

Plasma und plasmakatalytische Verfahren zum NO_x-Abbau im Dieselabgas

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.–Ing.)

von der Fakultät für

Elektrotechnik und Informationstechnik

Der Universität Fridericiana Karlsruhe

genehmigte

Dissertation

von

Dipl. –Ing. Tahar Zrilli

aus Menzel Bourguiba \ Tunesien

Hauptreferent:
Korreferent(en) :

Prof. Dr. –Ing. M. Neiger
Prof. Dr. –Ing. W. Heering
Prof. Dr. rer.nat.Dr.h.c M. Thumm

Tag der mündlichen Prüfung:

24.10.2005

Karlsruhe 2005

Kurzfassung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Einsatzmöglichkeiten des nichtthermischen Plasmas zur Unterstützung und somit Anhebung des NO_x -Umsatzes katalytischer Abgasnachbehandlungsverfahren magerer Verbrennungsmotoren.

Katalytische Verfahren wie die selektive katalytische Reduktion (**S**elective **C**atalytic **R**eduction: SCR) sind Gegenstand vieler Entwicklungsarbeiten und haben zum Teil bereits die Serienreife erreicht. Eine Schwachstelle bleibt dennoch weiterhin bestehen und zwar der geringe NO_x -Umsatz im Niedertemperaturbereich. Die Integration des nichtthermischen Plasmas im Abgasnachbehandlungssystem kann eine Performanzsteigerung im Niedertemperaturbereich ergeben, was zu einem besseren NO_x -Umsatz führt. Zwei SCR-Verfahren mit Kohlenwasserstoff (HC-SCR) bzw. Ammoniak (NH_3 -SCR) als Reduktionsmittel werden hinsichtlich der Steigerung des NO_x -Umsatzes durch den Einsatz von nichtthermischem Plasma experimentell untersucht.

Schlagwörter: nichtthermisches Plasma, Abgasnachbehandlung, NO_x , Selective Catalytic Reduction, HC-SCR, NH_3 -SCR.

Abstract

The purpose of this work is the study of the possibility of use of the non thermal plasma to improve the Denox performance of catalytic based exhaust aftertreatment systems of lean Burn engines.

The main problem of catalytic Denox systems like the selective catalytic reduction (SCR) is the inactivity of catalysts during low temperature periods. This issue limits the Denox performance. Through the integration of the non thermal plasma in catalytic exhaust gas aftertreatment systems a significant amelioration of the system performance at low temperature can be achieved. In this work non thermal plasmas will be experimentally applied to two SCR-Systems using hydrocarbons (HC-SCR) or ammoniac (NH_3 -SCR) as reductants.

Keywords: Non thermal plasma, Lean exhaust aftertreatment, Selective catalytic reduction, HC-SCR, NH_3 -SCR

Inhaltsverzeichnis

KURZFASSUNG	3
ABSTRACT	3
INHALTSVERZEICHNIS	5
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	8
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	13
1 EINFÜHRUNG	15
1.1 Was ist NO _x ?	16
1.2 Abgasentstickungsverfahren	17
1.2.1 Motorische Maßnahmen	17
1.2.2 Nachmotorische Verfahren	18
1.3 Ziel der Arbeit	19
2 THEORIE DER GASENTLADUNG	21
2.1 Ionisationsprozesse	21
2.1.1 Townsend-Durchschlag (Generationendurchschlag)	24
2.2 Theorie der Barrierentladung	25
2.2.1 Ablauf einer Mikroentladung	26
2.2.2 Elektrische Eigenschaften der DBE	30
3 EIGENSCHAFTEN DER PLASMA-EINHEIT	33
3.1 Der Plasmareaktor	33
3.1.1 Die Reaktorgeometrie	34
3.1.2 Dielektrische Barriere	35
3.1.3 Aufbau des Plasmareaktors	36
3.2 Hochspannungsversorgung	37
3.2.1 Der Hochspannungsimpuls	37
3.3 Reaktorgeometrie und Energiebedarf	42
3.3.1 Einfluss der Spalthöhe auf das NTP	42

3.3.2	Einfluss der Spaltbreite auf das NTP	44
3.3.3	Einfluss der Spaltanzahl auf das NTP	45
3.3.4	Einfluss der Behandlungshäufigkeit	46
3.4	Fazit	47
4	PLASMACHEMIE IM NICHTTHERMISCHEN PLASMA	49
4.1	Prinzip	49
4.2	Versuchsaufbau	52
4.3	Reduktives Verhalten des NTP	53
4.4	Oxidatives Verhalten des NTP	58
4.4.1	Einfluss der Kohlenwasserstoffe	60
4.5	Einfluss der dielektrischen Barriere	65
4.5.1	Elektrische Eigenschaften des Barrierenwerkstoffs	66
4.5.2	Katalytische Beschichtung der Barriere	68
4.6	Fazit	70
5	PLASMAGESTÜTZTE HC-SCR	73
5.1	Prinzip der <u>S</u>elective <u>C</u>atalytic <u>R</u>eduction (SCR)	74
5.1.1	Einfluss des nichtthermischen Plasmas	75
5.2	Versuchsaufbau	76
5.2.1	SCR-Katalysatoren	77
5.2.2	Versuchsablauf	79
5.3	Versuchsergebnisse	80
5.3.1	PE-HC-SCR mit Kat I	80
5.3.2	PE-HC-SCR mit Kat II	82
5.3.3	PE-HC-SCR mit Kat III	84
5.3.4	Versuchserweiterung mit Kat III	89
5.3.4.1	Addieren von CO und CO ₂	89
5.3.4.2	Variierung der Kohlenwasserstoffe	90
5.3.4.3	Erhöhung der Raumgeschwindigkeit	91
5.4	Fazit	93
6	PLASMAGESTÜTZTE NH₃-SCR	95
6.1	Prinzip	95
6.1.1	Ammoniak als Reduktionsmittel	96
6.1.2	Ammoniak-Schlupf	97
6.1.3	Einfluss der Abgastemperatur	97

6.1.4	Einfluss des NO ₂ -Anteils	98
6.2	Stand der Technik	98
6.3	Plasmagestützte NH₃-SCR	100
6.4	Versuchsaufbau am Rollenprüfstand	101
6.4.1	Systemaufbau	101
6.4.1.1	Ermittlung des Energiebedarfs	102
6.4.1.2	Generatoransteuerung	104
6.5	Versuchsdurchführung und Ergebnisse	105
6.5.1	Versuchsdurchführung	106
6.5.2	Versuchsergebnisse	108
6.6	Fazit	113
7	ZUSAMMENFASSUNG	117
ANHANG		123
A	Dielektrische Verluste	123
B	Leistungsberechnung	126
C	Umrechnung der NO_x-Abbauenergie in eV/NO	128
D	Plasmachemische Reaktionen	130
E	Normierte Fahrzyklen	132
8	LITERATURVERZEICHNIS	133
STICHWORTVERZEICHNIS		142
DANKSAGUNG		144

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Graphische Darstellung der Entwicklung der EU-Grenzwerte für die Schadstoffemissionen von Kraftfahrzeugen	16
Abbildung 2.1: Prinzip-Skizze einer „DBE-Anordnung“	26
Abbildung 2.2: Schematische Darstellung eines Filaments im Entladungsraum einer dielektrisch behinderten Entladung (DBE) [5]	27
Tabelle 2.1: Zusammenfassung der physikalischen Eigenschaften einer dielektrisch behinderten Entladung [5]	29
Abbildung 2.3: Schematische Darstellung eines Filamentes im Entladungsraum einer beidseitig dielektrisch behinderten Entladung (DBE)	30
Abbildung 2.4: Vereinfachtes Ersatzschaltbild mehrerer Entladungsfilamente vor und während der Entladungsphase einer beidseitig dielektrisch behinderten Entladung [55]	31
Abbildung 3.1: Mögliche Elektrodengeometrien für den Plasmareaktor	34
Abbildung 3.2: Schematische Beschreibung des Einsatzmodus des Plasmareaktors mit übereinander geordneten planparallelen Elektroden	36
Abbildung 3.3: Prinzipschaltbild des Hochspannungsimpulsgenerators	37
Abbildung 3.4: Externer Strom- und Spannungsverlauf (wie an den Klemmen des Plasmareaktors gemessen), sowie Verlauf der momentanen Leistung bei Anregung des Plasmareaktors mit drei Spalten, 1,4 mm Spaltabstand und 25x50 mm ² Elektrodenoberfläche	39
Abbildung 3.5: Einfluss der Länge des Hochspannungskabels auf den Verlauf des übertragenen Hochspannungsimpuls	39
Abbildung 3.6: Erzeugung von Hochspannungspulsen mit unterschiedlichen Steilheiten, die durch den Einsatz geeigneter Vorschaltvorrichtungen (Cp: Parallelkapazität, FS: Serielle Vorfunkstrecke) erzeugt worden sind	41
Abbildung 3.7: Verlauf der Elektronenenergie in Abhängigkeit von der reduzierten Feldstärke (E_n) [6]	41
Abbildung 3.8: Einkoppelte Leistung in Abhängigkeit der Spalthöhe (d = 1mm, 1,5mm, 2mm) und der Impulswiederholffrequenz (100 ... 10.000 Hz)	43
Abbildung 3.9: Abhängigkeit der reduzierten Feldstärke von der Höhe des Entladungsspalt ([6], [9])	43
Abbildung 3.10: Leistungseinkopplung in den Plasmareaktor in Abhängigkeit von der Kanalbreite (Spalthöhe: 1,5 mm, Spalttiefe: 50 mm und U = 7,5 kV)	44
Abbildung 3.11: Leistungseinkopplung in den Plasmareaktor in Abhängigkeit von der Spaltanzahl und der PRF	46
Abbildung 3.12: Verlauf der Behandlungshäufigkeit und des Energiebedarfs zur NO Oxidation in Abhängigkeit von der Impulswiederholffrequenz des Hochspannungsimpulses (Gasgemisch: 500 ppm NO, 1500 ppm C ₃ H ₆ , 10% O ₂ in N ₂ , Volumenstrom: 1 SLM, Volumen des Entladungsraumes: 3,780 10 ⁻³ L)	47
Abbildung 4.1: Plasmachemische Prozesse während und nach der Entladung [4]	50
Abbildung 4.2: Auflösung der Leistungseinkopplung in Abhängigkeit von der reduzierten Feldstärke in Luft ([6], [9], [10])	51
Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Untersuchung der plasmachemischen Vorgänge	53

Abbildung 4.4: Reduktives Verhalten des nichtthermischen Plasmas in einem Gasgemisch bestehend aus 500 ppm NO in N ₂ bei einem Volumenstrom von 1 SLM	54
Abbildung 4.5: Verlauf der Einsatzspannung der DBE bei einer Spalthöhe von 1,5 mm in Abhängigkeit der Spannungsanstiegszeit [17]	55
Abbildung 4.6: NO _x -Reduktionsrate (in %) in Abhängigkeit von der Impulsteilheit der anliegenden Spannung und von der Höhe der eingekoppelten Leistung	56
Abbildung 4.7: NO-in-N ₂ -Reduktion durch das NTP in Abhängigkeit von [O ₂] in % und von der spezifischen Energie	57
Abbildung 4.8: Berechneter Verlauf von NO und NO ₂ in Abhängigkeit von der Art der auftretenden N-Variante [9]	58
Abbildung 4.9: NO-in-NO ₂ -Konversion in Abhängigkeit von der O ₂ -Konzentration und von der eingekoppelten spezifischen Energie	59
Abbildung 4.10: NO ₂ -Anteil in % in Abhängigkeit von der Steilheit des anliegenden Hochspannungsimpulses und von der eingekoppelten spezifischen Energie	60
Abbildung 4.11: Direkter Vergleich der Oxidationsraten mit und ohne C ₃ H ₆	61
Abbildung 4.12: NO-in-NO ₂ -Konversion in Abhängigkeit von der C ₃ H ₆ -Konzentration und von der eingekoppelten spezifischen Energie	61
Abbildung 4.13: Energiebedarf der NO-in-NO ₂ Konversion in Abhängigkeit von der C ₃ H ₆ -Konzentration und von der eingekoppelten spezifischen Energie	62
Abbildung 4.14: HC-Oxidation am Beispiel von Alkenen (hier beispielhaft durch R=R dargestellt) durch den Einfluss von im NTP erzeugten Hydroxyl-Radikale. Hier der Verweis auf die Oxidation von NO in NO ₂ als Zwischenreaktion [43]	63
Abbildung 4.15: Verlauf des Verlustfaktors tanδ in Abhängigkeit der Frequenz bei T = 250°C	67
Abbildung 4.16: Verlauf der Durchschlagsspannung in Abhängigkeit der Temperatur	67
Abbildung 4.17: Senkung des Energiebedarfs einer NO-in-NO ₂ Oxidation durch die Beschichtung der Barriere mit Pd/γ-Al ₂ O ₃ bei Raumtemperatur	69
Abbildung 4.18: CO-Anteil im Plasmaabgas in Abhängigkeit von der Barrierenbeschichtung	69
Abbildung 5.1 : Prinzip-Skizze der NO _x -Reduktion nach dem „HC-SCR-Prinzip“ [16]	74
Abbildung 5.2: Schematische Darstellung des Messaufbaus für die Messreihe plasmagestützte HC-SCR	76
Abbildung 5.3: Prinzipskizze der einzelnen Komponenten eines Katalysators	77
Abbildung 5.4: Schematische Darstellung der eingesetzten Katalysatoren	79
Abbildung 5.5: NO _x -Abbaurrate des 2%-Pt/γ-Al ₂ O ₃ –Katalysators (Kat I) ohne vorgeschaltetes Plasma bei Variierung der Abgaszusammensetzung (500 ppm NO + C ₃ H ₆ + O ₂ in N ₂) und – Temperatur bei einer eingekoppelten spezifischen Energie von 25 J/L	81
Abbildung 5.6: NO _x -Abbaurrate des 2%-Pt/γ-Al ₂ O ₃ Katalysators (Kat I) mit vorgeschaltetem Plasma bei Variierung der Abgaszusammensetzung (500 ppm NO + C ₃ H ₆ + O ₂ in N ₂) und – Temperatur (100 ... 450°C) bei einer eingekoppelten spezifischen Energie von 25 J/L	81
Abbildung 5.7: NO _x -Abbaurrate des 2%-Ag/γ-Al ₂ O ₃ –Katalysators (Kat II) ohne vorgeschaltetes Plasma bei Variierung der Abgaszusammensetzung (500 ppm NO + C ₃ H ₆ + O ₂ in N ₂) und – Temperatur (100 ... 450°C) bei einer eingekoppelten spezifischen Energie von 25 J/L	83
Abbildung 5.8: NO _x -Abbaurrate des 2%-Ag/γ-Al ₂ O ₃ –Katalysators (Kat II) ohne vorgeschaltetes Plasma bei Variierung der Abgaszusammensetzung (500 ppm NO + C ₃ H ₆ + O ₂ in N ₂) und der Temperatur (100 ... 450°C) bei einer spezifischen Energie von 25 J/L	83
Abbildung 5.9: NO _x -Abbaurrate des 2%-Ag/γ-Al ₂ O ₃ –Katalysators (Kat III) ohne vorgeschaltetes Plasma bei Variierung der Abgaszusammensetzung (500ppm NO + C ₃ H ₆ + O ₂ in N ₂) und der Temperatur bei einer spezifischen Energie von 25 J/L	85

Abbildung 5.10: NO_x-Abbaurrate des 2%-Ag/γ-Al₂O₃ –Katalysators (Kat III) ohne vorgeschaltetes Plasma bei Variierung der Abgaszusammensetzung (500ppm NO + C₃H₆ + O₂ in N₂) und der Temperatur bei einer spezifischen Energie von 25 J/L	85
Abbildung 5.11 Mögliche Reaktionen der aktiven Edelmetallzentren eines Ag/γ-Al₂O₃ Katalysators bei gleicher Ag-Beladung während einer HC-SCR zur NO_x-Reduktion mit C₃H₆ als Reduktionsmittel [42]	86
Abbildung 5.12: Direkter Vergleich des NO_x-Umsatzes der drei Plasma/Katalysator-Einheiten bei eingeschaltetem Plasma und gleicher Abgaszusammensetzung	87
Abbildung 5.13 CO-Anteil und NO_x-Umsatz nach der HC-SCR (Paus) bzw. der PE-HC-SCR (Pein) bei einer eingekoppelten spezifischen Energie von 25 J/L	88
Abbildung 5.14: Auswirkung der Anwesenheit von CO /CO₂ auf die NO_x-Abbaurrate durch PE-HC-SCR (Plasma Ein) mit 2%-Ag/γ-Al₂O₃ –Katalysator (Kat III) mit vorgeschaltetem Plasma bei Variierung der Abgaszusammensetzung und der Temperatur bei einer spezifischen Energie von 25 J/L	90
Abbildung 5.15: Vergleich des NO_x-Umsatzes für verschiedene Kohlenwasserstoffe bei einer eingekoppelten spezifischen Energie von 25 J/L	91
Abbildung 5.16: NO_x-Abbaurrate durch PE-HC-SCR mit 2%-Ag/γ-Al₂O₃ –Katalysator (Kat III) mit und ohne vorgeschaltetes Plasma bei Variierung der Raumgeschwindigkeit (h⁻¹) und der Abgastemperatur bei einer spezifischen Energie von 25 J/L	92
Abbildung 6.1: Prinzip der NO_x-Reduktion nach dem NH₃-SCR-Verfahren mit Harnstoff als Vorläufersubstanz des Reduktionsmittels Ammoniak [38]	98
Abbildung 6.2: Prinzipskizze einer NH₃-SCR Einheit mit Harnstoff als Ammoniak-Vorläufersubstanz und dem dazugehörigen Regelkreis [65]	99
Abbildung 6.3: Prinzip Anordnung der plasmagestützten NH₃-SCR	100
Abbildung 6.4: Ergebnis der Interpolation des experimentell ermittelten Verlaufs des Energiebedarfs in eV/NO in Abhängigkeit vom HC₁/NO-Verhältnis	103
Abbildung 6.5: Verlauf der berechneten Leistungseinkopplung in Abhängigkeit von dem aus der Analyse der Abgaszusammensetzung ermittelten [NO]/[NO_x]-Verhältnis	104
Abbildung 6.6: Signalflussbild der Steuereinheit	105
Abbildung 6.7: Anordnung des Plasmareaktors und SCR-Katalysators im Abgasstrang vom Ausgang der Auspuffanlage aus gesehen	106
Abbildung 6.8: Prinzipskizze des Versuchsrahmens am Emissionsrollenprüfstand der Robert Bosch GmbH	107
Abbildung 6.9: Verlauf des [NO]/[NO_x]-Verhältnisses während der Referenzmessung (Plasma aus)	109
Abbildung 6.10: Verlauf des [NO]/[NO_x]-Verhältnisses während einer Messung mit Plasmaeinsatz (P_{mit} = 285 W)	109
Abbildung 6.11: Verlauf des [NO]/[NO_x]-Verhältnisses in Abhängigkeit der Abgastemperatur am Eingang des SCR-Katalysators bei verschiedenen, in das Plasma eingekoppelten Leistungen (P_{mit} = 0, 260 W, 285 W und 325 W)	110
Abbildung 6.12: Häufigkeit des Auftretens von [NO]/[NO_x] zwischen 0,4 und 0,6 und gemittelter Temperaturhub bei verschiedenen, in das Plasma eingekoppelten Leistungen (P_{mit} = 0, 260 W, 285 W und 325 W)	111
Abbildung 6.13: Verlauf des NO_x-Umsatzes mit und ohne Plasma in Abhängigkeit der Abgastemperatur am Eingang des SCR-Katalysators. Die eingekoppelte mittlere Leistung beträgt einmal 280 W und einmal 325 W bei Leistungsspitzen von max. 800 W	112

- Abbildung 6.14: Verlauf des NO_x-Umsatzes während des europäischen Fahrzyklus bei den verschiedenen in das Plasma eingekoppelten Leistungen ($P_{\text{mit}} = 0, 260 \text{ W}, 285 \text{ W}$ und 325 W)** 112
- Abbildung 6.15: Verlauf des NO_x-Umsatzes mit und ohne Plasma in Abhängigkeit des [NO]/[NO_x]-Verhältnisses am Eingang des SCR-Katalysators** 113
- Abbildung 6.16: Gemittelter NO_x-Gehalt am Ausgang des Abgasstranges bei verschiedenen Werten für die zur Erzeugung des Plasmas aufgewendete elektrische Leistung ($P = 325 \text{ W}, 280 \text{ W}$ und 260 W) im Vergleich zu der Referenzmessung ohne Einschalten des Plasmas.** 114
- Abbildung 7.1: Schematische Darstellung der erwünschten Zwischen- und Endprodukte einer plasmagestützten katalytischen NO_x-Reduktion, wie sie im Rahmen dieser Arbeit untersucht worden ist** 118
- Abbildung 7.2: Mittlerer NO_x-Umsatz während der kalten ($T < 160^\circ\text{C}$) und der warmen ($T > 160^\circ\text{C}$) Phase des europäischen Fahrzyklus (NEDC) sowie der Gesamtumsatz am Ende des dynamischen Tests** 120
- Abbildung E 1: Europäische, japanische und amerikanische Fahrzyklen im Überblick (Quelle: Robert Bosch GmbH)** 132
- Abbildung E 2: Amerikanische FTP75 und US06 und SC03 Fahrzyklen (Quelle: Robert Bosch GmbH)** 132

Abkürzungsverzeichnis

NEDC	New European Driving Cycle
NTP	Nichtthermisches Plasma (Non thermal Plasma)
PRF	Impulsrepetierfrequenz (Puls Repetition Frequency)
SCR	Selective Catalytic Reduction
NSR	NO _x -Speicher und Reduktion
NH ₃ -SCR	Ammoniak basierte SCR
HC-SCR	Kohlenwasserstoff basierte SCR
PE	Plasma Enhanced
EGR	Exhaust Gas Recirculation
PPM	Parts Per Million
FTP	Federal Testing Procedure
IGBT	Insulated Gate Bipolar Transistor
SV	Raumgeschwindigkeit (Space Velocity [h ⁻¹])
HC	Kohlenwasserstoff (Hydrocarbon)
SLM	Standart Liter pro Minute
Cpsi	Cell per square inch

1 Einführung

Aus der Verbrennung fossiler Energieträger entstehen umweltschädliche Substanzen wie Kohlenmonoxid (**CO**), Stickoxide (**NO_x**), Schwefeloxide (**SO_x**), Kohlenwasserstoffe (**C_xH_y bzw. HC**) und Russpartikel (**PM**). Diese Schadstoffe können, aufgrund ihrer toxischen Eigenschaften, viele negative Auswirkungen auf Mensch und Umwelt haben. Hauptverursacher der Schadstoffemissionen sind Kraftwerke und Kraftfahrzeuge.

Hinsichtlich der Umweltbelastung mit Schadstoffen aus Verbrennungsmotoren sah der Gesetzgeber, aus Rücksicht auf die möglichen gesundheitlichen Schäden für die Bevölkerung, Handlungsbedarf bezüglich der Festlegung einer Richtlinie, die Autohersteller verpflichtet, möglichst schadstoffarme Fahrzeuge zu entwickeln. Diese Richtlinien wurden im Laufe der Jahre immer schärfer, wie das in **Abbildung 1.1** am Beispiel der Richtlinien in den Ländern der EU zu sehen ist. Die Einhaltung der vorgeschriebenen Grenzwerte hat sich im Laufe der Zeit, im Falle von Stickoxiden (**NO_x = NO + NO₂**) und Russpartikeln, zu einer technischen Herausforderung entwickelt. Hinzu kommt das wachsende öffentliche Bewusstsein für die steigenden Abgasemissionen und die damit verbundenen möglichen gesundheitlichen Schäden.

Trotz erheblicher Verbesserungen der Kraftstoffqualität, wie die Absenkung des Schwefelanteils, und einer kontinuierlichen Optimierung der Verbrennung im Motor können die zukünftigen Emissionsrichtlinien in Europa (EURO V), Japan (Japan LT) und den USA (U.S. –07) nach aktuellem Entwicklungsstand nicht ohne verbesserte Abgasnachbehandlungsmaßnahmen eingehalten werden. Daher ergibt sich die Notwendigkeit an neuen Systemen zu arbeiten, die eine verbesserte Nachbehandlung des Abgases ermöglichen.

Die Problematik für den Dieselmotor bzw. generell bei mager betriebenen Motoren ist besonders groß. Denn die Vorteile des besseren Wirkungsgrads und des niedrigen Kraftstoffverbrauchs könnten die Nachteile seiner Schadstoffemission vielleicht nicht

ausgleichen. Demzufolge ist eine erfolgreiche Senkung des Schadstoffausstoßes beim Dieselmotor in vielerlei Hinsicht gut für den Autofahrer, den Autohersteller und nicht zuletzt für die Umwelt.

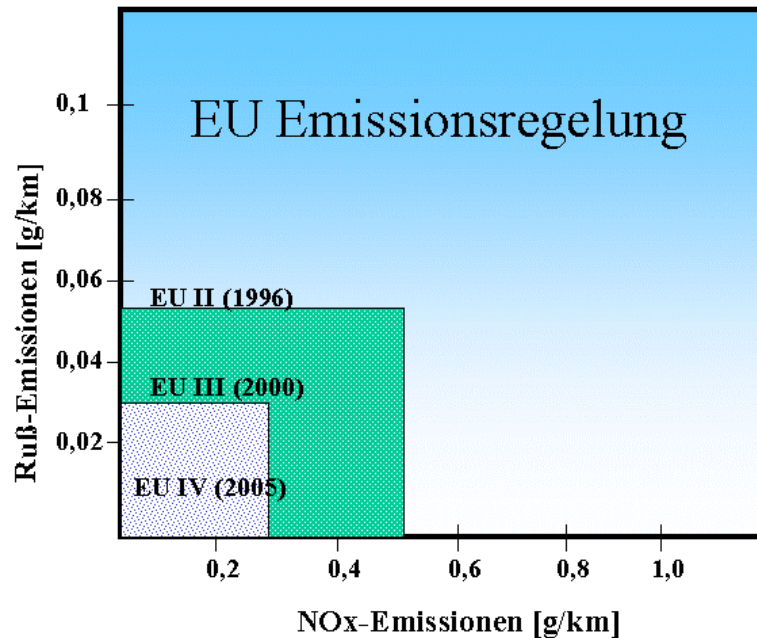


Abbildung 1.1: Graphische Darstellung der Entwicklung der EU-Grenzwerte für die Schadstoffemissionen von Kraftfahrzeugen

1.1 Was ist NO_x?

Der Begriff NO_x wird hauptsächlich als Bezeichnung für Stickmonoxid (NO) und Stickdioxid (NO₂) verwendet. Manchmal wird der Begriff um N₂O erweitert. Diese Begriffsdehnung bleibt jedoch von geringer Relevanz, da bei Verbrennungsprozessen nur NO und NO₂ entstehen.

NO ist geruch- und farblos. NO₂ hat eine bräunliche Farbe und einen üblen Geruch. Die gesundheitliche Gefährdung durch NO_x ist nachgewiesen. Es greift in erster Linie die Atemwege an und kann eine Schädigung des Lungengewebes zu Folge haben. NO₂ kann darüber hinaus u.a. auch zu Herzmuskelschädigung führen und dies verläuft nicht selten tödlich [1].

NO_x entsteht zum einen in der entflammten Gaszone direkt hinter der Flamme während der Verbrennung des Luft-Kraftstoff-Gemischs und zum anderen im entflammten Gemisch selbst. Die NO_x-Bildung erfolgt durch eine Kette von Reaktionen zwischen O₂ und N₂, die aus der für die Gemischaufbereitung zugeführten Luft stammen. Diese Re-

aktionen finden bei sehr hohen Temperaturen ($> 1600\text{ °C}$) statt. NO_x ist das Produkt von unerwünschten Sekundärreaktionen während der Verbrennungsphase.

Auch wenn NO_x thermodynamisch instabil ist, ist seine Zersetzung in N_2 und O_2 unter normalen Bedingungen von Temperatur und Druck extrem langsam.

1.2 Abgasentstickungsverfahren

Zur Lösung der Emissionsproblematik von NO_x kommen mehrere Verfahren in Frage. Es können motorische d.h. verbrennungstechnische und nachmotorische Maßnahmen zur NO_x -Minderung getroffen werden.

1.2.1 Motorische Maßnahmen

Die Verbrennungstemperatur ist ein entscheidender Faktor bei der NO_x -Erzeugung. Denn je höher die Verbrennungstemperatur ist, desto mehr NO_x wird gebildet.

Die maximalen lokalen Stickoxidkonzentrationen treten im Brennraum von Dieselmotoren immer korreliert mit Luft-Kraftstoff-Verhältnissen um $\lambda = 1^1$ auf, weil hier bei der Verbrennung die höchsten Temperaturen erreicht werden. Eine Reduktion der Stickoxidemission kann aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit in erster Linie durch eine Absenkung der Verbrennungstemperatur erzielt werden.

Eine Temperatursenkung kann erreicht werden durch:

- Erhöhung der Genauigkeit, mit der Zeitpunkt, Menge und Druck der Kraftstoffeinspritzung bestimmt werden. Eine Verlagerung des Einspritzzeitpunktes in Richtung spät führt z.B. zur Vermeidung der Temperaturspitzen im Brennraum.
- Abgasrückführung (EGR): Ein Teilstrom des Abgases wird zusätzlich zur Luftzufuhr wieder dem Verbrennungsprozess zugeführt, somit wird neben der Senkung des Kraftstoffverbrauchs auch eine Senkung der Verbrennungstemperatur erreicht.
- Kühlung der Ladeluft.
- Optimierung des Brennraumes in Richtung homogenere Verteilung des Brenngemischs.

In der Praxis werden diese Maßnahmen oft kombiniert.

Schwachpunkt dieser Verfahren ist jedoch die dadurch verursachte vermehrte Entstehung von Russpartikeln, die ihrerseits nicht minder strengen Emissionsgrenzwerten unterliegen. Diese gegenläufigen Ergebnisse der Maßnahmen zur Emissionsminderung

¹ Ein Luft-Kraftstoff-Verhältnis $\lambda = 1$ bedeutet, dass auf 1 g Kraftstoff 14,3 g im Falle vom Diesel- und 14,7 g Luft im Falle vom Ottomotor für die Brenngemischaufbereitung verwendet werden.

von Stickoxiden und Russpartikeln setzen den motorischen Verfahren zur Reduzierung von NO_x -Emissionen kaum überwindbare Grenzen fest und machen nachmotorische Maßnahmen erforderlich.

1.2.2 Nachmotorische Verfahren

Es handelt sich hier hauptsächlich um Abgasnachbehandlungsmethoden, die auf den Einsatz von Katalysatoren basieren. Folgende Verfahren werden zur Zeit erprobt und zum Teil auch eingesetzt [33]:

- **Drei-Wege-Katalysator:** Hier handelt es sich um eine Technologie, die ihre Marktreife bereits erreicht hat. Eingesetzt werden Drei-Wege-Kats hauptsächlich zur Nachbehandlung von Abgasen von Ottomotoren. Eine Kombination mit der Lambda-Sonde, zur Erfassung des O_2 -Anteils im Abgas, und der „Motronik“ zur Regelung der Zusammensetzung des Brenngemischs, ermöglicht dem Verfahren eine hohe Zuverlässigkeit. Hauptnachteil des Drei-Wege-Kats ist das sehr schmale λ -Fenster ($0,95 < \lambda < 1,05$) in dem eine erfolgreiche Umsetzung von NO_x , HC und CO möglich ist. Diese Einschränkung macht einen Einsatz des „Drei-Wege-Katalysators“ in mager betriebenen Verbrennungsmotoren wie dem Dieselmotor aufgrund des hohen O_2 -Anteils unmöglich.
- **NO_x -Einspeicherung und Reduktion (NSR):** Dieses Verfahren erfordert das Umschalten zwischen mageren ($\lambda > 1$) und fetten ($\lambda < 1$) Betriebspunkten. Im Falle des mageren Gemisches werden die NO_x -Moleküle an der Oberfläche des Katalysators adsorbiert (gespeichert). Wenn die Speicherkapazität des Katalysators erreicht ist, wird ein fetter Betriebspunkt eingestellt. Dadurch kann die NO_x -Reduktion durch die Anwesenheit von HC und CO (oder H_2) stattfinden. Ein erfolgreicher Einsatz des „NSR-Verfahrens“ zur Entstickung des Dieselaabgases setzt die Verwendung eines möglichst schwefelarmen Kraftstoffes voraus.
- **Selective Catalytic Reduction (SCR):** Das Einsatzgebiet dieser Methode ist die Abgasnachbehandlung von Dieselmotoren. Die selektive katalytische Reduktion verwendet hauptsächlich Ammoniak (NH_3 -SCR) als Reduktionsmittel und wird bereits in Nutzfahrzeugen mit gutem Erfolg eingesetzt ([21], [38]). Aufgrund der geringen Aktivität bei niedrigen Temperaturen ($T < 200^\circ\text{C}$) und der fehlenden Infrastruktur zur Versorgung mit Ammoniak bzw. mit Ammoniakvorläufersubstanzen (Harnstoffwasserlösung) verzögert sich ein möglicher Einsatz in dieselgetriebenen Personalfahrzeugen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird das „SCR-Verfahren“ sowohl mit Kohlenwasserstoffen (HC-SCR) als auch mit Ammoniak (NH_3 -SCR) als Reduktionsmittel ausführlich behandelt.

1.3 Ziel der Arbeit

Teile der emittierten Schadstoffe im Dieselaabgas können bereits mit hoher Effizienz reduziert werden [41]. Dies gilt für Kohlenmonoxide (CO) und Kohlenwasserstoffe (HC). Dabei ermöglicht der Einsatz von technisch ausgereiften Oxidationskatalysatoren (hauptsächlich platinhaltigen) eine wirkungsvolle Emissionsminderung.

Für die Entstickung hingegen ist noch kein technisch ausgereiftes Verfahren für Pkws vorhanden. Ein Verfahren, das intensiv verfolgt wird, ist das „SCR-Verfahren“. Dabei wird bei der NO_x-Reduktion (NO_x → N₂) zum einen Kohlenwasserstoff (HC-SCR-Verfahren) und zum anderen Ammoniak (NH₃-SCR-Verfahren) als Reduktionsmittel verwendet.

Erste Pilotversuche an Bord von Nutzfahrzeugen zur Entstickung von Dieselaabgasen mit Hilfe des „NH₃-SCR-Verfahren“ wurden bereits durchgeführt. Die niedrige katalytische Aktivität im Temperaturbereich unter 200°C macht den Einsatz eines derartigen Verfahrens in Pkws jedoch schwierig.

Bei dem „HC-SCR-Verfahren“ besteht weiterhin ein Optimierungsbedarf, um eine ausreichende katalytische Aktivität im Niedertemperaturbereich und eine Erweiterung des Temperaturfensters hoher katalytischen Aktivität (>50 %) zu erreichen.

Ein Gegenstand der Forschung im Bereich der Dieselaabgasnachbehandlung ist die Überprüfung der Möglichkeit des Einsatzes von nichtthermischem Plasma (NTP), das durch eine dielektrisch behinderte Entladung (DBE) erzeugt wird, zur Unterstützung von katalytischen Verfahren wie die „SCR-Verfahren“ ([9], [10], [11], [13], [15]).

In der vorliegenden Arbeit wird in **Kapitel 2**, im Anschluss zu einem kurzen Überblick über Gasentladungstheorie, die DBE beschrieben und damit auch das NTP. Dabei werden die Zünd- und Löschmechanismen kurz erläutert und die elektrischen Eigenschaften der Entladung beschrieben.

In **Kapitel 3** werden die einzelnen Elemente der Plasma Einheit vorgestellt. In diesem Rahmen werden die Wechselwirkungen zwischen Reaktorgeometrie und Spannungsversorgung bzw. Leistungseinkopplung experimentell ermittelt, um daraus optimale Betriebspunkte der Plasma Einheit zu bestimmen.

Anschließend wird in **Kapitel 4** eine Übersicht über einige plasmachemische und plasmaphysikalische Prozesse, die mit dem Einsatz des nichtthermischen Plasmas zusammenhängen, ermittelt. Im Vordergrund stehen dabei die reduktiven und oxidativen Charakteristiken des Mediums Plasma. Durch die Analyse des Plasmaabgases soll der Einfluss der Abgaszusammensetzung auf den Ablauf der plasmachemischen Prozesse und auf den Energiebedarf festgestellt werden.

In **Kapitel 5** wird der Einsatz von nichtthermischem Plasma zur Unterstützung von katalytischen „SCR-Verfahren“ geprüft. Zu diesem Zweck wird ein Plasma/Katalysator Hybride System im Labor aufgebaut und zur experimentellen Untersuchung der plasmagestützten HC-SCR eingesetzt. In diesem Zusammenhang werden einige Katalysatoren geprüft und ihre katalytische Aktivität in Abhängigkeit von Temperatur, Abgaszusammensetzung und Reduktionsmittel bestimmt. Die ermittelten Ergebnisse werden anschließend bewertet.

Die Anwendung der plasmagestützten Ammoniak-SCR (NH_3 -SCR) am Fahrzeug (am Emissionsprüfstand) wird Gegenstand von **Kapitel 6** sein. Das Ziel dieser Untersuchung ist es, die katalytische Aktivität hinsichtlich Temperaturdynamik und Umsatzhöhe über einen europäischen Fahrzyklus (NEDC) durch den Einbau eines Plasmareaktors im Abgasstrang zu verbessern.

2 Theorie der Gasentladung

Beim elektrischen Durchschlag in Gasen werden die Elektronen durch das elektrische Feld beschleunigt und erreichen Energien, die zur Neubildung von Ladungsträgern durch Ionisationsprozesse ausreichen. Das Verhalten dieser Ladungsträger wird durch die Stoßvorgänge mit den im Gas vorhandenen neutralen Teilchen maßgeblich beeinflusst. Bei der elektrischen Gasentladung wirkt das elektrische Feld nur auf die Ladungsträger (Elektronen und Ionen) ein. Für einen Entladungsprozess müssen daher vor dem Anlegen eines Feldes bereits Ladungsträger vorhanden sein.

Die Ionen im Gas entstehen aus neutralen Molekülen oder Atomen durch Ablösung oder Anlagerung von Elektronen. Durch die Anlagerungsprozesse wird zwar die Zahl der Ladungsträger nicht vermindert, wohl aber die der freien Elektronen im Gas. Letztere sind aber für die Ionisationsprozesse und damit für die Ladungsträgervermehrung von großer Bedeutung.

2.1 Ionisationsprozesse

Bei den primären Ionisationsprozessen wird aus einem neutralen Gasteilchen ein Elektron abgespalten und damit ein positiv geladenes Ion erzeugt. Mehrere physikalische Vorgänge können zu einer Ionisation führen ([58], [59]) :

- Thermische Ionisation:

Ab einer Gastemperatur von etwa 3500 K kommt es zu Molekül-Molekül-Stoßprozessen, die eine Ionisation bewirken können. Der Ionisationsgrad x kann im Falle eines lokalen thermodynamischen Gleichgewichts aus der Saha-Gleichung ermittelt werden:

$$\frac{x^2}{1-x^2} = 0,182 \cdot \frac{T^{2,5}}{p} \cdot e^{\left(\frac{W_I}{k \cdot T} \right)}$$

wobei T die Gastemperatur, p der Gasdruck, W_I die Ionisationsenergie und k die Boltzmann-Konstante ist. Der Faktor 0,182 setzt sich aus den Zustandssummen des Ions und des Atoms zusammen.

- **Photoionisation:**

Photonen mit einer genügend kurzen Wellenlänge können beim Auftreffen auf ein Molekül eine Ionisierung herbeiführen. Die für einen direkten Ionisationsprozess notwendige Wellenlänge ergibt sich aus:

$$\lambda \leq \frac{c \cdot h}{W_I}$$

wobei c die Lichtgeschwindigkeit und h das Planck'sche Wirkungsquantum ist.

Typische Ionisationsenergien: O_2 : 12.8 eV

N_2 : 15.6 eV

- **Stoßionisation:**

Dieser Prozess ist verantwortlich für die Ladungsträgervermehrung und damit für den Übergang des Gases vom isolierenden in den leitenden Zustand. Die Elektronen nehmen unter Einwirkung des elektrischen Feldes Energie auf und geben diese bei Stoßprozessen teilweise an Moleküle und Atome des Gases ab. Ist dabei die Geschwindigkeit und damit die Energie der geladenen Teilchen genügend groß, kann es zu Ionisationsprozessen und folglich zur Ladungsträgervermehrung kommen. Die zur Aufnahme der Ionisationsenergie erforderliche freie Weglänge² muss folgende Bedingung erfüllen [71]:

$$\lambda_I \geq \frac{W_I}{e \cdot E}$$

Die mittlere freie Weglänge eines geladenen Teilchens lässt sich aus folgender Beziehung errechnen:

$$\lambda_m = \frac{1}{\sigma_s} \cdot \frac{k \cdot T}{p}$$

² Die mittlere freie Weglänge bezeichnet die Strecke, die ein Elektron im Entladungsraum zurücklegt, ohne an Stoßprozessen teilzunehmen. Je länger diese Strecke ist, umso mehr Energie nimmt das Elektron auf.

Die mittlere freie Weglänge weist eine Abhängigkeit vom Druck p , der Temperatur T und vom Stoßquerschnitt σ_s der am Stoß beteiligten Teilchen auf. Aufgrund ihrer wesentlich größeren mittleren freien Weglänge von $\lambda_m = 0,33 \mu\text{m}$ (in Luft bei 1 bar) sind Elektronen entscheidend an der Ladungsträgervermehrung beteiligt. Zum einen haben die Elektronen eine viel geringere Masse als die Ionen, und zum anderen können sie durch die relativ große mittlere freie Weglänge viel mehr Energie aufnehmen.

Die Veränderung der Elektronenzahl ist stark abhängig vom ersten Townsend'schen Koeffizienten α (Stoßionisationskoeffizient):

$$\alpha = \frac{1}{\lambda_m} \cdot e^{\left(-\frac{\lambda_I}{\lambda_m}\right)}$$

Dieser Koeffizient gibt die Anzahl der durch Stoßionisation neu erzeugten Elektron-Ion-Paare pro Längeneinheit an.

- **Emission:**

Elektronen können sowohl durch das angelegte elektrische Feld (Feldemission), als auch durch thermische Energie (Thermoemission) oder durch Strahlungsenergie (Photoemission) aus den Elektroden herausgelöst werden. Dazu muss die vom Elektrodematerial abhängige spezifische Austrittsarbeit überschritten werden. Beim so genannten Generationendurchschlag spielt die Sekundärelektronenemission eine besondere Rolle. Positive Ionen wandern unter Einfluss des elektrischen Feldes zur Kathode zurück und können dort neue Anfangselektronen herauslösen. Der zweite Townsend'sche Koeffizient γ (Rückwirkungskoeffizient, auch Oberflächenionisierungszahl genannt) gibt dabei das Verhältnis zwischen den auftretenden Ionen und den herausgelösten Elektronen an.

- **Rekombination:**

Elektronen niedrigerer Geschwindigkeit können sich an Molekülen anlagern. Dies gilt besonders für stark elektronegative Gase. Durch die Bindungsprozesse entstehen negativ geladene Ionen. Jedoch wird dadurch die Anzahl, der für die Vermehrung der Ladungsträger im Gas verantwortlichen Elektronen reduziert. Für eine Rekombination muss die Energie des Elektrons kleiner sein als die Anlagerungsenergie des entsprechenden Gases. Der Rekombinationskoeffizient η gibt die Abnahme der Elektronenzahl pro Längeneinheit an.

2.1.1 Townsend-Durchschlag (Generationendurchschlag)

Es wird angenommen, dass ein Elektron, das sich unmittelbar vor der Kathode befindet, durch das anliegende elektrische Feld beschleunigt wird. Wenn das Elektron eine bestimmte Energieschwelle erreicht, kann es Moleküle und Atome ionisieren ([58], [59]). Die durch die Ionisation frei gewordenen Elektronen können ihrerseits weitere neutrale Teilchen ionisieren. Nach und nach bildet sich eine Elektronenwolke. Die Elektronen im Kopf des Schwarms bilden aufgrund der thermischen Bewegung eine Halbkugel aus. Die positiven Ionen driften im elektrischen Feld zur Kathode zurück und lösen dort neue Anfangselektronen durch Sekundärelektronenemission aus.

Wächst die Anzahl der Anfangselektronen für eine neue Lawine, so wird diese stärker sein als die vorhergehende. Dieser Vorgang kann sich dann fortsetzen und die Lawinen werden immer stärker, bis sie in einen Durchschlagskanal münden.

Wie bereits erwähnt wird die Bildung der Lawine von einem Elektron, dem sogenannten Startelektron, ausgelöst. Beginnend mit diesem Startelektron wächst die erste Lawine von $x = 0$ (Kathode) bis $x = d$ (Anode) von $N_{e0} = 1$ auf $\exp(\alpha \cdot d)$ Elektronen an. Dadurch werden $(\exp(\alpha \cdot d) - 1)$ neue Ionen und Elektronen erzeugt. Durch Multiplikation mit der Oberflächenionisierungszahl γ ergibt sich die Zahl der Startelektronen für die zweite Lawine. Die Zahl der neuen Ionen wird wiederum durch Multiplikation mit dem Faktor $\exp(\alpha \cdot d)$ und anschließender Subtraktion der Startelektronen ermittelt. Aus der darauf folgenden Multiplikation mit dem Rückwirkungskoeffizienten ergibt sich die Anzahl der Startelektronen für die dritte Lawine an der Kathode. Bei der Fortsetzung der Betrachtung (vierte Lawine usw.) setzt sich die Lawinenvermehrung solange fort, bis die Zündbedingung für den Generationendurchschlag erfüllt ist. Diese lautet:

$$(\alpha - \eta) \cdot d \geq \ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right).$$

2.2 Theorie der Barrierentladung

Barrierentladungen, auch dielektrisch behinderte Entladungen (**DBE**) genannt, sind transiente Hochdruckglimmentladungen im starken Nichtgleichgewicht. Aufgrund der geringen Stromdichte von ca. 10^3 A/cm^2 wäre die Barrierentladung der Townsend-Entladung zuzuordnen. Ihrem Mechanismus nach ist sie aber eher als eine Vorstufe der Funkenentladung zu betrachten. Wegen ihres nichtthermischen Charakters hat sie auch Parallelen zur Glimmentladung. Es existieren sowohl koaxiale als auch planparallele Elektrodengeometrien. Letztere bestehen aus zwei planparallelen Elektroden, zwischen denen sich mindestens eine dielektrische Barriere befindet (**Abbildung 2.1**). Bei dieser Ausführung ist eine direkte Gasentladung von Metall zu Metall nicht möglich. Eine Bogenentladung, die ohne Dielektrikum auftreten würde, kann dadurch vermieden werden. Des Weiteren führt eine Isolierbarriere zur Entstehung einer flächenhaften Entladung in Form zahlreicher Mikroentladungen parallel zu den Elektroden. Durch das Ausbleiben des Bogenumschlages verbleibt das Plasma im nichtthermischen Gleichgewicht, was für die angestrebten plasmachemischen Vorgänge von hoher Relevanz ist.

Wenn die elektrische Feldstärke im Entladungsraum über die Durchbruchfeldstärke steigt, fließt ein Strom, der von einer Vielzahl statisch verteilter Stromfäden getragen wird. Diese Stromfäden werden Filamente oder Mikroentladungen genannt (**Abbildung 2.2**). Die dielektrische Barriere führt nach Einsetzen der Mikroentladungen durch die Anhäufung übertragener Ladungen auf den Oberflächen der Dielektrika zur Selbstterminierung der Mikroentladungen. Somit begrenzt die Barriere die Entladungsdauer, den Ladungsumsatz, sowie die Energiemenge, die in eine Mikroentladung einkoppelbar ist. Die Selbstterminierung der Mikroentladungen verhindert das bei hohen Drücken unumgängliche Umschlagen in eine Bogenentladung, denn die Entladungsdauer von einigen ns ist zu kurz, um durch elastische Stöße das für die Bogenentladung charakteristische Gleichgewichtsplasma zu erzeugen. Letzteres gilt es aber zu vermeiden, da das dadurch entstehende thermische Plasma Elektronen und schwere Teilchen annähernd gleicher kinetischer Energie enthält, was dazu führt, dass die eingekoppelte Energie hauptsächlich zur Aufheizung der Schwerteilchen und somit des Hintergrundgases aufgebracht wird.

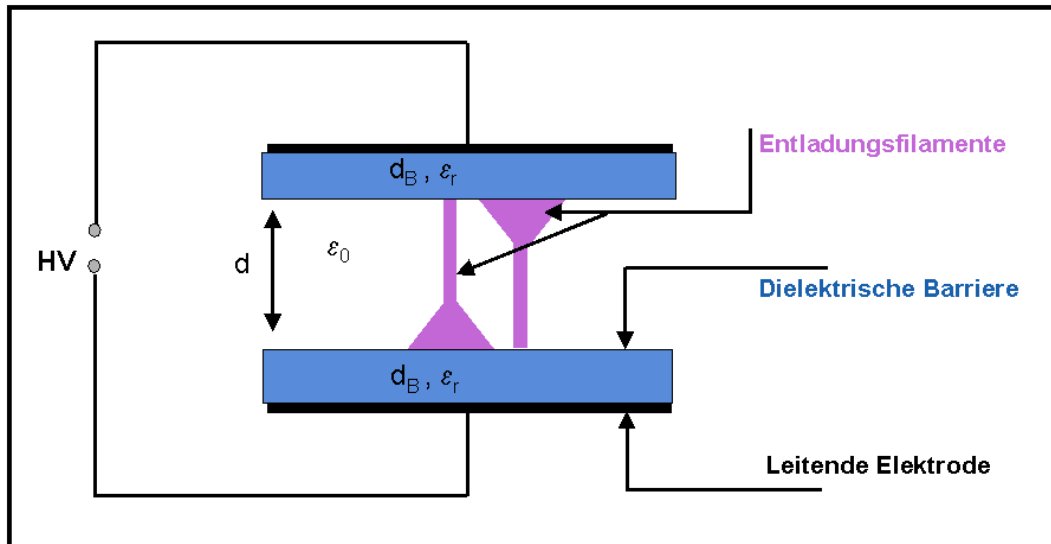


Abbildung 2.1: Prinzip-Skizze einer „DBE-Anordnung“

Es kann zwischen verschiedenen Entladungsmodi unterschieden werden, je nach Amplitude und Form der außen anliegenden Spannung. Wenn die Entladung in einem einzigen Kanal oder in mehreren voneinander entkoppelt anzusehenden Filamenten durchzündet, so wird vom Einzel- bzw. vom Vielfilamentbetrieb gesprochen. Eine Erhöhung der Amplitude der anliegenden Spannung führt zu einer weiteren Zunahme der Zahl der Mikroentladungen, bis die einzelnen Kanalfußpunkte gleichmäßig verteilt sind und diese quasi als gemeinsamer Fußpunkt auf der gesamten Entladungsfläche verteilt erscheinen.

Ein wichtiges Merkmal der dielektrisch behinderten Entladung ist der Ladungsübertrag im Filament. Dieser ist abhängig von der Gasart, den Materialeigenschaften der Barriere und der Höhe des Entladungsspalt. Ein Indiz für die übertragene Ladungsmenge ist die Größe der Fußpunktfläche des Filaments. Je kleiner diese Fläche ist, desto weniger Ladungen sind zur Feldabschirmung des Entladungsquerschnitts nötig.

2.2.1 Ablauf einer Mikroentladung

Eine Mikroentladung kann in eine Zündphase, eine Entladungsphase und eine Löschphase unterteilt werden, wobei die Entladungsphase wiederum in eine kathodenseitige und eine anodenseitige Phase unterteilt werden kann ([55], [72]):

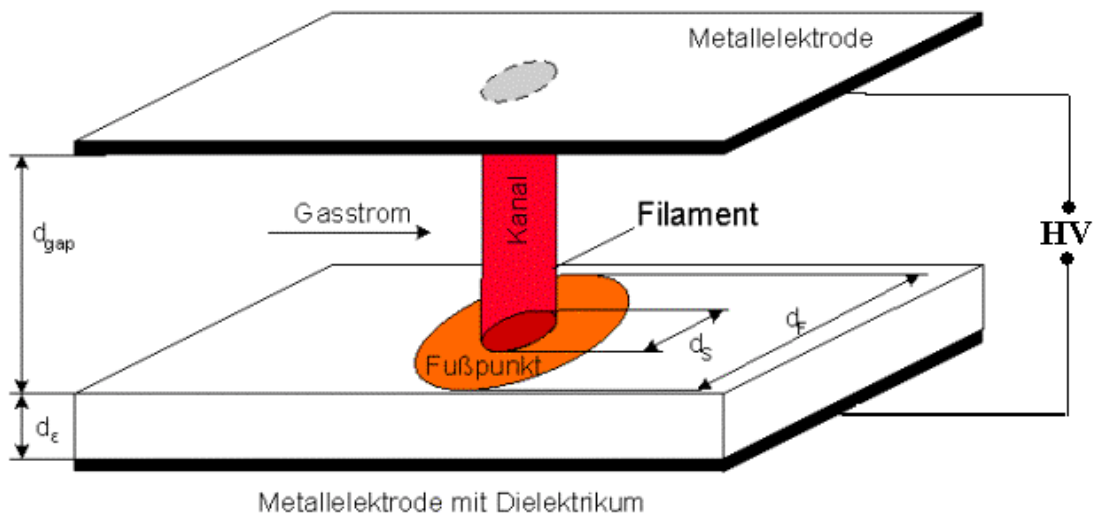


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung eines Filaments im Entladungsraum einer dielektrisch behinderten Entladung (DBE) [5]

- **Die Zündphase:**

Einzelne freie Elektronen im Entladungsraum werden aufgrund der durch die anliegende Spannung herrschenden Feldstärke im Spalt in Richtung Anode beschleunigt und sorgen durch Stoßionisation für eine erste lawinenartige Ladungsträgervermehrung. Die Elektronen erreichen aufgrund ihrer hohen Beweglichkeit in kürzester Zeit das Anodendielektrikum und tragen zur Entstehung einer positiven Raumladungswolke vor der Anode bei. Diese positive Raumladungswolke besteht aus den wenig beweglichen, aus der Stoßionisation entstandenen Ionen, und wird auch effektive Anode genannt. Folgelawinen bewegen sich kathodenseitig in Richtung der effektiven Anode, da dort das Feld durch die Raumladungswolke am größten ist. Die Elektronen erzeugen auf ihrem Weg weitere positive Ionen und angeregte Moleküle, die die effektive Anode mit stetig steigender Geschwindigkeit und Feldstärke in Richtung Kathode weiter aufbauen. Die Elektronen selbst driften durch ein von der effektiven Anode stark geschwächtes Feld zur Anode und werden dort auf einem kleinen Bereich der Barriere angelagert. Die effektive Anode wächst weiterhin in Richtung Kathode bei weiter steigender Feldstärke, die kurz vor der Kathode ein Vielfaches der Zündfeldstärke erreichen kann, und durch Photo- und Feldemissionen hohe Elektronendichten ($10^{14} \dots 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) bei mittleren Elektronenenergien von bis zu 10 eV hervorruft.

- **Kathodenseitige Entladung:**

Der durch die Zündung entstandene kathodenseitige Streamer verzweigt sich an der Dielektrikums Oberfläche in viele kleine Oberflächenstreamer, die an der Oberfläche als Lichtenbergfiguren erscheinen und eine geringe Elektronendichte aufweisen. Die Barriere auf der Kathodenseite kann punktuell am Streamerkopf nicht mehr genügend

Elektronen bereitstellen, die den Bedarf der Entladung an Ladungsträger decken können. Weitere Elektronen werden ab dann durch Gleitentladungslawinen erzeugt. Diese bewegen sich in radialer Richtung über die Barrierenoberfläche von außen nach innen auf den Streamerkopf zu, da dort aufgrund der Ansammlung positiver Ionen die maximale radiale Feldstärke auftritt. Diese so freigesetzten Elektronen schlagen auf ihrem Weg weitere feststehende Elektronen aus dem Dielektrikum und werden am Fußpunkt, dem Punkt, an dem die Mikroentladung an die Barriere grenzt, in den Entladungskanal emittiert. Durch die Freisetzung von Elektronen in den Entladungsspalt hinein einerseits und das Verharren der trägen positiven Ionen an der Barrierenoberfläche andererseits wird die kathodenseitige Barriere zusätzlich zur Anlagerung positiver Ionen aus dem Gasraum weiter positiv aufgeladen, so dass eine Feldkomponente entsteht, die der äußeren entgegengerichtet ist. Die Folge ist ein Absinken der Feldstärke im Entladungsraum.

- **Anodenseitige Entladung:**

Im rückwärtigen Gebiet des ersten axialen Streamers sind aufgrund geringer Feldstärken Ionisations- und Anregungsprozesse selten. Daher entsteht eine Dunkelzone, die dem ersten Streamer auf dem Weg zur Kathode folgt. Elektronen, die durch diese Dunkelzone in Richtung Anode driften, erreichen erst nach längerer Driftstrecke höhere Energiewerte. Damit finden Elektronenstoßanregungen erst kurz vor der Anode statt. Es kommt zur Ausbildung einer weiteren Leuchterscheinung, die des zweiten axialen Streamers. Allerdings ist die mittlere Elektronenenergie hier deutlich niedriger als im ersten Streamer (1,4 eV gegen 12,3 eV), daher finden kaum Ionisationsprozesse statt. D.h., die anodenseitige Barriere wird aufgrund der Anlagerung von Elektronen negativ aufgeladen. Eine radiale Feldkomponente entsteht. Dadurch werden aus dem Entladungskanal kommende Elektronen seitlich abgelenkt, wodurch sich der Entladungskanal trichterförmig aufweitet und die Elektronen sich kreisförmig auf der Anodenoberfläche anlagern.

- **Löschphase:**

Der positiven Aufladung der kathodenseitigen Barriere, verursacht durch die Anlagerung positiver Ionen sowie die Elektronenabgabe in den Entladungsraum, steht einer negativen Aufladung der anodenseitigen Barriere, verursacht durch die Anlagerung negativer Elektronen, gegenüber. Dadurch baut sich zunehmend ein, dem außen anliegendes Feld, entgegen gerichtetes Feld auf. Die Überlagerung beider gegenseitig gepolten Felder führt zum Einbruch der gesamten Feldstärke im Entladungsraum. In Folge dessen steigt die durch Anlagerung verursachte Verlustrate an Elektronen. Daraufhin sinkt der Entladungsstrom ab, bis schließlich bei Erreichen der Löschfeldstärke, die je nach Betriebsparametern 20 ... 90 % der Zündfeldstärke beträgt, die Mikroentladung erlischt. Da das Phänomen ohne äußere Einwirkung stattfindet, wird von der

Selbsterminierung der Mikroentladung gesprochen. Diese Selbsterminierung des Entladungsfilamentes bestimmt die für nichtthermische, plasmachemische Prozesse erforderlichen Eigenschaften.

Numerische Berechnungen [34] an einem zweidimensionalen Modell einer beidseitig dielektrisch behinderten Entladung³ mit einem Elektrodenabstand von 1 mm haben gezeigt, dass die erste Lawinenentwicklung in Richtung Anode bereits nach 5 ns stattfindet. Innerhalb von 27 ns ist das Strommaximum erreicht. Kurz danach bricht das Feld im Entladungsraum ein und das Filament erlischt. Einige Millimeter von der Entladung entfernt ist das anliegende Feld immer noch vorhanden. Der Einbruch des elektrischen Feldes im Entladungsraum, der zur Terminierung der Mikroentladung führt, ist auf die Umgebung des leitenden Plasmakanals begrenzt.

Druckbereich	$10^4 \dots 10^6 \text{ Pa}$
Feldstärke	$0,1 \dots 100 \text{ kV / cm}$
Reduzierte Feldstärke	$1 \dots 500 \text{ Td}^4$
Mittlere Elektronenenergie	$1 \dots 10 \text{ eV}$
Elektronendichte	$10^{13} \dots 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
Ionisationsgrad	ca. 10^{-14}
Stromdichte einer Mikroentladung	ca. 10^2 A / cm^2
Energiedichte	10^{-2} J/cm^3
Dauer einer Mikroentladung	$1 \dots 100 \text{ ns}$

Tabelle 2.1: Zusammenfassung der physikalischen Eigenschaften einer dielektrisch behinderten Entladung [5]

³ Die Barriere hat eine Dicke von 0,8 mm und eine Permittivität $\epsilon_r = 3$

⁴ Ein Townsend (Td) entspricht ca. 10^{-17} Vcm^2 in Luft.

2.2.2 Elektrische Eigenschaften der DBE

Elektrisch betrachtet kann die „DBE-Anordnung“ in eine Reihenschaltung von zwei bzw. drei Kondensatoren gefasst werden, je nachdem, ob eine einseitige oder beidseitige Behinderung vorhanden ist. **Abbildung 2.3** zeigt ein elektrisches Ersatzschaltbild einer DBE. C_1 und C_2 bilden die Kapazitäten der Dielektrika und C_{Gap} steht für die Kapazität des Entladungsraumes. Zu C_{Gap} parallel geschaltet ist ein zeitabhängiger Widerstand angeschlossen. Dieser Widerstand beschreibt den leitfähigen Plasmakanal im Filament während der Entladungsphase.

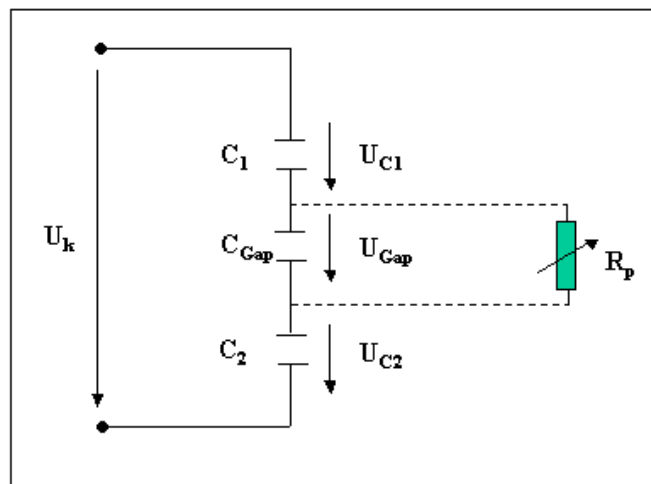


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung eines Filamentes im Entladungsraum einer beidseitig dielektrisch behinderten Entladung (DBE)

Vor der Entladungsphase ist die Anordnung kapazitiv ([34], [55]). Für die Kapazitäten C_1 , C_2 und C_{Gap} gilt:

$$C_1 = C_2 = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot A}{d_{\varepsilon_r}}$$

$$C_{\text{Gap}} = \frac{\varepsilon_0 \cdot A}{d_{\text{Gap}}}$$

Mit:

ε_r : Dielektrizitätskonstante der Barriere

A: Fläche der Elektrode

d_{ε_r} : Dicke der Barriere

d_{Gap} : Höhe des Entladungsspalt

Damit ergibt sich für die gesamte Kapazität der Anordnung:

$$C_{\text{gesamt}} = \frac{1}{\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \frac{1}{C_{\text{Gap}}}}$$

d.h. :

$$C_{\text{gesamt}} = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot A}{2d_{\varepsilon_r} + \varepsilon_r \cdot d_{\text{Gap}}}$$

Für die am Entladungsspalt abfallende Spannung gilt somit:

$$U_{\text{Gap}}(t) = \frac{U_k(t)}{2 \frac{C_{\text{Gap}}}{C_1} + 1}$$

Wobei $U_k(t)$ die außen anliegende Spannung ist.

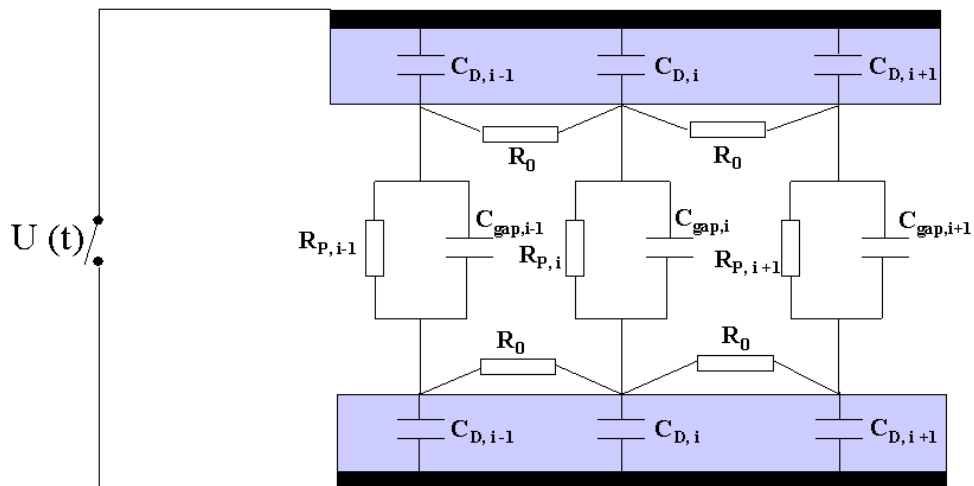


Abbildung 2.4: Vereinfachtes Ersatzschaltbild mehrerer Entladungsfilamente vor und während der Entladungsphase einer beidseitig dielektrisch behinderten Entladung [55]

Während der Entladungsphase entsteht ein leitender Plasmakanal, der im Ersatzschaltbild durch den Widerstand R_p dargestellt ist. Dieser Widerstand ist zeitabhängig und variiert je nach Gaszusammensetzung im Entladungskanal.

Unter Berücksichtigung aller im Entladungsspalt entstehenden Filamente ergibt sich das in **Abbildung 2.4** dargestellte elektrische Ersatzschaltbild [55]. Die elektrischen Eigenschaften der einzelnen Filamente können als eine Parallelschaltung betrachtet werden.

Die einzelnen Filamente werden durch den Widerstand R_0 elektrisch gekoppelt. Dieser steht für die an der Oberfläche der dielektrischen Barriere auftretenden Gleitentladungen.

Der Einsatz der DBE zur Erzeugung eines nichtthermischen Plasmas hat den Vorteil, dass ein direkter Einfluss auf die Elektronenenergie genommen werden kann und somit wäre eine Steuerung der plasmachemischen Prozesse möglich.

Die Idee des Einsatzes von nichtthermischem Plasma in der Abgasnachbehandlung basiert auf der gezielten Anregung von chemischen Reaktionen zwischen den im Abgas vorhandenen Spezies und den im Entladungsraum durch Ionisationsprozesse entstandenen reaktiven Radikalen ([5], [6], [34]). Dabei ist der Abbau von NO_x Molekülen (zu 90 % NO im Dieselabgas) das erklärte Ziel.

3 Eigenschaften der Plasma-Einheit

Ein energieeffizienter Einsatz von nichtthermischem Plasma erfordert ein gutes Verständnis der Abhängigkeiten zwischen den einzelnen Komponenten der Plasma-Einheit.

Zum einen gilt es einen adäquaten Reaktor bereitzustellen, innerhalb dessen die dielektrisch behinderte Entladung (DBE) erfolgen kann. Die Wahl der Struktur (Geometrie) und des Materials (dielektrische Barriere) unterliegt klar definierten Bedingungen hinsichtlich mechanischer und thermischer Stabilität.

Die Anregung der DBE setzt eine entsprechende Hochspannungsversorgung voraus. Diese muss den entladungsphysikalischen und –chemischen Anforderungen angepasst werden. Die Definition von Signalform, Frequenz und Amplitude hängt unmittelbar mit der Reaktorgeometrie zusammen und muss dementsprechend auf sie abgestimmt sein.

3.1 Der Plasmareaktor

Die Optimierung der Reaktoreigenschaften ist maßgebend für eine erfolgreiche Umsetzung der plasmachemischen Eigenschaften. Die geometrischen und dielektrischen Eigenschaften des Reaktors wirken sich unmittelbar auf die Spannungsversorgung und auf die optischen und physikalischen Eigenschaften der im Entladungsspalt entstehenden Filamente aus. Die Charakterisierung des Plasmareaktors ist eine Optimierungsaufgabe, die elektrische, werkstofftechnische und entladungsphysikalische Aspekte berücksichtigen muss.

Diese Optimierung erfolgt in erster Linie über die dielektrischen Eigenschaften des als Barriere verwendeten Werkstoffs und über die geometrischen Eigenschaften des Entladungsspalts.

Für die Barriere gilt es einen Werkstoff zu finden, der für die DBE geeignete Dielektrizitätskonstante (ϵ_r) und Verlustfaktor ($\tan\delta$) aufweist. Auch die Dicke der dielektrischen Barriere muss den Entladungsanforderungen angepasst werden.

Für die räumliche Ausdehnung des Reaktors müssen die drei Parameter Spalthöhe, Spaltbreite und Spaltanzahl den entladungsphysikalischen und –chemischen Erfordernissen angepasst werden.

3.1.1 Die Reaktorgeometrie

Zur Erzeugung des nichtthermischen Plasmas sind mehrere Reaktorausführungen möglich. Am häufigsten werden Reaktoren mit zylindrischen oder flachen Elektroden eingesetzt.

Ein zylindrischer Reaktor (**Abbildung 3.1 A**) besteht aus zwei konzentrischen Elektroden mit unterschiedlichen Radien. Auf der Seite des Entladungsraums sind die Elektroden mit einem dielektrischen Material beschichtet.

Bei dem Reaktor mit flachen Elektroden (**Abbildung 3.1 B**) handelt es sich um mehrere Entladungsspalte, die planparallel übereinander angeordnet sind. Die Elektroden sind beidseitig dielektrisch beschichtet.

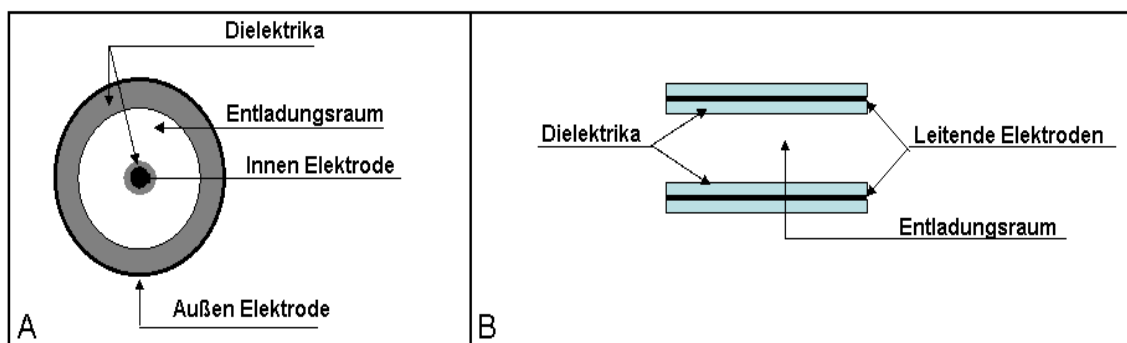


Abbildung 3.1: Mögliche Elektrodengeometrien für den Plasmareaktor

Ein ausführlicher Vergleich zwischen den beiden Geometrien findet sich in ([43], [46]).

Die durchgeführten Untersuchungen haben zu der Bewertung geführt, dass der Reaktor mit flachen Elektroden sich für den Einsatz zur Erzeugung des nichtthermischen Plasmas besser eignet. Neben dem niedrigeren Spannungsbedarf und dem besser kontrollierbaren Abgasgedruck, der durch den Plasmareaktor im Abgasstrang verursacht wird, weist diese Reaktorgeometrie einen entladungsphysikalischen Vorteil auf. Dieser Vorteil ist auf die Homogenität des im Entladungsspalt entstehenden elektrischen Feldes zurückzuführen. Denn im Gegensatz zum coaxialen Reaktor, wo die elektrische Verschiebungsdichte mit der Entfernung von der mittleren Elektrode radial abnimmt ($\sim 1/r$), herrscht im Entladungsraum eines Plattenreaktors eine homogene Feldstärke. Diese homogene Verteilung des elektrischen Feldes ermöglicht eine gleichmäßige Be-

handlung des Gasvolumens im Entladungsraum, was zu einer höheren Energieeffizienz führt [46].

Neben diesem entladungsphysikalischen Vorteil ist auch ein entladungschemischer Vorteil festgestellt worden. Die auf der Barrierenoberfläche der Barriere auftretenden Gleitentladungen können zu einer Steigerung der Ionisationsrate im Gasvolumen beitragen [17].

3.1.2 Dielektrische Barriere

Die dielektrische Barriere muss folgende grundsätzlichen Voraussetzungen erfüllen:

- möglichst kleiner Verlustfaktor $\tan\delta$, um einen hohen Wirkungsgrad bei der Einkopplung der elektrischen Energie in das Plasma erreichen zu können
- thermische und mechanische Belastbarkeit (Stabilität)
- chemische Neutralität

Nach einer Recherche auf dem Gebiet der keramischen Werkstoffe wurden Oxidkeramiken als geeignet eingestuft, die Vorgaben für den Einsatz als dielektrische Barriere zu erfüllen.

Oxidkeramiken erfüllen die meisten Bedingungen für Anwendungen der Elektrokera-
mik entweder als Isolierteil oder als Substrat ([3], [4], [7]).

Ein Blick auf die Tabelle *DIN EN 60672-3, VDE 0335 Teil 3 „Keramik- und Glasisoli-
erstoffe“* bestätigt, dass Aluminiumoxid (Al_2O_3) der technisch wichtigste oxidkerami-
sche Werkstoff ist. Es zeichnet sich aus durch:

- hohe Festigkeit und Härte
- Temperaturstabilität
- hohe Verschleißfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit auch bei hohen Temperatur
- hohe Durchschlagsfestigkeit über einen breiten Temperaturbereich
- einen niedrigen Verlustfaktor $\tan \delta$ (bei ca. 10^{-3})

Basierend auf diesen Kenntnissen wurde ein Werkstoff mit 99 % Al_2O_3 -Gehalt für die dielektrische Barriere ausgewählt.

3.1.3 Aufbau des Plasmareaktors

Der im Rahmen dieser Arbeit für die experimentelle Untersuchung im Labor eingesetzte Teilstromreaktor besteht aus planparallelen Platten, die abwechselnd an die Masse- und an die Hochspannungsleitung angeschlossen sind. Die einzelne Platte besteht aus einer leitenden Elektrode, die zwischen zwei Aluminiumoxid Dielektrikumsschichten gepresst ist. Die Breite der einzelnen Spalte, sowie deren Anzahl sind mit Hilfe der flexiblen Konstruktion leicht verstellbar. Dies geschieht mit Hilfe von geeigneten dielektrischen Abstandshaltern. Die Tiefe des einzelnen Spaltes ist konstant. Der Anschluss an die Hochspannungsquelle erfolgt durch seitlich angebrachte Kontaktierungen, die mit den leitenden Elektroden verbunden sind.

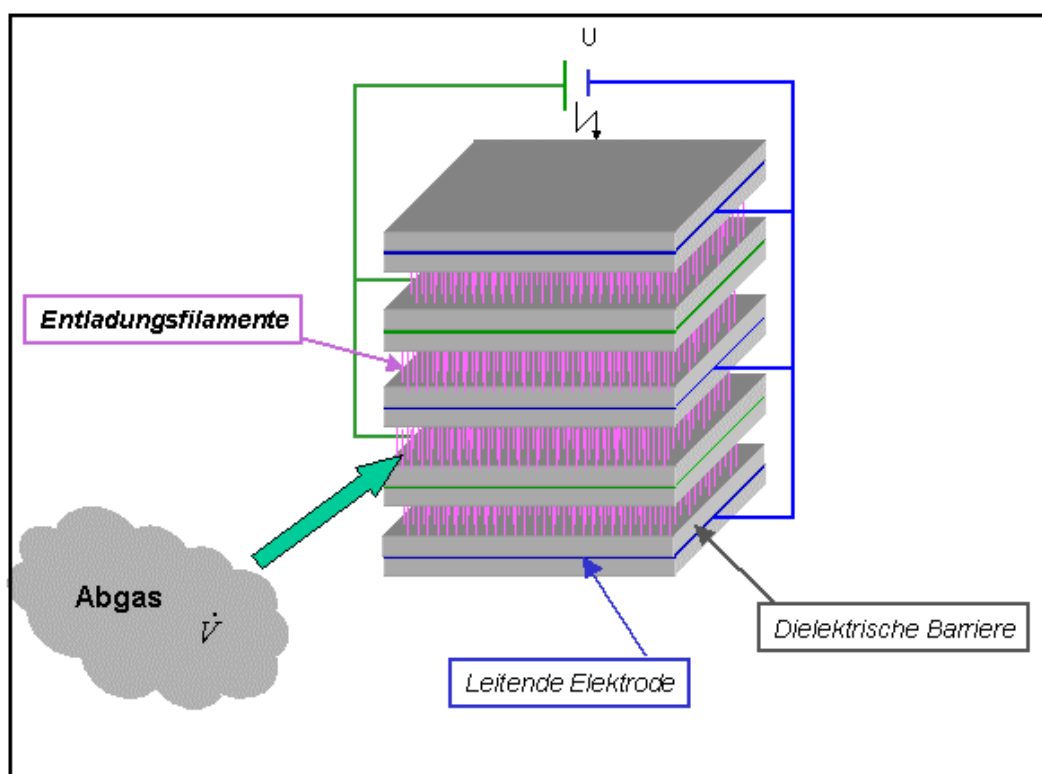


Abbildung 3.2: Schematische Beschreibung des Einsatzmodus des Plasmareaktors mit übereinander geordneten planparallelen Elektroden

Es sei darauf hingewiesen, dass in dieser Arbeit strömungsmechanische Aspekte des Gasflusses, aufgrund der geringen Größe des Entladungsraumes, nicht berücksichtigt werden, d.h. es wird von einer gleichmäßigen Verteilung des Gases im Entladungsraum und somit von einer homogenen Behandlung des Gasvolumens ausgegangen.

3.2 Hochspannungsversorgung

Abbildung 3.3 zeigt eine Prinzipskizze einer Hochspannungsversorgungseinheit, wie sie in einem Fahrzeug eingesetzt werden kann. Primärseitig erfolgt die Spannungsversorgung mit Hilfe von DC-DC Wandlern. Ein Hochspannungstransformator wird primärseitig an einen Speicherkondensator angeschlossen und liefert sekundärseitig die für den Betrieb des Plasmareaktors notwendige Hochspannung.

Das Prinzip, der im Rahmen dieser Arbeit für die Laboruntersuchungen eingesetzten Hochspannungsversorgung, beruht auf den Betrieb eines gepulsten Hochspannungsgenerators, der bis zu 12 kV bereitstellen kann. Impulsrepetierfrequenzen (PRF) bis zu 10 kHz können erreicht werden. Für die Laboruntersuchungen wird die primärseitige Spannungsversorgung durch einen herkömmlichen Spannungsgenerator (Fa. Heinzinger) bereitgestellt.

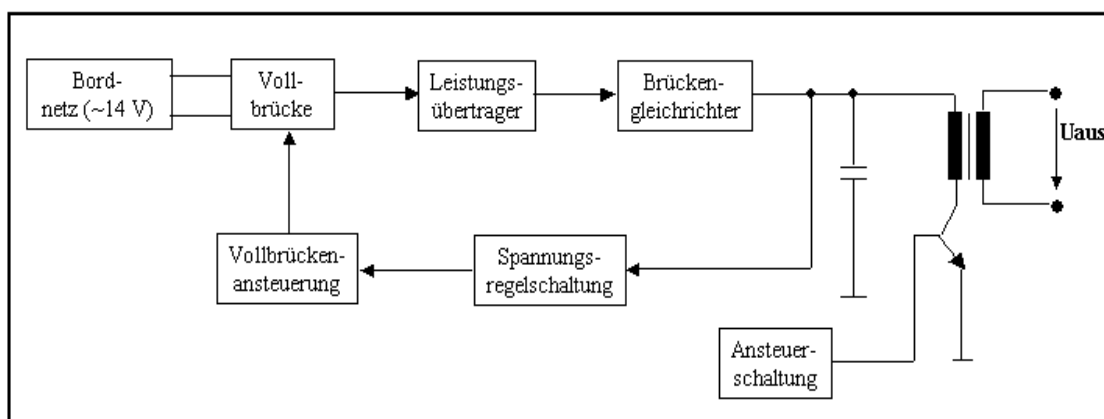


Abbildung 3.3: Prinzipschaltbild des Hochspannungsimpulsgenerators

3.2.1 Der Hochspannungsimpuls

Die wesentlichen Elemente eines Impulsgenerators sind das Schaltelement und der Energiespeicher. Diese sowie die Art der gewählten Zusammenschaltung bestimmen die erzielbare Leistungsfähigkeit. Als Kriterium zur Beurteilung der Leistung eines Impulsgenerators kommen die Impulsamplitude, die Impulsfolgefrequenz, sowie besondere Anforderungen an die Impulsform in Frage.

Hinsichtlich der Impulsform spielen zumeist Anstiegs- bzw. Abfallzeit sowie die Impulshalbwertsbreite⁵ eine entscheidende Rolle [2].

⁵ Impulsleistung fällt auf die Hälfte des Maximums, 3dB-Breite

In **Abbildung 3.4** ist ein typischer Verlauf des Strom- und Spannungssignals, wie sie an den externen Reaktorklemmen gemessen wurden, aufgezeichnet. Der Hochspannungsimpuls hat eine Steilheit von ca. $23,3 \text{ kV}/\mu\text{s}$ und eine Entladungsdauer von $81,6 \text{ ns}$. Der Stromimpuls währt zwischen Anstiegs- und Abklingvorgang $58,6 \text{ ns}$ bei einer Impulsanstiegssteilheit von $1,14 \text{ A/ns}$.

Am Verlauf des Stromimpulses ist ein zweites kleineres Strommaximum nach Ablauf der Entladung zu sehen. Dieses Phänomen ist typisch für die gepulst angeregte DBE ([17], [34]). Dieses zweite Strommaximum erfolgt zum Zeitpunkt des Nulldurchgangs des Hochspannungsimpulses und ist mit der Rückwanderung der während der Entladung bewegten Ladungen zu ihrer Ursprungetrode zu erklären [17]. Dadurch wird die ursprüngliche Polung der Elektroden wiederhergestellt und eine Umpolung der anliegenden Spannung nach jedem Impuls nicht notwendig.

Wie aus **Abbildung 2.3** zu entnehmen ist, stellt der Plasmareaktor keine rein ohmsche Last dar. Sein elektrisches Verhalten wird durch eine Mischung aus kapazitiver und zeitveränderlicher ohmschen Last bestimmt. Daher ist eine Fehlanpassung zwischen der Sekundärseite des Transformators und der Last stets vorhanden. Dies führt zu Nachschwingungen und zum Teil auch zu verlängerten Spannungsanstiegszeiten.

Aufgrund der kapazitiven und induktiven Eigenschaften des Übertragungskabels zwischen der Endstufe und den Reaktorklemmen kann sich der Verlauf des Hochspannungsimpulses in Abhängigkeit von der Kabellänge verändern. Aus den Herstellerangaben im Datenblatt geht in der Regel hervor, welche Eigenkapazität (F/m) bzw. Eigeninduktivität (H/m) das Hochspannungskabel besitzt. Das im Versuchsaufbau verwendete Kabel besitzt eine Eigenkapazität von ca. 100 pF/m . Diese Eigenkapazität ist der Reaktorkapazität parallel geschaltet. D.h. je höher der kapazitive Anteil der Übertragungsstrecke ist, umso kleiner ist die Resonanzfrequenz des aus der Sekundärspule des Trafos und der Eigenkapazität der Übertragungsstrecke bestehenden LC-Gliedes. Die größere Kapazität der Übertragungsstrecke hat somit einen langsameren Anstieg des Hochspannungsimpulses zu Folge.

Eine Untersuchung des Einflusses der Eigenkapazität des Hochspannungskabels auf den Spannungsverlauf an den Reaktorklemmen wurde durchgeführt. Der Reaktor wurde dabei durch zwei unterschiedlich lange Kabel an den Trafo-Ausgang angeschlossen und zum Vergleich wurde der Reaktor direkt an den Transformator angeschlossen.

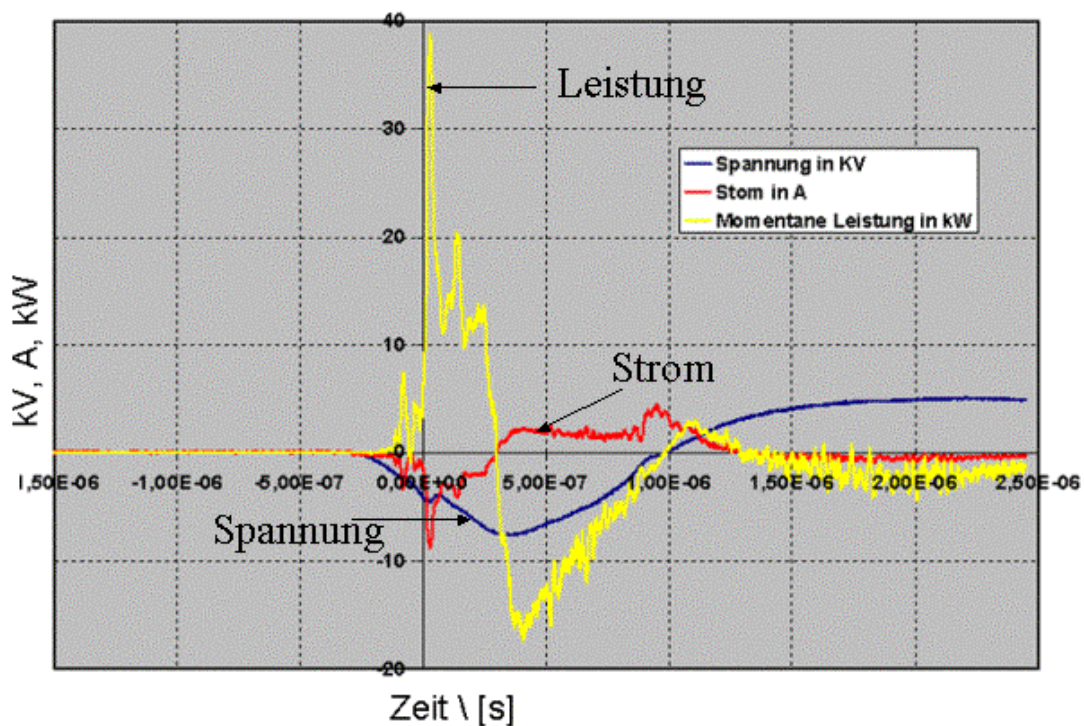


Abbildung 3.4: Externer Strom- und Spannungsverlauf (wie an den Klemmen des Plasmareaktors gemessen), sowie Verlauf der momentanen Leistung bei Anregung des Plasmareaktors mit drei Spalten, 1,4 mm Spaltabstand und $25 \times 50 \text{ mm}^2$ Elektrodenoberfläche

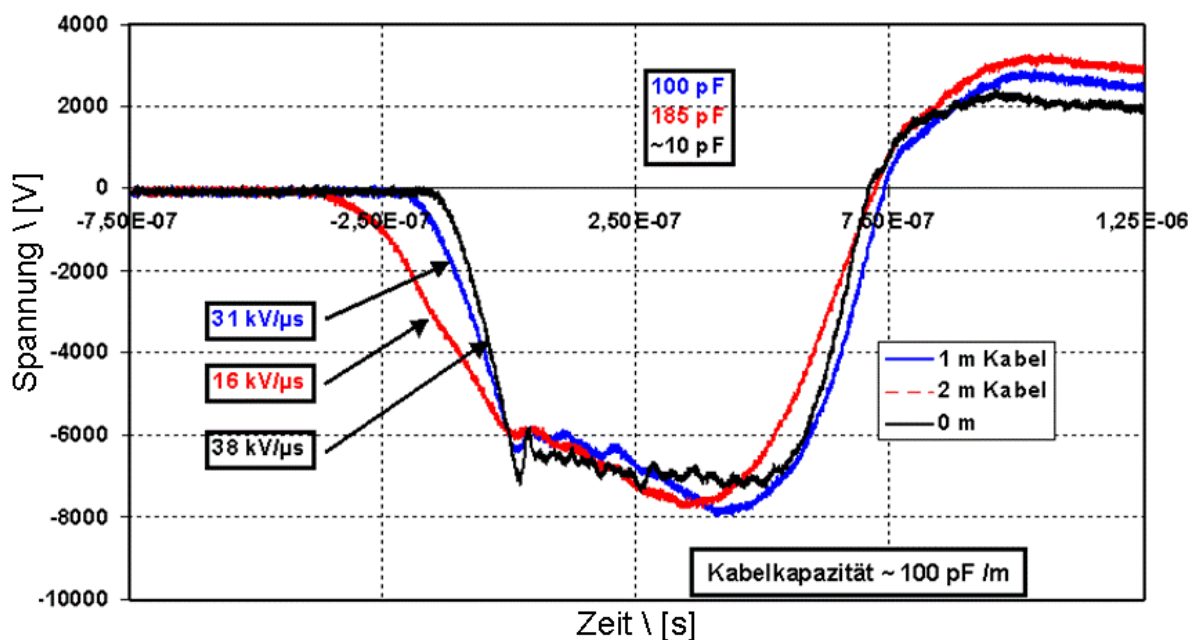


Abbildung 3.5: Einfluss der Länge des Hochspannungskabels auf den Verlauf des übertragenen Hochspannungsimpuls

Wie aus **Abbildung 3.5** ersichtlich ist, wirkt sich die Variierung der Länge des Hochspannungskabels unmittelbar auf die Steilheit des Hochspannungspulses aus. Diese Änderung der Impulssteilheit ist, wie bereits erwähnt, mit der Verdoppelung der Eigenkapazität des Hochspannungskabels zu erklären. Die Verdoppelung der Kabellänge zwischen der Hochspannungsquelle und den Klemmen des Reaktors hat zu einer Halbierung der Impulssteilheit geführt.

Weitere Möglichkeiten auf die Steilheit des Hochspannungspulses Einfluss zu nehmen sind:

- Eine Parallelschaltung von Kondensatoren am Reaktoreingang um flache, langsam ansteigende Impulse zu erzeugen
- Eine Reihenschaltung einer Vorfunkstrecke am Reaktoreingang um steile, schnell ansteigende Impulse zu erzeugen.

Die Untersuchung der möglichen Auswirkungen verschiedener Impulssteilheiten auf den Verlauf der DBE und damit auf die plasmachemischen Vorgänge kann durch das Einbringen von geeigneten Vorschalteneinrichtungen zwischen der Endstufe und den Reaktorklemmen erreicht werden. Rückwirkungen derartiger Bauteile auf die Endstufe des Schaltnetzteils werden hier nicht berücksichtigt. Somit ist es möglich mit relativ geringem Aufwand für die Versuchszwecke geeignete Impulse zu erzeugen.

In **Abbildung 3.6** sind Hochspannungsimpulse mit sechs unterschiedlichen Pulsanstiegszeiten dargestellt. Darin ist deutlich zu erkennen, dass eine breite Spanne an Steilheiten erzeugt werden konnte mit $13 \text{ kV}/\mu\text{s}$ für den flachsten Impuls und $1380 \text{ kV}/\mu\text{s}$ für den steilsten. Ein Nachteil von Vorfunkstrecken ist allerdings, dass bei hohen Impulsrepetierfrequenzen ($> 1 \text{ kHz}$) Schwierigkeiten während der Löschphase der Vorfunkstrecke auftreten können, sowie eine stärkere Rückwirkung auf den Hochspannungsgenerator möglich ist. Hinzu kommen die elektromagnetischen Aussendungen, die relativ stark sind und zu erheblichen Störungen bei anderen Geräten führen können.

Die Steilheit des Hochspannungsimpulses hat direkten Einfluss auf die Gasentladung ([17], [55]). Steile Impulse haben, aufgrund der daraus folgenden höheren Zündfeldstärke⁶, eine hohe reduzierte Feldstärke zur Folge. Diese führt zu einer Erhöhung der Elektronenenergie, wie es in **Abbildung 3.7** zu sehen ist.

⁶ Referenz für die Zündfeldstärke ist die Paschen Kurve ([58], [59]).

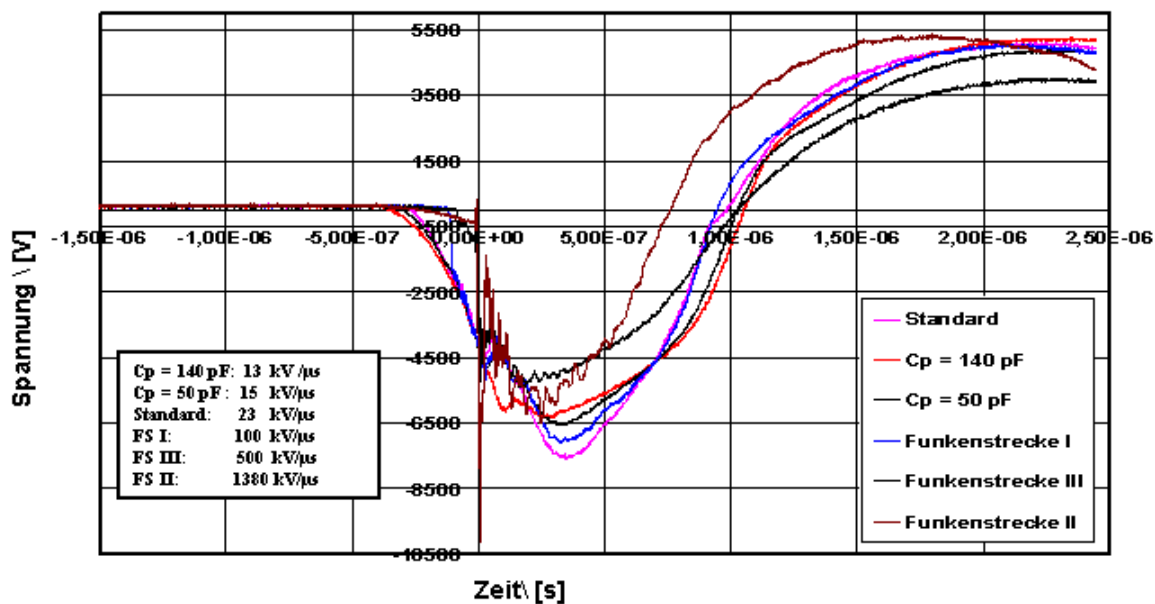


Abbildung 3.6: Erzeugung von Hochspannungspulsen mit unterschiedlichen Steilheiten, die durch den Einsatz geeigneter Vorschalteneinrichtungen (C_p : Parallelkapazität, FS: Serielle Vorfunkenstrecke) erzeugt worden sind

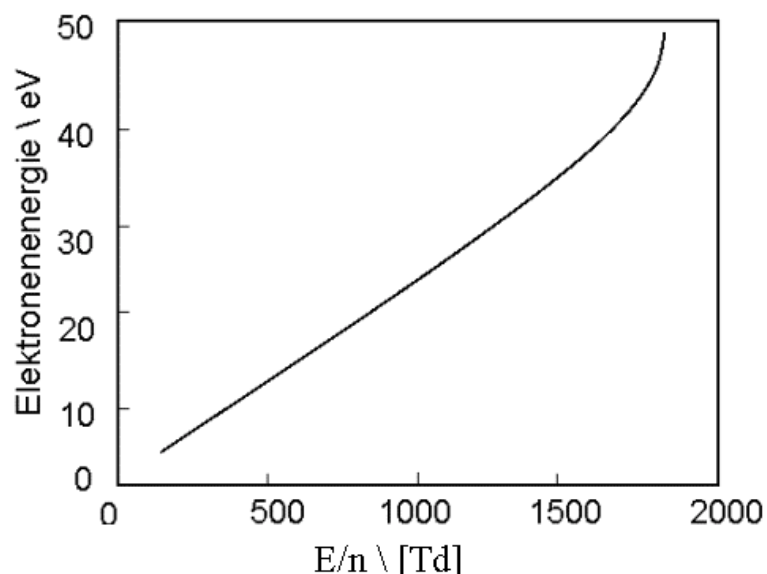


Abbildung 3.7: Verlauf der Elektronenenergie in Abhängigkeit von der reduzierten Feldstärke (E_n) [6]

Die hohe reduzierte Feldstärke wiederum ermöglicht das Auftreten von hochenergetischen Elektronen, die für die plasmachemischen Vorgänge gewünscht sind. Außerdem ermöglichen steile Impulse eine homogenere Entladung. Diese ist durch eine hohe Dichte an Entladungsfilamenten charakterisiert. Die hohe Dichte der Mikroentladungen deutet auf kleine Fußpunktflächen der Entladungsfilamente hin (**Kapitel 2**), was den

Ladungsübertrag verringert und damit auch den Anteil an niederenergetischen Elektronen im Entladungsraum [17]. Stattdessen steigt der Anteil an Elektronen hoher Energie an, was zu einer Steigerung der Stoß- und Ionisationsprozesse führt ([55], [60], [61]). Damit erhöht sich der Anteil an erzeugten Radikalen in dem durch das Plasma behandelten Gasvolumen, wodurch eine Steigerung der Effizienz der plasmachemischen und plasmaphysikalischen Prozesse eintritt.

3.3 Reaktorgeometrie und Energiebedarf

Für die räumliche Ausdehnung des Reaktors müssen die drei Parameter Spalthöhe, Spaltbreite und Spaltanzahl den entladungsphysikalischen und –chemischen Erfordernissen angepasst werden. Denn sowohl die elektrischen als auch die chemischen Eigenschaften des nichtthermischen Plasmas werden durch geometrischen Rahmenbedingungen direkt beeinflusst.

3.3.1 Einfluss der Spalthöhe auf das NTP

Bei einem Spaltabstand von 1 mm ist eine Mindestspannung von 4 kV nötig, um eine Zündung der DBE zu erreichen⁷. Mit steigendem Spaltabstand steigt der Zündspannungsbedarf und somit auch der Energiebedarf.

Abbildung 3.8 zeigt den Verlauf der eingekoppelten Leistung in Abhängigkeit von der Spalthöhe. Der steigende Leistungsbedarf ist vor allem bei höheren Frequenzen deutlich zu erkennen. Sollte die Spalthöhe weiter vergrößert werden, würde sich der nichtthermische Charakter des Plasmas in Richtung thermisch verschieben.

Weiter ist mit steigender Spalthöhe bei gleicher Amplitude der anliegenden Spannung eine Absenkung der reduzierten Feldstärke E_n [in Td] zu erwarten, wie in **Abbildung 3.9** zu sehen ist. Dies hat einen unmittelbaren Einfluss auf die plasmachemischen Prozesse aufgrund des direkten Zusammenhangs zwischen der reduzierten Feldstärke und der Elektronenenergie, wie in den folgenden Abschnitten genauer beschrieben wird.

Somit können über die Spalthöhe sowohl die Leistungseinkopplung, als auch die Höhe der reduzierten Feldstärke, sowie die thermischen Eigenschaften des Plasmas beeinflusst werden.

Wie in ([54], [17]) erwähnt, nimmt die Filamentendichte (Anzahl der Filamente / cm^2) im Entladungsraum mit steigendem Spaltabstand ab. Gleichzeitig nimmt die Helligkeit des einzelnen Filamentes zu. Es sei angemerkt, dass bei konstantem Spaltabstand die

⁷ Die Zündfeldstärke von 4 kV/mm ist bezugnehmend auf die Paschenkurve und unter Berücksichtigung der dielektrischen Barriere abgeleitet worden.

Anzahl der Filamente im Entladungsraum dadurch erhöht werden kann, wenn die anliegende Spannung weit über die Zündspannung erhöht wird.

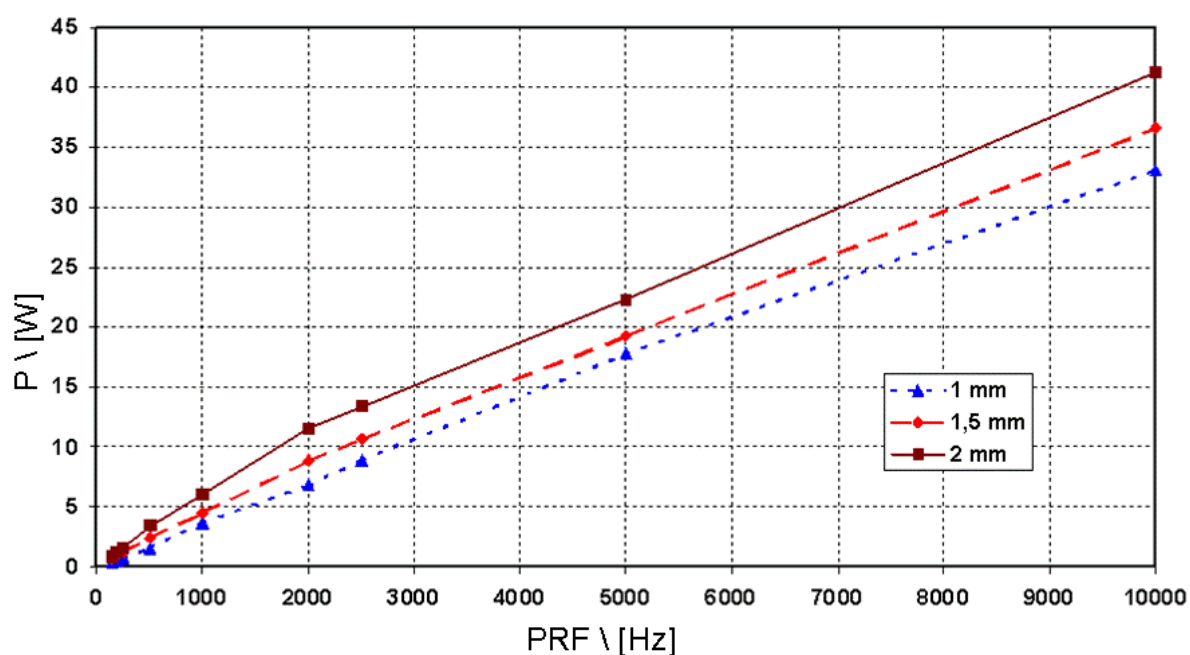


Abbildung 3.8: Einkoppelte Leistung in Abhängigkeit der Spalthöhe ($d = 1\text{ mm}$, $1,5\text{ mm}$, 2 mm) und der Impulswiederholfrequenz (100 ... 10.000 Hz)

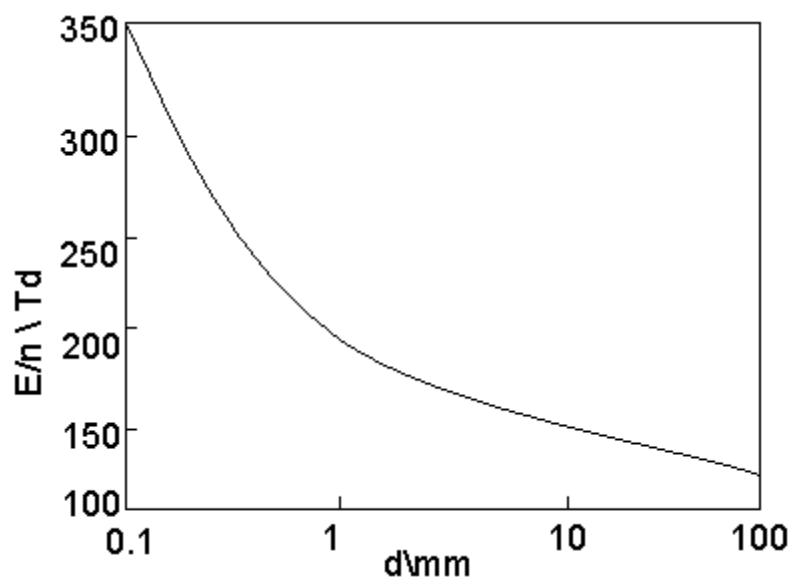


Abbildung 3.9: Abhängigkeit der reduzierten Feldstärke von der Höhe des Entladungsspalt ([6], [9])

Die Variierung des Spaltabstands wirkt sich auch auf die Höhe des Ladungsübertrags aus. Dieser nimmt je Filament mit größer werdendem Spaltabstand zu. Diese Beobachtung lässt vermuten, dass aufgrund der höheren Teilchendichte im einzelnen Filament plasmachemische Vorgänge mit größerer Effizienz auftreten.

3.3.2 Einfluss der Spaltbreite auf das NTP

Neben der Spalthöhe bestimmt auch die Breite des Entladungskanals die Höhe der eingekoppelten Leistung in das Plasma. Zur Charakterisierung des Einflusses der Kanalbreite auf die DBE wurden zwei verschiedene Entladungskanäle eingebaut und getestet: Zum einen ein Kanal mit der Breite von 50 mm und zum anderen einer mit 25 mm Breite. **Abbildung 3.10** zeigt den Verlauf der in den Reaktor eingekoppelten Leistung in Abhängigkeit von der Impulsrepetierfrequenz und von der Kanalbreite, bei konstanter Versorgungsspannung.

Es ist deutlich zu erkennen, dass mehr Leistung in den Reaktor eingekoppelt werden kann, wenn der Entladungskanal breiter ist. Die Erklärung liegt darin, dass im breiteren Kanal mehr Entladungsfilamente entstehen können und somit eine größere Ladungsmenge durch den Kanal transportiert werden kann.

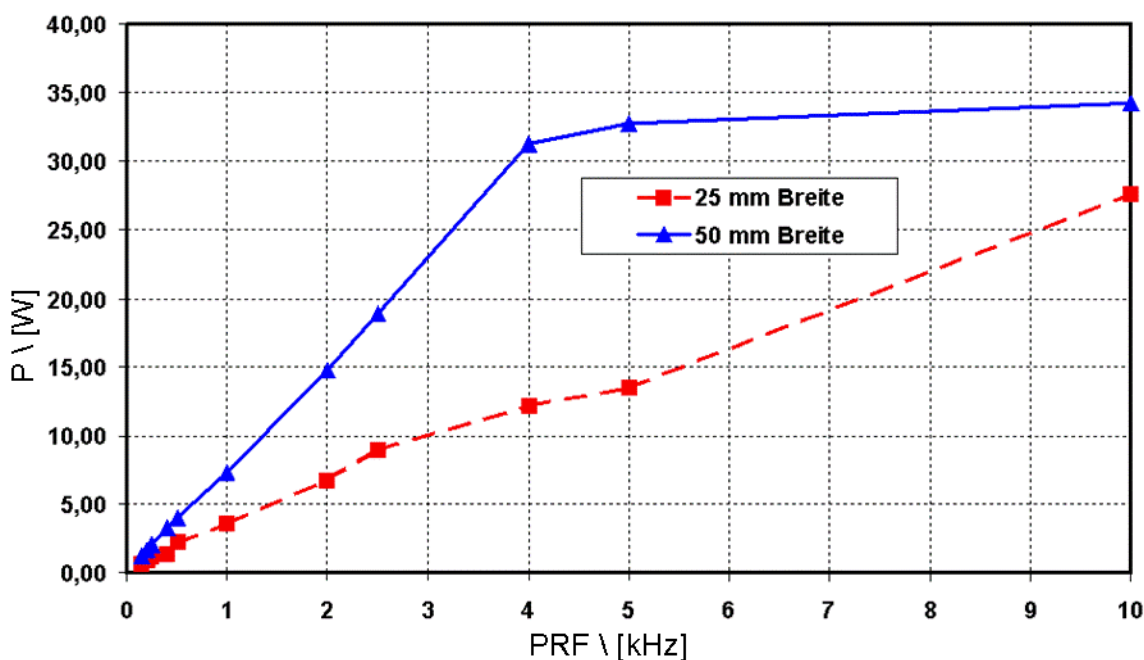


Abbildung 3.10: Leistungseinkopplung in den Plasmareaktor in Abhängigkeit von der Kanalbreite (Spalthöhe: 1,5 mm, Spalttiefe: 50 mm und $U = 7,5$ kV)

3.3.3 Einfluss der Spaltanzahl auf das NTP

Die Spaltanzahl wurde variiert bei Beibehaltung der Eigenschaften des einzelnen Strömungskanals. Dies hat die folgende Geometrie:

Höhe: $h = 1,4 \text{ mm}$

Breite: $b = 25 \text{ mm}$

Tiefe: $d = 54 \text{ mm}$

$V = h * b * d = 1890 \text{ mm}^3 = 1,890 \cdot 10^{-3} \text{ L}$ ist das Volumen eines einzelnen Entladungspaltes

Wie bei der Untersuchung der Kanalbreite wurde hier ebenfalls die PRF variiert und die in den Reaktor eingekoppelte Leistung aufgenommen. Die erfassten Messwerte in Abhängigkeit von der PRF sind in **Abbildung 3.11** aufgetragen. Die eingekoppelte Leistung steigt linear mit steigender PRF und Spaltanzahl an. Diese Linearität ist vor allem im niedrigeren Frequenzbereich deutlich zu erkennen. Oberhalb von 4 kHz steht die Leistungseinkopplung bei höherer Spaltanzahl nicht mehr in linearer Abhängigkeit zur PRF. Dies ist auf die physikalischen Grenzen der Spannungsversorgung zurückzuführen. Denn in Zusammenhang mit den höheren Pulsrepetierfrequenzen und Spaltanzahl stellt sowohl die Höhe der erforderlichen Spannung als auch die Höhe der fließenden Ströme eine Herausforderung an die eingesetzte Endstufe dar.

Die Anzahl der Spalten beeinflusst nicht nur aus elektrischer Sicht den Energiebedarf, sondern auch aus mechanischer Sicht. Denn ein im Abgasstrang eingebauter Plasma-Reaktor stellt für die Abgasströmung einen Widerstand dar und führt zur Entstehung eines Abgasgedrucks ([44], [47], [54]), der dann die Motorleistung teilweise drosselt, was zu einem Anstieg des Kraftstoffverbrauchs führt. Daraus folgt, dass die Anzahl der Spalte in einem Plasmareaktor so festgelegt werden muss, dass sowohl der Bedarf an elektrischer Energie zur Zündung des Plasmas, als auch ein möglicher Kraftstoffmeherverbrauch durch den Abgasgedruck minimiert werden können.

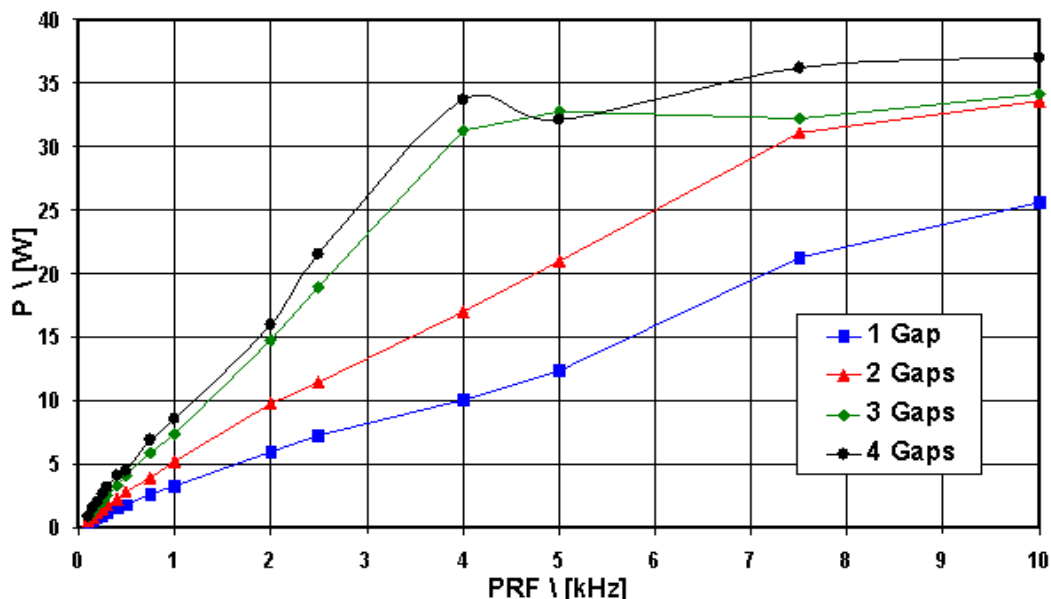


Abbildung 3.11: Leistungseinkopplung in den Plasmareaktor in Abhängigkeit von der Spaltanzahl und der PRF

3.3.4 Einfluss der Behandlungshäufigkeit

Aus diesen geometrischen Angaben können weitere Kenngrößen hergeleitet werden, z.B. die Verweildauer t_v eines Gasvolumens im Reaktorraum :

$$t_v = (\text{Spaltvolumen } V \text{ in L}) / (\text{Volumenstrom in SL/s})$$

Weiter kann die Behandlungshäufigkeit n_v eines Gasvolumens ermittelt werden:

$$n_v = \text{PRF} * t_v$$

wobei PRF die Pulsrepetierfrequenz der anliegenden Hochspannung und t_v die Verweildauer eines Gasvolumens im Entladungsraum sind. Wie aus **Abbildung 3.12** zu entnehmen ist, besteht ein direkter Einfluss der Behandlungshäufigkeit auf den notwendigen Energiebedarf zur Oxidation eines NO-Moleküls in NO₂. Der Energiebedarf in eV/NO steigt linear mit der Behandlungshäufigkeit. Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass bei längerem Aufenthalt eines Gasvolumens im Entladungsraum eine Umkehr der NO-Oxidation teilweise auftritt. Hauptreaktion ist dabei die mögliche Reduktion von NO₂ in NO durch Einwirkung von O-Radikalen [54]. Eine weitere mögliche Reaktion, die zu einer Reduktion von NO₂ in NO führt ist die Reduktion von NO₂

durch H-Radikale oder auch durch Nitrite (HNO), die aus der Dissoziation von Kohlenwasserstoffen und der anschließenden Reaktion mit N-Radikalen entstehen können [69].

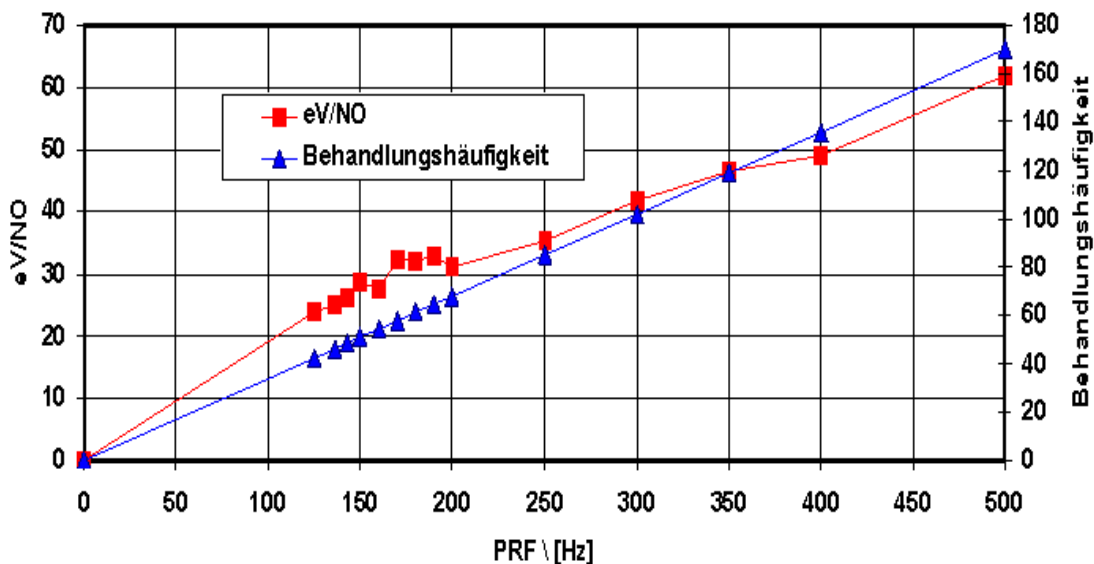


Abbildung 3.12: Verlauf der Behandlungshäufigkeit und des Energiebedarfs zur NO Oxidation in Abhängigkeit von der Impulswiederholffrequenz des Hochspannungsimpulses (Gasgemisch: 500 ppm NO, 1500 ppm C₃H₆, 10% O₂ in N₂, Volumenstrom : 1 SLM, Volumen des Entaldungsraumes: 3,780 10⁻³ L)

3.4 Fazit

Zur Verfügung standen mehrere Möglichkeiten für die Auslegung des Entladungsraumes. Damit sind die Anzahl der Spalte, deren Höhe und auch Breite (Strömungskanal) gemeint. Wobei jede Veränderung einen Einfluss auf die Spannungsversorgung bzw. die Leistungseinkopplung hatte.

Dabei wurde die dielektrisch behinderte Entladung durch das Anlegen einer gepulsten Hochspannung angeregt. Die gepulste Anregung ist eine vorteilhafte Form der Spannungsversorgung, wie dies anhand von Vergleichen mit früheren Untersuchungen ([6], [9], [17]) belegt werden konnte. Dadurch konnte der Energiebedarf zur Erzeugung des nichtthermischen Plasmas gesenkt werden.

Es konnte experimentell ermittelt werden, dass mit steigender Spalthöhe die in den Entladungsraum einzukoppelnde Leistung steigt. Ebenso konnte eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Leistungsbedarf und der Spaltanzahl festgestellt werden. Die Möglichkeit einer Steuerung der Leistungseinkopplung über die Impulswiederholffrequenz konnte allerdings nicht eindeutig ermittelt werden.

Um eine vertretbare Strömungsmenge durch den Reaktor fließen zu lassen, ist die Wahl der Spaltanzahl und -höhe ein entscheidender Faktor. Denn sowohl Spaltanzahl als auch Spalthöhe beeinflussen unmittelbar den durch den Einbau des Plasmareaktors im Abgasstrang entstehenden Abgasgedruck. Um letzteren so gering wie möglich zu halten, soll der Reaktor aus möglichst vielen Spalten geringer Höhe bestehen.

Neben der bisher gezeigten Abhängigkeit der Zündspannung von der geometrischen Eigenschaften des Reaktors, besteht eine weitere Abhängigkeit und zwar vom Volumenstrom durch den Reaktor. Der Zündbedarf liegt nämlich höher, je höher der Volumenstrom ist.

Die Spannungsversorgung muss so ausgelegt sein, dass zum einen ein Betrieb im Rahmen der Belastbarkeitsgrenzen des Hochspannungstrafos im Bezug auf die Durchschlagsfestigkeit der darin vorkommenden Materialien möglich ist und, dass zum anderen der Schalttransistor (IGBT) weder zu hohe Ströme (Überhitzungsgefahr) noch Spannungen (zu hohe Spannungen können zum Durchbruch der Sperrschichten führen) ausgesetzt wird.

Ein Reaktor mit flachen übereinander angeordneten Platten wurde für die Durchführung der Laborversuche gewählt. Die Abhängigkeit der Leistungseinkopplung von der Reaktorgeometrie wurde ermittelt. Für die Durchführung der Messungen wird somit, unter Berücksichtigung der über die Wechselwirkung zwischen Reaktorgeometrie und Spannungsversorgung gewonnen Erkenntnisse, die Wahl der Parameter des jeweiligen Betriebspunktes der Plasma Einheit möglich. Der nächste Schritt ist somit die Untersuchung der plasmachemischen Vorgänge und deren Abhängigkeit von der Zusammensetzung des zu behandelnden Gasvolumens.

4 Plasmachemie im nichtthermischen Plasma

4.1 Prinzip

Die Mikroentladungen sind transiente Glimmentladungen mit einem Kathodenfall und einer positiven Säule. Die Brenndauer dieser Filamente reicht von wenigen ns bis zu einigen 100 ns, bei Drücken von $10^4 \dots 10^6$ Pa. Die zur Dissoziation von Molekülen notwendige Aktivierungsenergie wird in Form von Stößen mit Elektronen hoher kinetischer Energie eingebracht. Der Energieaustausch zwischen den Elektronen und den schweren Teilchen geschieht hauptsächlich durch die Anregung von Rotations- und Vibrationszuständen sowie durch Dissoziations- und Ionisationsvorgänge. Die so entstandenen reaktiven Radikale⁸ reagieren mit den Molekülen des Hintergrundgases in Richtung des chemischen Gleichgewichts. Diese Eigenschaft der DBE macht eine effiziente Umsetzung der Plasmachemie möglich.

Welche Prozesse letztendlich stattfinden, hängt von der mittleren Elektronenenergie und der Gaszusammensetzung ab.

Der Kern nichtthermischer Plasmaverfahren ist die effiziente Umsetzung der elektrischen Energie. Das nichtthermische Plasma ist besonders effizient, wenn die abzubauenen Moleküle in geringer Konzentration (einige 100 ppm) im zu behandelnden Gas vorhanden sind [67]. Das nichtthermische Plasma sorgt für die Entstehung von Radikalen durch Elektronenstoßionisation und –Dissoziation der Moleküle im Hintergrundgas. Auch, wenn die Aufenthaltsdauer der Elektronen im Gasvolumen sehr kurz ist (10 ... 100 ns), ist ihre Aufgabe, möglichst viele Radikale aus den Molekülen des Hintergrundgases zu erzeugen. Radikale sind langlebiger als andere Spezies und sehr reaktiv, dadurch können Reaktionen zwischen den Radikalen und den abzubauenen Molekülen mit hoher Wahrscheinlichkeit stattfinden [43].

⁸ Radikale sind Atomgruppen mit ungepaarten Elektronen und nichtverschwindendem Gesamtspin. Sie sind kurzlebige Elemente, und sind häufig das Produkt von direkten oder indirekten (über Anregung von Molekülen) Dissoziationsprozesse.

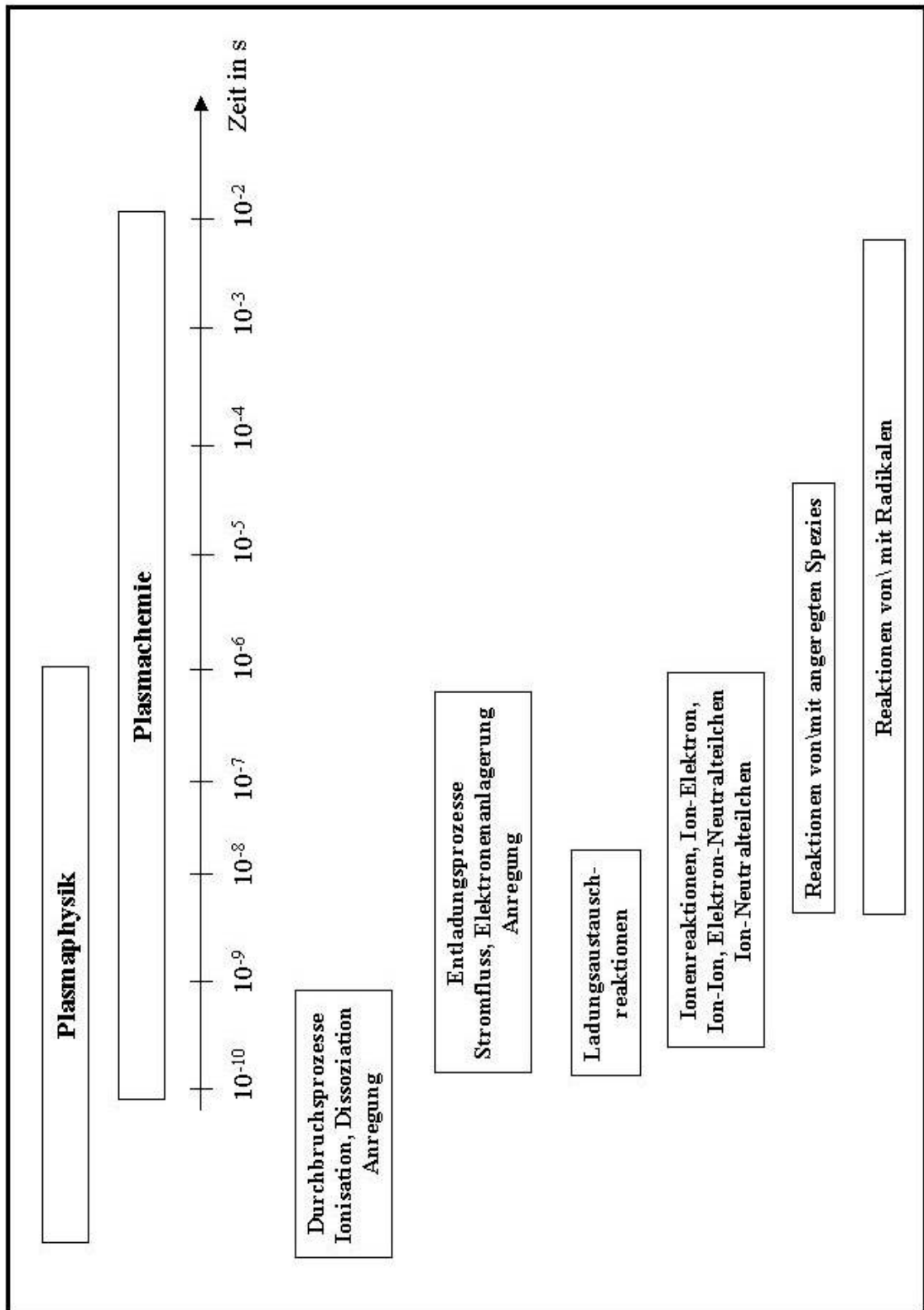


Abbildung 4.1: Plasmachemische Prozesse während und nach der Entladung [4]

Für den Ablauf der Entstickung spielen die (durch die im Gasvolumen vorhandenen Radikale begünstigten) Reduktions- und Oxidationspfade in plasmachemischen Prozessen eine entscheidende Rolle. Die Höhe der reduzierten Feldstärke E_n ist dabei maßgebend für die Höhe der Elektronenenergie und somit für die Art der auftretenden chemischen Prozesse (Anregung, Ionisation, Dissoziation). **Abbildung 4.2** zeigt den Zusammenhang zwischen E_n und der Verwendung der eingekoppelten Energie. Eine reduzierte Feldstärke größer 300 Td ($1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V.cm}^2$) begünstigt die erwünschten Dissoziations- und Ionisationsvorgänge. Kleinere reduzierte Feldstärken ($E_n < 250 \text{ Td}$) ermöglichen zwar eine energieeffiziente O_2 -Dissoziation und somit die Erzeugung von O-Radikalen, aber zugleich wird ein Großteil der eingekoppelten Energie für die Anregung der N_2 -Moleküle aufgebracht. Diese Anregungsenergie ist als Verlust zu betrachten.

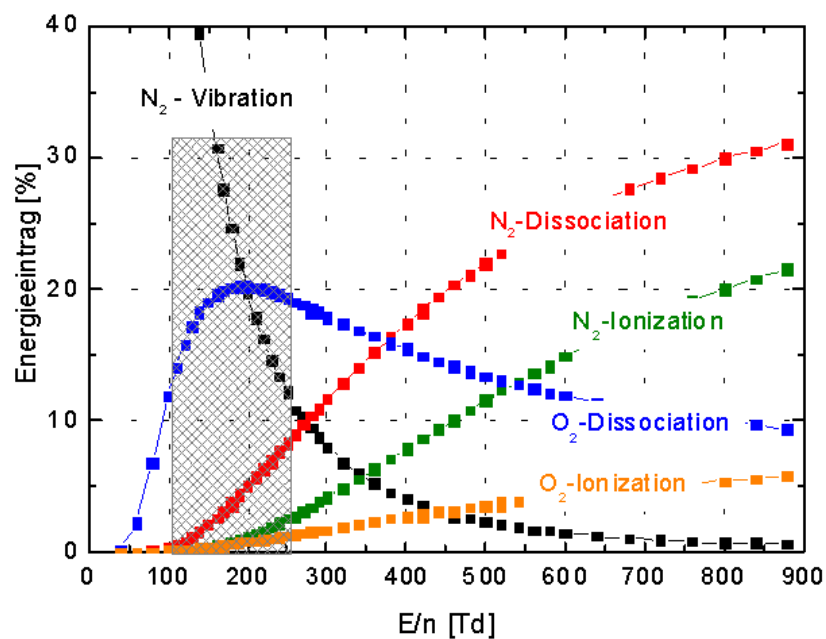
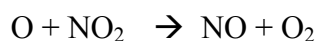


Abbildung 4.2: Auflösung der Leistungseinkopplung in Abhängigkeit von der reduzierten Feldstärke in Luft ([6], [9], [10])

Die im Laufe der Entladung entstandenen Reaktanden, wie Ionen, elektrisch angeregte Teilchen und Radikale, bilden die Grundlage für weitere Folgereaktionen. Neben Ladungs- und Energieaustauschreaktionen finden auch chemische Reaktionen statt. Durch gezielte Erzeugung von reaktiven Radikalen im Gasvolumen durch das nichtthermische Plasma können so für die Abgasentstickung notwendige Reaktionen eingeleitet werden. Die reaktiven Radikale, die für die Abgasnachbehandlung relevant sind, sind hauptsächlich O- und N-Atome im Grundzustand bzw. auch elektronisch angeregte, sowie OH-Gruppen und H-Atome. Einige wichtige Reaktionen sind im Folgenden aufgelistet:



Neben diesen zum NO_x -Abbau erwünschten Reaktionen können andere Reaktionen auftreten, die eine Rückbildung von NO zur Folge haben können. Eine dieser Reaktionen ist die Reduktion von NO_2 in NO :



In den folgenden Abschnitten sollen die reduktiven und die oxidativen Eigenschaften des nichtthermischen Plasmas experimentell untersucht werden. Das Augenmerk liegt zum einen auf der NO -in- N_2 -Reduktion und zum anderen auf der NO -in- NO_2 -Oxidation.

4.2 Versuchsaufbau

Für die Untersuchung der plasmachemischen Eigenschaften in einem mit der DBE behandelten Gasvolumen ist ein Messaufbau (**Abbildung 4.3**) mit folgenden Messinstrumenten zur Analyse der für die Charakterisierung notwendigen Parameter erstellt worden:

- ein Oszilloskop TDS3000 der Fa. Tektronix zur Erfassung der Strom- und Spannungssignale und damit zur Leistungsermittlung.
- ein Chemolumineszenzdetektor (CLD) der Fa. Rosemount zur Erfassung der im Gasgemisch enthaltenen NO_x -Menge sowohl für NO alleine, als auch für die summierten Stickoxide (NO_x).
- eine Steuereinheit zur Steuerung der Gasdurchflussregler (Fa. MKS) und somit zur synthetischen Abgaserzeugung.

Als Hintergrundgas wurden Stickstoff (N_2), Stickstoffmonoxid (NO), Sauerstoff (O_2) und Propen (C_3H_6) gemischt. Zu diesem Zweck sind entsprechende industrielle Gasflaschen bereitgestellt worden. Die Messungen wurden so durchgeführt, dass die einzelnen Elemente des Gasgemischs sukzessiv addiert wurden, bei einem Startgemisch bestehend lediglich aus NO und N_2 . Dadurch konnte festgestellt werden, welchen Einfluss die einzelnen Elemente auf die chemischen Abläufe haben.

Die Wahl von Propen als Kohlenwasserstoff hat zwei Gründe: zum einen stellt Propen die häufigste Kohlenwasserstoffkomponente im Dieselabgas dar, und zum anderen ist Propen wegen seiner großen Reaktionsfreudigkeit gut geeignet, um das Prinzip der Plasma-Abgas-Wechselwirkung verstehen zu können.

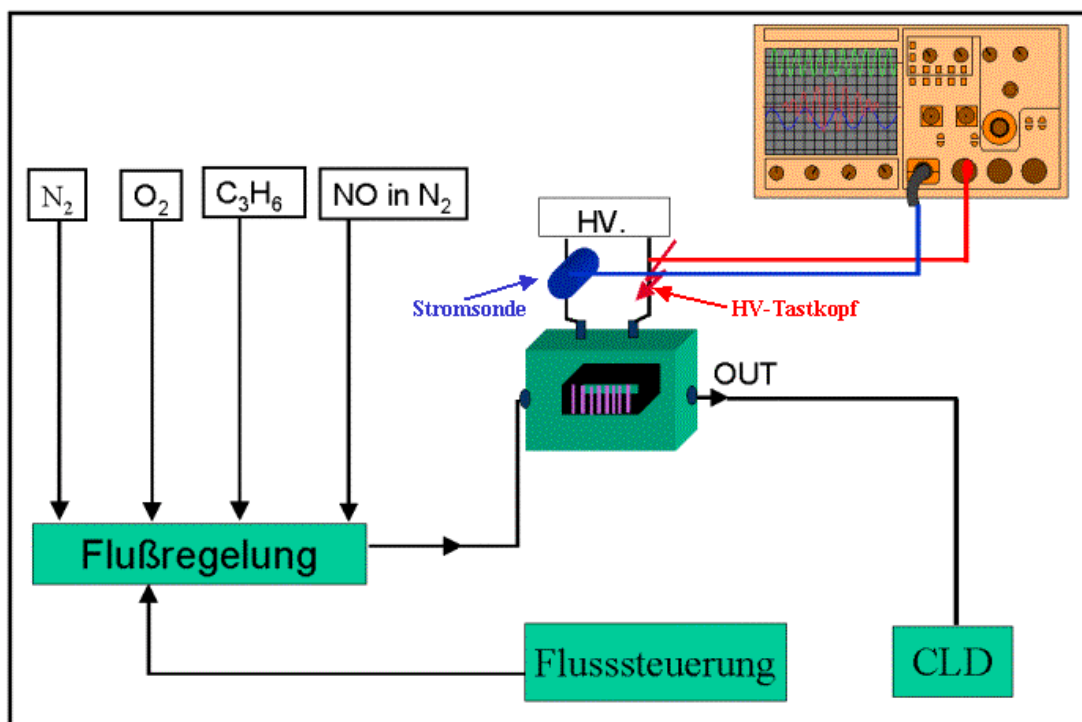


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Untersuchung der plasmachemischen Vorgänge

4.3 Reduktives Verhalten des NTP

Eine Möglichkeit Stickoxide abzubauen, wäre die direkte Reduktion von NO in N_2 . Diese Reduktion erfolgt über die N-Radikale, die in der Gasentladung durch Elektronenstoßionisation und -Dissoziation erzeugt werden. Die möglichen Reaktionen, die stattfinden können, sind:



Abbildung 4.4 zeigt die Reduktionsperformance in einem Gasgemisch aus NO und N₂. Die Startkonzentration von NO_x beträgt dabei 500 ppm (NO). Es ist deutlich zu erkennen, dass mit steigender spezifischer Energie sich die NO_x-Abbaurrate wie erwartet erhöht. Bis zu 98 % der NO_x Startkonzentration konnten bei einer spezifischen Energie von 270 J/L in N₂ reduziert werden. Sowohl NO, als auch N₂ werden im Gasvolumen unter der Einwirkung des NTP dissoziiert [8]. Dabei liefern die NO-Moleküle den größeren Anteil an N-Radikalen und dies angesichts der hohen Dissoziationsenergie des N₂-Moleküls von 9,67 eV gegenüber 6,5 eV für NO.

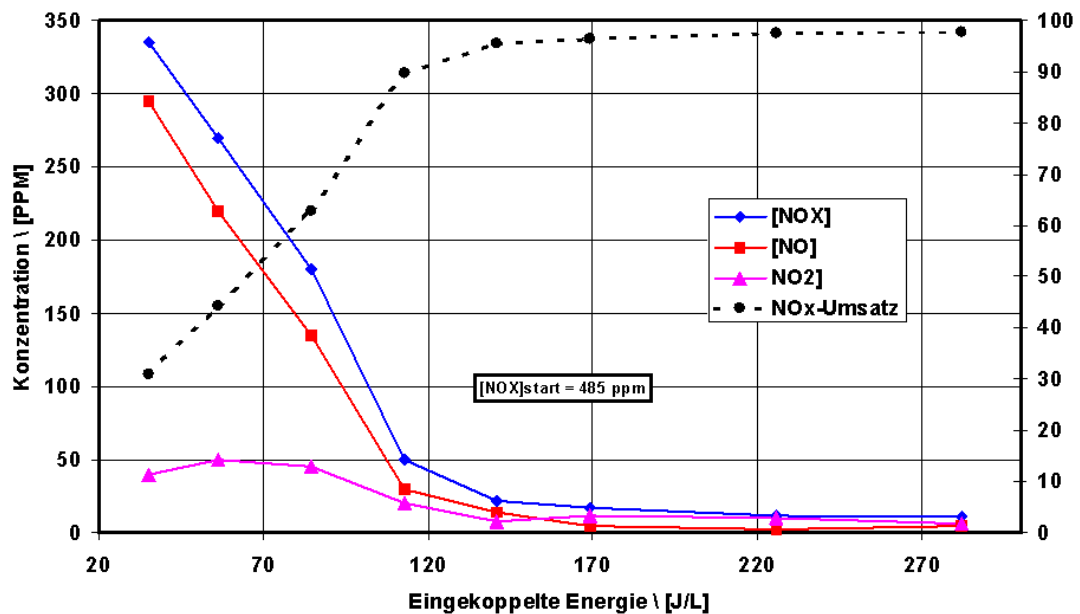


Abbildung 4.4: Reduktives Verhalten des nichtthermischen Plasmas in einem Gasgemisch bestehend aus 500 ppm NO in N₂ bei einem Volumenstrom von 1 SLM⁹

Wie aus **Abbildung 4.2** hervorgeht, kann das reduktive Verhalten des nichtthermischen Plasmas durch Erhöhung der reduzierten Feldstärke E_n weiter verbessert werden. Denn für $E_n > 400$ Td wird die eingekoppelte Energie vermehrt für Ionisation und Dissoziation der N₂-Moleküle verbraucht. Dadurch entstehen mehr N-Radikale, die im günstigen Fall zu N₂-Erzeugung führen können. Eine Möglichkeit die reduzierte Feldstärke bei konstantem Spaltabstand zu erhöhen, ist der Einsatz von Hochspannungspulsen mit sehr steilen Anstiegsflanken [17]. Der Grund für diesen Zusammenhang ist die Tatsache,

⁹ SLM: Standard Liter pro Minute

dass bei einem steilen Spannungsanstieg die Zündfeldstärke oberhalb der statischen Zündspannung ansteigt, die durch die Paschenkurve angegeben wird. Es ergibt sich aufgrund des konstanten Gasvolumens im Entladungsspalt eine höhere reduzierte Feldstärke E_n . **Abbildung 4.5** zeigt den Verlauf der Zündspannung in Abhängigkeit von der Anstiegszeit der anliegenden Hochspannung, wie in [17] ermittelt wurde.

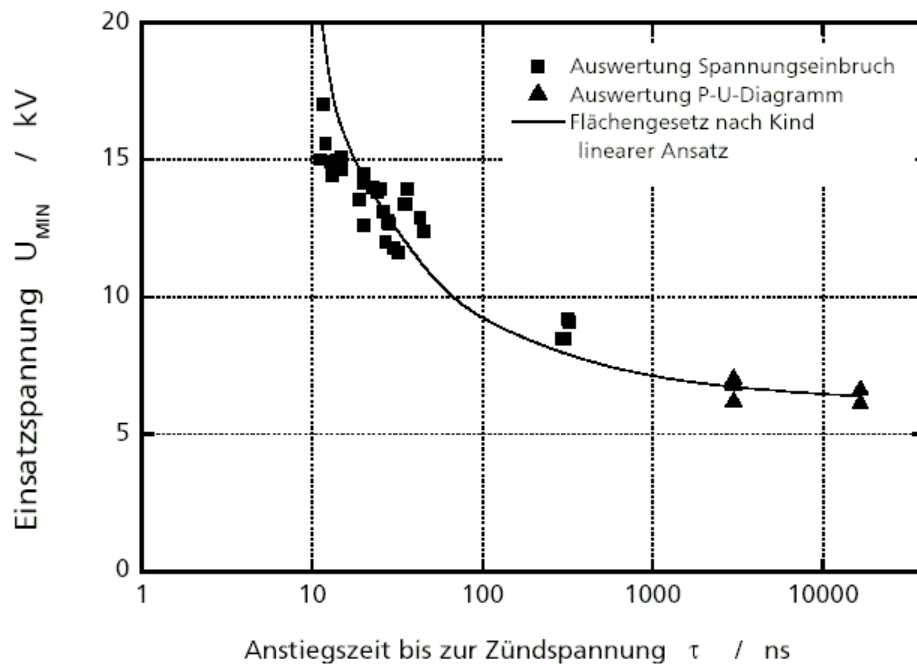


Abbildung 4.5: Verlauf der Einsatzspannung der DBE bei einer Spalthöhe von 1,5 mm in Abhängigkeit der Spannungsanstiegszeit [17]

Um dies zu überprüfen sind Messungen mit Hochspannungsimpulsen verschiedener Steilheiten durchgeführt worden.

Das Ergebnis der Untersuchung des Zusammenhangs zwischen der Impulsanstiegszeit und der Reduktionsrate ist in **Abbildung 4.6** zu sehen. Eine Verbesserung der Reduktionsrate bei einer spezifischen Energie unter 140 J/L mit steigender Impulssteilheit ist gut zu erkennen. Bei einer spezifischen Energie über 140 J/L sind die Unterschiede jedoch nicht mehr so deutlich bis auf die zwischen dem flachsten Impuls ($du/dt = 13 \text{ kV}/\mu\text{s}$) und dem steilsten Impuls ($du/dt = 1380 \text{ kV}/\mu\text{s}$). Ein Einfluss der Impulssteilheit des anliegenden Hochspannungsimpulses auf die NO-Reduktion ist vorhanden; allerdings liegt der Vorteil im Bereich von 10 % Verbesserung in der Entstickung bei deutlich erhöhtem Aufwand zur Erzeugung des steilen Impulsanstieges. Diese Verbesserung ist vernachlässigbar für hohe spezifische Energie ($E > 140 \text{ J/L}$).

Inwieweit das reduktive Verhalten des Plasmas von der Anwesenheit von O_2 beeinflusst wird, soll experimentell ermittelt werden.

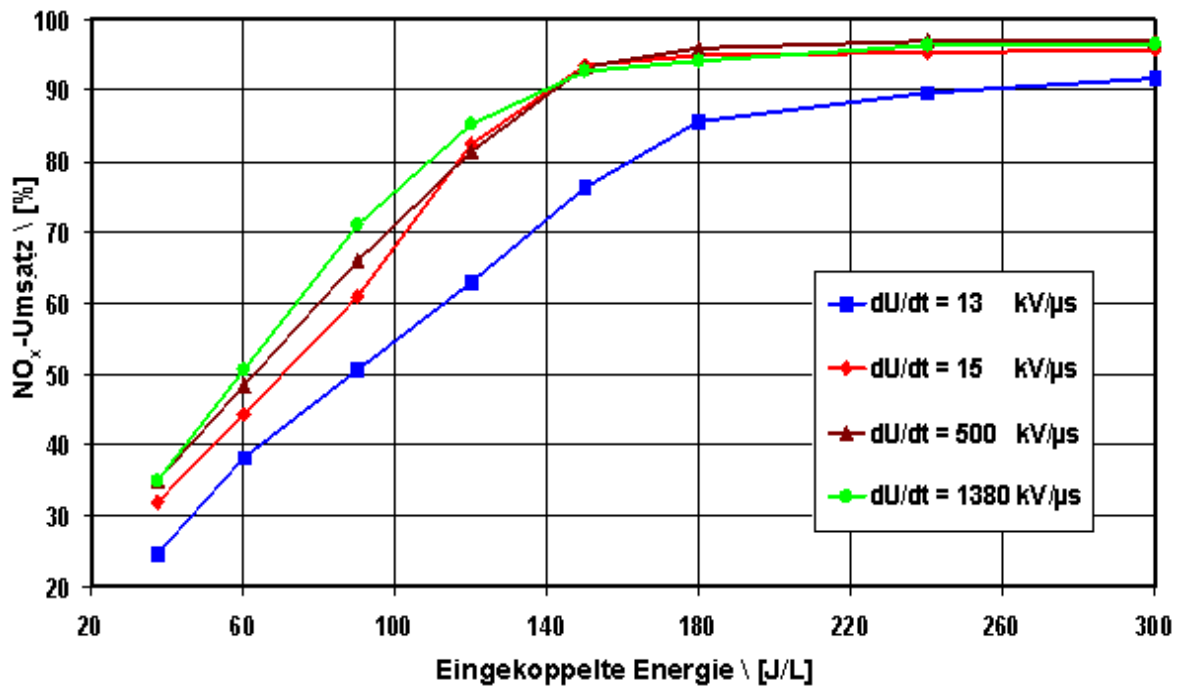


Abbildung 4.6: NO_x-Reduktionsrate (in %) in Abhängigkeit von der Impulssteilheit der anliegenden Spannung und von der Höhe der eingekoppelten Leistung

O₂ wurde dem NO-in-N₂ Gasgemisch zuaddiert. Das Ergebnis ist in **Abbildung 4.7** dargestellt. Darin ist der Verlauf der NO_x-Reduktion für den flachsten ($du/dt = 13\text{kV}/\mu\text{s}$) und den steilsten Impuls ($du/dt = 1380\text{kV}/\mu\text{s}$) bei Variation der O₂-Konzentration aufgetragen.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die NO-Reduktionsrate gegen Null geht, sobald Sauerstoff im Gasgemisch vorhanden ist und dies unabhängig von der Steilheit des anliegenden Hochspannungsimpulses. In Anwesenheit von O₂ dominieren die Oxidationsreaktionen.

Die Erklärung für die Unmöglichkeit einer NO-Reduktion in Anwesenheit von O₂ liefern die im Plasma erzeugten N-Radikale ([8], [9]). Diese können hauptsächlich in zwei Varianten unterteilt werden: Den Grundzustand N(⁴S) und den angeregten Zustand N(²D).

N(²D) kann sowohl mit O₂ als auch mit NO reagieren:



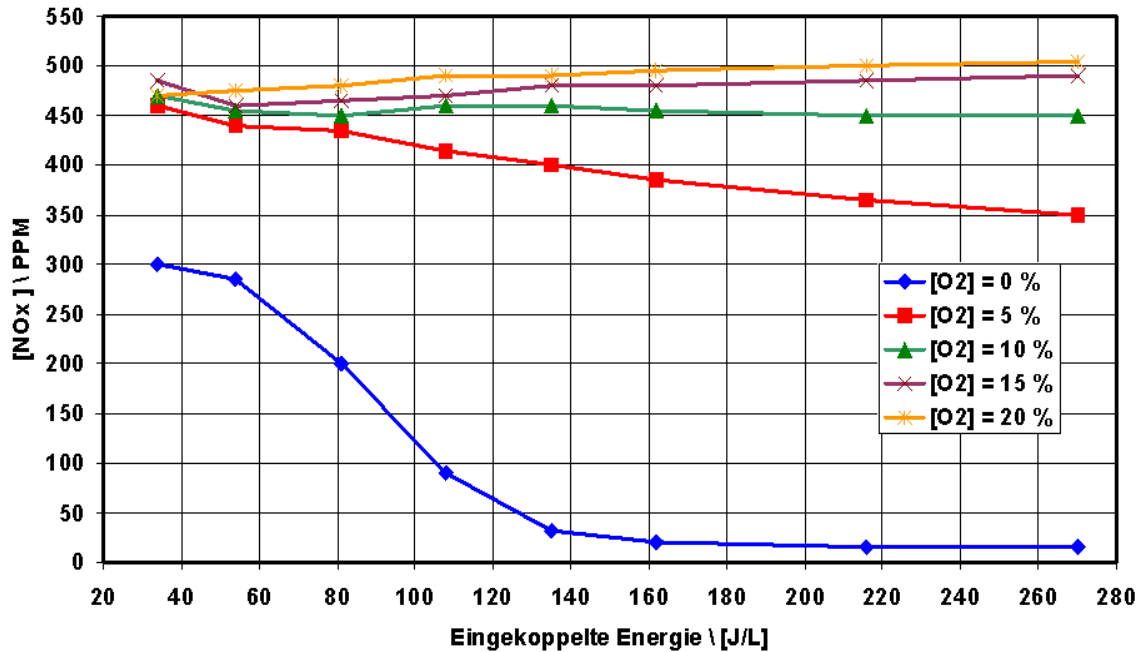


Abbildung 4.7: NO-in-N₂-Reduktion durch das NTP in Abhängigkeit von [O₂] in % und von der spezifischen Energie

Dabei ist die Reaktion mit O₂ 10-mal häufiger als die mit NO. Für N(⁴S) gelten ebenfalls beide Reaktionsmöglichkeiten, allerdings mit einer Einschränkung. Denn N(⁴S) kann nur bei hohen Temperaturen ($T > 100^\circ\text{C}$) mit O₂ reagieren. Da sowohl der Grundzustand, als auch der angeregte Zustand in gleicher Häufigkeit durch Einwirkung des nichtthermischen Plasmas entstehen können, handelt es sich hier um zwei gleichzeitig gegenläufig ablaufende Reaktionen, die sich demzufolge aufheben. Das heißt die Reaktion



bestimmt die Zusammensetzung des Plasmaabgases. Eine in [9] durchgeführte Berechnung konnte dies belegen, wobei die N-Radikale in dieser Simulation durch Elektronenstrahl in einem Gasgemisch bestehend aus 1000 ppm NO und 10 % O₂ in N₂ erzeugt worden sind. Das Ergebnis der Berechnung ist in **Abbildung 4.8** dargestellt. Demnach kann das bereits kommentierte experimentell ermittelte Ergebnis bestätigt werden.

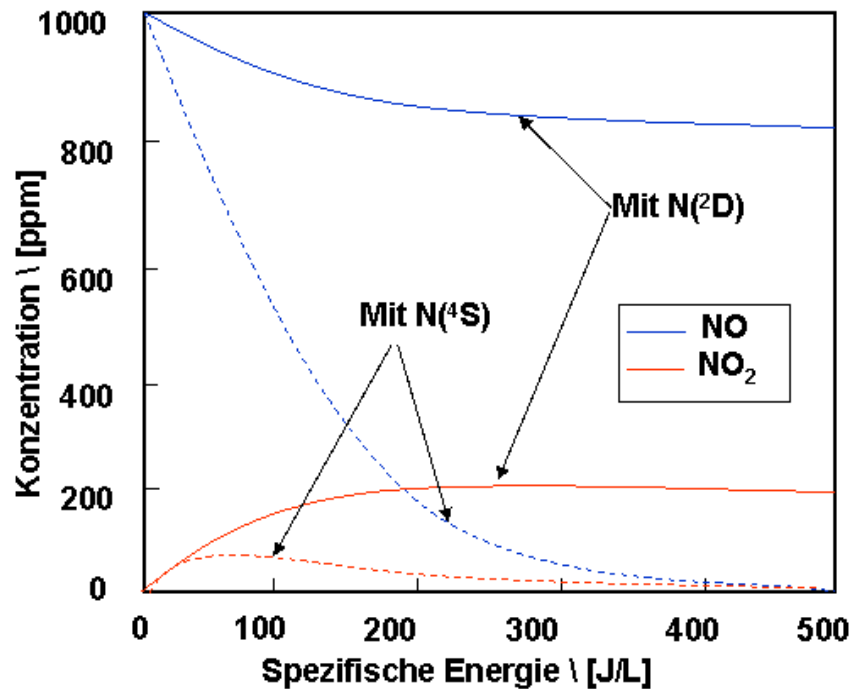


Abbildung 4.8: Berechneter Verlauf von NO und NO₂ in Abhängigkeit von der Art der auftretenden N-Variante [9]

4.4 Oxidatives Verhalten des NTP

Aus den Untersuchungen des NO_x-Abbaus im reduktiven Pfad ist hervorgegangen, dass sobald Sauerstoff im Gasvolumen vorhanden ist, Oxidationsreaktionen dominieren. Diese Dominanz ist, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, auf die Wechselwirkung der im Plasma erzeugten N-Radikale mit den NO-Molekülen im Hintergrundgas zurückzuführen.

Im Folgenden wird der Oxidationspfad experimentell näher untersucht und charakterisiert.

Die möglichen Reaktionen, die stattfinden können, sind:



Ein Gasstrom bestehend aus 500 ppm NO-in N_2 , O_2 und N_2 wird zu diesem Zweck gemischt. Der O_2 -Anteil soll variabel sein, um dessen Einfluss auf die Konversionsrate zu überprüfen.

Die aus der Messung gewonnenen Werte sind in **Abbildung 4.9** zu sehen. Darin ist die effektive NO_2 -Konzentration in Abhängigkeit von der eingekoppelten spezifischen Energie aufgetragen. Der O_2 -Anteil wurde zwischen 0 und 20 % des Gasvolumens variiert. Eine fast lineare Abhängigkeit zwischen der erzeugten NO_2 Menge und dem O_2 -Gehalt im Gasgemisch ist festzustellen. Diese ist auf die steigende Anzahl der erzeugten O-Radikale im Gasgemisch zurückzuführen. Die Oxidationsrate ändert sich nur minimal mit steigender spezifischer Energie. Eine NO-Oxidationsrate von bis zu 60 % ist bei einem O_2 -Anteil von 20 % vorhanden. Es findet aber so gut wie keine Reaktion auf dem reduktiven Pfad statt. Dies aufgrund der in 4.3 beschriebenen Reaktionsmuster, die bei Raumtemperatur auftreten können.

Eine Untersuchung des Einflusses der Impulssteilheit auf die NO-in- NO_2 Konversion hat, wie in **Abbildung 4.10** zu sehen ist, erwartungsgemäß keine merklichen Unterschiede seitens der Höhe der Oxidationsrate ergeben. Denn die durch die steilen Pulse auftretende höhere reduzierte Feldstärke ermöglicht zwar eine Steigerung der Anzahl der erzeugten N-Radikale im Gasvolumen, die gleichzeitig erzeugten O-Radikale sind dennoch zahlenmäßig überlegen (**Abbildung 4.2**) und prägen somit die plasmachemischen Abläufe im Hintergrundgas.

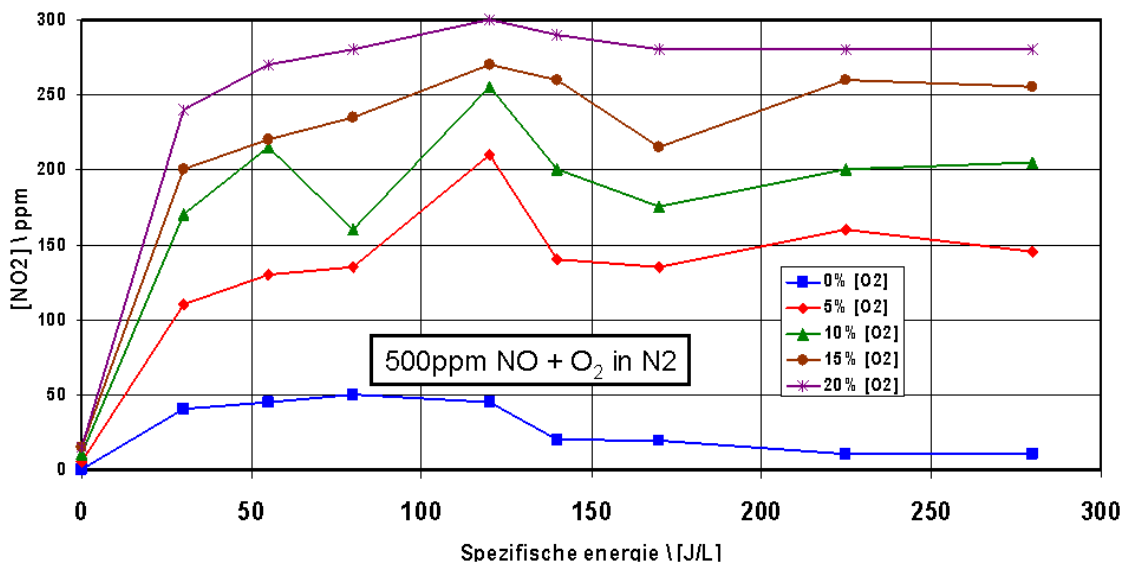


Abbildung 4.9: NO-in- NO_2 -Konversion in Abhängigkeit von der O_2 -Konzentration und von der eingekoppelten spezifischen Energie

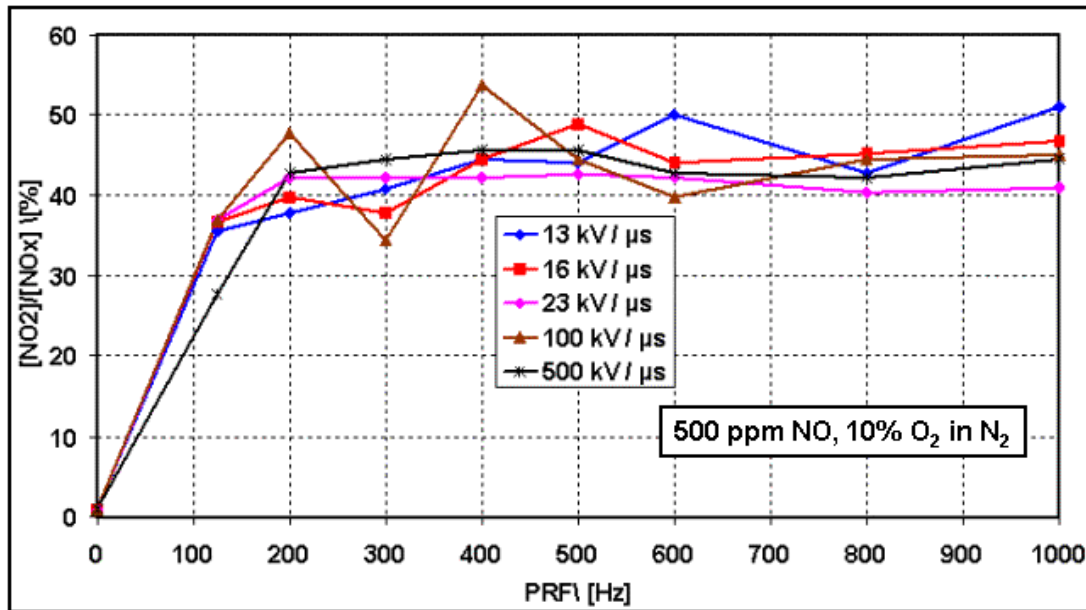


Abbildung 4.10: NO₂-Anteil in % in Abhängigkeit von der Steilheit des anliegenden Hochspannungsimpulses und von der eingekoppelten spezifischen Energie

4.4.1 Einfluss der Kohlenwasserstoffe

Zusätzlich zum Einfluss von O₂ auf die NO-Oxidation spielen Kohlenwasserstoffe eine wichtige Rolle bezüglich der möglichen Reaktionen und deren Reaktionskinetik, die durch die Behandlung eines Gasvolumens mit nichtthermischem Plasma angeregt werden können. Der Kohlenwasserstoffgehalt des realen Abgases ist sehr vielfältig. Mehr als 15 verschiedene Kohlenwasserstofftypen sind im Dieselabgas vorhanden [63].

In der folgenden Untersuchung wird dem Gasgemisch, bestehend aus NO, O₂ und N₂ Propen (C₃H₆) als Kohlenwasserstoff zuaddiert. C₃H₆ hat einen Anteil von ca. 15% im realen Abgas. Hinzu kommt, dass das Propenmolekül eine günstige Struktur aufweist, die ihm eine ausgeprägte Reaktionsfreudigkeit verleiht.

Der Versuchsablauf besteht darin, ein Gasvolumen mit variabler C₃H₆-Konzentration mit nichtthermischem Plasma zu behandeln und die möglichen Konsequenzen bezüglich der NO-in-NO₂ Oxidation experimentell zu ermitteln. Ein Untersuchungsergebnis ist in **Abbildung 4.11** dargestellt. Darin ist ein direkter Vergleich des Verlaufs der NO-Oxidation mit C₃H₆ im Gasgemisch und ohne C₃H₆ zu sehen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Anwesenheit von C₃H₆ im Gasgemisch die Oxidationsrate enorm erhöht und bis zu 100% der im Gasvolumen vorhandenen NO-Moleküle in NO₂ oxidiert werden, wie in diesem Beispiel ab einer spezifischen Energie von 90 J/L gut zu sehen ist.

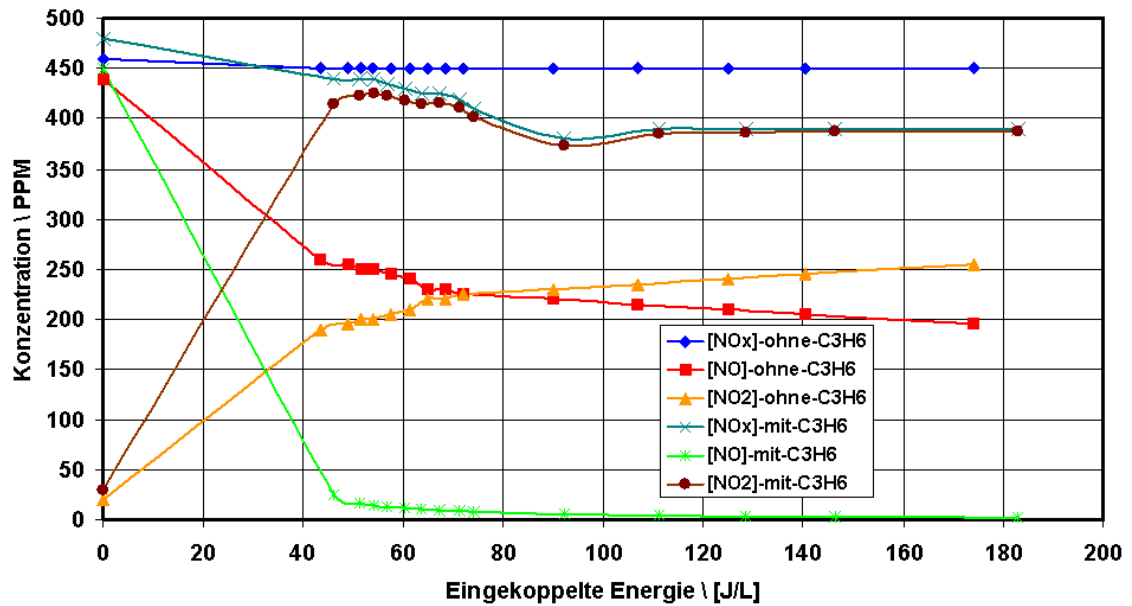


Abbildung 4.11: Direkter Vergleich der Oxidationsraten mit und ohne C_3H_6

Wie sehr die Oxidationsrate vom C_3H_6 -Anteil im Gasgemisch abhängt ist in **Abbildung 4.12** dargestellt. Bei einem konstanten O_2 -Anteil steigt die Oxidationsrate mit steigendem C_3H_6 -Anteil und das mit einer –fast- linearen Abhängigkeit. Weiter ist zu beobachten, dass sich die Oxidationsrate mit steigender spezifischer Energie und somit steigender Leistungseinkopplung verbessert.

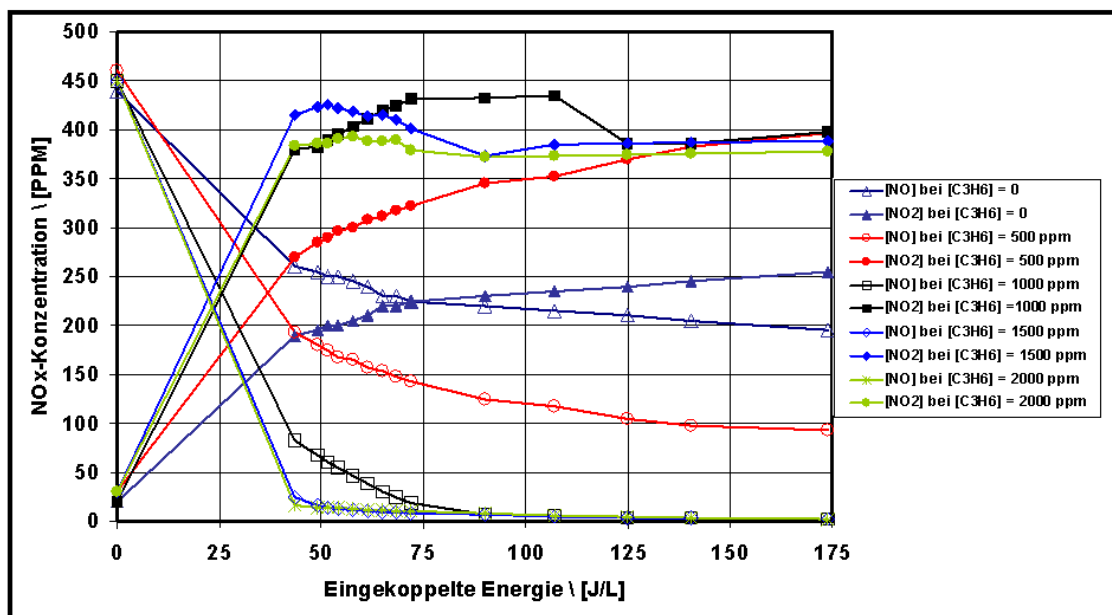


Abbildung 4.12: NO-in- NO_2 -Konversion in Abhängigkeit von der C_3H_6 -Konzentration und von der eingekoppelten spezifischen Energie

Diese Aussage kann allerdings nicht ohne weitere Überprüfung der Energiebilanz so gelten. In **Abbildung 4.13** ist die Konversionsenergie (eV/NO)¹⁰ eines NO-Moleküls in NO_2 aufgetragen. Der Energiebedarf ist zwar am höchsten, wenn keine Kohlenwasserstoffe im Gas vorhanden sind, weist aber bei einem Verhältnis von $[\text{C}_1\text{H}_n]/[\text{NO}] = 6$ die niedrigsten Werte auf. Auch wenn die Abweichungen zu den anderen Werten mit höheren $[\text{C}_1\text{H}_n]/[\text{NO}]$ -Verhältnissen nicht sehr groß sind, ist die Feststellung eines optimalen $[\text{C}_1\text{H}_n]/[\text{NO}]$ -Verhältnisses (auch Feedverhältnis genannt) von großer Bedeutung, wenn es darum geht, einen hinsichtlich Mehrverbrauch günstigen Betriebspunkt des nichtthermischen Plasmas zu definieren.

Die Umrechnung des Energiebedarfs in eV/NO -Molekül für die Konvertierung von ΔNO Molekülen erfolgt gemäß:

$$E [\text{eV/NO}] = 232 \cdot \frac{E [\text{J/L}]}{\Delta\text{NO} [\text{ppm}]}$$

Dabei entspricht 1 eV/NO ca. 3180 J/g NO bzw. 0,88 kWh/kg NO

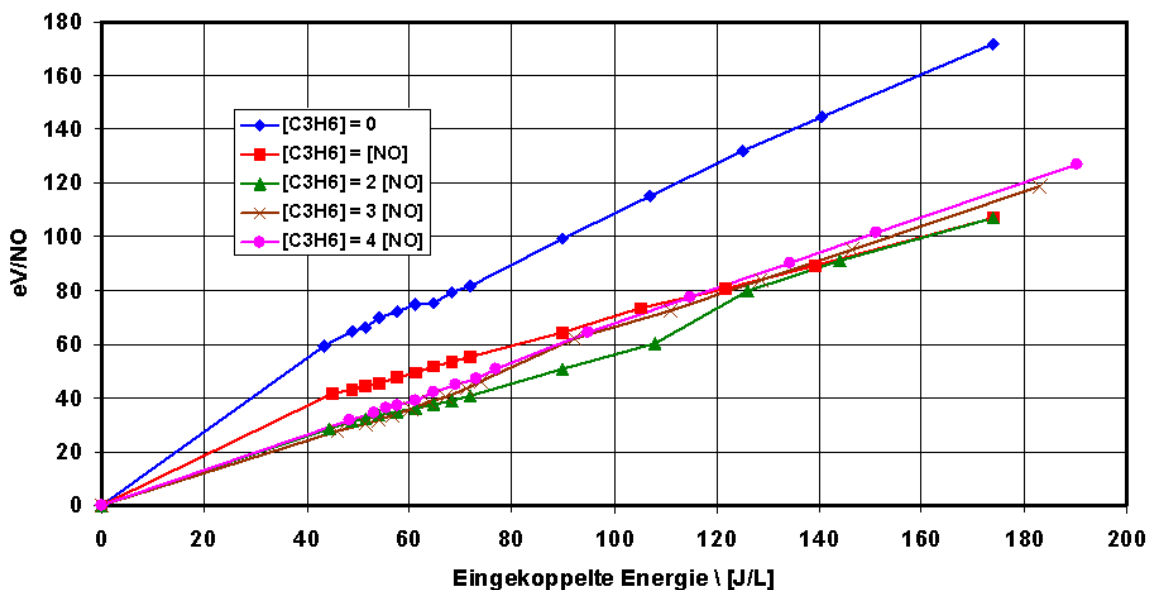


Abbildung 4.13: Energiebedarf der NO-in- NO_2 Konversion in Abhängigkeit von der C_3H_6 -Konzentration und von der eingekoppelten spezifischen Energie

¹⁰ Siehe Anhang

Die Angabe in eV/NO macht eine Abschätzung des Energiebedarfs unter realen Bedingungen möglich. Denn der Energiebedarf spiegelt sich im Kraftstoffmehrverbrauch wider und dieser unterliegt sehr strengen Vorgaben, die darauf abzielen den Mehrverbrauch so gering wie möglich zu halten.

Kohlenwasserstoffe spielen eine wichtige Rolle in der Oxidation von NO in NO₂ durch das nichtthermische Plasma. Denn in ihrer Anwesenheit werden NO-Moleküle ausschließlich in NO₂ umgewandelt. Die durch Stoßionisationen entstehenden O- und OH-Radikale reagieren lieber mit Kohlenwasserstoffe als mit NO- bzw. NO₂-Molekülen. Dadurch wird glücklicherweise die Entstehung von Salpetersäure verhindert [9]. Eine wichtige Erkenntnis aus den Ergebnissen dieser Untersuchung ist die Feststellung der Absenkung des Energiebedarfs der NO-Oxidation in Anwesenheit von C₃H₆. Diese Senkung ist auf die Entstehung von Hydroxyl- (OH) und Hydroperoxyl-(HO₂) Radikale durch die Behandlung mit nichtthermischem Plasma des C₃H₆-haltigen Gasmischs zurückzuführen. Diese ermöglichen nämlich eine Reihe von Reaktionen, die der NO-Oxidation durch Reaktion mit O-Radikalen kinetisch und energetisch überlegen sind.

Bisher galt für die NO-Oxidation die Reaktion:



Dies gilt allerdings nicht mehr, sobald Kohlenwasserstoffe im Gasvolumen vorhanden sind. Am Beispiel von C₃H₆ wird im Folgenden ein sehr wahrscheinliches Reaktionsmuster (wie in [43] beschrieben) vorgestellt.

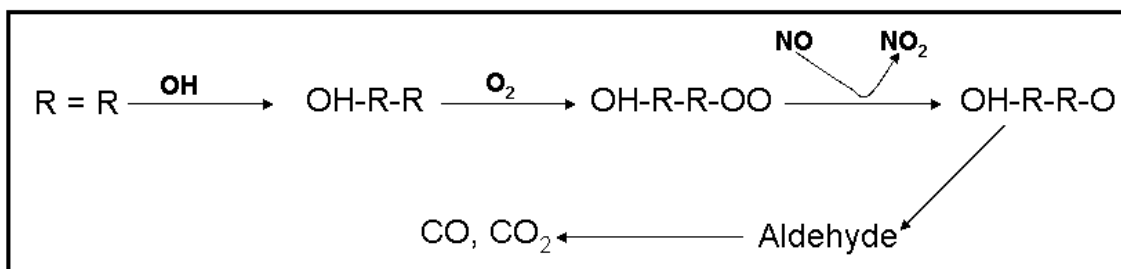


Abbildung 4.14: HC-Oxidation am Beispiel von Alkenen (hier beispielhaft durch R=R dargestellt) durch den Einfluss von im NTP erzeugten Hydroxyl-Radikale. Hier der Verweis auf die Oxidation von NO in NO₂ als Zwischenreaktion [43]

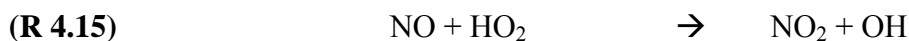
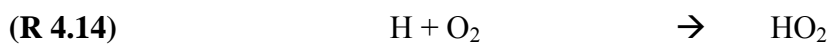
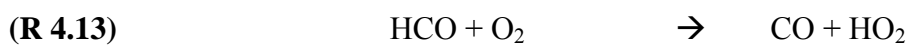
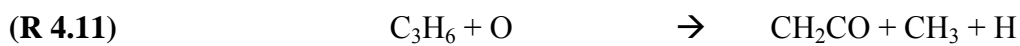
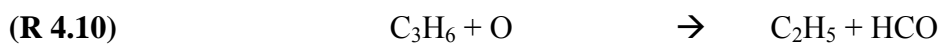
Die durch Elektronenstoßdissoziation der O₂-Moleküle entstandenen O-Radikale reagieren mit den C₃H₆-Molekülen und führen zu einer partiellen Oxidation der Kohlenwasserstoffe nach (R 4.10). Die teiloxidierten Kohlenwasserstoffe reagieren anschließend

mit O_2 -Molekülen und erzeugen u.a. HO_2 -Radikale (**R 4.11**). Hydroperoxyl-Radikale reagieren dann mit NO-Molekülen zu NO_2 mit OH-Radikal als Beiprodukt (**R 4.12**). OH reagiert dann wieder mit C_3H_6 und führt zu ROH, die dann ihrerseits mit O_2 -Moleküle reagieren und weitere HO_2 erzeugen. Ein zyklischer Prozess findet statt. Die NO-Oxidation ist nicht mehr ausschließlich auf die O-Radikale angewiesen, sondern wird zu einem Beiprodukt der partiellen Oxidation der Kohlenwasserstoffe.

Zusammenfassend heißt das, dass der Energiebedarf sinkt, weil die NO_2 -Erzeugung nicht mehr durch O-Radikale erfolgt, die mit Einkopplung elektrischer Energie verbunden ist, sondern durch HO_2 -Radikale, die als Beiprodukt der partiellen Oxidation von Kohlenwasserstoffen entstehen.

Eine mögliche Erklärung des positiven Einflusses der Kohlenwasserstoffe auf den Energiebedarf der NO-Oxidation können Zwischenprodukte der HC-Oxidation im Plasma liefern. Im Folgenden wird am Beispiel von Propylen (C_3H_6) eine mögliche und auch sehr wahrscheinliche Reaktionsabfolge beschrieben ([43], [54]):

1. Reaktionsweg über die O-Radikale mit HO_2 -Radikalen als Zwischenprodukt, die anschließend mit NO reagieren:



2. Zum anderen kann C_3H_6 mit Hydroxyl-Radikalen reagieren mit, neben der NO-Oxidation, die Entstehung von Alkoxy-Radikalen als Nebenprodukt:





3. Die Alkoxy-Radikale können weiter reagieren und Acetaldehyd und in einem späteren Schritt auch Formaldehyd erzeugen:



Die Reaktionskinetik dieser beiden möglichen Reaktionsabläufe ist höher als die der NO-Oxidation durch O-Radikale [54]. Hinzu kommt, dass die Energieeinkopplung nur für die Oxidation bzw. Teiloxidation der Kohlenwasserstoffe verwendet wird und somit ist die Entstehung von NO₂ ein Produkt der gestarteten Reaktionskette [9]. Dies lässt den reduzierten Energiebedarf plausibel erscheinen.

4.5 Einfluss der dielektrischen Barriere

Eine wichtige Aussage in Bezug auf den Einsatz von nichtthermischem Plasma in der Abgasnachbehandlung mager betriebenen Verbrennungsmotoren ist die Höhe des dadurch entstehenden Kraftstoffmeherverbrauchs. Eine Einhaltung der strengen Vorgaben der Automobilhersteller (maximal zulässiger Wert ist ca. 5%) erfordert eine hohe Effizienz in der chemischen Umsetzung der in das Plasma eingekoppelten Energie. Hinzu kommt der Kostenfaktor für die Herstellung des Plasmareaktors. Dieser kann gesenkt werden, wenn für die dielektrische Barriere kostengünstige Materialien verwendet werden, welche gleichzeitig die elektrischen und chemischen Erfordernissen zum Einsatz in einem Plasmareaktor erfüllen. Im folgenden Abschnitt wird ein Werkstoff aus der Familie der Magnesiumsilikate auf die Eignung zum Einsatz als dielektrische Barriere untersucht. In einem späteren Schritt soll diese dielektrische Barriere katalytisch beschichtet werden. Das Ziel ist, eine Senkung des Energiebedarfs der NO-Oxidation zu erreichen. Diese Senkung kann erzielt werden, wenn die Ausnutzung der in der dielektrischen Bar-

riere auftretenden dielektrischen Verluste¹¹ zur Erwärmung der katalytische Beschichtung gelingt. Diese Verluste sind durch den Verlustfaktor $\tan \delta$ definiert. Sie sind u.a. auf die Polarisationserscheinungen im Dielektrikum, die durch Einwirkung des elektrischen Feldes auftreten, zurückzuführen. Diese dielektrischen Verluste können zu einer Erwärmung der Barriere führen. Diese Wärme kann dazu genutzt werden, eine katalytische Schicht zu heizen, die auf der Oberfläche der Barriere aufgetragen wird.

4.5.1 Elektrische Eigenschaften des Barrierenwerkstoffs

Magnesiumsilikate weisen eine hohe mechanische und thermische Stabilität auf und zeichnen sich durch gute elektrische Eigenschaften aus. Hinzu kommt die hohe Verarbeitbarkeit des Materials und seine geringeren Herstellungskosten. Daher finden Magnesiumsilikate vielfach Verwendung in der Elektrotechnik u.a. bei der Herstellung von elektronischen Bauteilen [7].

Zur Untersuchung der Einsetzbarkeit von keramischen Materialien auf Magnesiumsilikat Basis als dielektrische Barriere wurden für unterschiedliche Proben gleicher Abmessung ($10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$) sowohl die Durchschlagsfestigkeit, als auch der Verlustfaktor $\tan \delta$ gemessen.

Für die Messung des Verlustfaktors $\tan \delta$ wurde ein Impedanzmessgerät eingesetzt, das über einen beheizbaren Hohlraum verfügt. Dadurch war es möglich den Verlauf des Verlustfaktors $\tan \delta$ auch bei hohen Temperaturen zu messen. In **Abbildung 4.15** ist der Verlauf des Verlustfaktors $\tan \delta$ in Abhängigkeit der Frequenz der anliegenden Spannung bei einer Temperatur von 250°C dargestellt. Aufgrund der unterschiedlichen Herstellungsschritte zeigen die vier untersuchten Proben unterschiedliche elektrische Eigenschaften. Dabei zeigt Probe 2 das bessere Verhalten im Bezug auf die Höhe des Verlustfaktors. Dieser bleibt bis zu der Frequenz von 1 MHz kleiner als 10^{-2} . Bei höheren Frequenzen verschlechtert sich der Verlustfaktor hingegen, bleibt dennoch bis zu 10 MHz kleiner als 10^{-1} . Die restlichen drei Proben zeigen insgesamt ein ähnliches Verhalten, weisen aber einen höheren Verlustfaktor auf.

Als nächstes wurden die Proben auf ihre Durchschlagsfestigkeit untersucht. Dazu wurde ein Ofen verwendet, in dem zwei Elektroden integriert sind. Diese Elektroden sind an einen Hochspannungsimpulsgenerator (HIG) angeschlossen. Nachdem die einzelnen Proben zentriert zwischen den zwei Elektroden angebracht worden sind, wurde die anliegende Spannung kontinuierlich erhöht, bis es zum Durchschlag durch das Material kam. Dies kann, aufgrund des entstehenden Leitungskanal im Material, am daraus entstehenden Spannungseinbruch am Generator festgestellt werden. Des weiteren wurde die Temperatur im Ofen bis zu 400°C erhöht. In **Abbildung 4.16** sind die Ergebnisse

¹¹ Siehe Anhang

dieser Untersuchung dargestellt. Darin ist zu erkennen, dass die Durchschlagsspannung des Materials erwartungsgemäß [70] mit steigender Temperatur abnimmt. Bleibt aber im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 400°C höher als 12 kV/mm.

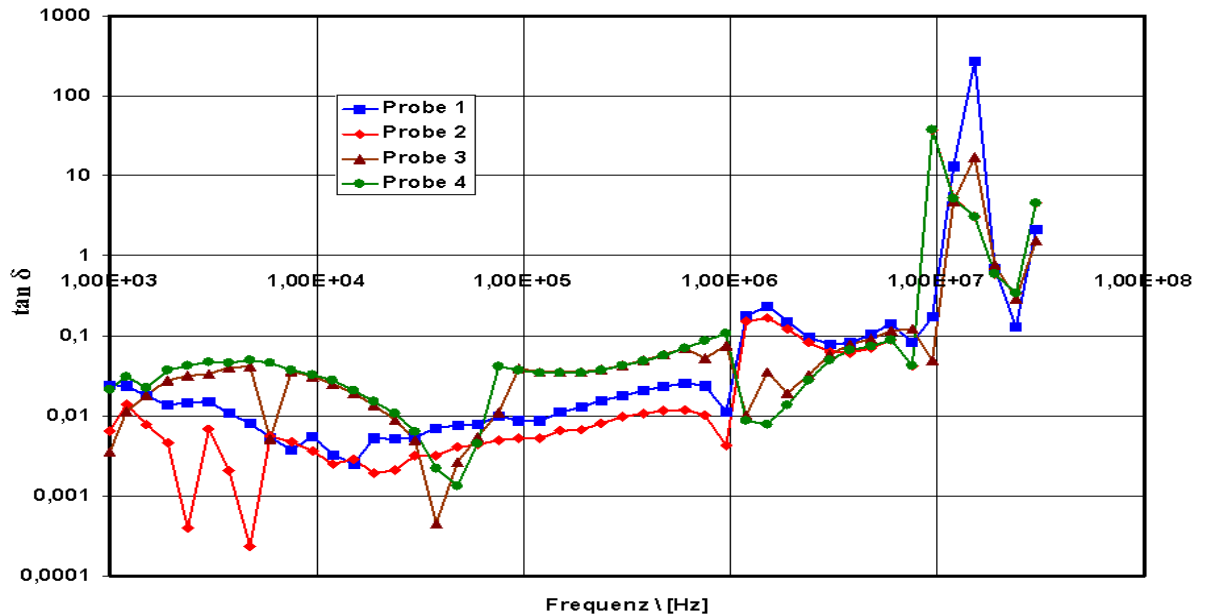


Abbildung 4.15: Verlauf des Verlustfaktors $\tan \delta$ in Abhängigkeit der Frequenz bei $T = 250^\circ\text{C}$

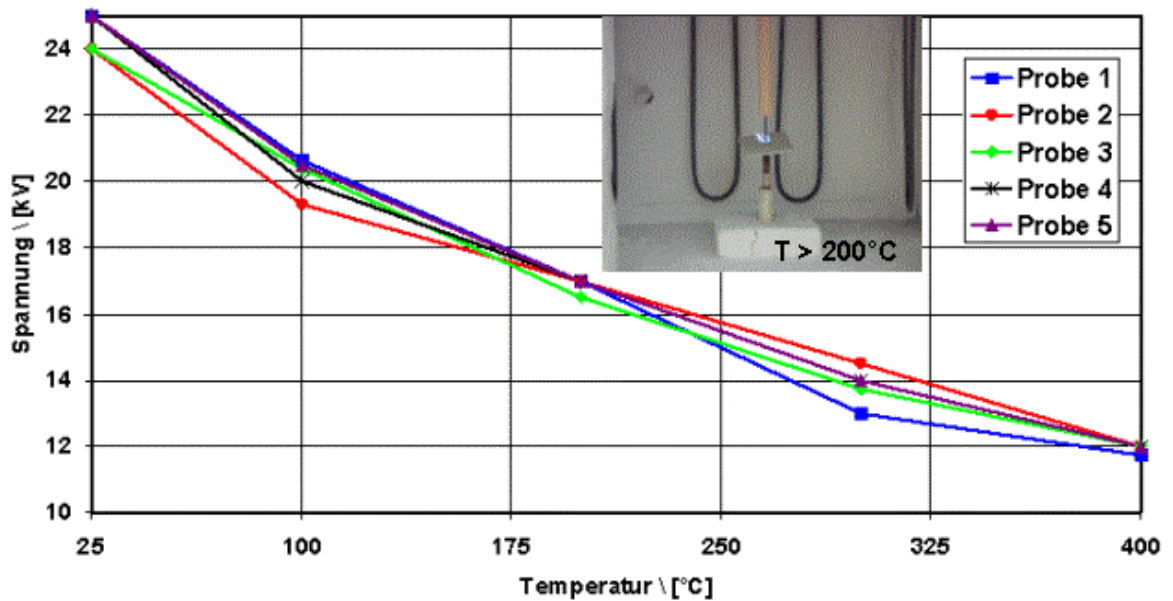


Abbildung 4.16: Verlauf der Durchschlagsspannung in Abhängigkeit der Temperatur

Aufgrund der geringen Größe der untersuchten Proben ($10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$) ist es bei Temperaturen über 200°C zur Entstehung von Überschlägen gekommen. Diese Überschläge sind auf Oberflächengleitentladungen zurückzuführen und sind keine Spannungsdurchschläge durch das Material.

Unter Berücksichtigung der in **Abbildung 4.15** und **4.16** dargestellten Ergebnisse scheint die zweite Materialprobe, mit ihrem Verlustfaktor unter 10^{-1} bis zu 10 MHz und der Durchschlagsfestigkeit größer als 12 kV/mm im Temperaturbereich bis zu 400°C , die besseren Eigenschaften zu haben.

4.5.2 Katalytische Beschichtung der Barriere

Bei der Durchführung der Untersuchung wurde die dielektrische Barriere (aus Magnesiumsilikat: MgO-SiO_2) zum einen mit einer palladiumhaltigen katalytischen Mischung ($\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) und zum anderen mit einer platinhaltigen Mischung ($\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) beschichtet. Sowohl Platin als auch Palladium weisen hohe O_2 -Adsorptionsraten und sind somit für katalytische Oxidationsreaktionen gut geeignet [1].

Abbildung 4.17 zeigt den Verlauf des Energiebedarfs als Funktion der spezifischen Energie bei einer katalytischen Beschichtung der dielektrischen Barriere. Eine deutliche Senkung des Energiebedarfs (im Vergleich zur NO-Oxidation im Falle der unbeschichteten Barriere) konnte erzielt werden. Um bis zu 45 % weniger Energie wird für die NO-in- NO_2 -Oxidation (durch die Beschichtung) benötigt.

Diese Absenkung des Energiebedarfs der NO-Oxidation kann auf eine erhöhte HC-Oxidation zurückgeführt werden. Um das zu überprüfen wurde der CO-Anteil als Hinweis auf die Oxidation von Kohlenwasserstoffen im Plasmaabgas gemessen und ausgewertet.

Eine Beschichtung mit $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zeigte wenig Wirkung auf den CO-Anteil im Plasmaabgas. Dafür hat sich der CO-Anteil im Falle der Barrierenbeschichtung mit $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fast verdoppelt (zumindest für die spezifische Energie bis 75 J/L). Der Verlauf der erzeugten CO-Menge in Abhängigkeit der spezifischen Energie und der Barrierenbeschichtung ist in **Abbildung 4.18** zu sehen. Diese unterschiedliche Wirkung von Pt- und Pd-Beschichtung ist auf die niedrige Temperatur während der Versuchsdurchführung zurückzuführen. Wie in [1] beschrieben ist, hat Palladium eine niedrigere Light-off Temperatur als Platin, wenn der Kohlenwasserstoff Propen im Gasgemisch vorhanden ist.

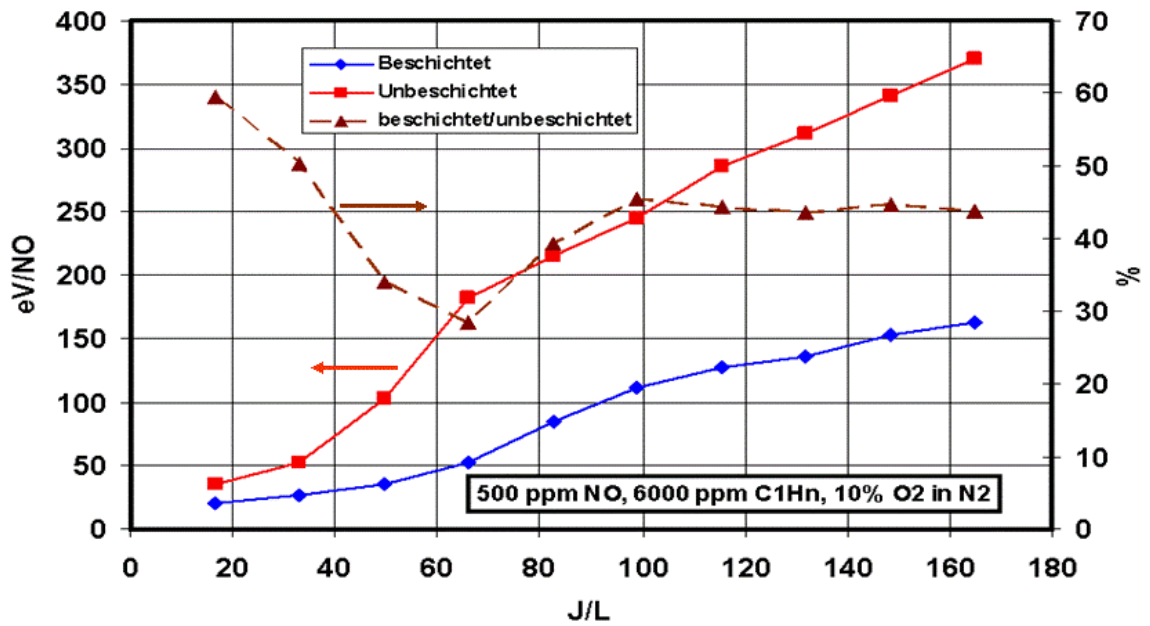


Abbildung 4.17: Senkung des Energiebedarfs einer NO-in-NO₂ Oxidation durch die Beschichtung der Barriere mit Pd/ γ -Al₂O₃ bei Raumtemperatur

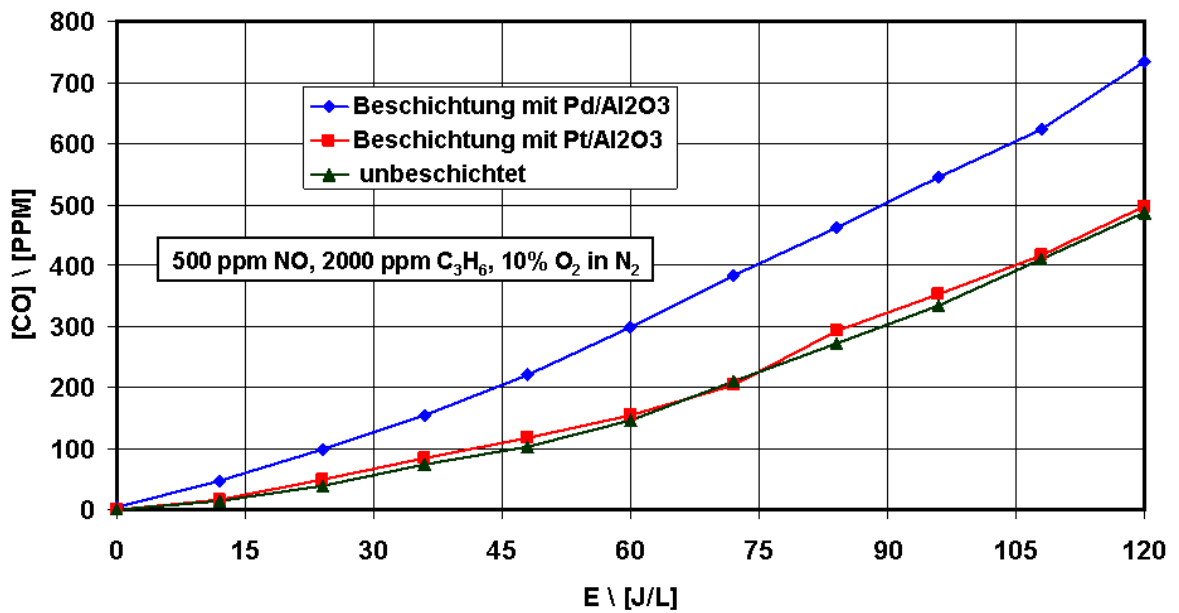


Abbildung 4.18: CO-Anteil im Plasmaabgas in Abhängigkeit von der Barrierenbeschichtung

Da die Anwesenheit von CO ein Zeichen dafür ist, dass eine HC-Oxidation oder Teiloxidation stattgefunden hat und aufgrund der gleichen plasmachemischen Bedingungen, ist der CO-Anstieg bzw. die Erhöhung der Oxidationsrate von Kohlenwasserstoffen eindeutig auf die katalytische Beschichtung der Barriere mit Pd/ γ -Al₂O₃ zurückzuführen.

Wie in früheren Abschnitten erwähnt, fördert die Anwesenheit von teiloxydierten Kohlenwasserstoffen im Gasvolumen die NO-Oxidation. Mit der Erhöhung der Oxidationsrate durch die Barrierenbeschichtung ist eine Erhöhung der Energieeffizienz der NO-Oxidation eingetreten, wie in **Abbildung 4.16** zu sehen ist. Durch die Barrierenbeschichtung konnte der Energiebedarf der NO-Oxidation in eV/NO bei gleicher Energieeinkopplung in das Plasma halbiert werden.

4.6 Fazit

Die Behandlung von synthetischem sauerstoffhaltigem Abgas mit nichtthermischem Plasma führt zu einer hohen Oxidationsrate von NO.

Ablauf und Energieeffizienz der Oxidation hängen sowohl von der Höhe der eingekoppelten spezifischen Energie als auch von der Abgaszusammensetzung ab. In Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen findet eine Steigerung der Oxidationsrate statt, bei einer Senkung des Energiebedarfs der NO-Oxidation und abhängig vom so genannten Feedverhältnis ($[C_1H_n]/[NO]$). Dabei wurde bei dieser Messreihe ein Optimum von $[C_1H_n]/[NO] = 6$ ermittelt. Der Energiebedarf für die NO-in-NO₂-Oxidation konnte dadurch auf 23 eV/NO gesenkt werden.

Die Beschichtung der dielektrischen Barriere mit katalytischem Material hat am Beispiel von Pd/ γ -Al₂O₃ zu einer zusätzlichen Senkung des Energiebedarfs um den Faktor zwei geführt.

Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass eine weitere Senkung des Energiebedarfs erzielt wird, wenn das behandelte Gasvolumen Wasserdampf (H₂O) enthält [67], wie es im Diesellabgas der Fall ist. Denn durch die Anwesenheit von H₂O werden zusätzliche OH-Radikale erzeugt, deren positiven Beitrag zur energieeffizienten Einsatz des nichtthermischen Plasmas in den chemischen Reaktionen **R 4.16** bis **R 4.18** beschrieben worden ist.

Des Weiteren konnte im Rahmen dieser Untersuchung ein weiteres Material vorgestellt werden, das neben der Eignung für den Einsatz als dielektrische Barriere eine Senkung der Kosten zur Herstellung eines Plasmareaktors ermöglicht.

Eine NO-in-N₂ Reduktion in Anwesenheit von O₂ ist ausgeschlossen. Das nichtthermische Plasma kann somit zu Abgasentstickung nicht alleine eingesetzt werden. Aber aufgrund der oxidativen Eigenschaften des Plasmas und der energieeffizienten Oxidation

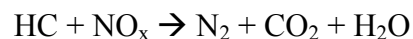
von NO und HC ist es nahe liegend, das nichtthermische Plasma zur Unterstützung von katalytischen Entstickungsverfahren wie die SCR-Verfahren einzusetzen.

In den folgenden Kapiteln wird der Einsatz von nichtthermischem Plasma zur Unterstützung der katalytischen Aktivität von SCR-Verfahren am Beispiel der plasmagestützten HC-SCR und NH₃-SCR behandelt.

5 Plasmagestützte HC-SCR

Die in **Kapitel 4** gezeigten Untersuchungsergebnisse zum reduktiven und oxidativen Verhalten des nichtthermischen Plasmas belegen, dass das Plasma als Verfahren zur Entstickung alleine nicht ausreicht. Dies vor allem aufgrund der Dominanz der Oxidationsreaktionen. Es konnte eindeutig belegt werden, dass ein NO_x -Abbau auf dem reduktiven Pfad (NO-in-N_2) in Anwesenheit von O_2 zu keinem relevanten Umsatz führt. Der Einsatz von nichtthermischem Plasma zur Unterstützung von katalytischen Verfahren könnte jedoch zu einer effizienten Umsetzung von Stickoxiden in mageren Abgasen führen [15].

Ein katalytisches Verfahren, das plasmagestützt betrieben werden kann, ist die selektive NO_x -Reduktion mit Hilfe von Kohlenwasserstoffen als Reduktionsmittel (HC-SCR). Dabei werden im Abgas vorhandene Kohlenwasserstoffe verwendet. Bei zusätzlichem Bedarf können weitere Kohlenwasserstoffmengen entweder durch Nacheinspritzung oder direkt in den Abgasstrang (über Verdampfung von Kraftstoff) eingespritzt werden. Die für die HC-SCR gewünschte Reaktion ist:



Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass das Reduktionsmittel bereits im Fahrzeug vorhanden ist und bei Bedarf eine zusätzliche Dosierung ohne größeren Aufwand möglich wäre. Die Aufgabe besteht darin, SCR-taugliche Katalysatoren zu finden, die in Kombination mit einem Plasmareaktor zu einem guten NO_x -Umsatz führen können ([16], [23]).

Der Gedanke an den Einsatz von katalytischen Entstickungsverfahren bei mageren Gemischen ist bereits im stationären Betrieb umgesetzt worden [36]. Für die Diesellabgasnachbehandlung stellt die niedrige Temperatur des Abgases an manchen Betriebspunkten, wie z. B. während der Kaltstartphase, ein Hindernis dar, katalytische Verfahren einzusetzen. Denn die Katalysatoren sind erst ab einer bestimmten Temperatur aktiv,

die in der Regel über 150 °C liegt [15]. Das Problem der hohen notwendigen Anspringtemperatur (Light-off Temperatur) könnte bei einigen Katalysatoren dadurch reduziert werden, wenn ein Plasmareaktor dem Katalysator vorgeschaltet wird. Die im Plasmaabgas vorhandenen aktiveren Abgaskomponenten (NO_2 , teiloxidierte HCs) könnten schon bei tieferen Temperaturen zu besseren NO_x -Umsätzen am Katalysator führen [43].

Im Folgenden soll dieses Verfahren etwas näher erläutert und unter Laborbedingungen experimentell untersucht werden.

5.1 Prinzip der Selective Catalytic Reduction (SCR)

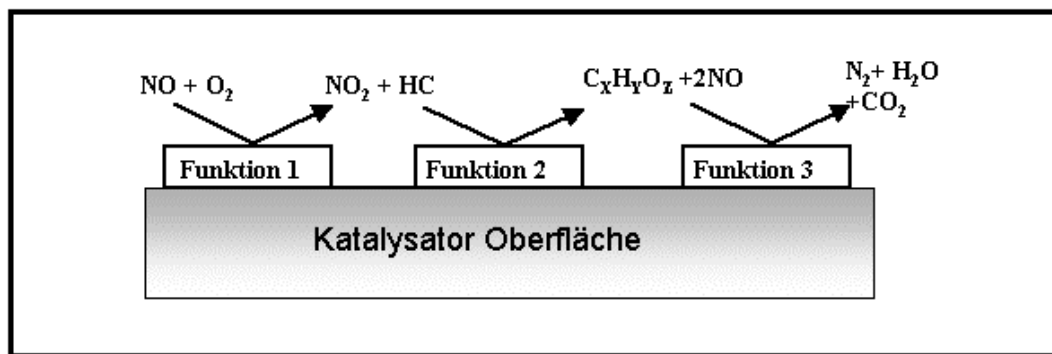


Abbildung 5.1 : Prinzip-Skizze der NO_x -Reduktion nach dem „HC-SCR-Prinzip“ [16]

Das SCR-Verfahren basiert auf der NO_x -Reduktion durch das Einbringen von Reduktionsmitteln wie Kohlenwasserstoffen (HC-SCR) oder Ammoniak (NH_3 -SCR). Dabei ist eine erfolgreiche Umsetzung mit entsprechend hohen Reduktionsraten des HC-SCR Verfahrens wünschenswerter als das NH_3 -SCR Verfahren. Dies nicht zuletzt wegen der Schwierigkeiten, die eine Bereitstellung von Ammoniak an Bord des Fahrzeugs mit sich bringt.

Für die katalytische Umsetzung von NO_x sind drei Schritte erforderlich:

- Oxidation von NO in NO_2
- Erzeugung aktiver Kohlenwasserstoffe: durch partielle Oxidation von C_xH_y , wodurch Zwischenprodukte entstehen, wie z.B. Aldehyde und Alkohole, deren Anwesenheit sowohl für die NO_x -Reduktion, als auch für die Regeneration des Katalysators von großer Bedeutung sind

- Assoziative Chemiesorption von jeweils zwei NO-Molekülen, die zur Entstehung von N-N-Bindungen führt und anschließender Trennung dieser Verbindung mit dem Ergebnis, dass entweder N₂O oder N₂ entsteht (je nachdem, ob eine N-O-Verbindung oder 2 N-O-Verbindungen gebrochen werden)¹².

Die Co-Adsorption von 2 NO-Molekülen ist die wichtigste Reaktion an der Kat-Oberfläche. Die 2 NO-Moleküle haben ein ungepaartes Elektron, an dem die N-N-Verbindung stattfindet. Die assoziative NO-Adsorption wird von einer Brechung der N-O-Bindung gefolgt, was u.a. zu N₂-Bildung führt. Die bei diesem Vorgang entstandenen O-Atome blockieren die Kat-Oberfläche, was zu einer Verschlechterung der Katalytischen Aktivität führt. Für die Regeneration der aktiven Zentren an der Oberfläche des Katalysators sind Zwischenprodukte aus der Teiloxidation der Kohlenwasserstoffe durch NO₂ wie Aldehyde und Alkohole wichtig, da sie mit den hemmenden Sauerstoffatome reagieren und sie somit binden können ([14], [16], [23]).

5.1.1 Einfluss des nichtthermischen Plasmas

Das Produktgas des Plasmareaktors kann sowohl NO₂ (aus der NO-Oxidation), als auch teiloxidierte Kohlenwasserstoffe enthalten und dies schon bei Raumtemperatur [10]. Zusätzlich sind beide Reaktionen so miteinander gekoppelt, dass sie aus energetischem Gesichtspunkt im Plasma günstig erfolgen (**Kapitel 4.4.1**). Das führt zu der Annahme, dass eine Kopplung Plasma/Katalysator sowohl der NO_x-Reduktion, als auch der Regeneration des Katalysators förderlich sein könnte. Denn zum einen führt die Anwesenheit von NO₂ im Gasvolumen am Eingang des Katalysators zu seiner Entlastung (Unterstützung für Phase 1) (**Abbildung 5.1**), und zum anderen sind die teiloxidierten Kohlenwasserstoffe entscheidend sowohl für die NO_x-Reduktion, als auch für die Regeneration der katalytischen Zentren und somit für die Haltbarkeit des Katalysators [16]. Zwei wichtige Schritte der HC-SCR können demnach durch die Behandlung des Gasvolumens mit nichtthermischem Plasma vorbereitet werden.

In den letzten Jahren sind viele gesicherte Ergebnisse im Zusammenhang mit der qualitativen und quantitativen Bestimmung der Zwischenprodukte einer Teiloxidation von Kohlenwasserstoffen im nichtthermischen Plasma veröffentlicht worden [15]. In **Kapitel 4** wurde die Wirkung von nichtthermischem Plasma auf magere Gasgemische behandelt. Im speziellen wurden Reaktionen, die durch die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen möglich werden, ausführlich beschrieben. Darauf basierend wird im Folgenden die plasmagestützte katalytische NO_x-Reduktion experimentell untersucht.

¹² Auch Abgastemperatur und art des verwendeten Edelmetalls bei der Herstellung des Katalysators bestimmen darüber, ob N₂O entsteht und in welcher Menge [15]

5.2 Versuchsaufbau

Die Durchführung der HC-SCR Messungen erfordert einen Ausbau der in **Kapitel 4** eingesetzten Messanordnung. **Abbildung 5.2** zeigt ein Flussdiagramm mit den verschiedenen Komponenten des Messaufbaus.

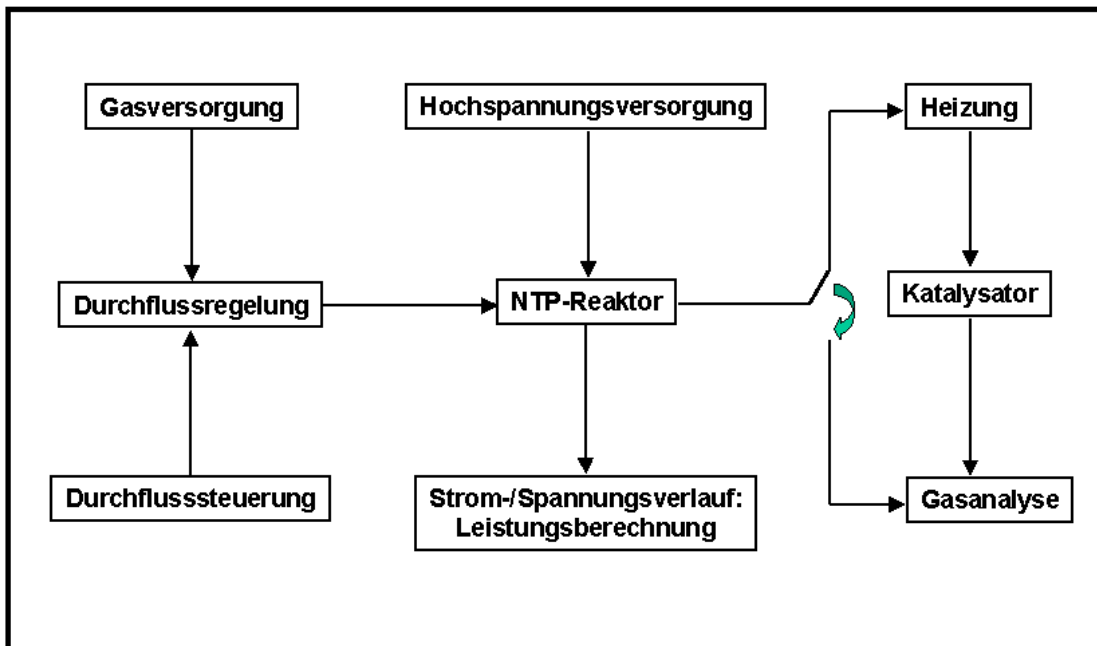


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung des Messaufbaus für die Messreihe plasmagestützte HC-SCR

Die neue Komponente in diesem Messaufbau ist die Katalysator-Strecke. Zu diesem Zweck wurde ein zylindrischer Behälter aufgebaut, innerhalb dessen der Katalysator untergebracht wird. Das Gas wird mit Hilfe einer Heizstrecke auf Temperatur gebracht. Es können Gastemperaturen bis zu 500°C erzielt werden. Durch entsprechende Isolierungsmaßnahmen wird dafür gesorgt, dass es zwischen dem Ausgang der Gasheizung und dem Eingang des Katalysators zu keinem Temperaturabfall kommt. Dies wird mit Hilfe von Thermoelementen am Eingang des Katalysators und an der Katalysatoroberfläche überprüft. Der Katalysator befindet sich hinter dem Reaktorausgang. Zur Untersuchung der Zusammensetzung des behandelten Gasvolumens besteht die Möglichkeit, den Reaktorausgang von der Katalysator-Strecke abzukoppeln. Damit kann gewährleistet werden, dass eine Messung der Gaszusammensetzung sowohl nach dem Plasmareaktor, als auch nach der Plasma/Kat-Strecke möglich ist. Dies erlaubt die Feststellung der durch das Plasma entstandenen Verschiebung in der Zusammensetzung des Gasgemischs.

5.2.1 SCR-Katalysatoren

Katalysatoren können zum einen nach dem Temperaturbereich, in dem die größte Aktivität stattfindet, in 2 Klassen unterteilt werden:

- LT-Katalysatoren¹³: niedertemperaturaktive Katalysatoren; aktiv zwischen 150 und 300 °C
- HT-Katalysatoren¹⁴: hochtemperaturaktive Katalysatoren; aktiv zwischen 300 und 500 °C

und zum anderen nach den aktiven Zentren auf der Kat-Oberfläche in drei Klassen unterteilt werden:

- Edelmetalle: je nach Anwendung, Silber, Platin, Vanadium, etc.
- Metalloxide
- Zeolithe

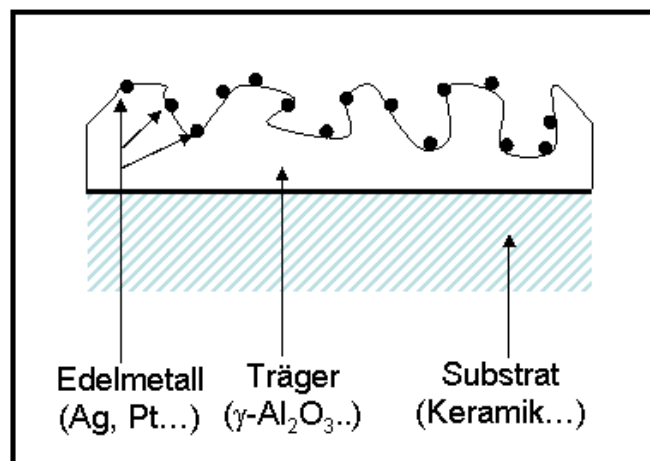


Abbildung 5.3: Prinzipskizze der einzelnen Komponenten eines Katalysators

In [11], [12], [13] wurde die SCR-Tauglichkeit verschiedener Katalysatoren nach ihrer Reaktivität mit NO_x hin untersucht. Als Beladung kommen einige Edelmetalle in Frage, wie z.B. Platin (Pt) und Silber (Ag). Für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Versuche wurden drei Katalysatoren eingesetzt. Es handelte sich dabei um:

¹³ Low Temperature Katalysator

¹⁴ High Temperature Katalysator

- **Kat I** : industriell hergestellter Katalysator mit 2%-Pt als Aktivkomponente geträgert auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- **Kat II** : industriell hergestellter Katalysator mit 2%-Ag als Aktivkomponente geträgert auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- **Kat III** : im Labor entwickelter Katalysator mit 2%-Ag als Aktivkomponente, geträgert auf oberflächenreichem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Das Material ist auf einem 400psi-Cordierit Wabenkörper beschichtet.

Alle drei Katalysatoren wurden bereits 8 Stunden bei 650°C an Luft gealtert.

Die drei Katalysatoren sind HT-Katalysatoren und unterscheiden sich in der Wirkungsweise (Zwischenetappen im chemischen Prozess). Sie sind dafür geeignet eine Selektive katalytische Reduktion zu unterstützen [24]. Die Katalysatoren sind zylindrisch ausgelegt und haben jeweils gleiche Abmessungen und Wabendichte. **Abbildung 5.4** zeigt eine schematische Darstellung der Vorderseite. Durch die Auswahl identischer geometrischen Eigenschaften wird die Einheit der physikalischen Bedingungen gewährleistet, so dass die chemische Reaktivität als einziges Unterscheidungskriterium isoliert werden kann. Die Bezeichnungen **Kat I**, **Kat II** und **Kat III** werden in den folgenden Abschnitten beibehalten.

Kat II und **Kat III** haben zwar die gleiche Edelmetallbeladung (Silber) unterscheiden sich aber durch das Herstellungsverfahren. Die Hauptunterschiede liegen bei der Dispersion und Größe der Edelmetallzentren und bei der Porosität der Träger-Oberfläche. Dadurch sollen eventuelle Abhängigkeiten einer erfolgreichen Umsetzung der HC-SCR bei silberhaltigen Katalysatoren festgestellt werden [14].

Eine erfolgreiche Umsetzung der plasmagestützten HC-SCR wird an zwei Faktoren gemessen:

- an der NO_x -Abbaurrate = $100 \cdot \frac{[\text{NO}_x]_{\text{Vor-Kat}} - [\text{NO}_x]_{\text{Nach-Kat}}}{[\text{NO}_x]_{\text{Vor-Kat}}} \%$
- an der Verbreiterung des Temperaturfensters, in dem die HT-Katalysatoren normalerweise aktiv sind¹⁵

¹⁵ Der Temperaturbereich mit NO_x -Umsätze > 50 %

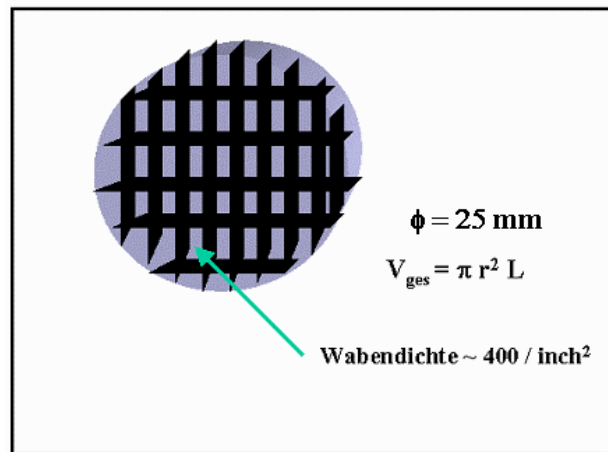


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung der eingesetzten Katalysatoren

5.2.2 Versuchsablauf

Bei den Laboruntersuchungen zum „HC-SCR-Verfahren“ beschränken wir uns auf die Auswertung der wesentlichen chemischen Reaktionen. D.h. das eingesetzte synthetische Abgas besteht aus Stickstoff (N_2), Propen (C_3H_6), Sauerstoff (O_2), Stickstoffmonoxid (NO), Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO_2). Dabei werden bei der Mischung, die im realen Abgas auftretenden Verhältnisse beibehalten. Die Dosierung der einzelnen Komponenten erfolgt in einem inerten Gas, hier N_2 , mit Hilfe eines Durchflussreglers mit einer Steuereinheit (Fa. MKS). Ein Volumenstrom von 1 SLM¹⁶ wird eingestellt. Mit Hilfe einer Heizstrecke wird die Temperatur der Gasmischung geregelt und gesteuert. Dabei können Gastemperaturen zwischen 25 und 500 °C am Eingang des SCR-Katalysators eingestellt werden. Sowohl am Ausgang des Plasmareaktors, als auch am Ausgang des Katalysators kann Abgas abgegriffen und an die Analytik angeschlossen werden.

Im Laufe der Messreihe sind jeweils zwei Zustände erfasst und miteinander verglichen worden:

- **Plasma aus:** hier kann der NO_x -Umsatz des jeweiligen Katalysators bestimmt werden.
- **Plasma ein:** hier kann durch den Vergleich mit Zustand „Plasma Aus“ der Einfluss des Plasmas auf die Aktivität des Katalysators festgestellt werden.

¹⁶ Standard Liter pro Minute

Neben der Gaszusammensetzung sind folgende Parameter variiert worden:

- Feedverhältnis: $[C_1H_n]/[NO] = 9 \dots 12$
- Temperatur: $T_{kat_ein} = 100 \dots 500^\circ C$
- O_2 -Anteil: $[O_2] = 5 \dots 20 \%$

5.3 Versuchsergebnisse

Die drei ausgewählten Katalysatoren werden im Messaufbau sukzessiv eingesetzt. Der Versuchsrahmen ist für alle drei, wie im oberen Abschnitt beschrieben worden ist.

5.3.1 PE-HC-SCR mit Kat I

Kat I ist mit einer 2%-igen Platin Beladung auf $\gamma-Al_2O_3$ ausgeführt. Eine SCR-Aktivität ist schon ab $150^\circ C$ zu sehen, mit NO_x -Abbauraten bis zu 70% bei $175^\circ C$ (**Abbildung 5.5**). Das Temperaturfenster ist jedoch sehr schmal und ab $250^\circ C$ findet kaum NO_x -Reduktion statt (knapp 10%) und dies unabhängig vom Feedverhältnis ($[C_1H_n]/[NO]$) oder O_2 -Anteil.

Der NO_x -Umsatz des 2%-Pt/ $\gamma-Al_2O_3$ ist nur in einem sehr beschränkten Temperaturbereich befriedigend. Das Vorschalten des nichtthermischen Plasmas hat, wie nach **Abbildung 5.6** festzustellen ist, zu einer Verbesserung des erzielbaren NO_x -Umsatzes bei gleichzeitiger Erweiterung des Temperaturbereichs, in dem eine Aktivität stattfindet geführt, so dass bereits bei $T = 125^\circ C$ ein NO_x -Umsatz von 50 % zu verzeichnen ist. Diese relative Verbesserung gilt aber nur für den Temperaturbereich $T < 250^\circ C$. Darüber hinaus ist der NO_x -Umsatz nur knapp 10% besser ausgefallen als ohne Plasma.

Das Vorschalten des Plasmas hat zwar zu einer Erweiterung des Aktivitätsbereichs und zu einer entscheidenden Verbesserung des NO_x -Umsatzes im tieferen Temperaturbereich geführt. Eine katalytische Aktivität ist schon ab $100^\circ C$ zu verzeichnen. Über den gesamten Temperaturbereich bleibt die katalytische Aktivität dennoch unter den erhofften Werten.

Eine mögliche Erklärung für die begrenzte NO_x -Reduktion trotz Vorschaltung des Plasmas liefert [1]. Daraus geht hervor, dass die N_2 -Selektivität von Platin mit steigender Temperatur (aufgrund der hohen Kinetik der HC-Oxidation im platinhaltigen Katalysator) sinkt. Dadurch verringert sich der Anteil an teiloxidierten HCs zugunsten der vollständigen HC-Oxidation. Die auf die reaktiven teiloxidierten Kohlenwasserstoffen angewiesene NO_x -Reduktion durch die SCR kann somit nur begrenzt stattfinden.

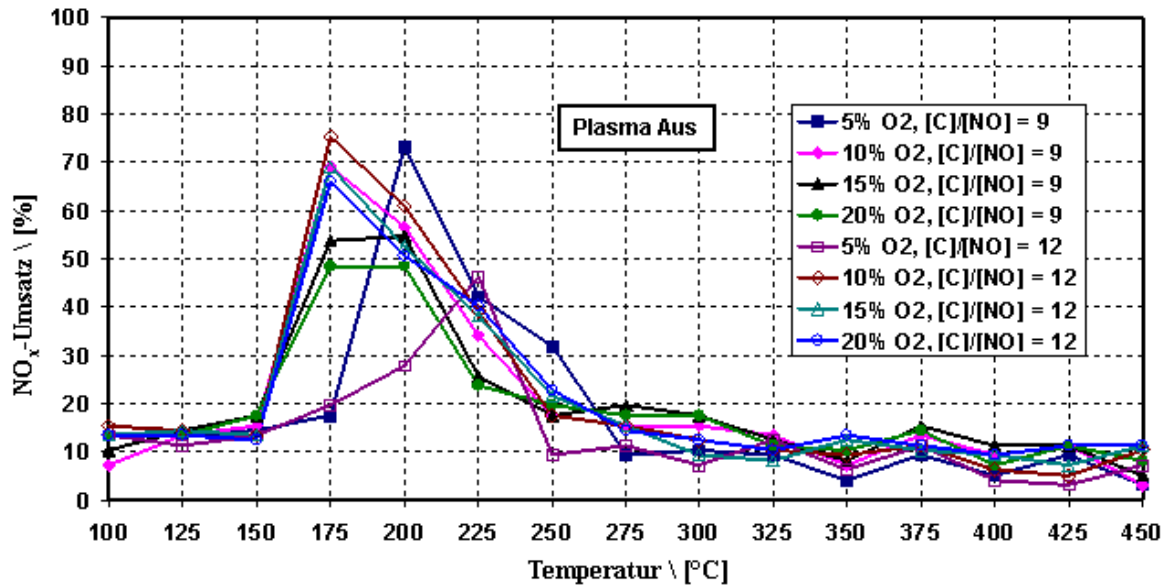


Abbildung 5.5: NO_x -Abbaurrate des 2%-Pt/ γ - Al_2O_3 -Katalysators (**Kat I**) ohne vorge-schaltetes Plasma bei Variierung der Abgaszusammensetzung (500 ppm NO + C_3H_6 + O_2 in N_2) und –Temperatur bei einer eingekoppelten spezifischen Energie von 25 J/L

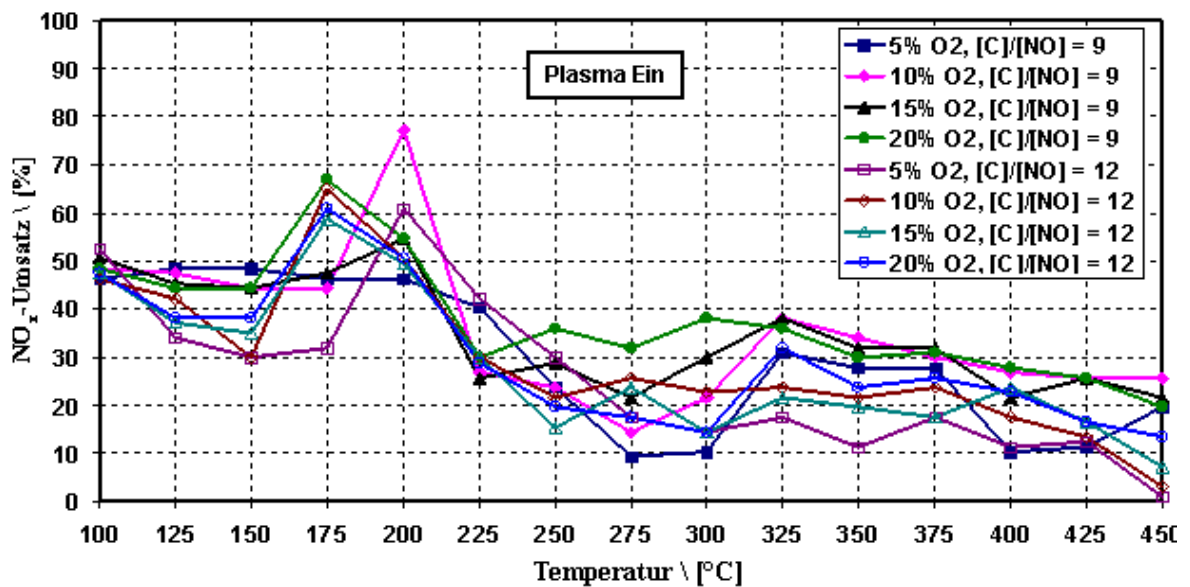


Abbildung 5.6: NO_x -Abbaurrate des 2%-Pt/ γ - Al_2O_3 Katalysators (**Kat I**) mit vorge-schaltetem Plasma bei Variierung der Abgaszusammensetzung (500 ppm NO + C_3H_6 + O_2 in N_2) und –Temperatur (100 ... 450°C) bei einer eingekoppelten spezifischen Energie von 25 J/L

5.3.2 PE-HC-SCR mit Kat II

Kat II ist mit einer 2%-igen Silberbeladung auf Aluminiumoxid (2%-Ag/ γ -Al₂O₃) ausgeführt.

Der NO_x-Umsatz des **Kat II** bleibt weit unter den Erwartungen zurück, wie das aus **Abbildung 5.7** deutlich wird und das über den gesamten untersuchten Temperaturbereich. Weder NO_x-Speichereffekte, noch NO_x-Reduktion sind zu beobachten. Der erzielte NO_x-Umsatz lag über den ganzen Temperaturbereich unter 20 %. Eine Einstufung des Katalysators als nicht geeignet für die selektive Reduktion von NO_x erscheint naheliegend. Dennoch könnte, aufgrund der für **Kat I** beobachteten Auswirkungen des Plasmas auf die katalytische Aktivität, eine Verbesserung durch das Vorschalten des Plasmas erwartet werden.

Diese erhöhte katalytische Aktivität tritt auch ein, wie in **Abbildung 5.8** zu sehen ist. Die NO_x-Abbaurrate ist im Temperaturbereich bis T = 300 °C von 10 % auf ca. 45 % deutlich gestiegen. Bereits bei T = 100 °C ist ein NO_x-Umsatz von ca. 50 % vorhanden. Auch, wenn die Verbesserung oberhalb T = 300 °C nicht so hoch ausfällt (bis zu 30 %), bleibt der NO_x-Umsatz im Vergleich zum Fall „Plasma Aus“ deutlich höher. Vor allem im Vergleich zu den mit **Kat I** erzielten Ergebnissen wird die Wirkung des vorgeschalteten Plasmas auf die NO_x-Reduktion sehr deutlich.

Diese Verbesserung ist umso deutlicher, wenn beachtet wird, wie wenig NO_x-Umsatz ohne Plasma erzielt wurde (**Abbildung 5.7**). Die erzielte Verbesserung der katalytischen Aktivität ist sowohl hinsichtlich der Reduktionsrate, als auch der Breite des aktiven Temperaturbereichs festzustellen. Dennoch bleibt der erzielte NO_x-Umsatz über den ganzen Temperaturbereich zu gering. Eine wichtige Kenntnis konnte jedoch bestätigt werden. Es ist die Tatsache, dass die katalytische Aktivität auf der Katalysatoroberfläche verstärkt wird, sobald NO₂ und teiloxidierte Kohlenwasserstoffe (C_xH_yO_z) im Gasvolumen enthalten sind.

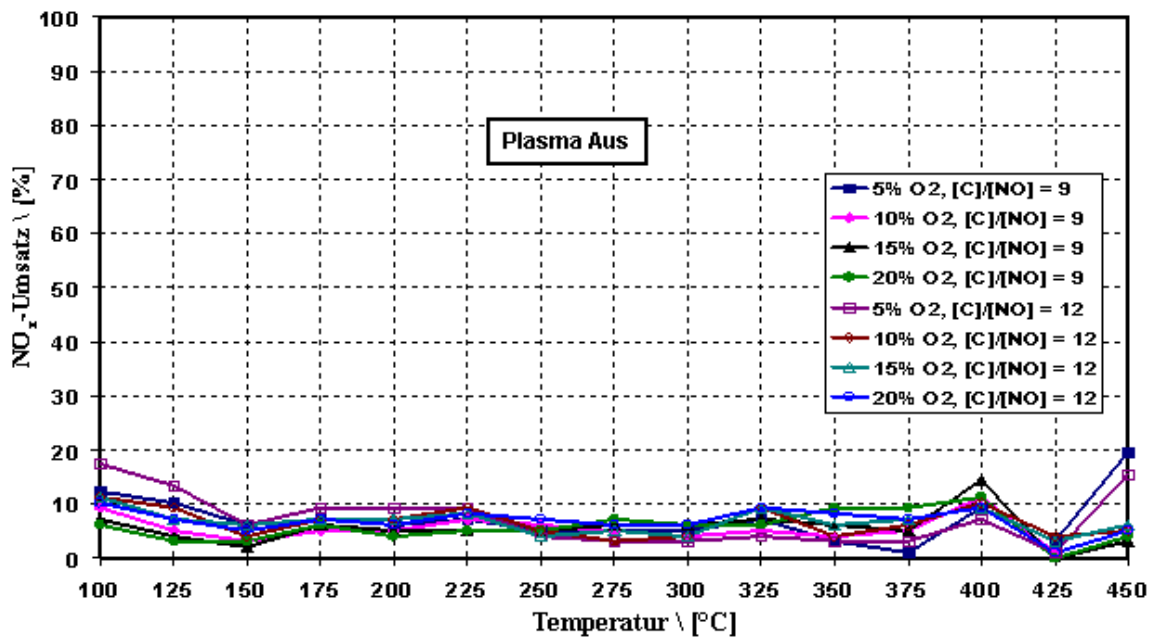


Abbildung 5.7: NO_x-Abbaurrate des 2%-Ag/γ-Al₂O₃-Katalysators (**Kat II**) ohne vorgeschaltetes Plasma bei Variierung der Abgaszusammensetzung (500 ppm NO + C₃H₆ + O₂ in N₂) und –Temperatur (100 ... 450°C) bei einer eingekoppelten spezifischen Energie von 25 J/L

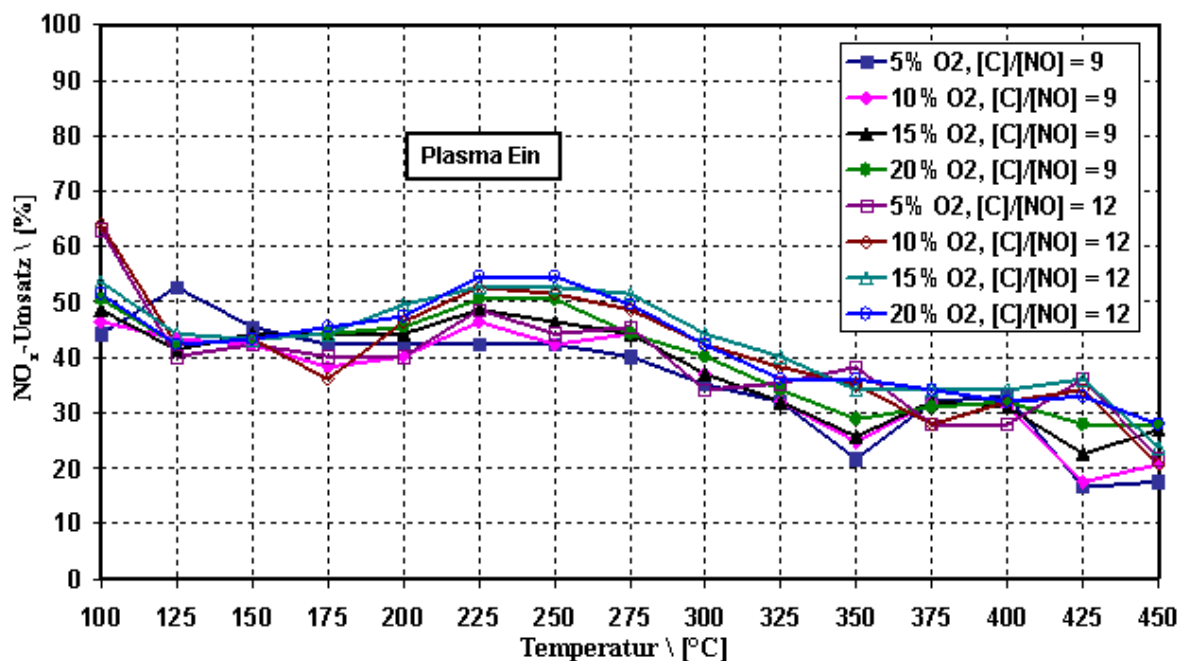


Abbildung 5.8: NO_x-Abbaurrate des 2%-Ag/γ-Al₂O₃-Katalysators (**Kat II**) ohne vorgeschaltetes Plasma bei Variierung der Abgaszusammensetzung (500 ppm NO + C₃H₆ + O₂ in N₂) und der Temperatur (100 ... 450°C) bei einer spezifischen Energie von 25 J/L

5.3.3 PE-HC-SCR mit Kat III

Kat III ist mit einer 2%-igen Silberbeladung auf Aluminiumoxid (2%-Ag/ γ -Al₂O₃) ausgeführt und weist im Vergleich zu **Kat II** eine unterschiedliche Dispersion und Oberflächenporosität auf. Diese Unterschiede beruhen auf unterschiedlichen Herstellungsverfahren.

Wie in **Abbildung 5.9** deutlich zu erkennen ist, weist dieser Katalysator typische Merkmale eines HT-Kats auf. Im Temperaturfenster $T = 300 \dots 425 \text{ }^\circ\text{C}$ ist eine Aktivität zu verzeichnen, die für eine NO_x-Abbaurrate von bis zu 95 % ($T = 375 \text{ }^\circ\text{C}$) ausreicht.

Für Temperaturen unter $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ hingegen ist nur eine geringe katalytische Aktivität vorhanden mit einer Reduktionsrate unter 30 %.

Kat III zeigt im oberen Temperaturbereich bereits eine bessere Performance als **Kat I** und **Kat II**. Das Vorschalten des Plasmas führt zu ähnlichen Effekten, wie es bei **Kat I** und **Kat II** bereits der Fall war.

Eine Anhebung des NO_x-Umsatzes ist im unteren Temperaturbereich ($T < 300 \text{ }^\circ\text{C}$) vorhanden. In **Abbildung 5.10** ist eine Verschiebung des aktiven Temperaturbereichs um 50 °C nach links zu verzeichnen. Zwischen $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ und $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt die NO_x-Abbaurrate über 40 %. Im Temperaturbereich $T = 275 \dots 375 \text{ }^\circ\text{C}$ steigt die Reduktionsrate zum Teil über 90 % an. Bezüglich des O₂-Anteils und des Feedverhältnis zeigt sich jeweils eine Performanceverbesserung mit steigender O₂-Konzentration bzw. Feedverhältnis.

Obwohl **Kat II** und **Kat III** das selbe Edelmetall als Beladung haben, unterscheiden sie sich enorm in ihrer Aktivität. Das liegt an den unterschiedlichen Herstellungsverfahren, die je nach Ablauf unterschiedliche Dispersionen und Trägerporositäten zufolge haben können. Denn neben dem Anteil der Silberbeladung, der hinsichtlich der katalytischen Aktivität sehr entscheidend ist, spielt auch die physikalische Größe der katalytischen Zentren eine wichtige Rolle bezüglich der N₂-Selektivität und der Wechselwirkung mit teiloxidierten Kohlenwasserstoffen.

Aus [14] geht hervor, dass eine Silberbeladung zwischen 1,2 % und 2 % nicht überschritten werden darf, da sonst die N₂-Selektivität sinkt, was daran liegt, dass eine höhere Silberbeladung zu einer vollständigen Oxidation der Kohlenwasserstoffe führt, was die NO_x-Reduktion verschlechtert oder ganz hemmt. Hinzu kommt, dass die Regeneration der aktiven Katalysatoroberfläche aufgrund der fehlenden teiloxidierten Kohlenwasserstoffe nicht mehr stattfinden kann.

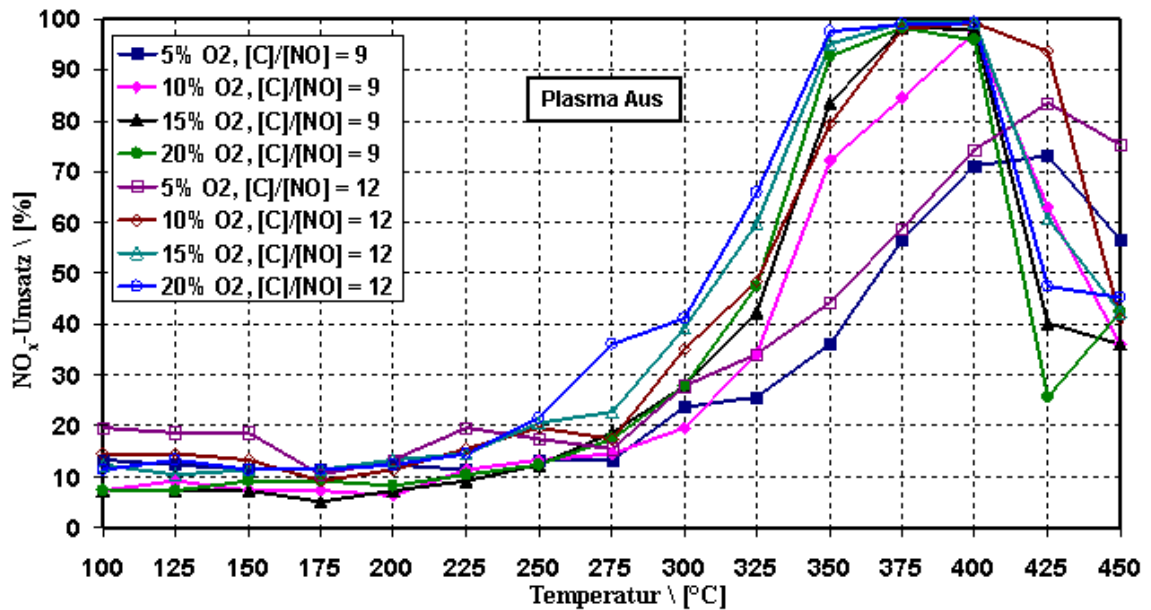


Abbildung 5.9: NO_x-Abbaurate des 2%-Ag/γ-Al₂O₃-Katalysators (Kat III) ohne vorgeschaltetes Plasma bei Variierung der Abgaszusammensetzung (500ppm NO + C₃H₆ + O₂ in N₂) und der Temperatur bei einer spezifischen Energie von 25 J/L

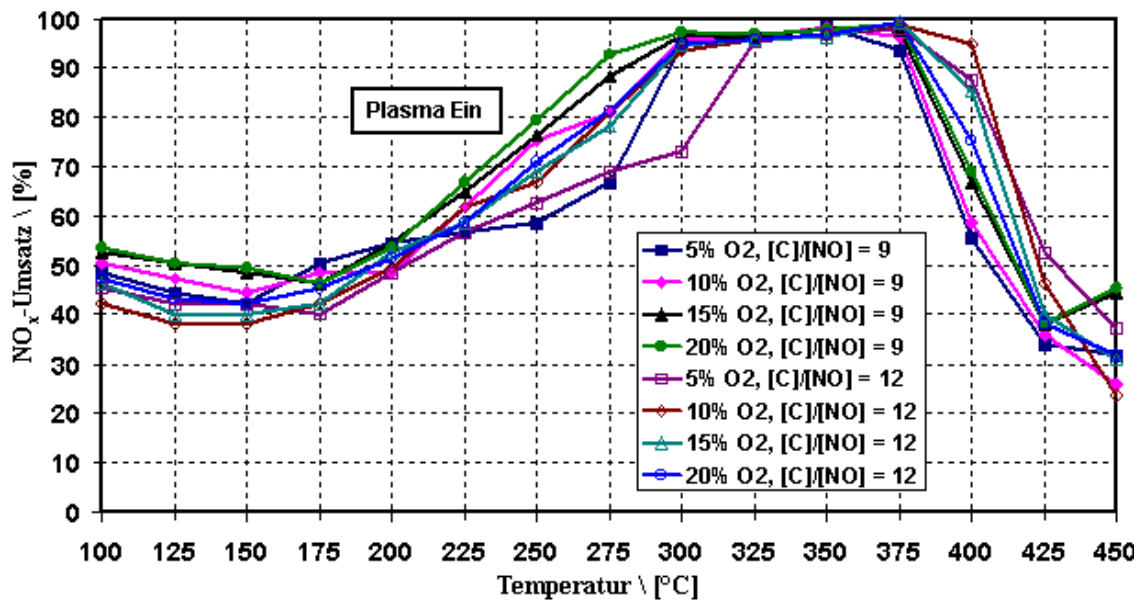


Abbildung 5.10: NO_x-Abbaurate des 2%-Ag/γ-Al₂O₃-Katalysators (Kat III) ohne vorgeschaltetes Plasma bei Variierung der Abgaszusammensetzung (500ppm NO + C₃H₆ + O₂ in N₂) und der Temperatur bei einer spezifischen Energie von 25 J/L

In [42] wurde festgestellt, dass die Aktivität von Silberbeladenen Katalysatoren stark von der Größe der Edelmetallzentren abhängt.

In **Abbildung 5.11** sind mögliche Reaktionspfade skizziert. Bei dem ersten Pfad handelt es sich um die katalytische Aktivität von groben Silberzentren mit geringer Eindringtiefe in den Träger (Kontakt nur an der Oberfläche vorhanden). Der Reaktionsablauf beinhaltet eine komplette HC-Oxidation, die eine geringe N_2 -Selektivität des Katalysators zu Folge hat. Es kommt stattdessen zur Bildung von Lachgas (N_2O).

Beim zweiten Pfad hingegen handelt es sich um die katalytische Aktivität von feinen Silberzentren, die teilweise vom Träger umhüllt sind. Dieser Reaktionspfad zeigt eine höhere N_2 -Selektivität. Es kommt nicht zur Bildung von N_2O und alle Zwischenprodukte aus der Teiloxidation der HCs reagieren ausschließlich mit NO_2 , das zuvor durch die NO -Oxidation entstanden ist (**Abbildung 5.1**).

Hier wird noch mal deutlich, dass es bei der HC-SCR nicht nur um die Wahl des richtigen Edelmetalls oder dessen Beladungsgrad auf der Oberfläche des Katalysators geht, sondern auch um die Art und Weise, wie die Edelmetallzentren auf der Oberfläche aufgetragen werden.

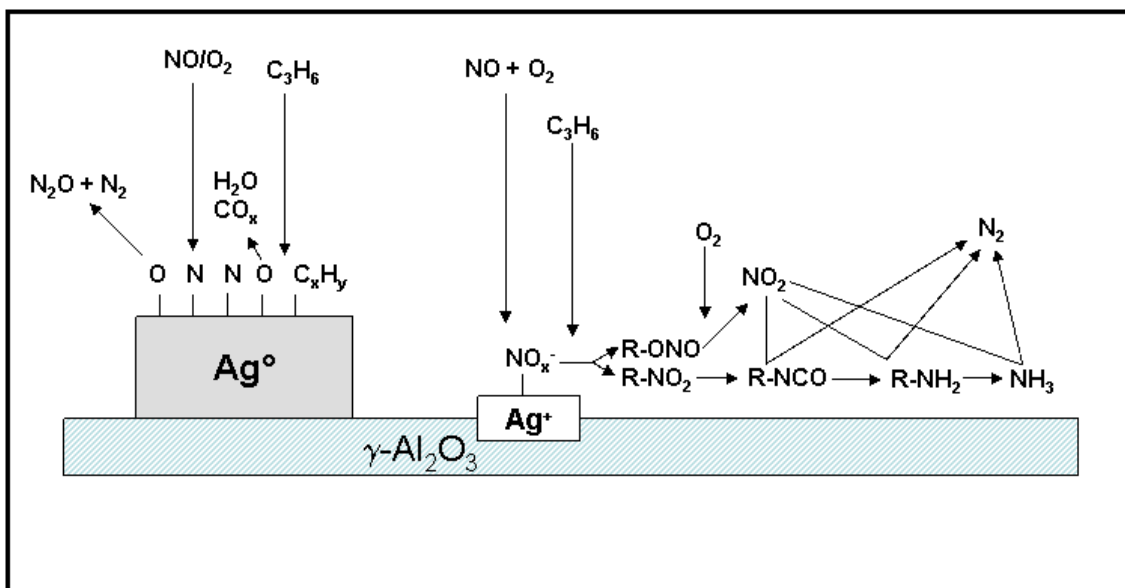


Abbildung 5.11 Mögliche Reaktionen der aktiven Edelmetallzentren eines $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei gleicher Ag -Beladung während einer HC-SCR zur NO_x -Reduktion mit C_3H_6 als Reduktionsmittel [42]

Zusammenfassend ergibt sich folgende Aufteilung:

- **Kat I** (2%- Pt / γ -Al₂O₃) zeigt durch den Einsatz des nichtthermischen Plasmas im unteren Temperaturbereich ($T < 225$ °C) einen NO_x-Umsatz von bis zu 70 %. Allerdings bricht der Umsatz bei höheren Temperaturen ein.
- **Kat II** (2%-Ag/ γ -Al₂O₃) zeigt einen sehr geringen NO_x-Umsatz, wobei eine deutliche Verbesserung durch den Einsatz des Plasmas erreicht werden konnte.
- **Kat III** (2%-Ag/ γ -Al₂O₃) zeigt sehr gute NO_x-Umsätze und eine deutliche Verbesserung durch den Einsatz von nichtthermischem Plasma sowohl hinsichtlich Erweiterung des Temperaturfensters hoher katalytischer Aktivität, als auch bezüglich des absoluten Umsatzes im tieferen Temperaturbereich ($T < 150$ °C).

In **Abbildung 5.12** sind die NO_x-Umsätze der drei eingesetzten Katalysatoren (bei vorgeschaltetem Plasma) aufgetragen. Ein direkter Vergleich unter gleichen Bedingungen zeigt, dass die mit **Kat III** durchgeführten Untersuchungen insgesamt zu den besseren Ergebnissen geführt haben als im Falle von **Kat I** und **Kat II**, auch wenn die NO_x-Abbauraten im Temperaturbereich zwischen 100°C und 200°C im Fall von **Kat I** und **Kat II** etwas höher liegt.

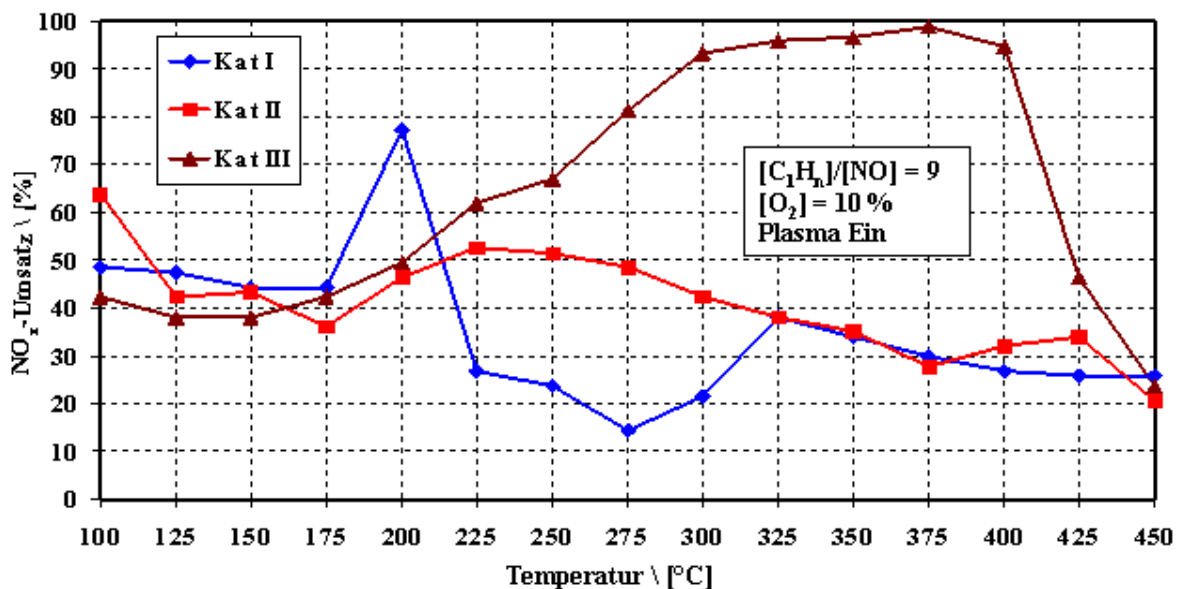
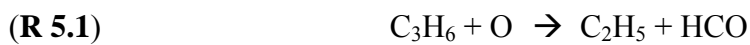


Abbildung 5.12: Direkter Vergleich des NO_x-Umsatzes der drei Plasma/Katalysator-Einheiten bei eingeschaltetem Plasma und gleicher Abgaszusammensetzung

Dass die katalytische Aktivität aller drei Katalysatoren durch das Vorschalten des nicht-thermischen Plasmas erhöht werden konnte, ist in allen Fällen auf die Oxidation bzw. Teiloxidation der Kohlenwasserstoffe (HC), sowie der NO-Oxidation durch die Behandlung des Gasvolumens mit dem Plasma zurückzuführen.

Um den Vergleich zwischen dem NO_x-Umsatz mit und ohne Plasma in Abhängigkeit der HC-Oxidation zu ermöglichen, wurde der CO-Anteil im Abgas des Plasma/Katalysator-Systems am Beispiel des **Kat III** erfasst. CO entsteht bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen im Plasma [54], wie die folgenden chemischen Reaktionen am Beispiel von Propen (C₃H₆) zeigen:



In **Abbildung 5.13** wird deutlich, dass der verbesserte NO_x-Umsatz durch das Vorschalten des nichtthermischen Plasmas mit der erhöhten HC-Oxidation zusammenhängt.

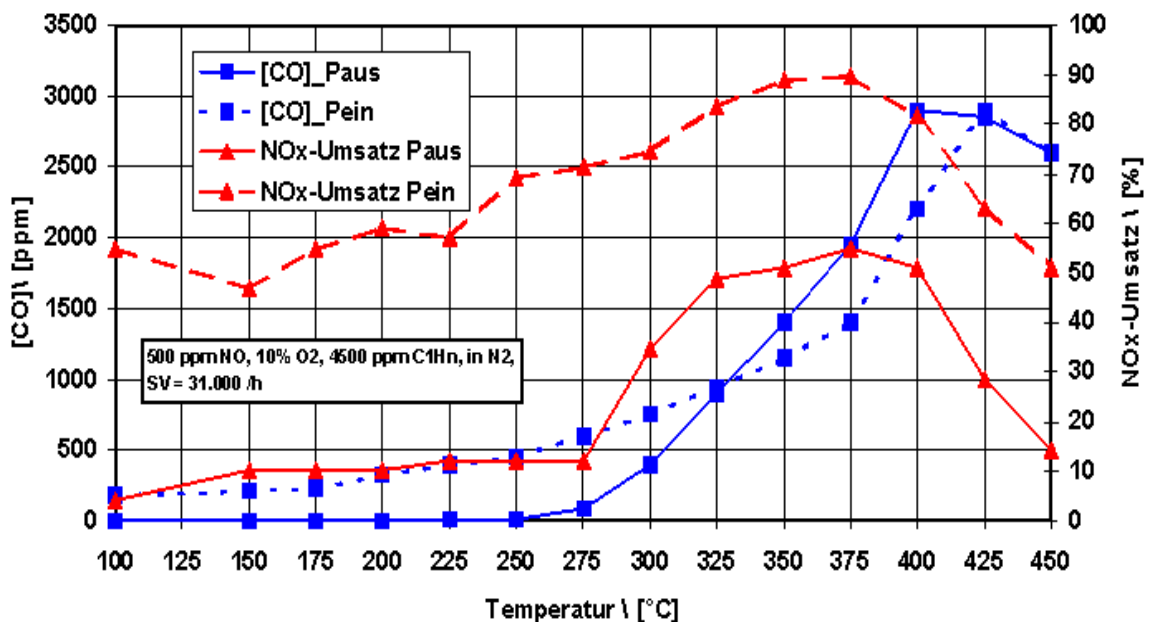


Abbildung 5.13 CO-Anteil und NO_x-Umsatz nach der HC-SCR (Paus) bzw. der PE-HC-SCR (Pein) bei einer eingekoppelten spezifischen Energie von 25 J/L

Ohne Plasma war der CO-Anteil für Temperaturen unter 250°C gleich Null und der NO_x-Umsatz im selben Temperaturbereich hat die 15 % Marke nicht überschritten.

Mit dem Einschalten des Plasmas und der dadurch geförderten HC-Oxidation, stieg der NO_x-Umsatz im Temperaturbereich zwischen 100 und 250 °C auf 50 %. Diese Verdreifachung des Umsatzes korreliert mit dem Anstieg der erfassten CO-Menge. Der experimentelle Beweis dafür, dass die erhöhte Aktivität des 2%-Ag/γ-Al₂O₃ Katalysators (hinsichtlich NO_x-Reduktion) auf die im Plasmaabgas enthaltenen teiloxidierten Kohlenwasserstoffe zurückzuführen ist, ist somit erbracht.

5.3.4 Versuchserweiterung mit Kat III

Der mit **Kat III** (2% Ag/γ-Al₂O₃) erzielte NO_x-Umsatz ist als sehr gut zu bezeichnen. Die hier erzielten Ergebnisse sind hinsichtlich Reproduzierbarkeit unter den Versuchsbedingungen sehr solide. Einige Schritte müssen dennoch noch unternommen werden, um eine endgültige Aussage über die Erfolgsaussichten unter realen Bedingungen machen zu können. Daher sollen im Folgenden zusätzliche Annäherungen an die realen Umstände versucht werden. Darunter sind das Addieren von CO und CO₂ zum Gasgemisch, die Erhöhung der Raumgeschwindigkeit und die Variierung der als Reduktionsmittel eingesetzten Kohlenwasserstoffe zu verstehen.

5.3.4.1 Addieren von CO und CO₂

Zum bisherigen Gasgemisch bestehend aus NO, C₃H₆, O₂ und N₂ wurden CO (250 ppm) CO₂ (3,5 % Volumen) addiert. Die aufgenommenen Messwerte sind in **Abbildung 5.14** dargestellt. Im rein katalytischen Fall (Plasma Aus) ist eine minimale Verschlechterung der NO_x-Abbaurrate festzustellen. Für T > 300 °C sinkt der Anteil abgebauter NO_x-Moleküle um bis zu 30 %. Diese Verschlechterung ist allerdings nicht bei allen Betriebspunkten zu sehen. Wie in **Abbildung 5.14** zu sehen ist, erfolgt im tiefen Temperaturbereich T < 250°C eine Verbesserung der Performance um ca. 10 %.

Durch das Vorschalten des Plasmas ergibt sich sogar ein erhöhter NO_x-Umsatz und das wird vor allem im tieferen Temperaturbereich deutlich. Diese Erhöhung beträgt bis zu 20 %. Entscheidend ist, dass es zu keiner Verschlechterung des NO_x-Umsatzes gekommen ist.

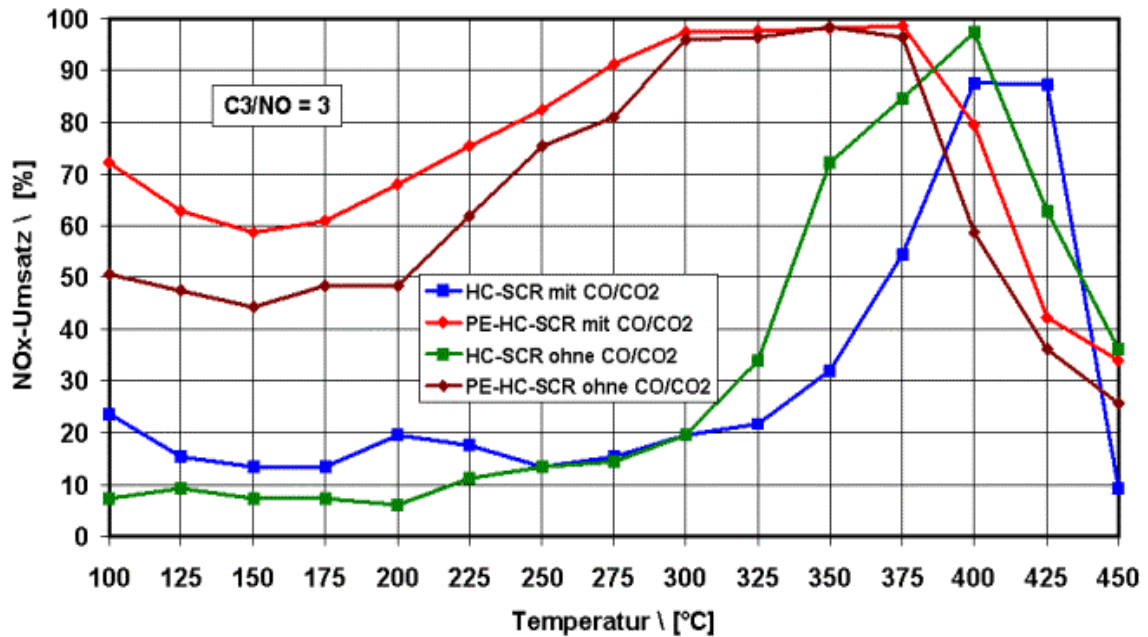


Abbildung 5.14: Auswirkung der Anwesenheit von CO /CO₂ auf die NO_x-Abbaurrate durch PE-HC-SCR (Plasma Ein) mit 2%-Ag/γ-Al₂O₃ –Katalysator (**Kat III**) mit vorge-schaltetem Plasma bei Variierung der Abgaszusammensetzung und der Temperatur bei einer spezifischen Energie von 25 J/L

5.3.4.2 Variierung der Kohlenwasserstoffe

Der NO_x-Umsatz der plasmagestützten HC-SCR ist von der Art des als Reduktionsmittel eingesetzten Kohlenwasserstoffs abhängig ([13], [43]). Wie bereits gezeigt, wurde in den bisherigen Untersuchungen Propen (C₃H₆) aufgrund seiner Reaktionsfreudigkeit als Reduktionsmittel eingesetzt. Im Folgenden werden einige weitere Kohlenwasserstoffe dem Gasgemisch zuaddiert. Dazu wurden, neben Propen, Buten (C₄H₈) und Acetylen (C₂H₂), sowie aus ihnen bestehende Mischungen zur NO_x-Reduktion verwendet. Dabei wurden das Feedverhältnis ([C₁H_n]/[NO]) und der O₂-Anteil sowie die Höhe der in das Plasma eingekoppelte spezifische Energie bei allen Gemischen konstant gehalten. Das Ergebnis der Untersuchung ist in **Abbildung 5.15** dargestellt.

Der NO_x-Umsatz ist am höchsten, wenn Propen als Reduktionsmittel eingesetzt wird (über 60 % über den gesamten Temperaturbereich 100 ...450 °C). Mit Buten als Reduktionsmittel konnten ebenfalls über den gesamten untersuchten Temperaturbereich hohe NO_x-Umsätze (bis zu 90 %) erzielt werden. Bei den anderen Kohlenwasserstoffen verschlechtert sich der Umsatz teilweise, vor allem bei der Mischung aus Propen und Acetylen (C₂H₂ + C₃H₆). Dass die höchsten Umsätze mit Alkenen (Propen: C₃H₆, Buten: C₄H₈, Propen +Buten: C₃H₆ + C₄H₈) erzielt worden sind (**Abbildung 5.15**), bestätigt die Tatsache, dass Alkene aufgrund ihrer zweifachen Bindung eine höhere Reaktionsfreudigkeit aufweisen und unter Einwirkung des nichtthermischen Plasmas, eine

höhere Ausbeute an Aldehyde und Acetaldehyde [43] haben. Diese sind für die Aktivität von SCR-Katalysatoren von entscheidender Bedeutung¹⁷ ([16], [23]), da sie sowohl an der NO_x-Reduktion als auch an der Regeneration der katalytischen Zentren beteiligt sind [9]. Nicht zuletzt deswegen wird in der Zusammensetzung synthetischer Abgase Propen (stellvertretend für die Alkene) als Kohlenwasserstoff verwendet.

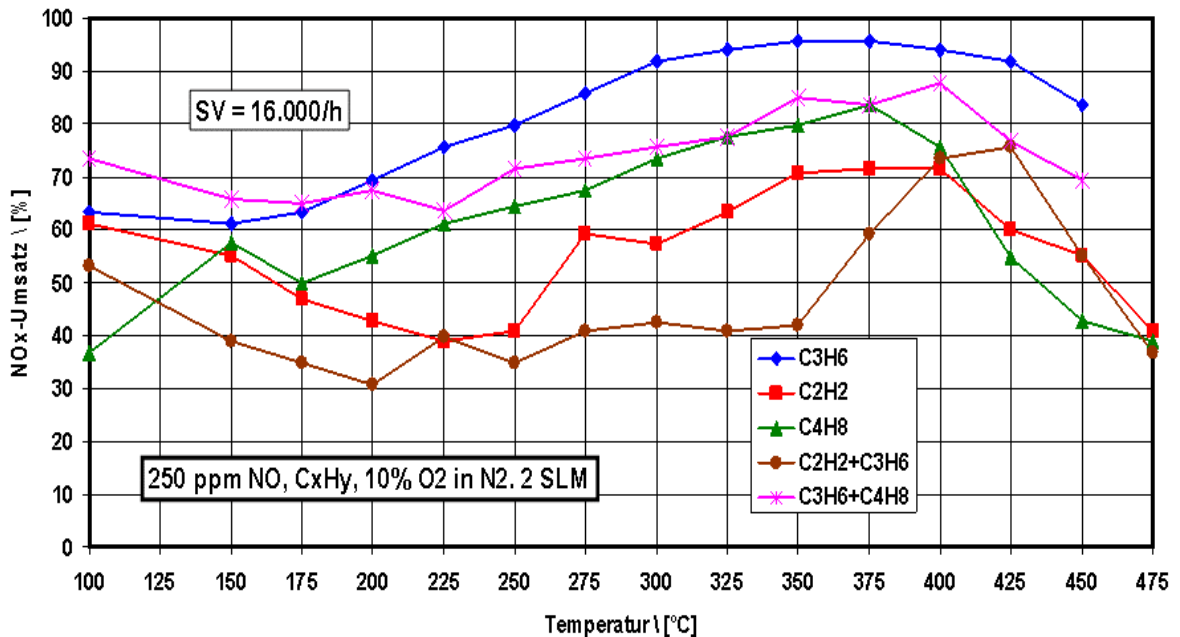


Abbildung 5.15: Vergleich des NO_x-Umsatzes für verschiedene Kohlenwasserstoffe bei einer eingekoppelten spezifischen Energie von 25 J/L

5.3.4.3 Erhöhung der Raumgeschwindigkeit

Die Raumgeschwindigkeit steht für das Verhältnis des Volumenstroms des Gases zum durchsetzten Volumen des Katalysators. Die Raumgeschwindigkeit ist der Kehrwert der Verweildauer des Gasgemischs im Katalysator und somit maßgebend für die Zeit, innerhalb derer die Oberflächenreaktionen stattfinden können. Die Versuche wurden bei Raumgeschwindigkeiten von 16000 h⁻¹ bis 63000 h⁻¹ durchgeführt.

Die Messergebnisse sind in **Abbildung 5.16** zu sehen. Daraus geht hervor, dass eine knappe Vervielfachung der Raumgeschwindigkeit zwar eine Reduzierung der katalytischen Aktivität des Katalysators im Temperaturbereich oberhalb von 250°C verursacht, der erzielte NO_x-Umsatz aber über der 50 % Marke bleibt. Entscheidend ist hier festzustellen, dass im unteren Temperaturbereich auch bei hohen Raumgeschwindigkeiten weiterhin eine deutliche Anhebung des NO_x-Umsatzes (hier um Faktor zwei bis vier) durch das Vorschalten des Plasmas vorhanden ist.

¹⁷ Siehe Kapitel 4.4.1

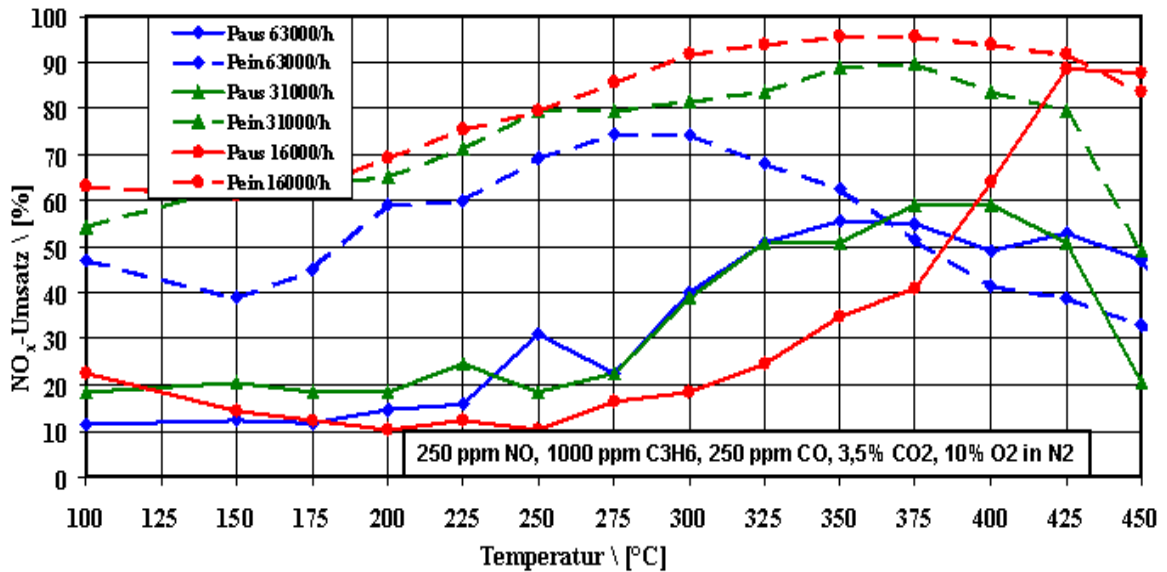


Abbildung 5.16: NO_x -Abbaurrate durch PE-HC-SCR mit 2%-Ag/ γ - Al_2O_3 -Katalysator (**Kat III**) mit und ohne vorgeschaltetes Plasma bei Variierung der Raumgeschwindigkeit (h^{-1}) und der Abgastemperatur bei einer spezifischen Energie von 25 J/L

Anhand des Verlaufs des NO_x -Umsatzes bei $\text{SV} = 63000 \text{ h}^{-1}$ ist festzustellen, dass das Temperaturfenster hoher katalytischer Aktivität sich in Richtung tiefere Temperaturen verschoben hat. Im Vergleich zu $\text{SV} = 16000 \text{ h}^{-1}$ hat sich das Umsatzmaximum um 100°C nach links verschoben. Eine interessante Beobachtung, die sich allerdings relativiert, wenn der erzielte NO_x -Umsatz berücksichtigt wird. Dieser ist um 20 % niedriger ausgefallen. Durch die verkürzte Verweildauer des Gasvolumens im Katalysator bei hohen Raumgeschwindigkeiten können für die HC-SCR typische Regenerationsmechanismen der aktiven katalytischen Zentren durch teiloxidierte Kohlenwasserstoffe nicht mehr in vollem Umfang stattfinden. Insgesamt konnte auch hier gezeigt werden, dass trotz der Vervielfachung der Raumgeschwindigkeit sich die katalytische Aktivität erhöht, wenn dem SCR-Katalysator ein Plasmareaktor vorgeschaltet wird.

5.4 Fazit

Drei SCR-taugliche Katalysatoren wurden untersucht. Eine Performancesteigerung durch das Vorschalten eines nichtthermischen Plasmas wurde bei allen drei Katalysatoren festgestellt. Diese Verbesserung der katalytischen Aktivität ist sowohl hinsichtlich des aktiven Temperaturfensters der Katalysatoren als auch der NO_x -Abbaurate zu beobachten.

Durch den Einsatz des nichtthermischen Plasmas konnte eine deutliche Anhebung des NO_x -Umsatzes erzielt werden. Vor allem im unteren Temperaturbereich 100 ... 250 °C konnte ein Anstieg von ca. 10 % auf bis zu 70 % erreicht werden.

Sowohl der Einfluss der Abgaszusammensetzung, als auch der Raumgeschwindigkeit, sowie der Wahl des Reduktionsmittels wurden experimentell ermittelt. Daraus hat sich folgendes ergeben:

- Die Verwendung von Propen als reduzierenden Kohlenwasserstoff hat bei einem Feedverhältnis von $\text{C}_1\text{H}_n/\text{NO} = 6 \dots 12$, in Kombination mit einem silberhaltigen SCR-Katalysator und dem Vorschalten eines nichtthermischen Plasmas, zu NO_x -Umsätzen geführt, die stellenweise an die 100 % grenzen.
- Die Erhöhung der Raumgeschwindigkeit hat zwar einen Umsatzrückgang zu Folge gehabt, es konnten aber bei $\text{SV} = 63000 \text{ h}^{-1}$ immer noch NO_x -Umsätze bei 80 % festgestellt werden. Hinzu kommt die deutliche Erweiterung des Temperaturbereichs mit katalytischer Aktivität. Insbesondere bei den tiefen Temperaturen ist die Verbesserung der katalytischen Aktivität ein wichtiges Ergebnis, da bisherige Systeme große Schwierigkeit haben, relevante NO_x -Umsätze im unteren Temperaturbereich zu erzielen [24].
- Eine Messung der CO-Konzentration hat gezeigt, dass durch das Vorschalten des Plasmas bereits ab 100°C HC-Oxidation stattfindet und, dass der NO_x -Umsatz im Temperaturbereich 200 ... 400°C parallel zur CO-Konzentration ansteigt. Damit konnte die hohe Relevanz der oxidierten bzw. teiloxidierten Kohlenwasserstoffe bzw. deren Zwischenprodukte für den HC-SCR Mechanismus ermittelt werden.
- Die Wahl des Katalysators ist ein entscheidender Faktor. Denn obwohl zwei Katalysatoren gleicher Silberbeladung aufwiesen, unterschieden sie sich sehr deutlich in ihrer katalytischen Aktivität, sowohl hinsichtlich erzielbarem Umsatz als auch der Temperaturdynamik. Im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Untersuchungen haben ergeben, dass ein 2%-Ag/ γ - Al_2O_3 Katalysator mit einer Wabendichte von 400 Cpsi unterstützt durch das nichtthermische Plasma zu hohen NO_x -Umsätzen führt

(bis zu 100%). Hinzu kommt die hohe N_2 -Selektivität, wodurch die Entstehung von Lachgas (N_2O) ausgeschlossen werden kann.

- Der Energiebedarf und der damit verbundener Kraftstoffmehrverbrauch im Fahrzeug kann hier nur abgeschätzt werden. Für eine eingekoppelte spezifische Energie von 25 J/L würden ca. 350 W mittlere Leistung erforderlich sein. Bei einer Mehrverbrauchsschätzung von 0,11l/100km/100W ergibt sich ein hochgerechneter Mehrverbrauch durch den Einsatz von nichtthermischem Plasma von ca. 0,35l/100km zusätzlich zum Mehrverbrauch durch die Kraftstoffdosierung im Abgasstrang. Ein weiterer Kostenfaktor ist die Notwendigkeit eines Sperrkatalysators (z.B. Oxidationskatalysator), um den unausweichlichen HC- und CO-Schlupf aus dem SCR-Katalysator zu vernichten.

Aufgrund des bei allen eingesetzten Katalysatoren festgestellten positiven Einfluss des nichtthermischen Plasmas auf den NO_x -Umsatz des „HC-SCR-Systems“, kann hier festgestellt werden, dass das Potential des plasmagestützten System eindeutig vorhanden ist. Endgültige Aussagen können allerdings nur dann getroffen werden, wenn eine Untersuchung am realen Abgas erfolgen kann. Dies war nicht im Rahmen dieser Arbeit vorgesehen, wäre aber ein konsequenter Schritt nach den guten Ergebnissen aus den hier durchgeführten Laboruntersuchungen.

6 Plasmagestützte NH₃-SCR

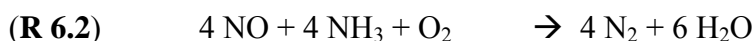
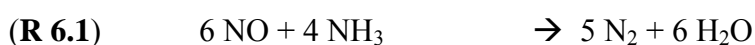
Im **Kapitel 5** wurde die Möglichkeit einer effizienten NO_x-Minderung im synthetischen Abgas durch den Einsatz eines plasmagestützten „SCR-Verfahrens“, das auf Kohlenwasserstoffen als Reduktionsmittel basiert (HC-SCR), vorgestellt.

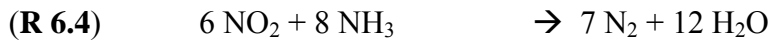
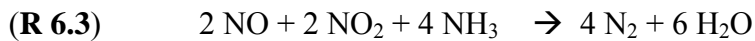
Eine weitere Variante der SCR ist die „Ammoniak-SCR“ (NH₃-SCR). Bei dieser Methode wird Ammoniak als Reduktionsmittel eingesetzt. Das Verfahren wird im stationären Betrieb bereits seit den siebziger Jahren erfolgreich eingesetzt ([36], [38]). Erste „SCR-Systeme“ sind auch bereits in Nutzfahrzeugen eingebaut [65].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einsatz eines nichtthermischen Plasmas in Kombination mit einem SCR-Katalysator zum NO_x-Abbau auf dem Rollenprüfstand an einem Dieselfahrzeug experimentell untersucht. Das Ziel der Untersuchung ist es, eine Verbesserung der Niedertemperaturaktivität des auf Ammoniak basierenden „SCR-Systems“ durch das Vorschalten eines nichtthermischen Plasmas zu erreichen. Die Hochspannungsversorgung erfolgt über einen externen Generator. Die Höhe der eingekoppelten elektrischen Energie wird als Bezug dienen, um den zusätzlichen Mehrverbrauch an Kraftstoff abzuschätzen.

6.1 Prinzip

Das bisher im stationären Betrieb bewährte „SCR-Verfahren“ ermöglicht eine effiziente NO_x-Reduktion bei Temperaturen zwischen 250 °C und 500 °C. Als Reduktionsmittel wird hierbei Ammoniak verwendet. Die Umsetzung der Stickoxide mit Ammoniak wird von folgenden Gleichungen bestimmt [35].





Die Reaktionen **R 6.1** und **R 6.2** finden auch ohne NO₂ statt, was der Dieselausgaszusammensetzung mit 95 % NO-Anteil an NO_x entspricht. Diese Reaktionen finden erst bei Temperaturen über 300 °C statt und haben eine langsame Reaktionskinetik [36]. Eine effiziente Entstickung des Dieselausgases im Fahrzeug ist somit kaum möglich und das aufgrund der niedrigeren Abgastemperaturen und der hohen Dynamik des Abgasstromes. Die Reaktion **R 6.3** hingegen läuft an SCR-Katalysatoren 4- bis 10-Mal schneller ab als die Reaktionen **R 6.1** und **R 6.2**, wenn NO und NO₂ etwa in gleichem molaren Verhältnis vorliegen [37]. Ein weiterer Vorteil ist, dass diese Reaktion bereits bei Temperaturen unter 200 °C stattfindet. Damit sie bevorzugt wird, muss aber vorher, dafür gesorgt werden, dass der NO₂-Anteil im Abgas am Eingang des SCR-Katalysators erhöht wird.

Im Rahmen der folgenden Untersuchung wird der Abbau von NO_x über Reaktion **R 6.3** gezielt angeregt.

6.1.1 Ammoniak als Reduktionsmittel

Zur Anwendung der NH₃-SCR in der Automobiltechnik muss Ammoniak an Bord des Fahrzeugs bereitgestellt werden. Der Einbau eines Zusatztanks für das Reduktionsmittel ist notwendig. Das Mitführen von Ammoniak kann aufgrund seiner Toxizität nicht toleriert werden. Abhilfe schafft das Mitführen von Ammoniakvorläufersubstanzen, die aus toxischer Hinsicht weniger bedenklich sind. Ein wichtiger Schritt in der Entwicklung des fahrzeugtauglichen „SCR-Systems“ war die Substitution des Ammoniaks durch die ungiftige und geruchlose Harnstoff-Wasser-Lösung. Diese Substanz kann in wässriger (32 %iger) oder in fester Form mitgeführt werden. Während des Einsatzes kann Ammoniak durch Hydrolyseverfahren aus Harnstoff erzeugt werden. Dies kann mit Hilfe geeigneter Hydrolysekatalysatoren, die auch ein Teil des SCR-Katalysators sein können, erreicht werden.

6.1.2 Ammoniak-Schlupf

Für eine erfolgreiche Umsetzung des NH₃-SCR Verfahrens am Fahrzeug ist der Ausschluss eines NH₃-Schlupfes sehr wichtig. Denn dies wäre eine unerwünschte zusätzliche Emission. Dies kann durch Nachschalten eines Oxidationskatalysators (sog. Sperrkatalysator) vermindert werden. Platinhaltige Katalysatoren können bei Temperaturen unterhalb von 200 °C NH₃ vollständig oxidieren. Problematisch wird es bei Temperaturen oberhalb von 300°C. Denn in diesem Temperaturbereich und bei überstöchiometrischer Reduktionsmitteldosierung ist die Bildung von N₂O dominant und bei noch höheren Temperaturen (T > 450°C) ist sogar mit der Rückbildung von NO zu rechnen. Aufgrund dieser Tatsachen und angesichts des Fehlens von Oxidationskatalysatoren höherer Selektivität wird zur Vermeidung des NH₃-Schlupfes das Reduktionsmittel unterstöchiometrisch zudosiert, was zu Folge hat, dass der NO_x-Umsatz die 60 % Marke nur knapp überschreitet. Daher ist eine genauere Ammoniakdosierung sehr wichtig, um sowohl den Ammoniakschlupf zu reduzieren, als auch den NO_x-Umsatz zu erhöhen ([38], [65]).

6.1.3 Einfluss der Abgastemperatur

Der erzielte Fortschritt in der Entwicklung von Brennverfahren hat eine Senkung des Kraftstoffverbrauchs von Verbrennungsmotoren ermöglicht. Dieser aus motorischer Sicht positive Aspekt hat allerdings eine Herabsetzung der Abgastemperatur zur Folge, die für Abgasnachbehandlungsverfahren eine weitere Hürde darstellt. Bei einer mittleren Abgastemperatur von ca. 180°C sind viele SCR-Katalysatoren, die in der Regel eine Anspringtemperatur von ca. 150°C haben, nicht hinreichend aktiv, um die gewünschten hohen Gesamtumsätze zu erzielen [33].

Eine Untersuchung der Möglichkeiten einer Umgehung dieser Temperaturproblematik [36] hat ergeben, dass das Einsetzen des sog. „Oxidation-vor-Reduktion-Prinzips“ eine effizientere Umsetzung des NH₃-SCR-Verfahrens ermöglicht und ein Teil der Temperaturproblematik entschärft. Bei diesem Prinzip handelt es sich um eine Erhöhung des NO₂-Anteils am Eingang des SCR-Katalysators von bisher 5 % auf 50 % des gesamten NO_x-Anteils. Diese Erhöhung kann mit Hilfe eines vorgeschalteten Oxidationskatalysators nach der Gleichung:



erfolgen. Die NO_x-Reduktion wird dann von der Gleichung **R 6.3** getragen. Ein Nachteil dieser Methode ist allerdings, dass es kaum eine Steuerungsmöglichkeit gibt, um ein NO / NO₂-Verhältnis von eins katalytisch zu erzielen. Hinzu kommt, dass Oxidations-

katalysatoren kaum Aktivität bei Temperaturen unter 150°C zeigen, so dass auch hier das Potential des „SCR-Verfahrens“ ohne weiteres nicht ausgeschöpft werden kann.

6.1.4 Einfluss des NO₂-Anteils

Aufgrund der hohen Verbrennungstemperaturen beträgt der NO₂-Anteil von NO_x im Abgas lediglich 5 %. In [36] wurde gezeigt, dass bei einem NO₂-Anteil von 50 % bei einer Temperatur von 150 °C eine Erhöhung des NO_x-Umsatzes um 45 % gegenüber einem nicht vorbehandelten Abgas erzielt werden kann. Ähnliche Ergebnisse sind auch in [41] präsentiert worden. Eine weitere Erhöhung des NO₂-Anteils führte allerdings zu einem Rückgang des NO_x-Umsatzes aufgrund des häufigeren Auftretens der langsameren Reaktion **R 6.4**, die zusätzlich einen NH₃-Mehrverbrauch zur Folge hat. Weiter wurde in [36] ebenfalls festgestellt, dass ein NO₂-Anteil > 60 % bei Temperaturen unter 200 °C zur verstärkten Einspeicherung von Ammoniumnitrat im Katalysator führt. Diese Einspeicherung ist eine „Konkurrenzreaktion“ zur NO_x-Reduktion mit Ammoniak und führt zur (wenn auch reparablen) Deaktivierung des Katalysators.

Bisherige Arbeiten im Labor und an stationären Prüfständen ([33], [36], [38], [41], [65]) zeigen, dass eine kontrollierte Erhöhung des NO₂-Anteils im Abgas am Eingang des SCR-Katalysators einen spürbaren Anstieg des erzielbaren NO_x-Umsatzes ermöglicht. Das Optimum liegt gemäß Reaktion **R 6.3** um 50 %, d.h. bei [NO]/[NO₂] = 1.

6.2 Stand der Technik

Ein SCR-System, das für NO_x-Reduktion im dynamischen Betrieb am Fahrzeug eingesetzt werden kann, ist das in [36] beschriebene VHRO-System (**Abbildung 6.1**).

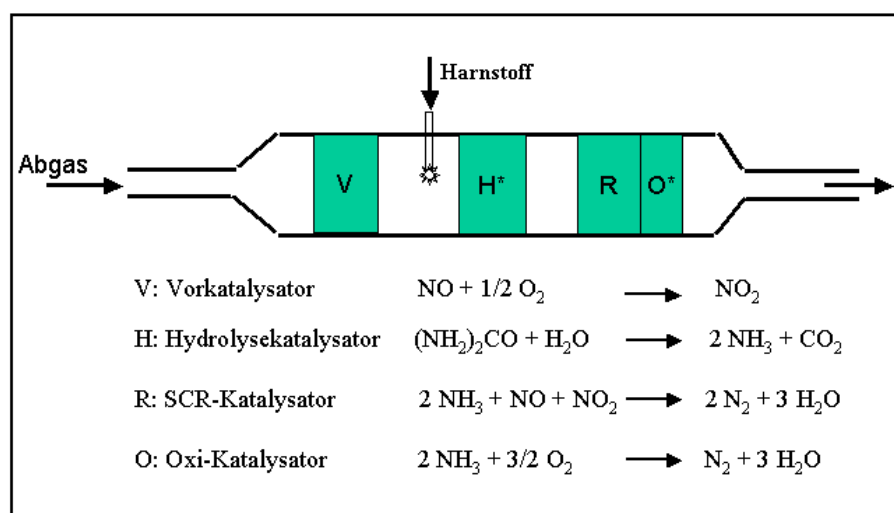


Abbildung 6.1: Prinzip der NO_x-Reduktion nach dem NH₃-SCR-Verfahren mit Harnstoff als Vorläufersubstanz des Reduktionsmittels Ammoniak [38]

Dieses System besteht aus vier Einheiten:

- einem Vorkatalysator (Oxidationskatalysator) zur Umsetzung von NO in NO₂, sowie zur Reduzierung von CO- und HC-Emissionen
- einem Hydrolysekatalysator zur Gewinnung von Ammoniak aus dem Harnstoff (die Hydrolyse kann mittlerweile am ersten Abschnitt des SCR-Katalysators stattfinden)
- einem SCR-Katalysator zur NO_x-Reduktion (z.B. TiO₂/WO₃/V₂O₅ Katalysatoren)
- einem Sperrkatalysator (Oxidationskatalysator) zur Oxidation möglichen Ammoniak Schlupfes

Sowohl der Hydrolysekatalysator als auch der Sperrkatalysator werden als optional betrachtet [65]. Das liegt daran, dass zum einen der Ammoniak schlupf, durch die verbesserte Steuerung der Ammoniak-Dosierung, immer kleiner wird, und zum anderen werden heutige SCR-Katalysatoren so gebaut, dass die Hydrolyse bereits am Eingang des Katalysators stattfindet. **Abbildung 6.2** zeigt den prinzipiellen Aufbau einer SCR-Einheit und die dazugehörige Ammoniak bzw. Harnstoffdosierung sowie regelungstechnische Verbindung zum Motor bzw. zum Steuergerät.

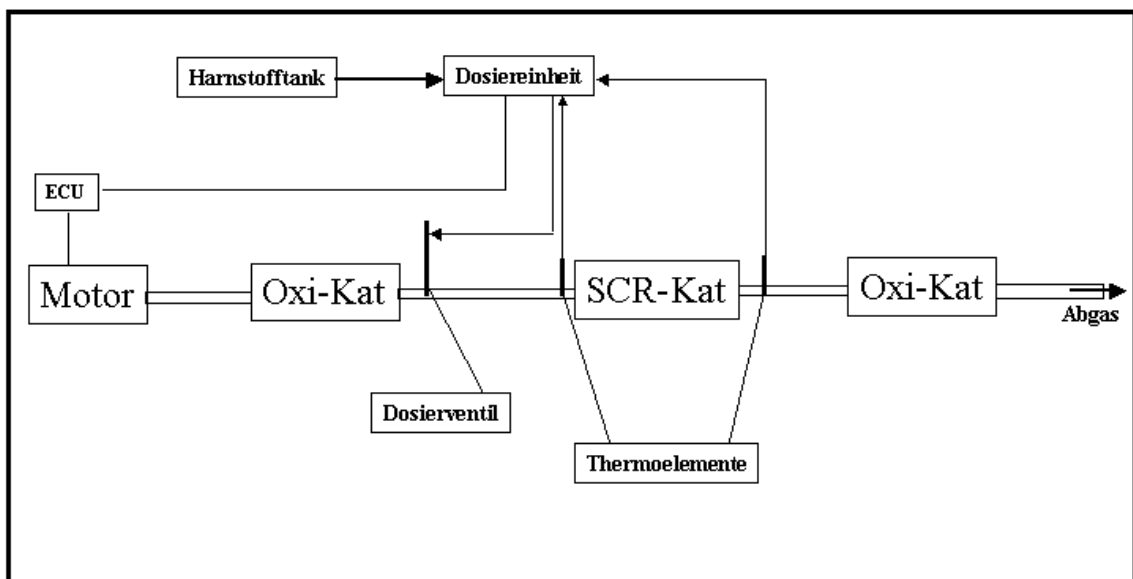


Abbildung 6.2: Prinzipskizze einer NH₃-SCR Einheit mit Harnstoff als Ammoniak-Vorläufersubstanz und dem dazugehörigen Regelkreis [65]

Da die NO_x-Konversionsrate von der NH₃-Adsorptions- und -Desorptionsrate im Katalysator abhängt und diese vom Temperaturverlauf im Katalysator beeinflusst wird [65], erfolgt die Steuerung der Ammoniakdosierung über die Temperaturdifferenz zwischen dem Eingang und dem Ausgang des SCR-Katalysators.

6.3 Plasmagestützte NH₃-SCR

Wie in **Kapitel 4.4** gezeigt worden ist, stellt das nichtthermische Plasma für NO ein oxidatives Medium dar. Diese Oxidationseigenschaften gelten auch bei niedrigen Temperaturen und können durch entsprechende Einstellung der Entladungsbedingungen beeinflusst werden. **Abbildung 4.10** zeigt die Abhängigkeit der Oxidationsrate von der in das Abgas eingekoppelten Leistung. Diese Abhängigkeit kann genutzt werden, um das NO/NO₂-Verhältnis im Abgas zu beeinflussen und zwar so, dass ein NO/NO₂ = 1 bei verschiedenen NO-Konzentrationen im Abgas eingestellt werden kann. Damit können zwei Schwachstellen in bisherigen SCR-Systemen behoben werden. Zum einen entfällt die Temperaturproblematik seitens des Oxidationskatalysators, so dass NO bereits bei Temperaturen unter 150°C oxidiert werden kann. Die Steuerungsmöglichkeit der Leistungseinkopplung in das Plasma erzeugt einen weiteren Freiheitsgrad zur exakten Einstellung des molaren NO/NO₂-Verhältnisses von eins und dadurch kann durch gezielte Unterstützung der schnellen Reaktion **R 6.3** eine Erhöhung des NO_x-Umsatzes erreicht werden.

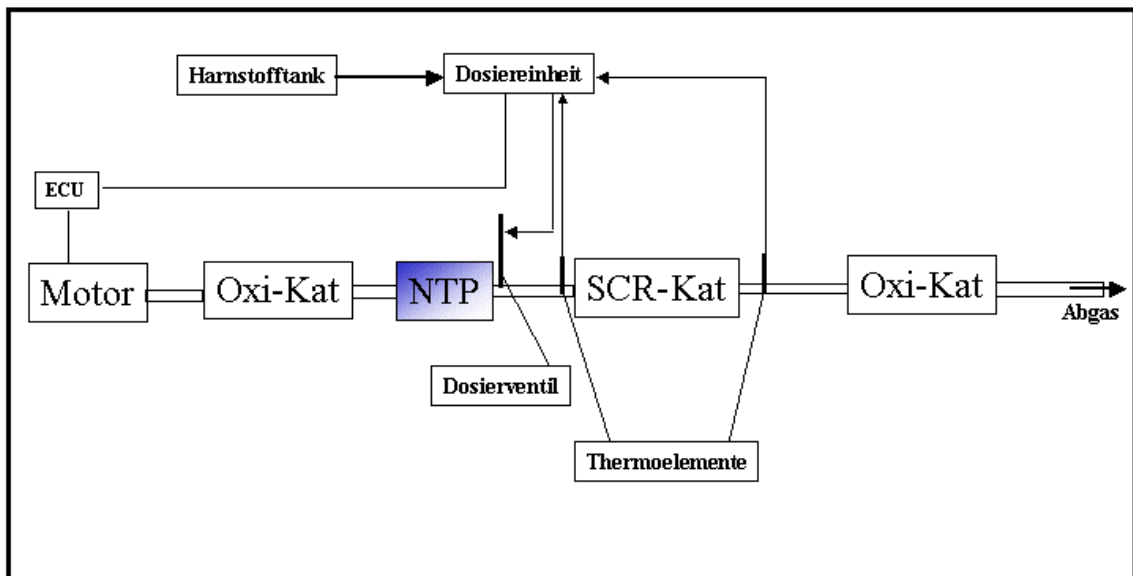


Abbildung 6.3: Prinzip Anordnung der plasmagestützten NH₃-SCR

Eine Erweiterung der SCR-Einheit um einen Plasmareaktor besteht darin, einen Reaktor vor dem SCR-Katalysator einzubauen, wie in **Abbildung 6.3** zu sehen ist. Die NH₃-Dosierung bleibt im Vergleich zum ursprünglichen System unverändert.

6.4 Versuchsaufbau am Rollenprüfstand

Im vorigen Abschnitt wurden die Aspekte der NH₃-SCR Abgasentstickungsmethode erläutert. Weiter sind die Vorteile des Vorschaltens eines nichtthermischen Plasmas vor dem SCR-Katalysator beschrieben und hervorgehoben worden.

Nachdem diese Idee sich bei vielen Forschungsarbeiten durchgesetzt hat und zu sehr guten Ergebnissen geführt hat, wie in ([37], [66]) zusammengefasst ist, sollen im Folgenden Experimente am Rollenprüfstand durchgeführt werden, um eine Effizienzerhöhung der NH₃-SCR im dynamischen Betrieb durch eine Einflussnahme auf das NO/NO₂-Verhältnis mit Hilfe des nichtthermischen Plasmas quantitativ zu erfassen.

6.4.1 Systemaufbau

Für die Durchführung der Versuche sind bestimmte Rahmenbedingungen geschaffen worden. Dazu gehören folgende Komponenten:

- ein Fahrzeug mit einer NH₃-SCR Einheit: ein 1.9 TDI VW-Passat mit einer SCR-Einheit an Bord bestehend aus einem Harnstofftank und den dazugehörigen Leitungen und Dosierungseinheiten und einem SCR-Katalysator
- ein Vollstrom Plasmareaktor.
- ein Hochspannungsgenerator: der Fa. Arcotec: kann bis 1 kW Leistung bereitstellen, eine externe Ansteuerung ist möglich.
- eine Steuereinheit: ein rechnergestütztes Steuerungsprogramm auf LabView Basis
- Gasanalytik

Die Durchführung des Versuchs erfordert eine genaue Feststellung der Abhängigkeit der NO-in-NO₂-Konvertierungsrate von der Abgaszusammensetzung, sowie von der in das nichtthermische Plasma eingekoppelte Leistung. Die Untersuchungsergebnisse aus **Kapitel 4** über die plasmachemischen Vorgänge im Abgas dienen als Grundlage für die Bestimmung der in das Plasma einzukoppelnden Leistung in Abhängigkeit vom [C₁H_n]/[NO]-Verhältnis, dem Volumenstrom und dem Energiebedarf für die Oxidation eines NO-Moleküls (in eV/NO).

Zuvor waren Versuche notwendig, um den Einfluss des NTP auf die Zusammensetzung des realen Abgases sowohl qualitativ, als auch quantitativ zu beschreiben. Bei diesen Versuchen am stationären Motorprüfstand wurde für verschiedene Werte der in das Plasma eingekoppelten Leistung die NO-in-NO₂-Konvertierungsrate gemessen. Dabei sollte das jeweilige C₁H_n/NO-Verhältnis sowie der Volumenstrom erfasst werden. Die-

ser Versuch wurde an einem Motorenprüfstand der Robert Bosch GmbH durchgeführt. Aus diesen Ergebnissen wurde der jeweilige Energiebedarf in eV/NO ermittelt.

6.4.1.1 Ermittlung des Energiebedarfs

Aus den Messergebnissen vom Motorenprüfstand werden die Werte für HC, NO, in das Plasma eingekoppelte Leistung, sowie der Volumenstrom gemessen.

Der Zustand mit ausgeschaltetem Plasma wird als Referenzmessung definiert. Aus der Differenz zwischen der NO-Konzentration im Abgas mit und ohne Plasma ergibt sich die NO₂-Konzentration, die dann auch die Oxidationsrate des Plasmas ergibt. Auf diese Weise kann eine Tabelle mit den jeweiligen NO-, NO₂-, HC-Konzentrationen und der in das Plasma einzukoppelnde spezifische Energie in J/L erstellt werden.

Aus der spezifischen Energie kann der Energiebedarf in eV/NO nach

$$E [\text{eV/NO}] = 232 \cdot \frac{E[\text{J/l}]}{\Delta\text{NO}[\text{ppm}]}$$

ermittelt werden¹⁸.

HC	NO	NO ₂	Leistung	Spez. Energie	HC/NO	eV/NO
ppm	ppm	ppm	W	J/L		
157	232	0	0	0,0	0,68	
155	244	0	0	0,0	0,64	
149	216	28	125	4,4	0,69	36,8
148	232	12	125	4,4	0,64	85,7
146	217	27	121	4,3	0,67	36,8
145	233	11	121	4,3	0,62	90,3

Tabelle 6.1: Auszug aus der Umrechnungstabelle für den Energiebedarf in eV/NO

¹⁸ Herleitung der Umrechnungsformel ist im Anhang beschrieben.

In **Tabelle 6.1** ist ein Auszug aus der Berechnungstabelle beispielhaft dargestellt ist.

Die so errechneten Daten für $[C_1H_n]/[NO]$ und eV/NO werden in einem Diagramm aufgetragen als $eV/NO = f([C_1H_n]/[NO])$. Die so entstandene Kurve wird mit Hilfe einer Funktion interpoliert. In **Abbildung 6.4** sind die ursprüngliche Kurve und deren Interpolation dargestellt. Die beiden Kurven zeigen einen vergleichbaren Verlauf mit geringen Abweichungen.

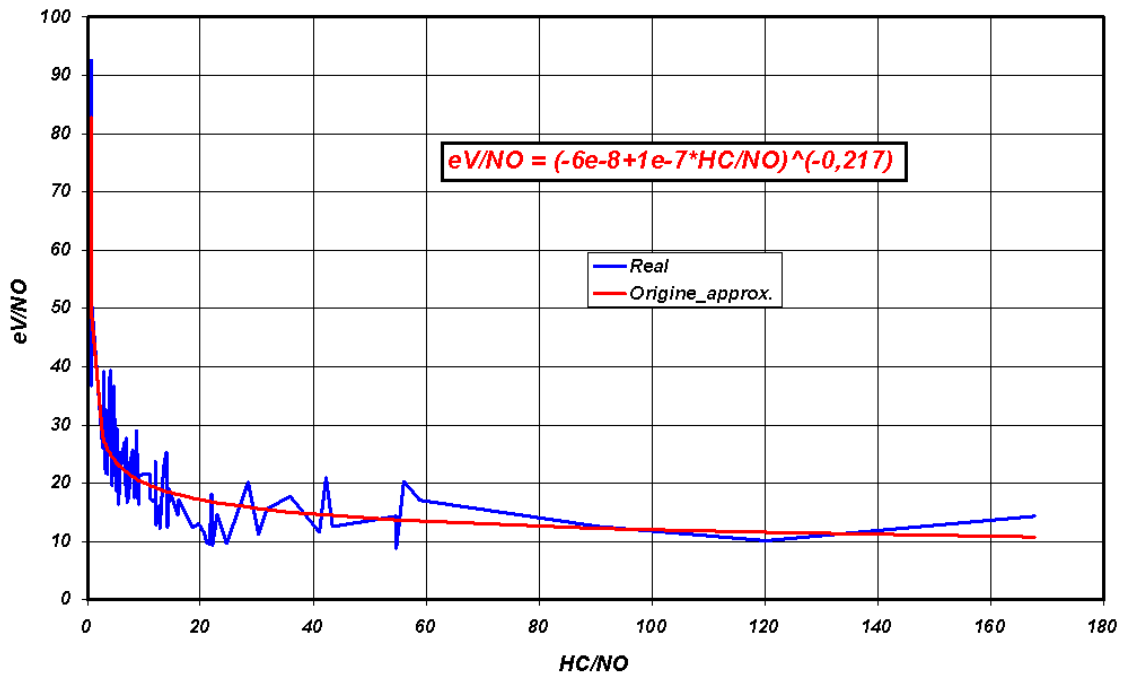


Abbildung 6.4: Ergebnis der Interpolation des experimentell ermittelten Verlaufs des Energiebedarfs in eV/NO in Abhängigkeit vom HC_1/NO -Verhältnis

Die Anwendung der so ermittelten Interpolationsfunktion auf die Daten, die aus einer Referenzmessung über einen normierten Fahrzyklus (NEDC) stammen, erfolgt über das $[C_1H_n]/[NO]$ -Verhältnis und ergibt den Energiebedarf in eV/NO nach der Gleichung:

$$E[eV/NO] = \left(-6 \cdot 10^{-8} + 10^{-7} \cdot \frac{[HC]}{[NO]} \right)^{-0,217}$$

Anschließend wird die Gleichung

$$P[w] = \frac{E[eV/NO] \cdot \Delta NO[\text{ppm}] \cdot \frac{dV}{dt}}{232}$$

eingesetzt, um aus den ermittelten Werte für die Anzahl der zu oxidieren NO-Moleküle den Leistungsbedarf zu bestimmen.

Eine Anwendung auf die Rohdaten aus dem im Rahmen dieses Versuchs eingesetzten Fahrzeugs ergibt den in **Abbildung 6.5** dargestellten Verlauf der einzukoppelnden Leistung. Die NO_x-Werte wurden während eines Fahrzyklus (NEDC) in 200 ms Takt erfasst. Die Leistungsberechnung wurde nur für die Bereiche mit $[\text{NO}]/[\text{NO}_x] > 0,5$ durchgeführt. Für die anderen Bereiche wurde die Leistung auf Null gesetzt.

Der berechnete Leistungsverlauf dient als Grundlage für die Erstellung einer Look-up Tabelle zur Ansteuerung des Hochspannungsgenerators.

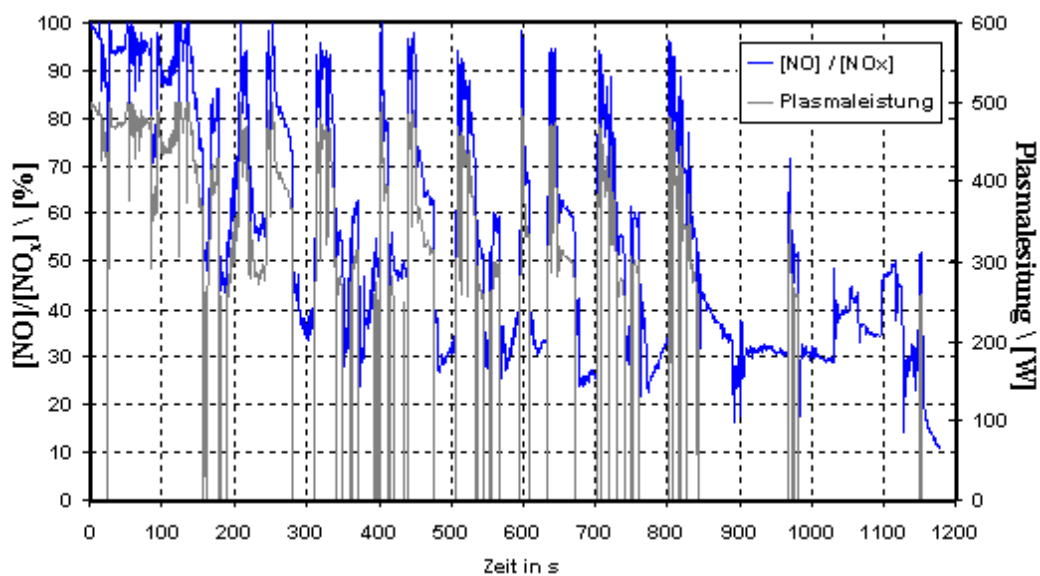


Abbildung 6.5: Verlauf der berechneten Leistungseinkopplung in Abhängigkeit von dem aus der Analyse der Abgaszusammensetzung ermittelten $[\text{NO}]/[\text{NO}_x]$ -Verhältnis

6.4.1.2 Generatoransteuerung

Zur Steuerung der Leistungseinkopplung zur Anregung der DBE wurde ein LabView Programm entwickelt, das auf einer „Look-Up“ Tabelle basiert. Wie in **Abbildung 6.6** zu sehen ist, besteht das Programm aus einer Steuerungsfunktion, die dem Sollwert der Leistung ein Spannungssignal von 0 ... 10V zuordnet und diesen in 200 ms-Takt über eine NI-DAQ Karte (Fa. National Instruments) an den Hochspannungsgenerator schickt.

Die Steuerung verläuft über den gesamten Fahrzyklus (1178 s im Falle des europäischen Fahrzyklus (NEDC)).

Das Steuerungsprogramm konnte allerdings, aufgrund der niedrigen Reaktionsgeschwindigkeit des Hochspannungsgenerators auf das Eingangssignal nicht wie ursprünglich geplant durchgeführt werden. Eine nachträgliche Anpassung des Leistungs-

signals wurde daher unausweichlich. Ein Lösungsansatz war die Taktfrequenz der Steuerungsfunktion zu senken und statt der berechneten Leistungswerte wurden abschnittsweise die Leistungsmittelwerte über Zeitspannen von 5 s gebildet. Dadurch ist die Wahrscheinlichkeit größer, dass das eingespeiste Spannungssignal am Eingang des Hochspannungsgenerators zu der gewünschten Leistungseinstellung an der Last führt.

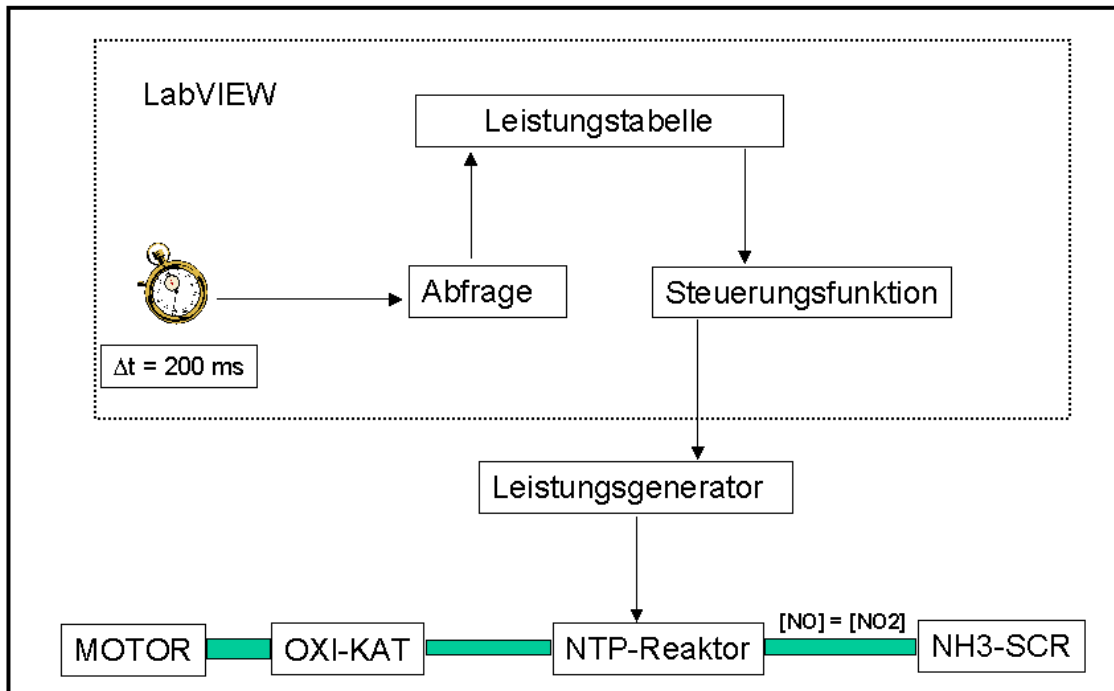


Abbildung 6.6: Signalflussbild der Steuereinheit

6.5 Versuchsdurchführung und Ergebnisse

In den vorigen Abschnitten wurden die einzelnen Parameter der plasmagestützten NH₃-SCR definiert und erläutert. Für deren Umsetzung im dynamischen Fahrbetrieb wurde ein Fahrzeug (VW-Passat 1.9 TDI)¹⁹ mit einem Vollstromplasmareaktor aufgerüstet. Die Lage und Reihenfolge der einzelnen Systemkomponenten sind in **Abbildung 6.7** zu sehen. Der Plasmareaktor liegt zwischen dem Oxidationskatalysator und dem SCR-Katalysator.

Die Ammoniakdosierung erfolgt am Ausgang des Plasmareaktors. Die Gasentnahme erfolgt zum einen am Eingang des SCR-Katalysators, d.h. nach dem Durchlaufen des Plasmareaktors, um die Verschiebung der Abgaszusammensetzung hinsichtlich [NO]/[NO₂]-Verhältnis zu erfassen. Zum anderen wurde die Abgaszusammensetzung

¹⁹ Das Fahrzeug verfügte bereits über NH₃-SCR Abgasnachbehandlungssystem

am Ausgang des SCR-Katalysators analysiert, um den erzielten NO_x -Umsatz zu ermitteln. Des Weiteren sind an mehreren Abschnitten der Abgasanlage Thermoelemente installiert worden, um die Temperaturentwicklung verfolgen zu können. Dabei sind die Temperaturverläufe vor und nach dem Oxidationskatalysator, sowie die vor und nach dem SCR-Katalysator für die spätere Auswertung und Interpretation der Messergebnisse von hoher Relevanz, wegen der starken Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der Temperatur. Die Harnstoffdosierung erfolgt vom Motor aus gesehen kurz hinter dem Ausgang des Plasmareaktors und dies temperaturgeregelt durch eine entsprechende Infrastruktur wie in **Abbildung 6.3** bereits beschrieben worden ist.

Die Hochspannungsversorgung wird extern mit Hilfe des leistungsgesteuerten Hochspannungsgenerators durchgeführt.

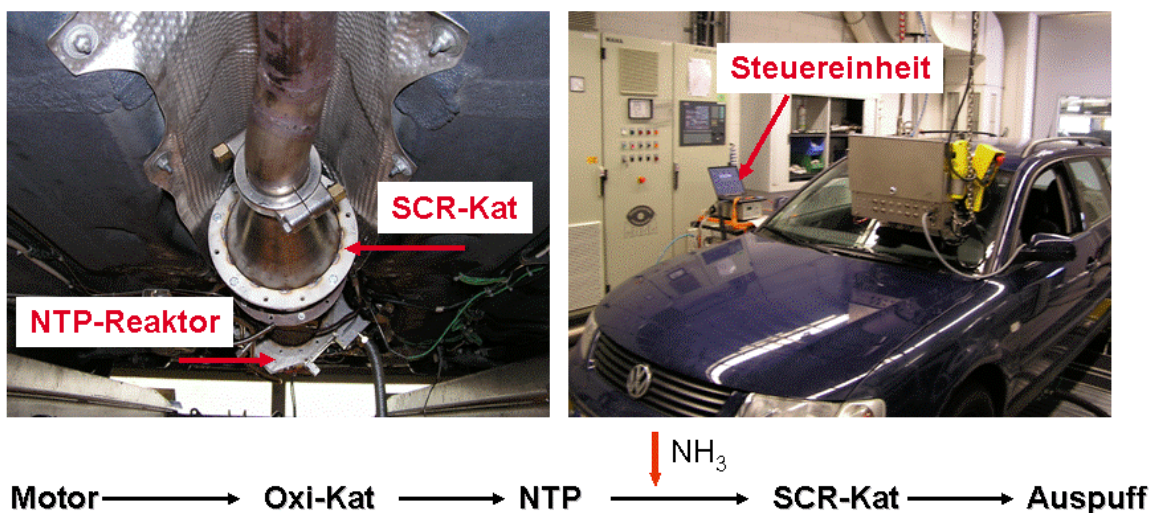


Abbildung 6.7: Anordnung des Plasmareaktors und SCR-Katalysators im Abgasstrang vom Ausgang der Auspuffanlage aus gesehen

6.5.1 Versuchsdurchführung

Die Versuche fanden in einem Emissionsrollenprüfstand (**Abbildung 6.8**) statt. Das Fahrzeug wird mit einer künstlichen Last einen Fahrzyklus den sog. NEDC gefahren. Die Motoremissionen werden an den oben genannten Gasentnahmestellen erfasst. Die am Emissionsrollenprüfstand vorhandenen Gasanalysegeräte ermöglichen die Ermittlung von NO_x , NO , CO , CO_2 , sowie dem gesamten Anteil an Kohlenwasserstoffe in Form von C_1H_n . Volumenstrom und Temperatur des Abgases werden an zuvor festgelegten Stellen ebenfalls erfasst.

Es wurden zwei Arten von Messungen durchgeführt:

- eine Messung ohne Einschalten des Plasmareaktor, die dann bei der Auswertung der Versuchsergebnisse als Referenzmessung berücksichtigt wird
- eine Messung mit Einwirkung des nichtthermischen Plasmas, wie es in der Steuereinheit vorgesehen ist

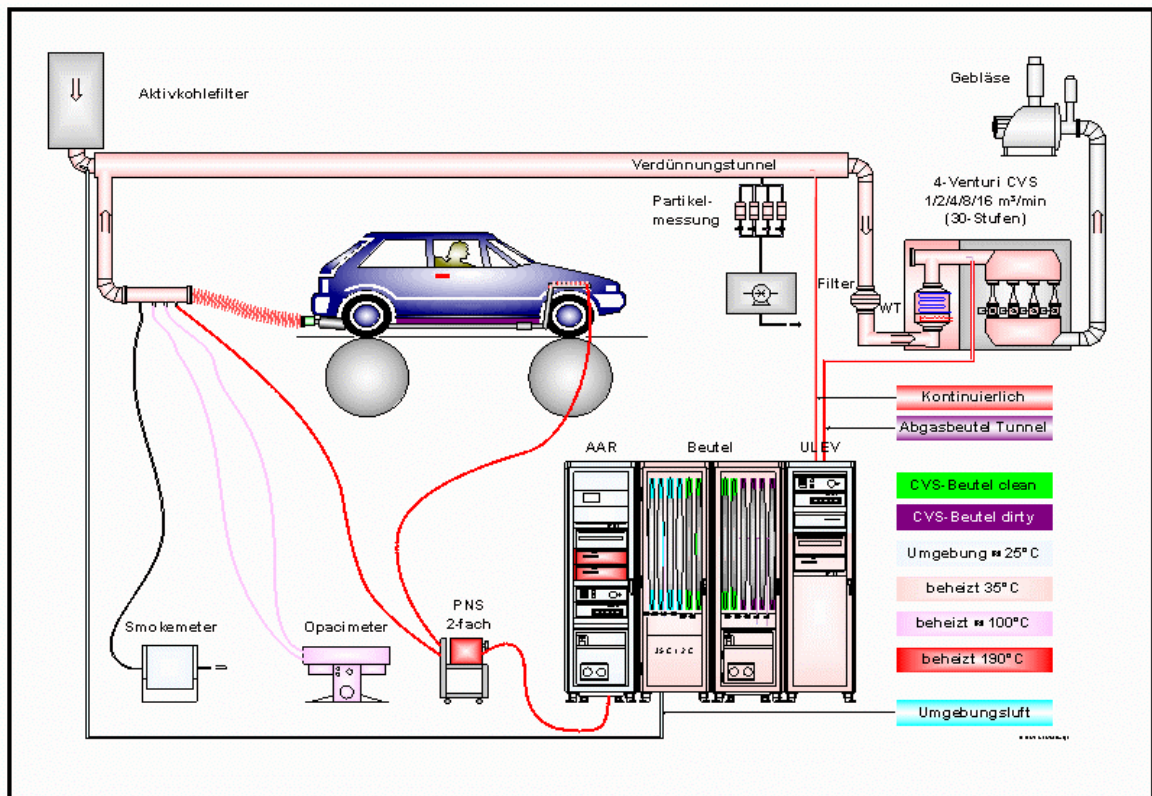


Abbildung 6.8: Prinzipskizze des Versuchsrahmens am Emissionsrollenprüfstand der Robert Bosch GmbH

Die mittlere Leistungseinkopplung in das Plasma wurde variiert ($P_{\text{mit}} = 325 \text{ W}$, 285 W , 265 W) sowie dessen Einschaltdauer. Dadurch sollte der Bereich mit eingeschaltetem Plasma auf die Fahrphasen beschränkt werden, die wegen der geringen Abgastemperatur während der Referenzmessung einen niedrigen NO_x-Umsatz aufwiesen.

In einem späteren Schritt wurde der Einschaltzeitpunkt des Plasmas hinausgezögert, um während der Startphase mit ihren niedrigen Temperaturen ($T < 100^\circ\text{C}$) keine Energie einzukoppeln, da ein Umsatz auszuschließen ist, auch mit Plasma. So wurde das Plasma einmal gleichzeitig mit dem Motor gestartet ($P_{\text{mit}} = 325 \text{ W}$), einmal um 100 s verzögert ($P_{\text{mit}} = 285 \text{ W}$) und einmal um 200 s verzögert ($P_{\text{mit}} = 260 \text{ W}$).

Das Vorschalten des Plasmas ist von der Ammoniakdosierung entkoppelt (bis auf den dadurch eventuell auftretenden Temperaturhub), da diese von einem getrennten Kreis gesteuert wird und temperaturgeregelt stattfindet.

6.5.2 Versuchsergebnisse

Wie bereits am Anfang dieses Kapitels erwähnt, ist die gezielte Nutzung der oxidativen Eigenschaften des Plasmas zur Steuerung des [NO]/[NO_x]-Verhältnisses im Abgas am Eingang des SCR-Katalysators der Zweck des Einsatzes von nichtthermischem Plasma. Dadurch wird ein optimales [NO]/[NO_x]-Verhältnis hergestellt, um so den NO_x-Umsatz auch während der kalten Phasen des Fahrzyklus anzukurbeln.

Ein erster Vergleich zwischen dem Verlauf des [NO]/[NO_x]-Verhältnisses während der Referenzmessung (**Abbildung 6.9**) und dem während einer Messung mit eingeschaltetem Plasma mit einer mittleren Leistung $P_{\text{mit}} = 285 \text{ W}$ (**Abbildung 6.10**) zeigt, dass der NO₂-Anteil im Abgas im dynamischen Betrieb, wie erwartet, beeinflusst werden kann, wobei während der ersten 100 ... 150 s mit [NO]-Anteil von ca. 100 % trotz eingeschaltetem Plasma nur eine geringe Oxidationsrate erzielt werden konnte. Entweder ist die eingekoppelte Leistung von ca. 700 W in den ersten 50 s zu gering, oder es handelt sich um physikalische Grenzen des Systems. Diese Frage soll im Laufe der Messreihe durch Variierung des Leistungsverlaufs beantwortet werden. Davon abgesehen ist insgesamt eine deutliche Erhöhung des [NO₂]-Anteils im Abgas am Eingang des SCR-Katalysators zu verzeichnen.

Des Weiteren ist die Häufigkeit des Auftretens eines [NO]/[NO_x]-Verhältnisses im Bereich $0,4 < [\text{NO}]/[\text{NO}_x] < 0,6$ größer bei Einsatz des nichtthermischen Plasmas als ohne. **Abbildung 6.12** zeigt, dass die Auftrittshäufigkeit während des Fahrzyklus von unter 8 % bei der Referenzmessung auf 12 ... 14 % durch den Einsatz des Plasmas steigt. Diese Anhebung könnte auf den ersten Blick zu gering erscheinen. Aber eine Aufteilung des Verlaufs des [NO]/[NO_x]-Verhältnisses über die Temperatur (**Abbildung 6.11**) zeigt, dass in dem Temperaturbereich 100 ... 170 °C, dem Bereich mit eingeschaltetem Plasma, der NO₂-Anteil im Abgas größer ist, wenn das Plasma eingeschaltet ist, als bei der Referenzmessung ohne Plasma. Dieser Temperaturbereich ist von großer Bedeutung, da bisher vor allem im Bereich unter 150 °C kein NO_x-Umsatz zu verzeichnen war. Durch die erzielte Erhöhung des [NO₂]-Anteils im Abgas am Eingang des SCR-Katalysators kann nun von höherer Wahrscheinlichkeit für die Anregung der Reaktion **R 6.3 (Kapitel 6.1.4)** ausgegangen werden.

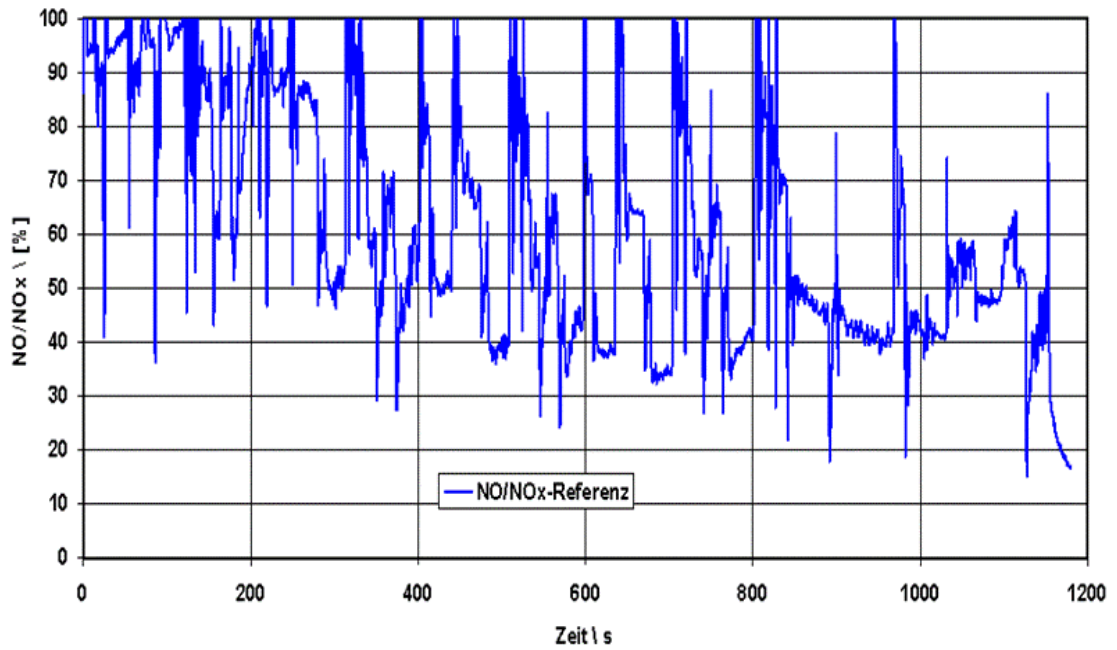


Abbildung 6.9: Verlauf des [NO]/[NO_x]-Verhältnisses während der Referenzmessung (Plasma aus)

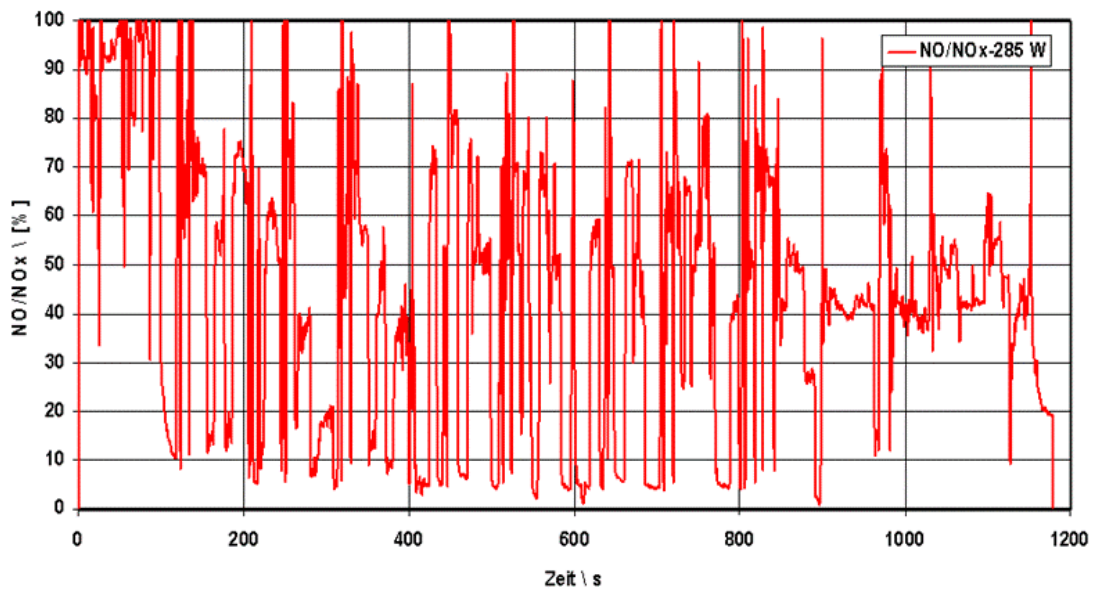


Abbildung 6.10: Verlauf des [NO]/[NO_x]-Verhältnisses während einer Messung mit Plasmaeinsatz ($P_{\text{mit}} = 285 \text{ W}$)

Wie sich der erhöhte [NO₂]-Anteil auf die Aktivität des SCR-Katalysators und somit auf den NO_x-Umsatz auswirkt, wird in **Abbildung 6.13** deutlich. Für die mittleren Leistungen P_{mit} von 325 W und $P_{\text{mit}} = 280$ W wurde der NO_x-Umsatz in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Die aufgetragenen Werte für den NO_x-Umsatz wurden durch Mittelung des erzielten Umsatzes über Temperaturintervallen von 20 °C ermittelt.

Dabei konnte im Vergleich zu der Referenzmessung (ohne Plasma) eine Verbesserung des NO_x-Umsatzes um bis zu 30 % bei Temperaturen unter 150 °C erzielt werden.

Der Verlauf des NO_x-Umsatzes über den Fahrzyklus in 200 s-Schritte gemittelt (**Abbildung 6.14**) bestätigt die Umsatzsteigerung. Das interessante an diesem Ergebnis ist, dass durch das Vorschalten des nichtthermischen Plasmas bereits ab $t = 200$ s NO_x-Umsatz festzustellen ist. Während die ersten NO_x-Umsätze bei der Referenzmessung (ohne Plasma) erst ab $t = 400$ s zu verzeichnen sind. Der ermittelte Verlauf des NO_x-Umsatzes über die Zeit stimmt mit dem Umsatzverlauf über die Temperatur überein.

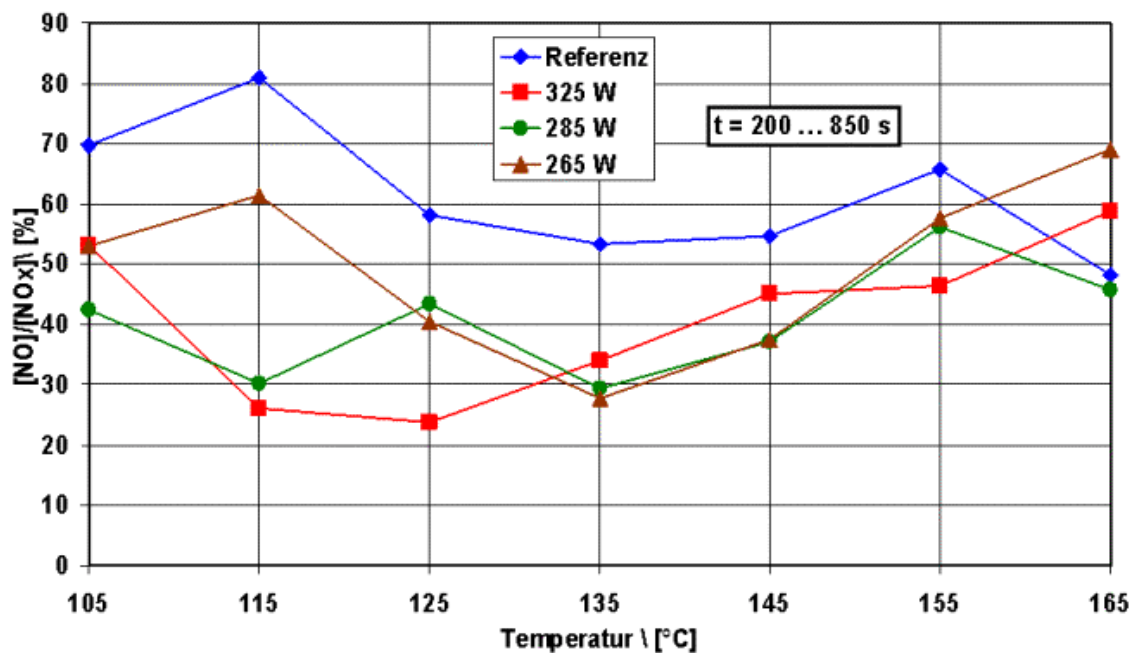


Abbildung 6.11: Verlauf des [NO]/[NO_x]-Verhältnisses in Abhängigkeit der Abgas-temperatur am Eingang des SCR-Katalysators bei verschiedenen, in das Plasma eingekoppelten Leistungen ($P_{\text{mit}} = 0, 260$ W, 285 W und 325 W)

Um einen möglichen Temperaturhub durch den Einsatz des Plasmas als Ursache für den verbesserten NO_x-Umsatz auszuschließen, wurde der NO_x-Umsatz für die verschiedenen eingekoppelten Leistungen über die Temperatur aufgetragen (**Abbildung 6.12**). Bis auf den Fall mit einer mittleren eingekoppelten Leistung $P_{\text{mit}} = 325$ W, die stellenweise

einen Hub von 20 °C und im Mittel einen Temperaturhub von ca. 12 °C verursacht, bleibt der Temperaturanstieg durch das Einschalten des Plasmas begrenzt. Somit können Verschiebungen der Abgaszusammensetzung am Eingang des SCR-Katalysators mit großer Sicherheit auf die Verschiebung des [NO]/[NO₂]-Verhältnisses durch die Plasmachemischen Abläufe im Plasmareaktor zurückgeführt werden.

Eine weitere Überprüfung des Einflusses des NO₂-Anteils im Abgas auf den Ablauf der SCR erfolgt über die Ermittlung des erzielten mittleren NO_x-Umsatzes in Abhängigkeit des [NO]/[NO_x]-Verhältnisses. Wie in **Abbildung 6.15** dargestellt ist, liegt der NO_x-Umsatz für [NO]/[NO_x] < 0,6 über 60 % und sinkt mit steigendem NO-Anteil. Ein Vergleich mit den in **Abbildung 6.11** dargestellten Ergebnissen, lässt die Schlussfolgerung zu, dass der erhöhte NO₂-Anteil im unteren Temperaturbereich (T < 165 °C) zu einer Umsatzsteigerung im selbem Temperaturbereich geführt hat. Ein weiterer Vergleich mit dem Verlauf des NO_x-Umsatzes über die Zeit (**Abbildung 6.14**) zeigt, dass die katalytische Aktivität durch den Einsatz des nichtthermischen Plasmas und die damit verbundene Erhöhung des NO₂-Anteils am Eingang des SCR-Katalysators, bereits in den ersten 400s vorhanden ist. Dadurch wird deutlich, dass eine Verbesserung der katalytischen Aktivität des „NH₃-SCR-Verfahrens“ über die gezielte Erhöhung des [NO₂]-Anteil im Abgas erreicht werden kann, wie bereits in **Kapitel 6.1.4** beschrieben worden ist.

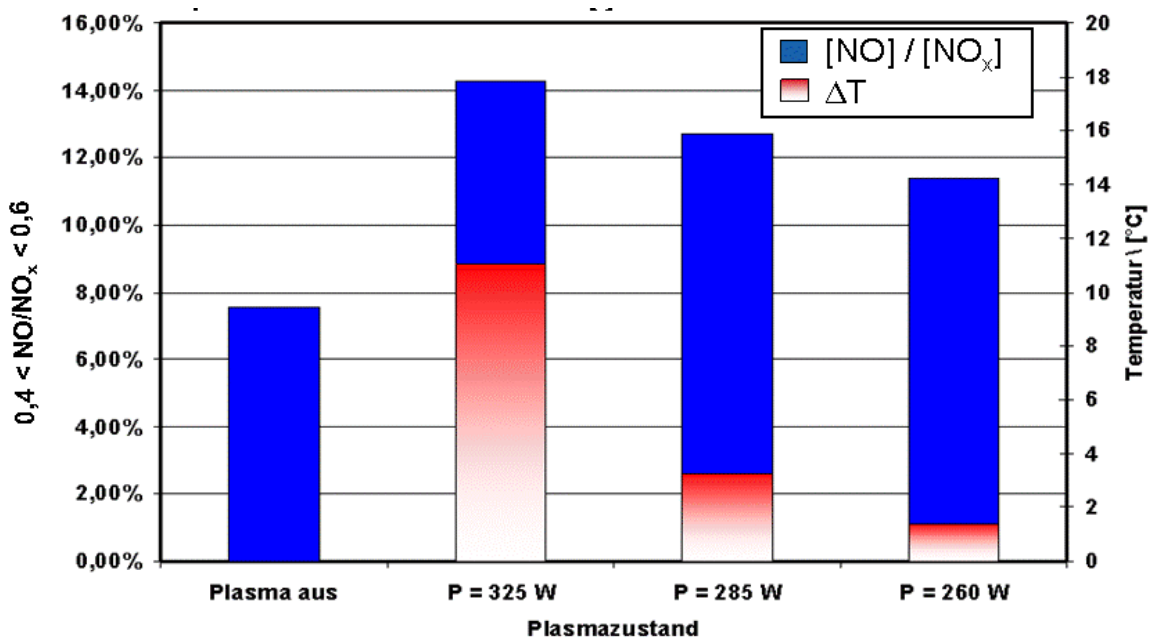


Abbildung 6.12: Häufigkeit des Auftretens von [NO]/[NO_x] zwischen 0,4 und 0,6 und gemittelter Temperaturhub bei verschiedenen, in das Plasma eingekoppelten Leistungen (P_{mit} = 0, 260 W, 285 W und 325 W)

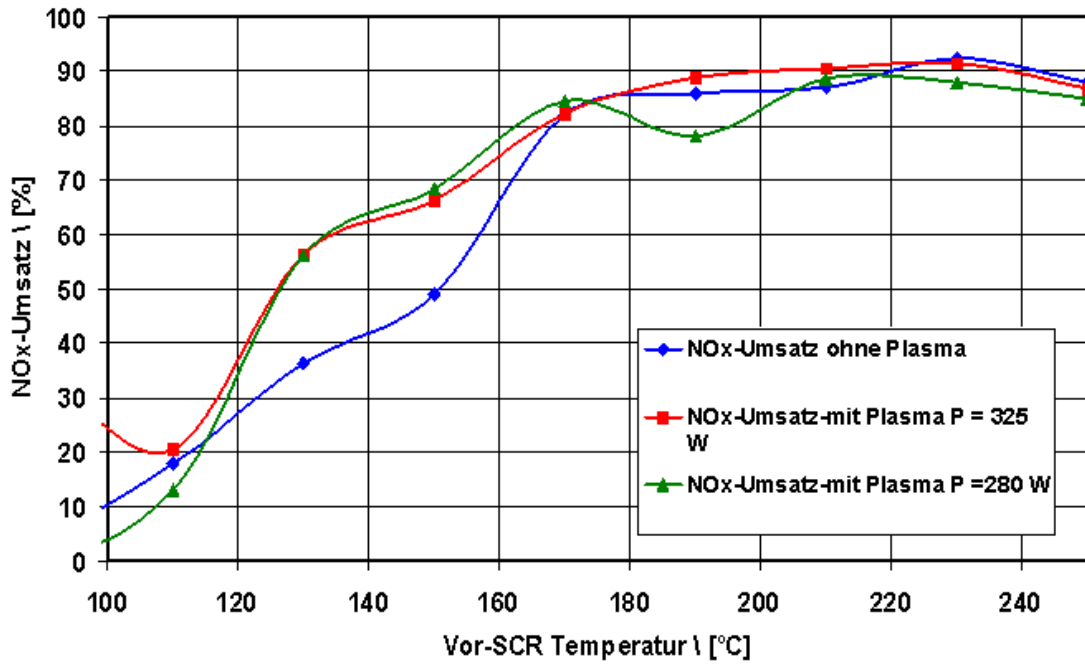


Abbildung 6.13: Verlauf des NO_x-Umsatzes mit und ohne Plasma in Abhängigkeit der Abgastemperatur am Eingang des SCR-Katalysators. Die eingekoppelte mittlere Leistung beträgt einmal 280 W und einmal 325 W bei Leistungsspitzen von max. 800 W

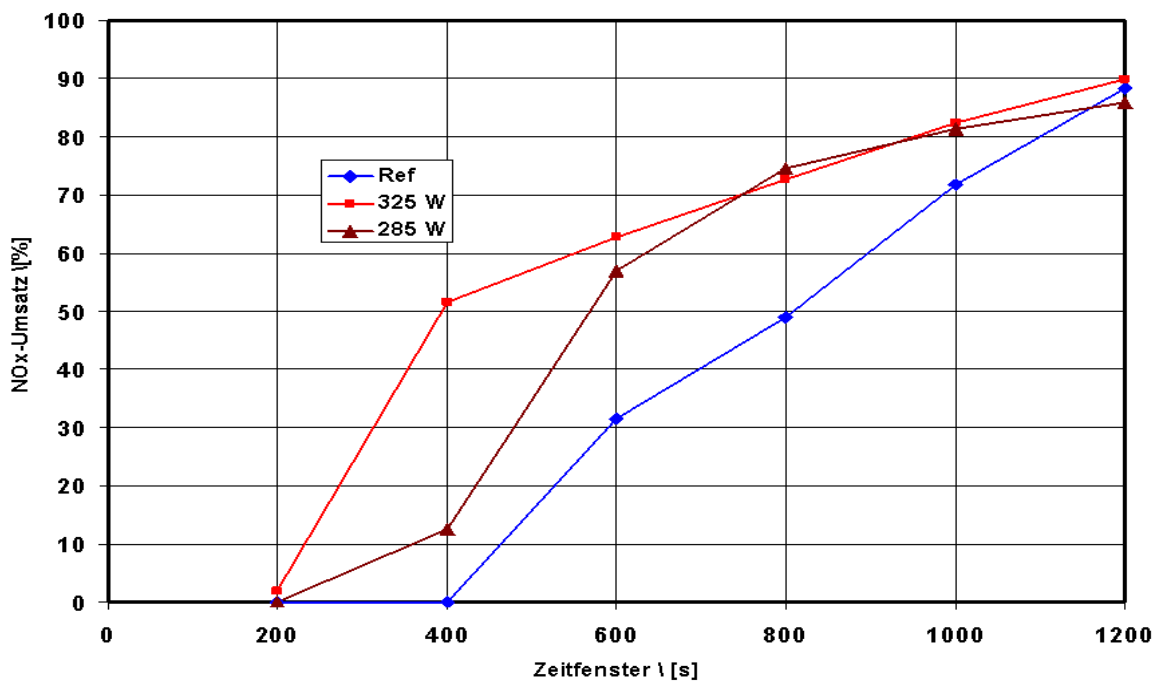


Abbildung 6.14: Verlauf des NO_x-Umsatzes während des europäischen Fahrzyklus bei den verschiedenen in das Plasma eingekoppelten Leistungen ($P_{mit} = 0, 260 \text{ W}, 285 \text{ W}$ und 325 W)

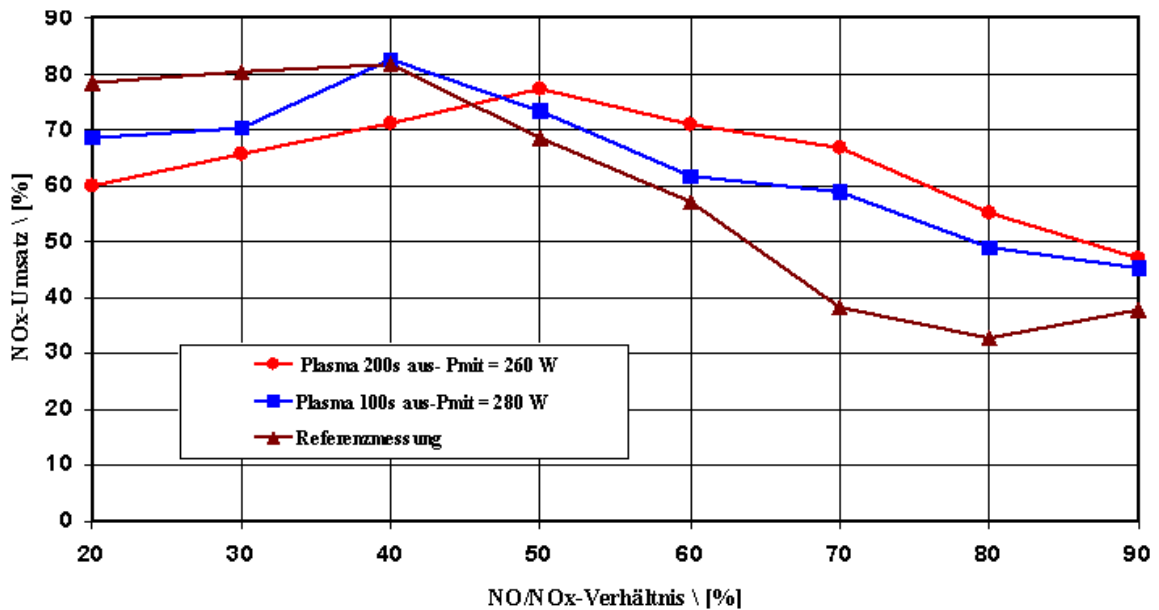


Abbildung 6.15: Verlauf des NO_x-Umsatzes mit und ohne Plasma in Abhängigkeit des [NO]/[NO_x]-Verhältnisses am Eingang des SCR-Katalysators

6.6 Fazit

Durch das Vorschalten des Plasmas konnte die Abgaszusammensetzung am Eingang des SCR-Katalysator beeinflusst werden. Eine Verschiebung des [NO]/[NO₂]-Verhältnisses konnte unabhängig von der Abgastemperatur erzielt werden.

Das technische Potential des Einsatzes von nichtthermischem Plasma im Fahrzeug zur Unterstützung der NH₃-SCR konnte anhand eines Versuchs am Rollenprüfstand gezeigt werden.

Im Vergleich zum herkömmlichen NH₃-SCR-System konnte im Temperaturbereich (120-180°C) in gleichem Abstand zum Motor²⁰ eine signifikante Umsatzsteigerung von bis zu 30 % erzielt werden. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass dieser Temperaturbereich über 800 s lang im europäischen Fahrzyklus (New European Driving Cycle: NEDC) anhält, erscheint dieses Ergebnis umso interessanter. Denn während der restlichen 400 s des Fahrzyklus erreicht die Abgastemperatur Werte, die bis zu 250°C gehen, in diesem Bereich zeigt der SCR-Katalysator ohnehin eine sehr hohe Aktivität.

Aufgrund des Einbaus des Plasmareaktors musste der SCR-Katalysator um ca. 50 cm stromabwärts verlegt werden. Trotz der dadurch entstandenen Verschiebung des Aufheizverhaltens des Katalysators konnte im dynamischen Fahrzeugtest über einen euro-

päischen Fahrzyklus (NEDC) eine deutliche Steigerung des NO_x-Umsatzes erzielt werden.

Die Umsatzsteigerung ist auch zum Teil auf die Erhöhung der Abgastemperatur durch das Plasma von ca. 10°C. Dieser Beitrag bleibt dennoch gering im Vergleich zum plasmachemischen Effekt. Dieser Effekt konnte anhand der ermittelten Umsatzverläufe in Abhängigkeit von der Temperatur und vom [NO]/[NO₂]-Verhältnis deutlich hervorgehoben werden, denn die im unteren Temperaturbereich (120 ... 170°C) erzielten NO_x-Umsätze können nicht auf den Temperaturhub von 10°C zurückgeführt werden, da die Abgastemperatur weiterhin niedriger liegen würde, als für eine signifikante Aktivität des SCR-Katalysators erforderlich ist.

Durch die Steuerung der Leistungseinkopplung konnte der Leistungsbedarf kontinuierlich gesenkt werden (von 325 auf 260 W), ohne große Umsatzeinbrüche hinnehmen zu müssen wie in **Abbildung 6.16** zu sehen ist. Dabei wurde der Einsatz des Plasmas auf die Bereiche mit niedriger Abgastemperaturen und hohen NO_x-Spitzen beschränkt.

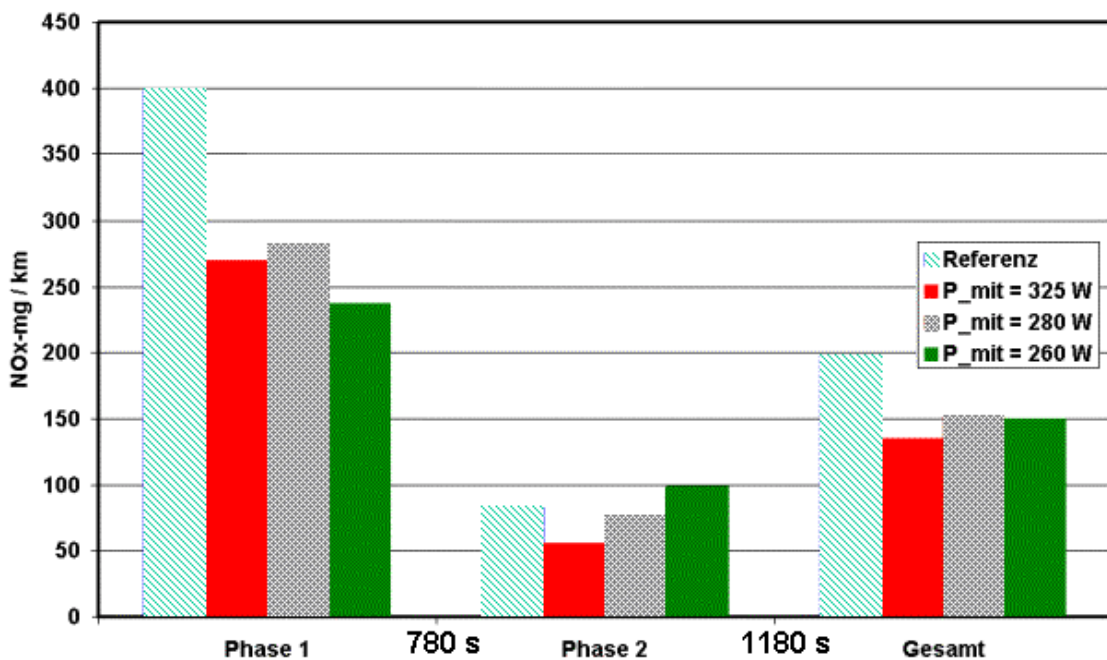


Abbildung 6.16: Gemittelter NO_x-Gehalt am Ausgang des Abgasstranges bei verschiedenen Werten für die zur Erzeugung des Plasmas aufgewendete elektrische Leistung ($P = 325$ W, 280 W und 260 W) im Vergleich zu der Referenzmessung ohne Einschalten des Plasmas.

²⁰ Aufgrund des Einbaus des Plasmareaktors im Abgasstrang musste der SCR-Katalysator um ca. 50 cm nach hinten verlegt werden. NO_x-Umsätze mit dem ursprünglichen Systemaufbau werden hier nicht zum Vergleich herangezogen.

Die Höhe der in das Plasma eingekoppelten Leistung von bis zu 325 W im Mittel bleibt dennoch zu hoch. Allerdings besteht die Möglichkeit diesen Leistungsbedarf zu senken. Und dies nicht zuletzt durch den Aufbau von Plasmareaktoren mit katalytisch beschichteten Barriere zur Erzeugung des nichtthermischen Plasmas wie in **Kapitel 4** bereits gezeigt worden ist. Mit diesem Verfahren ist eine Halbierung des Energiebedarfs zur NO-Oxidation möglich. Dies könnte den Einsatz von nichtthermischem Plasma auch aus Verbrauchssicht attraktiver machen.

7 Zusammenfassung

Lösungen anzubieten zum Abbau von umwelt- und gesundheitsschädlichen Schadstoffen im Abgas magerbetriebener Verbrennungsmotoren ist mittlerweile ein fester Bestandteil jeglicher Entwicklungsarbeit bei den Automobilherstellern. Und das nicht zuletzt wegen den strengen gesetzlichen Vorgaben, die eine drastische Absenkung der Emissionen vorschreiben. Ein weiterer Grund ist wirtschaftlicher Natur. Denn der geringe Dieselanteil auf dem amerikanischen PKW-Markt kann nur dann erhöht werden, wenn die dortigen strengen Abgasnormen eingehalten werden können.

Motorische Maßnahmen allein reichen nicht aus und somit ist die Integration von nachmotorischen Abgasreinigungsverfahren unumgänglich. Um die Marktanteile des Dieselmotors in Europa und vor allem in den USA auszubauen, gilt es die zukünftigen strengen Emissionsgrenzwerte für NO_x einzuhalten. Nur daran wird sich eine Fortsetzung des Erfolgs des Dieselmotors messen lassen. Die Schließung der Abgasnachbehandlungslücke fordert von den Automobilherstellern zusätzlichen Entwicklungsaufwand, um die Marktreife einiger Abgasnachbehandlungsverfahren zu erzielen.

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Realisierbarkeit von fahrzeugtauglichen plasmagestützten SCR-Verfahren zum NO_x -Abbau im Dieselaabgas.

Die Aktivität von SCR-Katalysatoren ist stark temperaturabhängig. Denn zum einen sind sie erst ab einer bestimmten Temperatur, der sog. Light-off Temperatur, aktiv und zum anderen ist diese Aktivität auf ein bestimmtes Temperaturfenster begrenzt. Außerhalb eines bestimmten Temperaturfensters (150 ... 350 °C) sind keine NO_x -Umsätze möglich. Grund dafür ist entweder die zu niedrige Abgastemperatur, die unterhalb der Light-off Temperatur liegt (keine katalytische Aktivität ist möglich), oder die zu hohe Abgastemperatur, die eine Umkehr der katalytischen Reaktionen hervorruft und zur NO_x -Bildung führt. Eine Lösung für dieses Problem muss somit eine Verbreiterung des Temperaturfensters mit katalytischer Aktivität bei gleichzeitiger Verbesserung des erzielbaren NO_x -Umsatzes beinhalten.

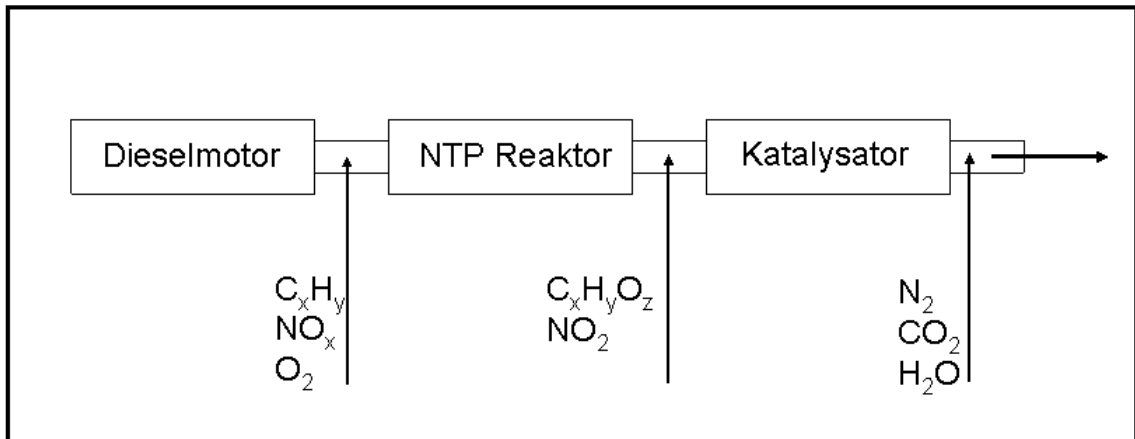


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung der erwünschten Zwischen- und Endprodukte einer plasmagestützten katalytischen NO_x -Reduktion, wie sie im Rahmen dieser Arbeit untersucht worden ist

Zwei SCR-Verfahren wurden untersucht. Ein auf Kohlenwasserstoff (HC) als reduktionsmittelbasiertes Verfahren (HC-SCR) und ein auf Ammoniak (NH_3) als Reduktionsmittelbasiertes Verfahren (NH_3 -SCR).

Gestützt durch ein vorgeschaltetes nichtthermisches Plasma können bei beiden Verfahren hohe NO_x -Umsätze erzielt werden.

- **Plasmagestützte HC-SCR:**

Drei SCR-taugliche Katalysatoren wurden untersucht. Eine Performanzsteigerung durch das Vorschalten eines nichtthermischen Plasmas wurde bei allen drei Katalysatoren festgestellt. Diese Verbesserung der katalytischen Aktivität ist sowohl hinsichtlich des aktiven Temperaturfensters der Katalysatoren als auch der NO_x -Abbaurrate. Das „HC-SCR-Verfahren“ zeigt unter Laborbedingungen deutliche Steigerung des NO_x -Umsatzes durch den Einsatz des NTP. Vor allem im unteren Temperaturbereich (100 ... 250°C) konnte ein Anstieg von ca. 10% auf bis zu 70% erreicht werden.

Eine deutliche Abhängigkeit der NO_x -Selektivität von dem als Reduktionsmittel eingesetzten Kohlenwasserstoff und vom Feedverhältnis (HC_1/NO) konnte festgestellt werden. Damit wäre eine Realisierbarkeit eines fahrzeugtauglichen plasmagestützten HC-SCR Systems nur mit einem optimierten Nacheinspritzverfahren möglich.

Durch den Einsatz des nichtthermischen Plasmas konnte eine deutliche Anhebung des NO_x -Umsatzes erzielt werden.

Sowohl der Einfluss der Abgaszusammensetzung als auch der Raumgeschwindigkeit sowie der Wahl des Reduktionsmittels wurden experimentell ermittelt. Daraus hat sich ergeben:

Die Verwendung von Propen als reduzierenden Kohlenwasserstoff hat bei einem Feedverhältnis von $[C_1H_n]/[NO] = 6 \dots 12$, in Kombination mit einem silberhaltigen SCR-Katalysator und dem Vorschalten eines nichtthermischen Plasmas, zu NO_x -Umsätzen geführt, die stellenweise an die 100 % grenzen. Die Erhöhung der Raumgeschwindigkeit hat zwar einen Umsatzrückgang zu Folge gehabt, es wurden aber bei einer Raumgeschwindigkeit von 63.000 h^{-1} immer noch NO_x -Umsätze bis zu 80 % festgestellt. Hinzu kommt die deutliche Erweiterung des Temperaturbereichs mit katalytischer Aktivität von bis zu $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Insbesondere bei den tiefen Temperaturen ist die Verbesserung der katalytischen Aktivität ein wichtiges Ergebnis, da bisherige Systeme große Schwierigkeit haben, relevante NO_x -Umsätze im unteren Temperaturbereich zu erzielen.

Eine Messung der CO-Konzentration (als Indiz für die HC-Oxidation) hat gezeigt, dass durch das Vorschalten des Plasmas bereits ab $100 \text{ }^\circ\text{C}$ HC-Oxidation stattfindet und, dass der NO_x -Umsatz im Temperaturbereich ($200 \dots 400 \text{ }^\circ\text{C}$) parallel zur CO-Konzentration ansteigt. Damit konnte die hohe Relevanz der oxidierten Kohlenwasserstoffe bzw. deren Zwischenprodukte für den HC-SCR Mechanismus ermittelt werden

Die Wahl des Katalysators ist ein entscheidender Faktor. Denn obwohl zwei Katalysatoren die gleiche Edelmetallbeladung (Silber (Ag)) aufwiesen, unterschieden sie sich sehr deutlich in ihrer katalytischen Aktivität, sowohl hinsichtlich erzielbarem Umsatz als auch der Temperaturdynamik. Grund dafür sind die unterschiedlichen qualitativen Unterschiede zwischen beiden Katalysatoren hinsichtlich Dispersion und Größe der katalytischen Edelmetallzentren sowie Porosität des Trägermaterials. Im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Untersuchungen haben ergeben, dass ein 2%-Ag/ γ - Al_2O_3 Katalysator mit einer Wabendichte von 400 cpsi (Zellen/ inch^2) unterstützt durch das nichtthermische Plasma zu hohen NO_x -Umsätzen führt (bis zu 100 %). Hinzu kommt die hohe N_2 -Selektivität, wodurch die Entstehung von Lachgas (N_2O) ausgeschlossen werden konnte.

Aufgrund des bei allen eingesetzten Katalysatoren festgestellten positiven Einfluss des nichtthermischen Plasmas auf den NO_x -Umsatz des HC-SCR-Systems, kann hier festgestellt werden, dass das Potential der plasmagestützten Abgasnachbehandlung eindeutig vorhanden ist. Endgültige Aussagen können allerdings nur dann getroffen werden, wenn eine Untersuchung am realen Abgas erfolgen kann. Dies war nicht im Rahmen dieser Arbeit vorgesehen, wäre aber ein konsequenter Schritt nach den hier durchgeführten Laboruntersuchungen. Der Energiebedarf und der damit verbundene Kraftstoffmehrverbrauch im Fahrzeug kann hier nur abgeschätzt werden. Für eine eingekoppelte spezifische Energie von 25 J/L würden ca. 350 W mittlere Leistung erforderlich

sein. Bei Mehrverbrauchsschätzung von 0,111 l / 100 km / 100 W ergibt sich einen hochgerechneten Mehrverbrauch durch den Plasmaeinsatz von ca. 0,35 l / 100km (zusätzlich zum Mehrverbrauch durch die Kraftstoffdosierung im Abgasstrang).

Ein weiterer Kostenfaktor ist die Notwendigkeit eines Sperrkatalysators (Oxidationskatalysator), um den unausweichlichen HC- und CO-Schlupf aus dem SCR-Katalysator zu verringern.

- **Plasmagestützte NH₃-SCR:**

Eine gezielte Einkopplung der elektrischen Energie in das Plasma, um Einfluss der Abgaszusammensetzung hinsichtlich des [NO₂]-Anteils während eines Fahrzyklus zu nehmen, wurde im Rahmen eines Versuchs am Fahrzeug getestet. Die Rohemissionen des Versuchsfahrzeugs (ein VW Passat 1,9l TDI) erfüllten mit 450 mg NO_x/ km die europäische Grenzwertbestimmung EURO 3 (motorische Maßnahmen zur Emissionsenkung + Oxidationskatalysator). Durch den Einbau eines NH₃-SCR Systems mit überstöchiometrischer Ammoniakdosierung wurden die NO_x-Emissionen auf 192mg NO_x/km gesenkt, und somit wurde die europäische Grenzwertbestimmung EURO 4 erreicht.

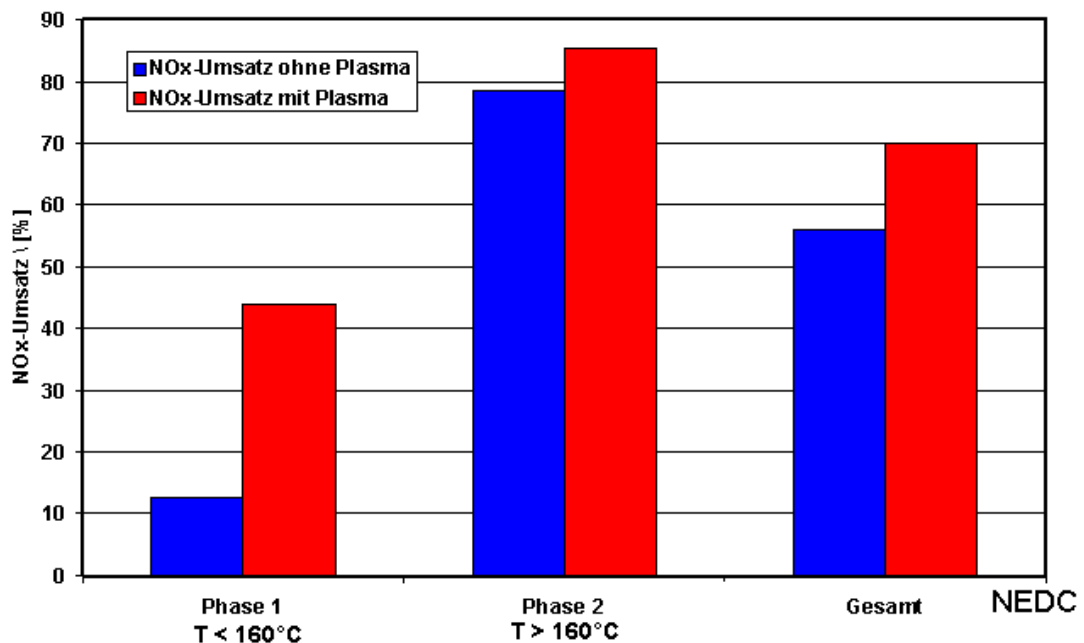


Abbildung 7.2: Mittlerer NO_x-Umsatz während der kalten (T < 160°C) und der warmen (T > 160°C) Phase des europäischen Fahrzyklus (NEDC) sowie der Gesamtumsatz am Ende des dynamischen Tests

Im Rahmen dieser Arbeit wurde dem SCR-Katalysator ein Plasmareaktor zur Erzeugung eines nichtthermischen Plasmas vorgeschaltet, mit dem Ziel eine weitere Senkung der NO_x -Emissionen zu erreichen. Dabei stellte die Erhöhung des NO_x -Umsatzes im niederen Temperaturbereich ($T < 180^\circ\text{C}$) den Schwerpunkt der Untersuchung dar.

Insgesamt konnte eine Steigerung des NO_x -Umsatzes während des europäischen Fahrzyklus (NEDC) erzielt werden. Die NO_x -Emissionen wurden auf 135mg/km (NO_x -Gesamtumsatz von 70 % in Bezug auf die Rohemissionen) weiter gesenkt. Dabei musste der SCR-Katalysator, aufgrund des Einbaus des Plasmareaktors, um ca. 50 cm stromabwärts verlegt werden. Trotz der dadurch entstandenen Verschiebung des Aufheizverhaltens des Katalysators konnte im dynamischen Fahrzeugtest eine deutliche Steigerung des NO_x -Umsatzes erzielt werden. Diese Steigerung betrug 30 % im Vergleich zum bisher erzielten Umsatz. Auf die Rohemissionen bezogen konnten 70 % der im Motorabgas vorhandenen NO_x -Menge abgebaut werden. Dadurch ist ein deutlicher Schritt zur Erfüllung europäischer Grenzwertbestimmung EURO 5 gelungen²¹.

Vor allem im unteren Temperaturbereich (bisher ohne nennenswerte Umsätze) ist eine Verbesserung der Aktivität des SCR-Katalysators erreicht worden. Denn im Vergleich zum herkömmlichen NH_3 -SCR-System konnte im Temperaturbereich ($120\text{--}180^\circ\text{C}$) in gleichem Abstand zum Motor eine signifikante Umsatzsteigerung von bis zu 30 % erzielt werden.

Der $[\text{NO}_2]$ -Anteil wurde durch den Einsatz des nichtthermischen Plasmas erhöht und das bei Temperaturen, die zu tief sind für die Aktivität des motornahen Oxidationskatalysators (Anspringtemperatur $> 180^\circ\text{C}$). Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass dieser Temperaturbereich ca. 400 s lang im NEDC anhält, erscheint dieses Ergebnis umso interessanter. Denn in dieser Anfangsphase (Kaltstart) entsteht der größte Teil an NO_x -Emissionen.

Durch die Steuerung der Leistungseinkopplung konnte der Leistungsbedarf kontinuierlich gesenkt werden (von 325 auf 260 W), ohne große Umsatzeinbrüche hinnehmen zu müssen. Es ist aber möglich, den Leistungsbedarf weiter zu senken. Untersuchungen zur katalytischen Beschichtung der dielektrischen Barriere im Plasmareaktor haben gezeigt, dass eine Halbierung des Energiebedarfs zu NO und HC-Oxidation möglich ist. Darauf basierend erscheint eine Absenkung der in das Plasma einzukoppelnden elektrischen Energie realistisch und ohne große Zusatzkosten möglich.

²¹ Zur Erfüllung des EURO 5 Grenzwertes wäre ein NO_x -Umsatz von 70 ... 80% erforderlich (Der endgültige Grenzwert steht z.Zt. (einschl. Oktober 2005) noch nicht fest, wird aber voraussichtlich zwischen 80 und 200 $\text{mg-NO}_x/\text{km}$ liegen)

Beide Verfahren zeigen ein hohes Potential zur Schließung der Abgasnachbehandlungslücke. Die hier erzielten Ergebnisse im Labor und am Rollenprüfstand unterstreichen die Möglichkeiten des Einsatzes von nichtthermischem Plasma in der Abgasnachbehandlung. Der Kostenfaktor bleibt dennoch zu hoch. Kostensenkungsmaßnahmen sind jedoch möglich und wurden in dieser Arbeit vorgeschlagen. Diese sind zum einen die katalytische Beschichtung der dielektrischen Barriere im Plasmareaktor, so dass eine Senkung des Energiebedarfs für die NO-in-NO₂-Oxidation (Eine Senkung um Faktor 2 konnte erzielt werden). Zum anderen ermöglicht die Verwendung von keramischen Werkstoffen auf Magnesiumsilikat Basis zur Herstellung des Plasmareaktors und als Werkstoff für die dielektrische Barriere die Senkung der Herstellungskosten eines einzelnen Plasmareaktor ohne Beeinträchtigung der elektrischen Eigenschaften des Reaktors.

Eine weitere Optimierung der Leistungseinkopplung in das Plasma zur Bereitstellung eines stöchiometrischen [NO]/[NO₂] –Verhältnisses am Eingang des SCR-Katalysators, sowie die Weiterentwicklung von silberhaltigen Katalysatoren zur NO_x-Umsetzung im „HC-SCR-Verfahren“ könnten Gegenstand von weiteren Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der plasmagestützten Abgasnachbehandlung sein.

Anhang

A Dielektrische Verluste

Zwei wesentliche Erscheinungen finden unter Einwirkung einer elektrischen Feldstärke statt. Zum einen sind es die Polarisierungseffekte und zum anderen die dielektrischen Effekte.

Die Polarisierungseffekte sind auf die Ausrichtung oder Verschiebung von Ladungsträgern durch das elektrische Feld zurückzuführen. Man unterscheidet zwischen 3 Polarisierungstypen:

- Die Elektronen-Polarisation: Sie ist bei allen Stoffen vorhanden, da alle Stoffe Elektronen enthalten. Unter dem Einfluss des elektrischen Feldes verschieben sich die negativen Elektronenhüllen gegenüber den positiven Kernen. Die Elektronenpolarisation verläuft spontan, trägheitslos und ist völlig reversibel; d.h. so bald die Einwirkung des elektrischen Feldes aufhört, rutscht die Elektronenhülle sofort zu ihrer Normallage zurück.
- Die Ionenpolarisation: Sie ist nur bei unpolaren Stoffen vorhanden. Sie tritt auf, wenn Werkstoffe Ionen enthalten (Keramik, Porzellan, Glas und Glimmer..). Hierbei verschieben sich die Ionen als geladene Masseteilchen. Die Ionenverschiebung verläuft nicht spontan, sie benötigt eine gewisse Verschiebungszeit (Relaxation); dieser Vorgang ist ebenfalls reversibel.
- Die Dipol-Polarisation: Sie ist bei polaren Stoffen vorhanden. Diese Polarisierungsercheinung wird auch Orientierungs-Polarisation genannt und setzt die Anwesenheit von Dipolen, d.h. Molekülen voraus. Im elektrischen Feld drehen sich die Dipole nach der Feldrichtung. Nach Abschalten des Feldes drehen sich die Dipole wieder in ihre Ausgangslage zurück. Die Anwesenheit von polarisierten Teilchen in einem

Stoff hat einen direkten Einfluss auf seine Permittivität ϵ_r : letztere ist umso größer, je mehr polarisierte Teilchen die Volumeneinheit eines Stoffes enthält und je größer die Dipolmomente sind.

Die Polarisation wird in As/m^2 definiert. Ein Maß für die Polarisation ist die Permittivitätszahl ϵ_r . Von der elektrischen Polarisation P hängt der Verlustfaktor $d = \tan \delta$ ab.

→ Die Polarisation ist bei Kondensatoren erwünscht (Effekt) und bei Isolierungen unerwünscht (Verluste).

→ Die elektrische Polarisation P ist die elektrische Flussdichte minus elektrische Flussdichte im leeren Raum.

Der Verlustfaktor $d = \tan \delta$ ist das Verhältnis von Wirkstrom zu Blindstrom. Ändert sich die Richtung des elektrischen Feldes E , dann ändert sich auch im Dielektrikum die Verschiebungs- und Drehrichtung der Ladungen. Im Takte der angelegten Frequenz ändert sich im Werkstoff die Polarisationsrichtung. Dies erfordert eine Arbeit durch einen Wirkstrom I_w , der sich bei den molekularen Dipoldrehungen z.T. in Reibungswärme umwandelt und einen Verlust bedeutet. Neben dem erwünschten Verschiebungsstrom I_b im Dielektrikum des Kondensators, der die angelegte Spannung um $\pi/2$ voreilt (Verlustloser Idealkondensator), fließt also ein zusätzlicher Wirkstrom I_w , der mit der angelegten Spannung phasengleich ist. Beide Ströme überlagern sich und bilden den Gesamtstrom I .

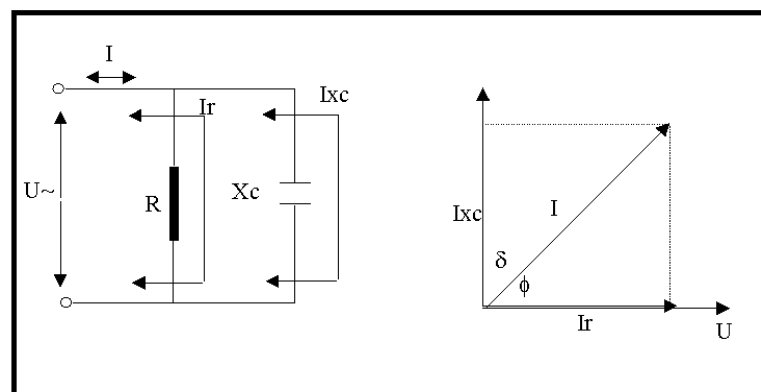


Abbildung A.1 : Ersatzschaltbild eines Kondensators mit dielektrischen Verlusten

Dieser Gesamtstrom hat einen Phasenwinkel ϕ zwischen 0 und $\pi/2$, und wird durch den Komplementwinkel δ zu 90° ergänzt. Das Verhältnis von Wirkstrom zu Blindstrom I_w / I_b nennt man den Verlustfaktor d , weil mit ansteigendem Wirkstrom der Strom-

verbrauch wächst. Der Verlustfaktor $d = \tan \delta$ ist Frequenzabhängig und umso kleiner, je größer Frequenz, elektrischer Widerstand ρ und Permittivitätszahl ϵ_r des Dielektrikums sind.

Die folgende Formel zeigt die gerade genannten Zusammenhänge auf:

$$\tan \delta = \frac{\kappa}{\omega \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r} = \frac{1}{\omega} \cdot \frac{1}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \rho}$$

Die Ermittlung der dielektrischen Verluste in Prozent zur einfachen Abschätzung erfolgt nach:

$$\text{Verluste [\%]} = \frac{|I_w|}{\sqrt{I_b^2 + I_w^2}} \cdot 100 = \frac{\tan \delta}{\sqrt{1 + (\tan \delta)^2}} \cdot 100$$

Somit sind die wichtigsten Aspekte, die mit der Anwesenheit eines Dielektrikums verbunden sind, kurz zusammengefasst.

B Leistungsberechnung

Die Berechnung der in den Plasmareaktor eingekoppelten Leistung ist für eine fundierte und vor allem zielführende Beurteilung der Messergebnisse von großer Bedeutung. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die gemessenen Werte für Strom und Spannung an den Klemmen des Plasmareaktors (Elektroden) zur Leistungsberechnung verwendet. Die Strommessung erfolgte mit Hilfe einer Stromspule F65 der Firma FCC²². Für die Spannungsmessung wurde ein Hochspannungstastkopf der Firma Tektronix²³ eingesetzt.

Viele Oszilloskope ermöglichen das direkte Ablesen der Leistungswerte ohne Rechenaufwand. Zur Sicherheit ist aber eine analytische Ermittlung der Leistungswerte aus den erfassten Strom- und Spannungswerte notwendig. Diese analytische Ermittlung basiert auf die Definition der elektrischen Leistung als Produkt von Strom und Spannung. Beim Pulsbetrieb ist eine Unterscheidung zwischen der momentanen Leistung und der mittleren Leistung notwendig.

Die allgemeine Formel für die mittlere Leistung lautet :

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T U(t) \cdot I(t) dt$$

wobei T dem zeitlichen Abstand zwischen 2 Pulsen entspricht.

Um diese Formel aus den vorhandenen Messdaten herzuleiten, geht man wie folgt vor: Entweder verwendet man die Rechteckregel zum Integrieren, dabei werden die einzelnen Werte der Leistung mit dem Zeitraster Δt multipliziert und anschließend aufsummiert. Die so berechnete Summe wird dann durch die Periode T geteilt.

²² Die Sonde hat eine Bandbreite von 100kHz - 1GHz und erfasst Stromspitzen bis zu 100 A

²³ Der Tastkopf hat einen Innenwiderstand von 1 M Ω und einen Umrechnungsfaktor von 1: 1000 und kann Spannungsspitzen von bis zu 30 kV erfassen

$$P = \frac{1}{T} \sum_0^T U(t) \cdot I(t) \cdot \Delta t$$

Oder man verwendet die Trapezregel. Dabei werden die Mittelwerte zwei aufeinanderfolgenden Messwerten addiert mit Zeitraster Δt multipliziert und anschließend durch die Periode T geteilt.

Die Leistungsangaben in dieser Arbeit wurden mit Hilfe der Rechteckregel berechnet und mit den im Oszilloskop angegebenen Werten verglichen.

C Umrechnung der NO_x-Abbauenergie in eV/NO

Die NO_x-Abbauenergie wird bevorzugt in eV/NO angegeben und bezeichnet die zum Abbau eines NO_x-Moleküls einzukoppelnde Energie. Diese Angabe hängt von der eingekoppelten Leistung P in W, des Gasflusses in \dot{V} in l / min und von der Anzahl der abgebauten NO_x-Moleküle.

Unter Normbedingung von Druck und Temperatur beträgt das molare Volumen eines Gases 22,4 l/Mol. Aus der Avogadrozahl geht hervor, dass ein Mol $6,022 \cdot 10^{23}$ Teilchen umfasst.

Für P = 1W und $\dot{V} = 1$ l/min ergibt sich für die spezifische Energie:

$$E = \frac{P}{\dot{V}} = 60 \frac{\text{Ws}}{\text{l}} = 60 \frac{\text{J}}{\text{l}}$$

In eV/Teilchen heißt das:

$$E = \frac{\frac{\text{J}}{22,4 \text{ mol}}}{\frac{1,602 \cdot 10^{-19}}{6,022 \cdot 10^{23}}} = 60 \frac{1,602 \cdot 10^{-19}}{6,022 \cdot 10^{23}} = 13,931 \cdot 10^{-3} \frac{\text{eV}}{\text{Teilchen}}$$

Dieser Wert berücksichtigt alle Teilchen im Gasvolumen. Wenn nun die Umrechnung auf den Energiebedarf zum Abbau eines 1 ppm (1 Teilchen pro 10⁶ Gasteilchen) NO_x beschränkt wird, dann muss die Energie berücksichtigt werden, die für 10⁶ Teilchen eingekoppelt wird. D.h. bei einer spezifischen Energie von 60 J/L werden $13,931 \cdot 10^3$ eV in 10⁶ Teilchen eingekoppelt, um 1 ppm NO_x zu entfernen.

Für die spezifische Abbauenergie ergibt sich dann:

$$E[\text{eV/NO}] = \frac{13,931 \cdot 10^3 \text{ eV/NO}}{60 \text{ J/l}} \cdot \frac{E [\text{J/l}]}{\Delta \text{NO}_x [\text{ppm}]} = 232 \cdot \frac{E [\text{J/l}]}{\Delta \text{NO}_x [\text{ppm}]} \left[\frac{\text{eV}}{\text{NO}_x} \right]$$

Aus:

1 g NO entspricht 0,033 Mol-NO

1 g NO entspricht $0,033 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}$ NO-Moleküle

und der spezifischen Abbaupenergie folgt:

1 eV/NO \rightarrow 3180 J/g-NO \rightarrow 3,18 MJ/kg-NO \rightarrow 0,88 kWh/kg-NO

Auch die zur Herleitung der eV/NO-Angabe verwendete spezifische Energie kann einen Hinweis auf den Kraftstoffmehrverbrauch enthalten [54].

Angenommen ein Dieselmotor produziert einen Abgasvolumenstrom von 1,4 l/s pro 1 kW Motorleistung. Eine spezifische Energie von 10 J/L, die in das Plasma einzukoppeln wäre, würde 1,4 % der Motorleistung²⁴ entsprechen. Bei einem elektrischen Wirkungsgrad der Hochspannungsversorgungseinheit von beispielsweise 70 % müssen dann 2 % der Motorleistung für die Plasma-Einheit abgekoppelt werden. Der daraus entstandene Kraftstoffmehrverbrauch liegt in der selben Größenordnung von 2 %.

²⁴ $E[\text{J/l}] = \frac{P[\text{W}]}{\dot{V}[\text{l/s}]}$

D Plasmachemische Reaktionen

Im Plasmavolumen können Reaktionen zwischen unterschiedlichen Elementen stattfinden. Zusammengefasst können sie wie folgt aufgelistet werden:

1 Elektron / Molekül Reaktionen:

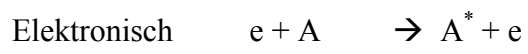
Anregung:	$e + A_2 \rightarrow A_2^* + e$
Dissoziation:	$e + A_2 \rightarrow 2A + e$
Anlagerung:	$e + A_2 \rightarrow A_2^-$
Dissoziative Anlagerung	$e + A_2 \rightarrow A^- + A$
Ionisation	$e + A_2 \rightarrow A_2^+ + 2e$
Dissoziative Ionisation	$e + A_2 \rightarrow A^+ + A + e$
Rekombination	$e + A_2^+ \rightarrow A_2$
Abtrennung	$e + A_2^- \rightarrow A_2 + 2e$

2 Atom / Molekül Reaktionen:

Penning Dissoziation	$M^* + A_2 \rightarrow 2A + M$
Penning Ionisation	$M^* + A_2 \rightarrow A_2^+ + M + e$
Ladungsübertrag	$A^+ + B \rightarrow B^+ + A$
Ionenrekombination	$A^- + B^+ \rightarrow AB$

3 Zerlegung:

Elektronisch	$e + AB \rightarrow A + B + e$
Atomar	$A^* + B_2 \rightarrow AB + B$

4 Synthese:

E Normierte Fahrzyklen

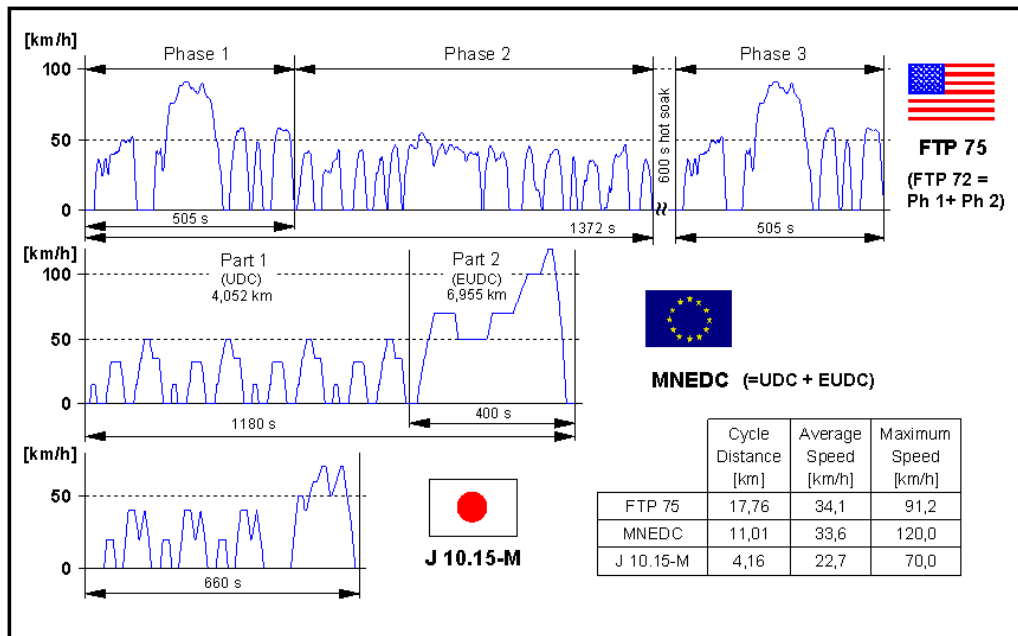


Abbildung E 1: Europäische, japanische und amerikanische Fahrzyklen im Überblick (Quelle: Robert Bosch GmbH)

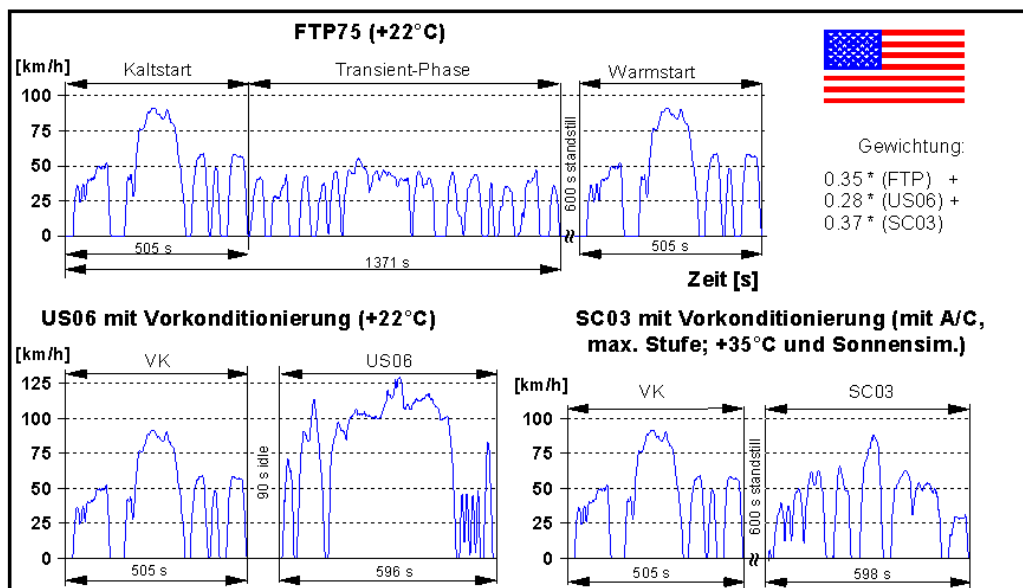


Abbildung E 2: Amerikanische FTP75 und US06 und SC03 Fahrzyklen (Quelle: Robert Bosch GmbH)

8 Literaturverzeichnis

- [1] Eastwood, P., „*Critical Topics in Exhaust Gas Aftertreatment*“, Research Studies Press LTD, 2000.
- [2] Pfeifer, W. „*Impulstechnik*“, Studienbuecher der technischen Wissenschaften, Carl Hanser Verlag Muenchen Wien, 1976.
- [3] Fischer, H. „*Werkstoffe in der Elektrotechnik*“, Lehrbuecher der Technik, Carl Hanser Verlag Muenchen Wien, 1987
- [4] Muench, W.V. „*Werkstoffe der Elektrotechnik*“, Teubner Studienskripte, 1989
- [5] Klein, M. „*Barrierenentladung zur Entstickung motorischer Abgase*“, Dissertation, Universität Fridericiana Karlsruhe, Deutschland 1995.
- [6] Penetrante, B.M., Merrit, B.T., Pitz, W.J., Vogtlin, G.E., Hsiao, M.C., Wallman, P.H. „*Comparison of Electrical Discharge Techniques for Nonthermal Plasma Processing of NO in N₂*“, IEEE Transactions on Plasma Science, Vol. 23, NO. 4, pp. 679-687, August 1995.
- [7] „*Brevier Technischer Keramik*“, Verband der keramischen Industrie e.V.
- [8] Kappes, T., Schiene, W., Hammer, T. „*Energy Balance of Dielectric Barrier Discharge for Hydrocarbon Steam Reforming*“, 8th international Symposium on high Pressure low Temperature Plasma Chemistry, Pühajärve/Estonia, pp. 196-200, July 21-25 2002.
- [9] Penetrante, B.M., Merrit, B.T., Pitz, W.J., Vogtlin, G.E., Hsiao, M.C. „*Effect of Hydrocarbons on Plasma Treatment of NO_x*“, Diesel Engine Emissions Reduction Workshop, San Diego, California, July 1997.

- [10] Penetrante, B.M., Brusasco, R.M., Merrit, B.T., Pitz, W.J., Vogtlin, G.E., Kung, M.C., Kung, H.H., Wan, C.Z., Voss, K.E. „*Plasma-Assisted Catalytic Reduction of NO_x*“ SAE (Society of Automotive Engineers) Fuels and Lubricants Meeting, San Francisco, CA, October 1998.
- [11] Wolf, O. „*Experimentelle Untersuchungen an dielektrisch behinderten Entladungen zur Schadstoffentfernung aus Abgasen*“, Dissertation, Universität Fridericiana Karlsruhe, Deutschland, 2000.
- [12] Mueller, W., Heilig, D., Meyer, S., Porten, G. „*Investigations of NO_x-Reduction in the Exhaust of Diesel Engines by Selective Catalytic Reduction with Urea*“, Combust. Sci. And Tech, Vol. 153, pp. 313-324, 2000.
- [13] Penetrante, B. M. „*Exhaust Aftertreatment Using Plasma-Assisted Catalysis*“, Clean Fuels Conference 2000 San Diego, CA, February 2000.
- [14] Meunier, F.C., Ukropec, R., Stapleton, C., Ross, J.R.H. „*Effect of the Silver loading and some other experimental parameters on the selective reduction of NO with C₃H₆ over Al₂O₃ and ZrO₂-based Catalysts*“, Applied Catalysis B: Environmental 30, pp. 163-172, 2001.
- [15] Hoard, J. „*Plasma-Catalysis for Diesel Exhaust Treatment: Current State of the Art*“, Society of Automotive Engineers, SAE Technical paper 2001-01-0185, SP 1581, pp. 41-53, 2001.
- [16] Khacef, A., Cormier, J.M., Pouvesle, J.M., Gorce, O., Jurado, H., Thomas, C., Djéga-Mariadassou, G., Calvo, S., Lendresse, Y. „*Plasma-Catalyst System for NO_x Remediation in simulated Lean Exhaust*“, 8th international Symposium on high Pressure low Temperature Plasma Chemistry, Pühajärve/Estonia, pp. 296-302, July 21-25 2002.
- [17] Trompeter, F.J., „*Barrierentladung zum Abbau von Schadstoffen in motorischen Verbrennungsabgasen*“, Dissertation, RWTH Aachen, Deutschland, 2001.

- [18] Takaki, K., Muaffaq, A., Jani, A., Fujiwara, T. „*Oxidation and Reduction of NO_x in Diesel-Engine Exhaust by Dielectric Barrier Discharge*“, Pulsed Power Conference, 1999. Digest of Technical Papers. 12th IEEE International, Vol.2, pp. 1480-1483, June 1999.
- [19] Kim, H.H., Wu, C., Kinoshita, Y., Takashima, K., Katsura, S., Mizuno, A. „*The Influence of Reaction Conditions on SO₂ Oxidation in a Discharge Plasma Reactor*“, IEEE Transactions on Industry Applications, Vol. 37, No. 2, pp. 480-487, March/April 2001.
- [20] Samaranayake, W.J.M., Miyahara, Y., Namihira, T., Katsuki, S. „*Pulsed Power Production of Ozone in O₂/N₂ in a Coaxial Reactor without Dielectric Layer*“, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 8, No. 5, pp. 826-831, October 2001.
- [21] Kuenkel, C. „*Catalytic Reduction of NO_x on Heavy-Duty Trucks*“, Doctoral Thesis, Department of Chemical engineering II, Lund University, Sweden, 2001.
- [22] Stevenson, S.A., Vartuli, J.C. „*The selective Catalytic Reduction of NO₂ by NH₃ over HZSM-5*“, Journal of Catalysis 208, pp. 100-105, 2002.
- [23] Khacef, A., Cornier, J.M., Pouvesle, J.M. „*NO_x Remediation in Oxygen-rich Exhaust gas using atmospheric Pressure, non-Thermal Plasma generated by a pulsed nanosecond dielectric barrier discharge*“, J. Phys. D: Appl. Phys. 35, No. 13, pp. 1491-1498, 2002.
- [24] Goralski, C.T., Schneider, W.F. „*Analysis of the thermodynamic feasibility of NO_x decomposition catalysis to meet next generation vehicle NO_x Emission Standards*“, Applied Catalysis B: Environment 37, No. 4, pp. 263-277, July 2002.
- [25] Rajanikanth, B.S., Ravi, V. „*Pulsed Electrical Discharges Assisted Dielectric Pellets/Catalysts for Diesel Engine Exhaust Treatment*“, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 9, No. 4, pp. 616-626, August 2002.

- [26] Takaki, K., Kudo, S., Kato, S., Mukaigawa, S., Fujiwara, T. „**Multipoint Barrier discharge for removal of NO_x from Diesel Engine Exhaust**“, IEEE Transactions on Plasma Science, Vol. 29, No. 3, pp. 518-523, June 2001.
- [27] Shiiba, N., Nakahara, S., Itoyama, K. „**On Decomposition of CH_4 and CO_2 by Barrier Discharge**“, Pulsed Power Plasma Science, 2001. IEEE Conference Record Abstracts, pp. 314, June 2001.
- [28] Kim, H.H., Prieto, G., Takashima, K., Shinji, K., Mizuno, A. „**Performance evaluation of discharge Plasma Process for gaseous pollutant removal**“, Journal of Electrostatics 55, pp. 25-41, May 2002.
- [29] Cavataio, J., Gulari, E. „**Selective Catalytic Reduction of Nox Over Silver and Platinum Alumina Catalysts**“, as presented during the CLEERS Workshop in Cooperation between the University of Michigan and Ford Motor Company, May 2002.
- [30] Glarborg, P., Alzueta, M.U., Kjaergaard, K., Dam-Johansen, K. „**Oxidation of formaldehyde and its interaction with nitric oxide in a Flow reactor**“, Combustion and Flame 132, pp. 639-651, March 2003.
- [31] Krummenacher, J.L., West, K.N., Schmidt, L.D. „**Catalytic partial Oxidation of higher Hydrocarbons at millisecond contact times: decane, Hexadecane and Diesel Fuel**“, Journal of Catalysis 215, pp. 332-343, April 2003.
- [32] Eraenen, K., Linfors, L.E., Klingstedt, F., Murzin, D.Y. „**Continuous reduction of NO with octane over a Silver / Alumina Catalyst in oxygen-rich exhaust gases: combined heterogeneous and surface-mediated homogeneous reactions**“, Journal of Catalysis 219, pp. 25-40, October 2003.
- [33] Kaspar, J., Fornasiero, P., Hickey, N. „**Automotive catalytic converters: current status and some perspectives**“, Catalysis Today 77, pp. 419-449, 2003.

- [34] Kogelschatz, U. „*Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications*“, Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 23, No. 1, pp. 1-46, March 2003.
- [35] Shin, H.H., Yoon, W.S. „*Effect of Hydrocarbons on the Promotion of NO-NO₂ Conversion in Non Thermal Plasma DeNO_x Treatment*“, International Fuels & Lubricants Meeting & Exposition, , Baltimore, MD, USA, SP-1566 October 2000
- [36] Walz, C. „*NO_x-Minderung nach dem SCR-Verfahren: Untersuchungen zum Einfluss des NO₂-Anteils*“, Dissertation, Universität Fridericiana Karlsruhe, Deutschland, 2000.
- [37] Lee, Y.H., Chung, J.W., Choi, Y.R., Chung, M.H., Namkung, W., „*NO_x Removal Characteristics in Plasma plus Catalyst Hybrid System*“, Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 24, No. 2, pp. 137-154, June 2004.
- [38] Weisweiler, W., „*Entfernung von Stickstoffoxiden aus Sauerstoff enthaltenden Automobil-Abgasen*“, Chemie Ingenieur Technik (72), S. 441-449, Mai 2000.
- [39] Ueda, M., Itoh, Y., Shinjoh, H., Nakakita, K., Arakawa, M. „*A Concept of Plasma Assisted Catalyst System Using a DeNO_x Catalyst for an Automobile Diesel Engine*“, SAE International 2004-01-1834, Conference on Fuel and lubricants Vol. 4, pp. 787-794, June 2004.
- [40] Itoh, Y., Ueda, M., Shinjoh, H., Yokota, K., Nakatika, K., Arakawa, M., „*NO_x Reduction Behavior on Catalysts with Non-Thermal Plasma in Simulated Oxidizing Exhaust Gas*“, SAE International 2004-01-1833, Conference on Fuel and lubricants Vol. 4, pp. 780-786, June 2004.
- [41] Jacob, E., „*NO_x-Verminderung für Nutzfahrzeugmotoren mit Harnstoff-SCR-Kompaktsystemen (Gesteuerter Dieselkatalysator, GD-Kat)*“, VDI Fortschrittberichte 19. Internationales Wiener Motorensymposium , Mai 1998.

[42] Meunier, F.C., Breen, J.P., Zuzaniuk, V., Olsson, M., Ross, J.R.H., „**Mechanistic Aspects of the Selective Reduction of NO by Propene over Alumina and Silver-Alumina Catalysts**“, Journal of Catalysis Nr. 187, pp. 493-505, 1999.

[43] Orlandini, I., Riedel, U., Warnatz, J., „**Reaktionsmechanismen und Simulation der Reaktiven Strömung im Plasmareaktor**“, Grundlagen zur Verminderung von Emissionen und Kraftstoffverbrauch, VDI-Technologiezentrum Physikalische Technologien, Düsseldorf pp. 211-218, 2000.

[44] Hemingway, M.D., Goulette, D., Ripley, G., Thoreson, T., Kupe, J., Herling, D., Baskaran, S., Smith, M., Lessor, D., Virden, J., „**Evaluation of a Non-Thermal Plasma System for Remediation of NO_x in Diesel Exhaust**“, Society of Automotive Engineers, 1999-01-3639, International Fuels & Lubricants Meeting & Exposition, Toronto, ON, CANAD, October 1999

[45] Mizuno, A., Shimizu, K., Chakrabarti, A., Dascalescu, L., Furuta, S. „**NO_x Removal Process Using Pulsed Discharge Plasma**“, IEEE Transactions on Industry Applications, Vol. 31, N^o. 5, pp. 957-963, September/October 1995.

[46] Hoard, J., Laing, P., Balmer, M.L., Tonkyn, R., „**Comparison of Plasma-Catalyst and Lean NO_x Catalyst for Diesel NO_x Reduction**“, Society of Automotive Engineers, 2000-01-2895, International Fuels & Lubricants Meeting & Exposition, Baltimore, MD, USA. SP 1566, October 2000.

[47] Herling, D., Smith, M., Hemingway, M., Goulette, D., Silvis, T., „**Evaluation of Corona Reactors of several Geometries for a Plasma Assisted Nitrogen Oxides Emission Reduction Device**“, Society of Automotive Engineers, 2000-01-2899, International Fuels & Lubricants Meeting & Exposition, Baltimore, MD, USA. SP 1566, October 2000.

[48] Hoard, J., Balmer, M.L., „**Analysis of Plasma-Catalysis for Diesel NO_x Remediation**“, Society of Automotive Engineers 982429, International Fall Fuels and Lubricants Meeting and Exposition, San Francisco, CA, USA, , October 1998.

- [49] Oda, T., Kato, T., Takahashi, T., Shimizu, K., „*Nitric Oxide Decomposition in Air by Using Nonthermal Plasma Processing with Additives and Catalyst*“, IEEE Transactions on Industry Applications, Vol. 34, N°. 2, pp. 268-272, March/April 1998.
- [50] Lepperhoff, G., Scharr, D., Neff, W., Trompeter, F.-J., Pochner, K., „*Exhaust Emission Reduction of Combustion Engines by Barrier Discharge – A new Reactor/Generator System*“, Society of Automotive Engineers, SAE 1999-01-3638, 1999.
- [51] Feng, R., Castle, G.S.P., Jayaram, S., „*Automated System for Power Measurement in the Silent Discharge*“, IEEE Transactions on Industry Applications, Vol. 34, N°. 3, pp. 563-570, May/June 1998.
- [52] Reizig, M., Brück, R., Konieczny, R., Treiber, P., „*New Approaches to Catalyst Substrate Application for Diesel Engines*“, Society of Automotive Engineers, 2001-01-0189, SP-1582, March 2001.
- [53] „*Catalytic Coating & Materials*“, Dieselnet.com, Revision 1998.08c
- [54] „*Plasma Exhaust Treatment*“, Dieselnet.com, Revision 2000.12a
- [55] Walter, M., „*Experimentelle plasmaphysikalische Untersuchungen an dielektrisch behinderten Entladungen zum Schadstoffabbau in Dieselabgas*“, Diplomarbeit, Lichttechnisches Institut der Universität Fridericiana Karlsruhe 1998.
- [56] Calo, J.M., „*Development of High Activity, Catalytic Systems for NO_x Reduction*“, Final technical Report from the Brown University for the US Department of Energy, September 2001.
- [57] „*Selective Catalytic Reduction*“, Dieselnet.com, Revision 2002. 05
- [58] Zrilli, T., „*Theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Zündung im Ottomotor*“, Diplomarbeit, Lichttechnisches Institut der Universität Fridericiana Karlsruhe 2002.

- [59] Ben Yahia, K., „*Hybridmodellierung der Anfangsphase der Zündung einer Gasentladung*“, Dissertation, Universität Fridericiana Karlsruhe, Deutschland, 2002.
- [60] Hippler, R., Pfau, S., Schmidt, M., Schoenbach, K.H., „*Low Temperature Plasma Physics fundamental aspects and application*“, Wiley-VCH Verlag GmbH Berlin, 2001.
- [61] Schmitz, B., „*Modellierung von Ladungsentwicklung von elektrischen Barrieren-Entladungen*“, Dissertation, Universität Fridericiana Karlsruhe, Deutschland, 1996.
- [62] Bauer, I., „*Experimentelle und numerische Untersuchungen zur Strukturbildung in dielektrischen Barrierenentladungen*“, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Deutschland, 2000.
- [63] „*Future Diesel: Abgasgesetzgebung PkW, leichte Nfz und LkW- Fortschreibung der Grenzwerte bei Dieselfahrzeugen*“, Umweltbundesamt, Berlin, Juli 2003.
- [64] Walsh, M.P., „*Global Trends in Diesel Emissions Regulation – A 2001 Update*“, SAE international (2001-01-0183), SP 1581, pp. 1-22, March 2001.
- [65] Hori, M., Oguchi, M., „*Feasibility Study of Urea SCR Systems on Heavy Duty Commercial Vehicles*“, SAE international (2004-01-1944) Fuel and lubricants Conference 2004, Vol.3, pp. 1162-1168, 2004.
- [66] Hammer, T., „*Non-Thermal plasma application to the abatement of noxious emissions in automotive exhaust gases*“, Plasma Sources Science and Technology, Vol. 11, A196-A201, August 2002.
- [67] Hackam, R., Akiyama, H., „*Air Pollution Control by Electrical Discharges*“, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 7, No. 5, pp. 654-683, October 2000.

- [68] K. Simonyi, "*Physikalische Elektronik*", B.G. Teubner stuttgart, 1972
- [69] McLarnon, C.R., Penetrante, B.M., „*Effect of Gas Composition on the NO_x Conversion Chemistry in a Plasma*“,” SAE Paper 982433. Presented at SAE International Fall Fuels and Lubricants Meeting and Exposition, San Francisco, CA, Oct. 19, 1998. Society of Automotive Engineers, Inc., Warrendale, PA. Oct. 1998.
- [70] Buchanan, R. C., „*Ceramic Materials for Electronics*”, Marcel Dekker, INC. New York and Basel, 1986.
- [71] Gerthsen, Kneser, Vogel, "*Physik*", Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo 1986.
- [72] Listl, S., „*Experimentelle plasmaphysikalische Untersuchungen an dielektrisch behinderten Entladungen zum Schadstoffabbau in Abgasen*“, Diplomarbeit, Lichttechnisches Institut der Universität Fridericiana Karlsruhe 1996.

Stichwortverzeichnis

- Abgasentstickungsverfahren 17
- Abgasegendruck 34
- Abgasnachbehandlungssystem 3
- Abgasrückführung 17
- Acetaldehyd 65
- Adsorptionsrate 99
- Aldehyde 74, 75, 91
- Alkohole 74, 75
- Aluminiumoxid 35
- Ammoniakdosierung 97
- Anode 27
- Avogadrozahl 128
- Barrierenentladung 25
- Chemisorption
 - assoziative 75
- Co-Adsorption 75
- DC-DC Wandler 37
- Desorptionsrate 99
- Dielektrikum 25, 28, 124
- Dielektrizitätskonstante 30, 33
- Dipol-Polarisation 123
- Dispersion 78
- Drei-Wege-Kat 18
- Durchschlag
 - elektrischer 21
- Edelmetalle 77
- Einsatzspannung 55
- Elektronen 25, 27, 28, 41, 49, 123
 - Anlagerung 28, 130
 - dichte 27
- Elektronenpolarisation 123
- Emission
 - Feld 23
 - Photo 23
 - Thermo 23
- Energieaustausch 51
- Energiebedarf 42
- Entladungsspalt 34
- Feedverhältnis 62, 118
- Feldstärke
 - Lösch 28
 - reduzierte 40, 41, 51, 54, 55, 59
- Fußpunktfläche 26, 41
- Gasentladung 25, 53
- Gastemperatur 76
- Glimmentladungen 49
- Harnstoff 96
- HC-SCR 73
- Hochspannungsimpuls 38
- Hochspannungsquelle 36
- Hochspannungsversorgung 37
- Hydrolyseverfahren 96
- Impulsgenerator 37
- Impulswiederholffrequenz 44
- Induktivität 38
- Ionenpolarisation 123
- Ionisation
 - Photo 22
 - Prozesse 21
 - Stoß 22
 - thermische 21
- Kaltstartphase 73
- Kapazität 38
- Kathode 28
- Leistungsbedarf 104
- Lichtenbergfiguren 27

-
- Look-up Tabelle 104
 - Magnesiumsilikat 66
 - Metalloxide 77
 - Mikroentladung 25, 26, 28, 29
 - mittlere Freie Weglänge 23
 - Motorische Maßnahmen 17
 - Motronik 18
 - NH₃-SCR 95
 - Niedertemperaturaktivität 95
 - NO_x 16
 - Abbau 58
 - NSR 18
 - Ottomotoren 18
 - Oxidation 52
 - Oxidationsrate 59, 60, 61, 70, 100, 102, 108
 - Oxidkeramik 35
 - Plasmakanal 32
 - Plasmareaktor 33
 - Polarisationseffekte 123
 - Porosität 78
 - Radikale
 - Alkoxy 64, 65
 - Hydroxyl 64
 - Reaktanden 51
 - Reaktorausführungen 34
 - Reaktorgeometrie 19
 - Reaktorkapazität 38
 - Reduktion 52
 - Regeneration 74
 - Schwefeloxide 15
 - SCR 18
 - Selbstterminierung 29
 - Spannungsanstiegszeit 38
 - Sperrkatalysator 97
 - Steilheit 40
 - Steuerungsprogramm 104
 - Stickoxide 15
 - Stoßionisationskoeffizient 23
 - Stromimpuls 38
 - Teilchen
 - schwere 25
 - Temperatur
 - Light-off 68, 74, 117
 - Verbrennung 17
 - Thermoelement 76
 - Townsend
 - Durchschlag 24
 - überstöchiometrisch 97
 - unterstöchiometrisch 97
 - Verlustfaktor 33, 35
 - Verschiebungsdichte 34
 - Vielfilamentbetrieb 26
 - Volumenstrom 79
 - Vorfunkensrecke 40
 - Wabendichte 78
 - Zeolithe 77

Danksagung

Ein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Manfred Neiger für seine Bereitschaft diese Arbeit zu betreuen und für die wertvollen Tipps und Anregungen. Herrn Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Heering und Herrn Prof. rer.nat.Dr.h.c. Manfred Thumm möchte ich für die Übernahme des Korreferats herzlichst danken.

Bei der Robert Bosch GmbH möchte ich mich für die Finanzierung dieser Arbeit bedanken. Für die gute und lehrreiche Zeit auf der Schiller-Höhe möchte ich mich bei all meinen damaligen Kollegen insbesondere bei Ralf Wegst und Bernhard Sprenger bedanken.

„Last but not least“ möchte ich meinen Eltern und meinem Bruder Raouf Zrilli für die großartige Unterstützung und für ihre Geduld danken.

Regensburg, 06.11.2005

Tahar Zrilli