

1. Einleitung

Im Zuge steigender Kraftstoffpreise und der Zielsetzung der Europäischen Kommission, die Kohlendioxid-Emissionen von Personenkraftwagen ab 2020 auf ein Flottenmittel von 95 g/km zu begrenzen, wird auch in Zukunft der Dieselmotor eine bedeutende Rolle als Fahrzeugantrieb beibehalten. Zwar sind auch auf dem Gebiet der Ottomotoren bemerkenswerte Fortschritte hinsichtlich des Kraftstoffverbrauches und der Erhöhung der Drehmomente, insbesondere im Bereich niedriger Drehzahlen, erzielt worden, prinzipbedingt bleibt jedoch der Dieselmotor die Wärmekraftmaschine mit dem höheren Wirkungsgrad. Der grundsätzlich höhere Wirkungsgrad des Dieselmotors gegenüber dem Ottomotor begründet sich über wenige thermodynamische Parameter, wie:

- ein hohes Verdichtungsverhältnis, im Allgemeinen größer als 14
- ein Arbeitsprozess, bei dem das globale Luftverhältnis immer größer 1 ist
- eine stets fehlende Androsselung der Frischgasladung

Kurzzeitige Sonderbetriebszustände, wie z.B. der Partikelfilter-Regenerationsbetrieb, sind bei dieser Betrachtung ausgenommen.

Beim Ottomotor erweist sich insbesondere der Betrieb mit einem globalen Luftverhältnis deutlich größer 1 sowie die vollständige Entdrosselung als schwierig und ist bisher nicht in allen Drehzahl- und Lastpunkten gelungen. Die Ausweitung dieses Bereiches ist Gegenstand der Forschung im Ottomotorenbereich.

Als globales Luftverhältnis λ_{global} wird hier und im weiteren Verlauf das brennraumglobale Luftverhältnis angesehen, das sich am Ende der Verbrennung im Zylinder einstellt. Wenn Spülverluste während der Ventilüberschneidungsphase ausgeschlossen werden können ist dies identisch mit dem Luftverhältnis, welches sich aus einer Abgasanalyse gewinnen lässt. Es unterscheidet sich aber von dem nach DIN 1940 definiertem Luftverhältnis λ das sich rein über die dem Motor zugeführten Brennstoff- und Luftmassen definiert. In diesem Luftverhältnis sind alle Luft- und Brennstoffmassen enthalten, unabhängig ob sie zur Bildung von Verbrennungsgas im Zylinder beitragen oder nicht. Im Folgenden wird im Zusammenhang mit Luftverhältnissen kleiner bzw. größer 1 auch der Begriff „fett“ bzw. „mager“ verwendet.



Der Dieselmotor besitzt gegenüber dem Ottomotor noch weitere anwendungsbedingte Wirkungsgradvorteile, dies sind speziell:

- die fehlende Gemischanfettung bei hohen Motorleistungen (Bauteilschutz)
- die fehlende Gemischanfettung in Warmlaufphasen
- sowie fehlende Klopferscheinungen bei hohen Motorlasten (gute Downsizing-Eignung beim Dieselmotor, d.h. Voraussetzung für hohe Aufladung).

Betrachtet man die in naher Zukunft rückläufige Verfügbarkeit fossiler Kraftstoffe, so wird die zunehmende Substitution dieser Kraftstoffe durch alternative Kraftstoffe, wie beispielsweise „Biomass to Liquid“ (BTL), stark an Bedeutung gewinnen. Hierdurch ergibt sich u. U. ein weites Spektrum der Kraftstoffeigenschaften [1.1]. Der Dieselmotor bringt durch seine Kompressionszündung die besten Voraussetzungen für eine Vielstofftauglichkeit mit, bzw. kann gut an diese Situation angepasst werden. Hierbei bleibt der hohe Wirkungsgrad erhalten.

Zusammenfassend ist daher zu sagen, dass der Dieselmotor auch in Zukunft sein Potential als eine der effizientesten Wärmekraftmaschinen behaupten kann und es lohnenswert ist, die Forschung und Entwicklung an diesem Motorkonzept weiter voranzutreiben.

Neben der Kohlendioxid-Emissions-Begrenzung werden auch die zulässigen Grenzwerte der Abgasschadstoffe im eigentlichen Sinne, wie Kohlenmonoxid, unverbrannte Kohlenwasserstoffe, Stickoxide und Partikel ständig verringert. So wird z. B. in der europäischen Union mit Einführung der Abgasnorm „Euro 6“ zum ersten September 2014 (für die Typzulassung) die Einhaltung des Stickoxid-Grenzwert von 60 mg/km für PKW mit Ottomotoren und 80 mg/km für PKW mit Dieselmotoren vorgeschrieben. Unverändert bleibt der ab der Abgasnorm „Euro 5 b“ für PKW mit direkteinspritzenden Ottomotoren und Dieselmotoren gültige Partikelgrenzwert von 4.5 mg/km.

Die außermotorische Reduzierung der Rohemissionen findet für gasförmige Stoffe mit Hilfe von Katalysatoren statt. Kohlenmonoxid und unverbrannte Kohlenwasserstoffe werden mittels Oxidationskatalysatoren wirksam reduziert. Zur Reduzierung der Partikelemissionen kommen verschiedene Filtersysteme zum Einsatz, wobei Abscheidungsgrade größer als 95 Prozent möglich sind. Diese Systeme sind bei Neuwagen mit Dieselmotor, die die Abgasnorm „Euro 5“ erfüllen, Stand der Technik. Zur Reduzierung der Stickoxid-Emissionen von mager betriebenen Verbrennungsmoto-



ren werden SCR-Systeme oder alternativ NO_x -Speicherkatalysatorsysteme verwendet.

Bei einem NO_x -Speicherkatalysatorsystem handelt es sich um ein diskontinuierlich arbeitendes System, welches Stickoxide unter mageren Abgasbedingungen einspeichert. Ab einem bestimmten Beladungsgrad muss der NO_x -Speicherkatalysator regeneriert werden. Hierzu muss er mit fettem Abgas durchströmt werden.

Die Bereitstellung von fettem Abgas, gelingt an einem Ottomotor sehr gut; selbst mager betriebene Ottomotoren mit Direkteinspritzung können zur Regeneration eines NO_x -Speicherkatalysator auf ein homogenes Brennverfahren mit einem global fetten Gemischzustand umgeschaltet werden [1.2].

Soll ein NO_x -Speicherkatalysatorsystem an einem Dieselmotor realisiert werden, so muss auch dieser in gewissen Zeitabständen mit einem globalen Luftverhältnis kleiner 1 betrieben werden, um den NO_x -Speicherkatalysator zu regenerieren. Da es sich beim Dieselmotor um ein kompressionsgezündetes Brennverfahren mit weitgehend heterogenem Brennstoff-Luft-Gemisch handelt, treten hierbei im Gegensatz zum Ottomotor diesel-untypische, kritische Prozessmerkmale auf, die den Betriebsbereich unter Umständen sehr begrenzen können.

Das Herausstellen dieser kritischen Prozessmerkmale bei Regenerationsbetrieb und das Erarbeiten von Lösungsansätzen zur Darstellung eines Diesalbrennverfahrens mit einem globalen Luftverhältnis kleiner 1 in einem möglichst weiten Drehzahl- und Lastbereich sind Gegenstand dieser Arbeit. Ziel ist es dabei ein derart stabiles Brennverfahren anzustreben, dass der Motor dort über einen längeren Zeitraum, d.h. quasistationär, betrieben werden kann. Hierbei kommt dem Teillastbetrieb eine besondere Bedeutung zu.





2. Stand der Technik

Mit Einführung der Partikelfiltersysteme ist das in die Umgebung abgegebene Abgas von Dieselmotoren nahezu frei von Partikeln. Trotzdem wird intensiv an der Reduzierung der Partikelrohemission gearbeitet, da sich mit verringertem Partikelausstoß die Regenerationsintervalle des Partikelfiltersystems verlängern, wodurch sich eine Kraftstoffersparnis gegenüber einer konventionellen Partikelfilter Applikation ergibt.

Das größte Problem der dieselmotorischen Verbrennung ist nach wie vor die Stickoxidbildung. Bei der klassischen Dieselerverbrennung, die im Wesentlichen in Form einer nichtvorgemischten Verbrennung abläuft, stellen sich in den Reaktionszonen, nahe dem lokalem Luftverhältnis von etwa 1, die höchsten Temperaturen ein. Bei Verbrennung in reiner Luft können in diesen Zonen Temperaturen von über 2800 K erreicht werden. Die heißen Verbrennungsgase vermischen sich in weiterer Folge mit dem umgebenden Gas. Hohe Temperatur in Anwesenheit von Sauerstoff bewirkt, dass sich sowohl in der Diffusionsflamme selbst, als auch hinter der Flammenfront der thermische Stickoxid-Bildungsprozess in Gang setzt. Ohne entsprechende Gegenmaßnahmen führt dieser Bildungsprozess zu sehr hohen Stickoxidemissionen [2.1][2.2].

Für die weitere Stickoxidabsenkung nach Euro 5 (180 g/km) stößt man mit herkömmlichen innermotorischen Maßnahmen an Grenzen. Als herkömmliche, innermotorische Maßnahmen gelten:

- Abgasrückführung (AGR)
- Spätverstellung der Verbrennungsschwerpunktlage
- Ladeluft- und AGR-Kühlung
- Absenkung des Verdichtungsverhältnisses
- Drallsteuerung
- Einspritzmengenaufteilung
- Optimierung von Luft- und AGR-Führung (⇒ modellgestützte Gasmassenregelung)



Eine weitere signifikante Absenkung der Stickoxidemissionen, wie sie kommende Emissionsrichtlinien fordern, ist nur durch Umstellung auf homogene Brennverfahren oder durch Abgasnachbehandlung erreichbar. Die Umstellung von Euro 5 zu Euro 6 bedeutet immerhin eine Reduktion auf rund 44 Prozent des Euro 5 Stickoxid-Emissionsniveaus.

Der Einsatz von homogenen Diesel-Brennverfahren ist oft auf kleinere Mitteldrücke beschränkt [2.3]. Derartige Brennverfahren arbeiten oft mit sehr hohen Abgasrückführaten, aber auch eine Homogenisierung in einer großen überschüssigen Luftmasse wäre denkbar. Hierdurch ergibt sich aber in jedem Fall ein großes Verhältnis von Frischgasmasse zu Brennstoffmasse. Dieser hohe Ladungsmassenüberschuss erfordert für hohe Mitteldrücke sehr hohe Ladedrücke. Die spezifische Abgasenthalpie ist aber gerade wegen der großen Ladungsmasse im Verhältnis zur eingesetzten Brennstoffmasse gering. Unter diesen Bedingungen lassen sich daher mit der Abgasturbo-Aufladung keine allzu großen Ladedrücke bereit stellen. Daher kann derzeit ein homogenes Brennverfahren zwar unterstützend wirken, aber nicht als alleinige Maßnahme zur Emissionssenkung für einen weiten Drehzahl- und Lastbereich angesehen werden. Der Einsatz einer Abgasnachbehandlung ist daher unumgänglich.

Als Abgasnachbehandlung kommt ebenso wie beim mager betriebenen Ottomotor mit Direkteinspritzung der „NO_x-Speicherkatalysator“ oder ein „SCR-System“ in Frage.

Wird ein NO_x-Speicherkatalysator als Abgasnachbehandlung ausgewählt, so bedeutet dies für den Dieselmotor, dass ein Betriebsmodus geschaffen werden muss, in dem fettes Abgas produziert wird. Herkömmliche Dieselmotoren zeigen bei Annäherung an ein globales Luftverhältnis von 1 bereits eine sehr stark zunehmende Rußemission. Aus diesem Grund wird im normalen stationären Betrieb das minimal vertretbare globale Luftverhältnis auf 1.1 bis 1.4 begrenzt. Dieser Wert ist von Drehzahl und Last abhängig.

Die Darstellung eines unterstöchiometrischen Motorbetriebes bei geringen Rußemissionen ist daher nur eine von weiteren Anforderungen an den Dieselmotorenentwickler. Um die Anforderungen an die Abgaszusammensetzung seitens des NO_x-Speicherkatalysators näher zu spezifizieren, soll in den folgenden Unterkapiteln zunächst auf den NO_x-Speicherkatalysator selbst eingegangen werden.



2.1 Serienanwendung von NO_x-Speicherkatalysatoren

Durch die Serieneinführung von geschichtet mager betriebenen DI-Ottomotoren im Jahre 1996 durch den Hersteller Mitsubishi (GDI-Technologie) hielt auch erstmalig der NO_x-Speicherkatalysator Einzug in die Pkw Serienproduktion. Es folgten dann andere Hersteller, wie z.B. der Volkswagenkonzern im Jahre 2000 mit der „Fuel-Stratified-Injection“-Technologie (FSI-Technologie) im VW-Lupo [1.2]. Da bei diesen vorwiegend wandgeführten bzw. wand- / luftgeführten Brennverfahren der darstellbare geschichtete Kennfeldbereich sehr klein war und nur durch eine Brennraumgestaltung realisiert werden konnte, die aufgrund ihrer vergrößerten Wandflächen zu erhöhten Wärmeverlusten im Brennraum führte, blieb der erhoffte Minderverbrauch in der Praxis weit hinter den Erwartungen zurück. Dem gegenüber standen die hohen Kosten für den NO_x-Speicherkatalysator, der hohe regelungstechnische Aufwand und ein oft unbefriedigendes Motorlaufverhalten. Dies führte dazu, dass der geschichtet mager betriebene Ottomotor in Kombination mit einem NO_x-Speicherkatalysator zunächst von vielen Herstellern wieder aufgegeben wurde. Erst mit der Serienreife von sogenannten strahlgeführten direkteinspritzenden Ottomotoren, wie sie von der Daimler-Chrysler AG im Jahre 2006 [2.4] und der BMW AG im Jahre 2007 [2.5] vorgestellt wurden, kehrten Fahrzeuge mit geschichtetem Magerbetrieb und NO_x-Speicherkatalysator auf den Markt zurück .

Im Dieselmotor fand der erste Serieneinsatz eines NO_x-Speicherkatalysators im Jahre 2002 mit der Vorstellung des „Toyota-DPNR-Verfahrens“ statt [2.6]. Dabei handelt es sich um die Kombination eines Partikelfilters mit einer Stickoxid absorbierenden Beschichtung in Verbindung mit einem auf niedrige Emissionen zielenden Brennverfahren. Im Jahre 2006 stellte die Daimler-Benz AG einen Motor im 300 E Bluetec mit klassischer Trennung zwischen Diesel-Partikel-Filter und motornahem NO_x-Speicherkatalysator vor. Er erfüllt die strengen US „Tier II Bin 8“ Abgasgrenzwerte (Grenzwerte bis 50000 Meilen betragen im FTP 75 Zyklus für Partikel 20 mg/Meile und für Stickoxide 140 mg/Meile) [2.7].

Seit Mitte des Jahres 2008 bietet auch der Volkswagenkonzern ein Fahrzeug mit Dieselmotor an, der im Fahrzeugsegment der Mittelklasse sogar „Tier II Bin 5“ erfüllt, d.h. bis 50000 Meilen betragen die Emissionen im FTP 75 Zyklus für Partikel 10 mg/Meile und für Stickoxide 50 mg/Meile. Bei diesem Konzept ist der Partikelfilter motornah angeordnet und der NO_x-Speicherkatalysator in einen motornahen und motorfernen Anteil aufgesplittet [2.8].



2.2 Funktionsweise von NO_x-Speicher-katalysatoren

Der NO_x-Speicher-katalysator (NSK), auch als Lean-NO_x-Trap (LNT) oder Lean-NO_x-Absorber (LNA) bezeichnet, ist ein diskontinuierlich arbeitendes System, welches bei magerem Abgas die Stickoxide in Form von Nitraten speichert und sie bei fettem Abgas wieder freisetzt. Im Katalysator werden sie dann zu Stickstoff (N₂) reduziert. Als Speichermaterial dienen die Oxide der Alkalimetalle (Na, K, Rb, Cs) sowie der Erdalkalimetalle (Mg, Ca, Sr, Ba), von denen Barium (Ba) die verbreitetste Anwendung findet [2.9][2.10]. Unabhängig vom verwendeten Speichermaterial läuft das immer gleiche Reaktionsschema in 4 Schritten ab. In den nachfolgend aufgeführten Gleichungen steht „M“ repräsentativ für das verwendete Speichermaterial.

Bei der Einspeicherung unter mageren Abgasbedingungen wird zuerst das im Motorabgas überwiegend enthaltene Stickstoffmonoxid mittels Platin als Katalysator zu Stickstoffdioxid oxidiert [2.11], [2.12]:



Anschließend wird das Stickstoffdioxid als Nitrat eingespeichert:



Bei der Regeneration wird der NO_x-Speicher-katalysator mit fettem Abgas durchströmt. Der Regenerationsprozess beginnt mit dem Zerfall der Nitrats durch die Abgaskomponenten Wasserstoff (H₂), Kohlenmonoxid (CO) und unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC):



Anschließend folgt die Reduktion des Stickstoffmonoxid am Edelmetall Rhodium:





Die Effizienz der Regeneration nimmt ausgehend vom Wasserstoff über Kohlenmonoxid zu den unverbrannten Kohlenwasserstoffen hin ab [2.11].

Die Metalloxidverbindung (MO) in den Gleichungen 2.2-1 bis 2.2-3 ist im Allgemeinen nicht stabil [2.12] und reagiert in Anwesenheit von Kohlendioxid weiter zu einem Metallcarbonat (MCO₃). Die folgende **Abbildung 2.2-1** zeigt die Einspeicher- und Regenerationsvorgänge schematisch:

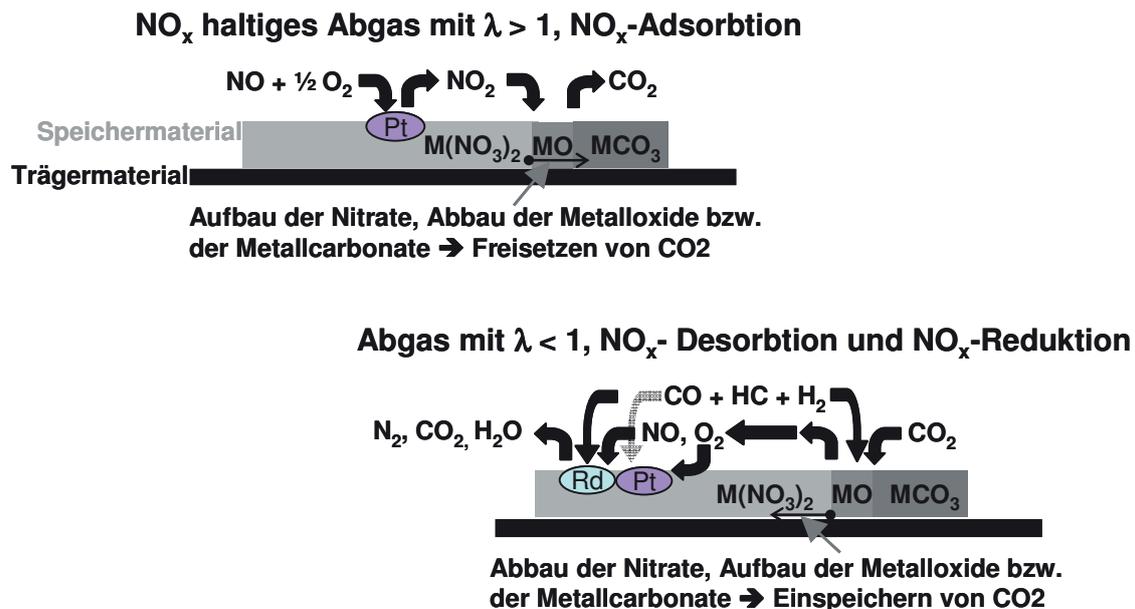


Abbildung 2.2-1: Einspeicher- und Regenerationsvorgang im NO_x-Speicher-katalysator, schematisch.

Die für eine NO_x-Speicherkatalysator-Regeneration günstigen Stoffmengenanteile variieren nach der Literatur im ungefähren Bereich von 1.0 bis 5.0 Prozent für Kohlenmonoxid und 0.3 bis 2.0 Prozent für Wasserstoff. Die Mehrzahl der publizierten Ergebnisse von Synthesegasversuchen verwendet ein Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff, welches ein Kohlenmonoxid / Wasserstoff-Verhältnis von etwa 3 bis 4 besitzt, z.B. 4 Prozent Kohlenmonoxid zu einem Prozent Wasserstoff [2.11], [2.12].

2.2.1 Einfluss der Temperatur auf die Katalysatorwirkungsgrade

Das Einspeicherverhalten von Stickoxid hängt im Wesentlichen von der Temperatur und der Wahl des Speichermaterials ab [2.12]. Bei dem häufig als Speichermaterial verwendeten Barium ergibt sich ein Maximum zwischen 300 bis 400 °C, welches au-



Berhalb dieses Bereiches stark abfällt, siehe **Abbildung 2.2-2**, links. Qualitativ zeigen alle Speichermaterialien einen schmalbandigen Absorptionsgrad größer 95 Prozent über ein Temperaturintervall von ca. 100 K [2.13]. Durch geeignete Materialkombinationen lassen sich die Eigenschaften in die eine oder andere Richtung verschieben. Das Abfallen zu kleineren Temperaturen hin ist hauptsächlich mit der temperaturabhängigen Umsetzungsgeschwindigkeit von Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid verbunden, die dem Einspeichervorgang vorausgehen muss, siehe Gl.2.2-1. Der Abfall zu hohen Temperaturen liegt in dem thermischen Zerfall der Nitrate begründet. Der Regenerationsvorgang beginnt mit dem Freisetzen der Stickoxide aus dem Speichermaterial. Dies vollzieht sich in Abhängigkeit vom verwendeten Reduktionsmittel bei unterschiedlichen Temperaturen. Unter Verwendung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff findet dieser Prozess bereits bei ca. 100 °C statt, während er sich bei Verwendung von Kohlenwasserstoffen zu höheren Temperaturen verschiebt. Beispielsweise liegt dieser Wert bei der Verwendung von Propan (C_3H_8) bei etwa 200 °C [2.11].

Die Umsetzung der freigesetzten Stickoxide zu Stickstoff vollzieht sich allerdings erst bei höheren Temperaturen, wie **Abbildung 2.2-2**, rechts, zeigt. Hier sieht man, dass

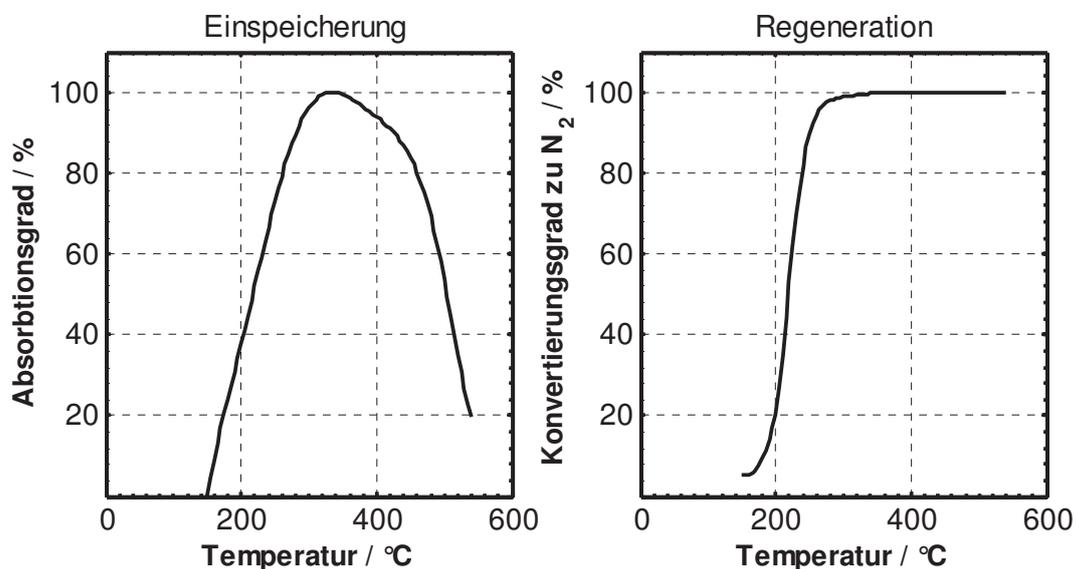


Abbildung 2.2-2: Links: Absorptionsgrad eines NO_x -Speicherkatalysators, Speichermaterial „Barium“ Rechts: Konvertierungsgrad zu N_2 .

eine Konvertierung nahe 100 Prozent bzgl. der freigesetzten Stickoxide eine Mindesttemperatur von ca. 250 °C erfordert. Daher ist bei der Regeneration darauf zu achten, dass die Temperatur des NO_x -Speicherkatalysators sich mindestens bei die-