüfen, werden Strategien und Zyklen für eine schnelle Katalysatoralterung entwickelt. Anhand zuverlässiger zeitreduzierter Alterungsprozeduren, auch als Rapid-Ageing-Verfahren bekannt, kann die thermische Stabilität und das Aktivitätsverhalten von gealterten Katalysatoren bewertet und für die Systemauslegung genutzt werden. Die Alterungsprozeduren können im Allgemeinen in drei Kategorien eingeteilt werden: Felderprobungsalterung, Motorenprüfstandsalterung und Ofenalterung [96].

Gealterte Komponenten aus Felderprobungsfahrzeugen stellen die realitätsnaheste, aber auch die kosten- sowie zeitintensivste Form der Alterungsprozeduren dar, um den Aktivitätsverlust von Katalysatoren zu bestimmen. Zur Kosten- und Zeitersparnis werden beschleunigte Prüfstandsverfahren für die Alterung von Abgasnachbehandlungskomponenten entwickelt. Neben der thermischen Belastung der Komponenten am Prüfstand wird auch der Effekt der Vergiftungselemente durch den Motorenölverbrauch berücksichtigt [158]. Um den Vergiftungsprozess des Katalysatorsystems zu beschleunigen, können drei Methoden verwendet werden. Einerseits kann der Kraftstoff mit den gewünschten Öladditiven dotiert werden. Aufgrund der vollständigen Verbrennung der Ölspezies gilt diese Art der Vergiftung als relativ mild und führt fast zu keiner Verringerung der katalytischen Oberfläche [76]. Andererseits kann statt der Verwendung herkömmlichen Motorenöls ein Öl mit höheren Additivanteilen eingesetzt werden. Die dritte Methode ist eine direkte Eindosierung des Motorenöls in das Abgassystem. In allen Fällen wird beabsichtigt, das Abgasnachbehandlungssystem einer hohen Menge an Vergiftungselementen auszusetzen, um die Ablagerung auf der katalytischen Oberfläche und den Aktivitätsverlust zu beschleunigen [95].

Neben der Fahrzeug- und Prüfstandsalterung ist die Methode der thermischen bzw. hydrothermalen Ofenalterung verbreitet. Nachteil der Ofenalterung ist das homogene Temperaturprofil im Katalysator im Vergleich zum stetig alternierenden Temperaturprofil entlang der Katalysatorlänge unter realen Betriebsbedingungen. Zudem kommt es unter realen Fahr- und Prüfstandsbedingungen neben der thermischen Desaktivierung der Katalysatoren zur einer Katalysatorvergiftung durch Vergiftungskomponenten aus Kraftstoff und Öl, wodurch die Katalysatoraktivität zusätzlich

reduziert wird. Diese Effekte werden durch eine Ofenalterungsprozedur nicht abgebildet. Generell muss daher festgehalten werden, dass die Alterungsbedingungen nicht notwendig miteinander vergleichbar sind und ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen gealterten Fahrzeug-, Prüfstand- und Ofenkatalysatoren nicht gegeben ist. Dennoch bleibt die Ofenalterungsprozedur die kostengünstige Methode, um eine rein thermische und zeitreduzierte Alterung darzustellen und die Systemauslegung zu überprüfen. Im Allgemeinen werden Ofenalterungen bei 600 °C bis 900 °C durchgeführt [183].

Vorgehensweise zur Entwicklung einer realitätsnahen Ofenalterungsprozedur

Ein kombiniertes Abgasnachbehandlungssystem bestehend aus DOC, cDPF und DeNO_x-System ist hohen Abgastemperaturen, überwiegend während der aktiven Regeneration des Partikelfilters ausgesetzt. Somit wird die thermische Desaktivierung der Katalysatoren durch die gesamtzeitliche Belastung unter diesen Bedingungen stark beeinflusst. Für Medium-Duty-Anwendungen liegt die Gewährleistung für die Lebensdauer der Fahrzeuge bei 500 000 Meilen oder 10 Jahren Betriebszeit, wobei sich die Regenerationshäufigkeiten für Nutzfahrzeuge im Stadt- und Fernverkehrszyklen aufgrund der verschiedenen Randbedingungen und der sich ergebenden Abgastemperatur stark unterscheiden können. Die niedrigen Lasten und Drehzahlen im Stadtzyklus führen zu geringen Abgasmassenströmen, welche wiederum niedrige Raumgeschwindigkeiten in den Komponenten zur Folge haben. Als Resultat ist der Wärmetransport innerhalb der Komponenten eingeschränkt. Daher werden die maximalen inneren Temperaturen während einer aktiven Regeneration des Partikelfilters und schlagartigen Lastwechseln von hohen Lasten zu Leerlaufasten, auch unter dem Begriff „drop to idle“ geläufig, erreicht. In diesen Betriebsbedingungen kommt es aufgrund des niedrigen Abgasmassenstroms zu einem Wärmestau im Partikelfilter und gleichzeitig zu hohen Temperaturgradienten, die thermische Spannungen im Substrat bewirken und eine starke Belastung für das Material bedeuten [44]. Diese hohen Abgastemperaturen resultieren in einem Aktivitätsverlust der Komponenten. Unter Fernverkehrsbedingungen verlaufen die inneren Temperaturen in den Komponenten während einer aktiven Regeneration durch den hohen Abgasmassendurchsatz auf einem niedrigeren Niveau. Zudem kann die aktive Regeneration zügiger durch die konstante Betriebsweise abgeschlossen werden. Bei der Entwicklung von AGN-Systemen kann durch Messdatenaufzeichnung anhand von Thermoelementen in den Katalysatoren und den Partikelfiltern das Temperaturprofil während der aktiven Regeneration untersucht werden. Des Weiteren kann der Einfluss von verschiedenen Regenerationsstrategien und Betriebsbedingungen bewertet werden. Die aktive Regeneration basiert dabei meist auf einer zeit- und temperaturgesteuerten Rampe. Mittels statistischer Messdatenauswertung der Temperaturprofile durch Klassifizierung der Temperaturen in Temperaturintervalle kann eine Temperaturhistorie und ein Alterungsprofil der einzelnen Komponenten während einer aktiven Regeneration abgeleitet werden und die zu erwartende thermische Belastung über der Lebensdauer aufsummiert werden. Die Annahme, dass die thermische Alterung der Komponenten überwiegend durch die maximalen Temperaturen innerhalb der Bauteile verursacht wird, ermöglicht eine zeitliche Reduzierung der Ofenalterung. Eine in Dauer und Maximaltemperatur vergleichbare Ofenalterung stellt eine Möglichkeit für eine zeit- und kostenreduzierte Überprüfung der Systemauslegung dar.

4 Experimenteller Aufbau

Die Auswirkungen der Desaktivierung von Abgasnachbehandlungskomponenten werden im Rahmen dieser Arbeit am Vollmotorenprüfstand ausführlich untersucht. Es werden sowohl Experimente am Teilsystem DOC und cDPF als auch Versuche am Gesamtsystem inklusive DeNO_x-System durchgeführt, bei denen das Aktivitätsverhalten unter stationären Betriebsbedingungen vermessen wird. Neben den Motorenprüfstandsuntersuchungen wird zudem eine Untersuchung bezüglich der Schwefelvergiftung von Katalysatoren im Labor vorgenommen. In einer weiteren Laborstudie wird die Kinetik des Dieseloxydationskatalysators im Detail untersucht. Die jeweiligen Versuchsträger und Versuchsaufbauten für die einzelnen Versuchsreihen werden im Folgenden erläutert.

4.1 Motorenprüfstand, Abgasnachbehandlungskomponenten und Messtechnik

Motorenprüfstandsaufbau

Als „Abgasspender“ für die motorischen Untersuchungen dienen baugleiche Nutzfahrzeug-Dieselmotoren vom Typ OM926LA der Medium-Duty-Baureihe von Mercedes Benz mit einstufigem Abgasturbolader, gekühlter Abgasrückführung und Ladeluftkühlung. In Tabelle 4.1 sind die wichtigsten Motorspezifikationen zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Motorspezifikation Typ OM926LA [184]

BAUART	MOTORDATEN	
4-Takt	Ventile pro Zylinder	3
6-Reihenzyylinder	Bohrung	106 mm
Direkteinspritzung [PLD]	Hub	136 mm
Ladeluftkühlung	Hubraum	7.2 Liter
Gekühlte AGR	Max. Leistung	186.5 kW
Abgasturbolader	Nenndrehzahl	2200 U/min

Die Motoren werden an zwei verschiedenen transienten Motorprüfständen, an denen ein drehmoment- und drehzahl geregelter Motorbetrieb möglich ist, betrieben. Diese werden nachfolgend als Prüfstand 1 und Prüfstand 2 gekennzeichnet. In Abbildung 4.1 ist ein schematischer Überblick des installierten Aufbaus von Prüfstand 1 dargestellt. Der angesaugte, konditionierte Luftmassenstrom wird mit einem Luftmassenmesser nach dem Heißfilmprinzip bestimmt. Die Kraftstoffverbrauchsbestimmung von Motor und der sekundär Kraftstoffeindosierung am Prüfstand 1 erfolgt gravimetrisch. Hingegen wird am Prüfstand 2 die kontinuierliche Verbrauchsmessung des motorischen und sekundären

Kraftstoffs nach dem Coriolis-Prinzip ermittelt. Bei Untersuchungen zum NO_x -Umsatz wird über eine Ammoniakdosiereinheit gasförmiges Ammoniak beim Prüfstand 1 bzw. flüssiges AdBlue[®] beim Prüfstand 2 eingebracht. Generell bietet der Einsatz von gasförmigem Ammoniak Vorteile gegenüber der HWL-Lösung. Die Aufbereitung der HWL-Lösung sowie die stattfindenden Thermo- und Hydrolysereaktionen entfallen beim Einsatz von gasförmigem Ammoniak. Damit wird eine gleichmäßigere NH_3 -Konzentration über SCR-Eintritt erreicht. Am Prüfstand 1 werden nach der Ammoniakdosiereinheit zudem zwei Mischer in grob- und feinmaschiger Ausführung sowie eine Doppelrohrkrümmung für die Erhöhung der Gleichverteilung des gasförmigen Ammoniaks verwendet. Im Fall des Prüfstands 2 wird zwischen dem AdBlue-Dosierventil und dem DeNO_x -System eine Doppelrohrkrümmung mit zwei 90° -Bogen und dazwischen liegendem Mischer im Prüfaufbau installiert, um eine höhere Gleichverteilung des eindosierten AdBlue[®] über dem Abgasrohrquerschnitt sowie eine höhere Aufbereitung vor dem DeNO_x -System zu erreichen.

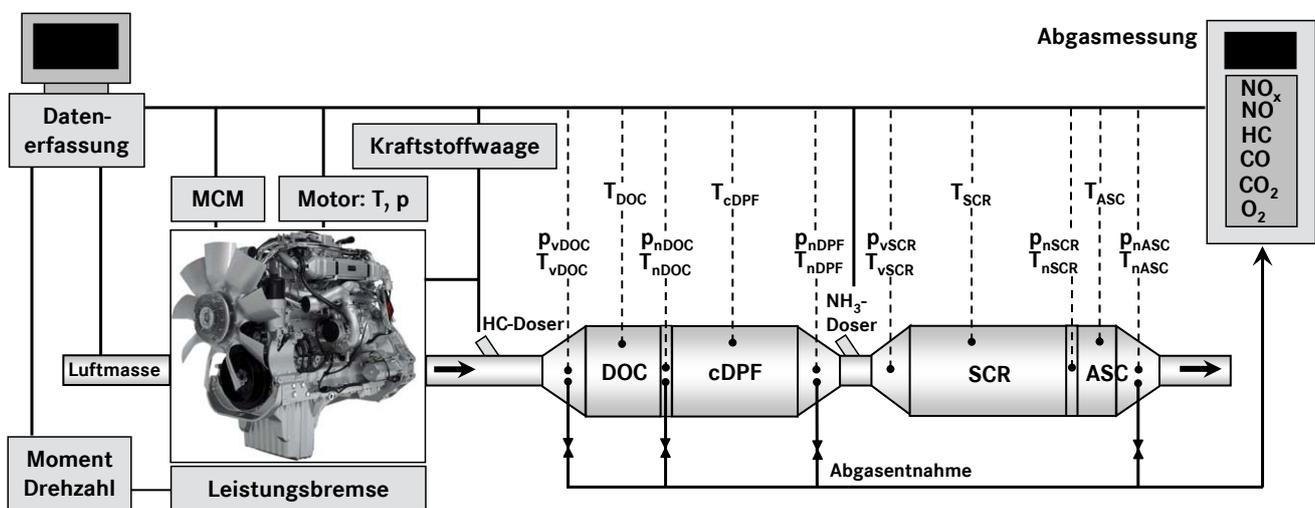


Abbildung 4.1: Schematischer Prüfaufbau mit Abgasanlage und Abgasmesstechnik

Durch die Verwendung eines applizierbaren Steuergerätes ist eine Anpassung der Motorparameter, wie z.B. AGR-Stellung oder nachmotorisch dosierte Kraftstoffmenge, für die jeweiligen Versuche möglich. Die Datenerfassung erfolgt prinzipiell über zwei Programme. An beiden Prüfständen wird mit Hilfe der Software MARC die Einstellung, Überwachung und Speicherung von Motorkennwerten übernommen. Um die thermische Belastung der einzelnen Abgasnachbehandlungskomponenten zu erfassen, sind diese mit NiCr/Ni-Thermoelementen instrumentiert. Über ein CAN-Interface werden diese in MARC eingebunden. Die Erfassung sämtlicher Prüfstandssignale wie Drehzahl, Drehmoment, Temperatur- und Druckmessstellen sowie Abgasmesstechnik erfolgt mit den Programmen PUMA für Prüfstand 1 bzw. TORNADO für Prüfstand 2.

Während der Versuchsreihen am Prüfstand 1 wird der Versuchsträger, falls nicht anders explizit erwähnt, mit Verbrennungsdiesel betrieben. Hingegen wird am Prüfstand 2 ausschließlich konventioneller Dieselkraftstoff verwendet. Der Schwefelgehalt liegt nach Norm unterhalb 10 ppm sowie der FAME-Anteil bzw. Biodieselanteil bei maximal 7%. Der Verbrennungsdiesel zeichnet sich im Vergleich zum konventionellen Diesel durch engere Toleranzen der vorgegebenen Eigenschaften aus.

Komponenten für Prüfstandsuntersuchungen

Für die Untersuchungen an den beiden Vollmotorenprüfständen werden verschiedene Abgasnachbehandlungskomponenten gemäß Tabelle 4.2 verwendet.

Tabelle 4.2: Übersicht und technische Daten der untersuchten Abgasnachbehandlungskomponenten

Komponente [-]	Länge [inch]	cpsi/wt [-/mil]	Coating [-]	PGM [g/ft ³]	Verhältnis Pt:Pd [-]	Substrat [-]
DOC	6	300/5	Pt:Pd	20, 40*	3:1	Cordierit
cDPF	10	316/10	Pt:Pd	5, 15	10:1	SiC
SCR	12	400/7	Fe-Zeolith	-	-	Cordierit
ASC	3	400/7	Fe-Zeolith, Pt	10	1:0	Cordierit

Durchmesser aller Komponenten 9,5"
 *DOC: Zonierte Beschichtung mit 48 g/ft³ auf Eintrittsseite und 32 g/ft³ auf Austrittsseite

Das Abgasnachbehandlungssystem ist aus den jeweilig verwendeten Komponenten in allen Versuchsserien modular aufgebaut. Die Komponenten sind separat in einzelne Cannings gecannt und mit Trichtern bzw. Messflanschen durch V-Bandschellen verbunden. Besonderes Augenmerk ist auf die Instrumentierung der DOCs mit Thermoelementen gerichtet, da die Temperaturentwicklung im DOC für die thermische Belastung des gesamten Abgasstrangs maßgeblich ist. Zudem ist die Alterung der DOCs ein Untersuchungsschwerpunkt der vorliegenden Arbeit. In Abbildung 4.2 ist die Instrumentierung der DOCs aufgezeigt. Durch die radiale und axiale Verteilung der Thermoelemente ist eine ausreichende Erfassung des auftretenden Temperaturprofils gewährleistet. Ebenso werden ungünstige Anströmbedingungen des DOCs durch Temperaturunregelmäßigkeiten im Eintrittsbereich aufgedeckt.

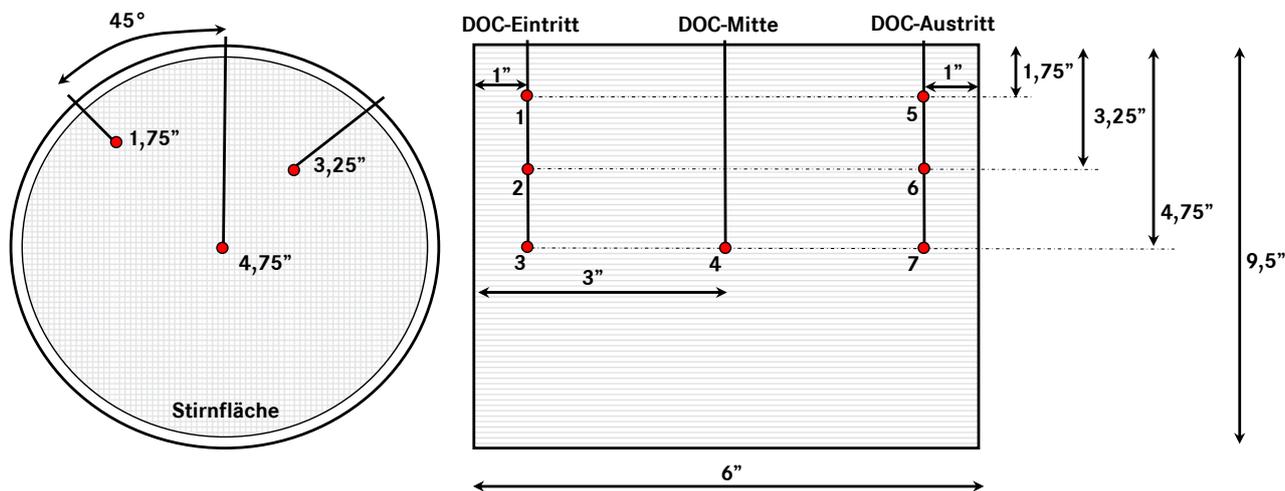


Abbildung 4.2: Thermoelementinstrumentierung im DOC

Messtechnik

Am Prüfstand 1 werden mit einer umschaltbaren Abgasmessanlage die Standardkomponenten NO_x, NO, HC, CO, CO₂ und O₂ an mehreren Messstellen im Abgasstrang bestimmt. Als Sondermesstechnik werden zudem Analysegeräte zur Bestimmung der N₂O und NH₃-Emissionen verwendet. Im Fall

des Prüfstands 2 werden zwei Abgasmessanlagen eingesetzt. Dies ermöglicht eine simultane Entnahme und Bestimmung der gasförmigen Komponenten an zwei Positionen. Die verwendeten Analysegeräte sind nachfolgend tabellarisch aufgeführt.

Tabelle 4.3: Analysegeräte zur Bestimmung der gasförmigen Abgaskomponenten [67, 185–192]

STANDARD-MESSTECHNIK

HERSTELLER	MESSGERÄT	MESSPRINZIP	ABGAS
Horiba	MEXA-7000	Nichtdispersive Infrarotspektroskopie (NDIR)	CO, CO ₂
Horiba	MEXA-7000	Chemilumineszenzdetektor (CLD)	NO _x , NO
Horiba	MEXA-7000	Flammenionisationsdetektor (FID)	HC
Horiba	MEXA-7000	Paramagnetischer Analysator (MPA)	O ₂

SONDERMESSTECHNIK

HERSTELLER	MESSGERÄT	MESSPRINZIP	ABGAS
AVL	Sesam-FTIR	Fourier-Transformations-IR-Spektroskopie (FTIR)	NH ₃ , N ₂ O
Siemens	LDS-6	Laserdioden-Spektroskopie (LDS)	NH ₃

Für die Beschreibung der zugrunde liegenden Messprinzipien der einzelnen Messverfahren wie NDIR, CLD, FID, PMA, FTIR und LDS wird auf die angegebene Literatur [67, 185–192] verwiesen.

4.2 Laborgasprüfstand

Für die Untersuchung des Aktivitätsverhalten von monolithischen DOC-Katalysatorproben im synthetischen Modellabgas werden zwei Laborgasprüfstände verwendet. Der Vorteil eines synthetischen Abgases im Vergleich zum realen Abgas besteht in der Möglichkeit eine unabhängige Variation der einzelnen Einflussgrößen, wie Temperatur, Massenstrom und Zusammensetzung des Gasgemisches vorzunehmen. Die Experimente zur Schwefelvergiftung der DOC-Bohrkernproben erfolgen am Lehrstuhl für Verbrennungskraftmaschinen der RWTH Aachen. Hingegen werden die detaillierten Kinetikmessungen am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie der Universität Karlsruhe durchgeführt. Im Folgenden wird eine kurze Beschreibung des Laborgasprüfstands für die Kinetikmessungen gegeben.

In Abbildung 4.3 ist der schematische Aufbau der Synthesegasanlage für die Bestimmung der Kinetik der Katalysatorproben dargestellt. Die zu untersuchenden Katalysatorproben werden mittels einer Quarzglasmatte im Reaktor, der aus einem Quarzglasrohr besteht, fixiert. Das Quarzglasrohr befindet sich in einem isothermen aufklappbaren Rohrofen. Dieser besteht aus zwei Heizerhalbschalen aus vakuumgeformten Fasermodule. In die Fasermodule sind Heizwendeln für die Temperatureinstellung eingebettet. Um eine hohe Isolierung des Systems zu erreichen, ist das Quarzglasrohr am Ein- und Austritt des Rohrofens zusätzlich mit einer Quarzglasmatte versehen. Die Gaszufuhr der einzelnen Gasspezies CO, CO₂, C₃H₆, NO, NO₂, O₂ und N₂ erfolgt durch Gasflaschen. Mittels Massenflussreglern kann die Gasdosierung des synthetischen Abgases auf Basis des Gesamtvolumenstroms und der Gasflaschenkonzentrationen bestimmt werden. Die Zufuhr von Wasserdampf im Feedgas wird

über ein Flüssigkeitsdosiersystem mit geregelter Verdampfung eingestellt. Als Trägergas für das verdampfte Wasser wird N_2 verwendet. Die Gasdosierung von NO_2 erfolgt durch eine direkte Mischung bzw. Reaktion von reinem O_2 und NO . Mit dem zusätzlichen N_2 -Durchflussregler ist es möglich, in Abhängigkeit der zugeführten Menge an Inertgas das gewünschte NO_2/NO_x -Verhältnis einzustellen.

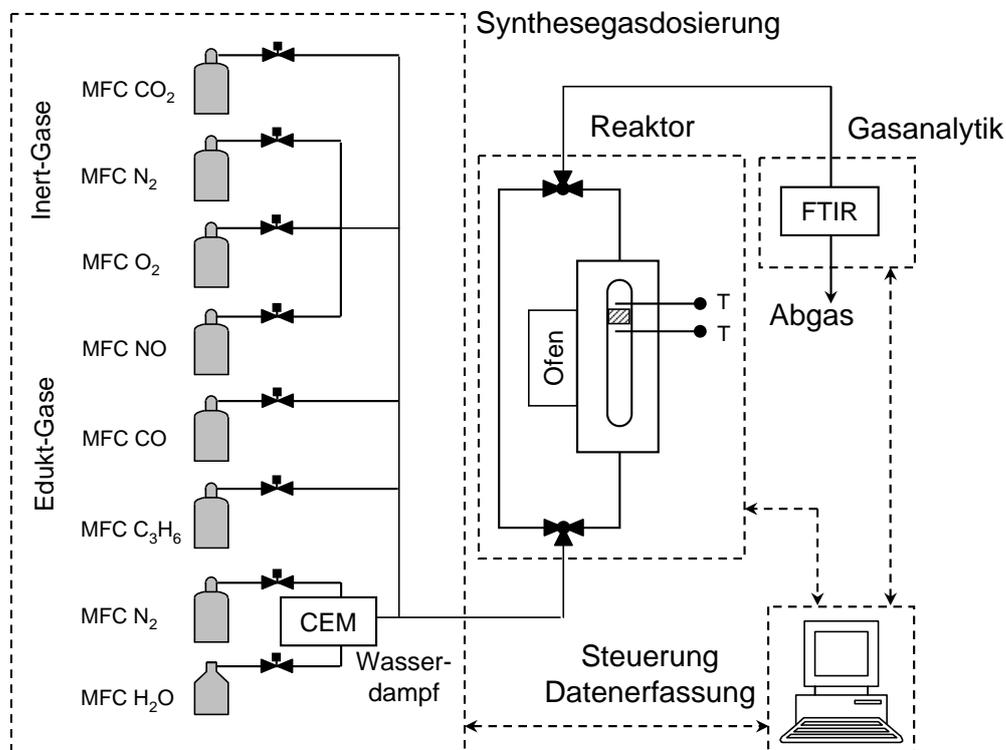


Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau der Synthesegasanlage

Die Temperatur des Gases wird durch unmittelbar an der Ein- und Austrittsseite der Probe angeordnete Thermoelemente erfasst. Zur Bestimmung der Messgaszusammensetzung wird das synthetische Abgas über einen Bypass, zur Bestimmung der Austrittskonzentrationen nach Katalysator entnommen und der Gasanalytik zugeführt. Als Gasanalytik wird ein FTIR eingesetzt.

5 Versuchsdurchführung

Im Folgenden werden die einzelnen Messprozeduren zur Bestimmung der katalytischen Aktivität der Komponenten am Motorenprüfstand und am Laborgasprüfstand erläutert. Zudem werden die festgelegten Probenpositionen für die Festkörperanalysen sowie die Analysemethoden vorgestellt. Abschließend werden die Konditionierungs- und Alterungsprozeduren der einzelnen Studien dargestellt.

5.1 Messprozeduren zur Bestimmung der katalytischen Aktivität am Motorenprüfstand

Vermessung des NO_2/NO_x -Kennfeldes

Eine Hauptaufgabe von DOC und cDPF ist es, einen ausreichend hohen NO_2 -Gehalt im Abgas für die passive Regeneration des Rußes im Partikelfilter sowie für eine hohe Aktivität des De NO_x -Systems im niedrigen Temperaturbereich bereitzustellen. Um die NO_2 -Bildungsaktivität auf DOC und cDPF bewerten zu können, werden Kennfelder bestehend aus 28 bis 36 stationären Betriebspunkten in Abhängigkeit der durchgeführten Studien vermessen. Die Betriebspunkte für die Kennfeldvermessung sind drehzahl- und drehmomentgesteuert festgelegt. Im Allgemeinen werden Drehzahlen von 800 min^{-1} bis 2200 min^{-1} im Abstand von 200 min^{-1} sowie Lastbereiche von 25 %, 50 %, 75 % und 100 % angefahren. Der Motor wird dabei stationär in jedem Betriebspunkt bis zur Ausbildung eines vollständig stabilen Umsatzverhaltens in DOC und cDPF betrieben. Die NO_x - und NO-Konzentrationen des Abgases werden mittels CLD an drei Messstellen, d.h. im Rohabgas sowie nach DOC und nach cDPF, bestimmt. Die NO_2 -Konzentration ergibt sich aus der Differenz zwischen NO_x und NO. Die Aktivität der Katalysatoren ist stark abhängig von der Abgastemperatur und der Verweildauer des Abgases im Katalysator. Daher bezieht sich die Auswertung stets auf die Referenzabgastemperatur vor Eintritt des DOCs und den jeweiligen Abgasmassenstrom.

In Abbildung 5.1 ist beispielhaft das NO_2/NO_x -Verhältnis nach DOC in Abhängigkeit der Abgastemperatur vor DOC und dem Abgasmassenstrom aufgetragen. Die einzelnen Betriebspunkte im gefahrenen Kennfeld können sich mit zunehmender Versuchszeit aufgrund von geänderten Randbedingungen verschieben, so dass eine vergleichende Auswertung durch Interpolation zwischen den angefahrenen Kennfeldpunkten erfolgt. Dadurch kann der Raumgeschwindigkeits- und Temperatureinfluss auf die NO_2 -Bildung berücksichtigt werden. Es bleibt zu beachten, dass der Einfluss unterschiedlicher Abgaszusammensetzung, wie z.B. NO_x -, CO- und HC-Rohemissionen, nicht ausgeräumt werden kann [91, 193]. Die Verschiebung der einzelnen Betriebspunkte ist in den durchgeführten Real-

alterungsstudien, aufgrund des höheren Abgasgedrucks des Systems mit zunehmender Laufzeit infolge der Ascheverfüllung des Partikelfilters stärker ausgeprägt.

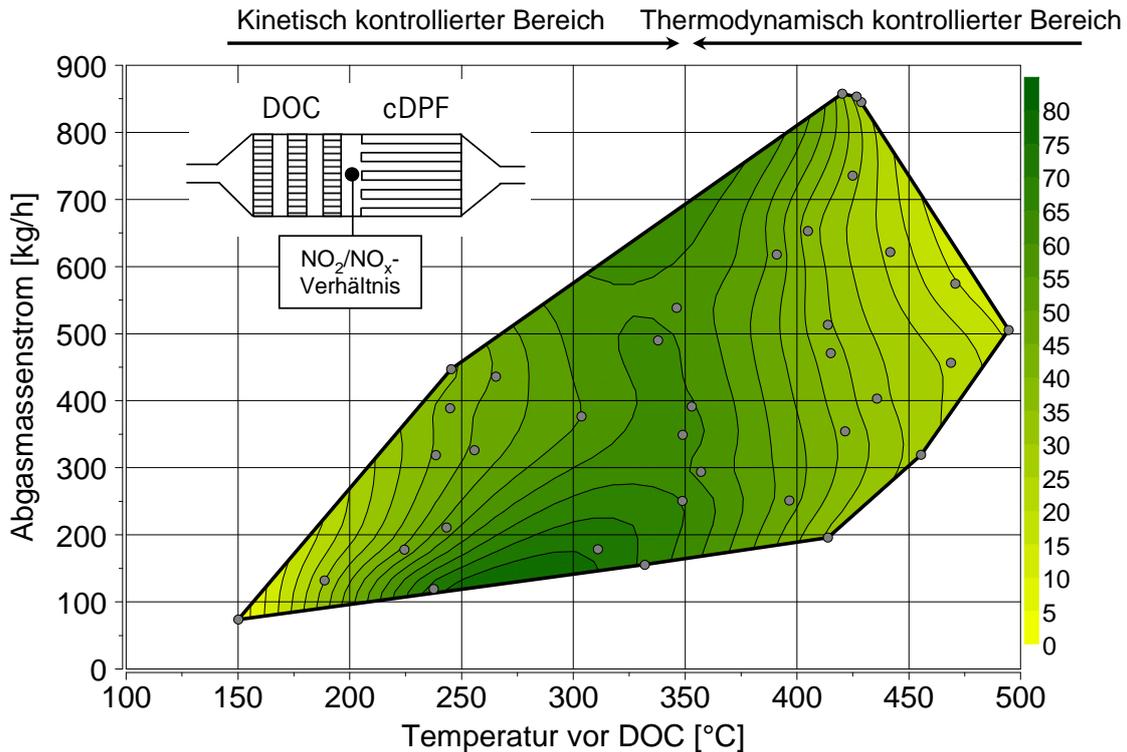


Abbildung 5.1: Einfluss der Abgastemperatur vor DOC und des Abgasmassenstroms auf das NO_2/NO_x -Verhältnis nach DOC (Studie 5, vgl. auch Abschnitt 5.4.6)

Zündverhalten des DOCs bezüglich sekundär dosiertem Kraftstoff

Die aktive Regeneration des Partikelfilters wird durch das Zündverhalten des DOCs entscheidend beeinflusst. Um ein zuverlässiges Zündverhalten des DOCs für die aktiven Regenerationsphasen zu gewährleisten, ist im Allgemeinen eine hohe Edelmetallbeladung des Dieseloxydationskatalysators vorteilhaft, die eine niedrigere Light-off-Temperatur ermöglicht. Das Zündverhalten der DOCs am Motorenprüfstand wird in der vorliegenden Arbeit nicht nur anhand der Light-off-Temperatur, sondern in differenzierterer Art und Weise untersucht. Dazu wird das Zündverhalten in stationären Betriebspunkten bei Variation der Abgastemperatur vor DOC und des Abgasmassenstroms bewertet. Um das Zündverhalten zu charakterisieren, wird die DOC-Eintrittstemperatur in 10 K-Schritten bei A- und teilweise bei C-Drehzahl variiert. Hierbei ergeben sich die charakteristischen Drehzahlen aus dem ESC-Test. Zwischen den einzelnen Versuchen wird ein Lastpunkt mit höherer Abgastemperatur gefahren, um mögliche Kohlenwasserstoffadsorptionen in inaktiven Katalysatorbereichen zu desorbieren. Dadurch wird ein vergleichbarer Ausgangszustand des Katalysators für die einzelnen Versuche garantiert. Exemplarisch ist das Zündverhalten eines DOCs in Abbildung 5.2 dargestellt. Aufgetragen sind die Gastemperaturen vor bzw. nach DOC, drei interne Temperaturen entlang der Mittelachse des DOCs sowie der HC-Schlupf nach dem 2. DOC-Teilstück und nach DOC. Insgesamt lassen sich aus der Abbildung 5.2 vier verschiedene Kriterien für das DOC-Zündverhalten ableiten. Anhand dieser vier Kriterien wird das Zündverhalten der untersuchten DOCs charakterisiert [91, 193].

- Eine Zieltemperatur nach DOC von 550 °C wird erreicht.
- Ein HC-Schlupf nach DOC von max. 500 ppm C₃ wird eingehalten.
- Eine Mindestexothermie an jeder Stelle im DOC wird erreicht.
- Ein stabiles Umsatzverhalten wird an jeder Stelle im DOC erzielt.

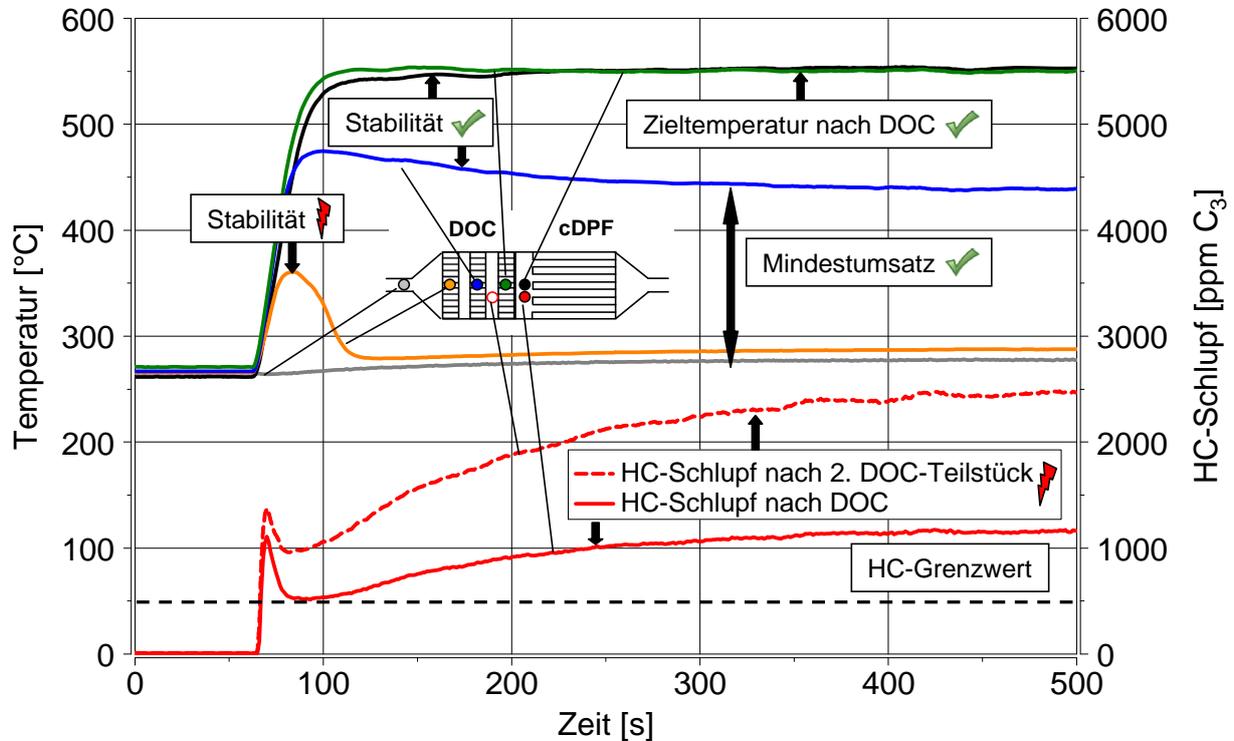


Abbildung 5.2: Zündverhalten des DOCs nach 263 aktiven Regenerationen bei einer DOC-Eintrittstemperatur von 265 °C und C-Drehzahl (Studie 5, vgl. auch Abschnitt 5.4.6)

Die eindosierte sekundäre Kraftstoffmenge des HC-Dosers wird auf eine Zieltemperatur von 550 °C nach DOC eingestellt und über die Versuchsdauer möglichst konstant gehalten. Mit der schlagartigen Eindosierung des sekundär dosierten Kraftstoffs kommt es zur unmittelbaren exothermen Reaktion der HCs im gesamten DOC-Bereich. Der vordere Bereich des DOCs zeigt durch den raschen Temperaturanstieg zunächst ein ausreichendes Zündverhalten, dieser Bereich verliert dann aber mit zunehmender Zeit ebenso schnell wieder an Temperatur und erlischt vollständig. Durch den starken Temperaturabfall wird kein stabiles Umsatzverhalten sowie kein Mindestumsatz an dieser Stelle im DOC erreicht, so dass diese beiden Kriterien verletzt sind. Die Abnahme des Umsatzverhaltens im vorderen Bereich ist vor allem auf die konstante HC-Dosierungsmenge bei noch nicht vollständig aufgeheiztem DOC zurückzuführen. Die leicht nachlassende Umsatzreaktion im mittleren DOC-Bereich lässt sich auch an der HC-Konzentration nach dem 2. DOC-Teilstück erkennen, da diese tendenziell im gleichen Maße ansteigt, wie die Abgastemperatur abnimmt. Das hier beispielhaft gezeigte DOC-Zündverhalten erfüllt lediglich das Kriterium zur Erreichung der Zieltemperatur nach DOC von 550 °C. Der HC-Grenzwert nach DOC von 500 ppm C₃ wird hingegen nicht eingehalten. Der HC-Schlupf nach dem 2. DOC-Teilstück ist im Vergleich zum HC-Schlupf nach DOC immer deutlich höher.

Grundsätzlich wird ein Kohlenwasserstoffanteil von mehr als 500 ppm C₃ nach DOC vermieden, um einen exothermen Umsatz der Kohlenwasserstoffe im cDPF und eine hohe Temperaturbelastung des DeNO_x-Systems zu umgehen. Neben diesem Kriterium sind auch die zwei Kriterien, die eine Mindestexothermie und ein stabiles Umsatzverhalten an jeder Stelle im DOC fordern, für das Zündverhalten eines DOCs von hoher Bedeutung. Das sogenannte „Löschen“ im vorderen DOC-Bereich ist hinsichtlich einer möglichen Adsorption von hohen HC-Mengen als besonders kritisch zu bewerten, da bei anschließenden Lastwechseln in Richtung höherer Abgastemperaturen diese HC-Anlagerungen von der katalytischen Oberfläche desorbieren können. Dies kann zu hohen Enthalpieeinträgen in dem nachgeschalteten cDPF sowie zu einer Schädigung dessen führen. Zudem kann das DeNO_x-System thermisch belastet werden und eine reversible HC-Vergiftung erfahren [194, 195].

NO_x-Umsatz

Der DeNO_x-Wirkungsgrad im gesamten Abgastemperaturbereich wird ebenfalls in stationären Betriebspunkten bei höchstmöglicher Raumgeschwindigkeit, d.h. überwiegend bei C-Drehzahl des Motors, bewertet. Der NO₂-Anteil im Abgas nach cDPF bzw. nach ASC wird in den einzelnen Betriebspunkten jeweils ohne Reduktionsmitteldosierung bestimmt. Die ermittelten Abgastemperaturen vor DeNO_x-System werden für die NO_x-Umsatzvermessung in einen niedrigen und einen hohen Temperaturbereich unterteilt. Der niedrige Temperaturbereich erstreckt sich von 180 °C bis 250 °C mit weiteren Messpunkten bei den Temperaturen von 200 °C und 220 °C. Der hohe Temperaturbereich umfasst die Temperaturen von 300 °C über 350 °C und 400 °C bis T_{max} . Im niedrigen Temperaturbereich bis 250 °C wird in jedem Messpunkt mit einem konstanten Dosierverhältnis von $\alpha = 2$ dosiert, um die Einspeicherungsdauer des Ammoniaks in dem Katalysator zu verkürzen. Die Bewertung des NO_x-Umsatzes erfolgt jeweils bei maximalem Umsatz bzw. im Fall von Prüfstand 2 unter Einhaltung eines NH₃-Schlupfs kleiner oder gleich 10 ppm. In den Messpunkten des hohen Temperaturbereichs ab 300 °C wird eine Variation des Dosierverhältnisses durchgeführt. Die Variation umfasst eine stufenweise Anhebung des Dosierverhältnisses von $\alpha = 0.8$ bis 1.6 mit den Zwischenstufen 0.9, 1.0, 1.1 und 1.2 bei unveränderten Randbedingungen. Das Dosierverhältnis α ergibt sich aus der jeweiligen NO_x-Konzentration im Abgas und der eindosierten Harnstoffwasserlösungs- bzw. NH₃-Menge. Bei $\alpha = 1$ liegt ein stöchiometrisches Dosierverhältnis vor. Der Betriebspunkt bei 550 °C vor SCR kann nur mittels HC-Dosierung erreicht werden und ermöglicht Aussagen bezüglich des Systemwirkungsgrads während aktiver Regenerationsvorgänge. Dieser Betriebspunkt wird ausschließlich in Studie 3 und Studie 4 (vgl. Abschnitt 5.4.5 und Abschnitt 5.4.6) untersucht. Zwischen den einzelnen Messpunkten, in denen keine Reduktionsmitteldosierung erfolgt, wird die Abgastemperatur durch Anfahren eines hochlastigen Motorbetriebspunkts erhöht, um das während der Dosierphasen eingespeicherte NH₃ von der Katalysatoroberfläche vollständig zu desorbieren.

Schwefelvergiftung im stationären Motorbetriebspunkt

Das Aktivitätsverhalten eines Abgasnachbehandlungssystems während der Verschwefelung mit schwefelreichem Kraftstoff wird in einem stationären Betriebspunkt untersucht. Der Motor wird bei C-Drehzahl und einer SCR-Eintrittstemperatur von 250 °C betrieben. Vor der Verschwefelung wird

das AGN-System mit Verbrennungsdiesel auf das Aktivitätsverhalten untersucht. Der Analyseumfang umfasst sowohl die Bestimmung der NO₂-Bildungsaktivität von DOC und cDPF als auch den Entstickungswirkungsgrad des DeNO_x-Systems in diesem Betriebspunkt. Das Ammoniakfeedverhältnis beträgt bei der Vermessung $\alpha = 1$. Im Anschluss wird der Motor mit einem Kraftstoff mit 50 ppm Schwefel betrieben und die Vermessung fortlaufend aufgezeichnet. Die Untersuchungen zeigen den vom Schwefeleintrag abhängigen Aktivitätsverlust der Komponenten auf.

5.2 Messprozeduren zur Bestimmung der katalytischen Aktivität am Laborgasprüfstand

Aufgrund der DOC-Position im Abgasstrang wird der Einfluss der Verschwefelung auf das Aktivitätsverhalten des DOCs im Laborgas näher untersucht. Ziel dieser Versuche ist es, die Randbedingungen für die Untersuchungen zur Schwefelvergiftung am Vollmotorenprüfstand abzustecken. Da das schwefelhaltige Abgas des Motors überwiegend in Form von SO₂ vorliegt, wird für eine realitätsnahe Verschwefelung der DOC-Bohrkernproben am Laborgasprüfstand dem Feedgas eine SO₂-Konzentration von 30 ppm zugeführt. Dadurch ist es möglich, die Verschwefelungszeit im Vergleich zum Motorenprüfstandsversuch deutlich zu reduzieren. Die übrigen Randbedingungen der Schwefelvergiftung sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt.

Tabelle 5.1: Randbedingungen zur Schwefelvergiftung im Synthesegas

PHASE [-]	TEMPERATUR [°C]	SO ₂ [ppm]	VERGIFTUNGSZEIT [min]	SV [h ⁻¹]
Verschwefelung	250	30	75 und 150	60000
Aktivitätsvermessung	250	-	-	60000

Während der Verschwefelung wird das Aktivitätsverhalten hinsichtlich der NO₂-Bildung durch Umschaltung der Gaszusammensetzungen alle 25 min überprüft. Die Gaszusammensetzungen während der Verschwefelung und der Aktivitätsvermessung sind in Tabelle 5.2 dargestellt.

Tabelle 5.2: Feedgaszusammensetzung während der Verschwefelung und Aktivitätsmessung

PHASE [-]	SO ₂ [ppm]	C ₃ H ₆ [ppm]	CO [ppm]	NO [ppm]	CO ₂ [Vol.-%]	O ₂ [Vol.-%]	H ₂ O [Vol.-%]	N ₂ [Vol.-%]
Verschwefelung	30	500	1000	400	8	8	8	Rest
Aktivitätsvermessung	-	-	-	400	8	8	8	Rest

Die Konzentrationen der Gaskomponenten sind in Anlehnung an die maximal auftretenden Konzentrationen im Motorkennfeld des OM926LA gewählt. Durch die Verwendung der hohen Gaskonzentrationen soll das Aktivitätsverhalten während der Schwefelvergiftung unter extremen Bedingungen überprüft werden. Um den Einfluss der Konkurrenzreaktionen mit CO und HC auf die NO₂-Bildung auszuschließen, wird während der Aktivitätsvermessungen lediglich NO als zu oxidierende Gaskomponente dem synthetischen Abgas beigemischt.

Temperaturprogrammierte Desorption (TPD)

Um Rückschlüsse auf unterschiedliche Adsorptionszentren des angelagerten Schwefels an der Katalysatoroberfläche zu erhalten, wird im Anschluss der Verschwefelung eine temperaturprogrammierte Desorption durchgeführt. Dazu wird der Katalysator nach der Verschwefelung unter Verwendung eines reaktionsarmen Trägergases, bestehend aus 8 Vol.-% CO₂, 8 Vol.-% O₂, 8 Vol.-% H₂O sowie einem Restanteil an N₂, in einer Temperaturrampe mit 5 K/min von 100 °C auf 600 °C mit anschließender Beharrung für 30 min bei 600 °C aufgeheizt. Die am Katalysator gebundenen Schwefelkomponenten werden mit zunehmender Temperatur nahezu vollständig desorbiert. Zur Bewertung wird die desorbierte SO₂-Konzentration nach Katalysator erfasst und über der Temperatur aufgetragen. Die TPD-Versuche werden bei einer Raumgeschwindigkeit von 60000 h⁻¹ durchgeführt.

Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR)

Die Untersuchungen zur temperaturprogrammierten Reduktion werden identisch zu den TPD-Untersuchungen durchgeführt. Hier werden die verschwefelten Bohrkerne jedoch mit einem reduzierenden Gasgemisch, zusammengesetzt aus 8 Vol.-% CO₂, 8 Vol.-% O₂, 8 Vol.-% H₂O und 2 Vol.-% H₂ in N₂, beaufschlagt. Durch den Wasserstoffanteil im Gasgemisch wird der Schwefel im Vergleich zum TPD-Versuch insgesamt bei niedrigeren Temperaturen desorbiert. Die TPR-Versuche werden ebenfalls bei einer Raumgeschwindigkeit von 60000 h⁻¹ durchgeführt.

DOC-Kalibrierung

Für die DOC-Modellbildung auf physikalisch-chemischer Basis ist eine detaillierte Bestimmung der Kinetik der Katalysatorproben im Laborgas notwendig. Dazu werden DOC-Bohrkerne mit insgesamt 19 verschiedenen Feedgaszusammensetzungen beaufschlagt. In nachfolgender Tabelle 5.3 sind die einzelnen Gaszusammensetzungen aufgelistet.

Die Aktivitätsvermessungen erfolgen mit einer Temperaturrampe von 5 K/min. Die Versuche zu den Einzelgasen Mix 1 bis Mix 4 sowie Mix 5 mit CO und HC im Feedgas werden nach vollständigem Umsatz beendet. Feedgase mit NO_x-Konzentrationen werden in einem Temperaturfenster zwischen 80 °C und 450 °C untersucht. Aufgrund des 8 Vol.-%-igen Wasseranteils ist die untere Temperaturgrenze auf 80 °C beschränkt, um eine Kondensation des Wassers zu vermeiden. Das Aktivitätsverhalten der DOC-Bohrkernproben wird anhand des CO-, HC- und NO_x-Umsatzes am Katalysator sowie dem NO₂/NO_x-Verhältnis nach Katalysator bewertet. Der Umsatz einer Komponente k am Katalysator berechnet sich nach Gleichung 5.1. Das NO₂/NO_x-Verhältnis nach Katalysator ergibt sich aus dem Verhältnis der jeweiligen Spezies.

$$U_k = \frac{c_{k, \text{vDOC}} - c_{k, \text{nDOC}}}{c_{k, \text{vDOC}}} \cdot 100 [\%] \quad (5.1)$$

In Gleichung 5.1 bezeichnet c_k die Konzentration der Komponente k innerhalb eines Messintervalls. Alle Experimente zur DOC-Kalibrierung werden bei einer Raumgeschwindigkeit von ca. 60000 h⁻¹ durchgeführt.

Tabelle 5.3: Feedgaszusammensetzung für die DOC-Kalibrierung

Mix [-]	CO [ppm]	C ₃ H ₆ [ppm]	NO [ppm]	NO ₂ [ppm]	CO ₂ [Vol.-%]	O ₂ [Vol.-%]	H ₂ O [Vol.-%]	N ₂ [Vol.-%]
Mix 1	200	0	0	0	8	8	8	Rest
Mix 2	1000	0	0	0	8	8	8	Rest
Mix 3	0	100	0	0	8	8	8	Rest
Mix 4	0	500	0	0	8	8	8	Rest
Mix 5	1000	500	0	0	8	8	8	Rest
Mix 6	0	0	200	0	8	8	8	Rest
Mix 7	0	0	500	0	8	8	8	Rest
Mix 8	1000	0	500	0	8	8	8	Rest
Mix 9	0	500	500	0	8	8	8	Rest
Mix 10	1000	500	500	0	8	8	8	Rest
Mix 11	1000	500	200	0	8	8	8	Rest
Mix 12	200	100	200	0	8	8	8	Rest
Mix 13	200	0	100	100	8	8	8	Rest
Mix 14	1000	0	100	100	8	8	8	Rest
Mix 15	0	100	100	100	8	8	8	Rest
Mix 16	0	500	100	100	8	8	8	Rest
Mix 17	200	100	100	100	8	8	8	Rest
Mix 18	1000	500	100	100	8	8	8	Rest
Mix 19	1000	500	400	100	8	8	8	Rest

5.3 Festkörperanalytik

Ergänzend zu den Aktivitätsvermessungen im Labor und am Motorenprüfstand werden zur Charakterisierung der Katalysatoren auch physikalische und chemische Festkörperanalysen durchgeführt, an den im Abschnitt 5.3.2 beschriebenen Probenpositionen. Die Charakterisierungsgrößen der verwendeten Analysemethoden werden nachfolgend kurz erläutert. Im Anhang A sind die durchzuführenden Probenvorbereitungen und die zugrunde liegenden Messprinzipien detaillierter beschrieben.

5.3.1 Analysemethoden

Die Transmissionselektronenmikroskopie-Untersuchungen mit Energie dispersiver Röntgenspektroskopie erfolgen an der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Forschungsanstalt in Dübendorf. Das ITCP der Universität Karlsruhe führt die CO-Chemisorptionsanalysen durch. Alle weiteren Analysen werden am Fraunhofer IKTS in Dresden durchgeführt.

Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie mit Energie-dispersiver Röntgenspektroskopie

Die Gefügestruktur und die qualitative Zusammensetzung des Washcoats wird durch die Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie unter Einbezug der Energie dispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) analysiert. Die Feldemissionsrastermikroskopie (FESEM) wird zur Bestimmung

der qualitativen Platin-Partikelgrößen eingesetzt. Durch EDX können zusätzlich Vergiftungselemente im Washcoat der Katalysatoren nachgewiesen werden. Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wird zur Charakterisierung des Einflusses der thermischen Alterung auf das Edelmetallpartikelwachstum und die Partikelmorphologie herangezogen.

Röntgendiffraktometrie

Zur Bestimmung der Kristallstrukturen des Washcoats der DOCs wird die Röntgenphasenanalyse (XRD) eingesetzt. Neben der Bestimmung der qualitativen Phasenanalyse wird die Halbwertsbreite des Pt-Peaks bei $39,9^\circ 2\theta$ bestimmt. Aus dieser Reflexbreite kann die Platin-Kristallitgröße ermittelt werden.

Stickstoff-Physisorption

Die spezifische Oberfläche von Katalysatoren kann mittels Stickstoff-Physisorption mit dem Verfahren nach Brunauer, Emmett und Teller, dem sogenannten BET-Verfahren [196, 197], bestimmt werden. Das BET-Verfahren wird in der vorliegenden Arbeit immer am washcoatbeschichteten Substrat durchgeführt.

CO-Chemisorptionsanalyse

Die Edelmetalldispersion der Dieseloxydationskatalysatoren wird durch CO-Chemisorptionsanalysen ermittelt. Die CO-Chemisorptionsanalyse beschreibt die Zugänglichkeit der aktiven Zentren und ist eine wichtige Kenngröße für den Aktivitätszustand von Dieseloxydationskatalysatoren.

Röntgenfluoreszenzanalyse

Anhand der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) wird die Elementzusammensetzung der washcoatbeschichteten Substratproben ermittelt. Das Hauptaugenmerk wird auf die quantitative Bestimmung der angelagerten Vergiftungselemente auf dem Washcoat gelegt. Daneben wird der Edelmetallgehalt in einem semiquantitativen Screening abgeschätzt.

5.3.2 Bohrkernentnahme und Probenpositionen

Nach abgeschlossenen Prüfstandsuntersuchungen werden aus den einzelnen DOC- und SCR-Substraten Proben für die Festkörperanalysen entnommen. Dazu wird zunächst das Canning von den Substraten entfernt und die ausgepackten Monolithe in Quadranten geteilt. In Abbildung 5.3 sind die entsprechenden Proben in den Quadranten gekennzeichnet, die für die einzelnen Analyseverfahren verwendet werden.

Die Probenentnahme zur Untersuchung der spezifischen Oberfläche und der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung mittels XRF erfolgt jeweils aus demselben Quadranten. Entlang der Mittelachse werden in axialer Richtung vier Proben (1A1, 1B1, 1C1 und 1D1) entnommen. Zudem werden in radialer Richtung sowie axialer Richtung weitere acht Proben (1A2-1D3) heraus präpariert. Zunächst werden die BET-Analysen und anschließend die XRF-Analysen an den gleichen Proben durchgeführt. Für die Untersuchung der qualitativen Zusammensetzung der Washcoatschicht durch FESEM/EDX und die Bestimmung der Kristallstrukturen des Washcoats mit Hilfe von XRD erfolgt

die Probenentnahme aus dem zweiten Quadranten. Die Proben für die Gefügeuntersuchungen (2A1 und 2D1) zur Bestimmung der Washcoatschicht werden nahe der Mittelachse sowie nahe der Einlass- und Auslassseite entnommen. Für die XRD-Analysen erfolgt die Probenentnahme (2A1, 2B1, 2C1 und 2D1) ebenfalls axial nahe der Mittelachse. Aus dem dritten Quadranten werden die Proben für die CO-Chemisptionsmessungen entnommen. Die Probenpositionen entsprechen denen für die BET- und XRF-Analysen, wobei die Probenpositionen B2 und C2 jeweils ausgelassen werden. Bei einigen DOCs erfolgt die CO-Chemisptionsmessung lediglich an den vier Proben nahe der Mittelachse. Generell werden die Proben in einem Abstand von ca. 1 cm von der Eintritts- und Austrittsseite sowie der Mitte des Katalysators entnommen, um eventuelle inhomogen beschichtete Bereiche bedingt aus dem Beschichtungsprozess, wie z.B. den Overlapping-Bereich in der Mitte des Katalysators, nicht in die Analysen miteinzubeziehen.

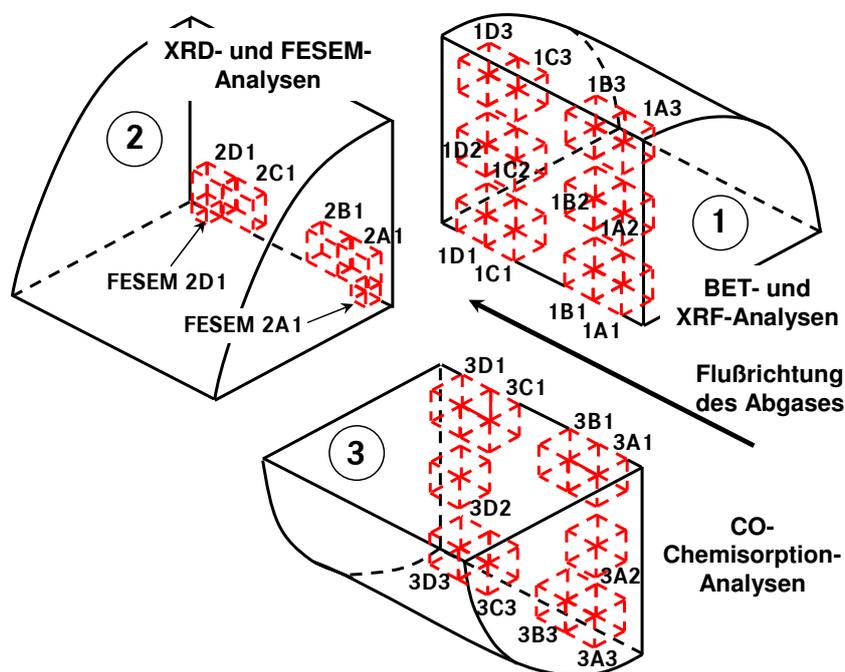


Abbildung 5.3: Probenpositionen für Analyseverfahren

An den SCR-Substraten, die aus zwei Bricks bestehen, werden lediglich BET- und XRF-Analysen durchgeführt. Die Proben werden an beiden Bricks jeweils an der Eintritts- und Austrittsseite (A1, B1, C1 und D1) entnommen. Eine radiale Probenentnahme erfolgt nur bei Probenposition A.

In der Studie 5 (vgl. Abschnitt 5.4.6) erfolgt die Analyse an Bohrkernen, welche sukzessive während des Versuchs aus den Substraten entnommen werden. Das DOC-Substrat ist für den Prüfstandsversuch in drei Teilstücke mit einer jeweiligen Länge von 2" aufgeteilt. Beim SCR-Katalysator wird der 1. Brick in zwei Teilstücke geteilt. Durch die jeweilige Substratteilung können während der Versuchslaufzeit regelmäßig Bohrkern aus den austrittsseitigen Stirnflächen der Substrate entnommen werden. Aufgrund der Aufteilung der Substrate werden teilweise Bohrkern aus dem Overlapping-Bereich herauspräpariert. Die Proben werden nach 31, 58, 106, 161 und 263 aktiven Regenerationen entnommen. Zunächst werden die Bohrkern auf dem äußeren Radius und

abschließend aus dem Zentrum der Substrate entnommen. Um eine Ungleichverteilung über dem Katalysatormaterial zu vermeiden, werden die Bohrkerne mit einem Versatz von 30° von Teilstück zu Teilstück entnommen. Zudem ermöglicht die Teilung eine Abgasentnahme zwischen den einzelnen Ebenen. Für die Untersuchung des Zündverhaltens bezüglich sekundär dosiertem Kraftstoff kann das Aktivitätsverhalten gleichzeitig nach dem 2. DOC-Teilstück und nach DOC ermittelt werden.

5.4 Konditionierungs- und Alterungsprozeduren

In den folgenden Abschnitten werden die verschiedenen Konditionierungs- und Alterungsprozeduren der Versuchskomponenten während der einzelnen thermischen und chemischen Desaktivierungsstudien dargestellt. Um den Einfluss der thermischen Desaktivierung auf den Dieseloxydationskatalysator und den beschichteten Dieselpartikelfilter zu ermitteln, werden mehrere thermische Ofenalterungsstudien durchgeführt. In den Studien werden die quantitativen und qualitativen Auswirkungen der Temperatur und Expositionsdauer im Thermalofen auf das Aktivitätsverhalten bewertet. Eine breite Parametervariation von Temperatur und Expositionszeit ist notwendig, um das thermische Alterungsverhalten beschreiben zu können.

5.4.1 Degreening

Die im Neuzustand angelieferten Katalysatoren und Partikelfilter werden im Allgemeinen zunächst einer Konditionierungsprozedur unterworfen, um die katalytische Aktivität zu Beginn ihrer Lebensdauer zu stabilisieren. Durch die Vorkonditionierung, auch als Degreening bezeichnet, werden zudem mögliche Rückstände und Verschmutzungen aus dem Herstellungsprozess entfernt. Ein Degreening kann prinzipiell im Ofen, im Fahrzeug oder am Motorenprüfstand erfolgen. Die Vorkonditionierung am Prüfstand stellt einen annehmbaren Kompromiss dar, da diese realitätsnah, günstiger und weniger zeitaufwendig als die Vorkonditionierung im Fahrzeug ist. Eine Ofenkonditionierung hingegen ist schneller und günstiger, aber nicht unbedingt realistisch aufgrund der atmosphärischen Umgebungsbedingungen im Ofen. In der vorliegenden Arbeit wird entweder die Prüfstands- oder die Ofenkonditionierung verwendet.

Prinzipiell wird beim Degreening am Motorenprüfstand die Abgastemperatur nach DOC mittels HC-Dosierung für 5 h auf ca. 600 °C bis 625 °C angehoben. Im Fall einer DPF-Ofenvorkonditionierung wird dieser für 10 h bei 600 °C thermisch behandelt. Der cDPF ist dabei einer Umgebungsluftatmosphäre ausgesetzt. Die Komponenten SCR und ASC werden im Gegensatz zum cDPF im Ofen in einer hydrothermalen Atmosphäre vorkonditioniert. Dies ist aufgrund der Zeolithstruktur dieser Komponenten zur Erzielung repräsentativer Ergebnisse notwendig. Die Komponenten werden dazu auf einer Wasserschale platziert, in die über eine Dosierlanze eine Wassermenge von 0,5 ml/min dosiert wird. Insgesamt werden beide Komponenten der hydrothermalen Atmosphäre für 5 h bei 600 °C ausgesetzt.

5.4.2 Studie 1: Detaillierte thermische Ofenalterung

In Studie 1 wird der Einfluss der Ofentemperatur und Expositionszeit auf die katalytische Aktivität von zwei unterschiedlich beladenen DOCs mit 20 g/ft^3 bzw. 40 g/ft^3 in Kombination mit einem beschichteten Dieselpartikelfilter mit 15 g/ft^3 PGM-Beladung untersucht. Aufgrund der insgesamt sehr langen Expositionszeiten in jeder Temperaturstufe gibt die Studie 1 einen Einblick in das Verhalten der Langzeitstabilität. Die Expositionszeiten übertreffen dabei weitaus die der im realen Fahrbetrieb gealterten Systeme. Studie 1 beschreibt somit das Aktivitätsverhalten unter extremen Bedingungen. Nach dem Degreening der Komponenten am Motorenprüfstand sowie der anschließenden Aktivitätsvermessung wird mit der Ofenalterungsstudie begonnen. Das Versuchsprogramm der Studie 1 ist in Tabelle 5.4 aufgezeigt.

Tabelle 5.4: Alterungstemperatur und Expositionsdauer der Studie 1 am Prüfstand 2

DOC (20 und 40 g/ft^3) sowie cDPF (15 g/ft^3) für 5 h bei 600°C T_{nDOC} am Motorenprüfstand vorkonditioniert				
Art der Alterung [-]	Temperatur [$^\circ\text{C}$]	Zeit [h]	Gesamtdauer [h]	Analyse [-]
Thermische Ofenbehandlung	600	25	25	KF, LO
		25	50	KF, LO
		150	200	KF, LO
Thermische Ofenbehandlung	650	25	25	KF, LO
		25	50	KF, LO
		150	200	KF, LO
Thermische Ofenbehandlung	700	6.25	6.25	KF, LO
		6.25	12.5	KF, LO
		12.5	25	KF, LO
		25	50	KF, LO
		150	200	KF, LO

Die Alterungstemperaturen liegen im Bereich der im realen Fahrbetrieb auftretenden Spitzentemperaturen während der aktiven Regenerationsphase des Partikelfilters. Nach jeder Alterungsstufe werden die Systeme auf ihre NO_2 -Bildungsaktivität im Kennfeld (KF) sowie auf ihr Zündverhalten hinsichtlich sekundär dosiertem Kraftstoff (LO) am Prüfstand untersucht und dann der nächsten Alterungsstufe im Thermalofen unterzogen. Die Beschreibung der Versuchsdurchführung für die verschiedenen Aktivitätsvermessungen ist Abschnitt 5.1 zu entnehmen. Die gesamte Expositionszeit in jeder Temperaturstufe beträgt 200 h . Bei der Temperaturstufe 700°C wird die Expositionszeit zu Beginn in kürzere Intervalle aufgeteilt, um den Einfluss der Desaktivierung durch hohe Temperaturen detaillierter zu untersuchen. Im Allgemeinen führen höhere Alterungstemperaturen zu einer schnelleren thermischen Desaktivierung.

5.4.3 Studie 2: Verkürzte Ofenalterungsprozedur

In Studie 2 wird eine verkürzte Alterungsprozedur für die Ofenalterung entwickelt. Die ofengealterten Komponenten sollen eine hohe Vergleichbarkeit zum Aktivitätsverhalten real gealterter Kom-

ponenten haben. Die Datenbasis für die Expositionszeit und Ofentemperatur ergibt sich aus den Aufzeichnungen der inneren Temperaturen während aktiver Regenerationsphasen in einem Fahrzeug mit der Emissionszertifizierung EPA'07. Auf Basis der Klassifizierung der inneren Temperaturen und der Abschätzung der aktiven Regenerationshäufigkeit wird die Ofenalterungsprozedur abgeleitet. Die Alterungsmatrix der Studie 2 ist in Tabelle 5.5 dargestellt.

Tabelle 5.5: Alterungstemperatur und Expositionsdauer der Studie 2 am Prüfstand 2

DOC (20 und 40 g/ft ³) sowie cDPF (15 g/ft ³) für 5 h bei 600 °C T_{nDOC} am Motorenprüfstand vorkonditioniert, kein Kennfeld nach Degreening				
Art der Alterung [-]	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Gesamtdauer [h]	Analyse [-]
Thermische Ofenbehandlung	700	6.25	6.25	KF, LO
		6.25	12.5	KF, LO
Thermische Ofenbehandlung	650	25	25	KF, LO
		25	50	KF, LO

In Studie 2 soll explizit der Einfluss der Ofenalterung bei 650 °C in Anschluss der vorherigen Alterung bei 700 °C auf das Aktivitätsverhalten untersucht werden. Nach jeder Alterungsstufe werden die Systeme auf ihre NO₂-Bildungsaktivität (KF) und ihr Zündverhalten bezüglich sekundär dosiertem Kraftstoff (LO) vermessen und dann der nächsten Alterungsstufe im Thermalofen unterzogen.

5.4.4 Studie 3: Ofenalterung eines Gesamtsystems

Das thermische Alterungsverhalten eines kompletten Abgasnachbehandlungssystems wird in Studie 3 durch eine thermische Ofenalterungsstudie untersucht. Die Expositionszeiten und Ofentemperaturen für den DOC und cDPF sind an Studie 2 angelehnt. Im Vergleich zu Studie 2 wird hier jedoch die niedrigere Temperaturstufe vorangestellt. Dadurch wird der Einfluss der Temperaturabfolge auf das Aktivitätsverhalten des Teilsystems DOC und cDPF im Vergleich zu System 2 aufgezeigt. Das DeNO_x-System wird aufgrund der homogeneren Temperaturverteilung im Realabgas lediglich bei einer Temperatur gealtert. In der nachfolgenden Tabelle 5.6 sind die durchgeführten Ofenalterungsvorgänge zusammengestellt.

Tabelle 5.6: Alterungstemperatur und Expositionsdauer der Studie 3 am Prüfstand 1

Keine Vorkonditionierung von DOC (40 g/ft ³), cDPF (15 g/ft ³) und DeNO _x -System				
Art der Alterung [-]	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Gesamtdauer [h]	Analyse [-]
Thermische Ofenbehandlung DOC und cDPF	650	30	30	-
	700	12.5	12.5	KF, LO
Thermische Ofenbehandlung DeNO _x -System	650	25	25	DeNO _x
		25	50	DeNO _x

Die NO₂-Bildungsaktivität (KF) und das Zündverhalten hinsichtlich sekundär dosiertem Kraftstoff (LO) des Teilsystems bestehend aus DOC und cDPF werden erst nach abgeschlossener Ofenalterung bewertet. Das NO_x-Umsatzverhalten (DeNO_x) wird hingegen nach jeder Alterungsstufe untersucht.

5.4.5 Studie 4: Fahrzeugerprobungsstudie

In einer Fahrzeugerprobungsstudie wird der Einfluss der Anzahl an aktiven Regenerationen auf das Alterungsverhalten eines AGN-Systems im realen Fahrbetrieb untersucht. Das Aggregat des Fahrzeugs „Freightliner M2“ ist ein baugleicher Motor wie am Motorenprüfstand und ist zur Einhaltung der US-amerikanischen Abgasnorm EPA'07 appliziert. In der folgenden Tabelle 5.7 sind die einzelnen Vermessungszeitpunkte des AGN-Systems am Prüfstand 1 in Abhängigkeit der durchgeführten Anzahl an aktiven Regenerationen dargestellt.

Tabelle 5.7: Randbedingungen zur Realalterung der Studie 4

DOC(40 g/ft ³) für 5 h bei 625 °C T_{nDOC} am Motorenprüfstand, cDPF (15 g/ft ³) im Thermalofen für 10 h bei 600 °C und DeNO _x -System für 5 h bei 600 °C im Hydrothermalofen vorkonditioniert			
Art der Alterung [-]	Alterungsverfahren [-]	akt. Reg. [-]	Analyse [-]
Realalterung im Fahrzeug „Freightliner M2“	aktive Regenerationen im Überland- und Stadtverkehr, zusätzliche Alterung durch Lastpunkte mit HC-Dosierung am Prüfstand im Rahmen der Vermessung	0	KF, LO, DeNO _x
		188	KF, LO, DeNO _x
		327	KF
		329	KF, LO, DeNO _x
		372	KF

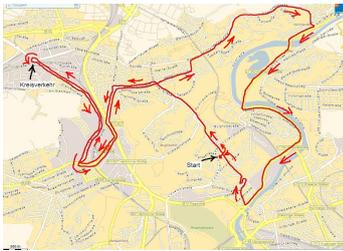
Nach einer Ausgangsvermessung am Vollmotorenprüfstand hinsichtlich der NO₂-Bildungsaktivität (KF), des Zündverhaltens des DOCs bezüglich sekundär dosierten Kraftstoffs (LO) und des NO_x-Umsatzes (DeNO_x) wird das AGN-System im Fahrzeug „Freightliner M2“ in einem Stadt- und Überlandzyklus durch häufige aktive Regenerationen des Partikelfilters gealtert. Als Regenerationsstrategie im Fahrzeug wird eine 26-minütige zeit- und temperaturgeregelte Regenerationsphase mit einer Zieltemperatur nach DOC von 520 °C bis 600 °C verwendet. Die Regenerationsphase wird durch einen Zeittrigger jede zweite Betriebsstunde nach Beendigung der vorangehenden Regeneration ausgelöst. Zur Aufzeichnung der thermischen Belastung der Komponenten sind diese in gleicher Weise wie am Motorenprüfstand mit Thermoelementen instrumentiert. Durch eine Zwischenvermessung des AGN-Systems am Motorenprüfstand wird der Alterungsverlauf bestimmt. Eine abschließende Endvermessung am Vollmotorenprüfstand beendet die Studie. Die Bestimmung des NO_x-Umsatzes im Betriebspunkt bei 550 °C vor DeNO_x-System, erzielt mittels HC-Dosierung, führt durch die hohen Abgastemperaturen im gesamten Abgasnachbehandlungssystem zu einer zusätzlichen Alterung. Diese Alterung wird in der dargestellten Anzahl an Regenerationen mit erfasst. Durch die Vermessung des NO_x-Umsatzes bei 550 °C kann eine Aussage bezüglich des Systemwirkungsgrads während aktiver Regenerationsphasen abgeleitet werden.

5.4.6 Studie 5: Realalterungsstudie am Motorenprüfstand

Mit einer weiteren Realalterungsstudie am Motorenprüfstand wird das Alterungsverhalten des AGN-Systems im Detail untersucht. Als Besonderheit in dieser Studie wird die Komponente DOC als auch das DeNO_x-System axial in mehrere Teilstücke aufgeteilt, um während der Prüfstandsuntersu-

chungen Bohrkerne für Festkörperanalysen in radialer und axialer Richtung aus den Komponenten zu entnehmen. Durch die Festkörperanalysen werden unter anderem die spezifische Oberfläche als auch die auf den Komponenten angelagerten Vergiftungselemente aus dem Motorenöl bestimmt. Während der Desaktivierung des AGN-Systems wird als Fahrprofil am Vollmotorenprüfstand der Niederlastzyklus „Stuttgart-City-Cycle“ gefahren. Dieser Fahrzyklus entspricht einem typischen Lastprofil aus dem innerstädtischen Bereich der Stadt Stuttgart für mittelschwere Nutzfahrzeuge. Ein Zyklus im „Stuttgart-City-Cycle“ dauert 20 Minuten. Während des Prüfstandversuchs wird dieser Zyklus in einer fortlaufenden Schleife gefahren. In Tabelle 5.8 sind die einzelnen Vermessungszeitpunkte anhand der Anzahl der durchgeführten aktiven Regenerationen zusammengestellt.

Tabelle 5.8: Randbedingungen zur thermischen Alterung der Studie 5 am Prüfstand 2

DOC (40 g/ft ³) sowie cDPF (15 g/ft ³) für 5 h bei 625 °C T _{nDOC} am Motorenprüfstand und DeNO _x -System für 5 h bei 600 °C im Hydrothermalofen vorkonditioniert			
Art der Alterung [-]	Alterungsverfahren [-]	akt. Reg. [-]	Analyse [-]
Thermische Alterung am Motorenprüfstand	 aktive Regenerationen im Stadtverkehrlastprofil „Stuttgart-City-Cycle“	0	KF, LO, DeNO _x
		31	KF, LO, DeNO _x
		58	KF, LO, DeNO _x
		106	KF, LO, DeNO _x
		140	KF
		161	KF, LO, DeNO _x
		249	KF
		250	KF, LO, DeNO _x
		263	KF, LO
		268	KF

Zu Beginn der Prüfstandsstudie wird das AGN-System jede zweite Stunde im Fahrzyklus aktiv regeneriert. Um das Alterungsverhalten des AGN-Systems trotz zunehmender Ascheverfüllung des Partikelfilters und der damit verbundenen starken Gegendruckzunahme vollständig beurteilen zu können, werden zum Ende der Studie die aktiven Regenerationen häufiger durchgeführt. Zum Schluss folgen die aktiven Regenerationen direkt aufeinander. Die Regenerationsstrategie ist an die aus Studie 4 angelehnt. Aufgrund des sehr niederlastigen Betriebs im Fahrzyklus wird ein PreDOC für eine bessere Regenerationsfähigkeit im AGN-System verbaut. Im Vergleich zu Studie 4 wird das AGN-System in kürzeren Intervallen am Motorenprüfstand auf das Aktivitätsverhalten in den stationären Betriebspunkten bewertet, um das Systemverhalten ebenfalls zu Beginn der Einsatzzeit detailliert beschreiben zu können. In diesen Vermessungen wird der PreDOC, siehe Abbildung 2.7, aus dem Prüfstands Aufbau entfernt, um einen möglichen Einfluss auf das Aktivitätsverhalten der nachfolgenden Komponenten, vor allem bei niedrigen Abgasmassenströmen, auszuschließen. Die einzelnen Vermessungsumfänge gliedern sich in die Untersuchung der NO₂-Bildungsaktivität von DOC und cDPF (KF), des Zündverhaltens des DOCs bezüglich sekundär dosierten Kraftstoffs (LO) sowie des NO_x-Umsatzes des DeNO_x-Systems (DeNO_x).

5.4.7 Studie 6: Schwefelvergiftung am Laborgasprüfstand

In Studie 6 wird am Laborgasprüfstand das Aktivitätsverhalten des Dieseloxydationskatalysators bei Verschwefelung untersucht. Durch die Position des DOCs im Abgasstrang ist mit der stärksten Schwefelvergiftung am DOC zu rechnen. Da der DOC in zwei Edelmetallzonen aufgeteilt ist, wird in dieser Studie exemplarisch der DOC-Eintrittsbereich mit 48 g/ft^3 PGM-Beladung bewertet. Die Schwefelvergiftung des Dieseloxydationskatalysators kann zu einer starken Aktivitätsverminderung des gesamten Abgasnachbehandlungssystems führen.

Für die Bewertung des Einflusses der Schwefelvergiftung auf das Aktivitätsverhalten werden DOC-Bohrkerne im Zustand „degreened“ und gealterte DOC-Bohrkerne im Laborgas untersucht. Durch eine thermale Ofenbehandlung für 5 h bei 625 °C unter atmosphärischen Bedingungen ohne Wasserdosierung wird der Zustand „degreened“ erzeugt. Die gealterten DOC-Bohrkernproben werden im Thermalofen für zusätzliche 12.5 h bei 700 °C behandelt. Nach der thermischen Vorbehandlung wird das Aktivitätsverhalten der DOC-Bohrkerne in einem unbeladenen und in zwei schwefelbeladenen Zuständen analysiert. Die Auswirkung des Schwefels auf die NO_2 -Bildungsaktivität und den CO- und HC-Umsatz sowie das Desorptionsverhalten bezüglich Schwefels wird analysiert. Die Messprozeduren zum Aktivitäts- und Desorptionsverhalten sind in Abschnitt 5.2 beschrieben. Die Tabelle 5.9 zeigt die Vorbehandlung, die Verschwefelungszeit und die Analysemethoden für die DOC-Bohrkernproben.

Tabelle 5.9: Übersicht zur Schwefelvergiftung der Studie 6 am Laborgasprüfstand

Aus Substrat entnommene DOC-Bohrkernproben (48 g/ft^3) vor Vergiftung durch SO_2 am Laborgasprüfstand im Thermalofen ohne Wasserdosierung vorkonditioniert bzw. gealtert				
Art der Alterung [-]	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Vergiftungszeit [min]	Analyse [-]
Chemisch durch SO_2 nach thermischer Ofenbehandlung	625	5	75 und 150	Aktivitäts- und Desorptionsverhalten
	700	12.5		

5.4.8 Studie 7: Schwefelvergiftung am Motorenprüfstand

In dieser Prüfstandsstudie wird der Einfluss von schwefelreichem Kraftstoff mit 50 ppm Schwefel auf das Systemverhalten im Motorbetrieb analysiert. Aus den Ergebnissen der DOC-Schwefelvergiftung im Labor zeigt sich, dass ein stärkerer Einfluss auf das Aktivitätsverhalten im gealterten Zustand des AGN-Systems zu erwarten ist. Das AGN-System wird demzufolge lediglich im gealterten Zustand untersucht. Für die Untersuchungen kommen ein DOC mit 40 g/ft^3 und ein Partikelfilter mit 5 g/ft^3 PGM-Beladung in Kombination mit einem DeNO_x -System zum Einsatz. Der DOC und cDPF werden vor der Verschwefelung am Motorenprüfstand im Thermalofen für 30 h bei 650 °C und zusätzlichen 12.5 h bei 700 °C unter atmosphärischen Bedingungen ohne Wasserdosierung gealtert. Hingegen wird das DeNO_x -System für 25 h bei 650 °C einer hydrothermalen Ofenalterung unterzogen.

In Tabelle 5.10 sind die Alterungsbedingungen und die Dauer der Schwefelbeaufschlagung sowie die Analyseumfänge zusammengefasst. Die Messprozeduren zum Aktivitätsverhalten der Schwefelvergiftung

tung am Motorenprüfstand sind in Abschnitt 5.1 näher beschrieben. Das NO_2/NO_x -Verhältnis nach DOC und cDPF sowie der NO_x -Umsatz des De NO_x -Systems wird im Rahmen dieser Arbeit lediglich in dem stationären Betriebspunkt bei 250°C vor SCR analysiert.

Tabelle 5.10: Übersicht zur Schwefelvergiftung der Studie 7 am Motorenprüfstand

DOC (40 g/ft^3) und cDPF (5 g/ft^3) im Thermalofen unter atmosphärischen Bedingungen sowie De NO_x -System im Thermalofen mit zusätzlicher Wasserdosierung gealtert				
Art der Alterung [-]	Temperatur [$^\circ\text{C}$]	Zeit [h]	Vergiftungszeit [h]	Analyse [-]
Chemisch durch Schwefel nach thermischer DOC- und cDPF-Ofenalterung	650	30		
	700	12.5	40	NO_2/NO_x
Chemisch durch Schwefel nach hydrothermalen De NO_x -System-Ofenalterung	650	25	40	NO_x -Umsatz

Für die Bewertung des Systemverhaltens dient zunächst eine Referenzvermessung mit Verbrennungsdiesel. Danach werden insgesamt zwei Vermessungen mit schwefelreichem Kraftstoff durchgeführt. Nach dem ersten Verschmelungszyklus wird das AGN-System bei einer DOC-Eintrittstemperatur von 450°C und einer Austrittstemperatur von 600°C für zwei Stunden konditioniert. Dies soll eine möglichst vollständige Entschwefelung der aktiven Zentren und des Washcoats in den einzelnen Komponenten gewährleisten. Die nachfolgend zweite Vermessung mit schwefelreichem Kraftstoff gilt der Überprüfung des Aktivitätsverhaltens des AGN-Systems.

5.4.9 Studie 8: DOC-Kinetikuntersuchung am Laborgasprüfstand

Die im Laborgas untersuchten DOC-Proben sind in Tabelle 5.11 dargestellt. Ziel ist es, die Kinetik des DOCs anhand der Untersuchung der Aktivität durch die Vermessung von Einzelreaktionen und Gasmischungen zu analysieren. Die Feedgaszusammensetzungen und die Analysemethoden sind in Abschnitt 5.2 beschrieben.

Tabelle 5.11: Übersicht der DOC-Bohrkerne aus Studie 8

Aus Substrat entnommene DOC-Bohrkernproben (32 und 48 g/ft^3) vor Aktivitätsvermessung im Ofen in synthetischer Luftatmosphäre ohne Wasserdampf vorkonditioniert bzw. gealtert				
Art der Alterung [-]	Temperatur [$^\circ\text{C}$]	Zeit [h]	Beladung [g/ft^3]	Analyse [-]
Degreening	625	5	32	CO -, HC -, NO_x -Umsatz, NO_2/NO_x
Thermische Alterung	700	12.5	32	CO -, HC -, NO_x -Umsatz, NO_2/NO_x
Thermische Alterung	700	12.5	48	CO -, HC -, NO_x -Umsatz, NO_2/NO_x

Im gealterten Zustand wird eine niedrig und eine hoch beladene DOC-Bohrkernprobe untersucht. Hingegen wird im Zustand „degreened“ lediglich die geringer beladene DOC-Probe herangezogen. Somit kann einerseits der Einfluss der thermischen Alterung und andererseits der Einfluss der PGM-Beladung auf das Aktivitätsverhalten analysiert werden.

6 Ergebnisse der Prüfstands- und Laboruntersuchungen sowie der Festkörperanalysen

6.1 Stabilisierung des Aktivitätsverhaltens durch den Degreeningprozess

Die besondere Bedeutung der Vorkonditionierung auf die Aktivitätsstabilisierung wird an der NO_2 -Bildungsaktivität über dem DOC und cDPF kurz dargestellt. Dazu wird der Konditionierungsvorgang, bei dem mittels sekundär dosiertem Kraftstoff die Temperatur nach DOC auf 600°C bis 625°C nach DOC angehoben wird, alle 20 Minuten unterbrochen und die NO_2 -Bildungsaktivität in ausgewählten Betriebspunkten bestimmt. In Abbildung 6.1 ist das katalytische Verhalten des Systems aus Studie 1, bestehend aus einem DOC mit $40\text{ g}/\text{ft}^3$ und einem cDPF mit $15\text{ g}/\text{ft}^3$ PGM-Beladung, bezüglich der NO_2 -Bildungsaktivität während der Vorkonditionierung dargestellt.

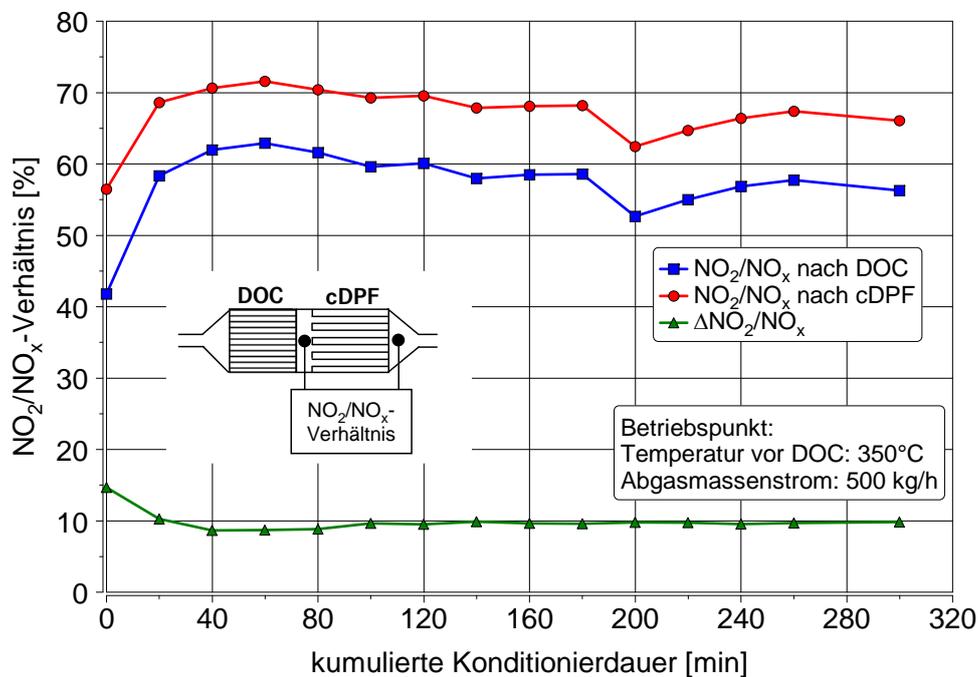


Abbildung 6.1: NO_2 -Bildungsaktivität während der Vorkonditionierung am Vollmotorenprüfstand

Aus der Abbildung 6.1 ist eine starke Aktivitätsänderung nach den ersten 20 min des Konditionierungsvorgangs zu erkennen. Nach Durchlaufen eines Maximums zwischen 40 min und 120 min

kumulierter Konditionierdauer stabilisiert sich das Aktivitätsverhalten zunehmend, wobei bereits eine leicht abnehmende Tendenz zu beobachten ist.

Die Beschichtung des Partikelfilters steigert den NO_2 -Gehalt im Abgas. Ein annähernd identisches katalytisches Verhalten beider Komponenten ist am Verlauf der NO_2 -Bildungsdifferenz zwischen DOC und cDPF zu erkennen. Knafl et al. [198] beschreiben den Einfluss des Degreenings in-situ auf den CO- und HC-Umsatz am Prüfstand. Das Degreening erfolgt für 16 h bei 650°C in 10 % Wasserdampf. Bis zu einer Dauer von 8 h wird eine starke Aktivitätsminderung beobachtet, die sich mit zunehmender Alterungszeit stabilisiert. Der Aktivitätsverlust wird mit der Koaleszenz von aktiven Zentren infolge der hohen Temperaturbelastung begründet. Grundsätzlich kann in dem hier verwendeten Degreening von einer Stabilisierung der Edelmetallpartikel im Washcoat und einer Erhöhung der Edelmetallpartikelaktivität gesprochen werden.

6.2 Ergebnisse der detaillierten thermischen Ofenalterung

Die Abgasmachbehandlungskomponenten aus Studie 1 werden nach der Vorkonditionierung bzw. nach jeder Alterungsstudie ausführlich am Vollmotorenprüfstand auf ihre NO_2 -Bildungsaktivität, den Druckverlust über dem Partikelfilter sowie auf das DOC-Zündverhalten bezüglich sekundär dosierten Kraftstoffs untersucht.

6.2.1 Analyse der NO_2 -Bildungsaktivität

Aus den Motorkennfeldern kann das NO_2 -Aktivitätsverhalten der Katalysatoren zu Beginn und über der Alterungsstudie ermittelt werden. Aus Abbildung 5.1 ist zu erkennen, dass das NO_2 -Bildungspotenzial des DOCs bei hohen Abgastemperaturen durch das thermodynamische Gleichgewicht limitiert ist. Hingegen wird die NO_2 -Bildung bei niedrigen Temperaturen thermodynamisch begünstigt, allerdings durch die Kinetik gehemmt. Im Allgemeinen wird die maximale NO_2 -Ausbeute im niedrigen Temperaturbereich durch die Konkurrenzreaktionen mit Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoff aufgrund der höheren Reaktivität von NO_2 im Vergleich zu molekularem Sauerstoff vermindert [4, 199]. Neben der Abgastemperatur spielt auch der Abgasmassenstrom, d.h. die Raumgeschwindigkeit, eine entscheidende Rolle für die NO_2 -Bildungsaktivität. Generell verringert sich mit zunehmender Raumgeschwindigkeit die NO_2 -Bildung auf dem DOC aufgrund der kürzeren Verweilzeit im DOC. Mit zunehmender Alterung des AGN-Systems verschiebt sich das Maximum der NO_2 -Bildung aufgrund der Katalysatordeaktivierung in Richtung höherer Abgastemperaturen. In Abbildung 6.2 ist das NO_2/NO_x -Verhältnis nach DOC und cDPF für die zwei Systemvarianten in zwei Motorbetriebspunkten über der Expositionszeit bei den verschiedenen Ofenalterungstemperaturen dargestellt. Zusätzlich zu den einzelnen Messwerten sind die Trendkurven der NO_2/NO_x -Verhältnisse für die gesamte Expositionszeit aufgetragen. Die thermische Alterung bei 600°C Ofentemperatur bewirkt bereits eine starke Desaktivierung der Oxidationskatalysatoren und des Dieselpartikelfilters, wobei schon nach 25 h bei 600°C ein deutlicher Rückgang in der NO_2 -Bildung bemerkbar ist. Über

der gesamten Alterungsdauer zeigen alle Komponenten in beiden Betriebspunkten ein degressives Alterungsverhalten in der NO_2 -Bildungsaktivität. Die Unstetigkeit im Verlauf der einzelnen Messwerte können teilweise auf schwankende Rohemissionen im Abgas zurückgeführt werden. Die tendenziell höheren Messchwankungen nach DOC werden im Vergleich zum cDPF durch eine unvollständigere Durchmischung bezüglich Abgaskonzentration und -temperatur verstärkt. Im Abschnitt 6.2.2 wird auf den Einfluss der Motorrohmissionen auf den Filtergedrückt nochmals eingegangen.

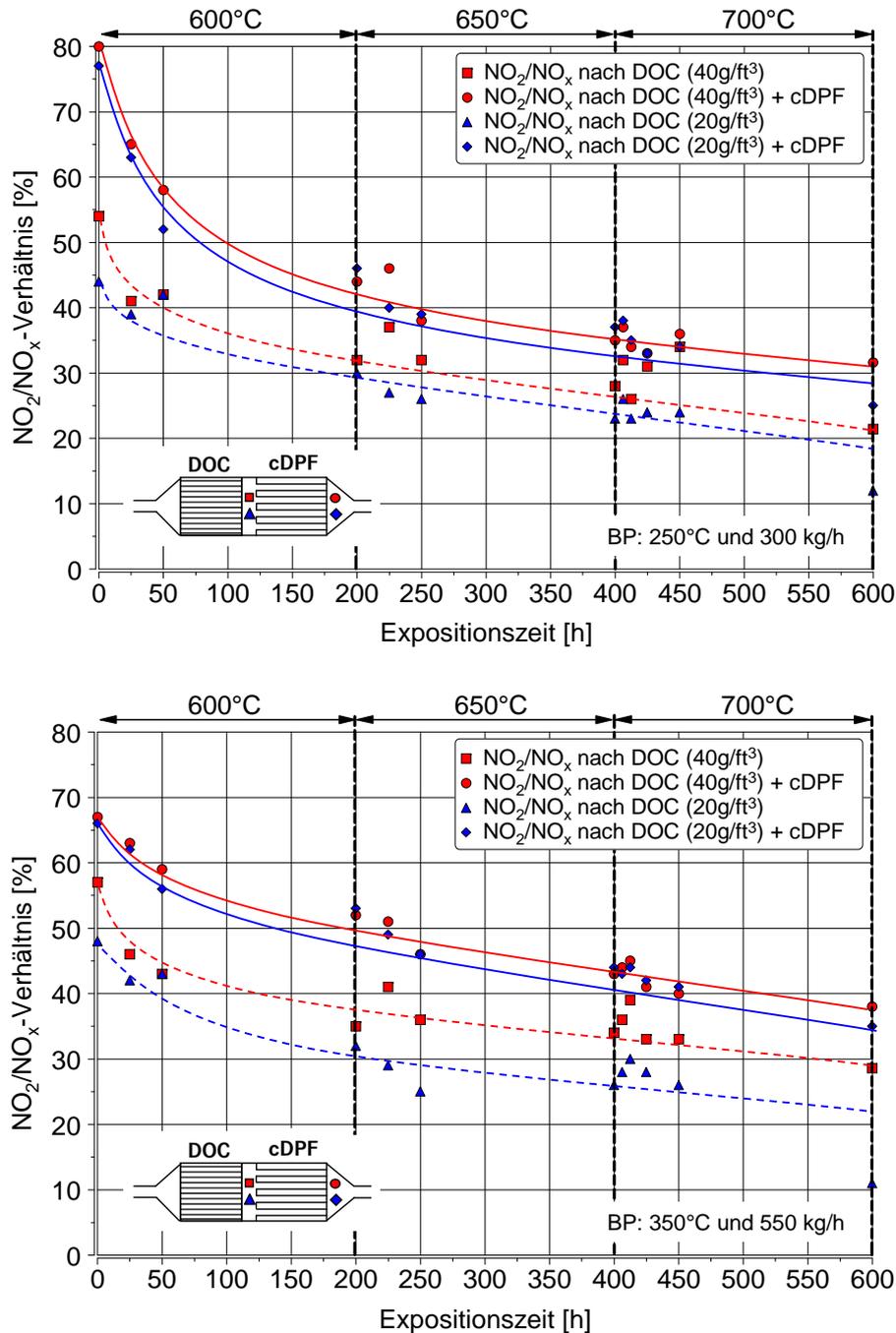


Abbildung 6.2: NO_2/NO_x -Verhältnis nach DOC und cDPF für untersuchte Systemvarianten in zwei Betriebspunkten

Aus der Abbildung 6.2 wird zudem ersichtlich, dass der NO_2 -Gehalt im Abgas nach DOC durch den beschichteten Partikelfilter weiter erhöht wird. Die NO_2 -Bildung auf dem DOC und dem

cDPF unterstützt zum einen die passive Regeneration des Partikelfilters und zum anderen den NO_x -Umsatz des De NO_x -Systems, wobei dieser durch das höhere NO_2 -Angebot überwiegend im niedrigen Temperaturbereich erhöht wird. Durch den hohen NO_2 -Aktivitätsverlust von DOC und cDPF mit zunehmender Expositionszeit ist mit einer verringerten passiven Regenerationsrate und einem geringeren NO_x -Umsatz zu rechnen. Es ist zu beachten, dass ein vergleichbares NO_2 -Niveau nach Partikelfilter für beide Systemvarianten nicht zwingend gleichbedeutend mit einer gleichen passiven Regenerationsrate ist, vergleiche auch Abbildung 6.3.

Aus Studie 1 bleibt bezüglich der NO_2 -Bildungsaktivität festzuhalten, dass zu Beginn der 600°C Ofentemperaturstufe die Abnahme am stärksten ist. Nach fortschreitender thermischer Belastung der Komponenten für insgesamt 200 h in den jeweiligen Temperaturstufen bei 600°C , 650°C und 700°C ist mit einem sich nur noch geringfügig verändernden Aktivitätsverhalten auf dem identischen Temperaturniveau zu rechnen. Bei höheren Raumgeschwindigkeiten ist der Unterschied in der NO_2 -Bildungsaktivität zwischen den beiden DOC-Varianten geringfügig stärker ausgeprägt als bei niedrigen Abgasmassenströmen. Die unterschiedliche PGM-Beladung der DOCs führt nur zu einer gering abweichenden NO_2 -Bildung nach cDPF, so dass für das De NO_x -System ein vergleichbares NO_2 -Angebot, unabhängig von der DOC-Beladung, bereitsteht.

6.2.2 Druckverlust über dem Partikelfilter

Die Bewertung der passiven Regenerationsleistung der Systemvarianten über der Versuchsdauer erfolgt anhand des Gegendruckverhaltens während der Kennfeldvermessungen. Vor jeder Kennfeldvermessung wird der Partikelfilter aktiv regeneriert, um die Vermessung mit einem konditionierten und rußfreien Filter zu starten. Während der Kennfeldvermessung sammelt sich systembedingt je nach PGM-Beladung des DOCs unterschiedlich viel Ruß im Filter und führt dadurch zu einem bestimmten Gegendruckanstieg über dem Filter. Das Gegendruckverhalten des Filters wird während der Vermessung des letzten Kennfeldpunktes im Nennleistungspunkt des Motors bestimmt. Die Abbildung 6.3 beschreibt den Druckverlust über dem Partikelfilter im letzten Kennfeldpunkt der Vermessung während der thermischen Ofenalterungsstudie. Der Druckverlust ist für beide DOC-Varianten und für eine Variante ohne DOC dargestellt.

Es wird deutlich, dass durch den DOC mit 40 g/ft^3 Edelmetallbeladung, die höchste passive Regenerationsrate durch NO_2 während der Kennfeldvermessung erzielt wird. Für diese Systemvariante wird der niedrigste Gegendruck über dem Filter erreicht. Das Gegendruckverhalten des cDPFs wird durch den niedriger beschichteten DOC mit 20 g/ft^3 PGM-Beladung deutlich erhöht. Im Vergleich zum System ohne DOC ermöglicht dieses System nur eine geringfügig höhere passive Regenerationsleistung. Durchgehend wird in dem System ohne DOC der höchste Druckverlust ermittelt. Der starke Gegendruckanstieg am Ende der Stufenalterung bei 650°C ist auf die außerordentlich hohen CO- und HC-Rohemissionen des Motors zu diesem Zeitpunkt der Studie zurückzuführen. Durch die höheren CO- und HC-Konzentrationen im Rohabgas wird die Rußoxiation zunächst durch die Konkurrenzreaktion von NO_2 mit CO und HC gehemmt. Dies führt zu einem hohen Gegendruck

in diesen Kennfeldvermessungen. Trotz des vergleichbaren NO_2 -Angebots für beide Systemvarianten nach cDPF, siehe auch Abbildung 6.2, wird die passive Regenerationsleistung durch das höhere NO_2/NO_x -Verhältnis nach DOC des DOCs mit 40 g/ft^3 PGM-Beladung positiv beeinflusst. Das vergleichbare NO_2 -Angebot nach Filter resultiert daraus, dass ein Großteil der Edelmetallbeschichtung in der porösen Filterwand aufgebracht ist. Da sich der Ruß aber überwiegend im Kanal ablagert und dort mit dem bereitgestellten NO_2 aus dem DOC oxidiert wird, ist das NO_2 -Niveau nach Durchströmen des Abgases durch die poröse Filterwand am Austritt des cDPFs für beide Systemvarianten sehr ähnlich. Neben dem NO_2 -Angebot aus dem DOC spielt auch die Abgastemperatur eine entscheidende Rolle für den passiven Rußabbrand und somit den Gegendruck des Partikelfilters.

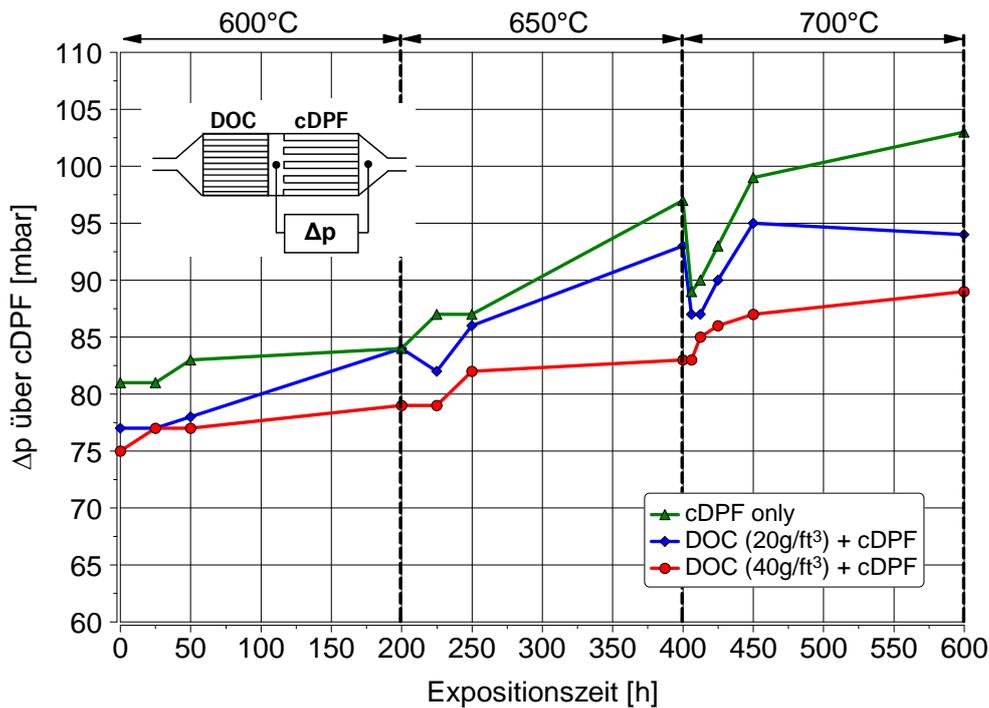


Abbildung 6.3: Druckverlust über dem cDPF nach einer Kennfeldvermessung

Für die Betriebsstrategie ist die passive Regenerationsleistung aufgrund mehrerer Faktoren von hoher Bedeutung. Die kontinuierliche Oxidation von angesammeltem Ruß mit NO_2 im normalen Fahrbetrieb ermöglicht es, die Intervalle zwischen zwei aktiven Regenerationsphasen zu verlängern. Der stetig niedrigere Druckverlust und der geringere Bedarf aktiver Regenerationen resultieren in einem verringerten Kraftstoffverbrauch und somit in einem Betriebskostenvorteil. Zudem wird die thermische Belastung des Abgasnachbehandlungssystems durch die geringere Regenerationshäufigkeit reduziert.

6.2.3 Analyse des DOC-Zündverhaltens

Das Zündverhalten des DOCs bezüglich sekundär dosierten Kraftstoffs ist im Hinblick auf die aktive Regeneration des Partikelfilters und somit für die Betriebsstrategie von hoher Wichtigkeit. In Abbildung 6.4 sind die gemessenen HC-Durchbrüche für beide DOC-Varianten bei Variation

der DOC-Eintrittstemperatur nach jeder Alterungsstufe aufgetragen. Der Motor wird für die HC-Schlupfanalysen bei niedrigen Abgasmassenströmen, d.h. in A-Drehzahl, betrieben. Die Bewertung des HC-Schlupfes erfolgt 300 Sekunden nach Dosierbeginn. Da eine Zieltemperatur nach DOC von 550 °C vorgegeben ist, erhöht sich die notwendige sekundär dosierte Kraftstoffmenge mit geringer werdender DOC-Eintrittstemperatur aufgrund der größeren Temperaturdifferenz zwischen der Eintritts- und -Austrittsseite des DOCs. Diese höher eindosierte Kraftstoffmenge führt zu höheren Kohlenwasserstoffkonzentrationen im Abgas vor Katalysator.

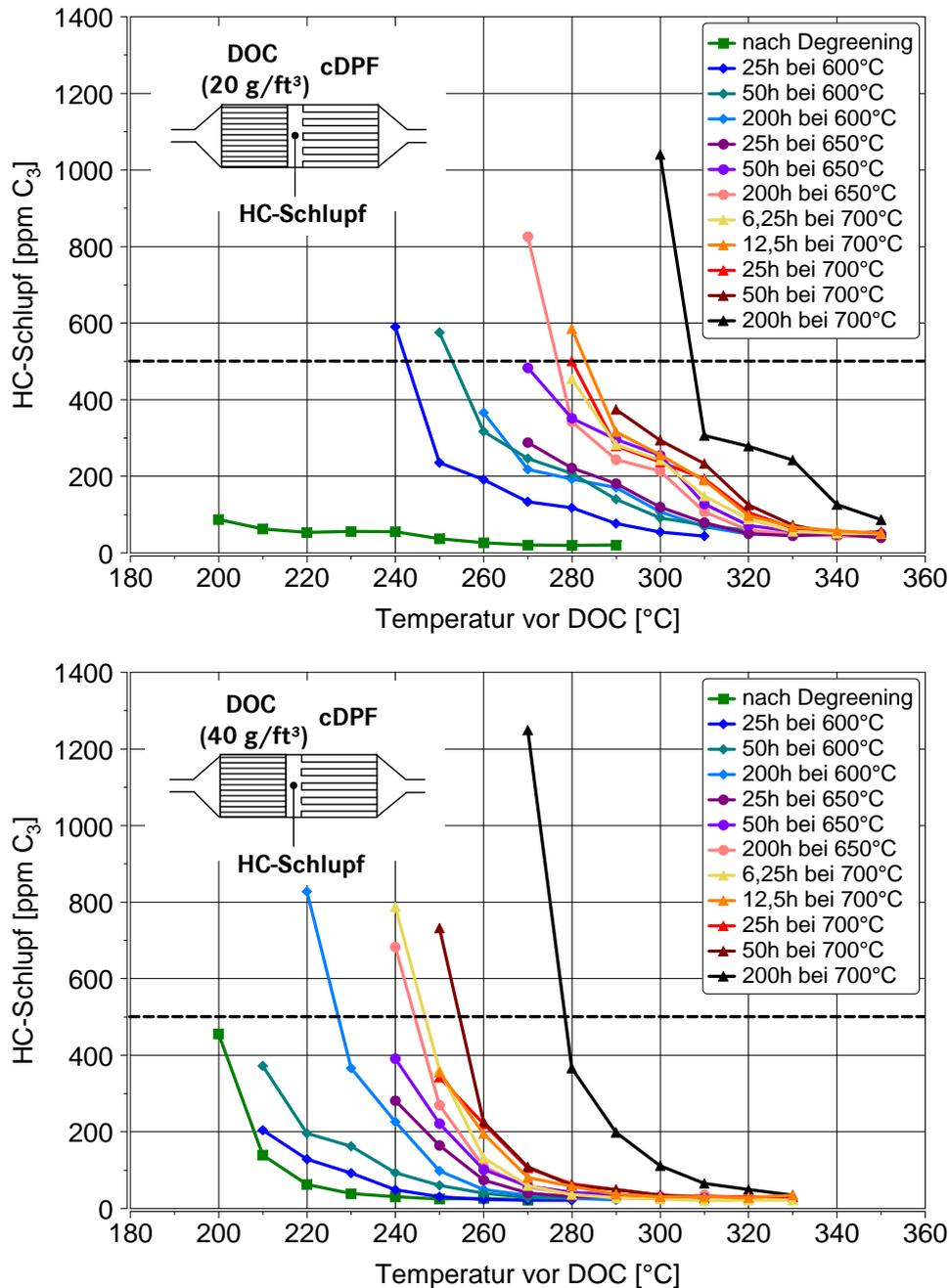


Abbildung 6.4: HC-Schlupf nach DOC für die untersuchten DOC-Varianten

Im Zustand „degreened“ liegt der HC-Schlupf für beide DOC-Varianten auf einem sehr niedrigen Niveau und bewegt sich in der Nähe der motorischen HC-Rohemissionen. Ein kritischer HC-Schlupf

von 500 ppm wird selbst bei niedrigen Abgastemperaturen von 200 °C nicht erreicht. Die systematische Alterung der Komponenten bewirkt eine Verschiebung der HC-Schlupfkurven zu höheren DOC-Eintrittstemperaturen. Bei Unterschreitung einer Mindesttemperatur kommt es für beide DOC-Varianten zu einem hohen HC-Durchbruch nach Katalysator. Diese hohen HC-Emissionen führen im nachgeschalteten cDPF zu einer starken Exothermiebildung und können zudem zu einer HC-Vergiftung des DeNO_x-Systems führen. Aus der Abbildung 6.4 ist des Weiteren zu erkennen, dass der niedrig beladene DOC zu höheren HC-Schlupfemissionen nach Katalysator führt.

Im Allgemeinen ist die Unterbindung von hohen HC-Schlupfemissionen nach DOC aus regelungstechnischen Gründen hinsichtlich der Kontrolle der DPF-Temperatur wichtig. Eine starke Einschränkung des HC-Schlupfes führt jedoch zu einem eingeschränkten Betriebsfenster für die aktive Regeneration und resultiert dadurch in einer sehr hohen PGM-Beladung und großen DOCs mit entsprechend hohen Kosten. Die Problematik des HC-Schlupfes nach DOC wird mit zunehmenden Abgasmassenströmen weiter erhöht. Im Hinblick auf Packaging und Kostenoptimierung des DOCs ist die aktive Regenerationsfähigkeit des Partikelfilters im Niederlastbetrieb, wie dieser im Stadt- und Verteilerverkehr auftritt, durch die Niedertemperaturaktivität bzw. den Light-off-Bereich des DOCs kinetisch limitiert. Hingegen wird die Regenerationsfähigkeit im Hochlastbetrieb, der vor allem im Fernverkehr vorkommt, durch die hohen Abgasmassendurchsätze und die daraus resultierende hohe Raumgeschwindigkeit in Verbindung mit zu hohen HC-Schlupfemissionen eingeschränkt. In allen Lastkollektiven ist für die Regenerationsstrategie und einen dauerhaften sowie sicheren Betrieb des gesamten Abgasnachbehandlungssystems die DOC-Auslegung und der damit verbundene HC-Schlupf während aktiver Regenerationsphasen von hoher Bedeutung. Abhilfen für eine sichere Regeneration bieten motorseitige Thermomanagementmaßnahmen, geringe Wärmeverluste im gesamten Abgasnachbehandlungssystem und niedrige DOC-Light-off-Temperaturen durch eine ausreichend hohe Edelmetallbeladung [194, 195]. Die Regenerationsfähigkeit des Systems ist aber nicht nur allein vom HC-Schlupf nach DOC abhängig. Vielmehr ist das gesamte DOC-Zündverhalten innerhalb einer Regenerationsphase für einen dauerhaften Betrieb des DOCs wichtig. Daher ist nachfolgend das DOC-Zündverhalten anhand der vier Bewertungskriterien, vergleiche auch Abschnitt 5.1, in Abbildung 6.5 gegenübergestellt.

Es ist erkennbar, dass zunächst die Kriterien zur Einhaltung des HC-Schlupfes und Erreichung der Zieltemperatur nach DOC für beide DOC-Varianten erfüllt werden. Die Kriterien für die Sicherstellung einer Mindestexothermie sowie einer vollständigen Temperaturstabilität im DOC benötigen deutlich höhere DOC-Eintrittstemperaturen. Eine Erfüllung der beiden letztgenannten Kriterien ist ebenso wichtig, da eine Verletzung dieser Kriterien im Dauerbetrieb zu einer Adsorption von hohen Kohlenwasserstoffmengen vor allem im DOC-Eintrittsbereich führt und in einer Verringerung der Umsatzrate des sekundär dosierten Kraftstoffs resultiert. Die Inhibierung des HC-Umsatzes, hervorgerufen durch die reversible HC-Vergiftung, kann bei Erhöhung der DOC-Eintrittstemperatur zur Freisetzung von hohen HC-Konzentrationen und starken Exothermieereignissen im gesamten Abgasnachbehandlungssystem führen.

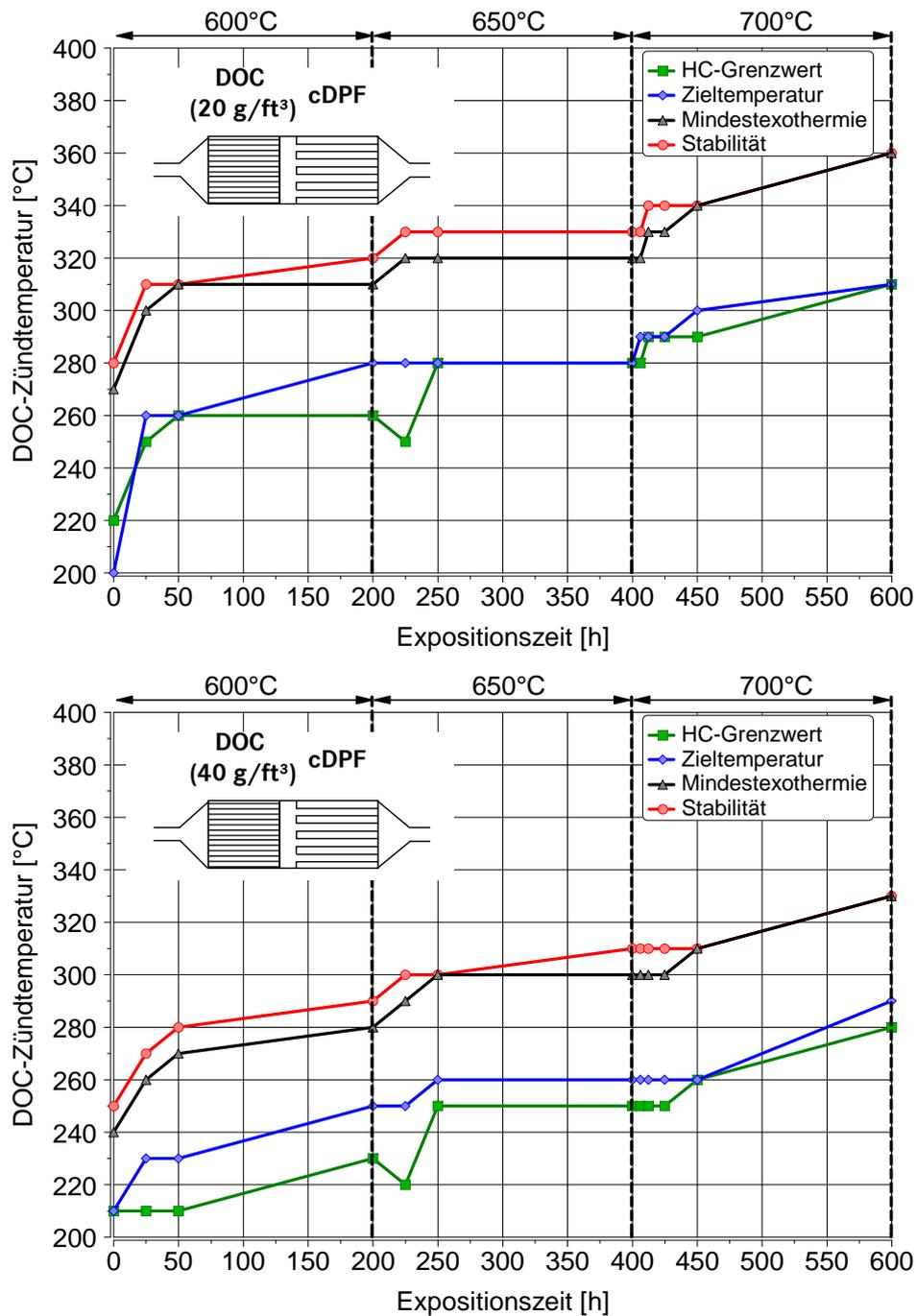


Abbildung 6.5: Bewertung der DOC-Zündtemperatur an vier Bewertungskriterien

Der niedriger beladene DOC mit 20 g/ft^3 Edelmetallbeladung weist im Mittel bei Vergleich der einzelnen Kriterien mit dem höher beladenen DOC ein um ca. 30 K geringeres Zündverhalten auf. Zur Erfüllung aller Kriterien nach Abschluß der thermischen Ofenalterungsstudie werden im Fall des niedrig beladenen DOCs eine DOC-Eintrittstemperatur von 360°C bzw. 330°C für den höher beladenen DOC mit 40 g/ft^3 PGM-Beladung benötigt. Diese hohen Abgastemperaturen werden vor allem im innerstädtischen Fahrbetrieb auch bei Verwendung von Thermomanagementmaßnahmen des Motors nur in Grenzsituationen erreicht. Dies bedeutet, dass eine Durchführung einer aktiven Regeneration unter Berücksichtigung aller Kriterien beim vorliegenden Aktivitätsverhalten der DOCs nicht unter allen Einsatzbedingungen möglich ist.

6.3 Ergebnisse der verkürzten Ofenalterungsprozedur

Zur Entwicklung einer realitätsnäheren Ofenalterung werden in der verkürzten Ofenalterungsprozedur von DOC und cDPF die Alterungstemperaturen und -zeiten angepasst. In Abbildung 6.6 ist die NO_2 -Bildungsaktivität der beiden DOC-Varianten bei verkürzter Alterungszeit aufgetragen. Zudem ist hier bereits die NO_2 -Bildungsaktivität des DOCs und cDPFs aus Studie 3 nach thermischer Alterung für 30 h bei 650°C und zusätzlichen 12.5 h bei 700°C dargestellt.

Im gezeigten Betriebspunkt liegt das NO_2 -Niveau des mit 40 g/ft^3 beladenen DOCs wiederum leicht höher als das Niveau des DOCs mit 20 g/ft^3 PGM-Beladung. Nach cDPF nähert sich das NO_2/NO_x -Verhältnis der Systemvarianten allerdings an. Wie bereits anhand der Druckverlustauswertung in Abbildung 6.3 gezeigt, kann von einer höheren passiven Regenerationsleistung des Systems mit einem 40 g/ft^3 beladenen DOC ausgegangen werden. Das NO_2 -Niveau der Komponenten aus Studie 3, die in umgekehrter Temperaturreihenfolge gealtert werden, liegen auf vergleichbarem Niveau und bestätigen den Alterungsverlauf von Studie 2. Die Ergebnisse zeigen, dass die gewählten Temperaturreihenfolgen bei den vorliegenden Expositionsdauern keine wesentlichen Unterschiede im Aktivitätsverhalten der Komponenten nach Abschluss der Studien hervorrufen.

Die Systeme aus Studie 2 beschreiben ein insgesamt degressives Alterungsverhalten in Abhängigkeit der Ofentemperatur. Bei der Alterungstemperatur von 700°C verringert sich die NO_2 -Bildungsaktivität am stärksten. Die nachfolgend aufgebraachte niedrigere Ofentemperatur von 650°C besitzt ein wesentlich geringes Potenzial zur weiteren Desaktivierung aufgrund des vorangegangenen starken Aktivitätsverlusts bei 700°C . Der Aktivitätsverlust ist vermutlich auf eine Sinterung der Edelmetallpartikel sowie eine geringe Edelmetalldispersion und damit auf die verringerte Zugänglichkeit zu den aktiven Zentren zurückzuführen.

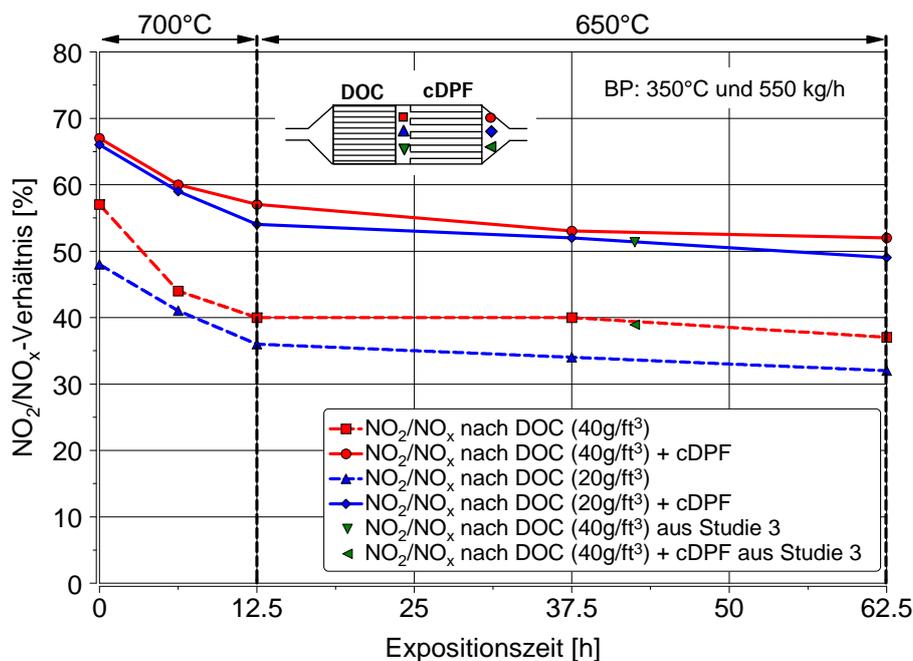


Abbildung 6.6: NO_2 -Bildungsaktivität bei verkürzter Alterungszeit

In der folgenden Abbildung 6.7 ist der Einfluss des Edelmetallgehaltes sowie der thermischen Katalysatoralterung auf die DOC-Light-off-Temperatur bei Anwendung verschiedener Light-off-Kriterien dargestellt.

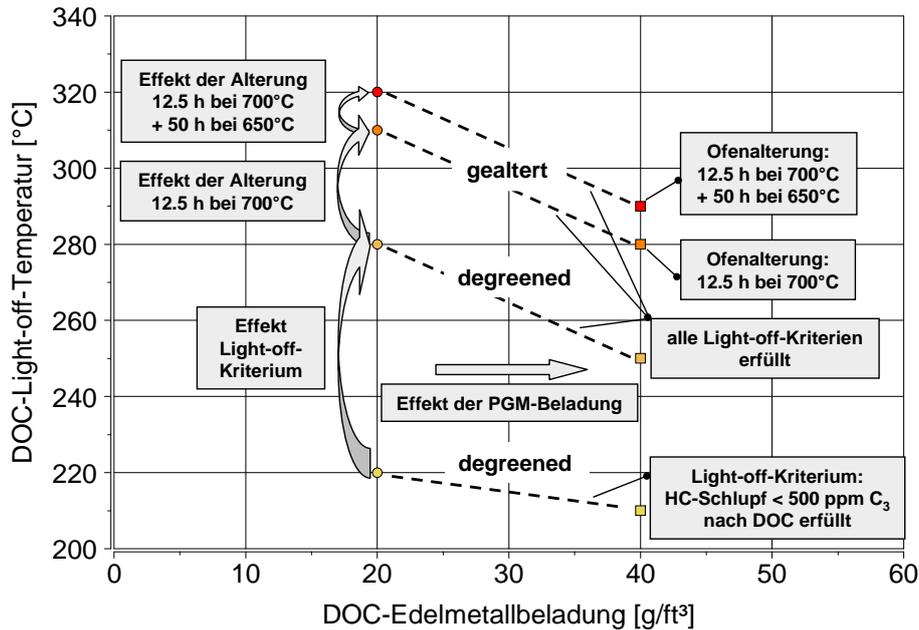


Abbildung 6.7: Einfluss des Edelmetallgehaltes sowie der Katalysatoralterung hinsichtlich der Light-off-Temperatur bei Anwendung verschiedener DOC-Light-off-Kriterien

Das Light-off-Verhalten wird bei niedrigem Abgasmassenstrom, d.h. in A-Drehzahl, des Motors untersucht. In der Abbildung 6.7 werden die Light-off-Temperaturen verglichen, die sich aus dem Kriterium zur Erreichung eines HC-Schlupfes kleiner 500 ppm C₃ nach DOC sowie bei Erfüllung aller Kriterien für den DOC-Zustand „degreened“ ergeben. Zudem wird der Einfluss auf die Light-off-Temperatur bei Einhaltung aller Kriterien nach Beendigung der jeweiligen Alterungsstufen aufgezeigt. Unter Berücksichtigung der Limitierung des HC-Schlupfes ist lediglich ein Unterschied von 10 K zwischen beiden DOC-Varianten im Zustand „degreened“ zu erkennen. Die Light-off-Temperaturen liegen bei 210 °C bzw. 220 °C. Bei Einhaltung aller Kriterien kommt es zu einer deutlichen Erhöhung der erforderlichen DOC-Light-off-Temperatur. Ebenfalls entsteht eine stärkere Abhängigkeit der Light-off-Temperatur vom Edelmetallgehalt unter Berücksichtigung aller Kriterien. Bei Halbierung des Edelmetallgehalts ist eine Verschiebung um 30 K erkennbar. Die starke Light-off-Temperaturerhöhung auf 280 °C des niedriger beladenen DOCs ist vermutlich auf die geringere katalytisch aktive Oberfläche im Vergleich zum höher beladenen DOC zurückzuführen.

Nach der thermischen Alterung für 12.5 h bei 700 °C verschiebt sich die Light-off-Temperatur der beiden DOC-Varianten um 30 K zu höheren Temperaturen. Die Abhängigkeit vom Edelmetallgehalt ändert sich durch die Alterung nicht. Eine weitere thermische Alterung der Katalysatoren im Thermalofen für 50 h bei 650 °C bewirkt lediglich eine Erhöhung der Light-off-Temperaturen um 10 K. Zusammenfassend kann ausgesagt werden, dass auch am DOC-Zündverhalten die Alterung bei 650 °C nach einer vorausgegangenen Alterung bei 700 °C keine starken Alterungseinflüsse mehr erkennen lässt.

6.4 Ergebnisse der Ofenalterungsstudie am Gesamtsystem

In Abbildung 6.8 sind der NO_x -Umsatz und das NO_2/NO_x -Verhältnis nach cDPF des ofengealterten Gesamtsystems der Studie 3 im Vergleich zum Referenzsystem im Zustand „degreened“ aus Studie 4 in Abhängigkeit der SCR-Eintrittstemperatur gegenübergestellt.

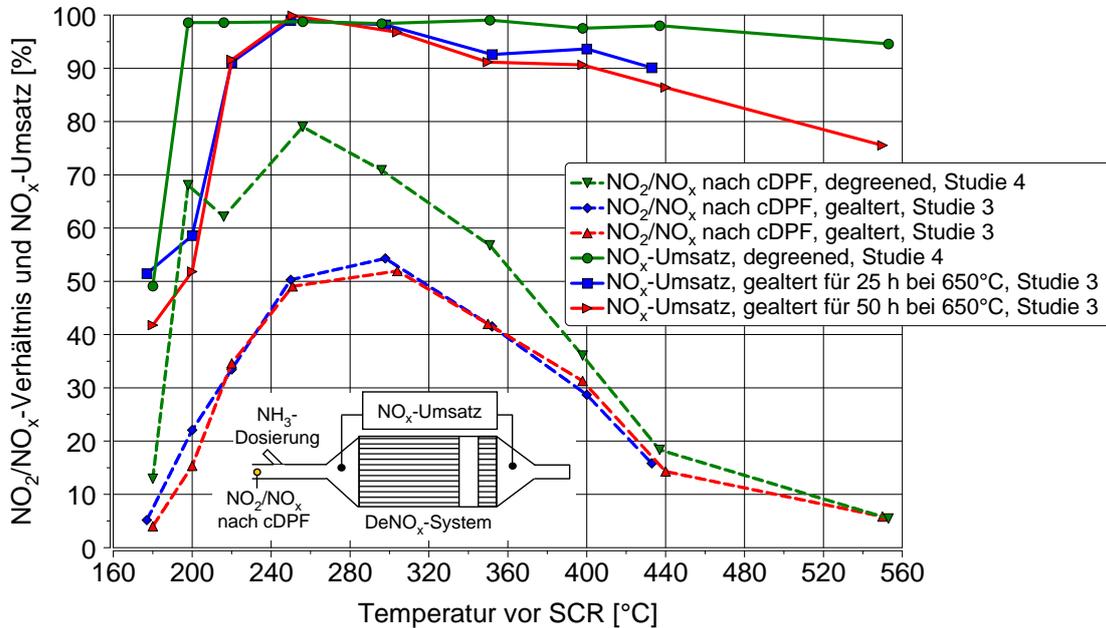


Abbildung 6.8: NO_x -Umsatz des gealterten Gesamtsystems der Studie 3 im Vergleich zum Referenzsystem im Zustand „degreened“ aus Studie 4

Der NO_x -Umsatz des Systems aus Studie 4 liegt bei der Grundvermessung im Zustand „degreened“ ab einer Temperatur von 200°C auf einem Niveau von weit über 90% . Die Niedertemperaturaktivität nimmt durch den geringen NO_2 -Anteil bei 180°C deutlich ab. Der NO_x -Umsatz des in zwei Schritten hydrothermal gealterten DeNO_x -Teilsystems liegt im niedrigen Temperaturbereich bis ca. 250°C aufgrund des deutlich geringeren NO_2/NO_x -Verhältnisses vor SCR, bedingt durch die thermische Ofenalterung von DOC und cDPF, unter dem des frischen Referenzsystems. Im hohen Temperaturbereich bewirkt die thermische Alterung ebenfalls einen NO_x -Umsatzrückgang. Die zweite Alterungsstufe im Ofen ruft lediglich einen sehr geringen weiteren Aktivitätsverlust des DeNO_x -Systems hervor. Bei Temperaturen um 550°C , die nur mit aktiver HC-Dosierung erreicht werden, ist ein Umsatzrückgang von ca. 20% zu verzeichnen. Aus dieser Studie kann festgehalten werden, dass für eine zukünftige Ofenalterung des DeNO_x -Systems eine Alterungszeit von 25 h bei 650°C ausreichend ist.

6.5 Ergebnisse der Realalterungsstudien am Fahrzeug und Motorenprüfstand

Zunächst wird die Notwendigkeit einer aktiven Regeneration des Partikelfilters in Niederlastzyklen anhand von Abbildung 6.9 erläutert. In Abbildung 6.9 sind die auftretenden Ein- und Austrittstemperaturen des DOCs während des normalen Fahrbetriebs und für eine vollständige aktive Regenerationsphase des Filters im Niederlastzyklus „Stuttgart-City-Cycle“ aufgezeigt.

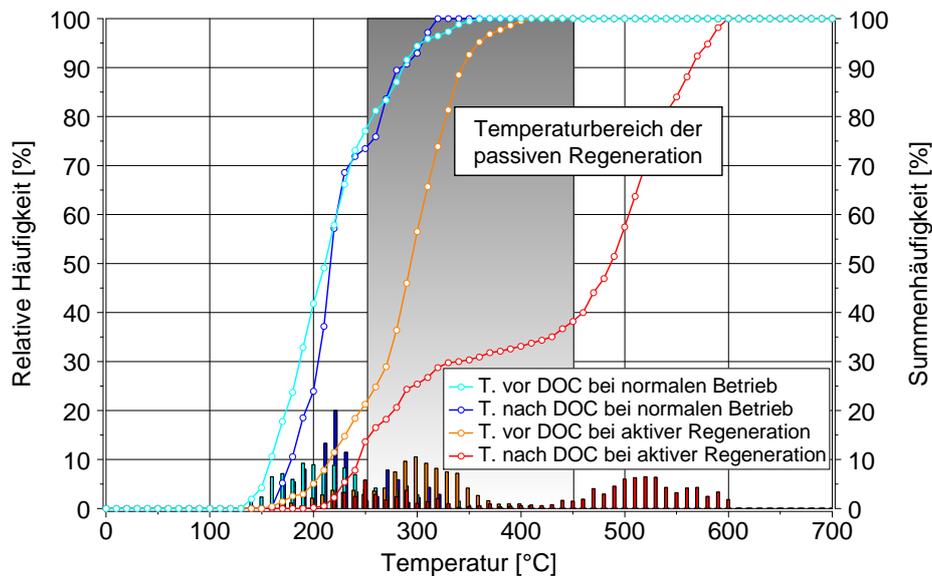


Abbildung 6.9: Abgastemperaturprofil im „Stuttgart-City-Cycle“

Durch einen leicht exothermen Umsatz der CO- und HC-Rohemissionen auf dem DOC und die Wärmekapazität des DOCs ist die Abgastemperatur nach DOC im normalen Betrieb teilweise geringfügig höher als die DOC-Eintrittstemperatur. Hingegen werden Temperaturspitzen vor DOC durch diesen so stark gedämpft, dass die maximalen Temperaturen nach DOC niedriger sind. Aus der Abbildung 6.9 ist eindeutig zu erkennen, dass eine rein passive Regenerationsstrategie des Filters durch das eingeschränkte Temperaturfenster der kontinuierlichen Regeneration zwischen 250 °C und 450 °C in dem niederlastigen Fahrzyklus nicht möglich ist [193]. In den aktiven Regenerationsphasen des Partikelfilters wird die Abgastemperatur vor DOC durch motorische Eingriffe und einen Teilumsatz des sekundär eingebrachten Kraftstoffs auf dem PreDOC angehoben. Eine deutliche Temperaturerhöhung erfolgt durch den nahezu vollständigen Umsatz des eindosierte Kraftstoffs auf dem DOC, so dass die Abgastemperatur nach DOC auf bis zu 600 °C ansteigt. Die Temperaturspitzen im Inneren des DOCs können während aktiven Regenerationsphasen Temperaturen über 650 °C erreichen.

Ein Vergleich der NO₂-Bildungsaktivität über DOC und cDPF aus beiden Realalterungsstudien (Studie 4, vgl. Abschnitt 5.4.5 und Studie 5, vgl. Abschnitt 5.4.6) ist in Abbildung 6.10 für den Betriebspunkt bei 300 °C vor DOC und einem Abgasmassenstrom von 300 kg/h dargestellt. Die Anzahl der aktiven Regenerationen ergibt sich aus der Summe der durchgeführten Regenerationen und einer Umrechnung der thermischen Belastung während der Prüfstandsvermessung in eine äquivalente Anzahl an aktiven Regenerationen. Während der Prüfstandsvermessung ergeben sich vor allem in den Untersuchungen zum DOC-Zündverhalten und den Vermessungen des NO_x-Umsatzes bei 550 °C vor SCR alterungsrelevante Abgastemperaturen. Für die Umrechnung wird zunächst eine Häufigkeitsverteilung der Temperaturen des hinteren DOC-Bereichs (s. auch Abbildung 7.9) während aktiver Regenerationsphasen für die jeweiligen Studien erstellt. Die Temperaturklassen werden in Bereiche von 50 K aufgeteilt, wobei Temperaturen über 550 °C erst als alterungsrelevant betrachtet werden. Durch einen Abgleich der Zeiten für die einzelnen Temperaturbereiche in den aktiven Regenerati-

onsphasen und den Untersuchungen zum DOC-Zündverhalten sowie des NO_x -Umsatzes bei 550°C kann für diese eine äquivalente Anzahl an aktiven Regenerationen abgeschätzt werden. Es sei bereits hier erwähnt, dass die Anzahl an aktiven Regenerationen nur als Näherung für die thermische Belastung eines Abgasnachbehandlungssystems zu verstehen ist, da aufgrund unterschiedlicher Fahrprofile die konvektiven Wärmetransporte sowie das Aufheizenhalten der Komponenten und dadurch die thermische Belastung sehr verschieden sein kann.

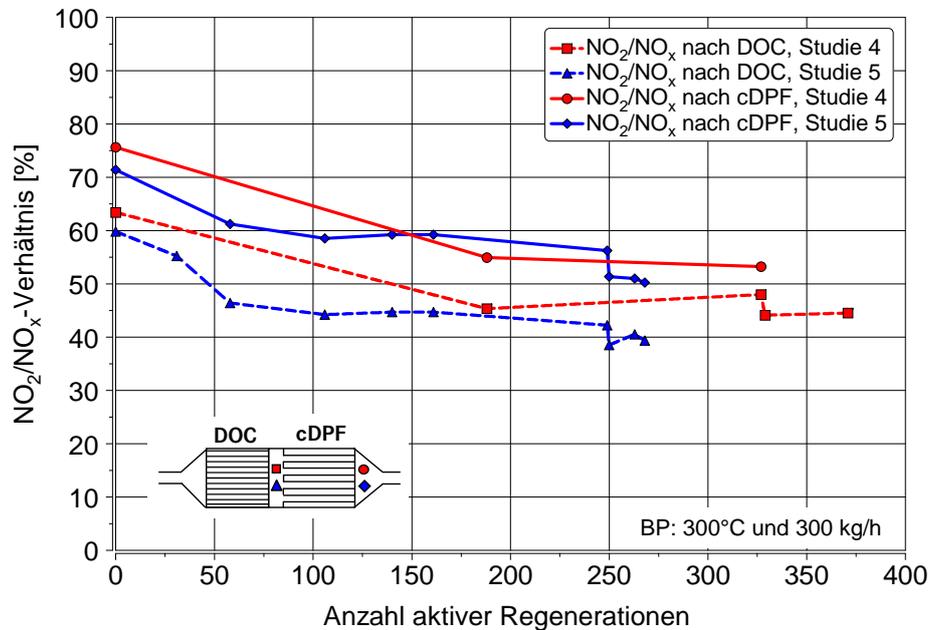


Abbildung 6.10: NO_2/NO_x -Verhältnis nach DOC und cDPF der Realalterungsstudien in Abhängigkeit der Anzahl an aktiven Regenerationen

Die Abbildung 6.10 beschreibt die zeitliche Entwicklung des Aktivitätsverhaltens bei zunehmender thermischer Belastung. Es wird deutlich, dass sich die NO_2 -Bildungsaktivität in beiden Realalterungsstudien zu Beginn am stärksten verringert und mit zunehmender Temperaturbelastung stabilisiert. Beide Systeme beschreiben ein degressives Aktivitätsverhalten, welches bereits bei den ofengealterten Systemen beobachtet wird. Der beschichtete Partikelfilter hebt das NO_2 -Niveau nach DOC weiter an. Durch eine starke Ascheverfüllung des Partikelfilters, die einen hohen Abgasgedruck und verstärkte Rußrohmissionen des Motors zur Folge hat, wird in Studie 5 die NO_2 -Aktivitätsvermessung in den letzten vier Vermessungen zum Teil beeinflusst. Im Allgemeinen können sich die Aktivitäten zwischen den Systemen durch eine gewisse Bauteilstreuung und durch verschiedene Motorrohmissionen unterscheiden. Der Alterungsverlauf des cDPFs aus Studie 4 wird nach 327 aktiven Regenerationen abgebrochen, da dieser durch eine unkontrollierte Überhitzung stark beschädigt ist. Der Partikelfilter wird ab diesem Zeitpunkt durch einen baugleichen ofengealterten Partikelfilter für die übrigen Prüfstandsuntersuchungen ersetzt. Hingegen kann der Alterungsverlauf des DOCs aus Studie 4 fortgesetzt werden.

In Abbildung 6.11 ist für den Katalysator aus Studie 5 der HC-Schlupf bei Variation der DOC-Eintrittstemperatur und des Alterungszustands nach dem 2. DOC-Teilstück sowie nach DOC aufgezeigt. Die Bewertung des HC-Schlupfs erfolgt 300 Sekunden nach Dosierbeginn. Es ist zu erkennen,

dass sich der HC-Schlupf mit zunehmender DOC-Eintrittstemperatur sowohl nach dem 2. DOC-Teilstück als auch nach DOC im Zustand „degreened“ und im gealterten Zustand deutlich verringert. Ein Teil der eindosierten HC-Menge wird dabei stets über dem letzten DOC-Teilstück umgesetzt. Bei Unterschreiten einer Mindesttemperatur kommt es je nach Alterungszustand des Katalysators zu einem steilen Anstieg der HC-Emissionen [91, 193]. Die unvollständige Oxidation der Kohlenwasserstoffe erhöht sich dabei mit zunehmender Alterung des Katalysators, da die Alterung zu einer Verringerung der zur Verfügung stehenden katalytischen Zentren führt und dadurch zu einem Umsetzeinbruch beiträgt.

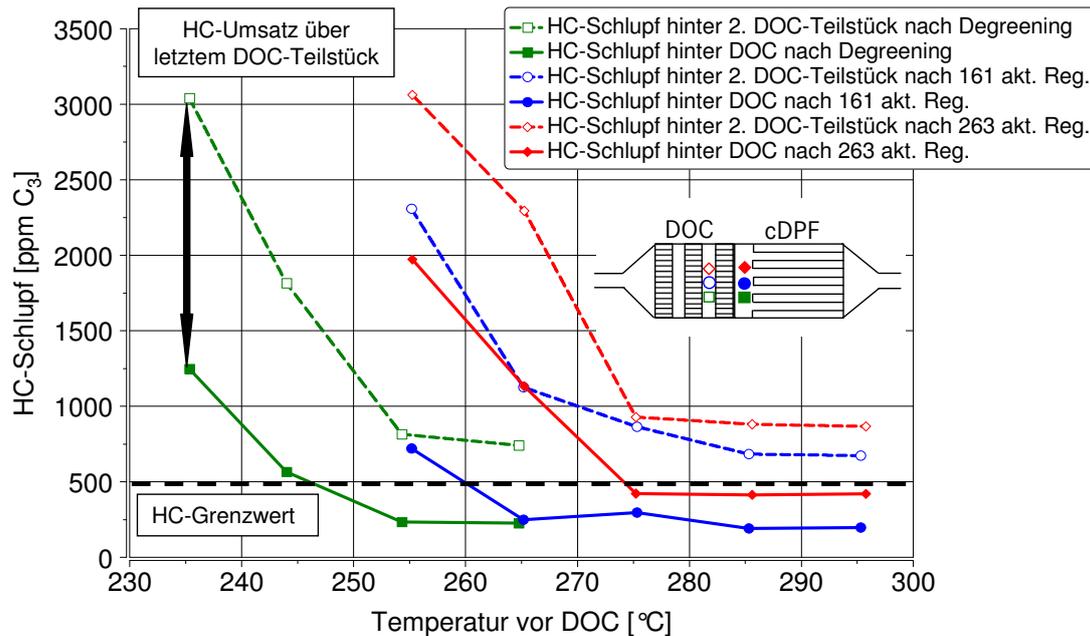


Abbildung 6.11: HC-Schlupf hinter dem 2. DOC-Teilstück und nach DOC in Abhängigkeit der Temperatur vor DOC und dem Alterungszustand bei C-Drehzahl aus Studie 5

Im Allgemeinen stabilisiert sich der HC-Schlupf mit zunehmender Abgastemperatur je nach Alterungszustand auf einem konstanten Niveau. Mit Zunahme der Abgastemperatur erhöht sich bei konstanter Drehzahl der Abgasmassenstrom, der wiederum eine Verringerung der Verweilzeit der Abgase im Katalysatorvolumen bedingt, wodurch die eindosierten Kohlenwasserstoffe auf dem DOC nicht vollständig umgesetzt werden. Nach 263 aktiven Regenerationen wird für den gealterten DOC eine DOC-Eintrittstemperatur von ca. 275 °C benötigt, um einen HC-Schlupf nach DOC kleiner 500 ppm C₃ sicherzustellen. Damit werden im gealterten Zustand um 30 K höhere Temperaturen im Vergleich zum Zustand „degreened“ benötigt.

In Abbildung 6.12 ist das NO₂/NO_x-Verhältnis nach cDPF und der NO_x-Umsatz in Abhängigkeit von der Abgastemperatur vor SCR für die verschiedenen Vermessungszeitpunkte der Studie 4 dargestellt. Die Alterung des AGN-Systems anhand von aktiven Regenerationen im transienten Fahrzyklus und zusätzlich durch die Untersuchungen zum DOC-Zündverhalten und die Bestimmung des NO_x-Umsatzes im Betriebspunkt bei 550 °C vor SCR am Prüfstand bewirkt einen starken NO₂-Rückgang nach cDPF im Temperaturbereich zwischen 180 °C und 300 °C. Der NO_x-Umsatz des DeNO_x-Systems

bricht im niedrigen Temperaturbereich bis 250 °C infolge des geringeren NO_2/NO_x -Verhältnisses nach Partikelfilter und der thermischen Belastung ebenfalls ein. Ein nahezu stabiles Umsatzverhalten wird im mittleren Temperaturbereich erreicht. Im hohen Temperaturbereich ab 350 °C geht zum Zeitpunkt der Zwischenvermessung nach 188 aktiven Regenerationen der NO_x -Umsatz aufgrund der thermischen Belastung des DeNO_x -Systems um ca. 5 % zurück. Die zusätzliche Alterung bis zur 327. aktiven Regeneration führt zu einem weiteren und teilweise starken NO_x -Umsatzeinbruch im hohen Temperaturbereich des DeNO_x -Systems. Besonders bei Abgastemperaturen zwischen 450 °C und 550 °C, welches dem Abgastemperaturniveau vor SCR-Katalysator während aktiver Regenerationsphasen des DPFs entspricht, verringert sich der NO_x -Umsatz von ursprünglich 95 % auf 20 %. Da das NO_2/NO_x -Verhältnis nach Partikelfilter zwischen der 188. und 327. aktiven Regeneration nahezu unverändert bleibt, ist der Einbruch des NO_x -Umsatzes über dem DeNO_x -System eindeutig auf die thermische Belastung zurückzuführen. Aus den NO_x -Umsatzvermessungen der Studie 4 kann festgehalten werden, dass die NO_x -Umsatzeinbrüche im niedrigen Temperaturbereich mit dem niedrigeren NO_2/NO_x -Verhältnis einhergehen und im hohen Temperaturbereich vorwiegend auf die thermische Alterung des DeNO_x -Systems zurückzuführen sind.

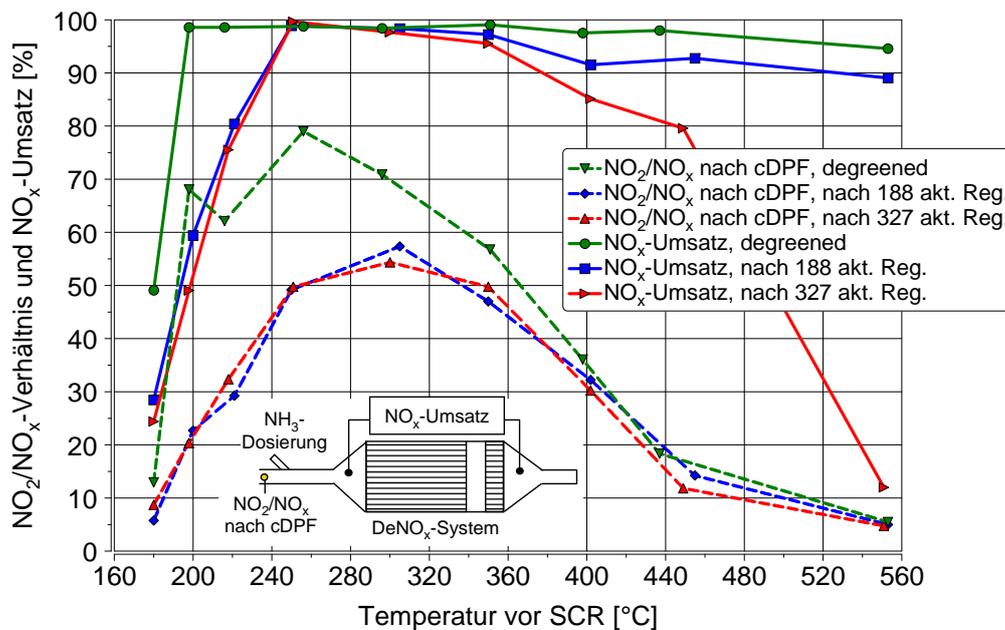


Abbildung 6.12: NO_2/NO_x -Verhältnis nach cDPF und NO_x -Umsatz über dem DeNO_x -System in Abhängigkeit von der Abgastemperatur vor SCR aus Studie 4

Die NH_3 -Speicherfähigkeit hat ebenfalls einen wichtigen Einfluss auf die Aktivität des DeNO_x -Systems. Eine effiziente Nutzung des eingespeicherten NH_3 zur NO_x -Umsetzung ist in niederlastigen Fahrzyklen besonders wichtig. In Abbildung 6.13 sind die Verläufe des Entstickungswirkungsgrads für die verschiedenen Alterungszustände der Studie 4 in Abhängigkeit der adsorbierten Ammoniakmenge und der Abgastemperatur von 180 °C und 220 °C am Eintritt des SCR-Katalysators dargestellt.

Aufgrund der getroffenen Annahmen in der zugrunde liegenden Bilanzierungsmethode, die sich z.B. durch die Nichtberücksichtigung der Lachgasbildung und die Dosiergenauigkeit des NH_3 -Mass-

flow-Controllers ergeben, sind die adsorbierten Mengen nicht als absolute Werte, sondern vielmehr als Referenzwerte zum Vergleich der Alterungszustände zu verstehen. Mit zunehmender Abgastemperatur sinkt durch die abnehmende Speicherfähigkeit des DeNO_x-Systems die insgesamt adsorbierte Ammoniakmenge. Alle Kurvenverläufe zeigen jedoch vergleichbare charakteristische Merkmale. Zu Beginn der NH₃-Dosierung nimmt der NO_x-Umsatz mit zunehmender adsorbierter NH₃-Menge stark zu. Dies ist für die höhere Abgastemperatur von 220 °C noch deutlicher ausgeprägt. Mit zunehmenden eingespeicherten Ammoniakmengen wird ein Plateau im NO_x-Umsatz erreicht. Ist die maximale Speicherfähigkeit des SCR-Katalysators erreicht, steigt der NO_x-Umsatz infolge der Umsetzung auf dem ASC weiter an.

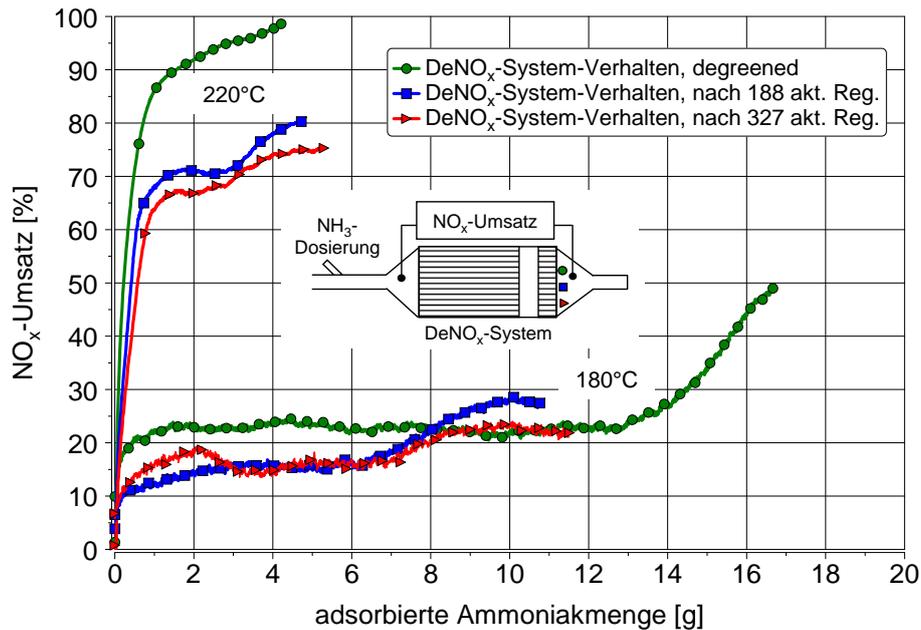


Abbildung 6.13: NO_x-Umsatz in Abhängigkeit der adsorbierten Ammoniakmenge und der Abgastemperatur vor SCR aus Studie 4

Im Zustand „degreened“ kommt diese Bedeutung des ASCs sehr deutlich zum Tragen. Bei Abgastemperaturen von 180 °C und einer großen adsorbierten Ammoniakmenge ist ein merklicher Umsatzzanstieg zu beobachten, der auf dem ASC stattfindet. Mit zunehmender Abgastemperatur und Alterung des AGN-Systems verliert der ASC seine Wirkung hinsichtlich einer NO_x-Umsatzsteigerung. Die stärksten Alterungserscheinungen treten bereits in der ersten Zwischenvermessung nach 188 aktiven Regenerationen auf. Eine weitere Alterung der Komponenten bewirkt lediglich eine geringfügig weitere Abnahme des NO_x-Umsatzes. Alterungsbedingt verringert sich ebenfalls die Speicherkapazität des SCR-Katalysators. Zudem nimmt das Ansprechverhalten des Fe-Zeolith-Systems durch die thermische Belastung des AGN-Systems ab. Dies ist vor allem am Vergleich der Steigung im Ursprung des Betriebspunktes bei 220 °C vor SCR zu erkennen.

Die Dosierstrategie im Nutzfahrzeug muss auf die vorliegende NH₃-Speicherfähigkeit und das transiente NO_x-Umsatzverhalten in Abhängigkeit des vorliegenden Aktivitätszustands des Systems abgestimmt sein. Der NH₃-Beladungsgrad ist vor allem in Abhängigkeit von der Abgastemperatur sorgfältig einzustellen, um hohe DeNO_x-Wirkungsgrade zu erzielen. Lastsprünge führen jedoch zu

einer thermischen Desorption des eingespeicherten Ammoniaks und können zu einem erhöhten Ammoniakslupf nach ASC führen.

Eine Reduzierung der Sekundäremissionen, wie z.B. von N_2O und NH_3 , gewinnt mit zunehmender Weiterentwicklung der Abgassysteme einen immer höheren Stellenwert. Lachgasemissionen sind wegen des hohen Treibhauspotenzials möglichst zu vermeiden. Die Abbildung 6.14 zeigt bei höchstem Entstickungswirkungsgrad und bei gleichzeitiger Einhaltung eines NH_3 -Slupfes kleiner 10 ppm nach ASC die N_2O -Emissionen nach ASC für die verschiedenen Alterungszustände des Abgasnachbehandlungssystems aus Studie 4.

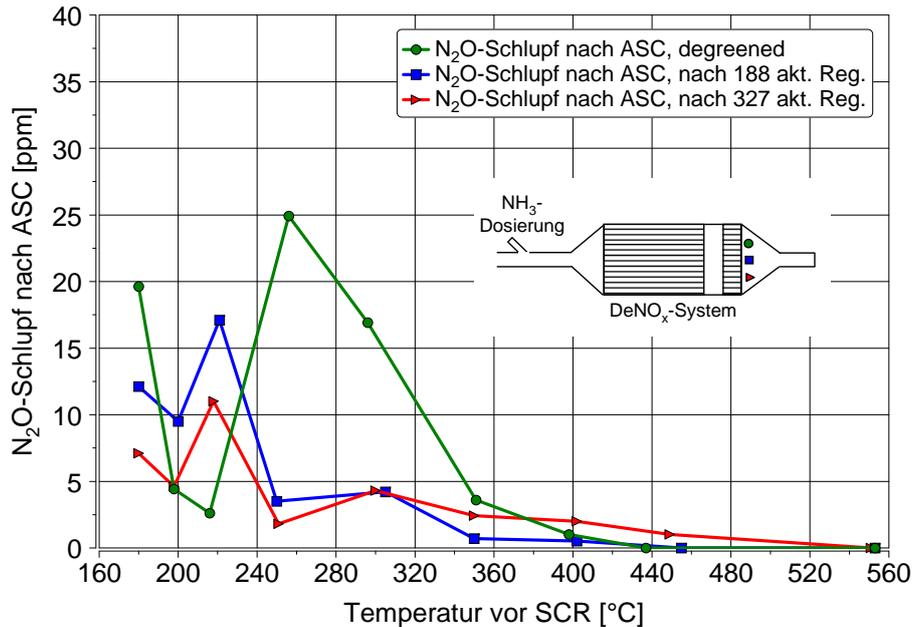


Abbildung 6.14: N_2O -Slupf nach ASC bei höchstem NO_x -Umsatz aus Studie 4

Der SCR-Katalysator besitzt einen nur geringen Einfluss auf die N_2O -Bildung, so dass die N_2O -Emissionen nahezu vollständig auf dem ASC durch den NH_3 -Slupf nach SCR entstehen. Das System im Zustand „degreened“ zeigt einen 20 ppm hohen Lachgaspeak bei einer Abgastemperatur von 180 °C vor SCR. Bei 250 °C wird die maximale Lachgasbildung von 25 ppm erreicht. Die Lachgasemissionen verringern sich dann mit stetiger Temperaturerhöhung. Das N_2O -Bildungspotenzial nimmt mit zunehmender Alterung des Systems ab und das Maximum verschiebt sich zu niedrigeren Temperaturen. Insgesamt erstreckt sich der N_2O -emissionsrelevante Bereich bis zu einer Temperatur von ca. 350 °C.

6.6 Zwischenfazit zur thermischen Desaktivierung durch Ofenalterung und Realalterung

Aus den zuvor beschriebenen Prüfstandsuntersuchungen wird deutlich, dass das Aktivitätsverhalten von Abgasnachbehandlungskomponenten durch eine thermische Belastung reduziert wird. Dabei ist der Aktivitätsverlust der Komponenten zu Beginn der thermischen Alterung am stärksten ausgeprägt. Hingegen verringert sich nach fortschreitender thermischer Belastung das katalytische

Aktivitätsverhalten der Komponenten nur noch geringfügig. Im Allgemeinen führen hierbei höhere Alterungstemperaturen zu einem stärkeren Aktivitätsverlust. Der Aktivitätsverlust ist vermutlich vorwiegend auf eine Sinterung der Edelmetallpartikel und des Washcoats zurückzuführen. Der Einfluss einer chemischen Alterung der Komponenten wird in Abschnitt 6.11 diskutiert.

Zusammenfassend beschreibt sich der Aktivitätsverlust in einer Abnahme der NO_2 -Bildungsaktivität von DOC und cDPF, in einem geringeren DOC-Zündverhalten bezüglich sekundär dosiertem Kraftstoff und in einem niedrigeren NO_x -Umsatz des De NO_x -Systems. Inwieweit sich eine reale Alterung am Fahrzeug bzw. Motorenprüfstand auf eine thermische Ofenalterung übertragen lässt, kann mit den bisherigen Ergebnissen nicht gezeigt werden. Die Fragestellung der Übertragbarkeit wird mit Hilfe des in Abschnitt 7.1 entwickelten empirischen Modells geklärt.

6.7 Schwefelvergiftung von DOC-Bohrkernproben im Laborgas

Nachfolgend wird auf das Aktivitätsverhalten von DOC-Bohrkernen während der Verschwefelung sowie auf die thermische Stabilität der sich angelagerten Schwefelverbindungen unter Laborgasbedingungen eingegangen.

6.7.1 Einfluss der Verschwefelung auf das Aktivitätsverhalten

In Abbildung 6.15 ist der Verlauf des NO_2/NO_x -Verhältnisses und des SO_2 -Schlupfes über der Verschwefelungszeit für die im Zustand „degreened“ und gealterte DOC-Bohrkernprobe während der Aktivitätsvermessung dargestellt.

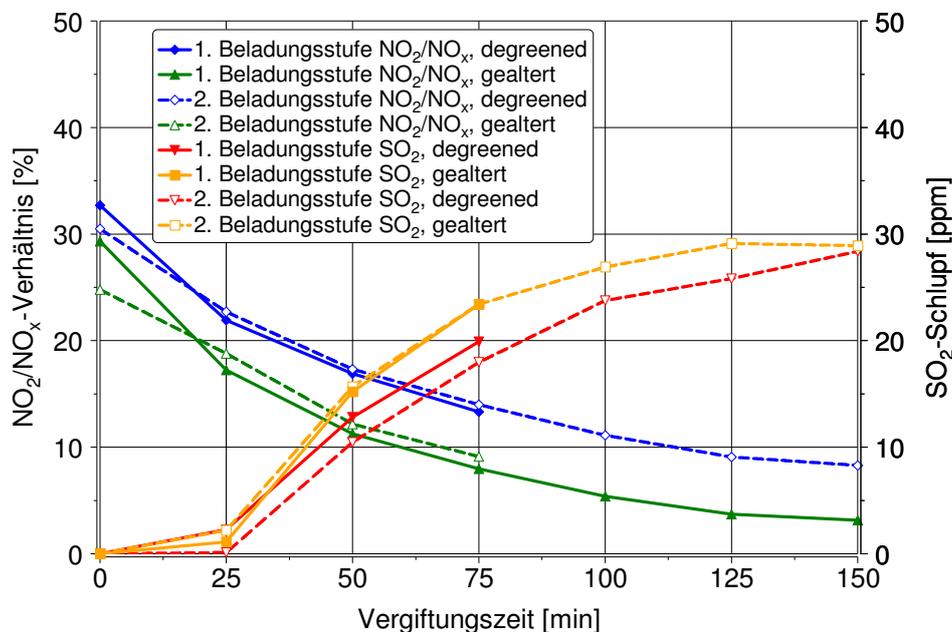


Abbildung 6.15: NO_2/NO_x -Verhältnis und SO_2 -Schlupf im Referenzpunkt über der Vergiftungszeit

Bei der Aktivitätsvermessung ist dem Feedgas lediglich NO als Schadstoff beigefügt, vergleiche auch Tabelle 5.2, um den Quereinfluss der anderen Spezies auf die NO_2 -Bildungsaktivität auszuschließen.

Zwischen beiden Beladungsstufen werden die Katalysatorproben durch temperaturprogrammierte Desorptionsversuche, siehe Abschnitt 6.7.2, möglichst vollständig entschwefelt. Die Abbildung 6.15 verdeutlicht, dass zu Beginn der Schwefel im Katalysator nahezu komplett eingespeichert wird. Mit zunehmender Verschwefelung erfolgt ein Durchbruch der SO_2 -Emissionen nach Katalysator. Der SO_2 -Schlupf erhöht sich, bis sich die Sättigungsphase des Katalysators nach ca. 150 min einstellt und die Schwefeinspeicherung mit der Schwefeldesorption im Gleichgewicht steht. Die Verschwefelung verläuft in beiden Aktivitätszuständen zeitlich sehr vergleichbar, wobei der gealterte Katalysator einen höheren SO_2 -Schlupf aufzeigt. Durch die zunehmende Verschwefelung verlieren beide DOC-Varianten nahezu vollständig ihre NO_2 -Bildungsaktivität.

In Abbildung 6.16 sind die Aktivitätsverläufe über der Vergiftungszeit für beide DOC-Varianten dargestellt. Aus Tabelle 5.2 ist wiederum die Feedgaszusammensetzung zu entnehmen.

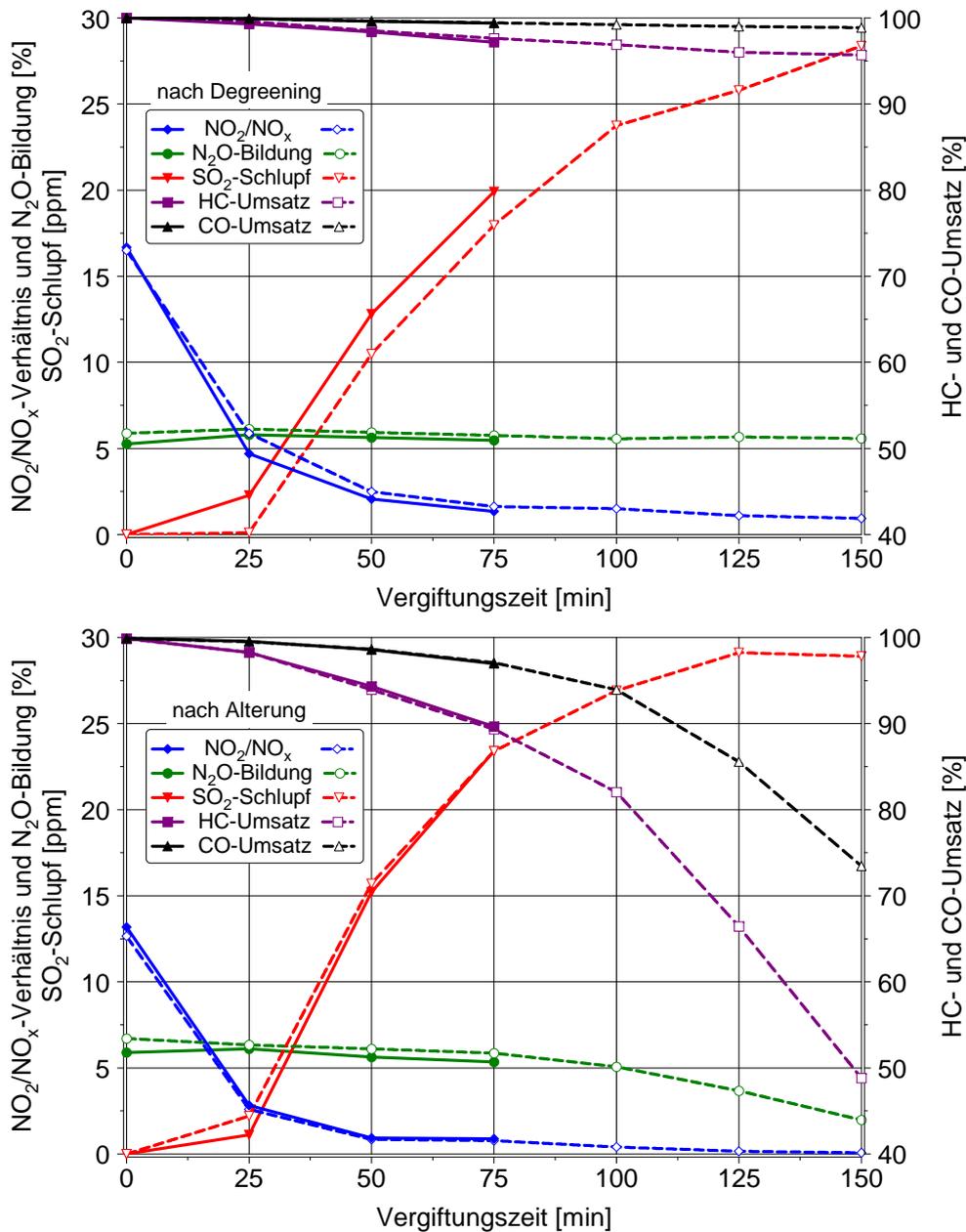


Abbildung 6.16: Aktivitätsverhalten während der Vergiftung durch SO_2

Im Vergleich zur Aktivitätsvermessung enthält das Feedgas während der Vergiftung durch SO_2 neben NO auch CO und HC als Schadstoffkomponente. Aus der Abbildung 6.16 wird ersichtlich, dass im gealterten Zustand das Aktivitätsvermögen hinsichtlich aller Komponenten durch die Verschwefelung deutlich stärker beeinträchtigt wird. Die NO_2 -Bildungsaktivität verringert sich in beiden Zuständen bereits zu Beginn, d.h. nach 25 min der Verschwefelungszeit stark. Mit zunehmender Vergiftungszeit kommt es zu einer nahezu vollständigen Unterdrückung der NO_2 -Bildung. Neben dem Einfluss der Verschwefelung wird die NO_2 -Bildung durch die Konkurrenzreaktion mit CO und HC inhibiert. Es kann davon ausgegangen werden, dass durch die Verschwefelung zunächst die aktiven Zentren für die NO_2 -Bildung blockiert bzw. vergiftet werden. Für die gealterte DOC-Bohrkernprobe verringert sich der CO - und HC -Umsatz in der 2. Beladungsstufe nach 150 min auf 48 % bzw. 73 %, hingegen kommt es im Zustand „degreened“ nur zu einer geringfügigen Abnahme bezüglich des CO - und HC -Umsatzes. Die starke Abnahme der Aktivität im gealterten Zustand der DOC-Bohrkernprobe macht sich auch in einer abnehmenden N_2O -Bildung mit zunehmender Verschwefelungszeit bemerkbar.

Im Allgemeinen ist davon auszugehen, dass die Dauer der vollständigen Verschwefelung und der zeitliche Verlauf der SO_2 -Emissionen stark von der Abgastemperatur abhängig sind. Zum einen erfolgt mit zunehmender Temperatur eine verstärkte SO_3 -Bildung, zum anderen ist die thermische Stabilität der Einspeicherprodukte limitiert. Weitere Einflussparameter sind die Raumgeschwindigkeit und die Eintrittskonzentration an SO_2 . Bei niedrigeren Raumgeschwindigkeiten ist mit einer erhöhten Aufnahme der Schwefelkomponenten zu rechnen, da das Gas länger im Katalysator verweilt. Eine Erhöhung der Schwefelkonzentration führt voraussichtlich ebenfalls zu einer schnelleren Verschwefelung des Katalysators, da durch die höheren Konzentrationen in der Gasphase das treibende Konzentrationsgefälle hin zu Katalysatoroberfläche vergrößert wird. Alle diese Einflüsse werden in dieser Arbeit nicht näher betrachtet.

6.7.2 Thermische Stabilität der eingespeicherten Schwefelverbindungen

Die thermische Stabilität der eingespeicherten Schwefelspezies ist ein bedeutender Parameter bei der Regeneration des Dieseloxydationskatalysators bzw. des gesamten Abgasnachbehandlungssystems. Für die Untersuchung der thermischen Stabilität werden temperaturprogrammierte Desorptionsversuche durchgeführt. In Abbildung 6.17 ist die zeitaufgelöste temperaturprogrammierte Desorptionskurve für die schwefelvergiftete DOC-Bohrkernprobe im Zustand „degreened“ nach der 1. Beladungsstufe dargestellt. Die Desorption der Schwefelverbindungen erfolgt in zwei ausgeprägten Desorptionspeaks und setzt bei ca. 380°C ein. Bis zu maximalen Desorptionstemperatur von 600°C steigt die freigesetzte SO_2 -Menge stetig an. Bei konstanter Temperatur von 600°C nimmt die Desorption von SO_2 mit zunehmender Zeit ab. Es kann von einer nahezu vollständigen Entschwefelung der Bohrkerprobe ausgegangen werden, da die NO_2 -Bildungsaktivität, vergleiche auch Abbildung 6.15, nach dem Desorptionsvorgang wieder auf dem Ausgangsniveau liegt und eine erneute Verschwefelung gleichermaßen verläuft. Bei der Interpretation der Ergebnisse ist zu berücksichtigen, dass mit der eingesetzten Analytik ausschließlich SO_2 gemessen wird und die Erfassung von SO_3 -Emissionen nicht erfolgt ist.

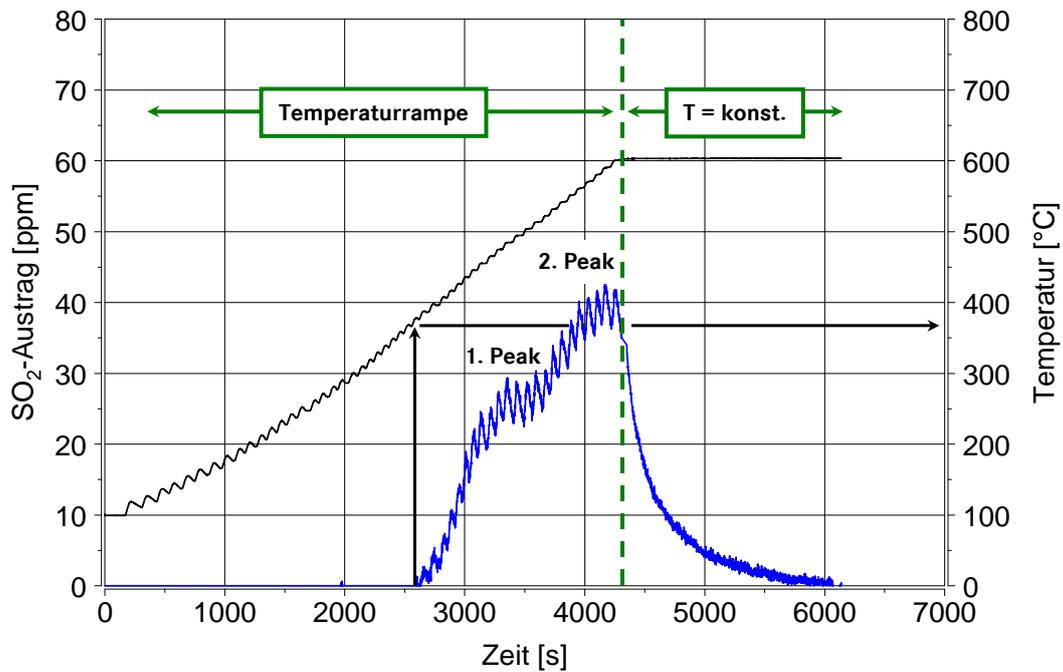


Abbildung 6.17: Temperaturprogrammierte Schwefeldesorption

Abbildung 6.18 zeigt die temperaturlösten Desorptionsverläufe der schwefelvergifteten DOC-Bohrkernproben im Zustand „degreened“ und gealtert für beide Beladungszustände.

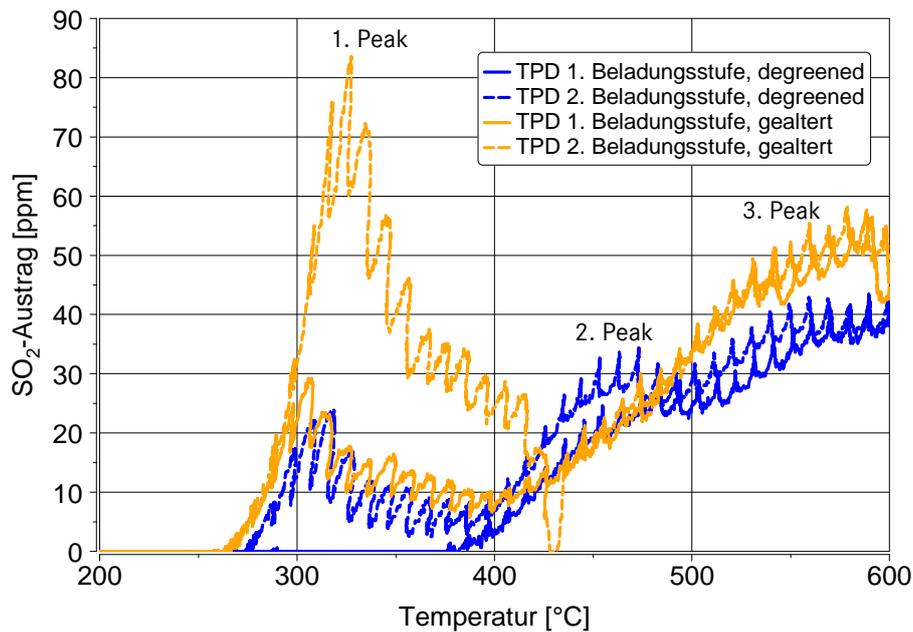


Abbildung 6.18: Vergleich der temperaturprogrammierten Schwefeldesorptionsversuche

Mit Erhöhung der Beladungszeit kommt es zu der Ausbildung eines dritten Desorptionspeaks und einer Verschiebung der Schwefelfreisetzung um ca. 100 K in Richtung niedrigerer Temperaturen. Für die DOC-Bohrkernprobe im Zustand „degreened“ zeigen sich nach der 1. Beladungsstufe nur zwei Schwefeldesorptionspeaks. Dies lässt sich dadurch erklären, dass zunächst eine bevorzugte SO_3 -Speicherung stattfindet und erst, wenn die SO_3 -Speicherplätze belegt sind, zunehmend auch eine SO_2 -Einspeicherung erfolgt. Aus der 2. Beladungsstufe geht hervor, dass bei zunehmender

Verschwefelung die SO_3 -Bildung vermindert und damit die SO_2 -Einspeicherung verstärkt wird. Dies zeigt sich dann in einem stärkeren 1. Desorptionspeak.

Die für die Zersetzung der gespeicherten Schwefelverbindungen erforderliche Aktivierungsenergie verringert sich bei Erhöhung der eingespeicherten Schwefelmenge im Katalysator. Der Vergleich der desorbierten SO_2 -Verläufe zwischen dem Zustand „degreened“ und gealtert lässt sich über eine Oxidation von SO_2 zu SO_3 erklären. Für den gealterten Katalysator wird die Oxidation von SO_2 zu SO_3 über dem Edelmetall vermindert und damit verstärkt der Schwefel als SO_2 emittiert. Die SO_2 -Emission liegt über der des frischen Katalysators, obwohl für die gealterte DOC-Bohrkernprobe eine geringere eingelagerte Schwefelmenge durch die verminderte Anzahl an Adsorptionszentren zu erwarten ist. Im Fall des gealterten Katalysators zeigt sich ebenfalls eine höhere SO_2 -Emission für die 2. Beladungsstufe.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass bei der TPD bis zu 3 Schwefelpeaks in unterschiedlichen Temperaturbereichen sichtbar sind und wie folgt interpretiert werden können:

- 1. Peak: Desorption von in den Poren des Washcoats eingelagertem SO_2
- 2. Peak: Desorption aus dem Washcoat
- 3. Peak: Desorption von chemisorbiertem SO_3

Die thermische Stabilität der eingespeicherten Schwefelspezies verschiebt sich durch die Alterung der DOC-Bohrkernprobe für 12,5 h bei 700°C nicht. Der Desorptionsbeginn liegt jeweils bei ca. 260°C . Dies bedeutet, dass die Verminderung der katalytischen Aktivität nach der thermischen Alterung, infolge einer Sinterung der Edelmetallkomponenten und eines Rückgangs der Edelmetalldispersion, die Effizienz der Schwefelfreisetzungsreaktion nicht beeinflusst. Bei Auslegung der Regenerationsstrategie muss eine Abhängigkeit der eingespeicherten Schwefelverbindungen von der Alterung nicht berücksichtigt werden. Viel mehr ist eine ausreichende Beharrungszeit bei 600°C notwendig, um den Katalysator vollständig zu desorbieren.

Die Desorption von Schwefel unter reduzierenden Bedingungen mittels temperaturprogrammierter Reduktion (TPR) ist in Abbildung 6.19 dargestellt. Als Reduktionsmittel wird dem Feedgas H_2 zugeführt. In allen Untersuchungen zur TPR wird lediglich ein Schwefelpeak sichtbar. Bei Anwesenheit von Wasserstoff wird die Zerfallstemperatur der Schwefelverbindungen bis zu 30 K in Richtung niedrigerer Temperatur verschoben. Zudem ist der Katalysator bereits bei 500°C vollständig desorbiert. Bei der Interpretation der Ergebnisse ist zu beachten, dass mit der eingesetzten Analytik die Erfassung von H_2S - und SO_3 -Emissionen nicht möglich ist und diese als Schwefeldesorptionsprodukte zu berücksichtigen sind. Eine H_2S -Emission ist insbesondere für den Bereich hoher Temperaturen zu beachten. Analog zur TPD ist auch bei der TPR die Schwefeldesorptionsmenge in Form von SO_2 nach der 2. Beladungsstufe höher als die desorbierte SO_2 -Menge nach der 1. Beladungsstufe. Im Gegensatz zur TPD ist die maximale und kumulierte SO_2 -Schwefeldesorptionsmenge für den gealterten Katalysator geringer als für den Katalysator im Zustand „degreened“. Dies kann über eine unterdrückte Oxidation von SO_2 zu SO_3 bei der Anwesenheit von Wasserstoff erklärt werden. Eine

größere eingelagerte Schwefelmenge in dem frischen Katalysator führt damit während der TPR zu einer erhöhten SO_2 -Emission.

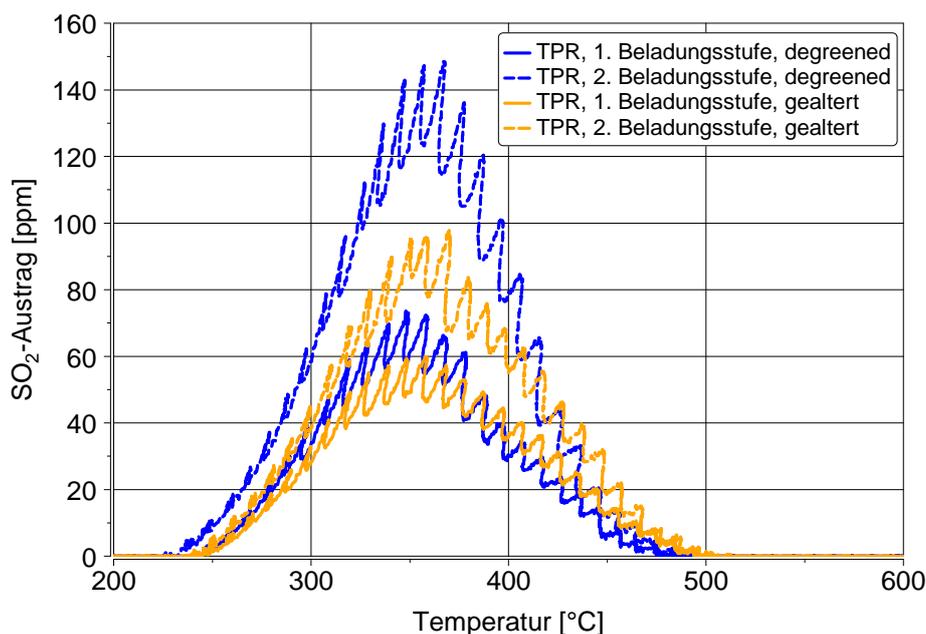


Abbildung 6.19: Vergleich der temperaturprogrammierten Schwefelreduktionsversuche

Durch die Reduktion der aktiven Zentren in der H_2 -Atmosphäre weisen die Edelmetallpartikel eine höhere Aktivität in den einzelnen Beladungsstufen auf. Dies führt zu einer höheren NO_2 -Bildung bei gleichzeitig geringerer SO_2 -Emission bzw. erhöhten SO_3 -Bildung während der 2. Beladungsstufe.

6.8 Ergebnisse der Schwefelvergiftung am Prüfstand

Durch die vorangehenden Untersuchungen zur Schwefelvergiftung und Entschwefelung am Dieseloxidationskatalysator im Laborabgas ist mit einer Beeinträchtigung der Effizienz des gesamten Abgasnachbehandlungssystems bei Verschwefelung im Realbetrieb zu rechnen. Für die Ausarbeitung einer geeigneten Betriebsstrategie und Regenerationsstrategie bei Betrieb mit schwefelreichem Kraftstoff sind die gewonnenen Erkenntnisse dieser Studie zu berücksichtigen. Bei Verwendung von schwefelreichem Kraftstoff ist von einer deutlich erhöhten Regenerationsfrequenz oder einem stetigen Betrieb des Motors mit Thermomanagementmaßnahmen auszugehen, um die Aktivitätseinbußen durch die Vergiftung aufzuheben bzw. zu reduzieren. Die Abnahme des NO_2 -Angebots führt zu einer geringeren passiven Regenerationsrate und zu einem geringeren NO_x -Umsatz des DeNO_x -Systems im niedrigen Temperaturbereich. Außerdem ist durch den Schwefel mit einer erhöhten Sulfatbildung und dadurch mit einer Gewichtszunahme des Partikelfilters zu rechnen.

Abbildung 6.20 illustriert den Einfluss des Betriebs mit schwefelreichem Kraftstoff auf die katalytische Aktivität in Abhängigkeit vom Kraftstoffverbrauch. Der dargestellte Motorbetriebspunkt hat einen Abgasmassenstrom von ca. 430 kg/h und eine Temperatur von 250 °C vor SCR. Die übrigen Randbedingungen zur Schwefelvergiftung am Motorenprüfstand sind in Abschnitt 5.4.7 zusammengestellt.

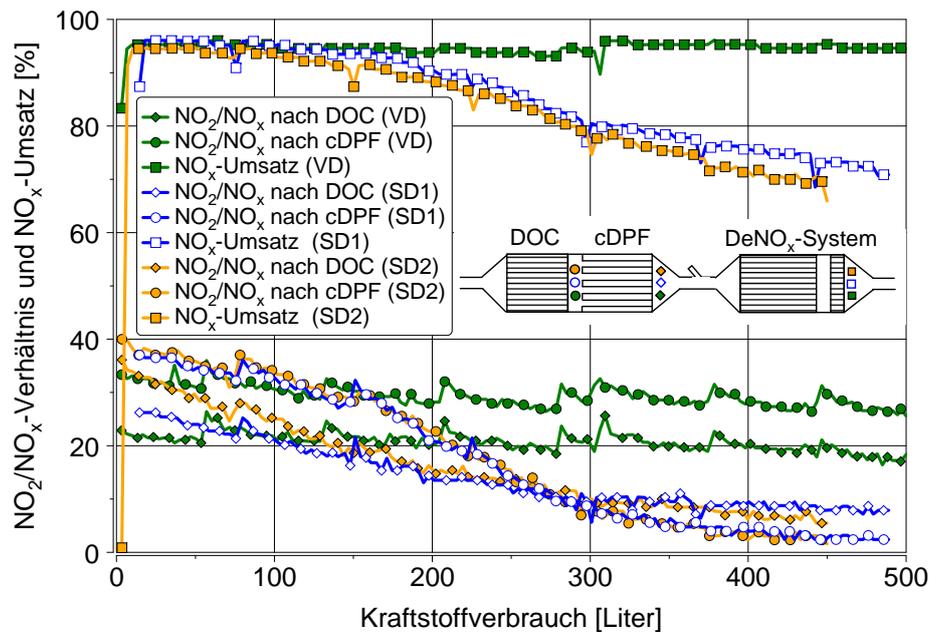


Abbildung 6.20: Aktivitätsverhalten eines AGN-Systems in Abhängigkeit des Kraftstoffverbrauchs bei Verwendung von Verbrennungsdiesel sowie schwefelreichem Kraftstoff

Dargestellt sind die NO_2 -Bildungsaktivität nach DOC und cDPF sowie der NO_x -Umsatz bei Betrieb mit Verbrennungsdiesel (VD). Es sind keine nennenswerten Auswirkungen auf die Aktivität über der Laufzeit zu erkennen. Eine starke Desaktivierung des AGN-Systems macht sich erst bei der Verwendung von Schwefeldiesel (SD1) mit 50 ppm Schwefel bemerkbar. Die katalytisch aktiven Zentren auf dem DOC und cDPF werden bereits nach kurzem Betrieb mit Schwefelkraftstoff vergiftet. Mit zunehmendem Kraftstoffverbrauch verringert sich das NO_2 -Angebot nach Partikelfilter auf unter 5%. Neben den Vergiftungserscheinungen durch den Schwefel kommt es durch die passive Regeneration im Filter zu einem stärkeren Rückgang der NO_2 -Bildungsaktivität nach Partikelfilter im Vergleich zum DOC. Der NO_x -Umsatz nimmt durch das geringere NO_2 -Angebot nach Partikelfilter ebenfalls ab. Im Vergleich zum Betrieb mit Verbrennungsdiesel liegt der NO_x -Umsatz um bis zu 25% niedriger. Aufgrund der geringen Sensitivität von Eisenzeolithen gegen Schwefel ist der Rückgang im Entstickungswirkungsgrad vermutlich überwiegend auf das geringere NO_2 -Angebot zurückzuführen. Nach Entschwefelung des AGN-Systems und erneuter Beaufschlagung mit Dieselmotorkraftstoff mit 50 ppm Schwefel (SD2) lassen sich die zuvor gewonnenen Ergebnisse reproduzieren. Dies bedeutet, dass das System durch die verwendete Desulfatisierungsstrategie weitestgehend desulfatisiert wird. Bei der Desulfatisierungsstrategie wird mittels aktiver HC-Dosierung bei einer DOC-Eintrittstemperatur von 450 °C eine DOC-Austrittstemperatur von 600 °C für zwei Stunden eingestellt.

6.9 Zwischenfazit zur chemischen Desaktivierung durch Schwefel am Laborgas- und Motorenprüfstand

Die Ergebnisse zur Schwefelvergiftung von DOC-Bohrkernproben am Laborgasprüfstand zeigen, dass die NO_2 -Bildungsaktivität bereits nach kurzer Verschwefelungszeit durch SO_2 stark abnimmt.

Eine nahezu vollständige Desulfatisierung der DOC-Bohrkernproben kann durch eine temperaturprogrammierte Desorption bzw. Reduktion mit einer Zieltemperatur von 600 °C erreicht werden. Die Versuche am Motorenprüfstand zur Schwefelvergiftung zeigen vergleichbare Ergebnisse und bestätigen die erzielten Erkenntnisse am Laborgasprüfstand. Eine Vergiftung durch schwefelreichen Kraftstoff führt zu einem starken Rückgang der NO₂-Bildungsaktivität auf dem DOC. Ebenfalls verringert sich das NO₂-Angebot nach Partikelfilter mit zunehmenden Schwefeleintrag, so dass auch der NO_x-Umsatz über dem DeNO_x-System abnimmt. Allerdings kann das AGN-System durch hohe Abgastemperaturen von 600 °C wieder entschwefelt werden.

In den übrigen Studien mit Fokus auf die thermische Desaktivierung kann eine Desaktivierung der AGN-Systeme durch Schwefel nahezu ausgeschlossen werden. Zum einen werden die AGN-Systeme in diesen Studien lediglich mit Verbrennungsdiesel bzw. schwefelarmen Kraftstoff betrieben und zum anderen nach wesentlich geringerem Kraftstoffdurchsatz einer aktiven Regeneration oder einer thermischen Ofenbehandlung im Hinblick einer thermischen Alterung unterzogen, so dass die AGN-Systeme regelmäßig und in kurzen Abständen entschwefelt werden.

6.10 Ergebnisse der Kinetikuntersuchungen im Labor

Das Aktivitätsverhalten der DOC-Bohrkerne während der Kinetikuntersuchungen unter Laborgasbedingungen wird nachfolgend im Detail beschrieben. Neben dem Einfluss der Gaszusammensetzungen wird auch die Auswirkung der thermischen Alterung auf die katalytische Aktivität des Katalysators aufgezeigt.

Ausgehend von den Feedgaszusammensetzungen mit nur einer Schadgasspezies, vergleiche auch Tabelle 5.3, wird der Einfluss der Konzentration auf das Aktivitätsverhalten für die thermisch gealterte DOC-Bohrkernprobe mit dem niedrigeren PGM-Gehalt von 32 g/ft³ in Abbildung 6.21 aufgezeigt. Unabhängig von der Schadstoffspezies (CO, HC oder NO) führt eine Erhöhung der Konzentration zu einer Verschiebung der Light-off-Kurven zu höheren Temperaturen bzw. zu einer Abnahme des NO₂/NO_x-Verhältnisses über dem gesamten Temperaturbereich. Die Erhöhung der jeweiligen Konzentration führt zu einer Selbstinhibierung der Oxidationsreaktion, so dass ein Umsatz erst bei höheren Temperaturen möglich ist.

Bezüglich des CO-Reaktionsmechanismus wird bei niedrigen Temperaturen die Katalysatoroberfläche bevorzugt mit Kohlenmonoxid bedeckt. Dies liegt am wesentlich höheren Haftkoeffizienten von Kohlenmonoxid gegenüber dem von Sauerstoff, so dass die Adsorption von O₂ durch CO blockiert wird. Ohne Sauerstoff auf der Oberfläche wird die CO-Oxidation unterbunden. Demzufolge kommt es bei niedrigen Temperaturen zu einer Selbstvergiftung der Oberfläche durch CO, wie auch in [200, 201] beschrieben. Mit steigender Temperatur setzt die CO-Desorption von der Oberfläche ein, so dass im Umkehrschluss freie Adsorptionsplätze für Sauerstoff entstehen, O₂ adsorbiert und es zur Reaktion von CO mit O₂ kommt. Eine Erhöhung der CO-Konzentration reduziert die Verfügbarkeit von freien Plätzen für die O₂-Adsorption und bewirkt somit eine Verschiebung der Light-off-Kurve in Richtung

höherer Temperaturen. Bei Temperaturen deutlich über der Light-off-Temperatur liegt keine kinetische Limitierung der Reaktion vor und es wird ein vollständiger Umsatz erreicht. Ein ähnliches Umsatzverhalten ist für die HC-Oxidation in Abhängigkeit der Konzentration und der Temperatur zu beobachten. Die Inhibierungswirkung der höheren NO-Feedgaskonzentration ist ebenfalls auf eine Reduzierung der freien Adsorptionsplätze für O₂ zurückzuführen und ist der Grund für den Rückgang des Umsatzes. Bei sehr hohen Temperaturen bewirkt das thermodynamische Gleichgewicht einen Rückgang der NO₂-Bildung.

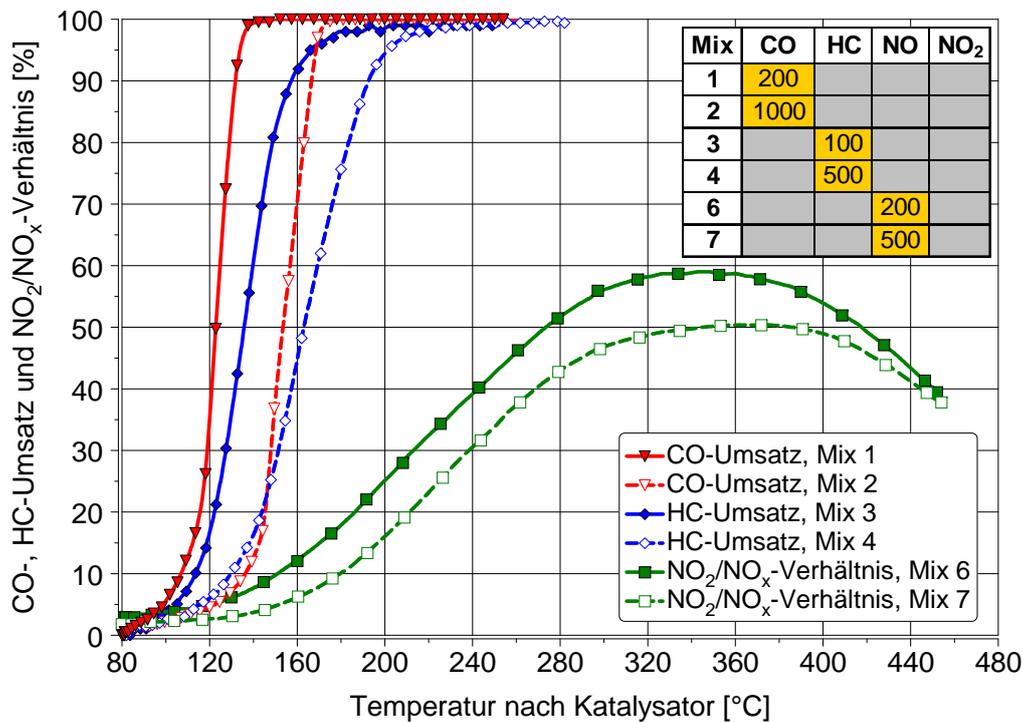


Abbildung 6.21: Einfluss der Feedgaskonzentration auf das katalytische Verhalten der DOC-Bohrkernprobe mit 32 g/ft³ PGM-Beladung im gealterten Zustand

Die Bildung von NO₂ aus NO inhibiert nach Kröcher et al. [202] die Oxidation von NO, so dass die Oxidation von NO eine Selbstinhibierung hervorruft. Aufgrund der Bildung einer dünnen Schicht aus Platinoxid durch NO₂, die die Platinoberfläche teilweise bedeckt, wird die Aktivität des Katalysators reduziert. Durch thermische Regeneration in Form einer Dissoziation von NO₂ oder unter reduzierenden Bedingungen kann die Katalysatoraktivität wieder hergestellt werden. Laut [203] wird durch die Selbstinhibierung für die NO-Oxidation ein stationärer Zustand nicht wirklich erreicht. Des Weiteren wird die Platinoxidbildung durch das Washcoatmaterial und Washcoatadditive beeinflusst [204].

Viele Oxidationsreaktionen zeigen ein Hystereseverhalten mit einem höheren Umsatz während des Abkühlvorgangs im Vergleich zum Aufheizvorgang. Dieses Phänomen wird auch in Untersuchungen von Arnby et al. [122] bezüglich der CO- und HC-Oxidation an Platin deutlich. Für die Oxidation von NO zu NO₂ beobachten Hauptmann et al. [205] ein inverses Verhalten. Eine mögliche Erklärung ist die reversible Oxidation der Platinpartikel. Bei hohen Temperaturen wird Platin durch NO₂ oder

O₂ in einen weniger aktiven Oxidzustand im Vergleich zum metallischen Platin-Partikel aufoxidiert. Der Abkühlvorgang ist mit einer Reduzierung der Pt-Partikel in den ursprünglichen Pt-Zustand, maßgeblich durch NO bedingt, verbunden.

Bevor der Einfluss der thermischen Alterung auf das katalytische Aktivitätsverhalten aufgezeigt wird, folgt anhand der Feedgaszusammensetzung von Mix 19, in der alle Gasspezies enthalten sind, eine Beschreibung der in Konkurrenz ablaufenden Reaktionen exemplarisch an der niedrig beladenen DOC-Bohrkernprobe im gealterten Zustand. In Abbildung 6.22 ist neben dem CO-, HC-, und NO_x-Umsatz auch das NO₂/NO_x-Verhältnis über der Temperatur nach Katalysator aufgetragen.

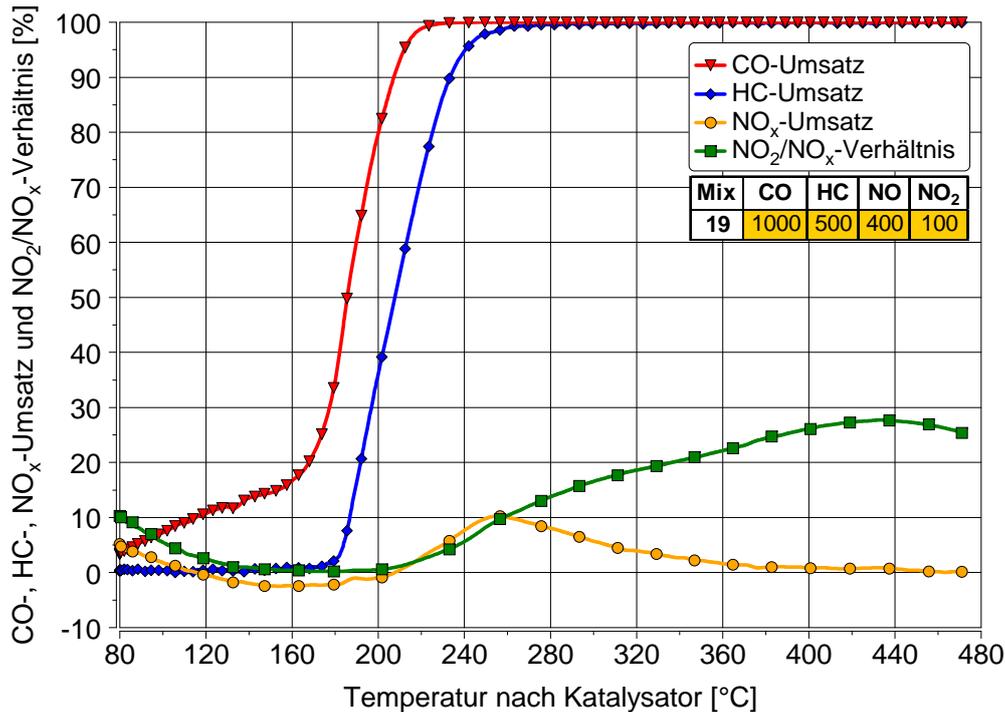


Abbildung 6.22: Katalytisches Verhalten der DOC-Bohrkernprobe mit 32 g/ft³ PGM-Beladung im gealterten Zustand in Mix 19

Bis zu einer Temperatur von ca. 160 °C wird das im Feedgas enthaltene NO₂ über CO reduziert und CO zu CO₂ oxidiert. Überlagert mit der NO₂-Reduzierung sind Einspeichereffekte von NO_x in Form von NO₂ auf der Katalysatoroberfläche zu beobachten. Bei diesen Temperaturen führt zudem die höhere Affinität von CO zu einer Vergiftung der katalytischen Oberfläche mit CO. Erst bei ausreichender Temperatur wird die Katalysatoroberfläche durch den deutlichen Anstieg im CO-Umsatz frei für die Adsorption anderer Gasspezies. Das durch die NO-Oxidation erzeugte NO₂ wird im Temperaturbereich, in dem CO und HC noch nicht vollständig umgesetzt sind, durch diese wieder reduziert. Erst nachdem ein Großteil der Kohlenwasserstoffe oxidiert ist, erfolgt ein merkbarer Anstieg der NO₂-Konzentrationen und somit des NO₂/NO_x-Verhältnisses. Neben der NO-Oxidation kommt es bei ca. 250 °C zu einem Maximum hinsichtlich des NO_x-Umsatzes. Der NO_x-Umsatz ist auf eine Lachgasbildung über den HC-DeNO_x-Effekt zurückzuführen. Mit zunehmender Temperatur erreicht das NO₂/NO_x-Verhältnis sein Maximum und wird bei noch höheren Temperaturen durch das thermodynamische Gleichgewicht zwischen NO, NO₂ und O₂ limitiert.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten DOC-Bohrkernproben nimmt im Allgemeinen mit zunehmendem Edelmetallgehalt und geringerer thermischer Belastung die Aktivität im kinetisch kontrollierten Temperaturbereich zu. In Abbildung 6.23 ist der thermische Alterungseinfluss auf das Aktivitätsverhalten an der niedrig beladenen DOC-Bohrkernproben für die Feedgaszusammensetzungen der Einzelgase mit geringer Konzentration illustriert.

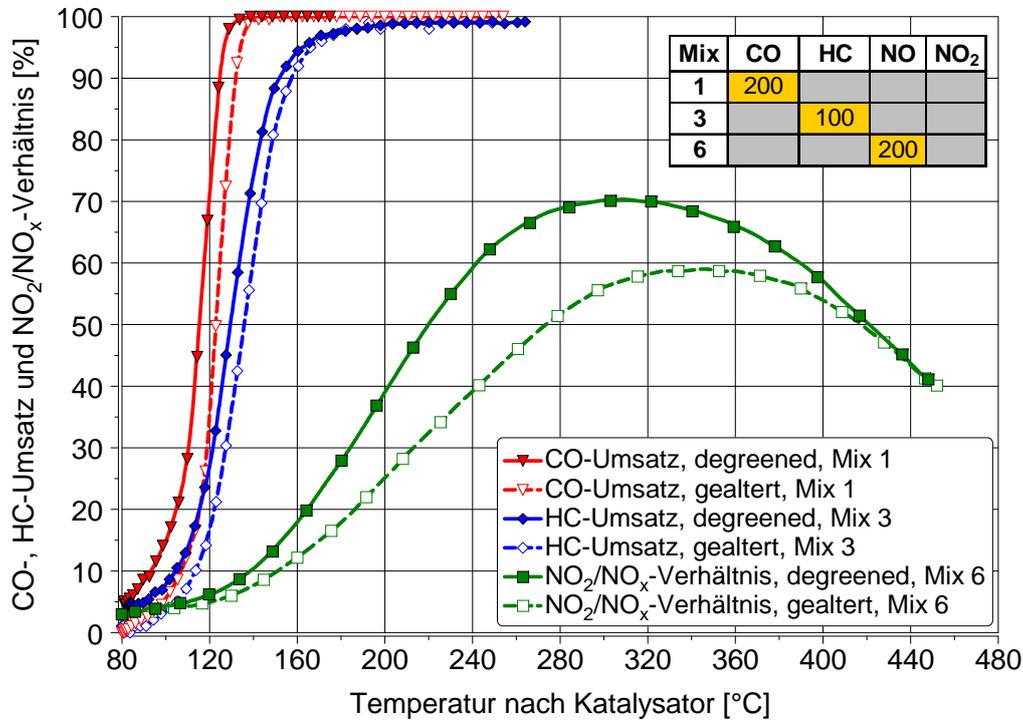


Abbildung 6.23: Beschreibung des Einflusses der thermischen Alterung an Mix 1, Mix 3 und Mix 6

Die jeweils gestrichelten Kurvenverläufe zeigen das Verhalten nach Alterung bei 700 °C für 12,5 h. Nach thermischer Alterung werden die Light-off-Kurven zu leicht höheren Temperaturen verschoben, wobei der Kurvenverlauf nahezu identisch ist. Bei Veränderung der Edelmetallbeladung wird die gleiche Wirkung auf die katalytische Aktivität beobachtet, daher ist diese hier nicht explizit dargestellt. Dies ist ein Indiz dafür, dass durch die thermische Alterung bzw. die Variation der PGM-Beladung die katalytisch aktive Oberfläche des Katalysators beeinflusst wird, aber die Aktivierungsenergie und die Inhibierung der Reaktionen nahezu unverändert bleiben. Ist dies der Fall, kann von strukturinsensitiven Reaktionen ausgegangen werden. Im späteren Teil der Arbeit, in dem eine Funktion für das Alterungsverhalten auf Basis eines physikalisch-chemischen Ansatzes entwickelt wird, wird aus diesem Grund auch von strukturinsensitiven Reaktionen der untersuchten Katalysatoren ausgegangen.

Im Vergleich zur CO- und HC-Oxidation zeigt die thermische Alterung einen wesentlich stärkeren Einfluss auf die NO-Oxidation. Um ein gleiches NO₂/NO_x-Verhältnis zu erhalten, sind im gealterten Zustand wesentlich höhere Temperaturen notwendig. In Mix 6 reduziert sich das maximale NO₂/NO_x-Verhältnis von ca. 70 % auf 59 %. Die höchste NO₂-Bildungsaktivität wird dabei jeweils bei Temperaturen erreicht, bei denen sich die Kurvenverläufe bereits der thermodynamischen Gleichgewichtszusammensetzung annähern.

In Abbildung 6.24 ist der Einfluss der thermischen Alterungsbedingungen auf die CO- und HC-Light-off-Temperatur anhand von Mix 1 bis Mix 4 verdeutlicht. Wie bereits aus den vorherigen Abbildungen zu entnehmen ist, zeigt auch die Abbildung 6.24, dass es durch die thermische Alterung in synthetischer Luft bei 700 °C für 12.5 h nur zu einer leichten Erhöhung der CO- und HC-Light-off-Temperaturen für die dargestellten Feedgaszusammensetzungen kommt. Im Vergleich zur thermischen Alterung in synthetischer Luft hat die Gaskonzentration einen stärkeren Einfluss auf das Zündverhalten. Die Erhöhung der Konzentration führt zu der bereits beschriebenen Selbstinhibierung der jeweiligen Oxidationsreaktionen und somit zu einer deutlichen Verschiebung der Light-off-Temperaturen.

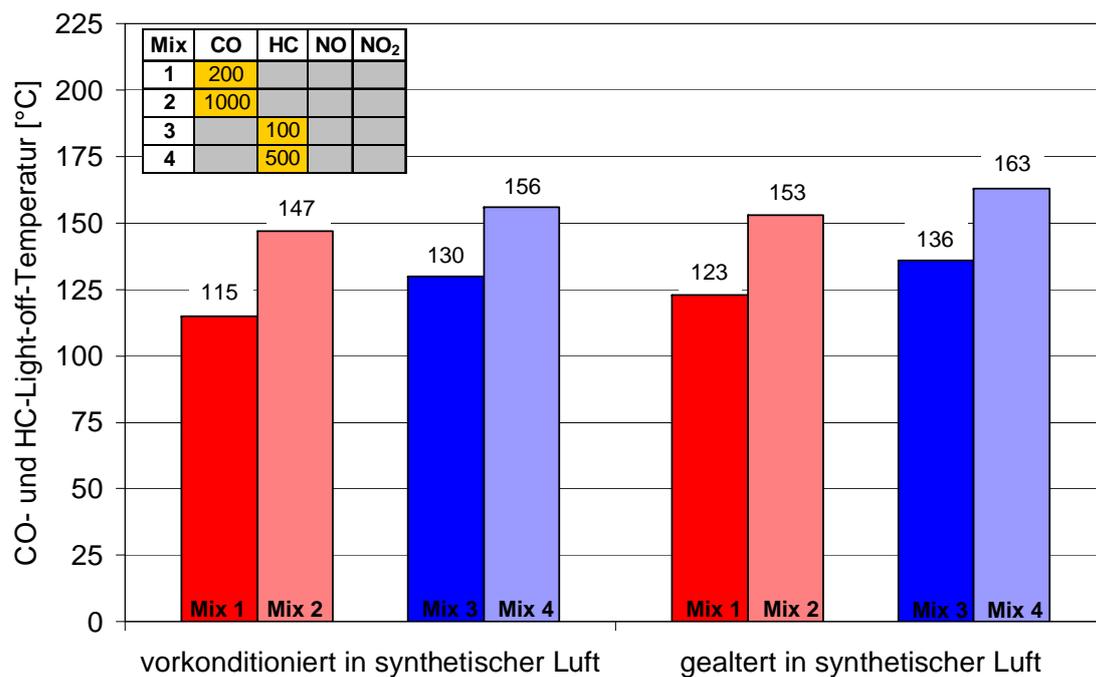


Abbildung 6.24: Einfluss der thermischen Alterungsbedingungen auf die Light-off-Temperaturen

In der Literatur [92, 108] wird eine beschleunigende Wirkung einer oxidierenden Atmosphäre auf die Alterung gegenüber einer inerten Atmosphäre beschrieben. Dies kann mit den in dieser Arbeit aufgezeigten Experimenten nicht verifiziert werden. Hingegen hat die Beimischung von 10 % Wasser bei oxidierender Atmosphäre nach Untersuchungen von [201] keinen Einfluss auf das Zündverhalten.

Abschließend wird zu den Aktivitätsuntersuchungen unter Laborgasbedingungen der Einfluss der thermischen Alterung auf das Umsatzverhalten bei komplexeren Feedgaszusammensetzungen anhand von Mix 14 und Mix 16 erläutert. Dargestellt ist im oberen Diagramm von Abbildung 6.25 das Aktivitätsverhalten in Mix 14 und im unteren Diagramm in Mix 16. Die Feedgaszusammensetzungen unterscheiden sich darin, dass in Mix 16 anstelle einer CO-Konzentration von 1000 ppm eine HC-Konzentration von 500 ppm enthalten ist. Unabhängig vom Alterungszustand zeigt sich auf den ersten Blick, dass die NO₂-Bildung durch Kohlenwasserstoffe wesentlich stärker unterdrückt wird als durch Kohlenmonoxid. Aufgrund der hohen Konzentration von CO und HC verstärkt sich die Eigeninhibierung für die jeweiligen Oxidationsreaktionen und die Light-off-Kurven verschieben sich

zu höheren Temperaturen, vergleiche auch Abbildung 6.21. Hierbei ist wiederum die höhere Reaktivität von Kohlenmonoxid im Vergleich zu Propen zu erkennen. In beiden Fällen liegt zu Beginn der Temperaturrampe das NO_2/NO_x -Verhältnis der gealterten DOC-Bohrkernprobe oberhalb der Probe im Zustand „degreened“. Dies zeigt, dass das Reduktionspotenzial von CO und HC bezüglich NO_2 zu Beginn der Katalysatorlebensdauer stärker ist und dieses durch die thermische Alterung abnimmt.

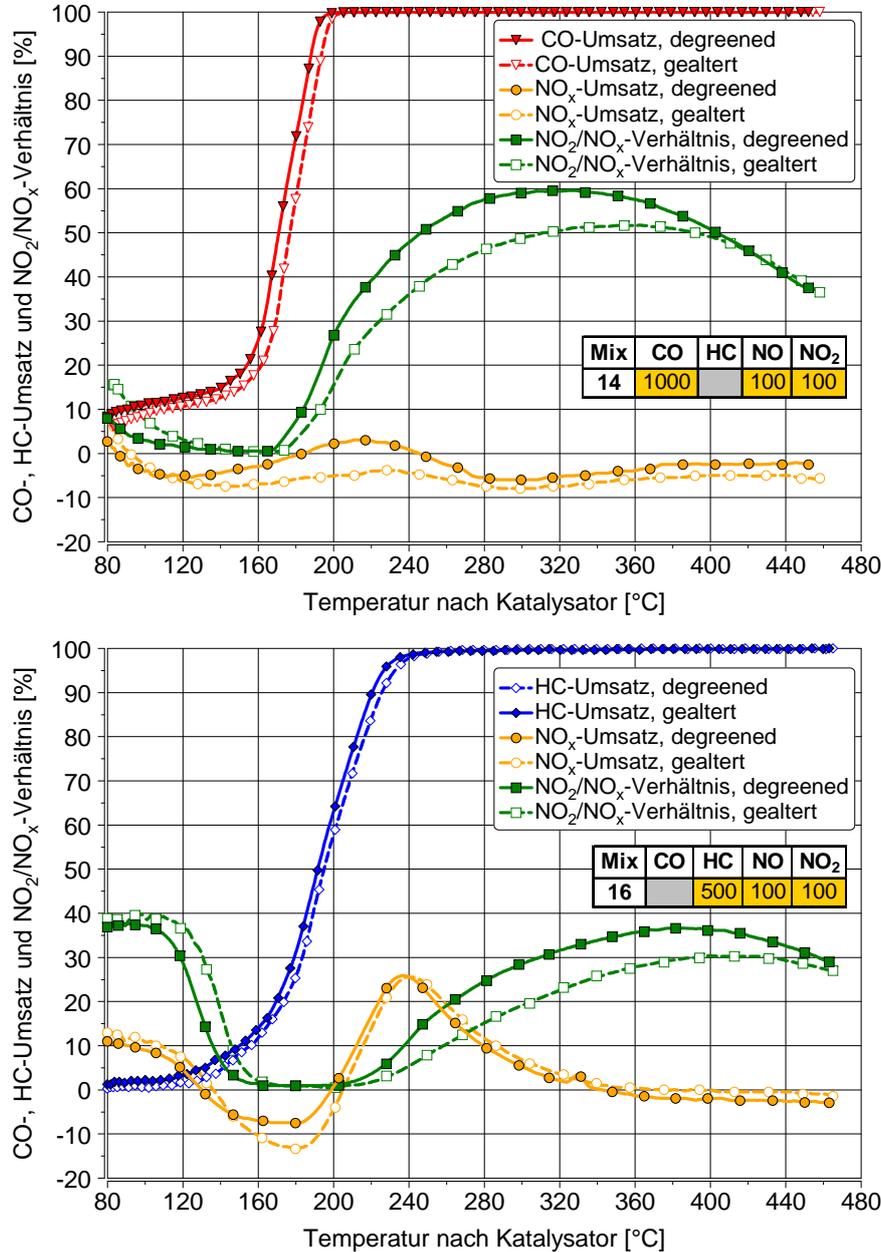


Abbildung 6.25: Einfluss der thermischen Alterung auf die Aktivität in Mix 14 und Mix 16

Im direkten Vergleich der beiden Diagramme wird außerdem die höhere Reaktionsrate von CO mit NO_2 ersichtlich. Bereits bei Temperaturen um 80°C ist das NO_2 im Feedgas von Mix 14 nahezu vollständig reduziert, wohingegen im Mix 16 noch ein NO_2/NO_x -Verhältnis von über 35% vorliegt. Erst bei ausreichend hohen Temperaturen geht der flache Verlauf des CO-Umsatzes, hervorgerufen durch die NO_2 -Reduktion, über in die eigentliche CO-Oxidation mit Sauerstoff. Überlagert mit

der NO_2 -Reduzierung kommt es bei beiden Gaszusammensetzungen zu einer NO_x -Einspeicherung in Form von NO_2 auf der Katalysatoroberfläche. Mit zunehmender Temperatur desorbiert das eingespeicherte NO_2 , was vor allem in Mix 14 in einem negativen NO_x -Umsatz über dem gesamten Temperaturbereich resultiert. In Mix 16 ist dies aufgrund des ausgeprägten HC-De NO_x -Effekts nicht der Fall. Sobald die CO- und HC-Spezies über dem Katalysator nahezu vollständig umgesetzt sind, kommt es zunehmend zu einer verstärkten NO_2 -Bildung. Der Plateaubereich des NO_2/NO_x -Verhältnisses ist im Mix 16 hierbei deutlich geringer. Die thermische Alterung des Katalysators wirkt sich vor allem auf die NO_2 -Bildungsaktivität aus, so dass zur Erreichung des gleichen NO_2/NO_x -Niveaus wesentlich höhere Temperaturen benötigt werden. Die CO- und HC-Light-off-Kurven erfahren lediglich eine leichte Verschiebung zu höheren Temperaturen, wobei deren Verlauf nahezu identisch ist.

Das Potenzial zur Lachgasbildung des Katalysators wird in Abbildung 6.26 in Abhängigkeit der Feedgaszusammensetzung und dem Aktivitätszustand gegenübergestellt. Aufgrund des hohen Treibhauspotenzials von N_2O sind möglichst geringe Lachgasemissionen anzustreben.

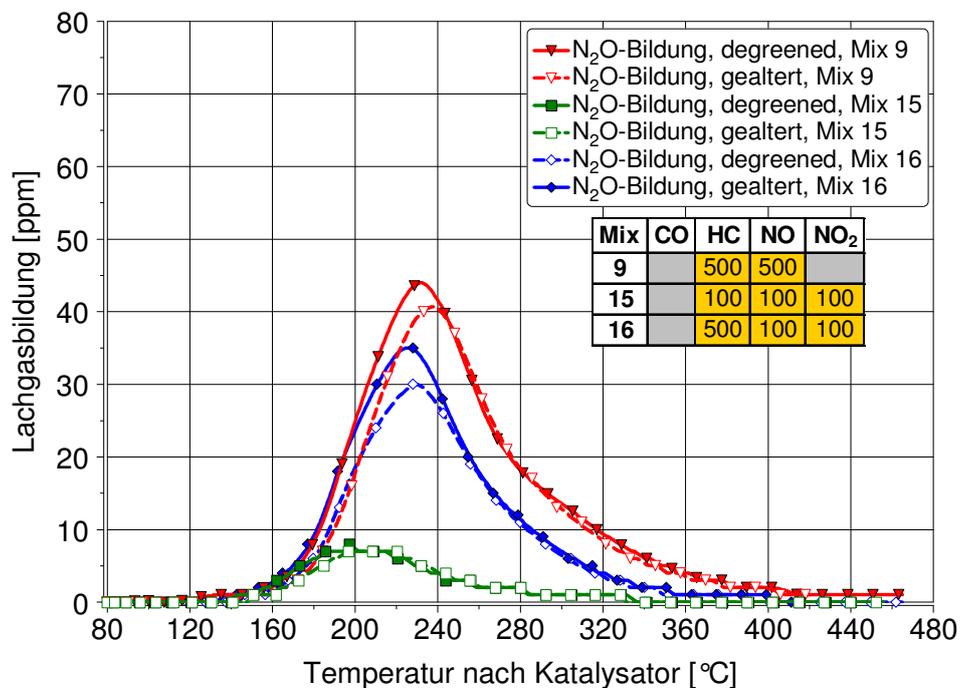


Abbildung 6.26: Lachgasbildung über der Temperatur in Abhängigkeit der Feedgaszusammensetzung und dem Aktivitätszustand

Aus der Abbildung 6.26 geht hervor, dass die Höhe der Lachgasbildung vor allem von der HC-Konzentration und in geringerem Maße vom NO_x -Anteil und dem Alterungszustand des Katalysators abhängt. Das Maximum der Lachgasemissionen ist hierbei direkt am HC-Umsatz gekoppelt. Erst bei nahezu vollständigem HC-Umsatz wird das Lachgasmaximum erreicht. Da sich im gealterten Zustand die HC-Light-off-Temperaturen zu leicht höheren Temperaturen verschieben, erklärt sich im Gegenzug auch die Verschiebung des Lachgaspeaks. Die gealterte DOC-Bohrkernprobe zeigt insgesamt ein geringeres Potenzial zur Lachgasbildung, was gleichbedeutend mit einer höheren Selektivität im gealterten Zustand ist. Der Bereich der Lachgasbildung dieses Katalysators erstreckt

sich über ein Temperaturband zwischen 160 °C und 360 °C. Es ist daher davon auszugehen, dass während aktiver Regenerationsphasen des Partikelfilters durch die Eindosierung der hohen Kohlenwasserstoffkonzentrationen in den Abgasstrang keine verstärkte Lachgasbildung über dem DOC entsteht, sofern dieser ausreichend stark durchgeheizt ist.

Zusammenfassung der Kinetikuntersuchungen im Labor

Aus den Untersuchungen zur Kinetikbestimmung der DOC-Bohrkernproben im Laborgas kann festgehalten werden, dass durch die thermische Alterung in synthetischer Luft die katalytische Oberfläche durch Sinterungsprozesse verringert und somit die Aktivität reduziert wird. Neben der thermischen Alterung führt eine Reduzierung des PGM-Gehalts infolge der geringeren aktiven Oberflächen zu einer verringerten Aktivität. Das Umsatzverhalten wird zusätzlich zu diesen Einflüssen maßgeblich durch die Feedgaskonzentrationen beeinflusst. Hohe Konzentrationen bedingen eine starke Eigeninhibierung und führen zu einer starken Verschiebung der Light-off-Kurven bzw. der NO₂-Bildung zu höheren Temperaturen. Bei der Anwesenheit aller Gasspezies werden die Reaktionen zudem untereinander gehemmt. Hierbei bedingt CO eine Inhibierung des HC-Umsatzes und dieser wiederum eine Hemmung der NO-Oxidation. Bei Erhöhung der Temperatur wird die CO- und HC-Reaktionsfront weiter zum DOC-Eintritt verschoben. Dies führt dazu, dass die aktiven Zentren nicht mehr in dem Maße mit CO und HC belegt sind, wie es bei niedrigen Temperaturen der Fall ist und die NO-Oxidation mit Sauerstoff durch die höhere Anzahl an freien aktiven Zentren zunimmt. Bei niedrigen Temperaturen läuft die Reduzierung des Feed-NO₂ bevorzugt mit CO und anschließend mit HC ab. Hingegen kommt es zu einer bevorzugten Reduktion von NO über die Reaktion mit HC, erkennbar am ausgeprägten Lachgaspeak. Im Allgemeinen sind lediglich moderate Alterungseinflüsse in den CO- und HC-Light-off-Kurven zu beobachten. Hingegen wird die NO₂-Bildungsaktivität durch die thermische Alterung im stärkeren Maße betroffen.

6.11 Ergebnisse der Festkörperanalysen

Die physikalisch-chemische Charakterisierung der Katalysatoren erweitert das Verständnis für die Alterungseffekte der Abgasnachbehandlungssysteme und kann Informationen für die Entwicklung reaktionskinetischer Modelle liefern. In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der durchgeführten Festkörperanalysen der einzelnen Studien aufgeführt und miteinander verglichen. Die Festkörperanalysen geben hierbei einen ausführlichen Einblick in die Veränderung der Gefügestruktur (z.B. Edelmetallsinterung) und Zusammensetzung (z.B. Ablagerung von Vergiftungskomponenten) der Komponenten. Mit Hilfe der Festkörperanalysen ist es möglich, die Alterungseffekte anhand von physikalisch-chemischen Merkmalen zu erfassen und einzugrenzen.

6.11.1 Ergebnisse der TEM- und EDX-Analysen

Die Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen geben einen Einblick auf den Einfluss der thermischen Alterung auf das Edelmetallpartikelwachstum und sind Voruntersuchungen für das Ver-

ständnis der Alterungsmechanismen. Die Sinterung der Edelmetallpartikel, die das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen verringert, kann ein Maß für den Rückgang der Aktivität von Dieseloxydationskatalysatoren sein und dadurch das Alterungsverhalten beschreiben. Weiterhin soll durch die Untersuchungen ermittelt werden, ob die Edelmetallpartikel in einem aus der Literatur bekannten strukturinsensitiven Bereich von größer ca. 10 nm liegen. Für die Untersuchungen zur Edelmetallsinterung wird eine Alterungsstudie am Thermalofen unter Variation der Ofentemperatur und -zeit durchgeführt. Die Proben werden in synthetischer Luft (100 ml/min) gealtert. Der Ausgangszustand für die Alterung ist ein vorkonditionierter Katalysator. Dieser ist für 5 h bei 625 °C im Thermalofen vorbehandelt. In der Tabelle 6.1 sind die verschiedenen Alterungszustände dargestellt.

Tabelle 6.1: Alterungszustände der Katalysatorproben für TEM-Analysen

Temperatur [°C]/Zeit [h]				
–	–	700/12.5	–	–
600/25	–	700/25	800/25	900/25
600/50	650/50	–	–	–
600/200	–	700/200	800/200	900/200

In allen DOC-Proben konnten Edelmetallpartikel nachgewiesen werden. Mittels EDX-Analyse (Flächen- und Linescan) konnte zudem festgestellt werden, dass die Edelmetallpartikel überwiegend in Kombination als Pt/Pd-Partikel auftreten, wie in Abbildung 6.27 gezeigt. Morlang et al. [206] fanden nach thermischer Alterung ebenfalls eine Koexistenz bimetallischer Legierungen von Pt/Pd-Partikeln. Nach thermischer Alterung wurde eine Anreicherung von Platin im Inneren und von Pd am äußeren Rand des Partikels festgestellt. Gemäß [206] liegt der Grund für eine höhere Aktivität im Vergleich zu monometallischen Pt-Katalysatoren nach thermischer Alterung in der Stabilisierung der Sinterung und der zusätzlichen Gegenwart von Pt-Atomen an der Oberfläche der Pt/Pd-Partikel.

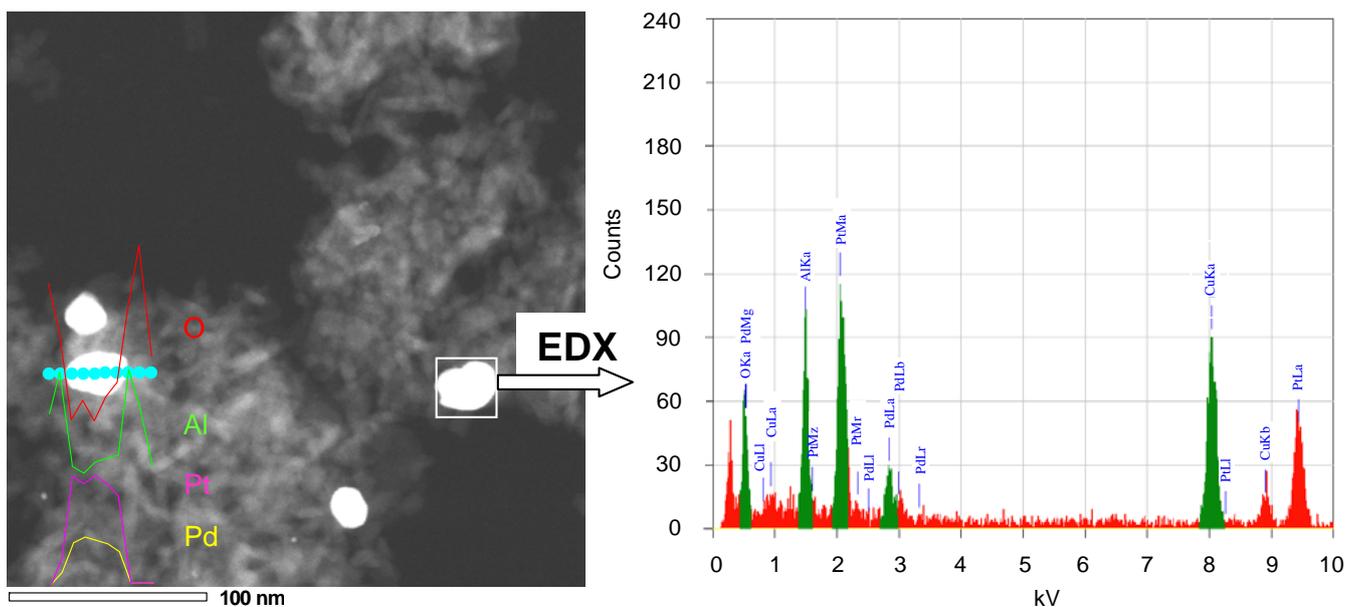


Abbildung 6.27: TEM- und EDX-Analyse der für 12.5 h bei 700 °C gealterten DOC-Probe

In Abbildung 6.28 ist die Edelmetallpartikelgrößenverteilung für verschiedene Alterungszustände dargestellt. Aufgrund der Auswertung von nur wenigen Edelmetallpartikeln pro Probe kann lediglich von qualitativen Ergebnissen für jede einzelne Probe gesprochen werden. Die Edelmetallpartikelgrößenverteilung ist ausschließlich für die verschiedenen Alterungstemperaturen bei einer Expositionsdauer von 200 h dargestellt. Mit zunehmender Alterungstemperatur ist eine eindeutige Verschiebung in Richtung größerer Edelmetallpartikel zu erkennen.

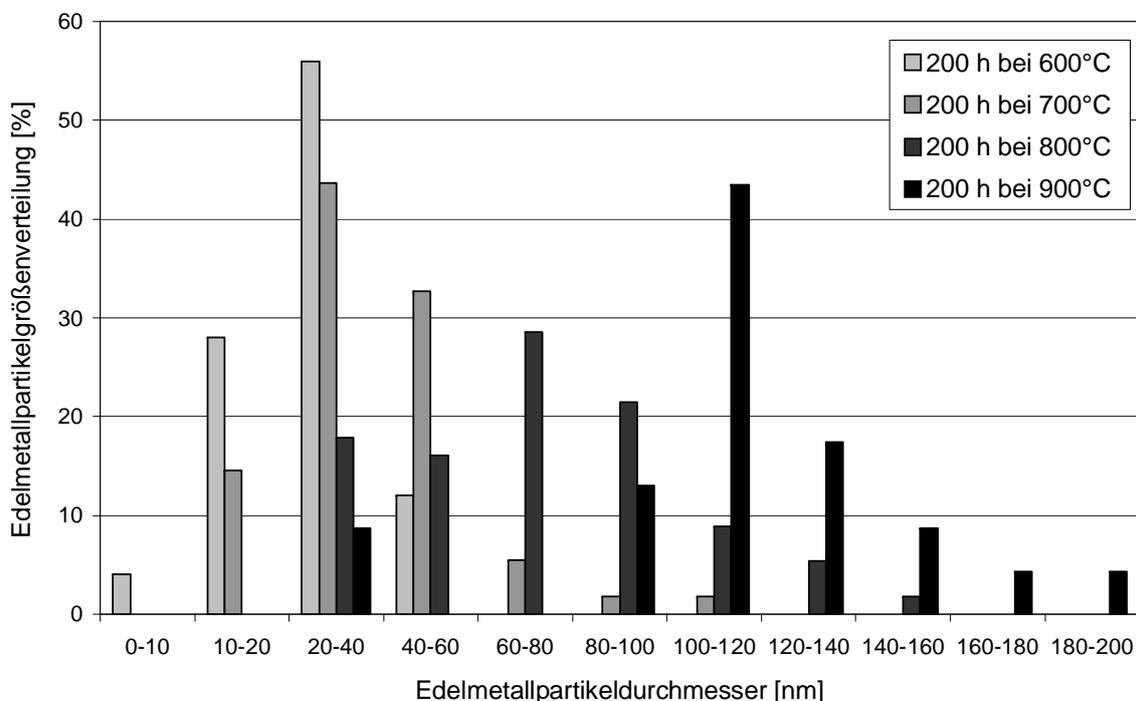


Abbildung 6.28: Edelmetallpartikelgrößenverteilung diverser Alterungszustände

In allen untersuchten Proben liegt der Anteil der Edelmetallpartikel mit einem Durchmesser kleiner 10 nm unter 13 %, so dass von einer Strukturinsensitivität ausgegangen werden kann. Im Allgemeinen zeigen die TEM-Analysen, dass hinsichtlich der Edelmetallpartikelgrößenverteilung es erst mit zunehmender Alterungszeit und Ofentemperatur zu einem Wachstum der Edelmetallpartikel kommt. Da dieser eindeutige Trend erst bei sehr hohen Temperaturen und langen Expositionzeiten auftritt, ist die Bewertung des Aktivitätsverhaltens anhand der Edelmetallpartikelgröße im Fall des untersuchten DOCs sehr schwierig. Im realen Betrieb ergeben sich über der Lebensdauer des Katalysators wesentlich geringere Expositionzeiten bei niedrigeren Temperaturen, dennoch lassen sich deutliche Aktivitätseinbußen nachweisen. Daher ist eine Bewertung des Aktivitätszustands dieses DOCs anhand der Edelmetallpartikelgröße mittels TEM-Aufnahmen als nicht sinnvoll zu betrachten, so dass die ofen- und real gealterten Katalysatoren aus den diversen Studien dieser kostenintensiven Analysemethode in vorliegender Arbeit nicht weiter unterzogen werden.

6.11.2 Ergebnisse der FESEM- und EDX-Analysen

Um die Edelmetallpartikelgröße der DOCs aus den verschiedenen Studien qualitativ zu erfassen, wird diese mittels Elektronenmikroskop bestimmt. In Abbildung 6.29 ist ein Vergleich der Edelmetallpar-

tikelgröße an der Stelle 2A1 in der Nähe des Washcoatrandes mittels FESEM-Aufnahme (vgl. auch Abbildung 5.3) dargestellt. Die Edelmetallpartikel erscheinen in den Materialkontrastbildern als helle Punkte. Aus Studie 5 bis Studie 8 liegen keine FESEM-Aufnahmen vor.

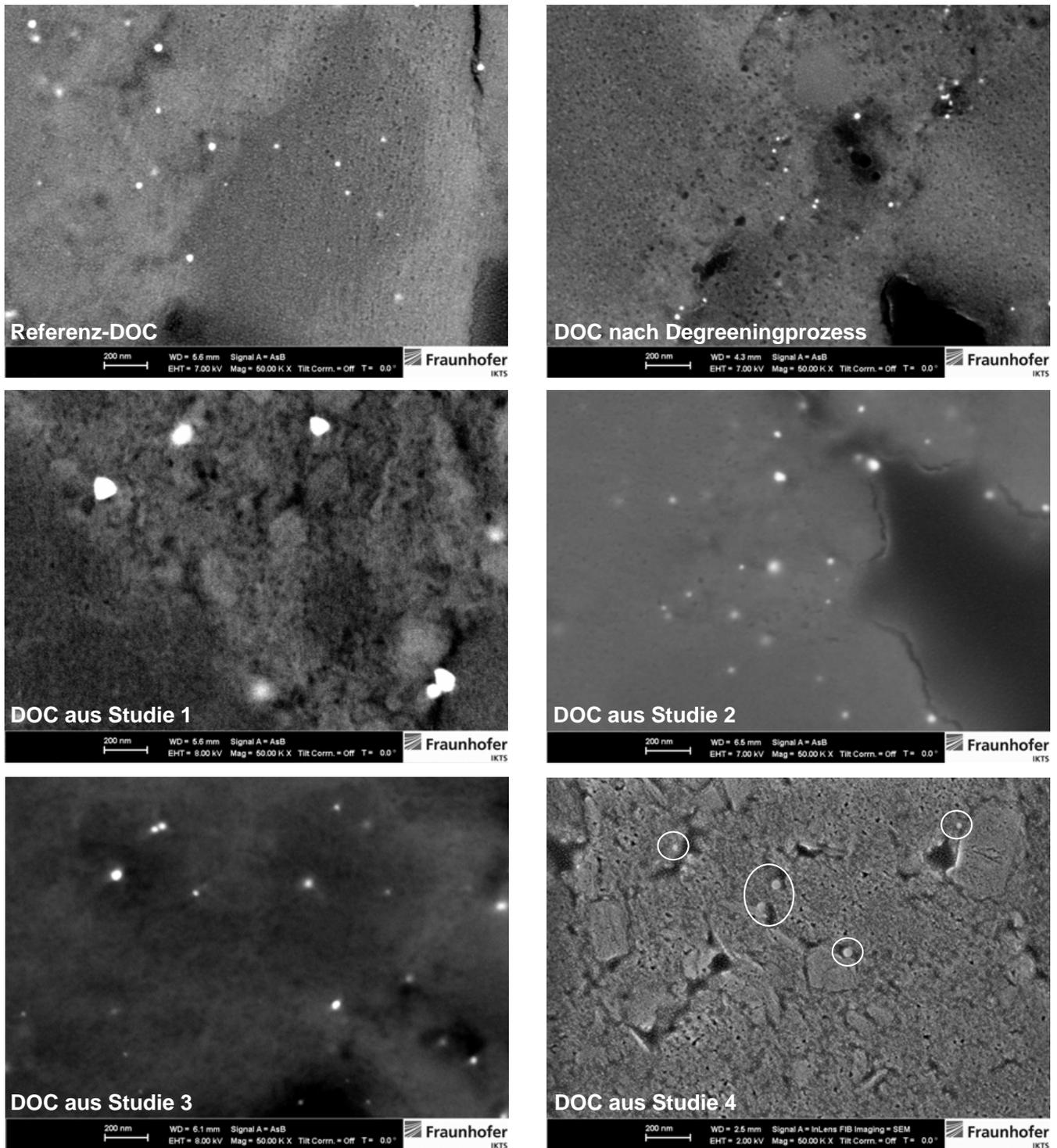


Abbildung 6.29: Vergleich der Edelmetallpartikelgröße mittels FESEM-Aufnahme

Im linken oberen Teilbild ist eine FESEM-Aufnahme eines DOCs nach der Herstellung dargestellt. Dieser DOC ist weder vorkonditioniert noch am Motorenprüfstand vermessen worden. Im Vergleich

zu einem DOC im Zustand „degreened“ weist dieser DOC vergleichbare Edelmetallpartikelgrößen auf. Der DOC aus Studie 1 besitzt durch die stärkste Alterung im Vergleich zu den übrigen Katalysatoren die größten Edelmetallpartikel mit maximalen Korngrößen um 100 nm. Ausgehend von einer vergleichbaren Temperaturbelastung in Studie 2 und Studie 3 sind die Edelmetallpartikelgrößen ebenfalls ähnlich groß. Die Edelmetallpartikel des real gealterten DOCs aus Studie 4 besitzen eine vergleichbare Größe wie die Edelmetallpartikel nach der thermischen Ofenbehandlung aus Studie 2 und Studie 3. Mittels FESEM-Aufnahmen kann wie auch mit dem TEM-Verfahren nur bedingt auf den Alterungszustand eines Katalysators geschlossen werden, da die Aufnahmen sehr lokal begrenzt sind und dadurch auch stark variieren können. Tendenziell werden mit längerer Expositionszeit und höheren Temperaturen größere Edelmetallpartikel detektiert. Dabei sind die Edelmetallpartikel entweder gleichmäßig über den Washcoat verteilt oder bevorzugt am Rand von Poren und Al_2O_3 -Partikeln zu finden.

Neben den FESEM-Aufnahmen werden EDX-Untersuchungen am Washcoat nahe dem Kanal, in der Mitte und nahe der Kanalwand durchgeführt. Beispielhaft ist eine EDX-Untersuchung der Washcoatschicht an der Probe FESEM 2A1, nahe des Kanals aus Studie 4 in Abbildung 6.30, dargestellt.

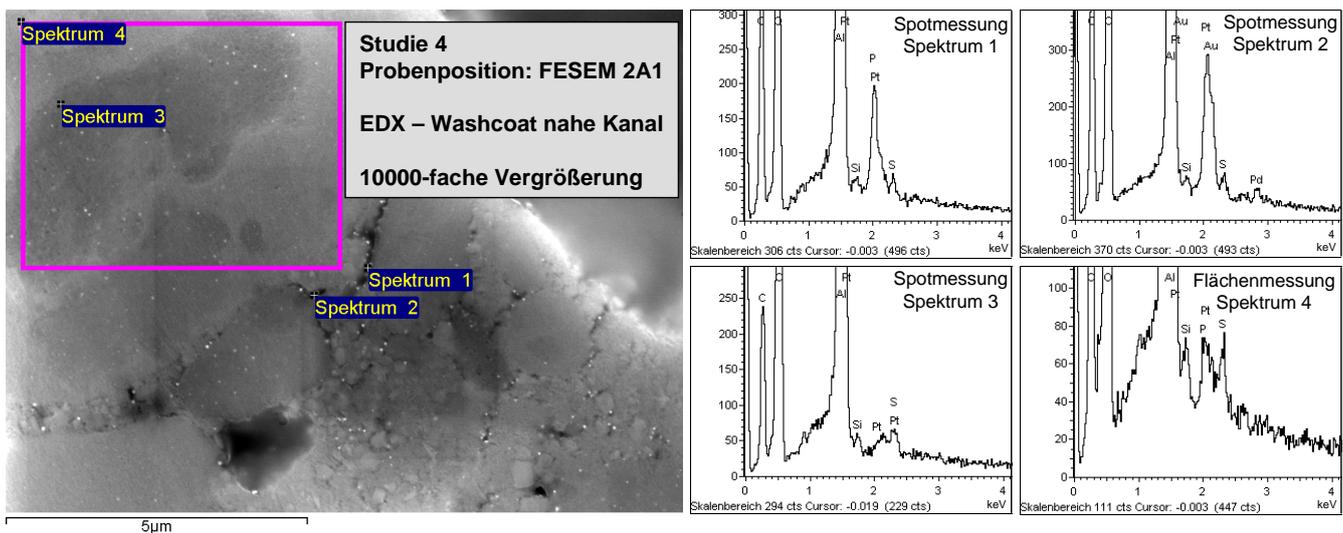


Abbildung 6.30: EDX-Analyse aus Studie 4

Neben der EDX-Analyse einer Flächenmessung sind drei weitere Spotmessungen auf einzelne Edelmetallpartikel aufgeführt. Die EDX-Analyse zeigt, dass die Washcoatschicht im Wesentlichen aus Aluminium und Sauerstoff besteht. Daneben lassen sich Platin, Schwefel, Silizium und teilweise Phosphor und Palladium nachweisen. Das detektierte Gold im Spektrum 2 stammt aus der Besputterung während der Probenpräparation. Phosphor wird im Allgemeinen nur selten und lediglich im Washcoat nahe des Kanals nachgewiesen. Dies bekräftigt die Vermutung von [167], bei der Phosphor zunächst auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert und dann durch Festkörperdiffusion in tiefer gelegene Washcoatschichten eindringt. Mittels EDX-Analyse kann die chemische Zusammensetzung eines Dieseloxydationskatalysators lokal ermittelt werden. Allerdings können dadurch nicht Rückschlüsse auf den Aktivitätszustand des gesamten DOCs gemacht werden.

6.11.3 Ergebnisse der XRD-Analysen

In Abbildung 6.31 ist beispielhaft das Röntgenbeugungsdiagramm der DOC-Probe 2D1 aus Studie 4 dargestellt. Die Analyse zeigt, dass der Washcoat aus verschiedenen Aluminiumoxidphasen, wie γ -, δ - und θ - Al_2O_3 besteht. Über die verschiedenen Al_2O_3 -Phasen kann jedoch nicht auf den Alterungszustand des Katalysators infolge einer Phasenumwandlung des Al_2O_3 geschlossen werden, da sowohl für einen am Prüfstand vorkonditionierten als auch für einen unbenutzten Katalysator im Neuzustand alle Phasen detektiert werden. Zusätzlich werden, neben den Reflexen von Cordierit aus dem Substrat, deutliche Reflexe von Platin nachgewiesen. Außerdem wird bei $25,5^\circ 2\theta$ ein Reflex detektiert, der keiner der übrigen Phasen zugeordnet werden kann und mittels XRD nicht eindeutig zu bestimmen ist [207, 208]. Vermutlich ist dieser Reflex auf Ca-Aluminate zurückzuführen, wobei auch Phosphate und Sulfate oder Lanthanverbindungen möglich sind. In den XRF-Analysen werden jedoch nur sehr geringe Mengen an Lanthan detektiert, so dass Lanthanverbindungen nahezu auszuschließen sind.

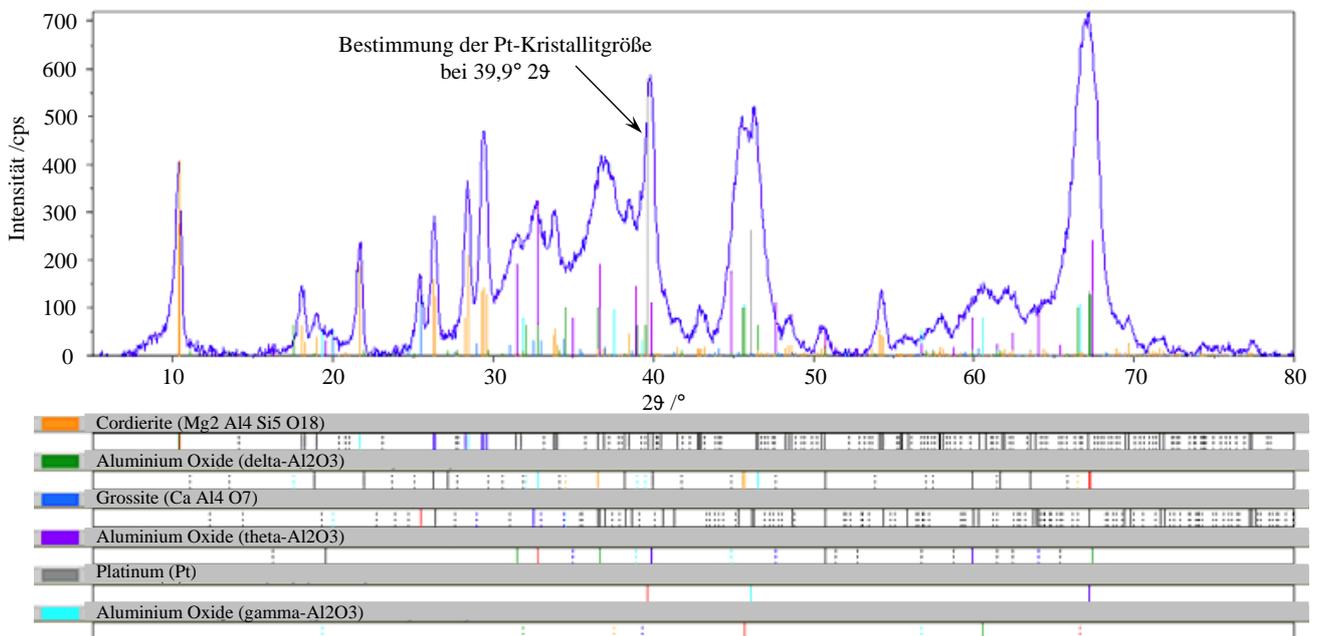


Abbildung 6.31: Röntgenbeugungsdiagramm der Probe 2D1 aus Studie 4

Zusätzlich zur qualitativen Phasenanalyse wird die mittlere Pt-Kristallitgröße am Pt-Peak bei $39,9^\circ 2\theta$ über die Scherrer-Gleichung abgeschätzt. Eine Gegenüberstellung der einzelnen Pt-Kristallitgrößen der DOCs an den einzelnen Probenpositionen entlang der DOC-Mittelachse ist in Abbildung 6.32 aufgeführt.

Die Pt-Kristallite aus dem DOC im Neuzustand und nach Degreeningprozess besitzen die geringsten Größen und liegen auf vergleichbarem Niveau. Das Degreening bewirkt im Vergleich zur Abnahme in der spezifischen Oberfläche, siehe auch Abbildung 6.34, keinen merkbareren Kristallitwachstum. Der Röntgennachweis zeigt, dass es durch eine Ofenalterung bzw. reale Alterung zu einer Agglomeration des Edelmetalls kommt. Durch die hohen Temperaturen nehmen die Pt-Kristallitgrößen zu. Unter vergleichbaren Alterungsbedingungen, wie diese in Studie 2 und Studie 3 vorliegen, kann es

dennoch zu starken Unterschieden in der Kristallitgröße an gleichen Probenpositionen kommen. Die starke thermische Belastung in Studie 1 sowie die reale Alterung führen insgesamt zum höchsten Kristallitwachstum.

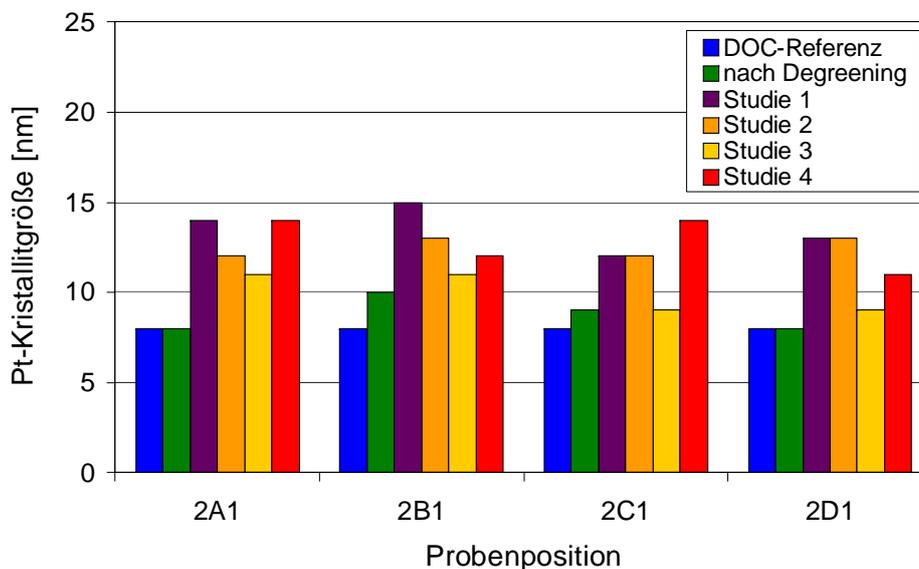


Abbildung 6.32: Vergleich der Pt-Kristallitgröße verschiedener DOCs

Verglichen mit den FESEM-Aufnahmen in Abbildung 6.29 lässt sich ableiten, dass die Edelmetallpartikel im Washcoat jeweils aus mehreren Kristalliten bestehen, da deren Größe die Kristallitgrößen übersteigt. Im Allgemeinen ist es jedoch nicht möglich, durch die Pt-Kristallitgröße auf den Aktivitätszustand des Katalysators zu schließen, da die Pt-Kristallitgrößen der gealterten Katalysatoren trotz gewisser Abweichungen zu ähnlich sind.

6.11.4 Ergebnisse der BET-Analysen

Hohe Temperaturen führen zu einer Washcoatsinterung und infolge dessen zu einer Abnahme der spezifischen Oberfläche. Um den Einfluss der Temperatureinwirkung auf die Veränderung der spezifischen Oberfläche zu bewerten, ist in Abbildung 6.33 der Rückgang der spezifischen Oberfläche der DOC-Bohrkernproben aus Studie 5 in Abhängigkeit von der Anzahl an aktiven Regenerationen visualisiert. Als Referenz sind zusätzlich die spezifischen Oberflächen eines DOCs im Zustand „degreened“ für die entsprechenden Probenpositionen mit aufgeführt. Die spezifische Oberfläche der DOC-Bohrkerne in allen drei DOC-Teilstücken verringert sich degressiv [91, 193]. Das Overlapping, welches sich aufgrund des 2-seitigen Beschichtungsprozesses des DOCs ergibt, führt zu einer deutlich höheren spezifischen Oberfläche der Bohrkerne aus dem 2. DOC-Teilstück. Die spezifische Oberfläche der Proben aus dem 1. DOC-Teilstück ist im Vergleich zu der BET-Oberfläche der DOC-Bohrkernproben aus dem 3. DOC-Teilstück etwas geringer. Auch die XRF-Analysen dieser Proben zeigen, dass der Aluminiumoxidanteil der Proben aus dem 1. DOC-Teilstück ebenfalls leicht geringere Werte im Vergleich zu den Proben aus dem DOC-Austrittsbereich aufweisen. Neben dem geringeren Washcoatanteil kann ein möglicher Porenverschluss, hervorgerufen durch die höheren Mengen an

abgelagerten Vergiftungselementen (z.B. Phosphor) im DOC-Eintrittsbereich, ein Grund für die geringeren spezifischen Oberflächen sein. Im Allgemeinen können unterschiedliche Beschichtungs- und Wandstärken der einzelnen Substratproben zu Abweichungen der spezifischen Oberflächen innerhalb eines Substrats führen [207, 208].

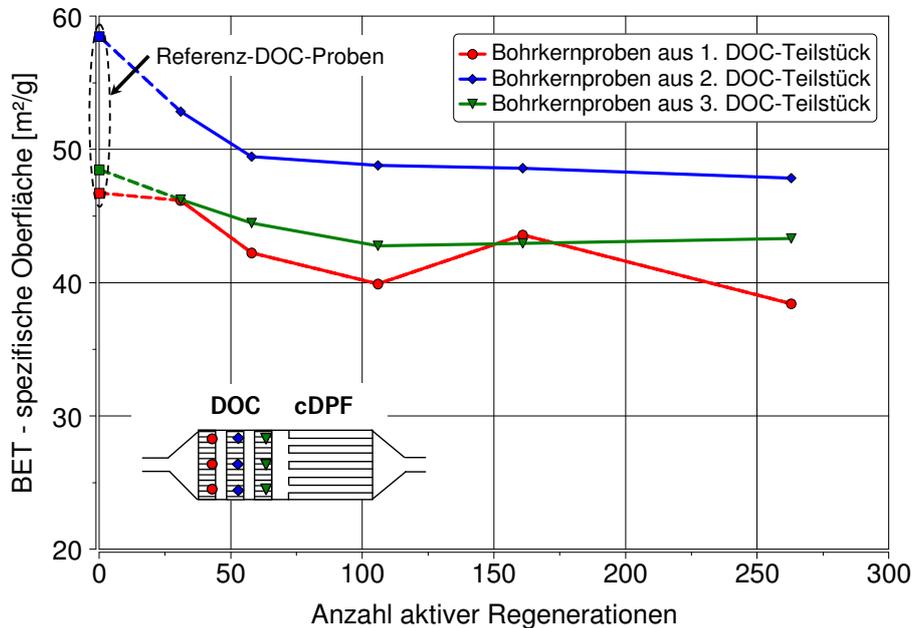


Abbildung 6.33: Spezifische Oberfläche der Bohrkernproben in Abhängigkeit der Anzahl an aktiven Regenerationen aus Studie 5

Die moderaten Alterungstemperaturen im DOC von maximal 700 °C während der aktiven Regenerationsphase führen im Vergleich zu Ofenalterungsstudien [151], durchgeführt zwischen 800 °C und 1200 °C in unterschiedlichen Atmosphären, zu sehr geringen Abnahmen der spezifischen Oberfläche. Nach Lassi [151] besitzen reduzierende Atmosphären einen geringeren Einfluss auf die Washcoatsinterung als sauerstoffreiche Atmosphäre. Einen starken Rückgang der spezifischen Oberfläche bewirkt die hydrothermale Alterung mit 10 % H₂O bei 800 °C im Vergleich zur rein oxidativen Alterung. Da das motorische Abgas ebenfalls einen Wasserdampfanteil von ca. 10 % beinhaltet, kann der Rückgang der spezifischen Oberfläche in Abbildung 6.33 auch in der hydrothermalen Atmosphäre begründet sein. Diese These kann durch den Vergleich der untersuchten DOCs aus den verschiedenen Studien gestärkt werden.

Für einen Überblick ist in Abbildung 6.34 die spezifische Oberfläche volumengewichtet für den vorderen und hinteren DOC-Bereich dargestellt. Dazu werden die einzelnen Untersuchungsergebnisse an den verschiedenen Probenpositionen für die entsprechenden Volumensegmente als konstant angenommen und anschließend gewichtet. Zusätzlich zu den spezifischen Oberflächen ist die Standardabweichung der einzelnen DOCs für beide DOC-Bereiche angegeben. Es wird ersichtlich, dass durch den Degreeningprozess die BET-Oberfläche verringert wird. Zudem führt die längste Ofenalterung in Studie 1 im Vergleich zu den kürzeren Ofenalterungen aus Studie 2 und Studie 3 zu einer geringen BET-Oberfläche. Die Messergebnisse verdeutlichen aber auch, dass von einer gewissen Bauteilstreuung hinsichtlich der spezifischen Oberfläche ausgegangen werden muss. Die DOCs aus Studie 2

und Studie 3, die einer vergleichbaren thermischen Alterung ausgesetzt werden, weisen recht starke Unterschiede in der BET-Oberfläche auf. Zudem liegen die spezifischen Oberflächen im hinteren DOC-Bereich über der des DOCs nach Degreeningprozess. Die stärkere Auswirkung einer hydrothermalen Alterungsatmosphäre auf die spezifische Oberfläche wird anhand des real gealterten DOCs aus Studie 4 deutlich. Dieser DOC besitzt die niedrigste BET-Oberfläche. Im Allgemeinen ist erst bei höheren Temperaturen von einer Phasenumwandlung des Aluminiumoxids und somit deutlichen Reduzierung der spezifischen Oberfläche auszugehen, die zu einer unmittelbaren Aktivitätsänderung der Katalysatoren führt.

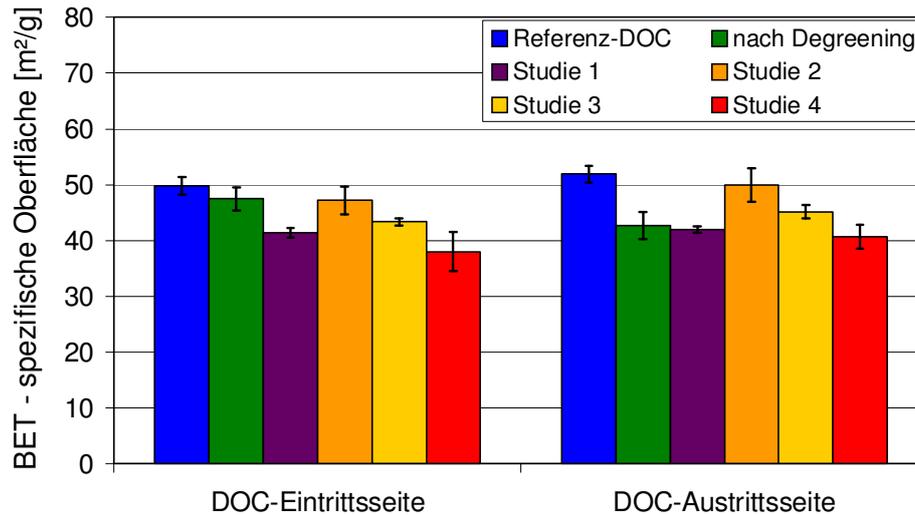


Abbildung 6.34: Vergleich der spezifischen Oberfläche verschiedener DOCs

Die dargestellten Ergebnisse zur BET-Oberfläche zeigen, dass es durch eine thermische Belastung der AGN-Systeme zu einem Rückgang der spezifischen Oberfläche kommt. Inwieweit dieser Rückgang in Verbindung mit dem Aktivitätsverlust steht, kann anhand der BET-Ergebnisse allerdings nicht eindeutig ausgemacht werden. Vermutlich ist aufgrund der starken Streuung der einzelnen DOC-Ergebnisse untereinander sowie dem absoluten Rückgang der spezifischen Oberfläche eher von einem geringen Einfluss auszugehen. Somit stellt die spezifische Oberfläche im Rahmen dieser Arbeit als physikalische Größe zur Bestimmung der katalytischen Aktivität keine sichere Basis dar. Eine aufwendigere Probenpräparation, in der der Washcoat vom Substrat abgetragen wird und anschließend ohne Substratträger untersucht wird, führt möglicherweise zu eindeutigeren Ergebnissen.

6.11.5 Ergebnisse der CO-Chemisorptionsanalysen

Die Einflüsse der thermischen Alterung hinsichtlich einer Veränderung der Edelmetalldispersion werden mittels CO-Chemisorptionsmessungen bestimmt. In Abbildung 6.35 ist die normierte Edelmetalldispersion des DOCs aus Studie 5 als Funktion der Anzahl an aktiven Regenerationen dargestellt. Es ist ein starker Rückgang der Edelmetalldispersion zu Beginn der Alterungsstudie zu erkennen [193]. Mit zunehmender Anzahl an aktiven Regenerationen stabilisiert sich die Dispersion auf einem nahezu konstanten Niveau. Die absoluten Dispersionswerte der entnommenen Bohrkernkerne liegen zwischen

1.17% und 3.53%. Durch die rasche Abnahme der Edelmetalldispersion ist es schwierig, eine klare Aussage über den Alterungszustand des Katalysators anhand der Dispersion zu treffen. Unbeachtet dessen kann festgehalten werden, dass mit verringerter Dispersion die Zugänglichkeit zu den aktiven Zentren verändert wird und die Aktivität abnimmt. Der starke Rückgang der Dispersion steht hierbei nicht in direkter Korrelation mit der Abnahme der NO_2 -Bildungsaktivität des Katalysators (s. auch Abbildung 6.10). Bezüglich der NO_2 -Bildungsaktivität wird jedoch die stärkste Abnahme ebenfalls zu Beginn verzeichnet, wobei diese insgesamt schwächer als die Abnahme der Edelmetalldispersion ausgeprägt ist.

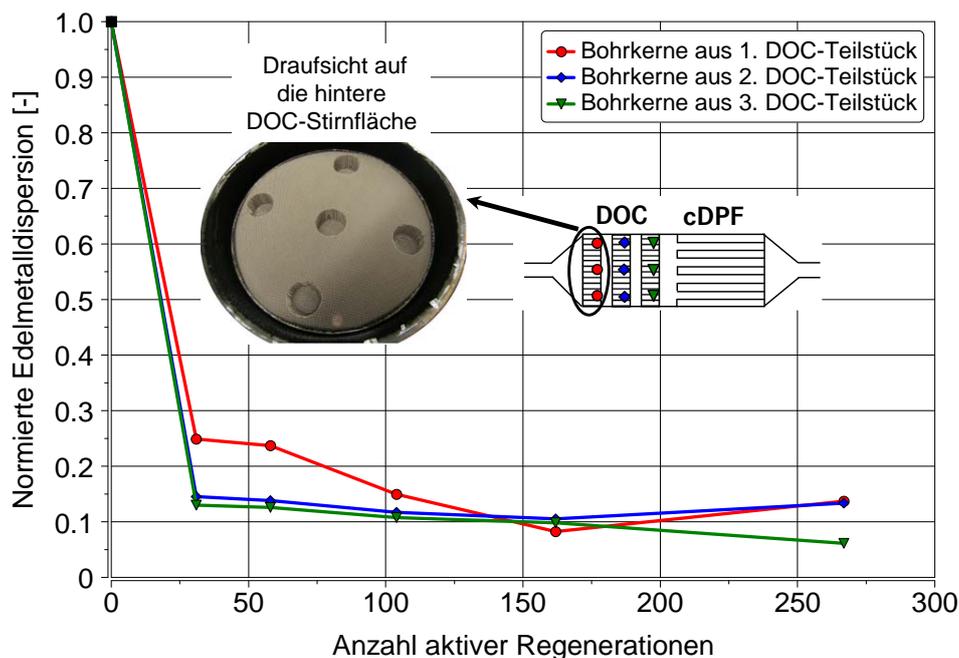


Abbildung 6.35: Normierte Edelmetalldispersion in Abhängigkeit von der Anzahl an aktiven Regenerationen des DOCs aus Studie 5

Die nachfolgende Abbildung 6.36 bestätigt die bisherigen Aussagen hinsichtlich der Edelmetalldispersion. Dargestellt ist ein Vergleich der Edelmetalldispersion zwischen einem Referenz-DOC im Neuzustand, einem DOC nach einem Degreening am Motorenprüfstand sowie für die DOCs aus Studie 2 und Studie 4. Für eine höhere Vergleichbarkeit der DOCs untereinander werden die einzelnen Untersuchungsergebnisse an den verschiedenen Probenpositionen mit dem DOC-Volumen gewichtet. Hierbei wird noch zwischen dem hoch beladenen DOC-Eintrittsbereich und dem niedrig beladenen DOC-Austrittsbereich differenziert. Der Referenz-DOC weist hoch dispers verteiltes Edelmetall auf, wodurch sich auch die hohe Standardabweichung erklären lässt. Bereits nach dem Degreeningprozess kommt es zu einer deutlichen Verringerung der Edelmetalldispersion, die Standardabweichung der untersuchten Proben ist deutlich geringer und deutet auf eine Stabilisierung in der Zugänglichkeit der Edelmetallpartikel im Washcoat hin. Die niedrigere Edelmetallbeladung führt zu einer verringerten Edelmetallsinterung und somit höheren Edelmetalldispersion nach dem Degreening. Die beiden DOCs aus Studie 2 und Studie 4 besitzen nochmals eine geringe Edelmetalldispersion und liegen untereinander auf vergleichbarem Niveau.

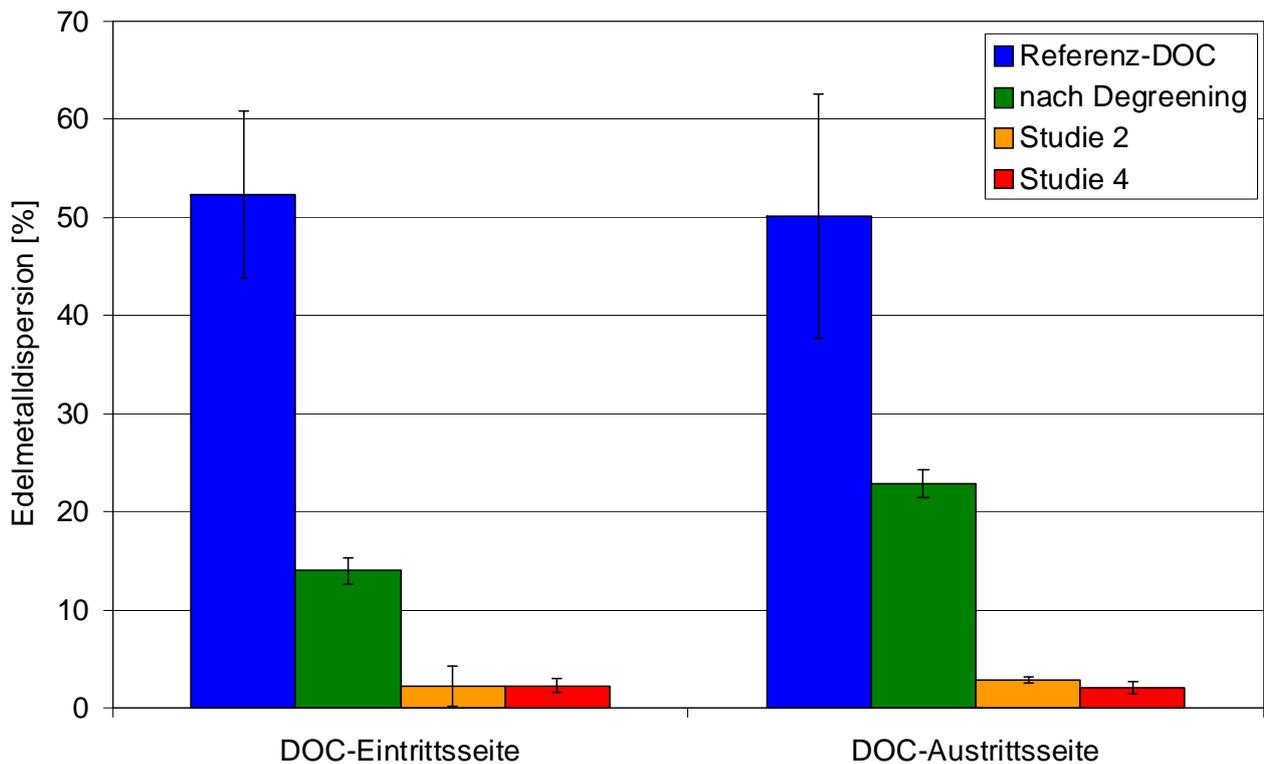


Abbildung 6.36: Vergleich der Edelmetalldispersion verschiedener DOCs

In Tabelle 6.2 sind die Dispersionswerte der DOC-Bohrkerne für die Kinetikmessungen am Laborgasprüfstand aus Studie 8, siehe auch Abschnitt 5.4.9, zusammengefasst.

Tabelle 6.2: Übersicht der Edelmetalldispersion der Katalysatorproben aus Studie 8

Katalysatorprobe	Dispersion [%]
32 g/ft ³ , degreened	20,0 %
32 g/ft ³ , gealtert	17,0 %
48 g/ft ³ , gealtert	13,1 %

Es wird deutlich, dass der DOC-Bohrkern im Zustand „degreened“ auf dem Niveau des am Prüfstand vorkonditionierten DOCs (vgl. Abbildung 6.36) liegt. Jedoch weichen die Werte der gealterten Bohrkernproben im Vergleich zu den offen- bzw. real gealterten DOCs deutlich nach oben ab. Eine Beeinflussung der CO-Chemisorptionsmessung durch Ablagerungen aus den in Realabgas enthaltenen Spezies, wie z.B. Schwefel, auf dem Washcoat oder Edelmetall ist eine mögliche Ursache für die nochmals geringere Dispersion. Die wirkliche Ursache kann aber im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

6.11.6 Ergebnisse der XRF-Analysen

Die Hauptadditivanteile und der Sulfatascheanteil der verwendeten Motorenöle sowie der Gesamtölverbrauch der realen Alterungen aus Studie 4 und Studie 5 sind in Tabelle 6.3 dargestellt. Auf eine Aufführung der Motorenöle der anderen Studien wird verzichtet, da der Ölverbrauch geringer ist und es sich um die gleichen Ölsorten handelt.

Tabelle 6.3: Hauptadditive und Sulfatascheanteil der Motorenöle sowie Gesamtölverbrauch aus Studie 4 und Studie 5

Versuch [-]	Kalzium mg/kg	Phosphor mg/kg	Zink mg/kg	Schwefel m/m-%	Sulfatasche m/m-%	Ölverbrauch Liter
Studie 4	2856	1068	1183	0.328	1.28	32.2
Studie 5	4600	1200	1400	0.2815	1.93	19.2

In Abbildung 6.37 sind die Phosphorakkumulation auf den einzelnen Bohrkernproben sowie der Ölverbrauch in Abhängigkeit von der Anzahl an aktiver Regenerationen aus Studie 5 aufgetragen. Die Phosphorablagerungen nehmen nahezu linear mit steigendem Ölverbrauch zu. Entsprechend der Probenpositionen weisen die Bohrkern aus dem DOC-Eintrittsbereich die höchsten Phosphorablagerungen auf. Mit zunehmender DOC-Länge verringert sich die Phosphorkonzentration auf den entnommen Bohrkernen [193]. Unter der Annahme einer homogenen Verteilung des Phosphors über dem DOC-Querschnitt kann aus dem Ölverbrauch und dem Phosphoranteil des Öls die prozentuale Vergiftungsaufnahme über dem DOC abgeschätzt werden. Bis zur ersten Bohrkernentnahme werden ca. 8.3% bezogen auf die durchgesetzte Phosphormenge aufgenommen. Die prozentuale Vergiftungsaufnahme reduziert sich bis zur letzten Bohrkernentnahme auf ca. 5.3%. Dies bedeutet, dass sich die Aufnahmefähigkeit mit zunehmender Betriebszeit leicht verringert. Generell lagert sich nur ein geringer Prozentsatz des Phosphors aus der Gasphase auf dem DOC ab und diffundiert in den Washcoat. Ein Großteil des Phosphors befindet sich demnach in der angesammelten Asche im Partikelfilter bzw. ist nicht im Abgasnachbehandlungssystem auffindbar. Zuvor genannte Aussagen werden durch die XRF-Analysen der Bohrkern aus den SCR-Substraten der Studie 5, die nur sehr geringe Phosphorbestandteile mit einem Mittelwert von ca. 0.018 m/m-% und über der Versuchszeit nahezu keine Zunahme aufweisen, bestätigt.

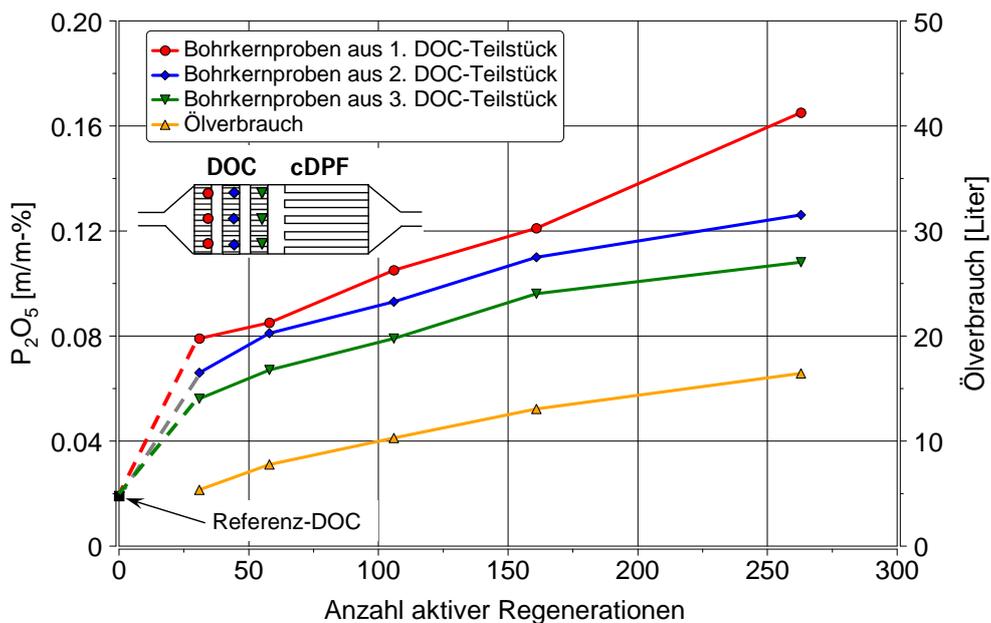


Abbildung 6.37: Phosphorablagerung auf DOC-Bohrkernproben in Abhängigkeit von der Anzahl an aktiven Regenerationen aus Studie 5

Einen Vergleich der sich abgelagerten Vergiftungselemente auf dem DOC nach einem Prüfstandsdegreening und nach realer Alterung aus Studie 4 gibt Abbildung 6.38. Aufgetragen sind die Hauptvergiftungselemente aus dem Motorenöl und Kraftstoff, d.h. Phosphor, Schwefel, Kalzium und Zink als Oxidverbindungen. Aus Gründen der Übersicht sind lediglich für die Probenpositionen entlang der Mittelachse die Werte angegeben.

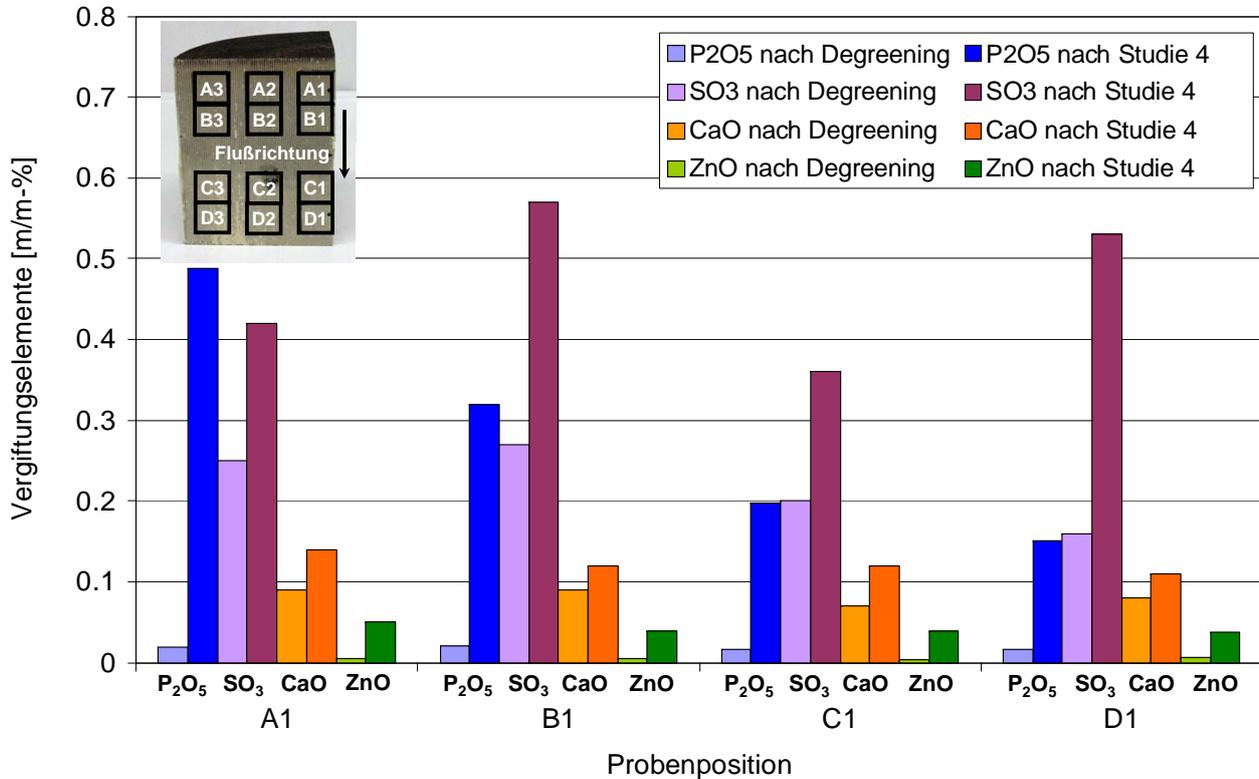


Abbildung 6.38: Vergleich der Vergiftungselemente auf dem DOC nach einem Degreeningprozess und realer Alterung aus Studie 4

Es wird deutlich, dass sich Phosphor und Schwefel im Vergleich zu den übrigen Vergiftungselementen in höherer Konzentration auf der Katalysatoroberfläche ablagern. Hinsichtlich Phosphor ergibt sich ein degressives Ablagerungsverhalten mit zunehmender Katalysatorlänge. Unter der Annahme, dass Phosphor ausschließlich als Phosphorpentoxid (P_2O_5) vorliegt, kann die prozentuale Phosphormenge bezogen auf den Ölverbrauch des DOCs unter Berücksichtigung der aus den Probenpositionen resultierenden gewichteten DOC-Volumina bestimmt werden. Insgesamt lagert sich ca. 7% des durchgesetzten Öl-Phosphors auf dem Katalysator ab. In gleicher Art und Weise kann die Stoffmengenbeladung pro Gramm Washcoat angegeben werden. Hier ergibt sich ein Phosphor-Wert von 0.06 mmol/g. Verglichen mit den Ergebnissen aus dem Forschungsprojekt „Dieselkatalysator-desaktivierung I + II“ [168] sind die Mengen als eher gering und weniger schädlich einzustufen. Im Allgemeinen kann es durch die Phosphorablagerungen zu einer Porenblockierung sowie Stofftransporthinderung und einem daraus resultierenden Aktivitätsverlust kommen. Die relativ hohen Phosphorkonzentrationen am DOC-Eintrittsbereich bewirken daher vermutlich vorwiegend mit zunehmender Laufzeit ein geringeres DOC-Zündverhalten bezüglich sekundär dosiertem Kraftstoff während aktiver Regenerationsphasen. Aufgrund der prozentualen geringen Ablagerungsmenge aus

dem Motorenöl kann davon ausgegangen werden, dass ein Großteil des Phosphors als Phosphatverbindungen in der Asche vorliegt bzw. sich nicht im Abgasnachbehandlungssystem befindet.

Schwefel zeigt aufgrund seiner reversiblen Ablagerungseigenschaft, beeinflusst durch die aktive Regenerationshistorie und das entstehende Temperaturprofil, z.B. auftretende lokale Temperaturspitzen im DOC, keine eindeutige Verteilung auf dem DOC. Im Fall des DOCs im Zustand „degreened“ ergibt sich für Schwefel ein degressives Ablagerungsverhalten über der Katalysatorlänge. Aufgrund der hohen Temperaturen von über 600 °C am DOC-Austritt während des Degreenings liegen dort die geringsten Konzentrationen vor. Der Schwefeleintrag resultiert durch die Kürze der Versuchsdauer von 5 h vorwiegend aus dem im Kraftstoff gebundenen Schwefel. Ein Referenzkatalysator im Neuzustand weist an den Proben entlang der Mittelachse Schwefelanteile kleiner 0.05 m/m-% auf. Im Allgemeinen kommt es zu einer relativ raschen Anlagerung des Schwefels an den Washcoatkomponenten und aktiven Zentren, vergleiche dazu auch die Schwefelverteilung auf dem DOC im Zustand „degreened“ in Abbildung 6.38, die bis zu einem gewissen Grad keine bzw. nur geringe Desaktivierung zur Folge hat. Auch durch häufige aktive Regenerationsphasen kann der Schwefel nicht vollständig von der Katalysatoroberfläche entfernt werden, so dass es mit zunehmender Betriebsdauer zu einer erhöhten Ablagerungsmenge des Schwefels kommt. Die Abgastemperaturen einer aktiven Regeneration und die kurze Regenerationsdauer sind nicht ausreichend, um chemisorbierte Schwefelspezies oder andere Arten von Verbindungen (z.B. CaSO_4) am Edelmetall und den Washcoatkomponenten vollständig zu entfernen. Es bleibt festzuhalten, dass die Schwefelvergiftung damit nicht vollständig reversibel ist.

Der real gealterte Katalysator aus Studie 4 besitzt bezüglich Kalzium und Zink lediglich leicht erhöhte Ablagerungen, die sich in Abhängigkeit der DOC-Länge leicht verringern. Kalzium und Zink findet sich vorwiegend als Verbindung mit Phosphor in der Asche wieder. Die Konzentration der Vergiftungskomponenten Phosphor, Kalzium und Zink aus den radial entnommenen Proben liegen auf vergleichbarem Niveau mit denen entlang der Mittelachse. Bei Schwefel ist dies aufgrund der zum Teil reversiblen Ablagerung nicht der Fall.

Die Abbildung 6.39 vergleicht die Hauptvergiftungselemente auf dem SCR nach Degreeningprozess im Thermalofen und realer Alterung aus Studie 4. Im Vergleich zum SCR aus Studie 5 werden auf dem SCR aus Studie 4 erhöhte Phosphormengen am SCR-Eintritt detektiert. Diese liegen aber bereits an Probenposition B1 wieder auf dem Niveau des SCR im Zustand „degreened“. Ebenso lagert sich Schwefel und Zink lediglich im Eintrittsbereich des real gealterten SCR ab. An den übrigen Probenpositionen wird, vermutlich aufgrund der Nachweisgrenze für SO_3 von 0.04 m/m-%, kein Schwefel nachgewiesen. CaO liegt bei beiden SCR auf vergleichbarem Niveau, so dass Kalzium überwiegend aus dem Herstellungsprozesses als Zusatzstoff und nicht als Vergiftungskomponente auftritt. Der SCR zeigt im Allgemeinen wie auch der DOC ein degressives Ablagerungsverhalten der Vergiftungselemente über der Katalysatorlänge.

Durch die Voranstellung von DOC und cDPF im Abgasnachbehandlungssystem wird das Aufnahmevermögen für Vergiftungskomponenten aus Kraftstoff und Motoröl vor SCR deutlich erhöht und dieser somit weniger stark an Vergiftungselementen ausgesetzt.

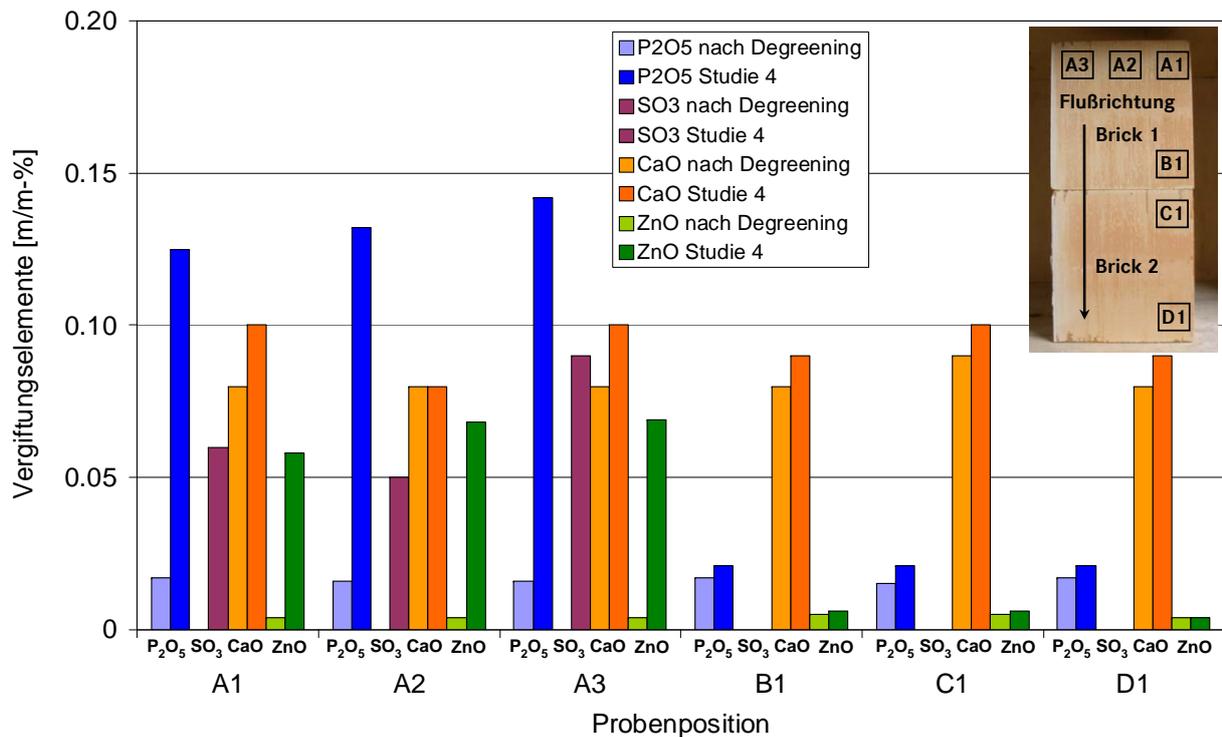


Abbildung 6.39: Vergleich der Vergiftungselemente auf dem SCR nach Degreeningprozess und realer Alterung aus Studie 4

6.12 Zwischenfazit zu den Festkörperanalysen

Im Allgemeinen können durch die Festkörperanalysen die thermischen und chemischen Alterungsmechanismen näher verifiziert werden. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, dass nur qualitative Alterungseinflüsse anhand der Festkörperanalysen ermittelt werden.

Grundsätzlich sind die geringen Edelmetalldispersionswerte der gealterten DOCs im Vergleich zum Referenz-DOC bzw. dem DOC im Zustand „degreened“ ein Beleg für die thermischen Alterungsmechanismen der Katalysatoren. Demzufolge wird durch die thermische Belastung die zugängliche aktive Oberfläche durch Edelmetallsinterungseffekte sowie Einschluss der Edelmetallpartikel im Washcoat verringert. Dennoch ist es nicht möglich, durch eine CO-Chemisorptionsmessung unmittelbar auf den Aktivitätszustand eines Katalysators zu schließen, da sich die Edelmetalldispersion im Vergleich zur ermittelten NO₂-Bildungsaktivität am Motorenprüfstand mit einem deutlich anderen Gradienten verändert. Des Weiteren können durch die CO-Chemisorptionsergebnisse keine Rückschlüsse auf das Sinterungsverhalten von Platin und Palladium geschlossen werden. Hier haben die TEM-Messungen aber gezeigt, dass die Edelmetallpartikel aus Pt/Pd-Legierungen bestehen und der Sinterungsprozess vermutlich durch die Anwesenheit von Palladium gemindert wird. Mittels FESEM/EDX-Analyse kann der durch hohe Temperaturen ausgelöste Sinterungseffekt des Edelmetall bestätigt werden. Allerdings kann anhand der Edelmetallsinterung nicht direkt auf den Alterungszustand eines Katalysators geschlossen werden, da erst bei langen Expositionszeiten in Verbindung mit hohen Temperaturen ein deutlicher Unterschied in der Edelmetallpartikelgröße

feststellbar ist. Tendenziell kann neben der Edelmetallsinterung mittels BET-Analyse ein weiterer thermischer Alterungseffekt durch die Verringerung der spezifischen Oberfläche beobachtet werden. Der Einfluss des spezifischen Oberflächenverlustes auf die Aktivität der Katalysatoren bleibt aber weiter ungeklärt.

Aus den XRF-Ergebnissen geht hervor, dass sich mit zunehmender Betriebszeit vermehrt Vergiftungselemente aus dem Motorenöl und Kraftstoff auf den Abgasnachbehandlungskomponenten wieder finden. Dabei wird der Dieseloxydationskatalysator durch seine Position im Abgasstrang am stärksten betroffen. Das DeNO_x-System ist gegenüber den Vergiftungskomponenten durch die Voranstellung von DOC und cDPF weniger gefährdet. Phosphor und Schwefel liegen im Vergleich zu den anderen Vergiftungselementen in höherer Konzentration auf den Komponenten vor. Dabei besitzt Phosphor als einzige Vergiftungskomponente ein eindeutiges Ablagerungsverhalten über der Katalysatorlänge und eine Korrelation mit dem Ölverbrauch. Insgesamt ist aufgrund der geringen Vergiftungsmengen auf den Katalysatoren von einer geringfügigen chemischen Desaktivierung im Vergleich zur thermischen Alterung auszugehen.

7 Modellbildung

Zur Entwicklung geeigneter Betriebsstrategien für Abgasnachbehandlungssysteme sind bei den vorherrschenden kurzen Entwicklungsintervallen und niedrigen Entwicklungskosten zunehmend modellgestützte Methoden erforderlich [209, 210]. Mit Hilfe von modellbasierten Regelungsalgorithmen kann das Emissionsverhalten von Motoren erheblich verbessert werden [211]. Die modellbasierte Regelung der relevanten Eingangsgrößen für das Abgasnachbehandlungssystem ermöglicht eine optimierte Auslegung der Betriebsstrategie. Die Beschreibung des AGN-Systemverhaltens erfolgt prinzipiell durch zwei unterschiedliche Arten der Modellbildung. Es wird die rein datenbasierte und physikalisch-chemische Modellbildung unterschieden.

Die katalytischen Vorgänge in physikalisch-chemischen Modellen werden auf Basis der ablaufenden chemischen Reaktionen sowie den Wärme- und Stofftransportvorgängen im Katalysator beschrieben [212]. Die Modellbildung erfolgt durch gekoppelte Differentialgleichungssysteme, deren Lösung sehr zeit- und rechenintensiv ist [213]. Durch die Komplexität der ablaufenden chemischen Reaktionen ist die Modellbildung zudem sehr aufwendig. Es wurden bereits große Anstrengungen unternommen, akkurate Simulationsmodelle für Dieseloxydationskatalysatoren zu entwickeln [214–216]. Eine präzise Vorhersage des katalytischen DOC-Verhaltens ist für eine Simulation des gesamten AGN-Systems von besonderer Bedeutung, da nachfolgende Komponenten stark vom Aktivitätsverhalten des DOCs abhängig sind.

Im Gegensatz zu physikalisch-chemischen Modellen wird bei empirischen Regressionsmodellen das Systemverhalten mit Hilfe von einfacheren mathematischen Gleichungen beschrieben. Die Anpassung der Parameter der mathematischen Gleichungen erfolgt an experimentell ermittelten Daten. Bei der experimentellen Modellbildung wird die Komplexität des zu beschreibenden Systems nicht berücksichtigt, da der Katalysator als Black Box betrachtet und die ablaufenden Vorgänge innerhalb der festgelegten Systemgrenze nicht detailliert modelliert werden. In den Arbeiten von Waldbücker [54] und Massner [81] werden solche empirische Regressionsmodelle zur Beschreibung des Emissionsverhalten von Katalysatoren verwendet. Im Vergleich zu physikalisch-chemischen Modellen ist der Aufwand für die Erstellung der empirischen Modelle deutlich geringer. Voraussetzung ist jedoch eine zuverlässige Versuchsdurchführung sowie eine hohe Verlässlichkeit hinsichtlich der Genauigkeit der produzierten Messdaten. Nach [217] ist eine Extrapolation eines solchen Modells über den untersuchten Versuchsbereich nicht zulässig.

Die experimentellen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit zeigen die fundamentalen Zusammenhänge und wichtigsten Einflussgrößen der Katalysatordesaktivierung unter stationären

Randbedingungen am Vollmotorenprüfstand. Eine wesentliche Kenngröße eines kombinierten Abgasnachbehandlungssystems ist die NO_2 -Bildung über DOC und cDPF. Ein ausreichend hohes NO_2 -Angebot fördert sowohl den passiven Rußabbrand im Partikelfilter als auch den NO_x -Umsatz im De NO_x -System. Eine angemessene Beschreibung der NO_2 -Bildung in Abhängigkeit der Betriebszeit bzw. Alterung im realen Fahrbetrieb ist aufgrund der instationären Randbedingungen äußerst anspruchsvoll. Simulationsmodelle, die zur Lösung dieser Frage- und Problemstellung genutzt werden können, existieren zum jetzigen Zeitpunkt nicht.

Die Betriebsstrategien von Nutzfahrzeugen zur Filterregeneration und NO_x -Minderung sind heutzutage durch im Steuergerät applizierte Kennfelder festgelegt. Für die DPF-Betriebsstrategie gelten die optimale Festlegung von Beginn, Ablauf und Ende der aktiven Regeneration als wichtige Stellhebel. Daneben werden zur Bauteilschonung des gesamten Abgasnachbehandlungsstrangs möglichst lange Intervalle zwischen zwei aktiven Regenerationen angestrebt [194, 195]. Dieses Intervall wird dabei entscheidend durch die passive Regeneration des Rußes in Abhängigkeit des NO_2 -Gehalts und der Abgastemperatur beeinflusst. Die Kenntnis über die Rußbelastung im Partikelfilter ist das Kernstück für die Auslegung der Regenerationsstrategie. Zurzeit wird die Rußbelastung im DPF durch die Motorrohmissionen und die Rußabbrandrate modellbasiert durch Integration beider Größen ermittelt. Die passive Regeneration im Modell wird durch die Rußoxidation mit NO_2 aus hinterlegten Kennfeldwerten in Abhängigkeit der Rußmasse, des Abgasmassenstroms und der DPF-Temperatur beschrieben [194, 195]. Unkontrollierte DPF-Regenerationen sind für einen dauerhaften Betrieb unbedingt zu vermeiden. Ungenauigkeiten, wie z.B. der NO_2 -Gehalt nach DOC, sollten im Beladungsmodell aufgrund dessen zu einer Überschätzung der Rußbelastung führen, um eine sichere Regeneration in allen Fahrbetriebszuständen zu gewähren. Durch die systematische Abnahme der NO_2 -Bildung mit zunehmender Betriebszeit sollten die kennfeldbasierten NO_2 -Werte bereits zu Beginn des Fahrbetriebs auf einen unteren Grenzwert gesetzt werden. Diese Ungenauigkeiten bzw. Sicherheitsfaktoren können zu einem zu frühzeitigen Auslösen der aktiven Regeneration führen. Dadurch resultiert ein Kraftstoffmehrverbrauch bzw. eine höhere CO_2 -Emissionen. Eine genaue Kenntnis über die NO_2 -Bildungsaktivität zur aktuellen Betriebszeit kann die Regenerationsintervalle hinauszögern und die Dauer der aktiven Regeneration verkürzen. In ähnlicher Weise ist die Kenntnis über den NO_2 -Gehalt nach DPF für die HWL-Dosierstrategie von immenser Bedeutung. Eine Über- bzw. Unterdosierung der HWL-Lösung kann zu einem erhöhten Ammoniakslupf und geringeren NO_x -Umsatz führen. In Abhängigkeit des NO_2 -Gehalts nach DPF muss aufgrund der 4:3 Stöchiometrie bei NO_2/NO_x -Verhältnissen größer 50 % die Dosiermenge angehoben werden. Mit zunehmender Desaktivierung des AGN-Systems muss die Dosierstrategie entsprechend der NO_2 -Bildungsaktivität von DOC und cDPF angepasst werden.

7.1 Empirische Modellbildung

Im Nachfolgenden wird der im Rahmen dieser Arbeit gewählte Ansatz eines nichtlinearen, parametrischen Regressionsmodells zur Abbildung der NO_2 -Bildung auf einem DOC bei zunehmender

thermischen Belastung vorgestellt. Die zugehörigen mathematischen und statistischen Methoden der Modellüberprüfung sind dem Abschnitt A.6 zu entnehmen. Das Ziel der empirischen Modellbildung ist die quantitative Beschreibung des Einflusses der thermischen Ofenalterung bezüglich der NO_2 -Bildung in Abhängigkeit von der Alterungstemperatur und -zeit. Ferner soll das empirische Alterungsmodell die NO_2 -Bildungsaktivität des DOCs mit zunehmender thermischer Belastung, hervorgerufen durch die aktive Regeneration des Partikelfilters, abbilden. Die Validierung erfolgt anhand der Felderprobungsstudie aus Studie 4 und der realen Alterung am Motorenprüfstand aus Studie 5. In Abbildung 7.1 ist die wesentliche Modellstruktur dargestellt.

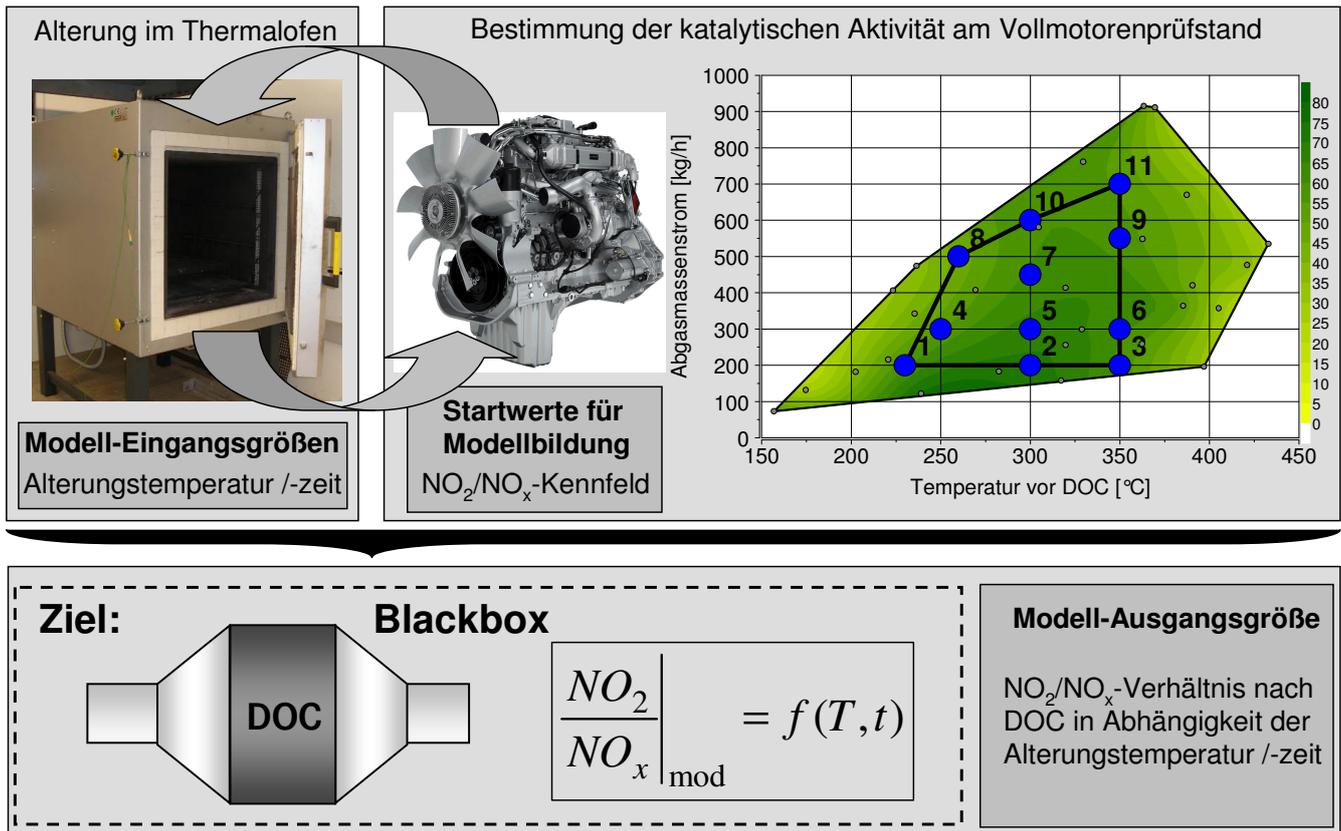


Abbildung 7.1: Modellstruktur zur Abbildung der NO_2 -Bildungsaktivität

Für die Modellbildung der thermischen Alterung ist es vorteilhaft, dass der Dieseloxydationskatalysator möglichst keinen zusätzlichen chemischen Desaktivierungsmechanismen ausgesetzt ist. Die durchgeführten Ofenalterungen der Katalysatoren bei definierten Temperaturen unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre ohne erhöhten Schadstoffanteil stellen daher eine ausgezeichnete Basis für die empirische Modellbildung dar. Die Eingangsgrößen sind die Alterungszeit von 0 h bis 200 h sowie die Alterungstemperaturen bei 600 °C und 700 °C aus den Ofenalterungsstudien. Als Zielgröße des empirischen Modells zur Abbildung der NO_2 -Bildungsaktivität wird das NO_2/NO_x -Verhältnis in einem definierten Motorbetriebspunkt hinsichtlich des Abgasmassenstroms und der Abgastemperatur vor DOC aus den jeweiligen Kennfeldvermessungen definiert. Es ist zu beachten, dass für die Modellbildung der 700 °C-Alterungsstufe bei 200 h die NO_2 -Bildungsaktivität aus Studie 1 für den

Alterungsverlauf verwendet wird. Dies ist unumgänglich, da in keiner Studie ein DOC ausschließlich für 200 h bei 700 °C gealtert wurde. Aufgrund dessen, dass die thermische Alterung durch die höchste Alterungstemperatur maßgeblich beeinflusst wird, stellt dies aber eine akzeptable Vorgehensweise für die empirische Modellbildung dar.

Ziel der modellmäßigen Beschreibung ist die Vorhersage der NO₂-Bildungsaktivität in Abhängigkeit von der Ofenalterungstemperatur und -zeit unter Anwendung einer mathematischen Gleichung. Die Gleichung 7.1 zeigt den im Rahmen dieser Arbeit gewählten mathematischen Ansatz für die Beschreibung des thermischen Alterungsverhaltens.

$$\left. \frac{NO_2}{NO_x} \right|_{mod} = P_1 + P_2 \cdot \left(\frac{T + 273}{273} \right)^{\frac{1}{10}} \cdot \exp \left[\left(P_3 \cdot \frac{273}{T + 273} + P_4 \right) \cdot \sqrt{t} \right] \quad (7.1)$$

Für die empirische Regressionsgleichung wird eine exponentielle Funktion gewählt, da multiple Regressionsgleichungen sich aufgrund ihrer mathematischen Form keinem asymptotischen Grenzwert annähern [218]. Die mathematische Funktion beruht auf einer Grundgleichung einer Exponentialfunktion mit vier empirischen Parametern (P₁ bis P₄). Aufgrund der Abhängigkeit der NO₂-Bildungsaktivität von der Abgastemperatur und dem Abgasmassenstrom erfolgt die Ermittlung der vier Parameter betriebspunktabhängig. Auf den ersten Blick scheint dies zu einer Erhöhung der Komplexität des empirischen Regressionsmodells zu führen. Allerdings dient die betriebspunktabhängige Bestimmung der Parameter nur als Zwischenergebnis für eine spätere Vereinfachung des Modells in Form der Ermittlung von betriebspunktunabhängigen Äquivalenzfaktoren für die thermische Alterung. Die Bestimmung der Parameter in der Ausgleichsfunktion erfolgt mittels der „Methode der kleinsten Fehlerquadrate“, dazu wird die Modellgleichung für beide Ofenalterungstemperaturen (600 °C und 700 °C) über die Koeffizienten P_i gekoppelt.

Die NO₂-Bildungsaktivität wird maßgeblich durch die HC- und CO-Rohemissionen des Motors im unteren Kennfeldbereich, d.h. im niedrigen Temperaturbereich, beeinflusst. Im hohen Temperaturbereich wird die Aktivität durch das thermodynamische Gleichgewicht gesteuert, so dass der Einfluss der katalytischen Wirkung nachlässt. Dies ist der Grund dafür, dass die Alterungserscheinungen der Katalysatoren in diesem Temperaturbereich nicht zu Geltung kommen. Aus den zuvor genannten Gründen erfolgt die Bestimmung der Koeffizienten P_i daher lediglich für den Temperaturbereich zwischen 230 °C und 350 °C bei unterschiedlichen Abgasmassenströmen. In Abbildung 7.2 ist das Ergebnis des modellierten Verlaufs für den Betriebspunkt bei 300 °C vor DOC und einem Abgasmassenstrom von 300 kg/h aus der 700 °C-Ofenalterungsstudie dargestellt. Neben dem modellierten Verlauf ist ebenso das 95 %-ige Vertrauensintervall der Mittelwerte und das 95 %-ige Vorhersageintervall der Einzelwerte mit aufgeführt. Der prognostizierte Kurvenverlauf kommt den ermittelten Werten sehr nah. Der Vertrauensbereich und der Vorhersagebereich weisen allerdings aufgrund des niedrigen Freiheitsgrades des empirischen Modells eine erhöhte Streuung auf. Durch die höhere Anzahl an experimentellen Daten zu Beginn der Ofenalterungsstudie ist die Aussage und Zuverlässigkeit des empirischen Modells in diesem Bereich höher.

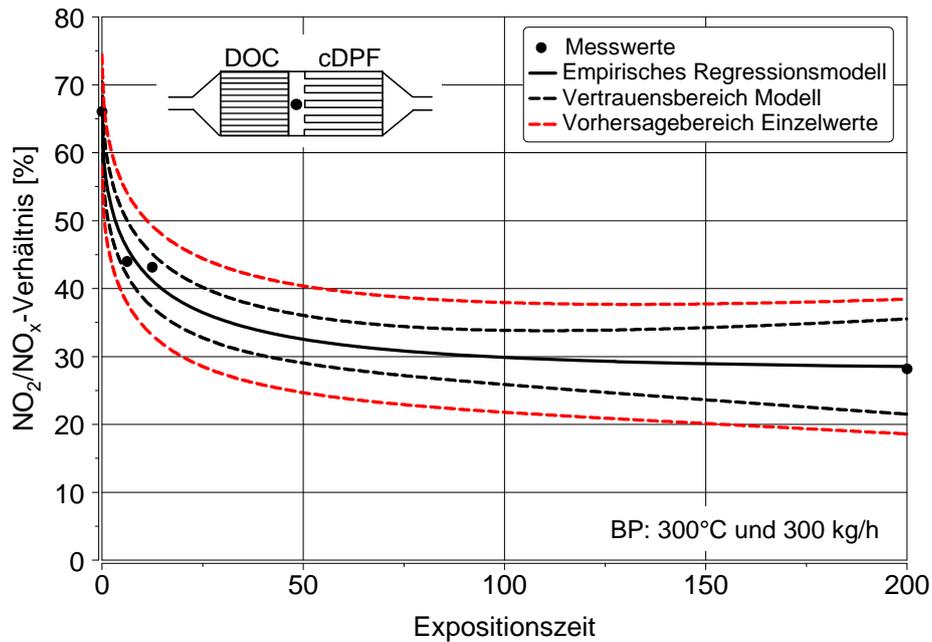


Abbildung 7.2: Modellierter Alterungsverlauf für die 700 °C-Ofenalterungsstudie

Statistische Prüfung und Bewertung des Regressionsmodells

Für eine verlässliche Anwendung des Regressionsmodells ist die statistische Überprüfung und Bewertung des Modells an den im Anhang A.6 aufgeführten Kenngrößen notwendig. Zur statistischen Auswertung werden insgesamt elf Betriebspunkte zwischen 230 °C und 350 °C bei Variation des Abgasmassenstroms herangezogen. Um einen direkten Vergleich zwischen den Prüfstandsergebnissen und den prognostizierten Werten aus dem empirischen Regressionmodell zu ermöglichen, werden diese in einem Paritätsdiagramm 7.3 gegenübergestellt. Am Paritätsdiagramm lässt sich eine hohe Übereinstimmung der experimentellen Daten und der modellierten Werte erkennen.

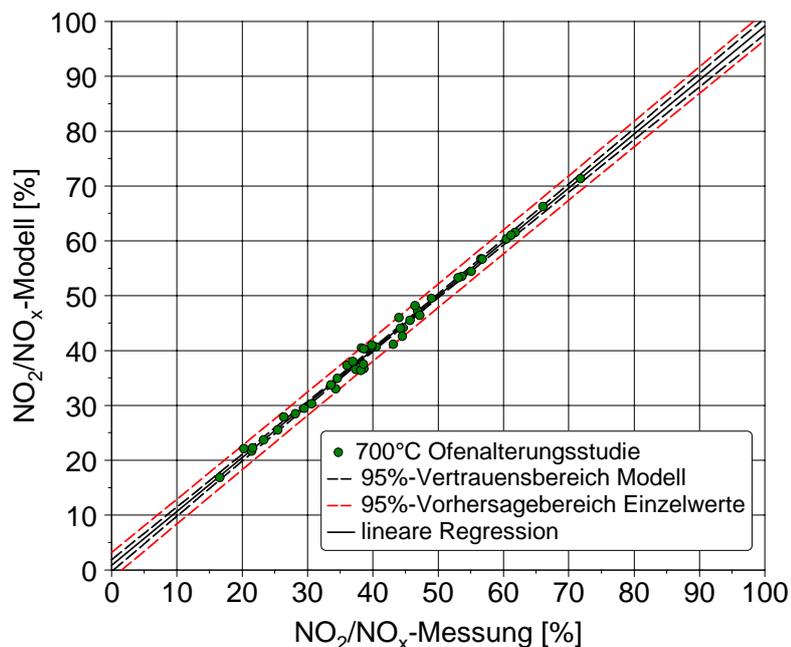


Abbildung 7.3: Paritätsdiagramm für die 700 °C-Ofenalterungsstudie

In Tabelle 7.1 sind die dazugehörigen Gütemaße des linearen Regressionsmodells bezüglich des NO_2/NO_x -Verhältnisses für die 700 °C-Ofenalterungsstudie und zusätzlich für die nicht grafisch dargestellte 600 °C-Ofenalterungsstudie zusammengefasst.

Tabelle 7.1: Gütemaße des Regressionsmodells für die Ofenalterungsstudien

Regressionsmodell	NO_2/NO_x -Verhältnis [%]
Gütemaße 600 °C-Studie	$B = 97.6\%$, $B_{adj} = 97.5\%$, $s_R = 1.57\%$
Gütemaße 700 °C-Studie	$B = 99.4\%$, $B_{adj} = 99.3\%$, $s_R = 1.04\%$

Das adjustierte Bestimmtheitsmaß (B_{adj}) ist aufgrund der zwei Regressionsparameter des Modells nur geringfügig niedriger als das normale Bestimmtheitsmaß (B). Die Standardabweichung (s_R) zeigt mit 1.04 % der 700 °C-Ofenalterungsstudie ebenfalls ein sehr gutes Ergebnis. Die dargestellten Ergebnisse der 600 °C-Studie weisen nur leicht niedrigere Kenngrößen auf. Insgesamt kann davon ausgegangen werden, dass die bisher gezeigten Ergebnisse statistisch zuverlässige Modelldaten liefern.

7.1.1 Entwicklung eines Äquivalenzfaktors für die thermische Alterung

Ausgehend von der Modellgleichung (s. auch Gleichung 7.1) und der Bestimmung der ermittelten Regressionsparameter P_i kann die NO_2 -Bildungsaktivität für beliebige Alterungszeiten zwischen 0 h und 200 h und Alterungstemperaturen zwischen 600 °C und 700 °C in ausgewählten Motorbetriebspunkten modelliert werden. In der Regressionsgleichung besteht nach Bestimmung der Koeffizienten lediglich noch eine Abhängigkeit von der Alterungstemperatur und Expositionszeit. Für die Anwendung des empirischen Modells zur Verbesserung der Betriebsstrategie im Nutzfahrzeug muss die Übertragbarkeit des Modells auf real gealterte Katalysatoren überprüft werden. Aufgrund der instationären Betriebsweise im Realbetrieb und der daraus resultierenden Variation der Abgastemperatur muss zunächst die NO_2 -Bildungsaktivität für unterschiedliche Temperaturen in Abhängigkeit der Alterungszeit simuliert werden. In Abbildung 7.4 ist anhand des bereits gezeigten Betriebspunktes bei einer Abgastemperatur von 300 °C vor DOC und einem Abgasmassenstrom von 300 kg/h der modellierte Verlauf der NO_2 -Bildungsaktivität für verschiedene Temperaturen exemplarisch gezeigt.

Die Abbildung 7.4 verdeutlicht, dass eine thermische Alterung gemäß des empirischen Modells erst ab ca. 550 °C erfolgt. Dies kann insofern bestätigt werden, als das in der Literatur [106, 149] für Platin auf Al_2O_3 -Katalysatoren thermische Alterungseffekte erst oberhalb von 500 °C bis 550 °C berichtet werden. Aufgrund von Beimengung von Palladium als Stabilisator gegen thermische Desaktivierungsmechanismen im untersuchten Katalysator ist eine Festlegung der unteren Temperaturgrenze für die thermische Alterung auf 550 °C als plausibel anzusehen. Die Form der Regressionsgleichung bedingt eine Annäherung der Temperaturkurven an den 700 °C-Alterungsverlauf mit zunehmender Expositionszeit.

Bis zur diesem Zeitpunkt erfolgt die Beschreibung der thermischen Alterung hinsichtlich der NO_2 -Bildungsaktivität betriebspunktabhängig durch die festgelegten Alterungstemperaturen und -zeiten. Eine angemessene Beschreibung der NO_2 -Bildung in Abhängigkeit der Betriebszeit im realen Fahrbe-

trieb ist aufgrund der stetig wechselnden Abgastemperaturen äußerst anspruchsvoll und bisher nicht möglich. Eine quantitative Aussage, inwieweit höhere Temperaturen zu einer stärkeren Abnahme in der NO_2 -Bildungsaktivität führen als niedrigere Temperaturen ist ebenfalls nicht bekannt.

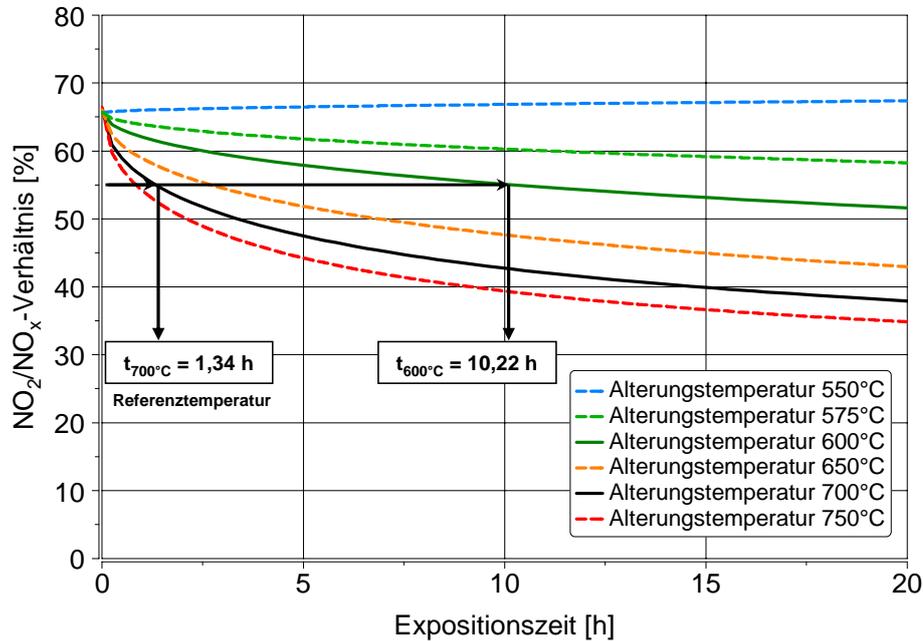


Abbildung 7.4: Modellierte NO_2 -Bildungsaktivität über der Expositionszeit in Abhängigkeit von der Alterungstemperatur

Um einen direkten Vergleich von gealterten Dieseloxydationskatalysatoren aus unterschiedlichen Fahrprofilen zu ermöglichen, wird eine dimensionslose Kennzahl, der sogenannte thermische Äquivalenzfaktor eingeführt. Der thermische Äquivalenzfaktor ist nach Gleichung 7.2 definiert.

$$\frac{t_{700^\circ\text{C}}[h]}{t_T[h]} \Bigg|_{\frac{\text{NO}_2}{\text{NO}_x}} = x \quad (7.2)$$

Zur Ermittlung eines thermischen Äquivalenzfaktors werden bei identischem NO_2/NO_x -Verhältnis für verschiedene Alterungstemperaturen die jeweilig notwendigen Alterungszeiten bestimmt (vgl. auch Abbildung 7.4). Als Referenztemperatur wird immer die Alterungskurve bei 700°C herangezogen. Beispielhaft wird zur Erreichung eines NO_2/NO_x -Verhältnisses von 55% bei einer Alterungstemperatur von 700°C eine Zeit von 1.3 h benötigt. Bei 600°C hingegen 10.2 h, so dass sich ein thermischer Äquivalenzfaktor von ungefähr 0.13 ergibt. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass eine Alterung bei 700°C im Vergleich zu 600°C ca. 7-mal schneller abläuft. Die thermischen Äquivalenzfaktoren können nun für beliebige NO_2/NO_x -Verhältnisse bestimmt werden.

Nachfolgend sind in Abbildung 7.5 die thermischen Äquivalenzfaktoren für die insgesamt elf ausgewählten Betriebspunkte bei einer Alterungstemperatur von 600°C dargestellt. Es wird deutlich, dass die Äquivalenzfaktoren für die thermische Alterung nach einer Einlaufzeit von ca. 20 min nahezu betriebspunktunabhängig sind. Aufgrund des sehr ähnlichen phänomenologischen Verhaltens und dem geringen Streuband der thermischen Äquivalenzfaktoren untereinander, ist es möglich einen konstan-

ten mittleren thermischen Äquivalenzfaktor für alle Betriebspunkte bei einer Alterungstemperatur von $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ bezogen auf $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ anzunehmen. Ferner ist dies gerechtfertigt, da im realen Fahrbetrieb der Verbrennungsmotor im Allgemeinen instationär betrieben wird. Die Ermittlung des mittleren thermischen Äquivalenzfaktors erfolgt jeweils ab dem 3. Faktor der einzelnen Betriebspunkte. Der betriebspunktunabhängige Äquivalenzfaktor führt zu einer starken Vereinfachung des empirischen Regressionsmodells. Im Gegenzug verringert die Vereinfachung auch die Genauigkeit des Modells, diese ist aber aufgrund der geringen Streuung der einzelnen Äquivalenzfaktoren um den mittleren thermischen Äquivalenzfaktor tragbar.

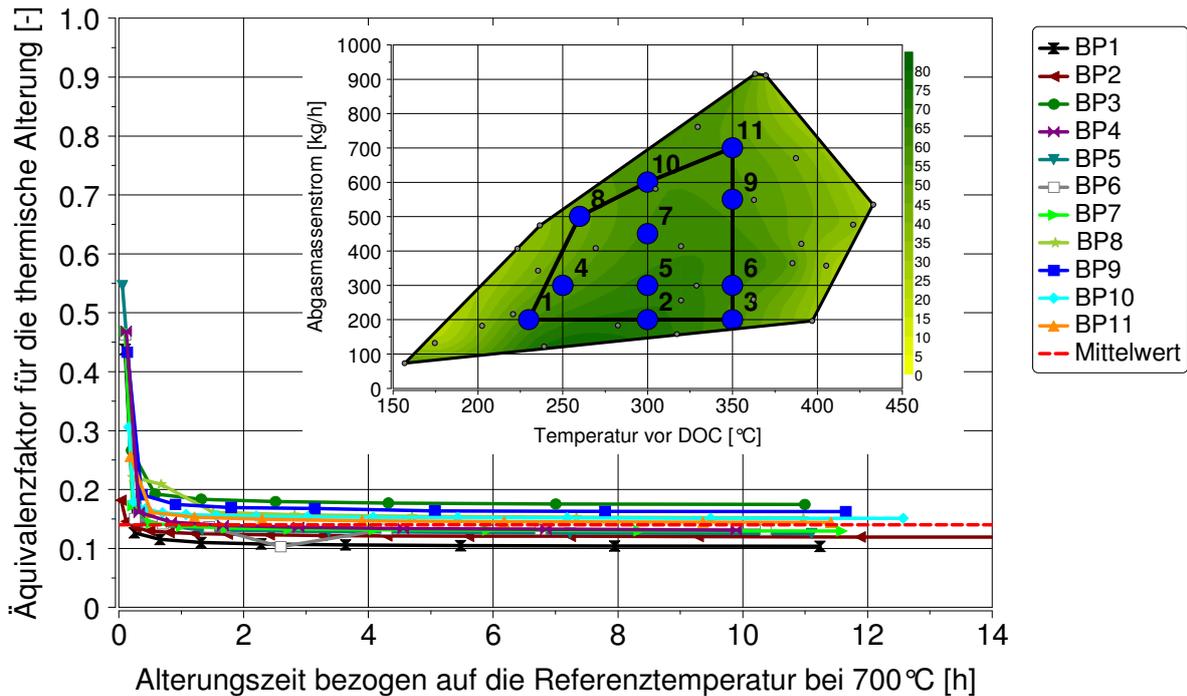


Abbildung 7.5: Ermittlung eines Äquivalenzfaktors für die Alterungstemperatur von $600\text{ }^{\circ}\text{C}$

Die Bestimmung der thermischen Äquivalenzfaktoren erfolgt nicht nur für die Alterungstemperatur von $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ sondern ebenfalls für die Alterstemperaturen zwischen $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $750\text{ }^{\circ}\text{C}$. Auch hier ist die Bildung eines thermischen Äquivalenzfaktors anhand eines Mittelwertes möglich. Zwischen den Äquivalenzfaktoren und der Alterungstemperatur ergibt sich der in Abbildung 7.6 dargestellte Zusammenhang. Zudem sind in Abbildung 7.6 der aus dem Modell resultierende interpolierte Bereich sowie die extrapolierten Bereiche gekennzeichnet. Die Äquivalenzfaktoren können durch ein Polynom dritten Grades mit einem Bestimmtheitsmaß von 99,9% in Abhängigkeit der Alterungstemperatur beschrieben werden. Da die Modellbildung anhand der Temperaturen $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ erfolgt, ist vor allem der Temperaturbereich über $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Vorbehalt zu betrachten. Bei sehr hohen Abgastemperaturen kann durch eine Washcoatsinterung die Aktivität des Katalysators sehr stark verändert werden. Während der durchgeführten Studien werden aber nur äußerst selten Abgastemperaturen über $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht, um diese hohen Temperaturen dennoch mit dem empirischen Modell zu erfassen, wird für die Äquivalenzfaktoren der extrapolierte Bereich bis zu einer Alterungstemperatur von $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ definiert.

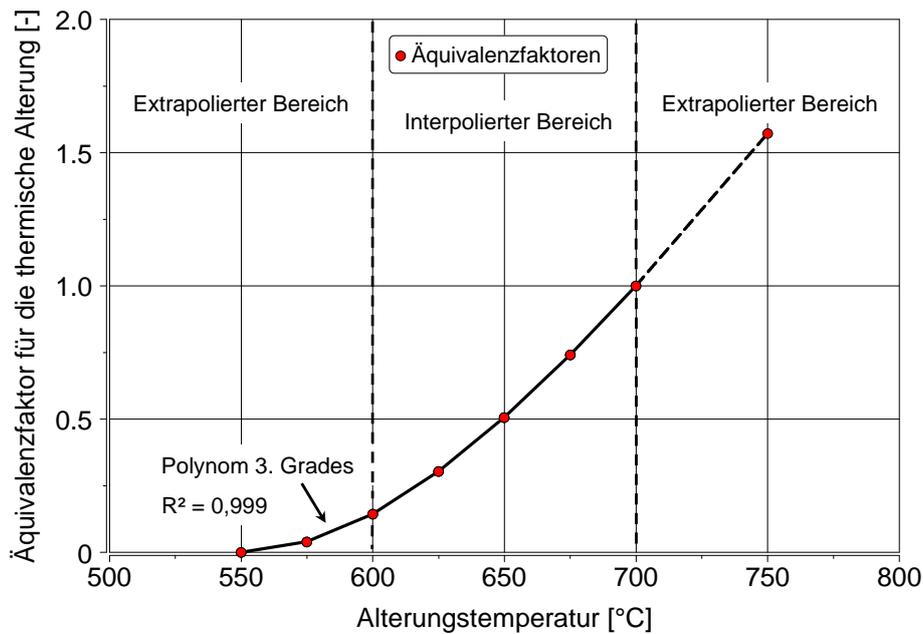


Abbildung 7.6: Äquivalenzfaktoren in Abhängigkeit von der Alterungstemperatur

Mittels der abgeleiteten Polynomfunktion dritten Grades, dargestellt in Gleichung 7.3, kann einer beliebigen Alterungstemperatur ein entsprechender Äquivalenzfaktor zugeordnet werden. Der Äquivalenzfaktor bezieht sich dabei stets auf die Alterungstemperatur von 700 °C, die im Folgenden als Referenztemperatur verwendet wird.

$$t_{700^{\circ}\text{C}} = \int_0^t (-1.13693 \cdot 10^{-7} T^3 + 2.48242 \cdot 10^{-4} T^2 - 0.16976 T + 37.1919) \cdot dt \quad (7.3)$$

Im Umkehrschluss kann durch Gleichung 7.3 die auf 700 °C bezogene äquivalente Zeit berechnet werden, in der sich ein Katalysator über seiner Laufzeit aufgehalten hat. Dies ermöglicht einen direkten Vergleich von verschiedenen Katalysatoren untereinander.

7.1.2 Gültigkeitsbereich des empirischen Regressionsmodells

Der Gültigkeitsbereich des empirischen Regressionsmodells ist durch die abgeleitete Polynomfunktion im unteren Temperaturbereich durch 550 °C begrenzt. Der obere Temperaturbereich ist aufgrund der Entwicklung des Alterungsmodells an den Ofenalterungsstudien zwischen 600 °C und 700 °C auf 700 °C beschränkt. Jedoch werden wie bereits erwähnt, Temperaturen über 700 °C nur selten erreicht (vgl. auch Abbildung 7.9). Neben der Einschränkung des Temperaturfensters ist zu klären, inwieweit Alterungsverläufe abgebildet werden können, bei denen der DOC über einen längeren Zeitraum im Wechsel bei verschiedenen Alterungstemperaturen gealtert wird. Zur Überprüfung des Gültigkeitsbereichs des Modells werden die drei Ofenalterungsstudien herangezogen.

In Abbildung 7.7 ist im oberen Diagramm das Alterungsverhalten gemäß Modell für Studie 1 sowie im unteren Diagramm für Studie 2 und Studie 3 im Betriebspunkt bei einer Abgastemperatur von 300 °C vor DOC und einem Abgasmassenstrom von 300 kg/h dargestellt. Anhand von Gleichung 7.3 wird die bis zum Vermessungszeitpunkt kumulierte 700 °C äquivalente Zeit bestimmt. Der Vergleich

der Messwerte vom Prüfstand mit denen der Modellierung mittels Gleichung 7.1 ermöglicht dann die Überprüfung und Anwendbarkeit des empirischen Modells. Dazu wird in Gleichung 7.1 die aus Gleichung 7.3 gewonnene Alterungszeit und die Referenzalterungstemperatur $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingesetzt.

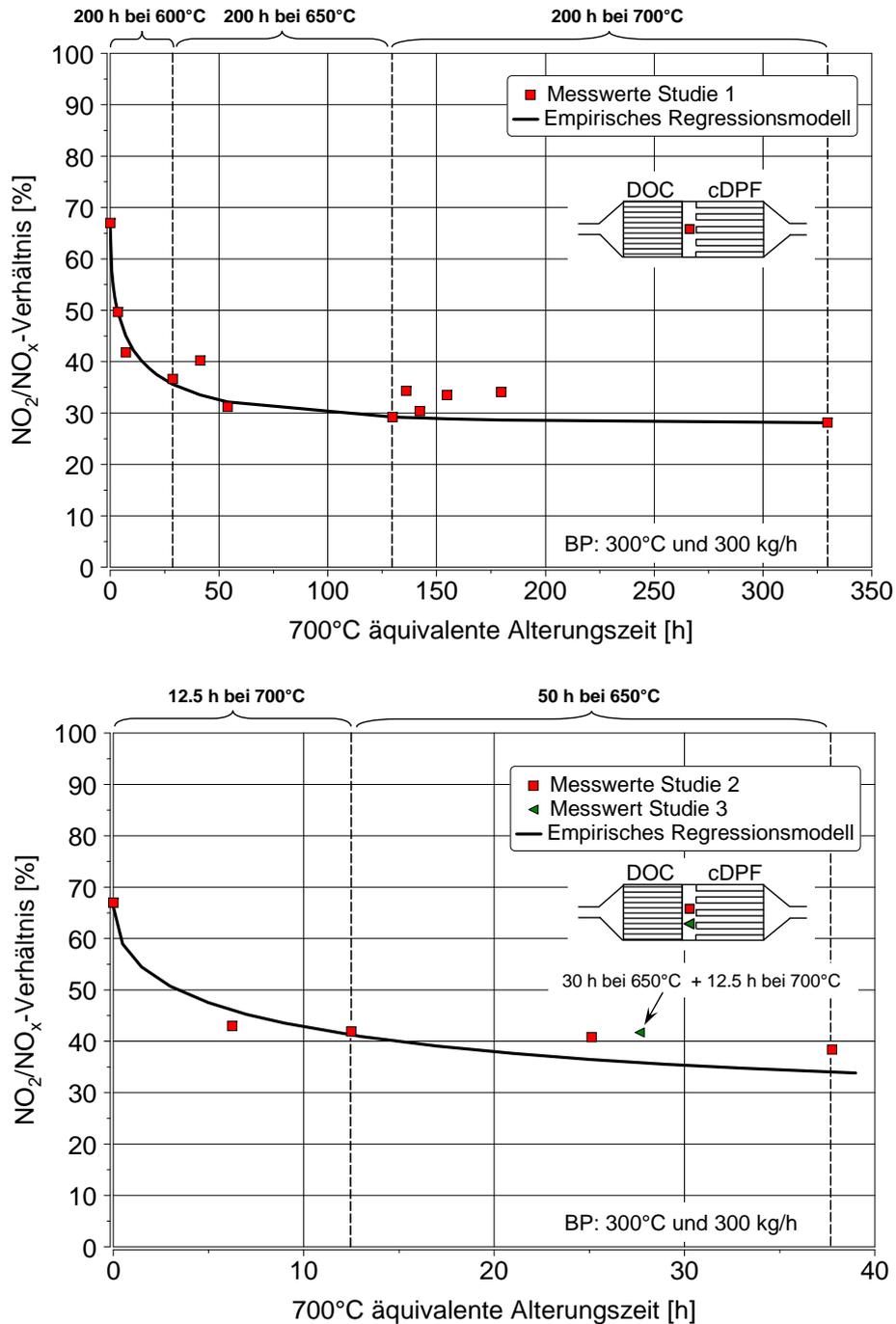


Abbildung 7.7: Alterungsverhalten gemäß Modell für Studie 1, Studie 2 und Studie 3

Aus Studie 1, vergleiche auch Abschnitt 6.2.1, geht hervor, dass sich mit zunehmender Alterungstemperatur und Expositionsdauer im Thermalofen die NO_2 -Bildungsaktivität verringert. In jeder Alterungsstufe nähert sich das NO_2/NO_x -Verhältnis einem nahezu konstanten Niveau an. Durch die Temperaturerhöhung zur nächsten Alterungsstufe und damit höheren Energiezufuhr verringert sich die katalytische Aktivität aufgrund des Edelmetallpartikelwachstums und einer abnehmenden

Dispersion stetig. Beim empirischen Regressionsmodell nähert sich aufgrund der Modellgleichung mit zunehmender Alterungszeit die NO_2 -Bildungsaktivität unabhängig von der Alterungstemperatur einem stationären NO_2/NO_x -Verhältnis an. Dies bedeutet, dass das empirische Modell lediglich zu Beginn der Alterungszeit das Alterungsverhalten bei unterschiedlichen Alterungstemperaturen beschreiben kann.

Im Gegensatz zu Studie 1 wird in Studie 2 zunächst die höhere Alterungstemperatur vorangestellt. Wie aus dem unteren Diagramm der Abbildung 7.7 zu erkennen ist, bleibt bei Verringerung der Alterungstemperatur die NO_2 -Bildungsaktivität nahezu konstant. Die niedrige Alterungstemperatur ist nicht ausreichend, um eine wesentliche Änderung der katalytischen Aktivität hervorzurufen, sofern vorher eine höhere Alterungstemperatur über einen ausreichend langen Zeitraum, d.h. ca. 12.5 h vorliegt. Das empirische Regressionsmodell führt hingegen unabhängig von der Reihenfolge der Alterungstemperatur zu einer weiteren Verringerung des NO_2/NO_x -Verhältnisses. Zusätzlich ist im unteren Diagramm das NO_2/NO_x -Verhältnis des DOCs aus Studie 3 dargestellt. Die umgekehrte Reihenfolge der Temperaturbelastung in Studie 3 im Vergleich zu Studie 2 führt im untersuchten Zeitraum zu einem annähernd identischen Aktivitätsverhalten des Katalysators. Aus physikalischen Gesichtspunkten ist aufgrund der Temperaturreihenfolge eine geringfügig niedrige Aktivität für Studie 3 zu erwarten. Aus der Überprüfung des Gültigkeitsbereichs des empirischen Regressionsmodells ist festzuhalten, dass das Modell unabhängig von der Alterungstemperatur bei ausreichender Zeitdauer stets ein stationäres Aktivitätsniveau erreicht. Eine thermische Alterung durch signifikant höhere Alterungstemperaturen kann in diesem Alterungsstadium nicht mehr abgebildet werden. Eine Temperaturreihenfolge wird im Modell ebenfalls nicht berücksichtigt. Dies hat zur Folge, dass es im Modell fortlaufend zu einer weiteren Alterung kommt, obwohl eine thermische Alterung bei Belastung durch niedrigere Temperaturen im Anschluss an höhere Temperaturen bei ausreichend langem Zeitraum gering ist.

Im transienten Fahrbetrieb werden nur während einer aktiven Regeneration des Partikelfilters alterungsrelevante Abgastemperaturen erreicht. Zu diesen Zeitpunkten liegt jedoch keine homogene Temperaturverteilung im DOC über einen längeren Zeitraum vor, so dass der oben genannte Grenzfall der Temperaturreihenfolge nicht von Bedeutung ist. Unproblematisch ist auch der Grenzfall der Annäherung an einen stationären Endwert unabhängig von der Alterungstemperatur, da im realen Betrieb über der Lebensdauer wesentlich geringere Alterungszeiten vorliegen. Umso wichtiger ist, dass das an den Ofenalterungstemperaturen zwischen 600°C und 700°C entwickelte empirische Modell den Anfangsbereich einer zu 700°C äquivalenten Alterungszeit für real gealterte Katalysatoren abbilden kann.

7.1.3 Validierung des empirischen Modells an real gealterten Katalysatoren

Durch die Bewertungen des empirischen Modells wird gezeigt, dass die NO_2 -Bildungsaktivität eines im Ofen gealterten DOCs in Abhängigkeit der Temperatur und Alterungsdauer abgebildet

werden kann. Für die Anwendung des empirischen Modells zur Verbesserung der Betriebsstrategie im Nutzfahrzeug muss die Übertragbarkeit des Modells an real gealterten Katalysatoren überprüft werden. Hierzu werden die experimentellen Daten der beiden Realalterungsstudien aus Studie 4 und Studie 5 zur Validierung herangezogen. Die Versuchsdaten der beiden Realalterungsstudien sind dabei vollkommen unabhängig von denen der für die Entwicklung des empirischen Modells zugrundeliegenden Ofenalterungsstudien. Die Temperaturoaufzeichnungen anhand der instrumentierten Thermoelemente im DOC, vergleiche auch Abbildung 4.2 ermöglichen es, die thermische Belastung der DOCs während der aktiven Regenerationsphasen und den Versuchen zum DOC-Zündverhalten zu erfassen. Allein durch die Temperaturhistorie eines DOCs kann dann eine Aussage über dessen Alterung hinsichtlich der NO_2 -Bildungsaktivität gemacht werden, indem die am Motorprüfstand ermittelten NO_2/NO_x -Verhältnisse nach DOC mit Hilfe von Gleichung 7.3 auf die bis zum Vermessungszeitpunkt kumulierte 700°C äquivalente Zeit bezogen werden. Die Validierung des empirischen Modells erfolgt durch den Vergleich der Messwerte vom Prüfstand mit denen der Modellierung anhand von Gleichung 7.1.

Die zur Validierung des Regressionsmodells herangezogenen experimentellen Daten können allerdings nur unter Beachtung von Randbedingungen verwendet werden. Auf die wesentlichen Randbedingungen wird im Folgenden eingegangen. Die im Thermalofen gealterten DOCs erfahren über der gesamten Alterungsdauer ein annähernd vergleichbares Temperaturprofil im gesamten Katalysator. Hingegen bilden sich in den Realalterungsstudien inhomogene Temperaturprofile innerhalb der DOCs aus. In Abbildung 7.8 ist dies beispielhaft am Fahrzyklus „SCC“ aus Studie 5 verdeutlicht.

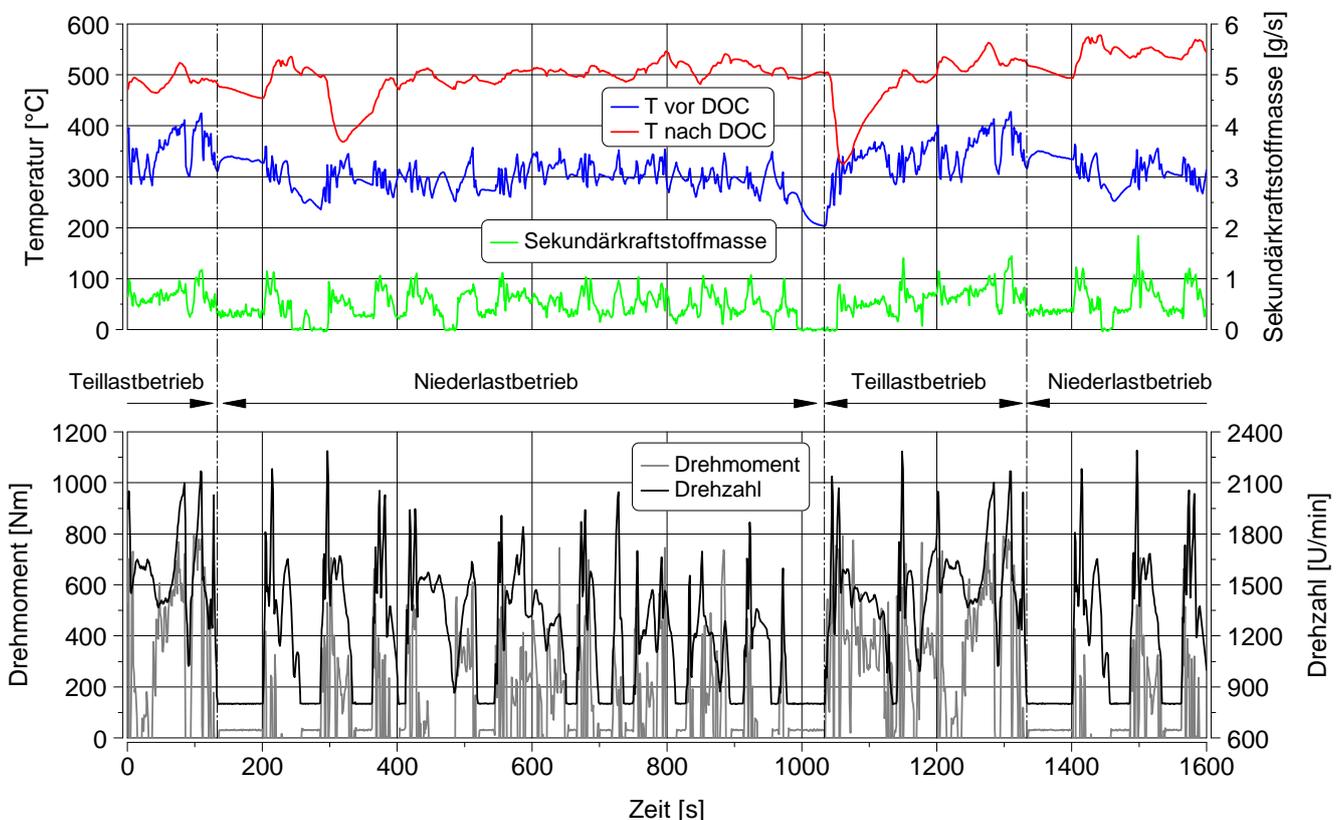


Abbildung 7.8: Last- und Temperaturprofil des Niederlastzyklus „SCC“ aus Studie 5

Aus dem unteren Diagramm wird ersichtlich, dass der stark transiente Fahrzyklus aus einem Teillast- und einem Niederlastteil zusammengesetzt ist, welcher sich durch viele und lange Leerlaufphasen auszeichnet. In der oberen Darstellung sind die dazugehörigen Ein- und Austrittstemperaturen des DOCs sowie die eindosierte Sekundärkraftstoffmasse während einer aktiven Regenerationsphase des Partikelfilters aufgezeichnet. Im Fahrzyklus kommt es durch das Lastprofil zu variierenden Abgastemperaturen vor DOC. An der Differenztemperatur zwischen Ein- und Austrittstemperatur lässt sich die Exothermiebildung durch den Sekundärkraftstoffumsatz auf dem DOC während der aktiven Regenerationsphase erkennen [91]. Es bildet sich ein stark unterschiedliches Temperaturprofil und somit auch eine variable thermische Beanspruchung über der Katalysatorlänge im Vergleich zur Ofenalterung aus. Zudem wird das transiente Temperaturverhalten des DOCs durch die thermische Masse des Katalysators beeinflusst.

In Abbildung 7.9 ist eine Häufigkeitsanalyse der Temperaturen aus dem hinteren DOC-Bereich während aktiver Regenerationsphasen des Partikelfilters im Niederlastzyklus „SCC“ aufgezeigt.

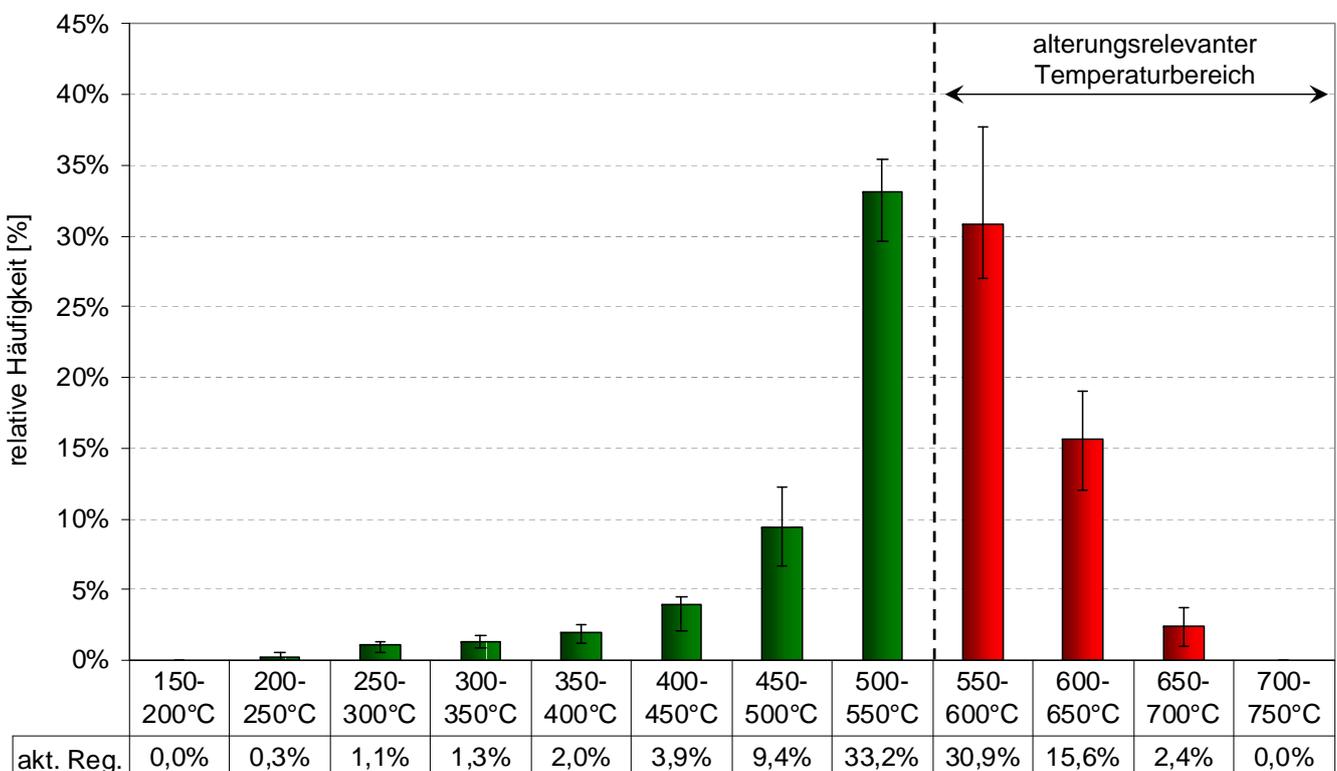


Abbildung 7.9: Häufigkeitsanalyse der Temperaturen des hinteren DOC-Bereichs während aktiver Regenerationsphasen im Niederlastzyklus „SCC“

Es wird deutlich, dass der Katalysator während einer aktiven Regeneration für einen Zeitanteil von ca. 50 % im alterungsrelevanten Temperaturbereich betrieben wird. Temperaturen zwischen 650 °C und 700 °C werden lediglich für einen Zeitanteil von ca. 2,4 % erreicht. Mittels des Häufigkeitsdiagramms und der Auslegung eines Abgasmachbehandlungssystems in Form der benötigten Anzahl an aktiven Regenerationen über der Lebensdauer kann für das vorliegende Lastprofil eine Gesamalterungszeit bezogen auf die äquivalente Alterungstemperatur von 700 °C berechnet werden.

Eine Auslegung auf 10 Jahre im „Ein-Schicht-Betrieb“ führt bei 250 Arbeitstagen pro Jahr zu maximal 17500 Betriebsstunden des Fahrzeugs. Unter der Annahme, dass eine aktive Regeneration im innerstädtischen Betrieb aufgrund der geringen passiven Regenerationsfähigkeit des Systems alle 38 h bedingt ist, beträgt bei einer Regenerationsdauer von 26 min die Gesamtregenerationszeit des Systems 200 h. Aus den Zeitanteilen des alterungsrelevanten Temperaturbereichs aus Abbildung 7.9 und den ermittelten Äquivalenzfaktoren aus Abbildung 7.6 lässt sich eine Gesamalterungszeit bezogen auf 700 °C von unter 20 Stunden ermitteln. Diese Abschätzung verdeutlicht, dass das empirische Regressionsmodell eine hohe Genauigkeit zu Beginn der Alterungszeit aufweisen sollte, um dieses zur Verbesserung der Betriebsstrategie nutzen zu können.

Aufgrund der instationären Betriebsweise des Motors und dem daraus resultierenden unterschiedlichen Temperaturprofil über der Katalysatorlänge erfolgt für die Validierung des empirischen Modells die Ermittlung der 700 °C äquivalenten Alterungszeit anhand der drei instrumentierten Thermoelemente im Austrittsbereich des DOCs, vergleiche hierzu Abbildung 4.2. Dies hat sich als sinnvoll erwiesen, da in diesem Katalysatorbereich vorwiegend die für die thermische Alterung verantwortlichen hohen Abgastemperaturen gemessen werden. Dazu wird der Mittelwert der Einzeltemperaturen der drei Thermoelemente gebildet und in Gleichung 7.1 eingesetzt. Mittlere Temperaturen unter 550 °C sind laut dem empirischen Modell nicht für die Ermittlung der 700 °C äquivalenten Alterungszeit relevant. Die Aufzeichnung der Messdaten aus den beiden Realalterungsstudien erfolgt maximal mit einer Abtastfrequenz von 1 Hz. Die Höhe der Abtastfrequenz ist ausreichend, um mögliche Temperaturpeaks im DOC-Substrat zu erfassen.

Mit den getroffenen Maßnahmen kann anhand von Gleichung 7.3 die kumulierte Alterungszeit bezogen auf 700 °C zu jedem Vermessungszeitpunkt der Systeme bestimmt werden. In Abbildung 7.10 ist in zwei Betriebspunkten der simulierte Alterungsverlauf gegen die gemessenen NO_2/NO_x -Verhältnisse der Studie 4 und Studie 5 aufgetragen. Zudem ist das 95 %-ige Vertrauensintervall der Mittelwerte und das 95 %-ige Vorhersageintervall der Einzelwerte bezogen auf den aus der Ofenalterung modellierten Verlauf aus Gleichung 7.1 dargestellt.

In beiden Betriebspunkten wird eine hinreichende Übereinstimmung der vermessenen und modellierten NO_2/NO_x -Verhältnisse erreicht. Das sehr enge Vertrauens- und Vorhersageintervall im unteren Diagramm ist auf die sehr hohe Übereinstimmung des modellierten Alterungsverlaufs für die 700 °C-Ofenalterungsstudie zurückzuführen. Dennoch liegen die NO_2/NO_x -Verhältnisse nah am modellierten Verlauf.

Im Vergleich zur Abbildung 6.10 wird deutlich, dass die Auftragung des NO_2/NO_x -Verhältnisses über einer normierten Alterungszeit bezogen auf 700 °C im Vergleich zur Auftragung über der Anzahl an aktiven Regenerationen von Vorteil ist. Dadurch ist ein direkter Vergleich des Alterungszustands der Katalysatoren möglich. Hingegen wird durch die Auftragung über der Anzahl an aktiven Regenerationen die tatsächliche thermische Belastung der Komponenten nicht hinreichend erfasst. Aufgrund unterschiedlicher Fahrprofile können die konvektiven Wärmetransporte und auch das Aufheizverhalten der DOCs und dadurch die thermische Belastung sehr verschieden sein.

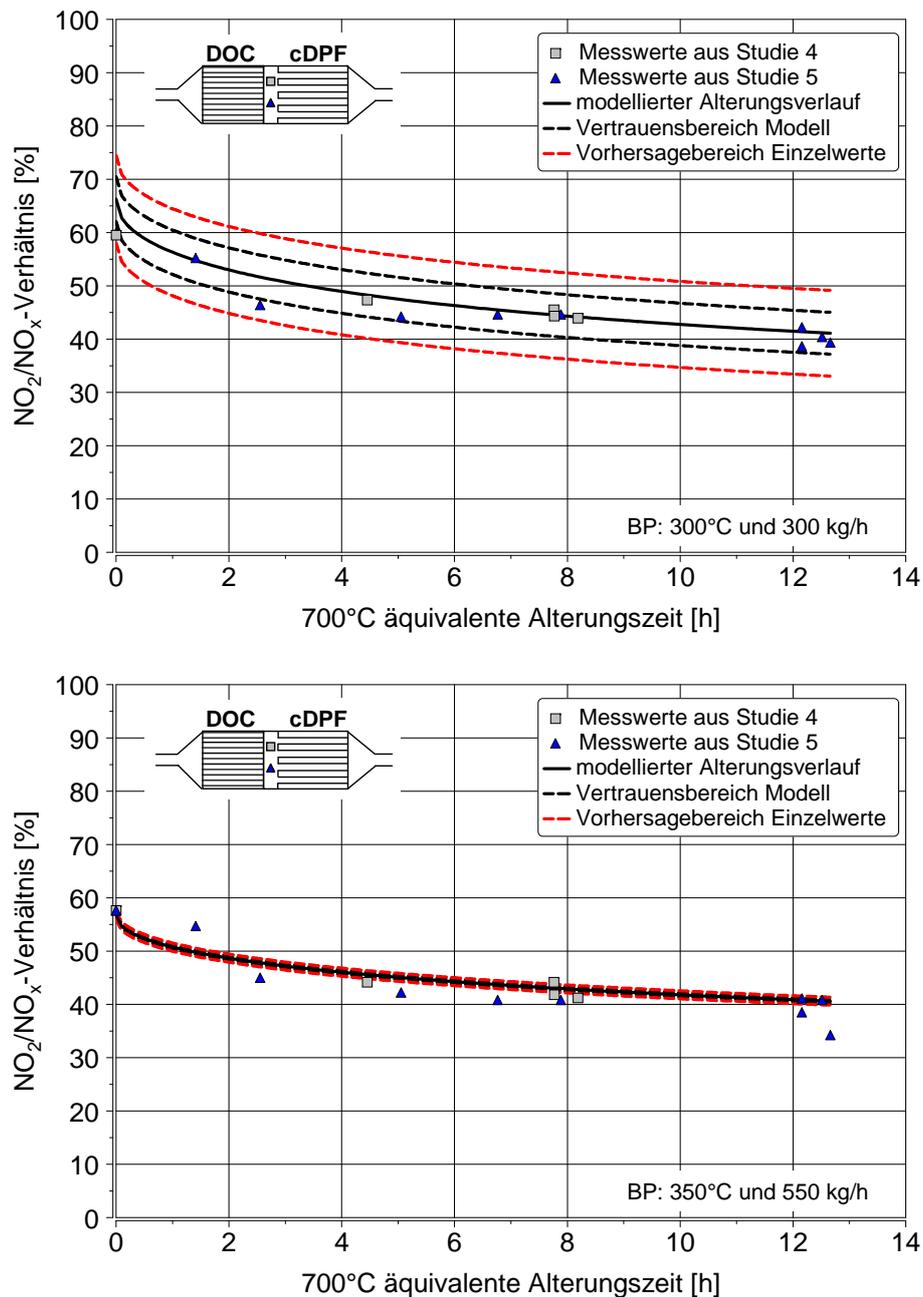


Abbildung 7.10: Modellierter Alterungsverlauf für Studie 4 und Studie 5 in zwei Betriebspunkten

In Abbildung 7.11 ist die Übereinstimmung der Prognosewerte des empirischen Alterungsmodells mit den experimentellen Daten der Realalterungsstudien in Form von Paritätsdiagrammen dargestellt. Im linken Diagramm ist die Gegenüberstellung der Studie 4 und im rechten Diagramm der Studie 5 aufgezeigt. Die Paritätsdiagramme sind unter Ausschluss des Betriebspunktes 1 (vgl. auch Abbildung 7.1) aufgetragen, da im unteren Kennfeldbereich bei niedrigen Abgastemperaturen die NO₂-Bildung je nach CO- und HC-Rohemission des Motors stark beeinflusst wird. Dies erschwert die Abbildung des NO₂/NO_x-Verhältnisses mit Hilfe eines empirischen Modells in diesem Bereich.

Tendenziell liegen die modellierten Werte bei niedrigen NO₂/NO_x-Verhältnissen über den experimentellen Daten, so dass diese für die Hebelwirkung der Regression verantwortlich sind. Die prognostizierten Werte des Modells weisen im Allgemeinen eine gute Überstimmung mit den Daten

aus den Realalterungsstudien auf. Bestehende Abweichungen sind auf Ungenauigkeiten des empirischen Modells, Messungenauigkeiten der Prüfstandsanalytik, unterschiedliche Rohemissionen der Motoren sowie Bauteilstreuungen der verwendeten Katalysatoren zurückzuführen. Generell wird der Einfluss der CO- und HC-Rohemissionen auf die NO_2 -Bildung durch das Regressionsmodell nicht abgebildet, so dass es in einigen Kennfeldpunkten zu größeren Unterschieden zwischen Messwert und Modellwert kommen kann. Dennoch spiegelt das empirische Modell auch in diesen Kennfeldpunkten das Alterungsverhalten wider, wobei der Alterungsverlauf zu niedrigeren bzw. höheren NO_2/NO_x -Verhältnissen verschoben ist.

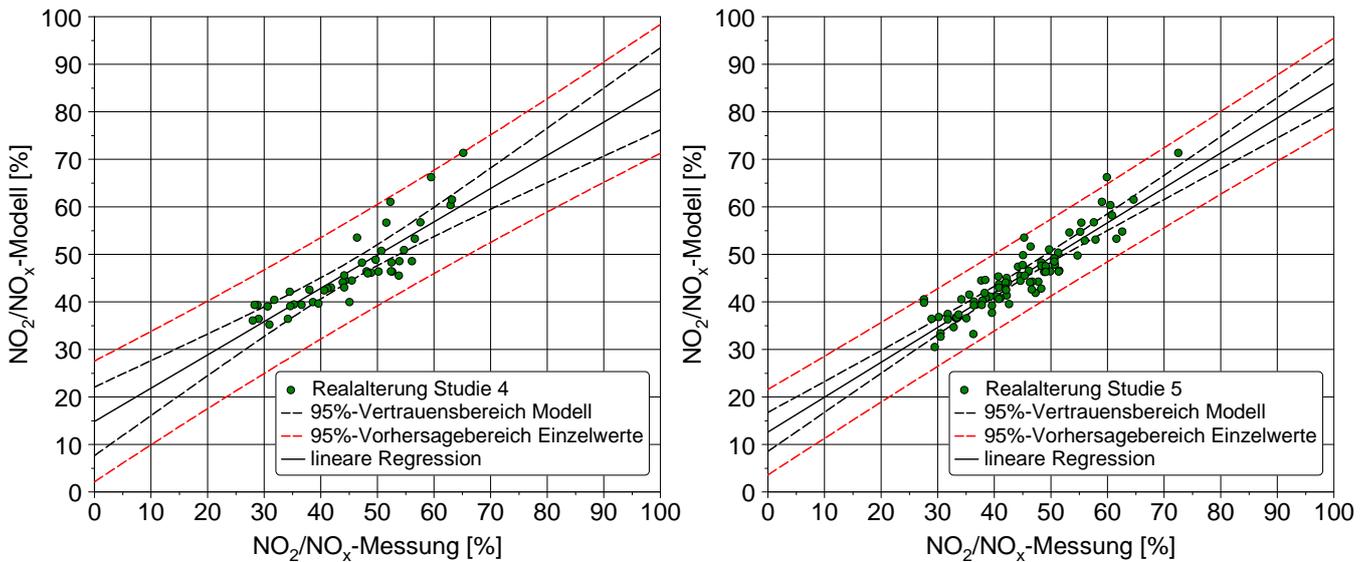


Abbildung 7.11: Paritätsdiagramm der Studie 4 und Studie 5

In Tabelle 7.2 sind die aus der Validierung dazugehörigen Gütemaße des linearen Regressionsmodells bezüglich des NO_2/NO_x -Verhältnisses für Studie 4 und Studie 5 aufgetragen. Die Verbesserung des Modells unter Ausschluss von Betriebspunkt 1 ist vor allem für Studie 4 zu erkennen. Insgesamt liegen die Gütemaße für Studie 5 im Vergleich zur Studie 4 auf höherem Niveau. Die modellierten Verläufe der Realalterung und die Paritätsdiagramme zeigen, dass für die experimentellen Prüfstandsergebnisse und die Werte des empirischen Alterungsmodells eine Abhängigkeit der thermischen Alterung von der Temperaturhistorie der Katalysatoren besteht.

Tabelle 7.2: Gütemaße der zur Validierung verwendeten Daten aus Studie 4 und Studie 5

Regressionsmodell	NO_2/NO_x -Verhältnis [%]
Bestimmung der Gütemaße für alle elf Betriebspunkte	
Gütemaße für Studie 4	$B = 71.60\%$, $B_{adj} = 70.46\%$, $s_R = 6.12\%$
Gütemaße für Studie 5	$B = 82.96\%$, $B_{adj} = 82.62\%$, $s_R = 4.27\%$
Bestimmung der Gütemaße unter Ausschluss von Betriebspunkt 1	
Gütemaße für Studie 4	$B = 75.39\%$, $B_{adj} = 74.30\%$, $s_R = 5.19\%$
Gütemaße für Studie 5	$B = 83.78\%$, $B_{adj} = 83.42\%$, $s_R = 4.02\%$

Anhand der Festkörperanalysen kann zudem auf einen geringen Einfluss der chemischen Alterung auf den Aktivitätszustand der Katalysatoren über der Laufzeit geschlossen werden. Im Umkehrschluss

bedeutet dies, dass vorwiegend die thermische Alterung für den Aktivitätsverlust verantwortlich ist und das empirische Modell allein durch Berücksichtigung der Temperaturhistorie für eine Weiterentwicklung der Betriebsstrategie genutzt werden kann.

7.1.4 Überprüfung der Anwendbarkeit des Regressionsmodells für die Serienapplikation

Für die Anwendbarkeit des empirischen Regressionsmodells in der Serienapplikation ist die Güte der Temperaturmessung durch den Seriensensor zu überprüfen. Im Serienbetrieb werden die Katalysatoren ohne im Substrat instrumentierte Thermoelemente betrieben, so dass eine Bewertung der Alterung durch die im hinteren DOC-Bereich verbauten Thermoelemente nicht erfolgen kann. Zur Nutzung der Messwerte des Seriensensors zwischen DOC und cDPF, der für die Regelung der DPF-Regenerationsstrategie verwendet wird, ist die Kenntnis über den Temperaturunterschied zwischen Seriensensor und den gemittelten Temperaturen des hinteren DOC-Bereichs von Bedeutung. Entweder kann der Vergleich der beiden Temperaturen direkt miteinander erfolgen oder aber über den Vergleich der 700 °C äquivalenten Alterungszeit. Für das Letztere muss die Temperatur nach DOC unter Berücksichtigung eines Temperatur-Offsets der zu 700 °C äquivalenten Alterungszeit entsprechen, die anhand des Mittelwerts der drei Thermoelemente aus dem hinteren DOC-Bereich bestimmt wird.

Um eine prinzipielle Größenordnung des Temperatur-Offsets zu erhalten, wird ein Teil der Daten aus den beiden Realalterungsstudien verwendet und ausgewertet. Als Temperatur-Offset-Bereich für den Seriensensor werden Temperaturen zwischen 30 K und 50 K mit Intervallen von 5 K gewählt. In Abbildung 7.12 ist die zu berücksichtigende Offset-Temperatur für die Bewertung der thermischen Alterung anhand des Seriensensors in Abhängigkeit des jeweiligen Fahrzyklus dargestellt.

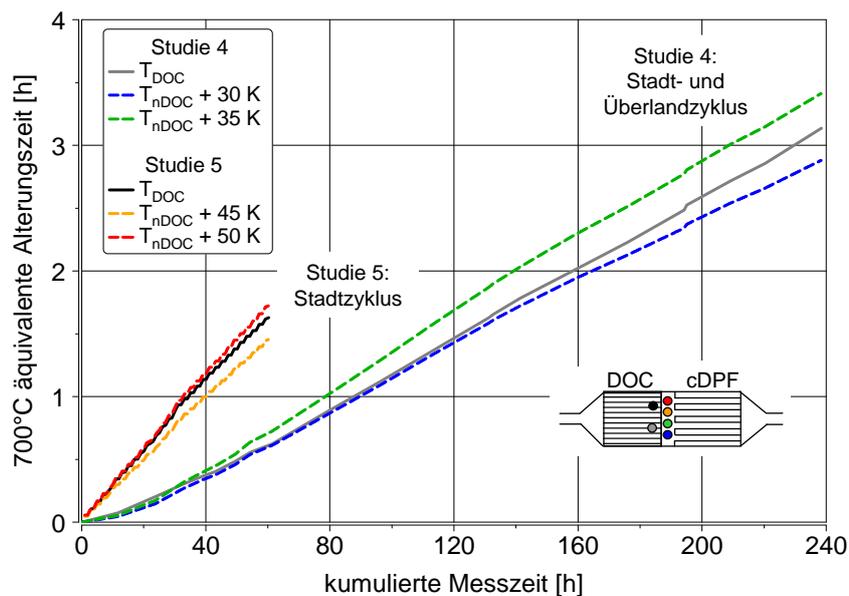


Abbildung 7.12: Offset-Temperaturen für die Bewertung der thermischen Alterung anhand des Seriensensors in Abhängigkeit des Fahrzyklus

Aus Abbildung 7.12 wird ersichtlich, dass unterschiedliche Offset-Temperaturen in Abhängigkeit des Fahrzyklus für den Seriensensor hinterlegt werden müssen. Die unterschiedliche Steigung der zu 700 °C äquivalenten Alterungszeit ist darauf zurückzuführen, dass in Studie 5 die aktiven Regenerationsintervalle des Partikelfilters bei gleicher kumulierter Messzeit im Vergleich zu Studie 4 deutlich kürzer sind. In Studie 4 muss eine Temperatur von 30 K bis 35 K auf die gemessene Temperatur des Seriensensors addiert werden, um eine vergleichbare Abbildung der Alterung des Katalysators zu erreichen. Hingegen muss in Studie 5 ein Temperaturdelta von 40 K bis 45 K berücksichtigt werden. Der Unterschied in der Offset-Temperatur ist vorwiegend auf das unterschiedliche Fahrprofil in den Studien zurückzuführen. Das Lastprofil der Studie 4 weist aufgrund des höheren Überlandanteils im Vergleich zum reinen Stadtzyklus der Studie 5 im Mittel höhere Abgasmassenströme, mehr Schubbetriebsphasen und weniger Leerlaufanteile auf. Dies bewirkt in Summe, dass die Wärmeabgabe durch erzwungene Konvektion im höheren Maße erfolgt und der Bereich nach DOC stärker erwärmt wird. Die Überprüfung der Temperatur des Seriensensors offenbart die Problematik der Offset-Temperatur in Abhängigkeit des Fahrzyklus. Bei einer Hinterlegung des empirischen Regressionsmodells im Steuergerät muss das individuelle Fahrprofil des Kunden berücksichtigt werden, um die thermische Alterung des Dieseloxydationskatalysators möglichst genau abbilden zu können. Dies erschwert eine Anwendung des empirischen Modells deutlich.

7.2 Physikalisch-chemisches Modell

Die Simulation von Katalysatoren auf Basis physikalisch-chemischer Modelle ermöglicht es, eine Vorauswahl für Katalysatorgrößen bzw. -geometrien zu treffen, bevor diese am Motorprüfstand zeit- und kostenintensiv getestet werden. Zudem kann der Einfluss der Position des Katalysators im Abgasstrang und die dadurch entstehenden Wechselwirkungen für ein kombiniertes Abgasnachbehandlungssystem vergleichsweise einfach untersucht werden. Ein weiterer Vorteil liegt in der schnellen Beurteilung der Auswirkung von verschiedenen Motorrohmissionen, Abgasmassenströmen oder Abgastemperaturen auf die Leistungsfähigkeit von Katalysatoren oder Partikelfiltern. Durch die Simulation kann ferner die Entwicklung von Betriebs-, Regenerations- und Regelstrategien von Abgasnachbehandlungssystemen unterstützt werden [213].

Eine präzise Abbildung des Alterungsverhaltens von Katalysatoren ist im Allgemeinen schwer zu erreichen. Nach [219] ist die Vorhersage des Aktivitätsverhaltens von gealterten Katalysatoren basierend auf einem Pt-Partikelsinterungsmodell schwierig. Diese Aussage basiert auf der Annahme, dass sich die Aktivierungsenergie von Pt pro Oberfläche verändert, sobald sich die Partikelgröße, die spezifische BET-Oberfläche und die Struktur des Trägermaterials ändern. Im Forschungsprojekt [201] erfolgt die Abbildung von unterschiedlich rein Pt-beschichteten und gealterten DOCs über die Skalierung der Umsatzgeschwindigkeiten mittels eines Modellparameters. Dieser Modellparameter wird aus der Edelmetalldispersion abgeleitet. Eine lineare Korrelation der Reaktionsgeschwindigkeit für die NO-Oxidation in Abhängigkeit der Edelmetallbeladung und dem Alterungszustand ist bereits von [220] aufgezeigt worden. Hierbei handelt es sich nach [201] um einen Spezialfall, der lediglich unter

bestimmten Voraussetzungen gültig ist.

Aus den gewonnenen Festkörperanalysen der vorliegenden Arbeit wird deutlich, dass eine Abbildung der Alterung über die Skalierung der Umsatzgeschwindigkeit anhand der Edelmetalldispersion nicht eindeutig möglich ist. Die Edelmetalldispersion der untersuchten DOC-Bohrkernproben verringert sich zwar mit höherem Edelmetallgehalt sowie nach thermischer Alterung, aber steht nicht in direkter Korrelation mit dem Aktivitätsverhalten. Zudem zeigt sich aus den Ergebnissen der Laboruntersuchungen, dass sich eine thermische Alterung bzw. eine Variation der PGM-Beladung unterschiedlich stark auf das Aktivitätsverhalten der einzelnen Reaktionen auswirkt. Die Reaktion der NO-Oxidation ist hierbei maßgeblich für die Beschreibung des Alterungsverhaltens des AGN-Systems. In einigen global- und mikrokinetisch Simulationsmodellen kann die NO-Oxidation aufgrund der Desaktivierungseffekte durch die Bildung von Platinoxiden nicht vollständig abgebildet werden [214]. Hingegen ist die Platinoxidbildung in den Simulationsmodellen [201, 205] bereits implementiert und erfasst. Das in dieser Arbeit verwendete Simulationsmodell berücksichtigt die Bildung von Platinoxid nicht. Durch die Verwendung eines DOCs mit einem Pt/Pd-Verhältnis von 3:1 ist im Vergleich zu reinen Pt-Katalysatoren mit einer verringerten Platinoxidbildung zu rechnen. Ziel des in dieser Arbeit entwickelten Alterungsmodells ist es, die Aktivitätsänderung des Katalysators über eine Skalierung der Umsatzgeschwindigkeit der einzelnen Reaktionen abzubilden. Im Gegensatz zu den im Forschungsprojekt [201] untersuchten Modellkatalysatoren geschieht dies für reale Dieseloxydationskatalysatoren zuzüglich der Abbildung der Realalterung im Motorabgas. Die Entwicklung des physikalisch-chemischen Alterungsmodells in der vorliegenden Arbeit erfolgt basierend auf dem Daimler internen Simulationstool ExACT (Exhaust Aftertreatment Components Toolbox). Die grundlegende Modellstruktur wird im Folgenden näher beschrieben.

7.2.1 Modellstruktur-ExACT

Das verwendete Modell dieser Arbeit basiert auf einem globalkinetischen 1-D Ansatz. Dabei besteht die Grundstruktur des Modells aus zwei Bausteinen. Zum einen ist dies ein physikalisches Modell für die Berechnung des Wärme- und Stofftransports im Monolithen, zum anderen ein chemisches Modell basierend auf Globalkinetiken zur Bestimmung der ablaufenden Oberflächenreaktionen.

Stoffbilanzen

In den Stoffbilanzen für die Gasphase und den Washcoat des 1-D Simulationsmodells wird die Veränderung der Konzentration c der Komponente k in Abhängigkeit von der Zeit und der Ortskoordinate z formuliert. Der axiale Stofftransport in der Gasphase sowie der Stoffübergang zwischen Gasphase und Washcoatoberfläche wird berücksichtigt. Innerhalb des Washcoats erfolgt eine Änderung der Konzentrationen zusätzlich durch das Abfließen der katalytischen Reaktionen in den Washcoatporen.

Gasphase:

$$\frac{\partial c_k(z, t)}{\partial t} = -\frac{\partial(u c_k)}{\partial z} + \frac{k_c a}{\varepsilon^g} c(y_k^s - y_k), \quad k = 1 \dots K \quad (7.4)$$

Washcoatoberfläche:

$$\frac{\partial c_k^s(z, t)}{\partial t} = \frac{k_c a}{\varepsilon^s (1 - \varepsilon^g) \varphi^s} c(y_k - y_k^s) + \frac{1}{\varepsilon^s} \sum_{j=1}^J \nu_{k,j} R_j, \quad k = 1 \dots K \quad (7.5)$$

Wärmebilanzen

Analog zu den Stoffbilanzen werden auch Wärmebilanzen für die Gas- und Festkörperphase aufgestellt. In der Wärmebilanz für die Gasphase wird die Konvektion und der Wärmeübergang zwischen Gas- und Festkörperphase berücksichtigt. Für die Wärmebilanz der Festkörperphase wird die Änderung der Temperatur unter Berücksichtigung der Wärmeleitung im Feststoff, des Wärmeübergangs zur Gasphase und der entstehenden Reaktionswärme formuliert.

Gasphase:

$$\rho c_p \frac{\partial T(z, t)}{\partial t} = -u \frac{\partial T}{\partial z} \rho c_p + \frac{k_h a}{\varepsilon^g} (T^s - T) \quad (7.6)$$

Festkörperphase:

$$\rho^s c_p^s \frac{\partial T^s(z, t)}{\partial t} = \lambda^s \frac{\partial^2 T^s}{\partial z^2} + \frac{k_h a}{(1 - \varepsilon^g)} (T - T^s) - \varphi^s \sum_{j=1}^J \Delta H_{r,j} R_j \quad (7.7)$$

Transportkoeffizienten

Der Stoff- und Wärmeübergang zwischen Gasstrom und Washcoatoberfläche werden im 1D-Modell durch die Koeffizienten k_c und k_h approximiert. Die Übergangskoeffizienten werden in Abhängigkeit von der dimensionslosen Nusselt- und Sherwood-Zahl berechnet. In dieser Arbeit werden die Korrelationen nach [221] verwendet.

$$k_h(z) = \frac{\text{Nu} \lambda^g}{d}, \quad \text{Nu} = f_1(\text{Re}, \text{Pr}, d, z) \quad (7.8)$$

$$k_c(z) = \frac{\text{Sh} D}{d}, \quad \text{Sh} = f_2(\text{Re}, \text{Sc}, d, z) \quad (7.9)$$

$$\text{Re} = \frac{u d}{\mu^g}, \quad \text{Sc} = \frac{\mu^g}{D}, \quad \text{Pr} = \frac{c_p^g \mu^g \rho^g}{\lambda^g} \quad (7.10)$$

Randbedingungen

Für die Lösung des Differentialgleichungssystems sind Randbedingungen am Eintritt ($z = 0$) und Austritt ($z = L$) des Katalysators zu formulieren.

$$c_k|_{z=0} = c_k^{\text{in}}(t), \quad k = 1 \dots K \quad (7.11)$$

$$T|_{z=0} = T^{\text{in}}(t), \quad u|_{z=0} = u^{\text{in}}(t) \quad (7.12)$$

$$\frac{\partial T^s}{\partial z}|_{z=0} = 0, \quad \frac{\partial T^s}{\partial z}|_{z=L} = 0 \quad (7.13)$$

Die Strömungsgeschwindigkeit u^{in} wird mittels Gleichung 7.14 berechnet.

$$u^{in} = \frac{\dot{V}^{in}}{S \varepsilon^g} \quad (7.14)$$

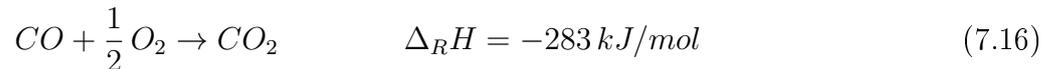
Die Raumgeschwindigkeit (SV) bei Standardbedingungen ist definiert als:

$$SV = \left. \frac{\dot{V}}{V} \right|_{STP} \quad (7.15)$$

Globalkinetische Reaktionsansätze

Im Folgenden werden die im globalkinetischen Modellansatz verwendeten Reaktionsgleichungen kurz erläutert. Für die CO-, HC- und NO-Oxidation werden die Reaktionsgleichungen 7.16, 7.17 und 7.18 herangezogen. Dabei wird zur Abbildung des realen HC-Oxidationsverhaltens im Modell die Kohlenwasserstoffverbindung Propen (C_3H_6) verwendet. Propen repräsentiert eine leichte Kohlenwasserstoffverbindung mit hoher Reaktivität und nicht adsorbierenden Eigenschaften während des Kaltstarts [222]. Die Reduktion der Stickoxide erfolgt über insgesamt vier Modellreaktionen. Hierbei wird NO_2 mit CO bzw. HC nach Gleichung 7.19 und 7.20 zu NO reduziert. Die Reduktion von NO mit CO bzw. HC zu N_2 erfolgt nach Gleichung 7.21 und 7.22.

CO-Oxidation:



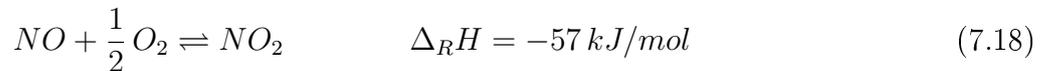
$$R_1 = k_1 y_{CO} y_{O_2} \frac{1}{G_1}$$

HC-Oxidation:



$$R_2 = k_2 y_{C_3H_6} y_{O_2} \frac{1}{G_2}$$

NO-Oxidation



$$R_3 = k_3 \left(y_{NO} y_{O_2}^{0.5} - \frac{y_{NO_2}}{K^{eq}} \right) \frac{1}{G_3}$$

NO_2 -Reduktion mit CO:



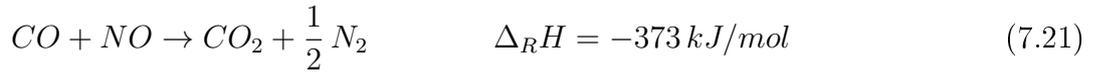
$$R_4 = k_4 y_{NO_2} y_{CO} \frac{1}{G_{NO_2red}}$$

NO₂-Reduktion mit HC:



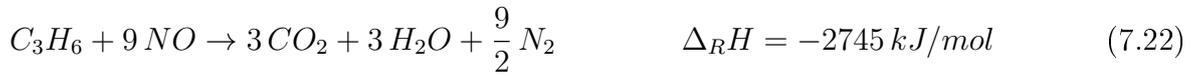
$$R_5 = k_5 y_{\text{NO}_2} y_{\text{C}_3\text{H}_6} \frac{1}{G_{\text{NO}_2\text{red}}}$$

NO-Reduktion mit CO:



$$R_6 = k_6 y_{\text{CO}} y_{\text{NO}}^{0.5} \frac{1}{G_2} \frac{1}{G_{\text{NOred}}}$$

NO-Reduktion mit HC:



$$R_7 = k_7 y_{\text{C}_3\text{H}_6} y_{\text{NO}}^{0.5} \frac{1}{G_2} \frac{1}{G_{\text{NOred}}}$$

Für die in Gleichung 7.18 durch das thermodynamische Gleichgewicht bedingte Limitierung der NO-Oxidation wird die Gleichgewichtskonstante K^{eq} über die freie molare Standardreaktionsenthalpie in Abhängigkeit der Temperatur und der universellen Gaskonstante berücksichtigt [196].

$$K^{eq} = \exp\left(\frac{-\Delta_R G^0}{R^g T}\right) \quad (7.23)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wird in Abhängigkeit der Temperatur entsprechend dem Arrhenius-Ansatz nach Gleichung 7.24 ermittelt.

$$k_j = k_{0,j} \exp\left(-\frac{E_{a,j}}{R^g T^s}\right) \quad (7.24)$$

Die Reaktionsrate einzelner Spezies wird durch die Anwesenheit von anderen Abgaskomponenten beeinflusst. So wird beispielhaft die HC- und NO-Oxidation durch die Anwesenheit von CO auf der Washcoatoberfläche unterdrückt. Daneben wird in Abhängigkeit von der Konzentration eine Selbstinhibierung der eigentlichen Reaktion hervorgerufen. Aufgrund dieser Effekte wird ein zusätzlicher Inhibierungsterm in den jeweiligen Reaktionsgleichungen berücksichtigt.

In der Literatur werden für die Modellierung von Abgaskatalysatoren häufig die Inhibierungsterme nach Voltz zitiert [223]. Für die einzelnen Reaktionsgleichungen in vorliegender Arbeit wird in Anlehnung daran auf folgende Hemmterme zurückgegriffen.

$$G_1 = (1 + K_{a,1} y_{\text{CO}} + K_{a,2} y_{\text{C}_3\text{H}_6})^2 \cdot (1 + K_{a,3} K_{a,5} y_{\text{CO}}^2 y_{\text{C}_3\text{H}_6}^2) \cdot (1 + K_{a,4} y_{\text{NO}_x}^{0.7}) T \quad (7.25)$$

$$G_2 = (1 + K_{a,1} y_{CO} + K_{a,2} y_{C_3H_6})^2 \cdot (1 + K_{a,3} y_{CO}^2 y_{C_3H_6}^2) \cdot (1 + K_{a,4} y_{NO_x}^{0.7}) T \quad (7.26)$$

$$G_3 = (1 + K_{a,6} y_{CO} + K_{a,7} y_{C_3H_6})^2 \cdot (1 + K_{a,8} y_{CO}^2 y_{C_3H_6}^2) \cdot (1 + K_{a,9} y_{NO_x}^{0.7}) T \quad (7.27)$$

$$G_{NO_{red}} = 1 + K_{a,10} y_{O_2} \quad (7.28)$$

$$G_{NO_{2red}} = (1 + K_{a,11} y_{CO}) \cdot (1 + K_{a,12} y_{C_3H_6}) T \quad (7.29)$$

Die Inhibierungskonstanten werden nach Gleichung 7.30 bestimmt.

$$K_{a,l} = K_{a0,l} \exp\left(+\frac{E_l}{T_s}\right) \quad (7.30)$$

7.3 Abbildung von Aktivitätszuständen im DOC-Modell

Zur Übersicht ist in Abbildung 7.13 das verwendete Vorgehen für die Bestimmung der DOC-Kinetik für verschiedene Aktivitätszustände anhand von Laborgasuntersuchungen schematisch zusammengestellt. Für die Abbildung verschiedener Aktivitätszustände eines Dieseloxydationskatalysator auf physikalisch-chemischer Basis ist eine genaue Beschreibung des Aktivitätsverhaltens in einem Referenzaktivitätszustand des Katalysators unbedingt notwendig. Die Basiskalibrierung erfordert einen hohen zeitlichen Aufwand und eine systematische Vorgehensweise. Zur Basiskalibrierung werden die Kinetikuntersuchungen der niedrig beladenen Katalysatorprobe mit 32 g/ft^3 im gealterten Zustand herangezogen, da heutzutage die Steuerung und Regelung von Abgasnachbehandlungssystemen häufig auf den gealterten Zustand appliziert sind. Zudem werden überwiegend am DOC-Austritt die alterungsrelevanten Temperaturen gemessen, dort liegt bei den untersuchten realen Katalysatoren eine PGM-Beladung von 32 g/ft^3 vor.

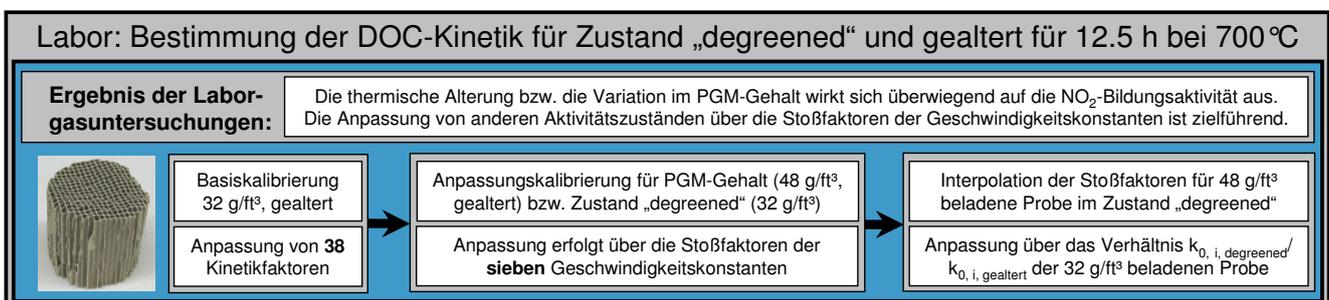


Abbildung 7.13: Übersicht zur Bestimmung der DOC-Kinetik für verschiedene Aktivitätszustände anhand von Laborgasuntersuchungen

Für die Bestimmung der einzelnen kinetischen Parameter ($k_{0,j}$, $E_{a,j}$, $K_{a0,l}$ und E_l) werden die Verläufe der Feedgaszusammensetzungen aus den Laborexperimenten in Abhängigkeit der Kataly-

satoraustrittstemperatur, vergleiche auch Tabelle 5.3, hinsichtlich des CO-, HC- und NO_x-Umsatzes sowie des NO₂/NO_x-Verhältnisses verwendet. Insgesamt ergeben sich aus den sieben Reaktionsgleichungen des Modells 38 kinetische Parameter zur Beschreibung des Aktivitätsverhaltens. Die 38 Parameter unterteilen sich in 14 Reaktions- sowie 24 Inhibierungsparameter. Für die Bestimmung der einzelnen kinetischen Parameter wird die „Methode der kleinsten Fehlerquadrate“ angewendet. Ausgehend von den einfachsten Feedgaszusammensetzungen (Mix 1 bis Mix 4 sowie Mix 6 und Mix 7, vgl. Tabelle 5.3) werden die Stoßfaktoren und Aktivierungsenergien der Geschwindigkeitskonstanten (k_j) sowie der Inhibierungskonstanten ($K_{a,l}$) für die jeweilige Oxidationsreaktion (s. auch Gleichung 7.16-7.18) bestimmt. Indem nur eine Schadstoffspezies in den gewählten Feedgaszusammensetzungen enthalten ist, vereinfachen sich die Oxidationsreaktionen erheblich. Bis auf die Selbstinhibierung bleiben alle weiteren Quereinflüsse ohne Wirkung. Ferner können durch die Wahl von zwei verschiedenen Gaskonzentrationen pro Gaszusammensetzung die Selbstinhibierungsparameter der einzelnen Oxidationsreaktion hinreichend genau angepasst werden. Nachfolgend wird die Crossinhibierung zwischen CO und HC mit Mix 5 adaptiert. Die Bestimmung der übrigen Parameter, hervorgerufen durch die Wechselwirkungen der NO-Oxidation bzw. NO₂- und NO-Reduktion mit CO und HC, wird mit Hilfe von Mix 8 bis Mix 16 vorgenommen. Dazu werden sinnvolle Kombinationen der verschiedenen Gaszusammensetzungen verwendet, aus denen sich die kinetischen Parameter ermitteln lassen. Zur Überprüfung der ermittelten Parameter werden diese an den Gaszusammensetzungen, in denen alle Gasspezies enthalten sind (Mix 17 - Mix 19), validiert.

Aufgrund der Verwendung eines zonierten DOCs mit unterschiedlichem Edelmetallgehalt auf der Eintritts- und Austrittsseite in den Experimenten am Vollmotorenprüfstand muss zur Simulation eines solchen Katalysators auch eine Kinetik für die hohe PGM-Beladung im Simulationsmodell vorhanden sein. Die zeitaufwendige Parametrierung aller 38 Parameter wird umgangen, indem lediglich eine Anpassung der Kinetik über die Stoßfaktoren der Geschwindigkeitskonstanten erfolgt und die Aktivierungsenergie sowie der Hemmterm der Reaktionen konstant gehalten werden. Somit reduziert sich der Aufwand für die Optimierung von 38 Parametern auf sieben Parameter für die DOC-Kinetik mit hohem PGM-Gehalt. Für eine Beschreibung des Aktivitätsverhaltens mit zunehmender Betriebszeit muss neben der aktuellen Aktivität auch die Aktivitätsveränderung durch die thermische Alterung im Simulationsmodell berücksichtigt werden. Die Anpassung des Aktivitätszustands wird ebenfalls durch eine Optimierung der Stoßfaktoren vorgenommen. Unter der Annahme, dass die thermische Alterung für den in dieser Arbeit untersuchten Bereich der PGM-Beladung zwischen 32 g/ft³ und 48 g/ft³ unabhängig von diesem ist, erfolgt die Interpolation der Stoßfaktoren für die 48 g/ft³ beladene DOC-Bohrkernprobe im Zustand „degreened“ über das Verhältnis der Stoßfaktoren der 32 g/ft³ beladenen DOC-Bohrkernprobe in beiden Aktivitätszuständen nach Gleichung 7.31.

$$k_{0,i,degreened} (48 \text{ g/ft}^3) = \frac{k_{0,i,degreened} (32 \text{ g/ft}^3)}{k_{0,i,gealtert} (48 \text{ g/ft}^3)} \cdot k_{0,i,gealtert} (48 \text{ g/ft}^3) \quad (7.31)$$

7.3.1 Ergebnisse zur Parametrierung des DOC-Modells

Als Referenzkatalysator zur vollständigen Parametrierung des DOC-Modells wird die in synthetischer Luft für 12,5 h bei 700 °C gealterte niedrig beladene DOC-Bohrkernprobe mit einem PGM-Gehalt von 32 g/ft³ herangezogen. Für diesen Aktivitätszustand werden alle 38 Parameter angepasst. In Abbildung 7.14 ist ein Vergleich zwischen den experimentellen und simulierten Ergebnissen für die Feedgaszusammensetzungen von Mix 1 bis Mix 7 dargestellt, vergleiche auch Tabelle 5.3.

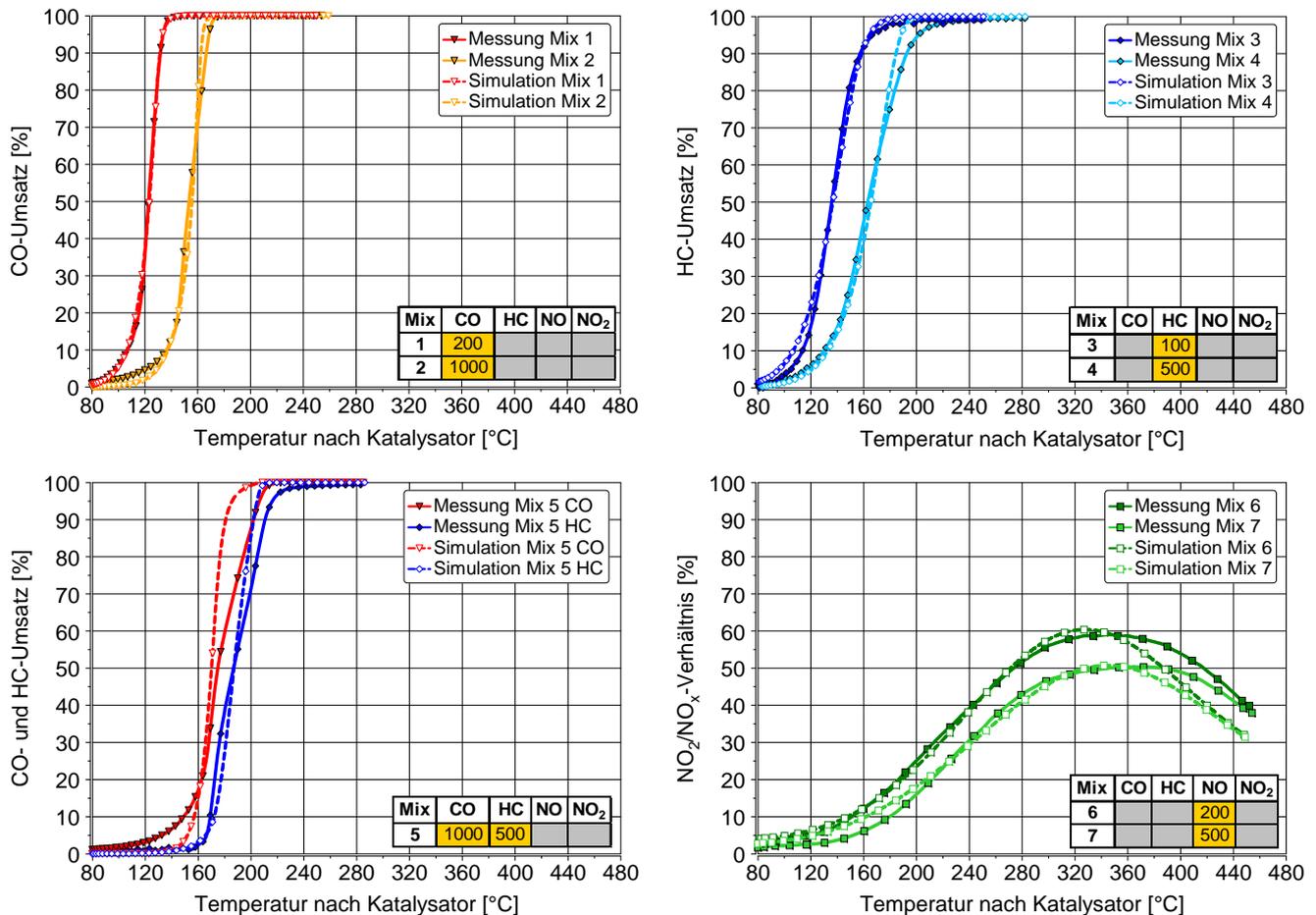


Abbildung 7.14: Parametrierung von Mix 1 bis Mix 7 für die DOC-Bohrkernprobe mit 32 g/ft³ PGM-Beladung im gealterten Zustand

Die CO- und HC-Light-off-Verläufe aus den Experimenten von Mix 1 bis Mix 4 werden mit der Simulation in hoher Übereinstimmung abgebildet. Aus dem Vergleich geht hervor, dass die Selbstinhibierung der CO- und HC-Oxidation dargestellt werden kann und für den untersuchten Konzentrationsbereich plausible Ergebnisse liefert. Die Crossinhibierung der CO-Oxidation durch HC bei Mix 5 wird zufriedenstellend durch das Modell beschrieben. Bis zu einem CO- und HC-Umsatz von ca. 50 % wird der Verlauf gut abgebildet, wonach dann vor allem die Steigung der simulierten CO-Light-off-Kurve etwas zu steil ausfällt. Die Kurvenverläufe der NO₂/NO_x-Verhältnisse werden bis zum Plateaubereich durch die Modellierung zufriedenstellend wiedergegeben. Auch die Effekte der Selbstinhibierung auf die NO-Oxidation werden durch das DOC-Modell ausreichend berücksichtigt. Ab einer Temperatur von ca. 350 °C wird die NO-Oxidation durch das thermodynamische

Gleichgewicht (s. auch Gleichung 7.18) limitiert. In den Experimenten stellt sich das Gleichgewicht jedoch erst bei höheren Temperaturen ein. Der Unterschied ist vornehmlich auf die Abgasleitung zur Gasanalytik zurückzuführen. Die aus Edelstahl bestehende Abgasleitung ist von schleichender Korrosion betroffen. In Kombination mit einer möglichen Abkühlung des Gases hin zur Analytik ergeben sich durch katalytische Effekte im Edelstahlrohr besonderes im hohen Temperaturbereich für die NO_2 -Bildung und somit für das NO_2/NO_x -Verhältnis zu hohe Werte. Bei Temperaturen kleiner 350°C sind die katalytischen Effekte im Edelstahlrohr als sehr gering einzustufen.

Um einen Überblick über die Güte der restlichen simulierten Ergebnisse zu erhalten, sind in Abbildung 7.15 die Feedgaszusammensetzungen von Mix 8, Mix 11, Mix 14 und Mix 16 zusammengestellt.

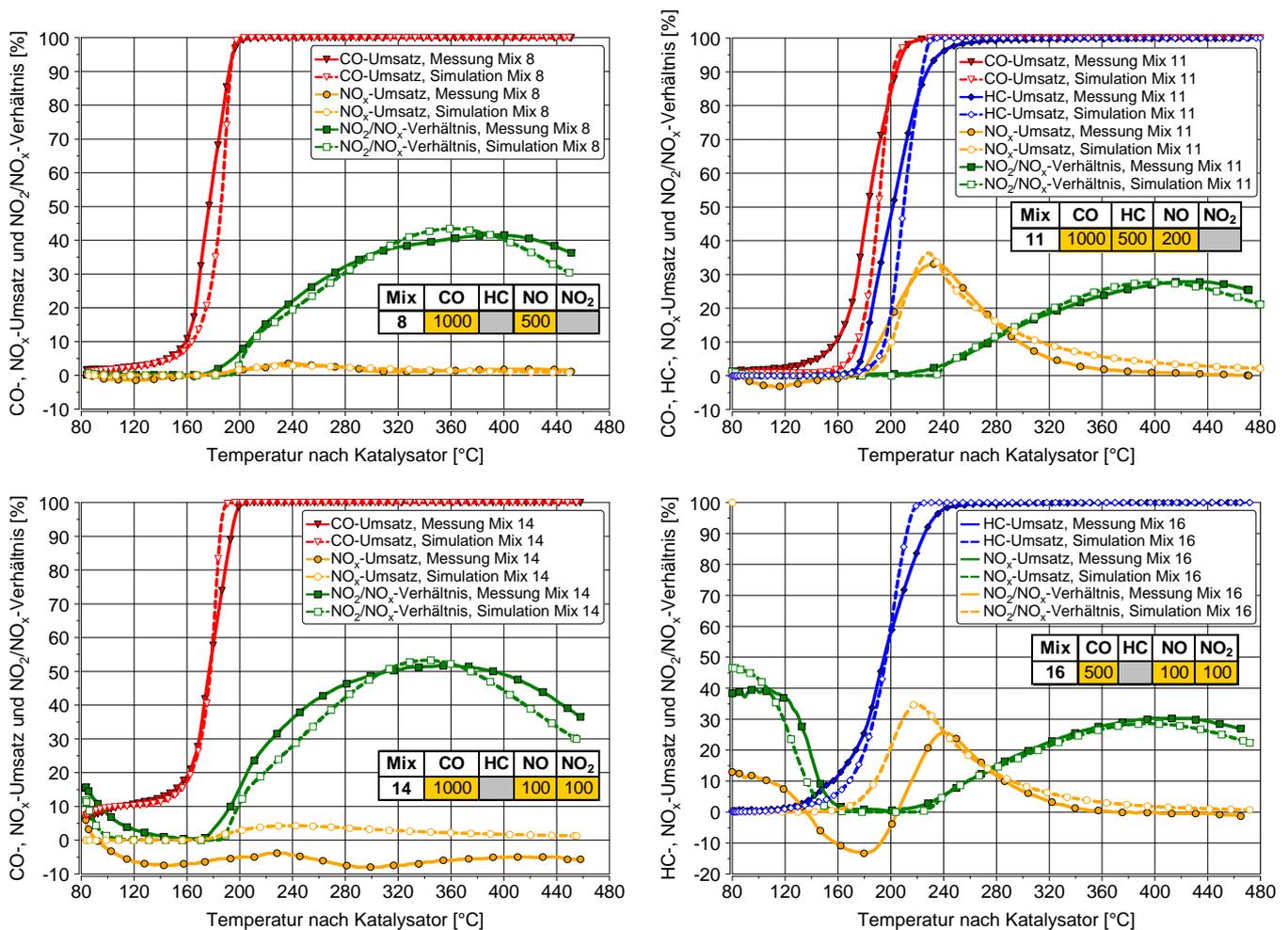


Abbildung 7.15: Parametrierung von Mix 8, Mix 11, Mix 14 und Mix 16 für die DOC-Bohrkernprobe mit $32\text{ g}/\text{ft}^3$ PGM-Beladung im gealterten Zustand

Im oberen linken Diagramm ist Mix 8 dargestellt, der neben CO auch NO im Feedgas enthält. Die Verläufe werden durch die Simulation zufriedenstellend abgebildet. Der Einfluss von CO auf die NO_x -Reduktion ist sowohl im Experiment als auch in der Simulation gering. Mit Mix 11, in dem CO, HC und NO im Feedgasstrom enthalten sind, lassen sich Aussagen über die Quereinflüsse zwischen den einzelnen Spezies treffen. Die Simulationsergebnisse für die Light-off-Kurven sind hierbei vor allem bei unvollständigem Umsatz kleiner 70% leicht zu höheren Temperaturen verschoben. Ein

Grund für die Abweichung kann in den Inhibierungstermen (s. auch Gleichung 7.25 und 7.26) für die CO- und HC-Oxidation liegen. In beiden Termen wird der Einfluss der NO_x-Inhibierung für die CO- und HC-Oxidation in gleichem Maße berücksichtigt. Dies hat zur Folge, dass bei der Optimierung der einzelnen Parameter ein zusätzlicher Freiheitsgrad fehlt, wodurch die Genauigkeit des DOC-Modells unter Umständen vermindert wird. Hingegen werden der NO_x-Umsatz und vor allem das NO₂/NO_x-Verhältnis über dem gesamten Temperaturbereich gut widerspiegelt. Im Vergleich zu Mix 8 zeigt sich zudem, dass der NO_x-Umsatz überwiegend aus der NO-Reduktion mit HC resultiert.

Aus den unteren beiden Diagrammen in Abbildung 7.15 wird eine kleine Schwachstelle des DOC-Modells deutlich. Im DOC-Modell werden zurzeit sämtliche NO_x-Einspeichereffekte und NO_x-Freisetzungen nicht abgebildet. Dies führt dazu, dass der NO_x-Umsatz für Feedgase mit NO₂ nur unzureichend abgebildet werden. Es ist hauptsächlich von Einspeichereffekten in Form von NO₂ auszugehen, da das Feedgas von Mix 8 kein NO₂ enthält und der NO_x-Umsatz dort im positiven Bereich liegt. Beim Experiment kommt es hingegen bei der Anwesenheit von NO₂ im Feedgas zunächst zu einer Einspeicherung von NO_x im Washcoat und mit ansteigender Temperatur zu einer allmählichen NO_x-Desorption, wodurch sich ein negativer NO_x-Umsatz ergibt.

Der Temperaturbereich der CO- und HC-Light-off-Kurven in Mix 14 und Mix 16 wird durch die Simulationen in akzeptabler Form abgebildet. Hierbei wird die NO₂-Reduktion mit CO bzw. HC im unteren Temperaturbereich leicht überschätzt, was zu einem geringeren NO₂/NO_x-Verhältnis im Vergleich zur Messung führt. In dem hier nicht aufgeführten Mix 13 und Mix 15, in denen niedrigere CO- bzw. HC-Emissionen im Vergleich zu Mix 15 und Mix 16 vorgegeben werden, wird die NO₂-Reduktion hingegen leicht unterschätzt. Insgesamt wird das NO₂/NO_x-Verhältnis in Mix 15 und Mix 16 über dem gesamten Temperaturbereich hinreichend durch die Simulation beschrieben.

Zur Validierung der Parametrierung der niedrig beladenen DOC-Bohrkernprobe im gealterten Zustand werden die Feedgaszusammensetzungen aus Mix 17, Mix 18 und Mix 19 verwendet. In allen drei Zusammensetzungen sind alle emissionsrelevanten Bestandteile vorhanden. Die Zusammensetzungen unterscheiden sich hierbei nur in den Konzentrationen. Aufgrund dessen, dass diese Messungen nicht für die Modellparametrierung benutzt werden, kann durch die Simulation dieser die Güte des Modells überprüft werden.

In Abbildung 7.16 sind Messung und Simulation für die drei Gasmischungen gegenübergestellt. Die Simulation für Mix 17 im linken oberen Diagramm zeigt eine hohe Übereinstimmung mit der Messung für den CO-Light-off-Verlauf im Bereich der NO₂-Reduktion. Hingegen wird der Bereich der CO-Oxidation mit O₂ zu höheren Temperaturen verschoben. Der vorhandene Knick in der gemessenen und simulierten CO-Light-off-Kurve resultiert aus den verschiedenen Reaktionsmechanismen der CO-Oxidation mit NO₂ bzw. O₂. Im Allgemeinen wird die CO-Oxidation in Feedgaszusammensetzungen mit niedrigen CO-Konzentrationen durch die Simulation leicht überschätzt. Hingegen wird der HC-Verlauf und der Plateaubereich des NO₂/NO_x-Verhältnisses in Mix 17 ausreichend gut durch die Simulation beschrieben. Die Einspeicher- und Desorptionseffekte von NO_x führen dazu, dass der NO_x-Umsatz in der Simulation überschätzt und somit im positiven Bereich im Vergleich zur Messung

verläuft. Bei höheren CO- und HC-Konzentrationen im Feedgasstrom, wie in Mix 18, verbessern sich die Simulationsergebnisse deutlich. Bis auf den NO_x-Umsatz, der wiederum überschätzt wird, werden die Verläufe gut abgebildet. Der höhere NO_x-Umsatz ist auch hier überwiegend auf die nicht abzubildende Einspeicherung und anschließende Freisetzung von NO₂ zurückzuführen.

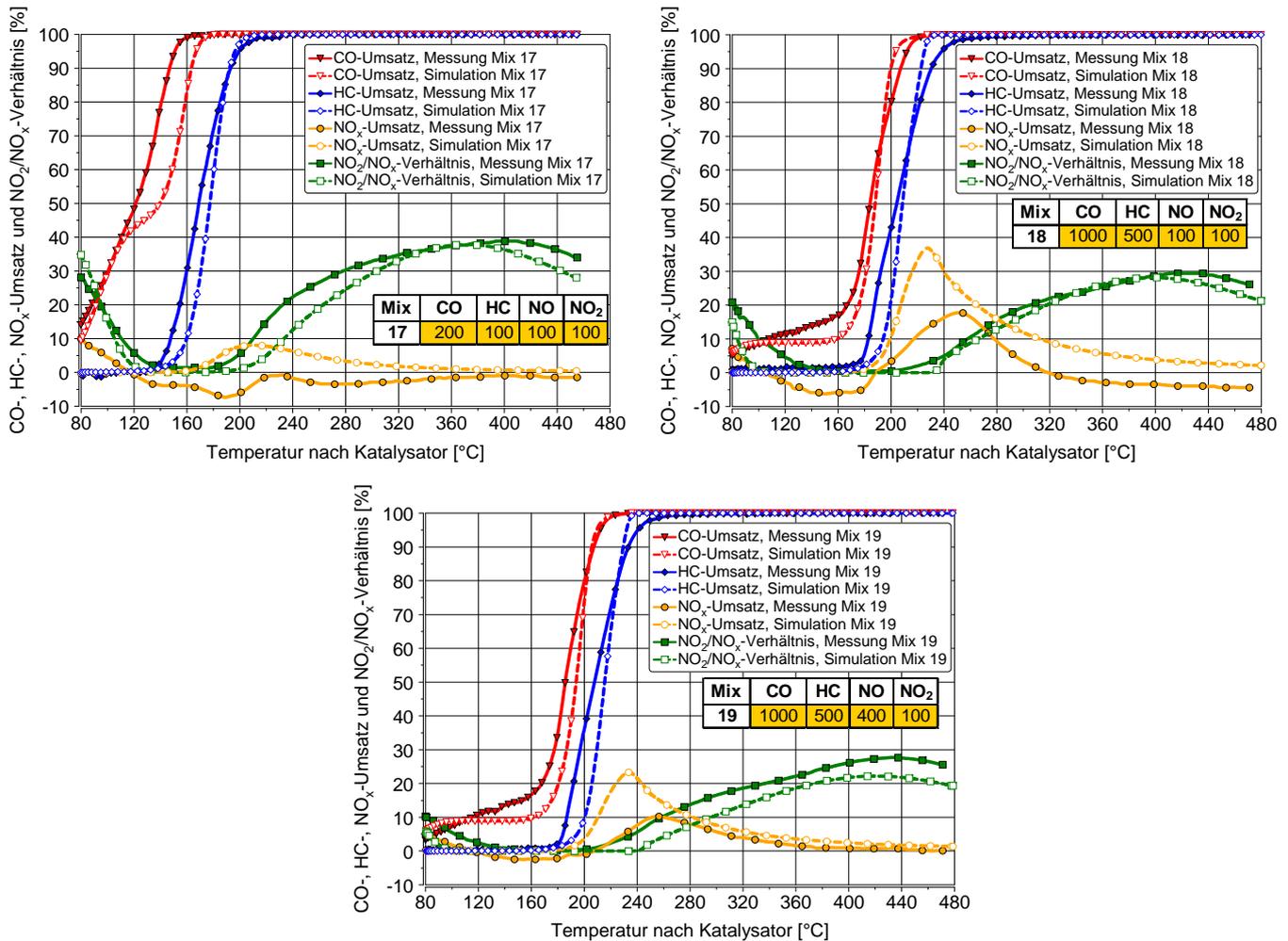


Abbildung 7.16: Validierung von Mix 17 bis Mix 19 für die DOC-Bohrkernprobe mit 32 g/ft³ PGM-Beladung im gealterten Zustand

Für Mix 19, bei dem im Vergleich zu Mix 18 eine höhere NO-Konzentration vorliegt, werden tendenziell die gleichen Ergebnisse für den CO- und HC-Umsatz durch die Simulation erzielt. Auch hier wird NO₂-Reduktion durch CO leicht überschätzt und die CO-Oxidation mit Sauerstoff zu stark inhibiert. Die höhere NO_x-Konzentration in Mix 19 im Vergleich zu Mix 18 führt nur zu einem leicht niedrigeren NO₂/NO_x-Verhältnis im weiteren Temperaturverlauf, welches durch die Simulation aufgrund einer zu starken NO_x-Inhibierung insgesamt leicht unterschätzt wird.

Fazit der Parametrierung und Validierung

Trotz einiger Unzulänglichkeiten im DOC-Modell weist die Anpassung der 38 kinetischen Parameter und die anschließende Validierung ein gutes Ergebnis für das Aktivitätsverhalten der niedrig beladenen DOC-Bohrkernprobe im gealterten Zustand auf. Im Allgemeinen sind sämtliche

Quereinflüsse der verschiedenen Spezies aufeinander im Modell durch die Inhibierungsterme ausreichend genau hinterlegt. Die Simulationsergebnisse zeigen, dass die CO- und HC-Light-off-Kurven tendenziell leicht zu höheren Temperaturen verschoben sind. Dabei sind die Abweichungen für Feedgaszusammensetzungen mit niedrigen Konzentrationen etwas stärker. Insgesamt aber ist das Modell in der Lage, das Light-off-Verhalten richtig zu beschreiben. Ebenso kann der Verlauf des NO_2/NO_x -Verhältnisses über den gesamten Temperaturbereich wiedergegeben werden. Aufgrund der hinreichend genauen Abbildung des NO_2/NO_x -Verhältnisses in allen Feedgaszusammensetzungen ist von einer geringen Platinoxidbildung auszugehen, die das Aktivitätsverhalten beeinflussen kann. Um die Einflüsse einer möglichen Platinoxidbildung genau zu bestimmen bzw. auszuschließen, sind Laboruntersuchungen mit steigenden und fallenden Temperaturrampen notwendig.

Der NO_x -Umsatz ist überwiegend auf eine Reaktion mit HC zurückzuführen und wird durch das DOC-Modell abgebildet. Bei der Anwesenheit von NO_2 im Feedgas kommt es zu einer Überschätzung des NO_x -Umsatzes in der Simulation. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Einspeichereffekte und Desorptionsvorgänge von NO_x im DOC-Modell nicht berücksichtigt werden. Um das DOC-Modell in Zukunft zu verbessern, sollte die Platinoxidbildung, die Einspeichereffekte und Desorptionsvorgänge von NO_x von der Washcoatoberfläche integriert sowie der Inhibierungseinfluss von NO_x auf die CO- und HC-Oxidation durch einen zusätzlichen Parameter in den Inhibierungstermen im Modell entkoppelt werden.

7.3.2 Anpassung der katalytischen Aktivität an Laborgasuntersuchungen

Die zeitaufwendige Anpassung aller 38 Parameter für einen anderen Aktivitätszustand des Katalysators wird umgangen, indem nur die sieben Stoßfaktoren der Reaktionsgleichungen 7.16 bis 7.22 neu bestimmt werden. Hingegen bleiben die Aktivierungsenergien und Inhibierungsterme bei der Anpassungskalibrierung unberührt. Das Ergebnis der Anpassungskalibrierung der Stoßfaktoren wird beispielhaft an der niedrig beladenen DOC-Bohrkernprobe im Zustand „degreened“ aufgezeigt. Im Anhang A.7 sind Ergebnisse für die höher beladene DOC-Bohrkernprobe mit 48 g/ft^3 im gealterten Zustand aufgeführt. In Abbildung 7.17 ist zunächst das Ergebnis der Anpassung für die Feedgase mit einer Schadstoffkomponente sowie der Crossinhibierung von CO mit HC in Mix 5 zusammengefasst.

Im Allgemeinen sind die Abweichungen der simulierten Verläufe im Vergleich zur Messung als sehr gering zu bewerten. Die Light-off-Kurven der Einzelgase mit nur einer Schadstoffkomponente (Mix 1 - Mix 4) werden ausgezeichnet wiedergegeben. Die Crossinhibierung von CO und HC ist analog zur Parametrierung des Modells im vorherigen Abschnitt etwas schwerer abbildbar, da die Inhibierungsterme im DOC-Modell unverändert bleiben. Hingegen führt die Anpassungskalibrierung des Stoßfaktors für die NO-Oxidation hinsichtlich des NO_2/NO_x -Verhältnisses zu einer hohen Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Das thermodynamische Gleichgewicht bei hohen Temperaturen wird im Experiment durch die bereits beschriebenen Probleme im Laborprüfstandsaufbau überschätzt.

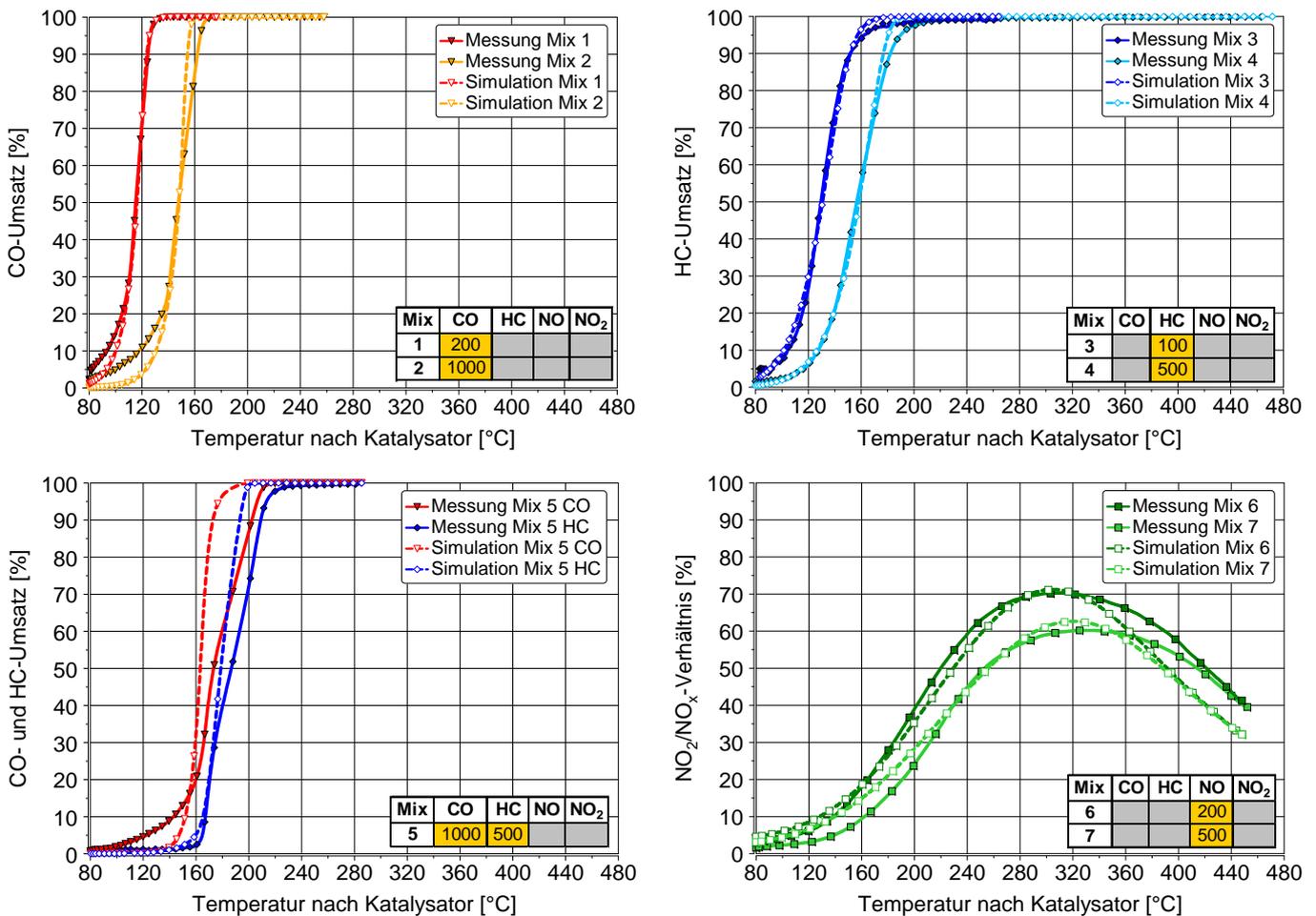


Abbildung 7.17: Parametrierung von Mix 1 bis Mix 7 für die DOC-Bohrkernprobe mit 32 g/ft^3 PGM-Beladung im Zustand „degreened“

Das Gesamtergebnis der Anpassungskalibrierung der Stofffaktoren wird in der folgenden Abbildung 7.18 an den Feedgaszusammensetzungen von Mix 17 bis Mix 19, die zur Validierung verwendet werden, aufgezeigt. Im Allgemeinen sind die gleichen Tendenzen für diese Mixe zu beobachten, die auch bei der Basiskalibrierung des DOC-Modells auftreten. Die CO- und HC-Light-off-Kurven der Simulation sind wiederum zu leicht höheren Temperaturen verschoben. Aus dem Verlauf des NO_2/NO_x -Verhältnisses im niedrigen Temperaturbereich wird zudem ersichtlich, dass die NO_2 -Reduktion vornehmlich durch CO eingeleitet wird und der NO_x -Umsatz durch HC bedingt ist. Dieser wird durch die in der Simulation nicht abgebildeten Einspeicher- und Desorptionseffekte allerdings überschätzt. Hingegen wird der Verlauf des NO_2/NO_x -Verhältnisses über den gesamten Temperaturbereich gut beschrieben.

Aufgrund dessen, dass die thermische Alterung hauptsächlich Auswirkungen auf die NO_2 -Bildungsaktivität besitzt, ist für eine präzise Abbildung des Alterungsverhalten mit Hilfe des physikalisch-chemischen DOC-Modells die NO -Oxidation maßgeblich. Es kann zudem festgehalten werden, dass die Qualität der Kinetikanpassung für einen anderen Aktivitätszustand signifikant von der vollständigen Basisparametrierung abhängig ist.

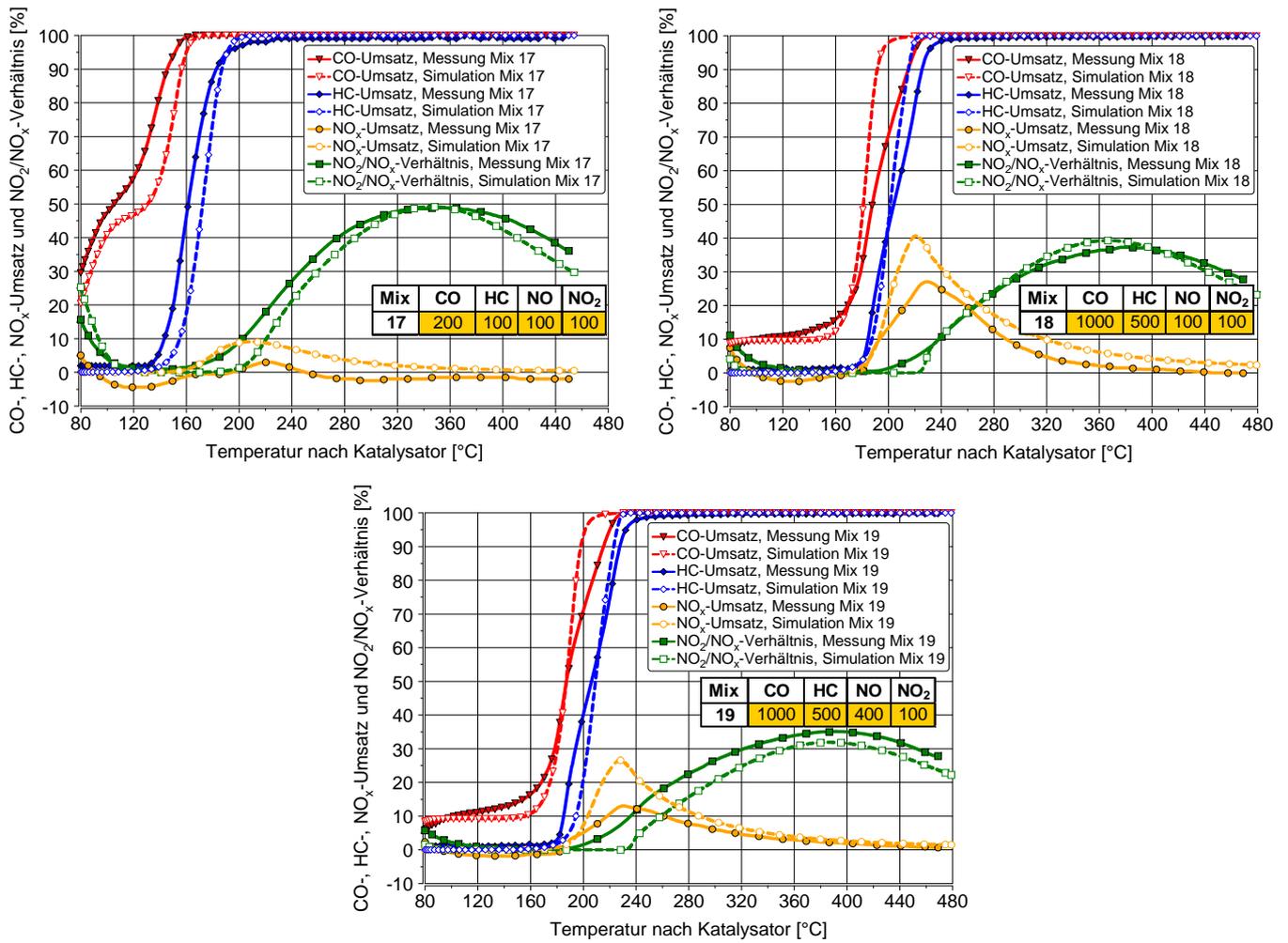


Abbildung 7.18: Validierung von Mix 17 bis Mix 19 für die DOC-Bohrkernprobe mit 32 g/ft³ PGM-Beladung im Zustand „degreened“

7.4 Entwicklung und Anwendung eines DOC-Alterungsmodells

In Abbildung 7.19 ist die Vorgehensweise für die Entwicklung eines DOC-Alterungsmodells anhand von realen Motorprüfstandsuntersuchungen schematisch dargestellt. Auf die Voraussetzungen für die Erstellung und die anschließende Entwicklung des Alterungsmodells sowie dessen Anwendung wird in den folgenden Abschnitten eingegangen.

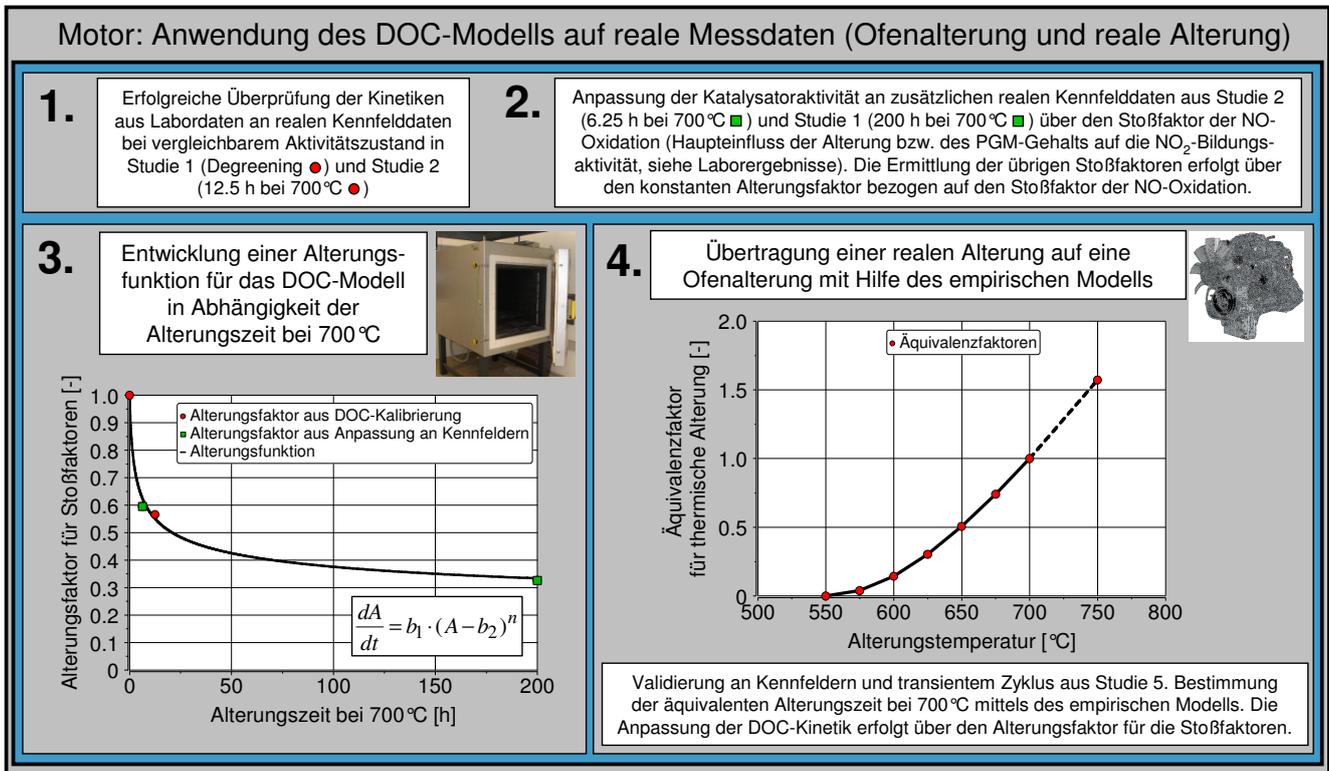


Abbildung 7.19: Vorgehensweise für die Entwicklung eines DOC-Alterungsmodells

7.4.1 Überprüfung des DOC-Modells an realen Messdaten

Um das DOC-Modell auf reale Untersuchungen anwenden zu können, wird zunächst die Übertragbarkeit zwischen Labor- und Vollmotorenprüfstandsmessung für das DOC-Modell überprüft. Da in den Laborgasuntersuchungen nur das Aktivitätsverhalten im Zustand „degreened“ und nach 12.5 h thermischer Alterung bei 700°C untersucht wird und an diesen die Kinetikparametersätze für das DOC-Modell bestimmt werden, erfolgt die Überprüfung am DOC aus Studie 1 im Zustand „degreened“ sowie am DOC aus Studie 2 im ofengealterten Zustand nach 12.5 h bei 700°C (vgl. auch Erstens in Abbildung 7.19). Die thermischen Belastungen der Katalysatoren aus Labor und Motorprüfstand sind als vergleichbar anzusehen. Aus den Laborgasuntersuchungen und den Experimenten am Vollmotorenprüfstand unter konventionellen Betriebsbedingungen geht hervor, dass die Desaktivierung überwiegend mit einer Abnahme in der NO₂-Bildungsaktivität verbunden ist. Daher wird folglich der Übertragungsvergleich an der kumulierten gemessenen und simulierten NO₂-Emission sowie an der auf die Arbeit bezogenen NO₂-Emission in den stationären Kennfeldern vorgenommen. Für die

Simulation der beiden Aktivitätszustände werden die vier ermittelten Kinetikparametersätze aus den Laboruntersuchungen herangezogen. Aufgrund der Zonierung des Dieseloxidationskatalysators wird für die Simulation der realen Messdaten ein DOC-Modell mit zwei Katalysatoren verwendet. Dabei wird im vorderen Katalysator die Kinetik für die Beschichtungsvariante mit 48 g/ft^3 sowie im hinteren Katalysator die Kinetik für die niedrige Beladung mit 32 g/ft^3 hinterlegt.

In Abbildung 7.20 ist die NO_2 -Bildungsaktivität von Messung und Simulation für den DOC im Zustand „degreened“ aus Studie 1 gegenübergestellt. Jeder der 28 Betriebspunkte aus dem NO_2/NO_x -Kennfeld wird für 500 Sekunden simuliert und mit dem stationären Messwert verglichen. Neben der NO_2 -Emission sind die kumulierten NO_x -Rohemissionen des Motors bzw. die auf die geleistete Arbeit bezogene NO_x -Rohemission dargestellt. Durch den Vergleich der simulierten NO_2 -Emission mit der gemessenen NO_2 -Emission wird deutlich, dass bis auf in vereinzelte Betriebspunkte im Kennfeld die NO_2 -Bildungsaktivität des DOCs ausreichend beschrieben werden kann. Über den Gesamtversuch liegt die simulierte NO_2 -Emission mit einer Abweichung von ca. 2 % auf nahezu demselben Niveau wie die gemessene NO_2 -Emission. Insgesamt wird im Kennfeldzyklus ein gemessenes NO_2/NO_x -Verhältnis von ca. 55.2 % erreicht.

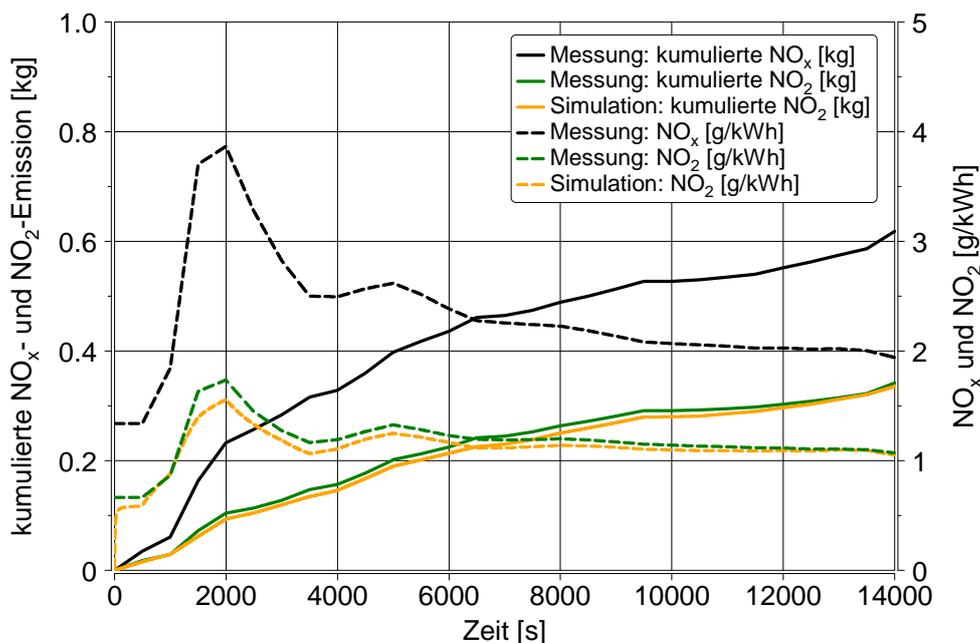


Abbildung 7.20: Vergleich der NO_2 -Bildungsaktivität des DOCs zwischen Messung und Simulation im Zustand „degreened“ aus Studie 1

Aufgrund der hohen Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation mit dem verwendeten Kinetiksatz für den Zustand „degreened“ ist die Übertragbarkeit vom Labor auf den Prüfstand grundsätzlich gegeben. Im Anhang sind in Abbildung A.5 die gemessene und simulierte NO_2 -Bildungsaktivität des DOCs nach thermischer Alterung für 12.5 h bei 700°C aus Studie 2 dargestellt, in der sich ebenfalls die Übertragbarkeit bestätigt.

7.4.2 Anpassung der DOC-Kinetik für zusätzliche Aktivitätszustände mittels Motorenprüfstandsuntersuchungen

Wie bereits erwähnt, werden unter den Laborgasbedingungen nur zwei Aktivitätszustände des Dieseloxidationskatalysators untersucht und durch die Kinetik im DOC-Modell erfasst. Da eine Entwicklung einer Alterungsfunktion lediglich anhand dieser beiden untersuchten Aktivitätszustände nicht möglich ist und die Übertragbarkeit für gleiche Aktivitätszustände auf reale Messdaten gegeben ist, werden weitere Messdaten der Prüfstandsuntersuchungen aus Studie 1 und Studie 2 hinzugezogen. Durch die gegebene Übertragbarkeit kann anhand der Anpassung der Stoßfaktoren im DOC-Modell die Aktivität dementsprechend variiert werden, dass die thermische Alterung für 6.25 h bei 700 °C aus Studie 2 und für 200 h bei 700 °C aus Studie 1 abgebildet wird (s. auch Zweitens in Abbildung 7.19). Hierbei werden die sieben Stoßfaktoren der Reaktionsgleichungen 7.16 bis 7.22 gemäß des ermittelten Alterungsfaktors für den Stoßfaktor der NO-Oxidation skaliert, um für alle Reaktionsgleichungen im DOC-Modell eine ähnliche Aktivitätsänderung zu berücksichtigen. Dies stellt eine weitere Vereinfachung für die Entwicklung des Alterungsmodells dar und ist möglich, da die NO₂-Bildung für die Gesamtsystemperformance der wichtigste Parameter ist. Beispielhaft ist das Ergebnis der Aktivitätsanpassung für den Endzustand der thermischen Alterung nach 200 h bei 700 °C aus Studie 1 in Abbildung 7.21 dargestellt. Die simulierte NO₂-Emission weicht in einigen Betriebspunkten leicht von der Messung ab. Über den Gesamtversuch unterscheidet sich die kumulierte NO₂-Emission der Simulation jedoch lediglich um ca. 1.7 % von der Messung.

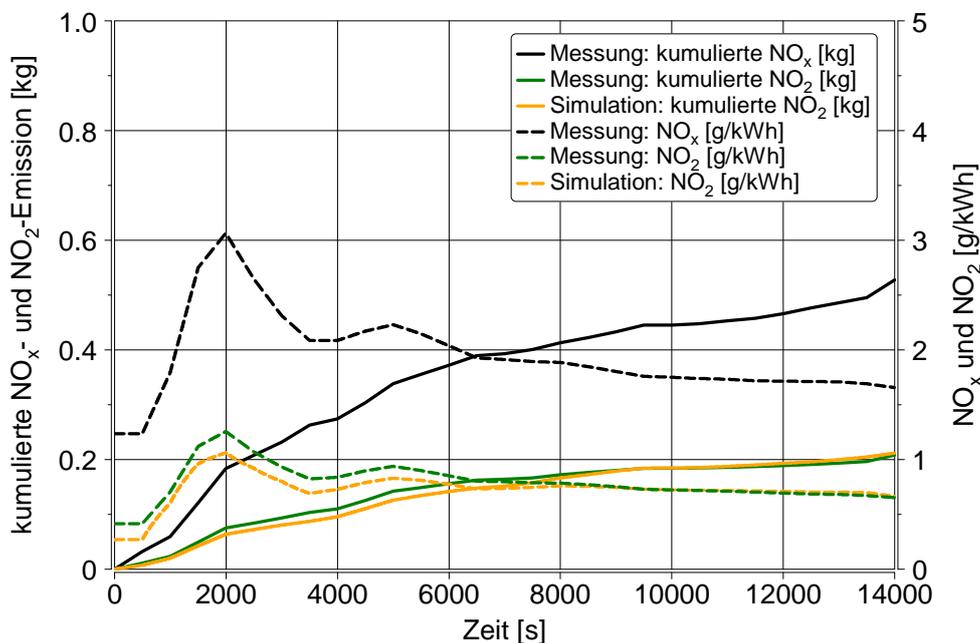


Abbildung 7.21: Vergleich der NO₂-Bildungsaktivität des DOCs zwischen Messung und Simulation nach Abschluss von Studie 1

Im Anhang sind in Abbildung A.4 die gemessene und simulierte NO₂-Bildungsaktivität des DOCs nach thermischer Alterung für 6.25 h bei 700 °C aus Studie 2 dargestellt. Durch die Aktivitätsanpassung des Katalysators wird auch hier eine hohe Übereinstimmung mit den Messergebnissen erreicht.

7.4.3 Entwicklung einer Alterungsfunktion

Durch die gegebene Übertragbarkeit auf reale Messdaten in zwei Aktivitätszuständen und die Anpassung der Aktivität für zwei weitere Zustände ist es möglich, eine Alterungsfunktion für die Stoßfaktoren abzuleiten (s. auch Drittens in Abbildung 7.19). Da die Überprüfung und Anpassung der Aktivität nur für den Zustand „degreened“ bzw. bei einer Alterungstemperatur von 700 °C erfolgt, gilt die Alterungsfunktion ausschließlich für diese Alterungstemperatur. Die Alterungsfaktoren der vier Stützstellen sowie die Alterungsfunktion für die Stoßfaktoren sind in Abhängigkeit der Alterungszeit bei 700 °C in Abbildung 7.22 aufgezeigt.

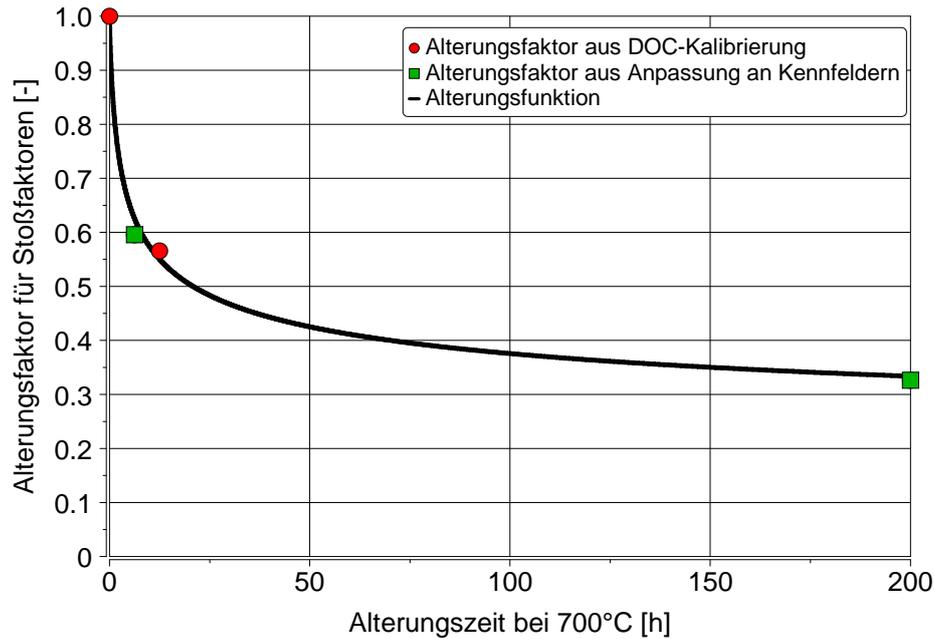


Abbildung 7.22: Alterungsfaktor für die Stoßfaktoren in Abhängigkeit der Alterungszeit bei 700 °C

In Gleichung 7.32 ist die verwendete Funktion zur Ermittlung der Alterungsfaktoren aus Abbildung 7.22 aufgeführt. Der dargestellte Funktionsverlauf ergibt sich nach Lösung der Differentialgleichung mit folgenden Parametern $b_1 = 0.5$, $b_2 = 0.11$ und $n = 5$.

$$\frac{dA}{dt} = b_1 (A - b_2)^n \quad (7.32)$$

Als Ausgangszustand für die Alterungsfaktoren der Stoßfaktoren wird die Aktivität im Zustand „degreened“ festgelegt. Die als Kreissymbol dargestellten Stützstellen stammen aus der Anpassung der Kinetik an die Labormessdaten. Hingegen ergeben sich die als Quadratsymbol dargestellten Stützstellen durch die Anpassung der Stoßfaktoren an die Prüfstandsdaten. Am Verlauf der Alterungsfunktion ist ersichtlich, dass es gewisse Abweichungen zwischen den Alterungsfaktoren gibt. Dennoch lassen sich über die Alterungsfunktion auf einfache Art und Weise verschiedene Aktivitätszustände des DOCs zwischen 0 h, gleichbedeutend mit der Aktivität nach einem Degreening, und 200 h bei einer Ofenalterungstemperatur von 700 °C erstellen. Inwiefern diese Alterungsfunktion gültig ist und genutzt werden kann, wird durch die Validierung am real gealterten System aus Studie 5 diskutiert.

7.4.4 Übertragung einer realen Alterung auf eine Ofenalterung mit Hilfe des empirischen Modells

Durch die Alterungsfunktion in Abbildung 7.22 kann bisher nur das Aktivitätsverhalten bei einer Ofenalterungstemperatur von 700 °C abgebildet werden. Um eine reale Alterung auf eine Ofenalterung bei 700 °C zu übertragen, wird auf das in Abschnitt 7.1 entwickelte empirische Modell zurückgegriffen und mit der Alterungsfunktion gekoppelt. Anhand des empirischen Alterungsmodells ist es möglich, den zeitlichen Anteil für beliebige Alterungstemperaturen über 550 °C in eine äquivalente Alterungszeit bei einer Alterungstemperatur von 700 °C umzurechnen. Somit werden mit Hilfe der Temperaturhistorie eines Dieseloxydationskatalysators die Alterungsfaktoren für die Stoßfaktoren im DOC-Modell gegenüber einer äquivalenten Alterungszeit bei 700 °C ermittelt. Die Validierung der Kopplung des empirischen Modells mit der Alterungsfunktion erfolgt an der kumulierten NO₂-Emission in den stationären Kennfeldern und im transienten „SCC-Zyklus“ aus Studie 5 (vgl. auch Viertens in Abbildung 7.19).

Dazu wird beispielhaft die NO₂-Bildungsaktivität im stationären Kennfeld nach ca. 5.1 h äquivalenter Alterungszeit bei 700 °C, vgl. Abbildung A.6 im Anhang, sowie im transienten Zyklus nach ca. 12.7 h äquivalenter Alterungszeit bei 700 °C überprüft. Für die Simulation im transienten Zyklus ist die DOC-Austrittstemperatur von hoher Bedeutung. Am Vollmotorenprüfstand wird die DOC-Austrittstemperatur von der Wärmekapazität des Substrats sowie von den Wärmeverlusten an die Umgebung beeinflusst. In den Prüfstandsuntersuchungen wird die Abgastemperatur mit dem Seriensensor nach DOC und auch innerhalb des Substrats ermittelt. Für eine hinreichend genaue Abbildung der NO₂-Bildungsaktivität durch die Simulation im Vergleich zur Messung muss die herangezogene DOC-Austrittstemperatur im geeignetsten Fall in der Nähe der gemessenen Temperatur 1" vor DOC-Austritt (vgl. auch die Thermoelementinstrumentierung des DOCs in Abbildung 4.2) und oberhalb der gemessenen Abgastemperatur nach DOC mittels Seriensensor liegen.

In Abbildung 7.23 ist der Vergleich zwischen den gemessenen und der simulierten Temperatur während des Niederlastzyklus „SCC“ dargestellt. Neben den Temperaturen auf der linken Ordinate ist auf der rechten Ordinate der Abgasmassenstrom im Fahrzyklus aufgetragen. Die simulierte DOC-Austrittstemperatur, die gestrichelt dargestellt ist, entspricht überwiegend der gemessenen Temperatur 1" vor DOC-Austritt im gesamten Zyklus, so dass im dynamischen Fahrverhalten die Wärmekapazität des Substrats sowie die Wärmeverluste des Katalysators an die Umgebung durch das DOC-Modell ausreichend berücksichtigt bzw. beschrieben werden. Lediglich beim Lastsprung in den Leerlauf nach ca. 250 Sekunden kommt es zu größeren Abweichungen in den Temperaturen. Aufgrund des sehr niedrigen Abgasmassenstroms im Leerlaufbetrieb fallen die Abweichungen in den Emissionen, die sich durch die Temperaturunterschiede ergeben können, für die kumulierten Emissionen nicht ins Gewicht. In den übrigen Leerlaufphasen sind die Temperaturunterschiede zwischen Messung und Simulation geringer, da das Temperaturniveau vor DOC wesentlich niedriger ist.

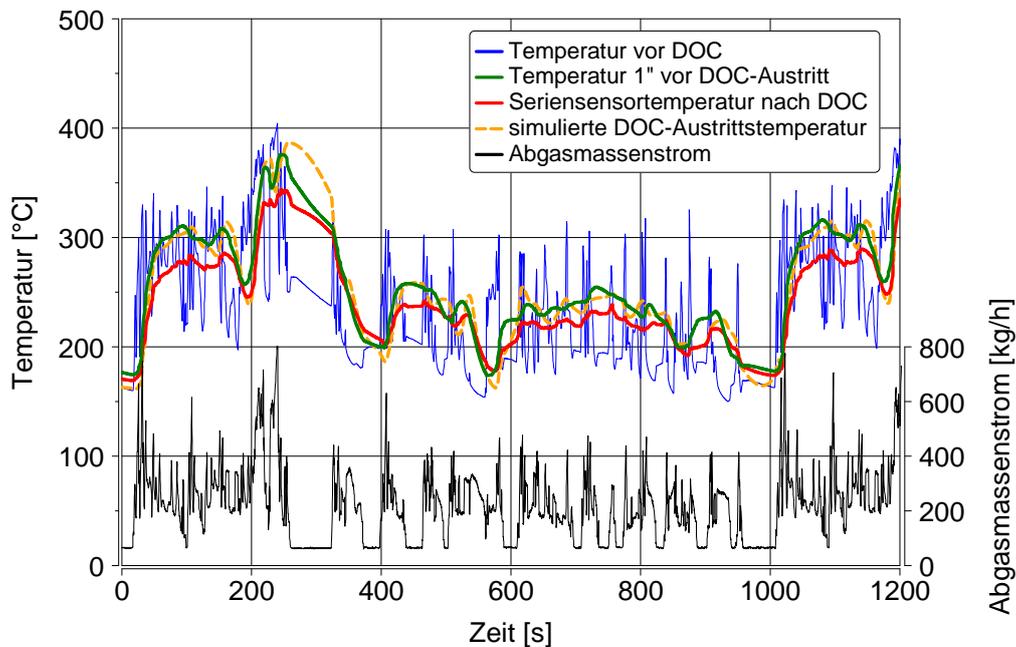


Abbildung 7.23: Vergleich zwischen simulierter und gemessener Temperatur im Fahrzyklus „SCC“

Abschließend wird in Abbildung 7.24 das Aktivitätsverhalten im transienten Betrieb nach ca. 12.7 h äquivalenter Alterungszeit bei 700 °C zwischen Simulation und Messung gegenübergestellt. Wiederum sind die kumulierten NO_x - bzw. NO_2 -Emissionen auf der rechten Ordinate und die auf die Arbeit bezogenen Emissionen auf der linken Ordinate aufgetragen.

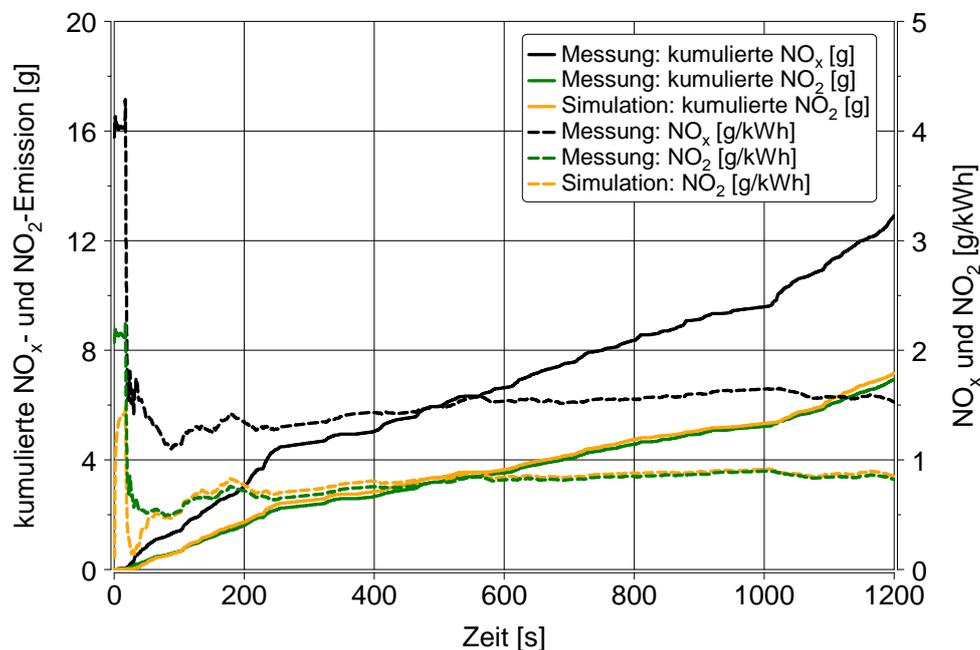


Abbildung 7.24: Vergleich der NO_2 -Bildungsaktivität zwischen Messung und Simulation nach ca. 12.7 h äquivalenter Alterungszeit bei 700 °C aus Studie 5 im transienten Zyklus

Es wird deutlich, dass durch die Kopplung der beiden Modelle das Aktivitätsverhalten hinsichtlich der NO_2 -Bildungsaktivität wiedergegeben werden kann. Die Abweichung in den auf die Arbeit bezogenen NO_2 -Emissionen zu Beginn des Zyklus ist auf die Betriebsweise des Motors im Leerlauf

zurückzuführen (vgl. auch Abbildung 7.23). Diese Leerlaufphasen werden im DOC-Modell nicht hinreichend berücksichtigt, so dass es zu Beginn zu einer Abweichung kommt. Aufgrund des geringen Abgasmassenstroms in Leerlaufphasen ist diese Abweichung in den Emissionen bei der kumulierten Darstellung nicht zu erkennen. Am Ende des transienten Zyklus liegt zwischen Messung und Simulation lediglich eine Abweichung in der NO_2 -Bildungsaktivität von 4.1 % vor.

Schlussfolgerung zum DOC-Alterungsmodell

Durch die Kopplung des empirischen Alterungsmodells mit der Alterungsfunktion für die Stoßfaktoren ist es möglich, nahezu beliebige Aktivitätszustände eines Dieseloxydationskatalysators anhand einer äquivalenten Alterungstemperatur bei 700°C abzubilden. Da die NO_2 -Bildungsaktivität des DOCs einen entscheidenden Einfluss auf das Systemverhalten eines Abgasnachbehandlungssystems hat und diese mit Hilfe des DOC-Modells beschrieben werden kann, kann das Alterungsmodell für die Weiterentwicklung der Betriebsstrategie genutzt werden. Somit besteht z.B. die Möglichkeit, den Einfluss des NO_2 -Angebots in Abhängigkeit des DOC-Alterungszustands auf die passive Regenerationsrate des Rußes im Partikelfilter und den NO_x -Umsatz über dem DeNO_x -System im Modell zu bewerten. Hierdurch können verschiedenste Systemauslegungsvarianten überprüft werden, ohne diese in aufwendigen und kostspieligen Motorenprüfstandsuntersuchungen zu analysieren. Es bleibt zu beachten, dass das entwickelte Alterungsmodell nur für die untersuchten Katalysatoren dieser Arbeit gültig ist. Die entwickelte Methodik zur Beschreibung der Alterung ist jedoch auch auf andere Dieseloxydationskatalysatoren anwendbar.

8 Zusammenfassung

Um zukünftigen Emissionsvorschriften gerecht zu werden, werden in Nutzfahrzeugen häufig kombinierte Abgasnachbehandlungssysteme zur Reduzierung der Partikel- und Stickoxidemissionen eingesetzt. Eine wesentliche Voraussetzung zur Erfüllung der Emissionsvorschriften liegt in der Langzeitstabilität der Abgasnachbehandlungssysteme.

Die Langzeitstabilität eines Abgasnachbehandlungssystems wird im Wesentlichen durch zwei Alterungsmechanismen vermindert. Hierbei wird in die chemische und thermische Desaktivierung der Komponenten unterschieden. Die chemische Desaktivierung wird überwiegend durch die Ablagerung von Vergiftungselementen aus dem Kraftstoff und dem Motorenöl auf den Komponenten hervorgerufen. Bei der thermischen Alterung, die während der aktiven Regeneration eines Partikelfilters durch die hohen Abgastemperaturen auftritt, wird die Katalysatoraktivität im Allgemeinen durch Sinterungseffekte verringert.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung und Bewertung der Alterungsmechanismen von kombinierten Abgasnachbehandlungssystemen sowie die Entwicklung von Grundlagen für eine Betriebsstrategie im Fahrzeug. Hauptaugenmerk liegt auf der Beschreibung des Alterungsverhaltens eines Dieseloxydationskatalysators. Ein Dieseloxydationskatalysator beeinflusst durch seine vielfältigen Funktionen maßgeblich das Systemverhalten einer nachmotorischen Abgasnachbehandlung. Zum einen werden die CO- und HC-Rohemissionen über dem Dieseloxydationskatalysator reduziert und zum anderen ein höheres NO₂-Angebot für nachgeschaltete AGN-Komponenten bereitgestellt. Die NO₂-Bildungsaktivität eines Dieseloxydationskatalysators wirkt sich hierbei vorwiegend auf die passive Regenerationsfähigkeit eines Partikelfilters sowie den NO_x-Umsatz eines DeNO_x-Systems aus.

Die Untersuchungen zur Alterung gliedern sich in detaillierte Versuche am Vollmotorenprüfstand und am Laborgasprüfstand sowie in durchgeführte Festkörperanalysen. Ausgehend von den Experimenten wird für den Dieseloxydationskatalysator ein empirisches Alterungsmodell sowie ein Alterungsmodell auf physikalisch-chemischer Basis für Simulations- und Berechnungszwecke entworfen.

Untersuchungen am Vollmotorenprüfstand

Die untersuchten kombinierten Abgasnachbehandlungssysteme bestehen aus einem Dieseloxydationskatalysator, einem beschichteten Partikelfilter sowie einem nachgeschalteten DeNO_x-System. Neben der Bewertung des Aktivitätsverhaltens der einzelnen Komponente stehen auch die Wechselwirkungen untereinander im Vordergrund.

Der Einfluss der thermischen Belastung wurde zum einen durch systematisch durchgeführte Ofenalterungsstudien und zum anderen in einer realen Motorenprüfstands- und Fahrzeugalterung mittels

häufig durchgeführten aktiven Regenerationen des Partikelfilters bewertet. In den Untersuchungen hat sich gezeigt, dass sich das Aktivitätsverhalten zu Beginn jeder Alterung am stärksten verringert und mit zunehmender Alterungszeit auf einem nahezu konstanten Niveau beharrt. Der Aktivitätsverlust äußert sich in einer Abnahme der NO₂-Bildungsaktivität von DOC und cDPF, in einem geringeren Zündverhalten des DOCs hinsichtlich sekundär eindosiertem Kraftstoff sowie in einem geringeren NO_x-Umsatz des DeNO_x-Systems.

In einer zur Nfz-Lebensdaueräquivalenten Alterung nimmt die NO₂-Bildungsaktivität betriebspunktabhängig zwischen ca. 10 % und 25 % ab. Das DOC-Zündverhalten bezüglich sekundär eindosiertem Kraftstoff, welches für die aktive Regenerationsfähigkeit des Partikelfilters eine hohe Bedeutung hat, verringert sich bei einer zur Nfz-Lebensdaueräquivalenten Alterung um ca. 30 K und führt zu höheren HC-Schlupfemissionen bei gleichen DOC-Eintrittstemperaturen im Vergleich zu einem DOC im Zustand „degreened“. Mit zunehmender thermischer Belastung verringert sich zudem der NO_x-Umsatz durch das niedrigere NO₂-Angebot nach cDPF im niedrigen Temperaturbereich unter 250 °C um maximal 50 %. Im Temperaturbereich über 350 °C bis 450 °C ist der Rückgang des NO_x-Umsatzes um bis zu ca. 20 % vorwiegend auf die thermische Alterung des DeNO_x-Systems zurückzuführen.

Eine Vergiftung des AGN-Systems durch schwefelreichen Kraftstoff führt ebenfalls zu den oben beschriebenen Aktivitätsverlusten des Systems. Aufgrund der reversiblen Eigenschaften kann die Schwefelvergiftung allerdings durch eine thermische Behandlung der Abgasnachbehandlungskomponenten wieder rückgängig gemacht werden.

Untersuchungen am Laborgasprüfstand

Die Experimente am Laborgasprüfstand zur Schwefelvergiftung zeigen, dass die Aktivität hinsichtlich der CO-, HC- und NO-Oxidation durch die Verschwefelung deutlich abnimmt. Die NO₂-Bildungsaktivität verringert sich zu Beginn der Verschwefelungszeit am stärksten. Durch eine temperaturprogrammierte Desorption bzw. Reduktion mit einer Zieltemperatur von 600 °C ist es möglich, die Schwefelvergiftung nahezu vollständig rückgängig zu machen.

Unter Laborgasbedingungen wurde zusätzlich das katalytische Verhalten von DOC-Bohrkernproben mit unterschiedlichen Alterungszuständen und Edelmetallbeladungen im Detail untersucht. Durch die thermische Alterung bzw. eine Variation im PGM-Gehalt wird vor allem die NO₂-Bildungsaktivität beeinflusst, hingegen ist das CO- und HC-Umsatzverhalten weniger stark betroffen, so dass letztendlich die katalytische Aktivität durch die NO₂-Bildungsaktivität charakterisiert wird.

Festkörperanalysen

Für ein besseres Verständnis der Alterungsmechanismen wurden die Katalysatoren durch physikalische und chemische Festkörperanalysen auf Alterungseffekte untersucht. Anhand der in dieser Arbeit genutzten Analyseverfahren war es jedoch nicht möglich, einen quantitativen Zusammenhang zwischen der katalytischen Aktivität und den Alterungseffekten herauszuarbeiten. Qualitativ wirken sich die thermischen Alterungseffekte in einer Sinterung der Edelmetallpartikel und einem Rückgang

der Edelmetalldispersion sowie einer Verringerung der spezifischen Oberfläche aus. Mit zunehmender Betriebszeit lagern sich zudem vermehrt Vergiftungskomponenten aus Kraftstoff und Motorenöl auf der Oberfläche der Katalysatoren ab. Phosphor zeigt hierbei als einzige Komponente ein klares Ablagerungsprofil über der Katalysatorlänge und eine direkte Korrelation mit dem Ölverbrauch. Im Vergleich zur thermischen Desaktivierung kann die chemische Alterung aufgrund der nur geringfügig detektierten Vergiftungskomponenten in dieser Arbeit vernachlässigt werden.

Modellierung und Simulation

Auf Basis der Messdaten aus den Motorenprüfstandsuntersuchungen wurde ein empirisches Alterungsmodell für den Dieseloxydationskatalysator entwickelt. Das empirische Alterungsmodell ermöglicht es, aus den auftretenden Abgastemperaturen am Austritt des Dieseloxydationskatalysators eine äquivalente Alterungsdauer bei einer Alterungstemperatur von 700 °C zu ermitteln und diese mit dem Aktivitätsverhalten des DOCs zu korrelieren. Somit kann die Betriebsstrategie unter Anwendung des empirischen Modells verbessert werden. Bei bekannter Alterungshistorie des Systems kann eine Anpassung der Regenerationsstrategie des Partikelfilters und der Dosierstrategie für das DeNO_x-System in Abhängigkeit des berechneten Aktivitätszustandes erfolgen. Allerdings ist hierfür eine Erfassung der realen DOC-Temperaturen maßgeblich.

Um ein Modell für einen Dieseloxydationskatalysator auf physikalisch-chemischer Basis zu erstellen, ist eine genaue Beschreibung des Aktivitätsverhaltens in einem Referenzaktivitätszustand des Katalysators unbedingt notwendig. Dies geschah in der Arbeit auf Basis der Labormessdaten. Ausgehend davon kann die Variation des Aktivitätsverhaltens bei Änderung der Edelmetallbeladung oder des Alterungszustands über die Adaption von nur sieben Parametern des DOC-Modells erfolgen. Auf Basis der Labor- und Motorenprüfstandsdaten wurde eine Alterungsfunktion erstellt, die die Berechnung der Aktivität des Katalysators in Abhängigkeit von der Alterungsdauer bei 700 °C ermöglicht. Durch die Kopplung der Alterungsfunktion mit dem empirischen Modell ist es möglich, weitgehend beliebige Alterungs- und entsprechende Aktivitätszustände des Dieseloxydationskatalysators zu simulieren. Somit führt das Alterungsmodell zu einer beträchtlichen Zeitersparnis in der Entwicklung und Auslegung von AGN-Systemen. Es ist zu beachten, dass das entwickelte Modell nur für die untersuchten Katalysatoren dieser Arbeit gültig ist. Jedoch ist entwickelte Methodik zur Abbildung der Alterung auch auf andere Dieseloxydationskatalysatoren übertragbar.

Abschlussfazit

Das in dieser Arbeit untersuchte kombinierte AGN-System bietet eine attraktive Lösung für die Erfüllung zukünftiger Emissionsvorschriften. Die Ergebnisse zur Desaktivierung des AGN-Systems haben jedoch auch einen Einblick darin gegeben, dass ein weiterer Entwicklungsbedarf bei der Betriebsstrategie besteht, um die AGN-Komponenten vor allem gegen thermische Alterungseffekte zu schützen und somit die katalytische Aktivität der Komponenten über der Lebenszeit auf hohem Niveau zu halten. Weiterhin ist es zielführend, die Betriebsstrategie des AGN-Systems an die Alterungshistorie und die damit einhergehende Desaktivierung anzupassen. Die in dieser Arbeit erzielten Erkenntnisse und entwickelten Modelle leisten dazu einen wichtigen Beitrag.

A Anhang

A.1 Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie mit Energie-dispersiver Röntgenspektroskopie

Zur Charakterisierung der Gefügestruktur und qualitativen Zusammensetzung der Washcoatschicht wird die Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie in Verbindung mit der Energie dispersiven Röntgenspektroskopie (EDX, Energy Dispersive X-Ray) eingesetzt. Die Verfahren sind in der weiterführenden Literatur im Detail beschrieben [224].

Die Feldemissionsrasterelektronenmikroskopie (FESEM) bedingt eine aufwendige Probenpräparation, um die Gefügedetails sichtbar zu machen. Zur Stabilisierung und Fixierung der Nanopartikel im Washcoat werden die Proben unter Vakuum mit Epoxydharz infiltriert. In anschließenden Arbeitsschritten werden die Proben geschliffen sowie poliert und schließlich mit Ionenstrahlen besputtert, so dass die Pt-Partikel sichtbar gemacht werden. Zur Ableitung der negativen Ladung der Elektronen ist es notwendig, die Probenoberfläche mit einer feinen, wenige Atomlagen dicken Goldschicht zu beschichten. Dabei muss eine Kompromisslösung aus Schichtdicke und Ladungsträgerableitung gefunden werden. Eine Besputterung mit Kohlenstoff ist aufgrund von dessen zu grobkristalliner Struktur nicht möglich [207, 208]. Die Bildaufnahme erfolgt überwiegend bei einer Spannung zwischen 7 kV bis 10 kV mit einem AsB-Detektor (Angle selected Backscattered Electron detector). Durch die Detektion von zurückgestreuten Elektronen können Materialkontrastbilder der Probe erstellt werden. Eine starke Rückstreuung wird durch schwere Elemente erzeugt, so dass diese Bereiche im Vergleich zu Bereichen mit leichten Elementen heller erscheinen. Dadurch können die Edelmetallpartikel im Washcoat abgebildet werden [207, 208]. Es werden Übersichtsaufnahmen bei 50-facher und 1000-facher Vergrößerung und elektronenmikroskopische Detailaufnahmen mit Vergrößerungen zwischen 20000 und 50000 angefertigt. Die Detailaufnahmen werden am Washcoatrand, in der Washcoatmitte und in Stegnähe aufgenommen. In dieser Arbeit ist es möglich, Platin-Partikel bis zu einer Größe von ca. 10 nm sichtbar zu machen. Höhere Auflösungen sind aufgrund der porösen Probenbeschaffenheit und der Messmethode nicht darstellbar [207, 208].

An den untersuchten Proben werden zusätzlich EDX-Analysen durchgeführt. Die EDX-Analyse erfolgt bei einer Spannung von jeweils 15 kV. Es werden Flächenmessungen auf einzelne Phasenbestandteile bei einer Vergrößerung von 10000 durchgeführt. Zuzüglich der Flächenmessungen werden Spotmessungen auf einzelne Pt-Partikel gemacht. Bei den Spotmessungen ist zu beachten, dass das Röntgenanregungsvolumen (Anregungsbirne) bei einer Dimension von etwa $3\ \mu\text{m}$ liegt. Dadurch wird größtenteils auch das angrenzende Probenmaterial mit analysiert. Die Auflösungsgrenze des

EDX-Verfahrens liegt bei ca. 1 bis 2 Ma-% [207, 208].

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) in Kombination mit EDX wird zur Bestimmung der Edelmetallpartikelgröße und Partikelmorphologie eingesetzt. Für die TEM-Analysen werden die verwendeten Proben halbiert und der Washcoat aus den Kanälen entlang der Trennebene behutsam herausgekratzt [225]. Die aufwendige Probenpräparation und die begrenzte Anzahl auswertbarer Edelmetallpartikel stellen die limitierenden Faktoren der TEM-Analysen dar.

A.2 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgenstrukturanalyse ist eine Methode zur Bestimmung von Kristallstrukturen [226, 227]. Als Grundlage der Röntgenkristallographie mittels Röntgenstrahlung dient die Braggsche Bedingung [196]. Dabei beruht die Bestimmung der Struktur auf der Beugung und Interferenz der Röntgenstrahlen an den Elektronen der Atome im Kristallgitter.

Die Messungen zur Röntgenphasenanalyse (XRD) werden mit einem Röntgendiffraktometer der Fa. GE Inspection Technologies durchgeführt. Zur Vorbereitung für die XRD-Analysen wird eine Kanalreihe in Längsrichtung jeder Probe geöffnet, um die Washcoat beschichtete Fläche freizulegen. Die jeweilige Messung erfolgt dann mit streifendem Einfall. Durch den geringen Einfallswinkel von 3° wird im Wesentlichen der oberflächennahe Bereich der Probe analysiert. Als Röntgenstrahlung wird $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung verwendet. Die Messungen erfolgen im Winkelbereich 2ϑ von 5 bis 80° alle 0.05° mit einer Zählzeit von 5 Sekunden pro Messpunkt. Die qualitative Phasenanalyse erfolgt durch Vergleich der gemessenen Röntgenbeugungsdiagramme mit Literaturdaten aus der JCPDS-Datenbank. Neben der qualitativen Phasenanalyse wird zudem die Halbwertsbreite des Pt-Peaks bei $39,9^\circ$ 2ϑ ausgewertet [207, 208]. Mit Hilfe der Scherer-Gleichung können die Platin-Kristallitgrößen aus den Reflexbreiten bestimmt werden [228]. Dabei nimmt die Reflexbreite mit abnehmender Kristallitgröße monoton zu.

A.3 Stickstoff-Physisorption

Die spezifische Oberfläche kann mittels Stickstoff-Physisorption mit dem Verfahren nach Brunauer, Emmett und Teller (BET-Verfahren) bestimmt werden [196, 197]. Mittels der BET-Messung wird die adsorbierte Gasmenge bestimmt, die benötigt wird, um die äußere Oberfläche und die zugängliche innere Porenoberfläche eines Feststoffs vollständig mit einer Adsorbat-Monoschicht zu bedecken. Bei spezifischen Oberflächen mit mehr als $5 \text{ m}^2/\text{g}$ ist es empfehlenswert, N_2 als Adsorptionsgas zu verwenden [229]. Die spezifische Oberfläche der Proben wird anhand der N_2 -Adsorptionsisotherme bei -196°C für gasförmigen Stickstoff bestimmt. In Gleichung A.1 ist die am häufigsten verwendete Adsorptionsisotherme (BET-Isotherme) zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche dargestellt [196, 230].

$$\frac{p/p_0}{n_a(1-p/p_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} p/p_0 \quad (\text{A.1})$$

p	Gleichgewichtsdruck des Adsorptivs [bar]
p_0	Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs [bar]
n_a	spezifische Stoffmenge des Adsorptivs [mol/g]
n_m	spezifische Stoffmenge N ₂ in der Monoschicht [mol/g]
C	BET-Konstante [-]

Die Ermittlung der spezifischen BET-Oberfläche erfolgt mittels Fünfpunktbestimmung im Partialdruckbereich p/p_0 von 0.05 bis 0.2. Entsprechend den IUPAC Empfehlungen wird bei der Auswertung der Adsorptionskurve bei 77 K ein Flächenbedarf von 0.162 nm² pro adsorbiertem Stickstoffmolekül angenommen [231]. Die Messungen an den Substratproben werden mit einer Micromeritics ASAP 2020 Anlage nach DIN ISO 9277 [232] durchgeführt. Vor der Messung werden die untersuchten Substratproben bei 300 °C ausgeheizt. Es ist zu beachten, dass im Allgemeinen die spezifische Oberfläche überwiegend durch den Washcoat bereitgestellt wird. Aufgrund der Bestimmung der Oberfläche an der Washcoat beschichteten Substratprobe, liegen die BET-Werte niedriger als bei denen von reinem Washcoat, da der Substratträger einen Großteil am Probengewicht ausmacht. Unterschiedliche Beschichtungsstärken oder Wandstärken des Trägermaterials können die Ursachen für Schwankungen der spezifischen Oberfläche innerhalb eines Substrats sein [207, 208].

A.4 CO-Chemisorptionsanalyse

Mittels Chemisorption wird die chemisch aktive Oberfläche und die Edelmetalldispersion von Katalysatoren analysiert [233]. Bei der selektiven Chemisorption wird Kohlenmonoxid als Sondenmolekül bei Raumtemperatur für die Bedeckung (Monoschicht) der frei zugänglichen Metalloberfläche verwendet. Durch eine anschließende temperaturprogrammierte Desorption kann die katalytisch aktive Oberfläche durch Integration des Desorptionsspektrums des Sondenmoleküls bestimmt werden. Voraussetzung ist allerdings die Annahme einer stöchiometrischen Bindung zwischen dem chemisorbiertem Gasmolekül und den zugänglichen Oberflächenmetallatomen [201, 230]. In dieser Arbeit wird unabhängig von der Partikelgröße eine Stöchiometrie von 1:1 für die CO-Adsorption am Edelmetall verwendet.

Nachfolgend ist die experimentelle Vorgehensweise für die CO-Chemisorptionsmessungen am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie in Karlsruhe kurz erläutert. Für die Analysen werden ca. 2 g Probenmaterial eingesetzt und die Messungen 2-3-mal wiederholt. Vor der CO-Chemisorptionsmessung wird die Probe zunächst bei 773 K für 15 min ausgeheizt und anschließend mit 4% H₂ in Ar bei 663 K für 15 min reduziert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Probe mit 2% CO für 1 h bis zur Sättigung beaufschlagt. Der CO-Adsorption folgt eine temperaturprogrammierte CO-Desorption mit 28 K/min bis 810 K. Durch einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor wird die desorbierte Gaskonzentration bestimmt, indem die Differenz der Wärmeleitfähigkeit zwischen einem Referenzgasstrom und dem zu analysierenden Gasstrom ermittelt wird. Die desorbierte CO-Menge entspricht der zugänglichen chemisch aktiven Oberfläche. Neben der Edelmetalldispersion

kann auch die spezifische aktive Oberfläche, die das Verhältnis aus katalytisch aktiver Oberfläche zu geometrischer Oberfläche bildet, berechnet werden.

A.5 Röntgenfluoreszenzanalyse

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) werden die Atome in der Analysesubstanz durch Röntgenstrahlung zur Aussendung ihrer charakteristischen Röntgenfluoreszenzstrahlung angeregt. Die Röntgenfluoreszenzstrahlung wird durch Monochromatisierung an Analysatorkristallen im Spektrometer zerlegt, um die Intensität einzelner Spektrallinien zu bestimmen. Die qualitative Analyse der Probe erfolgt aus der elementtypischen Wellenlänge eines Elements (Linienspektrum). Dagegen stellen die gemessenen Intensitäten der charakteristischen Strahlung ein Maß für die Konzentration des jeweiligen Elements im Probenmaterial dar [234].

An den Proben wird ein quantitatives Screening von 24 Elementen im Schmelzaufschluss (DIN EN ISO 12677 [235]) durchgeführt. Dazu werden die Proben mit einem Flussmittel versetzt, in oxidierender Atmosphäre erschmolzen, als homogene Glastablette abschreckt und anschließend analysiert. Die gemessenen Elementengehalte werden jeweils als deren Oxide angegeben. Um den Platingehalt der Proben zu bestimmen, wird ein zusätzliches semiquantitatives Screening (72 Elemente) an Pulverproben angewendet. Die Nachweisgrenze für dieses Screening liegt bei 250 ppm und ist ungenauer als das quantitative Screening. Neben der Elementzusammensetzung wird auch der Glühverlust bei 1050 °C bestimmt [207, 208].

A.6 Regressionsanalyse

Empirische mathematische Modelle dienen zur Bestimmung eines Zusammenhangs zwischen mehreren Einflussgrößen (z.B. Abgasmassenstrom, Abgastemperatur und Alterungsdauer) und einer ermittelten Zielgröße (z.B. NO₂-Bildung) durch Annäherung einer Regressionsfunktion an die Messwerte. Basierend auf Vorwissen und Auswertung der experimentellen Daten wird der mathematische Funktionstyp für eine hinreichend genaue Annäherung des Zusammenhangs vorgegeben. In der vorliegenden Arbeit wird zur Beschreibung des untersuchten Systemverhaltens eine exponentielle Ausgleichsfunktion genutzt.

Der genaue Funktionsverlauf der gewählten Ausgleichsfunktion wird durch die einzelnen Parameter der Funktion festgelegt. Die Wahl der Parameter entscheidet über die Annäherung des Funktionsverlaufs an die Messwerte. Durch das Standardverfahren der „Methode der kleinsten Fehlerquadrate“ nach Gleichung A.2 wird eine geeignete Anpassung der Parameter erzielt. Das mathematische Prinzip beruht auf der Minimierung der Summe der Abstandsquadrate der Messwerte (y_i) von der Regressionskurve (\hat{y}_i) [217].

$$\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 = \sum_{i=1}^n \epsilon^2 \Rightarrow \text{Minimum} \quad (\text{A.2})$$

Die Ermittlung der Parameter erfolgt iterativ durch numerische Lösungsverfahren [236]. Computerprogramme übernehmen hierbei die aufwendige mathematische Lösung des Minimierungsproblems.

Auf Grundlage experimenteller Daten wird vor Anwendung der experimentellen Regressionsmodelle eine Überprüfung und Bewertung der Modelle anhand statischer Kenngrößen vorausgesetzt. Die Qualität der Ergebnisse des Regressionsmodells kann mit den folgenden Gütemaßen analysiert und bewertet werden. Eine erste wichtige Kenngröße zur statistischen Prüfung und Bewertung der Regressionsgüte wird als Residuum bezeichnet. Das Residuum beschreibt die Differenz zwischen prognostizierten Funktionswert und Messwert. Ziel der Regressionsbildung ist die Minimierung der Standardabweichung der Residuen s_R nach Gleichung A.3 mit der bereits erwähnten „Methode der kleinsten Fehlerquadrate“. Bei diesem Gütemaß des Regressionsmodells beschreibt n die Anzahl der Messwerte und p die Anzahl der Koeffizienten der Ausgleichsfunktion. Unzureichende Modellansätze oder Messausreißer können zu großen Abweichungen führen. Die Verteilung der Residuen soll annähernd einer Normalverteilung gleichkommen [237].

$$s_R = \sqrt{\frac{1}{n-p} \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (\text{A.3})$$

Eine zweite Kenngröße für die Güte einer Regression ist das Bestimmtheitsmaß B . Das Bestimmtheitsmaß nach Gleichung A.4 beschreibt, inwieweit sich die durch die Regressionsgleichung bestimmte Varianz einer Variablen durch die Varianz der Messwerte erklärt. Bei einer linearen Regression wird die Summe der Abweichungsquadrate der x -Werte (Messwerte) als Q_{xx} und die Summe der Abweichungsquadrate der y -Werte (prognostizierte Werte) als Q_{yy} bezeichnet. Die Abhängigkeit und Änderung der x - und y -Werte wird in Q_{xy} beschrieben. Bei vollständiger Unabhängigkeit beider Werte gilt $Q_{xy} = 0$ und folgerichtig $B = 0$. Hingegen läßt sich bei sehr kleiner Reststreuung der Messwert durch das lineare Regressionsmodell vollständig erklären, so dass die Werte voneinander abhängig sind und $B = 1$ gilt. Als arithmetischer Mittelwert der Zielgröße geht \bar{x}_i bzw. der vorhergesagten Werte \bar{y}_i in Gleichung A.4 einher [217].

$$B = \frac{Q_{xy}^2}{Q_{xx} \cdot Q_{yy}} = \frac{(\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_i)(y_i - \bar{y}_i))^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_i)^2 \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2} \quad (\text{A.4})$$

Durch das adjustierte Bestimmtheitsmaß B_{adj} nach Gleichung A.5 kann bei geringer Anzahl an Freiheitsgraden (Anzahl der Versuchsdaten n verringert um die Anzahl der Koeffizienten p) gegenüber dem Bestimmtheitsmaß eine höhere Aussagekraft erreicht werden [238].

$$B_{adj} = 1 - \left(\frac{n-1}{n-p} \cdot (1-B) \right) \quad (\text{A.5})$$

Grund dafür ist die teilweise Überschätzung des Anteils der durch die Regression erklärten Streuung bei kleiner Anzahl an Freiheitsgraden. Für eine hohe Anzahl an Messwerten sind beide Gütemaße annähernd identisch. Die Aussagekraft eines Modells wird durch die Komplexität des Modells

ausgeglichen. Dies bedeutet, dass sich das korrigierte Bestimmtheitsmaß mit steigender Komplexität (Anzahl der unabhängigen Variablen p in der Regressionsgleichung) des Modells verringert [238].

In den beiden nachfolgenden Gleichungen A.6 und A.7 ist die Berechnung für den Vertrauensbereich des Mittelwertes und des Vorhersagebereichs der Einzelwerte dargestellt [217].

$$\hat{y} - t \cdot s_R \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(x - \bar{x})^2}{Q_{xx}}} \leq y(x) \leq \hat{y} + t \cdot s_R \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(x - \bar{x})^2}{Q_{xx}}} \quad (\text{A.6})$$

$$\hat{y} - t \cdot s_R \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(x - \bar{x})^2}{Q_{xx}}} \leq y(x) \leq \hat{y} + t \cdot s_R \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(x - \bar{x})^2}{Q_{xx}}} \quad (\text{A.7})$$

Der Wert der t-Verteilung resultiert aus dem Vertrauensniveau und dem Freiheitsgrad des Modells. In der vorliegenden Arbeit bezieht sich der Vertrauens- und der Vorhersagebereich immer auf ein Vertrauensniveau von 95 %.

A.7 Ergänzende Simulationsergebnisse

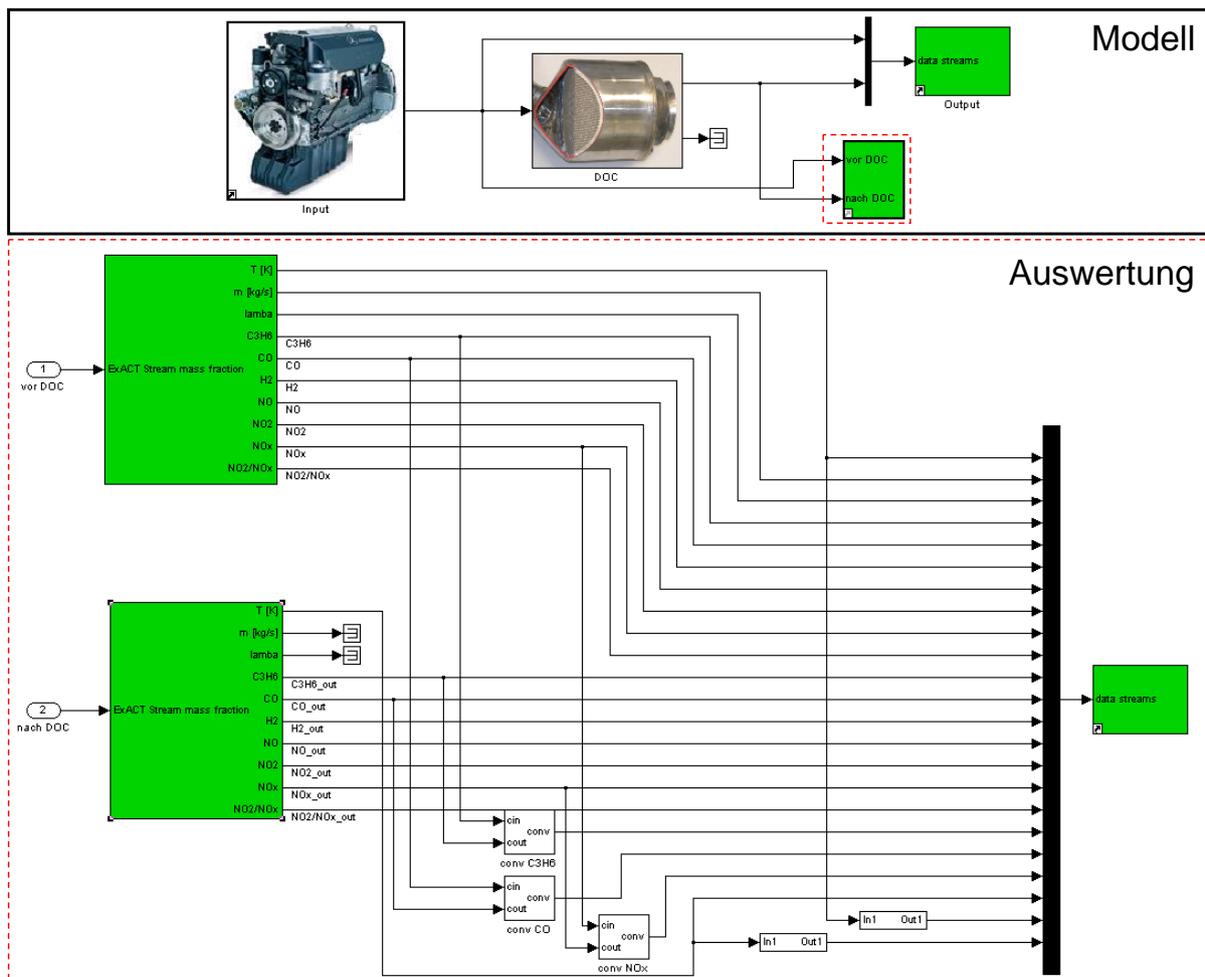


Abbildung A.1: ExACT-Interface auf der Basis von Matlab/Simulink

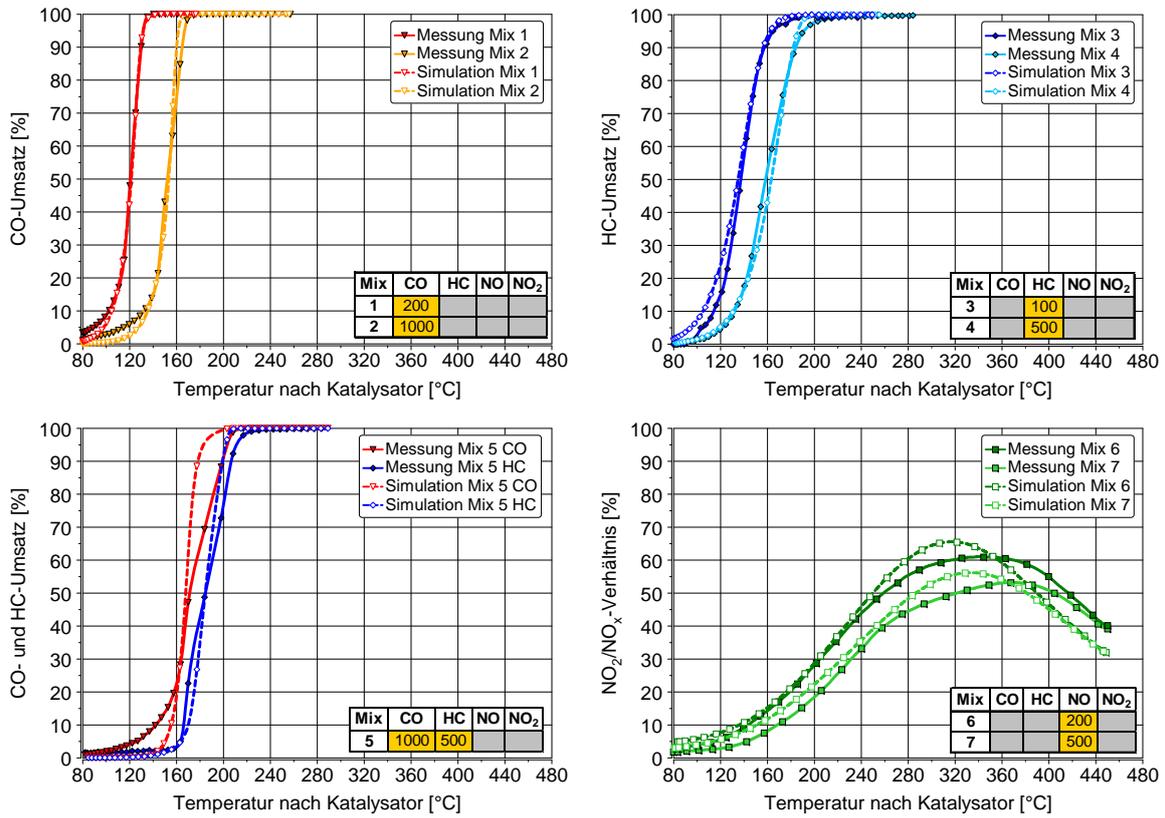


Abbildung A.2: Parametrierung von Mix 1 bis Mix 7 für gealterte DOC-Bohrkernprobe mit 48 g/ft³

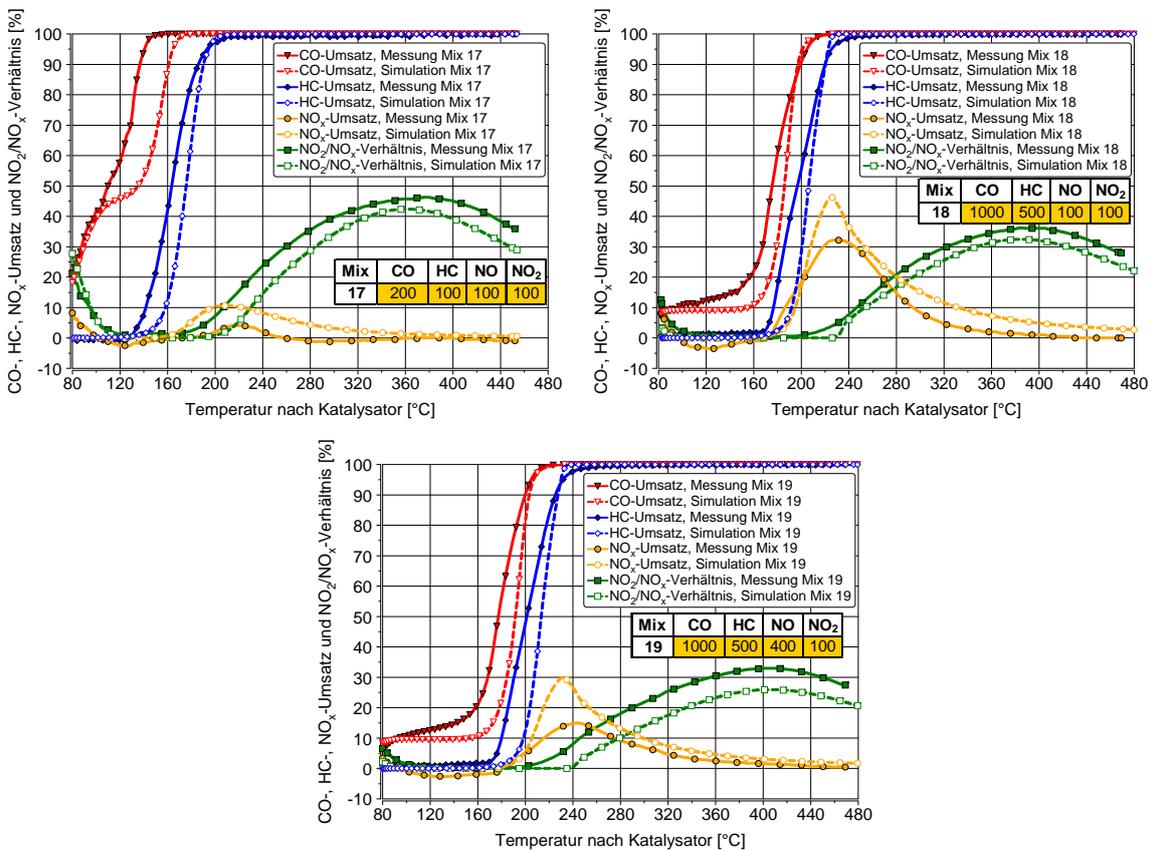


Abbildung A.3: Validierung von Mix 17 bis Mix 19 für gealterte DOC-Bohrkernprobe mit 48 g/ft³

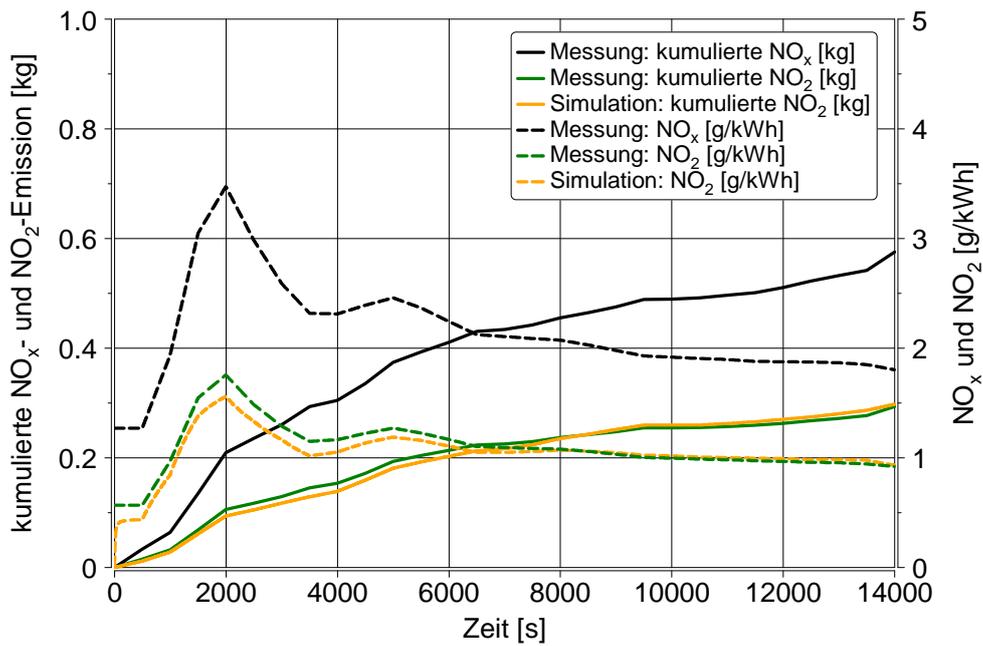


Abbildung A.4: Vergleich der NO₂-Bildungsaktivität des DOCs zwischen Messung und Simulation nach thermischer Alterung für 6.25 h bei 700 °C aus Studie 2

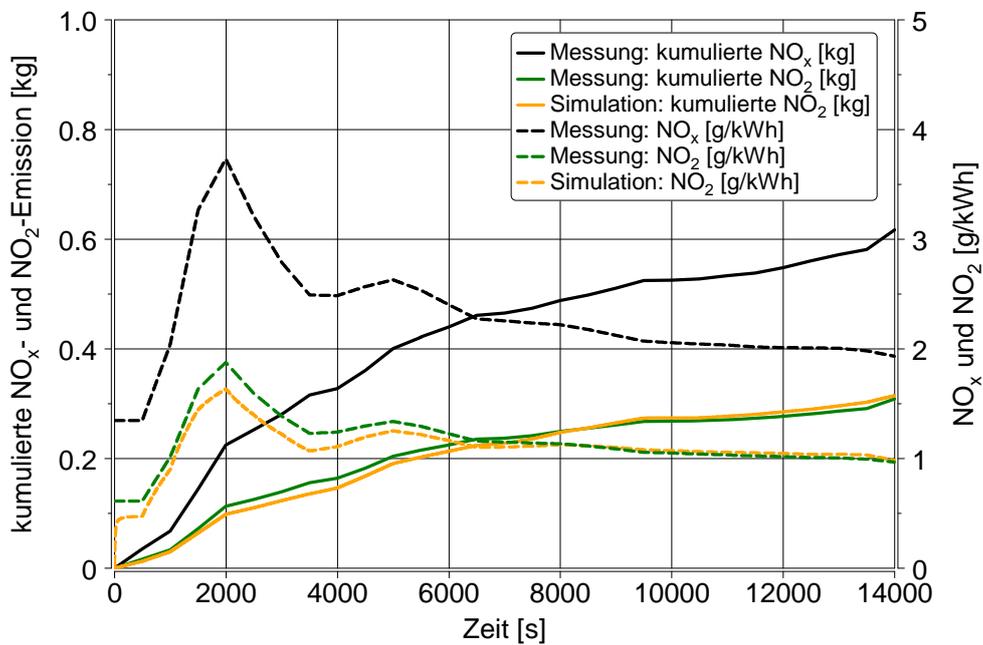


Abbildung A.5: Vergleich der NO₂-Bildungsaktivität des DOCs zwischen Messung und Simulation nach thermischer Alterung für 12.5 h bei 700 °C aus Studie 2

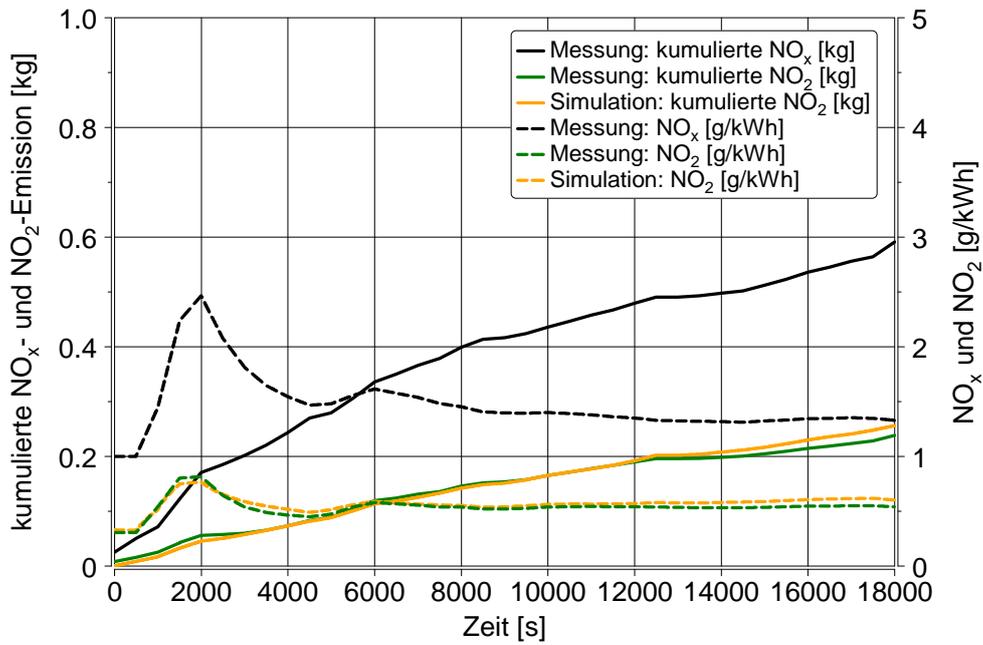


Abbildung A.6: Vergleich der NO₂-Bildungsaktivität zwischen Messung und Simulation nach ca. 5.1 h äquivalenter Alterungszeit bei 700 °C aus Studie 5 im stationären Kennfeld

Literaturverzeichnis

- [1] UMWELTBUNDESAMT: *Strategie für einen nachhaltigen Güterverkehr*. Dessau-Roßlau, 2009.
- [2] UMWELTBUNDESAMT: *Future Diesel: Abgasgesetzgebung Pkw, leichte Nfz und LKW - Fortschreibung der Grenzwerte bei Dieselfahrzeugen*. Berlin, 2003.
- [3] HOHENBERG, G.; ZELENKA, B.: *Herausforderungen für die zukünftige Abgasmesstechnik*. 3. Internationales Forum Abgas- und Partikel-Emissionen, Sinsheim, 2004.
- [4] WALDHELM, A.; BEIDL, C.; SPURK, P.; NOACK, H.-D.; BRÜCK, R.; KONIECZNY, R.; BRUGGER, M.: *Aktives Temperaturmanagement in SCR-Systemen - Anwendungsmöglichkeiten und Betriebsstrategien des elektrisch beheizbaren Katalysators EmiCat®*. 5. Emission Control, Dresden, 2010.
- [5] CHATTERJEE, D.; SCHMEISSER, V.; DEUSCHLE, T.; GÜTHENKE, A.; RAPPE, T.; BURKHARDT, T.: *ExACT User Manual, Version 3.0*. Internes Dokument der Daimler AG, Stuttgart, 2009.
- [6] KOČÍ P.; JIRÁT, J.; KUBÍČEK, M.; MAREK, M.: *XMR User Guide, XMR version 3.2.0*. Institute of Chemical Technology, Department of Chemical Engineering, Internes Dokument der Daimler AG, Prag, 2009.
- [7] BEIDL, C.: *Skriptum Verbrennungskraftmaschinen II*. Institut für Verbrennungskraftmaschinen, Technische Universität Darmstadt, 2010.
- [8] PISCHINGER, S.: *Verbrennungskraftmaschinen II - Vorlesungsumdruck*. Lehrstuhl für Verbrennungskraftmaschinen, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2005.
- [9] MERKER, G.; SCHWARZ, C.: *Grundlagen Verbrennungsmotoren - Simulation der Gemischbildung, Verbrennung, Schadstoffbildung und Aufladung*. Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2009.
- [10] FENIMORE, C. P.: *Formation of Nitric Oxide in Premixed Hydrocarbon Flames*. 13th Symposium (International) on Combustion, 13:373–380, 1971.
- [11] STIESCH, G.; EIGLMEIER, C.; MERKER, G. P.; WIRBELEIT, F.: *Möglichkeiten und Anwendung der phänomenologischen Modellbildung im Dieselmotor*. MTZ Motortechnische Zeitschrift, 60, 1999.

- [12] ZELDOVIC, B.; SADOVNIKOV, P.; FRANK-KAMENETSKI, B.: *The Oxidation of Nitrogen in Combustion and Explosions*. Acta Physicochimica U.R.S.S, 21(4):577–628, 1946.
- [13] LAVOIE, G. A.; HEYWOOD, J. B.; KECK, J. C.: *Experimental and Theoretical Study of Nitric Oxide Formation in Internal Combustion Engines*. Combustion Science and Technology, 1:313–326, 1970.
- [14] GAERTNER, U.; HOHENBERG, G.; DAUDEL, H.; OELSCHLEGEL, H.: *Development and Application of a Semi-Empirical NO_x Model to Various HD Diesel Engines*. Thiesel - Conference on Thermo- und Fluid Dynamic Processes in Diesel Engines, Valencia, 2002.
- [15] GOLLOCH, R.: *Downsizing von Verbrennungsmotoren - Ein wirkungsvolles Konzept zur Kraftstoffverbrauchsreduzierung*. VDI-Buch, Springer Berlin Heidelberg, 2005.
- [16] SCHUBIGER, R. A.; BOULOUCHOUS, K.; EBERLE, M. K.: *Rußbildung und Rußoxidation bei der dieselmotorischen Verbrennung*. MTZ Motortechnische Zeitschrift, 63, 2002.
- [17] PISCHINGER, F.; SCHULTE, H.; HANSEN, J.: *Grundlagen und Entwicklungslinien der dieselmotorischen Brennverfahren*. VDI Berichte Nr. 714, 1988.
- [18] SCHUBIGER, R. A.: *Untersuchungen zur Russbildung und -oxidation in der dieselmotorischen Verbrennung: Thermodynamische Kenngrößen, Verbrennungsanalyse und Mehrfarbendoskopie*. Doktorarbeit, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 2001.
- [19] PFROMMER, T.: *Worldwide Exhaust Emission Standards (GVW > 3,5t)*. Internes Dokument der Daimler AG, Stuttgart, 2008.
- [20] GÄRTNER, U.; WERNER, P.; DITTLER, A.: *Abgastemperaturerhöhung durch nachmotorische Einspritzung von Dieseldieselkraftstoff - eine Analyse der Wirkmechanismen und Potentiale*. Haus der Technik, München, 2007.
- [21] HEIBEL, A.; ZINK, U.: *Lösungen zur Einhaltung der Grenzwerte für Nutzfahrzeugemissionen der nächsten Dekade basierend auf EPA 2007 und EU V*. MTZ Motortechnische Zeitschrift, 68, 2007.
- [22] SPURK, P.; MÜLLER, W.; BEIDL, C.; WEICKGENANT, P.; HOHENBERG, G.: *Abgasnachbehandlung bei Hybridfahrzeugen - welche Anforderungen ergeben sich daraus?* 31. Internationales Wiener Motorensymposium, Wien, 2010.
- [23] SCHMITT, M.; MÜLLER, S.; BEIDL, C.; BERNHARD, R.: *Hybridization of Communal Vehicles*. 5. Internat. MTZ-Fachtagung "Heavy-Duty-, On- und Off-Highway-Motoren", Mannheim, 2010.

- [24] WEICKGENANT, P.; BEIDL, C.; SPURK, P.; MÜLLER, W.: *Specific requirements for emission control in Hybrid Electric vehicles*. VDI-Fachkonferenz Abgasnachbehandlungssysteme, Stuttgart - Bad Cannstatt, 2010.
- [25] GÄRTNER, U.; KOCH, T.; KÖNIG, G.: *Analyse des dieselmotorischen Verbrennungsprozesses zur Potentialbewertung flexibler Einspritzverlaufsformungen*. Internationales Symposium für Verbrennungsdiagnostik AVL, Baden-Baden, 2004.
- [26] SCHOMMERS, J.; STOTZ, M.; SCHNABEL, M.; BREITBACH, H.: *Einspritzpotentiale zukünftiger Diesel-Einspritzsysteme*. 16. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motortechnik, 2007.
- [27] MERKER, G. P.; STIESCH, G.: *Technische Verbrennung, Motorische Verbrennung*. Teubner Stuttgart · Leipzig, 1999.
- [28] LÖSING, K.-H.; LUTZ, R.: *Einhaltung zukünftiger Emissionsvorschriften durch gekühlte Abgasrückführung*. MTZ Motortechnische Zeitschrift, 60:470–475, 1999.
- [29] GÄRTNER, U.; OELSCHLEGEL, H.: *Innermotorische Potentiale zur Partikel-Reduktion bei Heavy-Duty-Dieselmotoren*. AVL Forum Partikelemissionen, Nürnberg, 2002.
- [30] SPICHER, U.: *Homogene Dieselverbrennung mit äußerer und innerer Gemischbildung*. 5. Dresdner Motorenkolloquium, 2003.
- [31] SCHLOZ, E.: *Untersuchungen zur homogenen Dieselverbrennung bei innerer Gemischbildung*. Doktorarbeit, Universität Karlsruhe, 2003.
- [32] GÄRTNER, U.; BINDER, K.: *HCCI im Aufwind - haben heterogene Brennverfahren eine Zukunft?* 5. Dresdner Motorenkolloquium, 2003.
- [33] HARNDORF, H.; STEINBACH, N.; KHATCHIKIAN, P.; DREWES, V.; KUNZ, T.; LOUIS, J.: *Synthetischer versus konventionellem Diesel: Bewertung der Emissionsperspektiven an einem Common Rail Motor unter Einbeziehung von thermodynamischer Analyse und Sprayuntersuchungen*. 3. AVL Forum Abgas- und Partikel-Emissionen, Sinsheim, 2004.
- [34] STEINBACH, N.; HARNDORF, H.; WEBERBAUER, F.; THIEL, M.: *Motorisches Potenzial von synthetischen Dieselmotoren*. MTZ Motortechnische Zeitschrift, 67, 2006.
- [35] HARNDORF, H.; SCHÜMANN, U.; WICHMANN, V.; FINK, C.: *Motorprozessverhalten und Abgasemissionen alternativer Kraftstoffe im Vergleich mit Dieselmotoren*. MTZ Motortechnische Zeitschrift, 69, 2008.
- [36] SCARNEGIE, B.; MILLER, W. R.; BALLMERT, B.; DOELLING, W.; FISCHER, S.: *Recent DPF/SCR Results Targeting US2007 and Euro 4/5 HD Emissions*. SAE Technical Paper Series, 2003-01-0774, 2003.

- [37] LEET, J.; SIMESCU, S.; FROELUND, K.; DODGE, L. G.; ROBERTS, C. E.: *Emissions Solutions for 2007 and 2010 Heavy-Duty Diesel Engines*. SAE Technical Paper Series, 2004-01-0124, 2004.
- [38] GRUDEN, D.: *Umweltschutz in der Automobilindustrie*. Vieweg+Teubner, GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, ISBN 978-3-8348-0404-4. 2008.
- [39] ADAMS, K. M.; CAVATAIO, J. V.; SALE, T.; RIMKUS, W. A.; HAMMERLE, R. H.: *Laboratory Screening of Diesel Oxidation Catalysts and Validation with Vehicle Testing: The Importance of Hydrocarbon Storage*. SAE Technical Paper Series, 962049, 1996.
- [40] HAHN, H. C.; NOWACKI, P.; FUESS, H.: *Influence of Ageing Conditions on the Performance and Structure of Commercial Three-Way Catalysts*. *Top Catal*, 52:2019–2024, 2009.
- [41] ÜNER, D.; KAYA, S.: *CO Oxidation over Mono and Bi-Metallic Sequentially Impregnated Pd-Pt Catalysts*. *Turk J Chem*, 32:645–652, 2008.
- [42] KAYA, S.; ERUNAL, E.; SHALTAFA, R.; ELLIALTIOĞLU, Ş.; ÜNER, D.: *On the Structure Sensitivity of CO Oxidation on Alumina Supported Pd-Pt Bimetallic Catalysts*. *Turk J Chem*, 33:11–21, 2009.
- [43] BECKMANN, R.; ENGELER, W.; MUELLER, E.; ENGLER, B. H.; LEYRER, J.; LOX, E. S.; OSTGATHE, K.: *A New Generation of Diesel Oxidation Catalysts*. SAE Technical Paper Series, 922339, 1992.
- [44] SCHMITT, A.; LENZEN, B.; BEIDL, C.: *Versuchsmethodik zur Entwicklung von Emissionsminderungsstrategien für Heavy-Duty Motoren*. MTZ-Konferenz Heavy Duty-, On- und Off-Highway-Motoren, Friedrichshafen, 2009.
- [45] KRÖCHER, O.: *Aspects of Catalyst Development for Mobile UREA-SCR Systems - from Vanadia-Titania Catalysts to Metal-Exchanged Zeolites*. Past and Present in DeNOx Catalysis: From Molecular Modelling to Chemical Engineering, Elsevier, 2007.
- [46] ELSENER, M.; MADIA, G.; KOEBEL, M.; WOKAUN, A.: *The Effect of an Oxidation Precatalyst on the NO_x Reduction by Ammonia SCR*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41:3512–3517, 2002.
- [47] WENZEL, S.; WAHIDUZZAMAN, S.: *Analytical Study of Effectiveness of a Degreened and Aged DOC as an Oxidation Device for NO under Variable Operating and Inlet Conditions*. SAE Technical Paper Series, 2009-01-0908, 2009.
- [48] PECK, R. S.: *Experimentelle Untersuchung und dynamische Simulation von Oxidationskatalysatoren und Diesel-Partikelfiltern*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 2007.
- [49] TERRES, F.; MICHELIN, J.; WELTENS, H.: *Partikelfilter für Diesel-Pkw*. *MTZ Motor-technische Zeitschrift*, 63, 2002.

- [50] JOHNSON, T. V.: *Diesel Emission Control in Review*. SAE Technical Paper Series, 2007-01-0233, 2007.
- [51] JOHNSON MATTHEY: *The Continuously Regenerating Trap*. <http://ect.jmcatalysts.com>, 2011.
- [52] SCHEJBAL, M.: *Dynamic Behaviour of Complex Catalytic Systems*. Doktorarbeit, Universität Prag, 2009.
- [53] ISHIZAWA, T.; YAMANE, H.; SATOH, H.; SEKIGUCHI, K.; ARAI, M.; YOSHIMOTO, N.; INOUE, T.: *Investigation into Ash Loading and Its Relationship to DPF Regeneration Method*. SAE Technical Paper Series, 2009-01-2882, 2009.
- [54] WALDBÜSSER, N.: *NO_x-Minderung am Pkw-Dieselmotor mit einem Kombinationssystem zur Abgasnachbehandlung*. Doktorarbeit, Universität Kaserslautern, 2005.
- [55] BECKER, C.; REINSCH, B.; STROBEL, M.; FRISSE, H. P.: *Corderit und fortschrittliches Regenerationsmanagement: Der Bosch-Ansatz für eine neue DPF-System-Generation*. 16. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motortechnik, 2007.
- [56] ARAVELLI, K.; HEIBEL, A.: *Improved Lifetime Pressure Drop Management for Robust Cordierite (RC) Filters with Asymmetric Cell Technology (ACT)*. SAE Technical Paper Series, 2007-01-0920, 2007.
- [57] SPURK, P.; PFEIFER, M.; SETTEN, B.; SÖGER, N.; HOHENBERG, G.; GIEZIELT, C.; GARR, G.; BAILEY, O.: *Examination of Engine Control Parameters for the Regeneration of Catalytic-Activated Diesel Particulate Filters in Commercial Vehicles*. SAE Technical Paper Series, 2003-01-3177, 2003.
- [58] PFEIFER, M.; SPRUK, P. C.; SÖGER, N.; KÖGEL, M.; LOX, E.: *Leistungscharakteristik und Dauerhaltbarkeit von katalytischen Dieselpartikelfiltern im PKW Einsatz*. Emission Control, Dresden, 2004.
- [59] GÖRSMANN, C.: *Catalytic coatings for diesel particulate filter regenerations*. Band 97, Seiten 137–160. Haus der Technik Fachbuch, 2008.
- [60] KOCH, T.; GÄRTNER, U.: *Reduktion der Partikelemission kommerzieller Dieselmotoren - inner- und nachmotorische Potentiale*. 7. Dresdner Motorenkolloquium, 2007.
- [61] SPURK, P. C., PFEIFER, M., VAN SETTEN, B., HOHENBERG, G., GIETZELT, C.: *Untersuchungen von motorseitigen Regenerationsmethoden für katalytisch beschichtete Dieselpartikelfilter für den Einsatz im Nutzfahrzeug*. Band 1, Seiten 337–358. 24. Wiener Motorensymposium, 2003.

- [62] HOHENBERG, G.; ZELENKA, B.; WENTZEL, M.; ZELENKA, P.: *Zukünftige Partikelemissionsgrenzwerte und deren messtechnische Erfassung am Beispiel des Dieselpartikelfilters*. AVL Forum Partikelemissionen, Nürnberg, 2002.
- [63] LANZERATH, P.; TRAEBERT, A.; MASSNER, A.; GÄRTNER, U.: *Mechanismen der Desaktivierung von Abgasnachbehandlungssystemen in Nutzfahrzeugen*. 7. FAD-Konferenz, 2009.
- [64] HARNDORF, H.; KHATCHIKIAN, P.; LANGE, J.; KNOPF, M.: *Partikelfilter- und NO_x-Speichertechnologie als EURO IV-Option für Dieselmotoren*. AVL Forum Partikelemissionen, Nürnberg, 2002.
- [65] DACOSTA, H.; SHANNON, C.; SILVER, R.: *Thermal and Chemical Ageing of Particulate Filters*. SAE Technical Paper Series, 2007-01-1266, 2007.
- [66] WERNER, P.: *Nachmotorische Kraftstoffeinspritzung zur Partikelfilterregeneration bei Nfz-Dieselmotoren*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 2009.
- [67] MOLLENHAUER, K.; TSCHÖKE, H.: *Handbuch - Dieselmotoren*. Springer Berlin Heidelberg, 3. neubearbeitete Auflage, 2007.
- [68] MAUS, W.; BRÜCK, R.: *Die Abgasbehandlung für Nutzfahrzeuge - Technologien und Strategien für die Zukunft*. AVL International Commercial Powertrain Conference, 2007.
- [69] KRAMER, J.; PFAHL, U.; BRUESTLE, C.; DIEWALD, R.; HUNTER, G.: *The PM-Metalit: A PM control technology for Tier 4 Off-Highway Applications*. SAE Technical Paper Series, 2009-01-2828, 2009.
- [70] FORZATTI, P.: *Present status and perspectives in de-NO_x SCR catalysis*. Applied Catalysis A, 222:221–236, 2001.
- [71] TRAUTWEIN, P.: *AdBlue as a Reducing Agent for the Decrease of NO_x Emissions from Diesel Engines of Commercial Vehicles*. Research Report 616-1, DGMK, Hamburg, 2003.
- [72] KRÖCHER, O.; DEVADAS, M.; ELSENER, M.; WOKAUN, A.; SÖGER, N.; PFEIFER, M.; DEMEL, Y.; MUSSMANN, L.: *Influence of NO₂ on the selective catalytic reduction of NO with ammonia over Fe-ZSM5*. Applied Catalysis B, 67:187–196, 2006.
- [73] BURKARDT, A.: *Stickstoffoxidminderung nach dem SCR-Verfahren: Untersuchungen zur Struktur und Acidität vanadiumoxidhaltiger Katalysatoren*. Doktorarbeit, Universität Karlsruhe, 2001.
- [74] KOEBEL, M.; ELSENER, M.; MADIA, G.: *Recent Advances in the Development of Urea-SCR for Automotive Applications*. SAE Technical Paper Series, 2001-01-3625, 2001.

- [75] KOEBEL, M.; STRUTZ, E. O.: *Thermal and Hydrolytic Decomposition of Urea for Automotive Selective Catalytic Reduction Systems: Thermochemical and Practical Aspects*. Ind. Eng. Chem. Res., 42:2093–2001, 2003.
- [76] XU, L.; WATKINS, W.; SNOW, R.; GRAHAM, G.; MCCABE, R.; LAMBERT, C.; CARTER, R. O.: *Laboratory and Engine Study of Urea-Related Deposits in Diesel Urea-SCR After-Treatment Systems*. SAE Technical Paper Series, 2007-01-1582, 2007.
- [77] WALZ, C.: *NO_x-Minderung nach dem SCR-Verfahren: Untersuchungen zum Einfluß des NO₂-Anteils*. Doktorarbeit, Universität Karlsruhe, 2000.
- [78] BROLL, P.; MÜLLER, M.; BÜLTE, H.; SCHRAML, S.; HARNDORF, H.: *Combined SCR - integriertes Nachbehandlungssystem für NO_x und Partikel*. 6. FAD-Konferenz, Dresden, 2009.
- [79] MÜLLER, M.; SCHRAML, S.; BROLL, P.; BÜLTE, H.; HARNDORF, H.: *Einsatz von SCR-Katalysatoren für die zusätzliche Oxidation von Kohlenwasserstoffen zur thermischen Regeneration eines Partikelfilters*. 6. Internationales Forum Abgas- und Partikel-Emissionen, 2010.
- [80] SJÖVALL, H.; BLINT, R. J.; GOPINATH, A.; OLSSON, L.: *A Kinetic Model for the Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃ over an Fe-zeolite Catalyst*. Ind. Eng. Chem. Res., 49:39–52, 2010.
- [81] MASSNER, A.: *NO_x-Minderung bei Dieselnutzfahrzeugen mittels Kombination von NO_x-Speicherkatalysator und SCR-Katalysator*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 2009.
- [82] GIRARD, J.; SNOW, R.; CAVATAIO, G.; LAMBERT, C.: *The Influence of Ammonia to NO_x Ratio on SCR Performance*. SAE Technical Paper Series, 2007-01-1581, 2007.
- [83] GIRARD, J. W.; CAVATAIO, G.; LAMBERT, C. K.: *The Influence of Ammonia Slip Catalysts on Ammonia, N₂O and NO_x Emissions for Diesel Engines*. SAE Technical Paper Series, 2007-01-1572, 2007.
- [84] PATCHETT, J.; HÜNNEKES, E.; VAN DER HEIJDEN, P.: *Ammonia Oxidation Catalysts for Mobile SCR Systems*. SAE Technical Paper Series, 2006-01-0640, 2006.
- [85] HAUSBERGER, S.: *N₂O aus mobilen Quellen*. ACCC-Workshop “N₂O und das Kyoto-Ziel“, 1999.
- [86] WADA, K.; SUZUKI, N.; SATOH, N.; MORITA, T.; YAMAGUCHI, S.; OHNO, H.: *Study on Emission Reducing Method with New Lean NO_x Catalyst for Diesel Engines*. SAE Technical Paper Series, 2007-01-1933, 2007.
- [87] ROHR, F.; GRISSTEDT, I.; GÖBEL, U.; MÜLLER, W.; KREUZER, T.: *Untersuchungen zur Dauerhaltbarkeit von NO_x-Nachbehandlungssystemen für Dieselmotoren*. 16. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motortechnik, 2007.

- [88] JACOB, E.: *Perspektiven der mobilen SCR-Technik*. 15. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motortechnik, 2006.
- [89] VRESSNER, A.; GABRIELSSON, P.; GEKAS, I.; SENAR, E.: *Meeting the EURO VI NO_x Emission Legislation using a EURO IV Base Engine and a SCR/ASC/DOC/DPF Configuration in the World Harmonized Transient Cycle*. SAE Technical Paper Series, 2010-01-1216, 2010.
- [90] HODGSON, J., BRÜCK, R., TREIBER, P.: *Fortschritte in der SCR-Technik - die Entwicklung eines neuen Dosiersystems und innovativer Katalysatorträger*. 6. FAD-Konferenz, 2008.
- [91] LANZERATH, P.; TRAEBERT, A.; MASSNER, A.; GÄRTNER, U.: *Auswirkungen der katalytischen Desaktivierung auf die Performance von Abgasnachbehandlungssystemen in Nutzfahrzeugen*. 19. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik, Aachen, 2010.
- [92] BARTHOLOMEW, C. H.: *Mechanisms of catalyst deactivation*. Applied Catalysis A, 212:17–60, 2001.
- [93] BUTT, J. B.; PETERSEN, E. E.: *Activation, Deactivation and Poisoning of Catalysts*. Academic Press Inc., 1988.
- [94] CAROL L. A.; NEWMAN, N. E.; MANN, G. S.: *High temperature deactivation of three-way catalyst*. SAE Technical Paper Series, 892040, 1989.
- [95] KUBSH, J.: *Three-Way Catalyst Deactivation Associated With Oil-Derived Poisons*. Material Aspects in Automotive Catalytic Converters, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002.
- [96] KOLTSAKIS, G. C.; STAMATELOS, A. M.: *Catalytic automotive exhaust aftertreatment*. Progress in Energy and Combustion Science, 23:1–39, 1997.
- [97] MOULIJN, J. A.; VAN DIEPEN, A. E.; KAPTEIJN, F.: *Catalyst deactivation: is it predictable? What to do?* Applied Catalysis A, 212:3–16, 2001.
- [98] KRÖGER, V.: *Poisoning of automotive exhaust gas catalyst - The role of phosphorus in the poisoning phenomena*. Doktorarbeit, University of Oulu, 2007.
- [99] SPURK, P.; SCHÜTZE, F.-W.; PFEIFER, M.; JESKE, G.; LOX, E.: *Untersuchung zur Aktivität und Alterungsbeständigkeit katalytisch aktivierter Dieselpartikelfiltersysteme für PKW*. 2. FAD-Konferenz, Dresden, 2004.
- [100] BRISLEY, R. J.; CHANDLER, G. R.; JONES, H. R.; ANDERSON, P. J.; SHADY, P. J.: *The use of palladium in advanced catalysts*. SAE Technical Paper Series, 950259, 1995.
- [101] YASHNIKA, S. A.; KUZNETSOV, V. V.; ISMAGILOV, Z. R.; USHAKOV, V. V.; DANCHENKO, N. M.; S. P. DENISOV: *Development of monolithic catalysts with low noble metal content for diesel vehicle emission control*. Topics in Catalysis, 30/31, 2004.

- [102] DORNHAUS, F.; PFEIFER, M.; SCHIFFER, M.; SPURK, P.; JESKE, G.: *Neuartige katalytisch aktive Filtertechnologie auf Basis von Platin-Palladium für zukünftige Anwendungen im Pkw*. 5. Internationales Forum Abgas- und Partikel-Emissionen, Ludwigsburg, 2008.
- [103] JOBSON, E.; LAURELL, M.; HOEGBERG, E.; BEMLER, H.; LUNDGREN, S.; WIRMARK, G.; SMELDER, G.: *Deterioration of three-way automotive catalysts. Part I - Steady state and transient emission of aged catalyst*. SAE Technical Paper Series, 930937, 1993.
- [104] KARLSSON, K.: *Materials chemistry 2 course*. Abo Akademi University, 1999.
- [105] BRISLEY, R. J.; O'SULLIVAN, R. D.; WILKINS, A. J. J.: *The effect of high temperature ageing on platinum-rhodium and palladium-rhodium three way catalysts*. SAE Technical Paper Series, 910175, 1991.
- [106] FLYNN, P. C.; WANKE, S.: *Experimental Studies of Sintering of Supported Platinum Catalysts*. Journal of Catalysis, 37:432–448, 1975.
- [107] PIJOLAT, M.; DAUZAT, M.; SOUSTELLE, M.: *Influence of additives and water vapour on the transformation of transition aluminas into alpha alumina*. Journal of Catalysis, 122:71–77, 1987.
- [108] BARTHOLOMEW, C. H.: *Sintering Kinetics of Supported Metals: Perspectives from a Generalized Power Law Approach*. Studies in Surface Science and Catalysis, 88:1–18, 1994.
- [109] TSCHAMBER, V.; YANG, J.; HABERMACHER, D.; GARIN, F.; GILOT, P.: *Effect of sintering on the catalytic activity of a Pt based catalyst for CO oxidation: Experiments and modelling*. Applied Catalysis B, 83:229–239, 2008.
- [110] JOBSON, E.; HOEGBERG, E.; WEBER, K. H.; SMELDER, G.; LUNDGREN, S.; ROMARE, A.; WIRMARK, G.: *Spatially resolved effects of deactivation on field-aged automotive catalysts*. SAE Technical Paper Series, 910173, 1991.
- [111] FORZATTI, P.; LIETTI, L.: *Catalyst deactivation*. Catalysis Today, 52:165–181, 1999.
- [112] RUCKENSTEIN, E.; PULVERMACHER, B.: *Kinetics of crystallite sintering during heat treatment of supported metal catalysts*. AIChE Journal, 19:356–364, 1973.
- [113] FLYNN, P.; WANKE, S.: *Model of Supported Metal Catalysts Sintering. 1. Development of Model*. Journal of Catalysis, 34:390–399, 1974.
- [114] DATYE, A. K.; XU, Q.; KHARAS, K. C.; MCCARTY, J. M.: *Particle size distributions in heterogeneous catalysts: What do they tell us about the sintering mechanism?* Catalysis Today, 111:59–67, 2006.

- [115] BARTHOLOMEW, C. H.; SORENSEN, W. L.: *Sintering Kinetics of Silica- and Alumina-Supported Nickel in Hydrogen Atmosphere*. Journal of Catalysis, 81:131–141, 1983.
- [116] TWIGG, M.: *Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions*. Applied Catalysis B, 70:2–15, 2006.
- [117] GRAHAM, G. W.; JEN, H.-W.; EZEKOYE, O.; KUDLA, R. J.; CHUN, W.; PAN, X.; MCCABE, R. W.: *Effect of alloy composition on dispersion stability and catalytic activity for NO oxidation over alumina-supported Pt-Pd catalysts*. Catalysis Letters, 116:1–8, 2007.
- [118] NAKANE, T.; IKEDA, M.; HORI, M.; BAILEY, O.; MUSSMANN, L.: *Investigation of the Aging Behavior of Oxidation Catalysts Developed for Active DPF Regeneration Systems*. SAE Technical Paper Series, 2005-01-1759, 2005.
- [119] SCHMAL, M.; SOUZA, M. M. V. M.; RESENDE, N. S.; GUIMARÃES, A. L.; PEREZ, C. A.; EON, J. G.; ARANDA, D. A. G.; DIEGUEZ, L. C.: *Interpretation of kinetic data with selected characterizations of active sites*. Catalysis Today, 100:145–150, 2005.
- [120] GRACIA, F.; BOLLMANN, L.; WOLF, E.; MILLER, J.; KROPF, A.: *In situ FTIR, EXAFS, and activity studies of the effect of crystallite size on silica-supported Pt oxidation catalysts*. Journal of Catalysis, 220:382–391, 2003.
- [121] VAN HARDEVELD, R.; HARTOG, F.: *The statics of surface atoms and surface sites on metal crystals*. Surface Science, 15:189–230, 1969.
- [122] ARNBY, K.; ASSIKS, J.; CARLSSON, P.-A.; PALMQVIST, A.; SKOGLUNDH, M.: *The effect of platinum distribution in monolithic catalysts on the oxidation of CO and hydrocarbons*. Journal of Catalysis, 233:176–185, 2005.
- [123] OLSSON, L.; FRIDELL, E.: *The Influence of Pt Oxide Formation and Pt Dispersion on the Reactions $NO_2 \rightleftharpoons NO + 1/2 O_2$ over Pt/Al₂O₃ and Pt/BaO/Al₂O₃*. Journal of Catalysis, 210:340–353, 2002.
- [124] SCHMITZ, P. J.; KUDLA, R. J.; DREWS, A. R.; CHEN, A. E.; LOWE-MA, C. K.; MCCABE, R. W.; SCHNEIDER, W. F.; GORALSKI JR., C. T.: *NO oxidation over supported Pt: Impact of precursor, support, loading, and processing conditions evaluated via high throughput experimentation*. Applied Catalysis B, 67:246–256, 2006.
- [125] DENTON, P.; GIROIR-FENDLER, A.; PRALIAUD, H.; PRIMET, M.: *Role of the Nature of the Support (Alumina or Silica), of the Support Porosity, and of the Pt Dispersion in the Selective Reduction of NO by C₃H₆ under Lean-Burn Conditions*. Journal of Catalysis, 189:410–420, 2000.
- [126] LEE, J.-H.; KUNG, H.: *Effect of Pt dispersion on the reduction of NO by propene over alumina-supported Pt catalysts under lean-burn conditions*. Catalysis Letters, 51:1–4, 1998.

- [127] MULLA, S. S.; CHEN, N.; CUMARANATUNGE, L.; BLAU, G. E.; ZEMLYANOV, D. Y.; DELGASS, W. N.; EPLING, W. S.; RIBEIRO, F. H.: *Reaction of NO and O₂ to NO₂ on Pt: Kinetics and catalyst deactivation*. Journal of Catalysis, 241:389–399, 2006.
- [128] XUE, E.; SESHAN, K.; ROSS, J. R. H.: *Roles of supports, Pt loading and Pt dispersion in the oxidation of NO to NO₂ and of SO₂ to SO₃*. Applied Catalysis B, 11:65–79, 1996.
- [129] HAUFF, K.; TUTTLIES, U.; EIGENBERGER, G.; NIEKEN, U.: *A global description of DOC kinetics for catalysts with different platinum loadings and aging status*. Applied Catalysis B, 100:10–18, 2010.
- [130] TAKAGI, N.; MINAMI, T.; HIRABAYASHI, T.; MATSUMOTO, S.; DOHMAE, K.; NAGAI, Y.; SHINJOH, H.: *Sintering Mechanism of Platinum Supported on Ceria-Based Oxide for Automotive Catalysts*. SAE Technical Paper Series, 2006-01-0413, 2006.
- [131] NAGAI, Y.; HIRABAYASHI, T.; DOHMAE, K.; TAKAGI, N.; MINAMI, T.; SHINJOH, H.; MATSUMOTO, S.: *Sintering inhibition mechanism of platinum supported on ceria-based oxide and Pt-oxide-support interaction*. Journal of Catalysis, 242:103–109, 2006.
- [132] CABELLO GALISTEO, F.; MARISCAL, R.; LÓPEZ GRANADOS, M.; FIERRO, J. L. G.; DALEY, R. A.; ANDERSON, J. A.: *Reactivation of sintered Pt/Al₂O₃ oxidation catalysts*. Applied Catalysis B, 59:227–233, 2005.
- [133] NEYESTANAKI, A. K.; KLINGSTEDT, F.; SALMI, T.; MURZIN, D. Y.: *Deactivation of post-combustion catalysts, a review*. Fuel, 83:395–408, 2004.
- [134] HECK, R. M.; FARRAUTO, R. J.: *Catalytic Air Pollution Control*. Van Nostrand Reinhold, NY, 1995.
- [135] LANZERATH, P.; GUETHENKE, A.; MASSNER, A.; GAERTNER, U.: *Analytical investigations on ageing phenomena of catalytic exhaust gas aftertreatment components*. Catalysis Today, 147S:265–270, 2009.
- [136] THEVENIN, P. O.; ERSSON, A. G.; KUSAR, H. M. J.; MENON, P. G.; JÄRAS, S. G.: *Deactivation of high temperature combustion catalysts*. Applied Catalysis A, 212:189–197, 2001.
- [137] QI, G.; WANG, Y.; YANG, R. T.: *Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia over ZSM-5 Based Catalysts for Diesel Engine Applications*. Catal Lett, 121:111–117, 2008.
- [138] PIETERSE, J. A. Z.; PIRNGRUBER, G. D.; VAN BOKHOVEN, J. A.; BOONEVELD, S.: *Hydrothermal stability of Fe-ZSM-5 and Fe-BEA prepared by wet ion-exchange for N₂O decomposition*. Applied Catalysis B, 71:16–22, 2007.
- [139] CHENG, Y.; HOARD, J.; LAMBERT, C.; KWAK, J. H.; PEDEN, C. H. F.: *NMR studies of Cu/zeolite SCR catalysts hydrothermally aged with urea*. Catalysis Today, 136:34–39, 2008.

- [140] CHENG, Y.; XU, L.; HANGAS, J.; JAGNER, M.; LAMBERT, C.: *Laboratory Postmortem Analysis of 120k mi Engine Aged Urea SCR Catalyst*. SAE Technical Paper Series, 2007-01-1579, 2007.
- [141] VERDIER, C.; ROHART, E.; BRADSHAW, H.; HARRIS, D.; BICHON, PH.; DELAHAY G.: *Acidic Zirconia Materials for Durable NH₃-SCR deNO_x Catalysts*. SAE Technical Paper Series, 2008-01-1022, 2008.
- [142] ANGELIDIS, T. N.; SKLAVOUNOS, S. A.: *A SEM-EDS study of new and used automotive catalysts*. Applied Catalysis A, 133:121–132, 1995.
- [143] BABA, N.; YOKOTA, K.; MATSUNAGA, S.; KOJIMA, S.; OHSAWA, K.; ITO, T.; DOMYO, H.: *Numerical Simulation of Deactivation Process of Three-way Catalytic Converters*. SAE Technical Paper Series, 2000-01-0214, 2000.
- [144] KRÖGER, V.; HIETIKKO, M.; ANGOVE, D.; FRENCH, D.; LASSI, U.; SUOPANKI, A.; LAITINEN, R.; KEISKI, R. L.: *Effect of phosphorus poisoning on catalytic activity of diesel exhaust gas catalyst components containing oxide and Pt*. Topics in Catalysis, 42-43, 2007.
- [145] MOLDOVAN, M.; RAUCH, S.; MORRISON, G. M.; GOMEZ, M.; PALACIOS, M. A.: *Impact of ageing on the distribution of platinum group elements and catalyst poisoning elements in automobile catalysts*. Surf. Interface Anal., 35:354–359, 2003.
- [146] TWIGG, M. V.; COLLINS, N. R.; MORRIS, D.; O'CONNELL, T. J.; BALL, I. L.; ARROWSMITH, S.; CASSIDY, L.; WRENCH, P.: *The Effect of Phosphorus and Boron Lubricant Oil Additives on Catalyst and Engine Durability*. SAE Technical Paper Series, 2004-01-1888, 2004.
- [147] BOND, G. C.: *Heterogeneous catalysis*. Oxford: Clarendon Press, 1987.
- [148] LANDESANSTALT FÜR UMWELT BADEN-WÜRTTEMBERG (HRSG.): *Katalytische Oxidation in der Gasphase*. Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz, Baden-Württemberg, Karlsruhe, 1996.
- [149] CABELLO GALISTEO, F.; LARESE, C.; MARISCAL, R.; LÓPEZ GRANADOS, M.; FIERRO, J. L. G.; FERNÁNDEZ-RUIZ, R.; FURIÓ, M.: *Deactivation on vehicle-aged diesel oxidation catalysts*. Topics in Catalysis, 30/31, 2004.
- [150] HU, L.; WILLIAMS, S.: *Sulfur Poisoning and Regeneration of Pd Catalyst under Simulated Emission Conditions of Natural Gas Engine*. SAE Technical Paper Series, 2007-01-4037, 2007.
- [151] LASSI, U.: *Deactivation Correlations of Pd/Rh Three-way Catalysts Designed for Euro IV Emissions Limits: Effect of Ageing Atmosphere, Temperature and Time*. Doktorarbeit, University of Oulu, 2003.

- [152] RABINOWITZ, H. N.; TAUSTER, S. J.; HECK, R. M.: *The effects of sulfur & ceria on the activity of automotive Pd/Rh catalysts*. Applied Catalysis A, 212:215–222, 2001.
- [153] LAMPERT, J. K.; SHAHJAHAN KAZI, M.; FARRAUTO, R. J.: *Palladium catalyst performance for methane emissions abatement from lean burn natural gas vehicles*. Applied Catalysis B, 21:1–223, 1997.
- [154] BECK, D. D.: *Impact of Sulfur on Three-Way Automotive Catalyst Performance and Catalyst Diagnostics Catalyst Deactivation*. Proceedings of the 7th International Symposium, 1997.
- [155] RIEDEL, E.: *Anorganische Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1990.
- [156] *Daimler Trucks und Umicore Automotive Catalysts: "DOC-Vergiftung"*. Internes Dokument der Daimler AG, Stuttgart, 2009.
- [157] COLBOURNE, D.; LEONHARDT, H.; MACHATSCHEK, F.: *New Engine Oil Technology for Low Emission Heavy Duty Diesel Engines*. Haus der Technik Fachbuch, 97:306–314.
- [158] KUMAR, S. V.; ROGALO, J.; DEEBA, M.; BURK, P. L.; SARDESAL, P.: *Simulation of Phosphorus poisoning and deactivation of TWC catalysts*. SAE Technical Paper Series, 280023, 2004.
- [159] ROKOSZ, M. J.; CHEN, A. E.; LOWE-MAC, C. K.; KUCHEROV, A. V.; BENSON, D.; PAPUTA PECK, M. C.; MCCABE, R. W.: *Characterization of phosphorus-poisoned automotive exhaust catalysts*. Applied Catalysis B, 33:205–215, 2001.
- [160] BUNTING, B. G.; MORE, K.; LEWIS, S.; TOOPS, T.: *Phosphorous Poisoning and Phosphorous Exhaust Chemistry with Diesel Oxidation Catalysts*. SAE Technical Paper Series, 2005-01-1758, 2005.
- [161] WINKLER, A.; FERRI, D.; AGUIRRE, M.: *The influence of chemical and thermal aging on the catalytic activity of a monolithic diesel oxidation catalyst*. Applied Catalysis B, 93:177–184, 2009.
- [162] ANDERSSON, J.; ANTONSSON, M.; EURENIUS, L.; OLSSON, E.; SKOGLUNDH, M.: *Deactivation of diesel oxidation catalysts: Vehicle- and synthetic aging correlations*. Applied Catalysis B, 72:71–81, 2007.
- [163] BARDASZ, E.; MACKNEY, D.; BRITTON, N.; KLEINSCHKE, G.; OLOFSSON, K.; MURRAY, I.; WALKER, A. P.: *Investigations of the Interactions between Lubricant-derived Species and Aftertreatment Systems on a State-of-the-Art Heavy Duty Diesel Engine*. SAE Technical Paper Series, 2003-01-1963, 2003.

- [164] LANZERATH, P.; GUETHENKE, A.; MASSNER, A.; GAERTNER, U.: *Performance deterioration of catalytic exhaust gas aftertreatment components*. 8th International Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control - CAPoC8, Brüssel, 2009.
- [165] KAIRIES, D.: *Katalysatoralterung mit Schwerpunkt Katalysatorvergiftung*. Abschlussbericht über das Vorhaben Nr. 774, Heft R523, Informationstagung Motoren, Frankfurt, 2004.
- [166] BRETT, P. S.; NEVILLE, A. L.; PRESTON, W. H.; WILLIAMSON, J.: *An Investigation into Lubricant Related Poisoning of Automotive Three-Way Catalysts and Lambda Sensors*. SAE Technical Paper Series, 890490, 1989.
- [167] NAGATA, M.; TANAKA, Y.: *Modeling of Phosphorus Poisoning Phenomena over Diesel Oxidation Catalysts*. SAE Technical Paper Series, 2010-01-0884, 2010.
- [168] KERN, P.; KLIMCZAK, M.; LUCAS M.: *Diesekatalysatordeaktivierung I + II - Untersuchung der Deaktivierung von NH₃-SCR- und NO-Oxidationskatalysatoren durch anorganische Gifte*. Abschlussbericht über das Vorhaben Nr. 882 + 957, Heft 878, Frankfurt am Main, 2009.
- [169] EATON, S. J.; BUNTING, B. G.; TOOPS, T. J.; NGUYEN, K.: *The Roles of Phosphorus and Soot on the Deactivation of Diesel Oxidation Catalysts*. SAE Technical Paper Series, 2009-01-0628, 2009.
- [170] KANERVA, T.; KRÖGER, V.; RAHKAMAA-TOLONEN, K.; VIPPOLA, M.; LEPISTÖ, T.; KEISKI, R. L.: *Structural changes in air aged and poisoned diesel catalysts*. Topics in Catalysis, 45, 2007.
- [171] WALKER, A. P.; BLAKEMANN, P. G.; ILKENHANS, T.; MAGNUSSON, B.; McDONALD, A. C.; KLEIJWEGT, P.; STUNNENBERG, F.; SANCHEZ, P.: *The Development and In-Field Demonstration of Highly Durable SCR Catalyst Systems*. SAE Technical Paper Series, 2004-01-1289, 2004.
- [172] CHENG, Y.; MONTREUIL, C.; CAVATAIO, G.; LAMBERT, C.: *Sulfur Tolerance and DeSO_x Studies on Diesel SCR Catalysts*. SAE Technical Paper Series, 2008-01-1023, 2008.
- [173] BLAKEMANN, P.; ARNBY, K.; MARSH, P.; NEWMANN, C.; SMELDER, G.: *Optimization of an SCR Catalyst System to meet EUIV Heavy Duty Diesel Legislation*. SAE Technical Paper Series, 2008-01-1542, 2008.
- [174] THEIS, J. R.: *The Poisoning and Desulfation Characteristics of Iron and Copper SCR Catalysts*. SAE Technical Paper Series, 2009-01-0900, 2009.
- [175] SHIBATA, M.; NAGATA, H.; TAKESHIMA, S.; HOSHINO, K.: *A Study of Engine Oil Consumption Effects on Zeolithe-type SCR Catalysts Durability*. SAE Technical Paper Series, 2007-01-1924, 2007.

- [176] KOEBEL, M.; ELSENER, M.; GIUSEPPE, M.: *NO_x-Verminderung in Dieselabgasen mit Harnstoff-SCR bei tiefen Temperaturen*. MTZ Motortechnische Zeitschrift, 62, 2001.
- [177] JEN, H.-W.; GIRARD, J. W.; CAVATAIO, G.; JAGNER, M. J.: *Detection, Origin and Effect of Ultra-Low Platinum Contamination on Diesel-SCR Catalysts*. SAE Technical Paper Series, 2008-01-2488, 2004.
- [178] CAVATAIO, G.; JEN, H.-W.; GIRARD, J. W.; DOBSON, D.; WARNER, J. R.; LAMBERT, C. K.: *Impact and Prevention of Ultra-Low Contamination of Platinum Group Metals on SCR Catalysts Due to DOC Design*. SAE Technical Paper Series, 2009-01-0627, 2009.
- [179] HERTZBERG, A.; MOEHRMANN, W.; MUELLER-LUNZ, S.; PELZ, N.; WENNINGER, G.; GIVENS, W. A.; BUCK, W. H.; JACKSON, A.; KALDOR, A.: *Evaluation of Lubricant Compatibility with Diesel After-Treatment Devices*. International Colloquium Tribology, 14:1283–1297, 2004.
- [180] MCGEEHAN, J.; YEH, S.; RUTHERFORD, J.; COUCH, M.; OTTERHOLM, B.; HINZ, A.; WALKER, A.: *Analysis of DPF Incombustible Materials From Volvo Trucks Using DPF-SCR-Urea With API CJ-4 and API CI-4 PLUS Oils*. SAE Technical Paper Series, 2009-01-1781, 2009.
- [181] LANZERATH, P.; BENZ, P.; GÄRTNER, U.: *Bewertung des Sulfatascheanteils auf die Aschebildung*. Bisher unveröffentlichte Untersuchungen, 2010.
- [182] HEYMER, H.; KLEMM, H.: *Charakterisierung von Ascheproben aus gelaufenen Partikelfiltern*. Internes Dokument für die Daimler AG, Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme, Dresden, 2008.
- [183] [HTTP://WWW.DIESELNET.COM](http://www.dieselnet.com): *Deactivation of Diesel Catalyst*. 2010.
- [184] *Operating Instructions OM 926 LA*. Internes Dokument der Daimler AG, Stuttgart, 2006.
- [185] HOLLERS, J. M.: *Moderne Methoden in der Spektroskopie*. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden, 1995.
- [186] KOMMISSION REINHALTUNG DER LUFT (KRdL) IM VDI UND DIN - NORMENAUSSCHUSS: *Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid mit Chemilumineszenz; DIN EN 14211*. VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, 5, 2005.
- [187] KOMMISSION REINHALTUNG DER LUFT (KRdL) IM VDI UND DIN - NORMENAUSSCHUSS: *Messen der Konzentration von Gesamt-C und Methan-C mit dem Flammenionisationsdetektor (FID); VDI 3481 Blatt 4 (Technische Regel)*. VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, 5, 2007.

- [188] KOMMISSION REINHALTUNG DER LUFT (KRdL) IM VDI UND DIN - NORMENAUSSCHUSS: *Emissionen aus stationären Quellen - Bestimmung der Massenkonzentration von Kohlenmonoxid (CO) - Referenzverfahren: Nicht-dispersive Infrarotspektrometrie; Deutsche Fassung EN 15058:2006*. VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, 5, 2006.
- [189] KOMMISSION REINHALTUNG DER LUFT (KRdL) IM VDI UND DIN - NORMENAUSSCHUSS: *Messen von Innenraumluftverunreinigungen-Messstrategie für Kohlendioxid; VDI 4300 Blatt 9 (Technische Regel)*. VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, 5, 2005.
- [190] KOMMISSION REINHALTUNG DER LUFT (KRdL) IM VDI UND DIN - NORMENAUSSCHUSS: *Messen gasförmiger Emissionen - Messen von Distickstoffmonoxid - Automatisches infrarotspektrometrisches Verfahren; VDI 2469 Blatt 2 (Technische Regel)*. VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, 5, 2005.
- [191] KOMMISSION REINHALTUNG DER LUFT (KRdL) IM VDI UND DIN - NORMENAUSSCHUSS: *Emissionen aus stationären Quellen - Bestimmung der Volumenkonzentration von Sauerstoff (O₂) - Referenzverfahren - Paramagnetismus; Deutsche Fassung EN 14789:2005*. VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, 5, 2006.
- [192] SIEMENS: *In-situ Laser-Gasanalytoren LDS 6*. Betriebsanleitung, 2008.
- [193] LANZERATH, P.; GÄRTNER, U.; MASSNER, A.; TRAEBERT, A.: *Auswirkung der katalytischen Desaktivierung auf die Leistungsfähigkeit eines AGN-Systems mit aktiver DPF- Regenerationsstrategie am Beispiel eines Nfz*. VDI-Fachkonferenz Abgasnachbehandlungssysteme, Stuttgart - Bad Cannstatt, 2010.
- [194] MASSNER, A.; GÄRTNER, U.; KEMMNER, M.: *Herausforderungen beim Einsatz von Dieselpartikelfiltern in kombinierten Abgasnachbehandlungssystemen im Nutzfahrzeugbereich - Grundlegende Zusammenhänge der Partikelfilterauslegung und Betriebsstrategie*. 6. Internationales AVL Forum Abgas- und Partikel-Emissionen, Ludwigsburg, 2010.
- [195] GÄRTNER, U.; MASSNER, A.; KEMMNER, M.: *Oxidationskatalysator und Partikelfilter in Kombination mit SCR-Katalysator - Grundlagen und Betriebsstrategie*. 8. FAD-Konferenz, Dresden, 2010.
- [196] ATKINS, P.: *Physikalische Chemie*. VCH, Weinheim, 2. Auflage, 1996.
- [197] BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E.: *Adsorption of gases in multimolecular layers*. J. Am. Chem. Soc., 60:309–319, 1938.
- [198] KNAFL, A.; BUSCH, S. B.; HAN, M.; BOHAC, S. V.; ASSANIS, D. N.; SZYMKOWICZ, P. G.; BLINT, R. D.: *Characterizing Light-Off Behavior and Species-Resolved Conversion Efficiencies during In-Situ Diesel Oxidation Catalyst Degreening*. SAE Technical Paper Series, 2006-01-0209, 2006.

- [199] SPURK, P. C.; FRANTZ, S.; SCHÜTZE, F.-W.; NOACK, H.-D.; MÜLLER, W.: *Die NO₂-Bildung am DOC/DPF-System - Eine Systemanalyse*. 6. Internationales AVL Forum Abgas- und Partikel-Emissionen, Ludwigsburg, 2010.
- [200] SALOMONS, S. J.: *Kinetic Models for a Diesel Oxidation Catalyst*. Doktorarbeit, University of Alberta, Canada, 2008.
- [201] HAUFF, K.; BOLL, W.: *Katalysator-Simulation, Korrelation und Modellierung des Katalysatorumsatzverhaltens bei Variation der Edelmetallbeladung und des Alterungszustandes*. Abschlussbericht über das Vorhaben Nr. 953, Heft 921-2010, Frankfurt am Main, 2009.
- [202] DESPRÉS, J.; ELSENER, M.; KOEBEL, M.; KRÖCHER, O.; SCHNYDER, B.; WOKAUN, A.: *Catalytic oxidation of nitrogen monoxide over Pt/SiO₂*. Applied Catalysis B, 50:73–82, 2004.
- [203] BHATIA, D.; MCCABE, R. W.; HAROLD, M. P.; BALAKOTAIAH, V.: *Experimental and kinetic study of NO oxidation on model Pt catalysts*. Journal of Catalysis, 266:106–119, 2009.
- [204] YOSHIDA, H.; YAZAWA, Y.; HATTORI, T.: *Effects of support and additive on oxidation state and activity of Pt catalyst in propane combustion*. Catalysis Today, 87:19–28, 2003.
- [205] HAUPTMANN, W.; VOTSMEIER, M.; GIESHOFF, J.; DROCHNER, A.; VOGEL, H.: *Inverse hysteresis during the NO oxidation on Pt under lean conditions*. Applied Catalysis B, 93:22–29, 2009.
- [206] MORLANG, A.; NEUHAUSEN, U.; KLEMENTIEV, K. V.; SCHÜTZE, F.-W.; MIEHE, G.; FUESS, H.; LOX, E. S.: *Bimetallic Pt/Pd diesel oxidation catalysts, Structural characterization and catalytic behaviour*. Applied Catalysis B, 60:191–199, 2005.
- [207] PETASCH, U.; KLEMM, H.: *Post Analysis von DOC*. Internes Dokument für die Daimler AG, Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme, Dresden, 2008.
- [208] MAMMITZSCH, L.; KLEMM, H.: *Post Mortem Analyse an DOC*. Internes Dokument für die Daimler AG, Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme, Dresden, 2011.
- [209] BITTERMANN, A.; KRANAWETTER, E.; KRENN, J.; LADEIN, B.; EBNER, T.; ALTENSTRASSER, H.; KOEGELER, H.-M.; GSCHWEITL, K.: *Emissionsauslegung des dieselmotorischen Fahrzeugantriebs mittels DoE und Simulationsrechnung*. MTZ Motortechnische Zeitschrift, 65(6):466–474, 2004.
- [210] MITTERER, A.; ZUBER-GOOS, F.: *Modellgestützte Kennfeldoptimierung - Ein neuer Ansatz zur Steigerung der Effizienz in der Steuergeräteapplikation*. ATZ Automobiltechnische Zeitschrift, 102(3):188–194, 2000.

- [211] RÜCKERT, J.; RICHERT, F.; SCHLOSSER, A.; ABEL, D.; HERRMANN, O. E.; PISCHINGER, S.: *Ein modellgestützter Ansatz zur Regelung von Ladedruck und AGR-Rate beim Nutzfahrzeug-Dieselmotor*. *Automatisierungstechnik*, 53(2):79–86, 2005.
- [212] STAMATELOS, A. M.; KOLTSAKIS, C. G.; KANDYLAS, I. P.: *Computergestützter Entwurf von Abgas-Nachbehandlungskonzepten Teil 2: Dieselmotoren*. *MTZ Motortechnische Zeitschrift*, 60(3):194–204, 1999.
- [213] GÜTHENKE, A.; CHATTERJEE, D.; WEIBEL, M.; KRUTZSCH, B.; KOČI, P.; MAREK, M.; NOVA, I.; TRONCONI, E.: *Current status of modeling lean exhaust gas aftertreatment catalysts*. *Advances in Chemical Engineering*, 33:103–211, 280–283, 2008.
- [214] HAUPTMANN, W.; DROCHNER, A.; VOGEL, H.; VOTSMEIER, M.; GIESHOFF, J.: *Global kinetic models for the oxidation of NO on platinum under lean conditions*. *Topics in Catalysis*, 42-43:157–160, 2007.
- [215] SAMPARA, C.; BISSETT, E.; CHMIELEWSKI, M.; ASSANIS, D.: *Industrial & Engineering Chemistry Research*. *Topics in Catalysis*, 46:7993–8003, 2007.
- [216] KOOP, J.; DEUTSCHMANN, O.: *Detailed surface reaction mechanism for Pt-catalyzed abatement of automotive exhaust gases*. *Applied Catalysis B*, 91:47–58, 2009.
- [217] KLEPPMANN, W.: *Taschenbuch Versuchsplanung, Produkte und Prozesse optimieren*. Carl Hanser Verlag, München Wien, 3. Auflage, 2003.
- [218] DIEWALD, R.; MATHIS, P.; BACHLER, J.; RZEHORSKA, M.; BEK, B.: *Eine neue Applikationsmethodik zur beschleunigten Bedatung von Partikelfiltersystemen*. *Design of Experiments (DOE) in der Motorenentwicklung*, Haus der Technik Fachbuch Band, 26:127–142, expert Verlag, 2003.
- [219] NAGASHIMA, K.; NAGATA, M.: *Modeling of Catalyst Sintering and Study of Accelerated Aging Based on Pt/Al₂O₃ as a Model Catalyst*. *SAE Technical Paper Series*, 2007-01-1134, 2007.
- [220] CHATTERJEE, D.; BURKHARDT, T.; RAPPE, T.; GÜTHENKE, A.; WEIBEL, M.: *Numerical Simulation of DOC+DPF+SCR Systems: DOC Influence on SCR Performance*. *SAE Technical Paper Series*, 2008-01-0867, 2008.
- [221] RAMANATHAN, K.; BALAKOTAIAH, V.; WEST, D. H.: *Light-off criterion and transient analysis of catalytic monoliths*. *Chem. Eng. Sci.*, 58:1381–1405, 2003.
- [222] KRYL, D.; KOČI P.; KUBÍČEK, M.; MAREK, M.; MAUNULA, T.; HÄRKÖNEN, M.: *Catalytic Converters for Automobile Diesel Engines with Adsorption of Hydrocarbons on Zeolites*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44:9524–9534, 2005.

- [223] VOLTZ, S. E.; MORGAN, C. R.; LIEDERMAN, D.; JACOB, S. M.: *Kinetic Study of Carbon Monoxide and Propylene Oxidation on Platinum Catalysts*. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 12:294–301, 1973.
- [224] WEST, A. R.: *Grundlagen der Festkörperchemie*. VCH Verlag, 1992.
- [225] FERRI, D.; WEIDENKAFF, A.: *Charakterisierung von Washcoat*. Internes Dokument für die Daimler AG, Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt, Dübendorf, 2009.
- [226] MORTIMER, C. E.: *Chemie - Das Basiswissen der Chemie*. Geor Thieme Verlag, Stuttgart, 7. korrigierte Auflage, 2001.
- [227] SCHWISTER, K.: *Taschenbuch der Chemie*. Fachbuchverlag Leipzig im Carl-Hanser-Verlag, 1999.
- [228] CULLITY, B. D.: *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley, Reading, MA, 1978.
- [229] SERWICKA, E. M.: *Surface area and porosity, X-ray diffraction and chemical analyses*. Catalysis Today, 56:335–346, 2000.
- [230] KOOP, J.: *Detaillierte Modellierung der Pt-katalysierten Schadstoffminderung in Abgasen moderner Verbrennungsmotoren*. Doktorarbeit, Universität Karlsruhe, 2008.
- [231] SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PEROTTI, R. A.: *Reporting Physisorption Data for Gas/Solids Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity*. Pure & Appl. Chem., 57:603–619, 1985.
- [232] DIN ISO 9277: *Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach dem BET-Verfahren (ISO 9277:1995)*. Deutsche Normen, 2003.
- [233] ANDERSON, J.; FERNANDEZ GARCIA, M.: *Supported Metals in Catalysis*. Imperial College Press, 2005.
- [234] CAMMANN, K.: *Instrumentelle Analytische Chemie: Verfahren, Anwendungen, Qualitätssicherung*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2001.
- [235] DIN EN ISO 12677: *Chemische Analyse von feuerfesten Erzeugnissen durch Röntgenfluoreszenz - Schmelzaufschluss-Verfahren (ISO 12677:2003)*. Deutsche Normen, 2003.
- [236] BJÖRK, Ä.: *Numerical Methods for Least Squares Problems*. Siam, Philadelphia, 1996.
- [237] ENZMANN, D.: *Vorlesungsunterlagen: Statistik I, Diagnostik von Regressionsmodellen*. Fachbereich Sozialwissenschaften, Universität Hamburg, 2009.
- [238] WEMBER, T.: *Technische Statistik und statistische Versuchsplanung*. Skript von Dr. Theo Wember, Version 7.2, 2001.

Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.