

Dipl.-Ing. Dirk Klaus Feßler

**Modellbasierte
On-Board-Diagnoseverfahren
für Drei-Wege-Katalysatoren**

Dirk Klaus Feßler

**Modellbasierte On-Board-Diagnoseverfahren
für Drei-Wege-Katalysatoren**

Schriften des
Instituts für Regelungs- und Steuerungssysteme
Karlsruher Institut für Technologie

Band 08

Modellbasierte On-Board-Diagnoseverfahren für Drei-Wege-Katalysatoren

von
Dirk Klaus Feßler

Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie
Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, 2010

Impressum

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
KIT Scientific Publishing
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe
www.ksp.kit.edu

KIT – Universität des Landes Baden-Württemberg und nationales
Forschungszentrum in der Helmholtz-Gemeinschaft



Diese Veröffentlichung ist im Internet unter folgender Creative Commons-Lizenz
publiziert: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/>

KIT Scientific Publishing 2011
Print on Demand

ISSN 1862-6688
ISBN 978-3-86644-593-2

Modellbasierte On-Board-Diagnoseverfahren für Drei-Wege-Katalysatoren

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTOR-INGENIEURS

von der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Dirk Klaus Feßler
geboren in Heidelberg

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Mai 2010

Hauptreferent: Prof. Dr.-Ing. Volker Krebs

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Klaus D. Müller-Glaser

Karlsruhe, den 21. Juni 2010

Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Regelungs- und Steuerungssysteme (IRS) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Volker Krebs. Ihm danke ich sehr herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und die Übernahme des Hauptreferats. Mit seiner stetigen Gesprächsbereitschaft schuf er ein hervorragendes Arbeitsklima und gewährte mir dadurch auch die Unterstützung um diese Arbeit anzufertigen. Herrn Prof. Dr.-Ing. Klaus D. Müller-Glaser, dem Leiter des Instituts für Technik der Informationsverarbeitung (ITIV) des KIT, danke ich für sein Interesse an meiner Arbeit und die freundliche Übernahme des Koreferats.

Bei Herrn Florian Wolff bedanke ich mich für die wertvollen wissenschaftlichen Diskussionen. Einen weiteren Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit leistete Herr Matthias Schwaiger, der mir bei Fragen zu \LaTeX stets mit Rat und Tat zur Seite stand. Außerdem danke ich Frau Doris Bickel für die sehr sorgfältige Anfertigung der Zeichnungen und Herrn Dr. Mathias Kluwe für seine beratende Unterstützung.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. Frank Fekler, Herrn Dr. Eberhard Münz, Herrn Dr. Markus Haschka, Herrn Dr. Mathias Kluwe, Herrn Michael Buchholz, Herrn Dr. Lars Niemann und Frau Daniela Wallburg für die sorgfältige Durchsicht dieser Arbeit bzw. Teile davon und ihre konstruktiven Hinweise.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des IRS sowie den Studienarbeitern und Diplomanden möchte ich sehr für ihre gezeigte Hilfsbereitschaft und die ausgezeichnete Zusammenarbeit danken.

Das richtige Arbeitsumfeld und die kompetente fachliche Unterstützung alleine reichen allerdings nicht aus, um im Leben erfolgreich und glücklich zu sein. Hierzu gehört auch das private Umfeld und so ist der Abschluss einer solchen Arbeit der richtige Zeitpunkt, all diesen Menschen ganz herzlich zu danken. Meinem Freundeskreis, der immer für mich da ist. Meinen Eltern Irmgard und Werner Fekler sowie meinem Bruder Frank danke ich von ganzem Herzen für ihren großen Rückhalt und die Unterstützung in meinem bisherigen Leben. Ein ganz besonderer Dank gebührt meiner lieben Frau Stefanie, die mir immer beistand und mich unterstützte. Sie verzichtete mit großem Verständnis zusammen mit unserer wunderbaren Tochter Karla Franziska auf viele gemeinsame Stunden.

Karlsruhe, im Dezember 2009
Dirk Klaus Fekler

„Was wir wissen, ist ein Tropfen;
was wir nicht wissen, ein Ozean.“

*Sir Isaac Newton (1643 – 1727),
englischer Naturforscher und Philosoph*

Für meine Familie

Inhaltsverzeichnis

Abbildungen	vii
Tabellen	xi
1 Einleitung und Übersicht	1
2 Drei-Wege-Katalysatoren	7
2.1 Schadstoffe in Autoabgasen	8
2.2 Aufbau und Funktionsweise von Drei-Wege-Katalysatoren	14
2.3 Cer und dessen Sauerstoffspeicherfähigkeit	20
2.4 Deaktivierung von Drei-Wege-Katalysatoren	23
2.5 Zusammenfassung	26
3 Diagnoseverfahren für Drei-Wege-Katalysatoren	27
3.1 Klassifikation existierender Diagnoseverfahren	27
3.1.1 Signalbasierte Verfahren	28
3.1.2 Modellbasierte Verfahren	28
3.1.3 Wissensbasierte Verfahren	29
3.2 Eigenschaften existierender Diagnoseverfahren für Katalysatoren	29
3.2.1 Katalysatordiagnose mittels Lambda-Sensoren	30
3.2.2 Katalysatordiagnose mittels HC-Sensoren	35
3.2.3 Katalysatordiagnose mittels Temperatur-Sensoren	36
3.3 Neuer modellbasierter On-Board-Diagnoseansatz	37
3.4 Zusammenfassung	40
4 Physikalische Modellierung von Drei-Wege-Katalysatoren	41
4.1 Physikalisch-chemisches Katalysatormodell	42
4.1.1 Massenbilanzen	43
4.1.2 Energiebilanzen	44
4.1.3 Reaktionskinetik	45
4.2 Berücksichtigung der Alterung	56
4.3 Ermittlung der Rohemissionen aus Standard-Fahrzeugsensoren	62
4.3.1 Kennfelder	62
4.3.2 Neuronale Netze	63
4.3.3 Regressionsansätze	65
4.3.4 Physikalisches Modell für die Rohemissionen	69
4.4 Zusammenfassung	75

5	Modellreduktion zur On-Board-Diagnose	77
5.1	Reduktion der Modellgleichungen	78
5.2	Spektrale Verfahren zur Ordnungsreduktion	80
5.2.1	Proper Orthogonal Decomposition	81
5.2.2	Tschebyscheff-Differentiation	87
5.3	Modell für die Katalysator On-Board-Diagnose	93
5.4	Zusammenfassung	96
6	Identifikation von Parametern des Katalysatormodells	99
6.1	Optimierungsverfahren zur Identifikation	101
6.1.1	Gradientenverfahren	101
6.1.2	Genetische Algorithmen	103
6.1.3	Partikelschwarm-Optimierung	103
6.2	Ermittlung der Modellparameter	105
6.2.1	Verwendung von Herstellerdaten	105
6.2.2	Parameteridentifikation	112
6.3	Messdaten zur Identifikation	115
6.4	Ergebnisse der Modellidentifikation	119
6.5	Zusammenfassung	124
7	Modellbasierte Katalysatordiagnose	127
7.1	Verwendung eines „Grenzkatalysators“	128
7.2	Zustandsschätzung mittels Moving Horizon Estimation	129
7.2.1	Anfangsgewichtsbestimmung	131
7.2.2	Mehrzielverfahren	134
7.2.3	Verallgemeinertes Gauß-Newton-Verfahren	135
7.3	Zustandsschätzung mittels eines Sigma-Punkt-Kalman-Filters	136
7.3.1	Lineares Kalman-Filter	137
7.3.2	Erweitertes Kalman-Filter	142
7.3.3	Sigma-Punkt-Kalman-Filter	143
7.3.4	Erweiterung des Sigma-Punkt-Kalman-Filters	149
7.4	Ergebnisse und Diskussion der neuen Diagnoseverfahren	152
7.4.1	„Grenzkatalysator“	152
7.4.2	Moving Horizon Estimation	156
7.4.3	Constrained Sigma-Punkt-Kalman-Filter	158
7.5	Zusammenfassung	164
8	Zusammenfassung	165

A	Notation	169
B	Herleitungen	175
B.1	Massenbilanzen für den Kanalhohlraum	175
B.2	Massenbilanzen für den Festkörper	177
B.3	Energiebilanz für den Kanalhohlraum	178
B.4	Energiebilanz für den Festkörper	180
B.5	Alterungsterm für den Katalysator	182
B.6	Berechnung des Abgas-Massenstroms	183
B.7	Berechnung der stöchiometrischen Koeffizienten	185
B.8	Stöchiometrisches Luft/Kraftstoff-Verhältnis	187
B.9	Herleitung der Proper Orthogonal Decomposition	189
B.10	Herleitung der erweiterten Proper Orthogonal Decomposition	191
B.11	Herleitung des Umrechnungsfaktors $(-2/\ell)$	193
B.12	QR-Zerlegung	194
B.13	Cholesky-Zerlegung	196
C	Modellparameter	197
	Literatur	203

Abbildungen

1.1	Carl Benz	1
2.1	U.S.-Gesetzesvorgabe: Federal Test Procedure 75 (FTP 75)	12
2.2	EU-Gesetzesvorgabe: Neuer Europäischer Fahrzyklus (NEFZ)	12
2.3	Aufbau und Struktur eines Drei-Wege-Katalysators	15
2.4	Blick in das Innere eines Drei-Wege-Katalysators	16
	(a) Innere Struktur eines Drei-Wege-Katalysators	16
	(b) Vergrößerte Darstellung der inneren Struktur	16
2.5	Funktionsweise eines Drei-Wege-Katalysators	17
2.6	Konvertierungsrate als Funktion von λ	19
2.7	Aufbau einer λ -Regelung	19
2.8	Typische Anordnungen von Drei-Wege-Katalysatoren im Fahrzeug	22
	(a) Katalysator am Unterboden des Fahrzeugs	22
	(b) Katalysator in Motornähe	22
	(c) Vorkatalysator und Unterboden-Katalysator in Serie	22
2.9	Atomare und kristalline Wanderung	25
2.10	Einschlüsse von Edelmetallpartikeln	25
3.1	Messverläufe der λ -Signale bei Rechteck-Schwingungen um $\lambda = 1$	31
	(a) 1. Halbschwingung: Sauerstoffspeicherung durch das Cer	31
	(b) 2. Halbschwingung: Sauerstoffabgabe durch das Cer	31
3.2	Zeitverzögerung als Funktion der Sauerstoffspeicherfähigkeit (SSF)	32
3.3	Messsignal bei idealem und realem λ -Sensor am Katalysatorausgang	33
3.4	„Hockey Stick“-Kurve	35
3.5	Neues Diagnoseverfahren mit einem „Grenzkatalysator“-Modell	39
3.6	Neues Diagnoseverfahren mit einem Zustandsschätzer	39
4.1	Sintern der bei den Reaktionen aktiven Metallpartikel	57
4.2	Zeitlicher Verlauf von A_{akt} bei steigender T_s und konstantem $\lambda = 1$	58
4.3	Struktur des Katalysatormodells mit seinen Ein-/Ausgangsgrößen	61
4.4	Realisierung eines künstlichen Neurons	64
4.5	Multilayer-Perceptron mit einer verdeckten Schicht	65
4.6	Ergebnis der HC ⁱⁿ -Emissionen mittels Regressionsansatz	68
	(a) Identifikationsergebnis der HC ⁱⁿ -Emissionen	68
	(b) Ausschnitt des Identifikationsergebnisses der HC ⁱⁿ -Emissionen	68

4.7	Struktur des Katalysatormodells mit dem Rohemissionsmodell	69
5.1	Lösung der Abgastemperatur mit dem erweiterten POD-Verfahren	86
5.2	Zeitlicher Verlauf der Abgastemperatur am Katalysatorausgang	86
5.3	(Gauß-) Tschebyscheff-Lobatto-Punkte	87
5.4	Lösung der Abgastemperatur mit der Tschebyscheff-Differentiation	91
5.5	Zeitlicher Verlauf der Abgastemperatur am Katalysatorausgang	91
6.1	Strukturbild zur Identifikation	100
6.2	Gradientenverfahren	102
6.3	Partikelschwarm-Optimierung	104
6.4	Innere Aufbau eines Drei-Wege-Katalysators	106
6.5	Messaufbau am Motorprüfstand	115
6.6	Messgrößen zur Identifikation	116
	(a) CO-Konzentrationen am Ein- und Ausgang des Katalysators	116
	(b) HC-Konzentrationen am Ein- und Ausgang des Katalysators	116
	(c) NO _x -Konzentrationen am Ein- und Ausgang des Katalysators	117
	(d) Abgastemperatur am Ein- und Ausgang des Katalysators	117
6.7	Durchbrüche der Schadstoffkonzentrationen	118
	(a) CO-Durchbrüche	118
	(b) NO _x -Durchbrüche	118
6.8	Vergleich der Größen von Messung und identifiziertem Modell	121
	(a) Vergleich von Messung und identifiziertem Modell der CO-Emissionen	121
	(b) Vergleich von Messung und identifiziertem Modell der HC-Emissionen	121
	(c) Ausschnitt aus dem Vergleich der HC-Emissionen	122
	(d) Vergrößerter Ausschnitt aus dem Vergleich der HC-Emissionen	122
	(e) Vergleich von Messung und identifiziertem Modell der NO _x -Emissionen	123
	(f) Vergleich von Messung und identifiziertem Modell der Abgastemperaturen	123
	(g) Ausschnitt aus dem Vergleich der Abgastemperaturen	124
7.1	Diagnoseverfahren mit Hilfe eines „Grenzkatalysator“-Modells	129
7.2	Diagnoseverfahren mittels Moving Horizon Estimation	130
7.3	Diagnoseverfahren mittels eines Sigma-Punkt-Kalman-Filters	136
7.4	Struktur der Schätzung mit einem Kalman-Filter	140
7.5	Funktionsweise des Sigma-Punkt-Kalman-Filters	148
7.6	Katalysatoridiagnose mittels eines „Grenzkatalysators“	153
7.7	Temperaturverläufe bei einer sich ändernden aktiven Oberfläche	155
	(a) Temperaturverlauf bei einer abrupt auf $A_{akt} = 0,1 \cdot A_{akt,neu}$ abnehmenden aktiven Oberfläche	155
	(b) Temperaturverlauf bei einer schleichend auf $A_{akt} = 0,1 \cdot A_{akt,neu}$ abnehmenden aktiven Oberfläche	155

7.8	Zustandsschätzung mittels der MHE	157
	(a) Schätzung der Ausgangstemperatur mittels der MHE	157
	(b) Schätzung der CO-Ausgangskonzentration mittels der MHE	157
7.9	Zustandsschätzung mittels CSPKF bei einem abrupten Fehler	159
	(a) Schätzung der abrupt auf $A_{akt} = 0,1 \cdot A_{akt,neu}$ abnehmenden aktiven Oberfläche mittels CSPKF	159
	(b) Schätzung der CO-Ausgangskonzentration mittels CSPKF	159
7.10	Berechnung der CO-Menge aus der geschätzten CO-Konzentration	161
7.11	Zustandsschätzung mittels CSPKF bei einem schleichenden Fehler	162
	(a) Schätzung der schleichend abnehmenden aktiven Oberfläche mit- tels CSPKF	162
	(b) Schätzung der CO-Ausgangskonzentration mittels CSPKF	162
B.1	Massenänderung innerhalb eines Volumenelements des Katalysators	175
B.2	Fahrzeug mit zwei Abgassträngen	183
B.3	Unterschiedliche Katalysatorlängen	193

Tabellen

2.1	Low Emission Vehicle II (LEV II) Emissionsstandard	10
2.2	Europäische Emissionsnorm	10
2.3	Vergleich der Fahrzyklen	13
3.1	Überblick über bisher existierende Katalysator-Diagnoseverfahren . . .	37
4.1	Reaktionsschema und Reaktionsraten	46
4.2	Erweiterung des Reaktionsschemas	50
A.1	Nomenklatur	171
A.2	Abkürzungen	172
A.3	Chemische Summenformeln	173
C.1	Katalysatordaten vom Hersteller	197
C.2	Zahlenwerte konstanter Größen	198
C.3	Dichten, molare Massen und Diffusionsvolumina der Abgasstoffe . . .	198
C.4	Aus bekannten Daten berechnete konstante Größen des Katalysators .	199
C.5	Spezifische Wärmekapazitätskoeffizienten der Festkörperstoffe	200
C.6	Spezifische Wärmekapazitätskoeffizienten der Abgasstoffe	200
C.7	Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten der Abgaskomponenten	200
C.8	Viskositätskoeffizienten der Abgaskomponenten	200
C.9	Schmidt-Zahlen verschiedener Stoffe	201
C.10	Parameter der chemischen Reaktionen	201

Kapitel 1

Einleitung und Übersicht

Die Entwicklung von Automobilen mit Verbrennungsmotor als Antrieb wurde im Jahre 1886 durch Carl Benz¹ in Deutschland eingeleitet. Mit der von Henry Ford² 1913 in den USA eingeführten Fließbandproduktion von Fahrzeugen wurde eine Massenfertigung der Automobile möglich. Sie konnten fortan zu erschwinglichen Preisen angeboten werden, wodurch die Tür zur individuellen Mobilität geöffnet wurde. Der damit in den Industriestaaten verbundene anwachsende Straßenverkehr hatte allerdings eine starke Zunahme der für Mensch und Umwelt schädlichen Autoabgase zur Folge.

Anfang der 70er Jahre sah sich die U.S.-Regierung unter Federführung des Staates Kalifornien erstmalig dazu veranlasst, bundesweit gesetzlich verbindliche maximale Abgasgrenzwerte für Automobile festzusetzen. Kurz nach der Einführung dieses Gesetzes wurde jedoch offenkundig, dass ein einfaches Justieren an den Motoreinstellungen nicht ausreicht, um die festgeschriebenen Emissionsgrenzwerte zu erfüllen. Es wurden daher engagierte und kostenintensive Anstrengungen zur Erforschung geeigneter Abgasnachbehandlungssysteme unternommen. Sie führten im Jahre 1976 in den USA zum Einbau der ersten Katalysatoren in Kraftfahrzeugen. Dies stellte einen Meilenstein zur Verringerung der Abgasemissionen dar. Erst dadurch gelang es, die gesetzlichen Vorgaben einzuhalten. Die positiven Erfahrungen aus den USA veranlassten Europa, Japan und Australien ebenfalls Abgasgesetze zu verabschieden. Relativ zeitnah kamen dann auch in diesen Ländern Katalysatoren zum Einsatz. Heutzutage werden aufgrund der gesetzlichen Verordnungen in nahezu alle Fahrzeuge Katalysatoren eingebaut, bei denen es sich entweder um Oxidationskatalysatoren, bei Automobilen mit Dieselmotor, oder um Drei-Wege-Katalysatoren bei Ottomotoren handelt, wodurch sich für Katalysatoren ein sehr großer Markt ergibt.

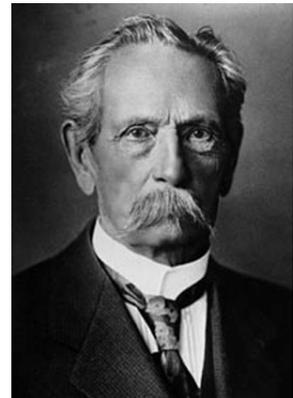


Abbildung 1.1: Carl Benz

¹Carl Friedrich Benz, *25. November 1844 in Mühlburg (Karlsruhe); †4. April 1929 in Ladenburg; Studium des Maschinenbaus an der Polytechnischen Schule Karlsruhe; Pionier des Automobilbaus
Quelle: <http://www.zeno.org> - Zenodot Verlagsgesellschaft mbH

²Henry Ford, *30. Juli 1863 in Wayne County, Michigan, USA; †7. April 1947 in Dearborn, Michigan, USA; Begründer der 1903 gegründeten Ford Motor Company

Problemstellung und Ziel der Arbeit

Bei einer unvollständigen und unvollkommenen Verbrennung im Ottomotor entstehen die für den Menschen schädlichen Stickoxide (NO_x), Kohlenwasserstoffe (HC, engl. hydrocarbons) sowie Kohlenstoffmonoxid (CO). Um die Emissionsmengen der drei genannten Schadstoffe gleichzeitig zu verringern, wird in Kraftfahrzeugen mit Benzinmotor, der in dieser Arbeit näher betrachtete Drei-Wege-Katalysator eingesetzt. Der wachsende gesellschaftliche Druck auf die Regierungen, für eine umweltfreundlichere Politik zu sorgen, führte vor allem in Europa und den USA, mit dem Staat Kalifornien an der Spitze, zu einer sukzessiven Verschärfung der maximalen Emissionsgrenzwerte. Somit wird die Automobilindustrie immer wieder dazu gezwungen, nach Innovationen auf dem Gebiet der Drei-Wege-Katalysatoren zu forschen, um die gegenwärtigen und zukünftigen Emissionsgrenzen einhalten zu können.

Das in jüngster Vergangenheit hinsichtlich seiner klimaschädigenden Wirkung ins öffentliche Bewusstsein gelangte Kohlenstoffdioxid (CO_2) stellt eine weitere Komponente des Autoabgases dar. Nach einer 15-jährigen Diskussion über CO_2 -Obergrenzen für Kraftfahrzeuge hat sich die Europäische Union (EU) nun auf eine stufenweise Einführung der geplanten CO_2 -Obergrenze geeinigt. Demnach soll ab dem Jahr 2012 bei 65% der Neuwagen das Ziel erreicht werden, den CO_2 -Ausstoß im Mittel auf 120 g/km zu senken. Im Jahr 2013 soll dies bei 75%, 2014 bei 80% und 2015 schließlich bei allen Neuwagen erfüllt sein. Als langfristiges Ziel existiert der Wunsch, 2020 nur noch 95 g/km an CO_2 auszustoßen. Das Kohlenstoffdioxid verbunden mit seinem Treibhauseffekt ist einerseits ein unvermeidbares Produkt der Verbrennung kohlenstoffhaltiger fossiler Kraftstoffe. Andererseits werden teilweise auch die für den Menschen schädlichen Stoffe im Katalysator in die chemisch stabile Verbindung Kohlenstoffdioxid umgewandelt. Die CO_2 -Emission ist somit proportional zur eingesetzten Kraftstoffmenge. Eine Verringerung des Kohlenstoffdioxidausstoßes kann deshalb nur über einen geringeren Kraftstoffverbrauch erzielt werden.

Die heutigen europäischen und amerikanischen Gesetzgebungen fordern für die Einhaltung der gesetzlichen Emissionsgrenzen zusätzlich die Überwachung der Funktionsfähigkeit des Katalysators durch ein On-Board-Diagnosesystem (OBD-System), welches eine auftretende Fehlfunktion während des Fahrbetriebs anzeigt und im Steuergerät speichert. Um diesen hohen Anforderungen gerecht zu werden, wurden in den vergangenen Jahren verschiedene Diagnoseverfahren für Drei-Wege-Katalysatoren entwickelt. Hierbei stehen für die Automobilindustrie und den Nutzer vor allem eine hohe Zuverlässigkeit und geringe Kosten im Vordergrund.

Die zurzeit in Kraftfahrzeugen am häufigsten eingesetzten Diagnoseverfahren für Drei-Wege-Katalysatoren basieren auf der Analyse seiner Sauerstoffspeicherfähigkeit. Bei einem gealterten Katalysator ist diese Fähigkeit kaum noch vorhanden, was zu einem Effizienzverlust führen kann. Um den Sauerstoffgehalt im, den Kata-

lysator durchströmenden Abgas zu messen, sind so genannte Lambda-Sonden vor und hinter dem Katalysator angebracht. Durch einen Vergleich der beiden Signale kann unter stationären Fahrbedingungen und bei einem betriebswarmen Motor die Sauerstoffspeicherfähigkeit bestimmt werden. Es besteht somit die Möglichkeit, indirekt auf den Zustand des Katalysators zu schließen. Die Korrelation zwischen den Messsignalen und der Aktivität des Katalysators wird allerdings durch das komplexe instationäre Verhalten der Lambda-Sonden negativ beeinflusst. Ferner besteht ein weiteres Problem dieses Ansatzes darin, dass die Sauerstoffspeicherfähigkeit nach heutiger Erkenntnis nicht immer als ein geeignetes Maß für die Aktivität des Katalysators angesehen werden kann.

Ziel dieser Arbeit ist es, einen anderen Ansatz zur modellbasierten On-Board-Diagnose zu entwickeln, um die erwähnten Nachteile überwinden zu können. In diesem Zusammenhang spielt die Abgastemperatur eine wesentliche Rolle. Bei der Konvertierung der Schadstoffe im Katalysator handelt es sich überwiegend um stark exotherme chemische Reaktionen. In einem Katalysator im Neuzustand werden alle Schadstoffe nahezu vollständig chemisch umgewandelt. Das hat zur Folge, dass die Temperatur des vom Motor in den Katalysator strömenden Abgases durch die freiwerdende Reaktionswärme im Katalysator zusätzlich stark erhöht wird. Die Konvertierungsrate und damit die Leistungsfähigkeit des Katalysators nimmt allerdings mit fortschreitendem Alter ab, wodurch immer weniger Reaktionswärme zur Erhöhung der Abgastemperatur entsteht. Hieran wird deutlich, dass die direkt hinter dem Katalysator messbare Abgastemperatur offensichtlich wichtige Informationen über den Wirkungsgrad des Katalysators enthält.

Die Idee des in dieser Arbeit vorgestellten neuen Diagnoseansatzes besteht darin, die bisher für die Diagnose verwendete Lambda-Sonde hinter dem Katalysator durch einen Temperatursensor kostenneutral zu ersetzen. Die dadurch messbare Abgastemperatur am Ausgang des Katalysators wird dazu verwendet, seinen aktuellen Zustand mit Hilfe eines nichtlinearen Filters auf der Grundlage eines geeigneten physikalischen und im Hinblick auf die On-Board-Diagnose reduzierten Zustandsmodells zu schätzen. Damit die Verläufe der Zustandsgrößen und der zeitveränderlichen Modellparameter möglichst exakt reproduziert werden können, ist ein in dieser Arbeit entwickeltes nichtlineares Alterungsmodell des Katalysators erforderlich. Lineare stochastische Zustandsschätzer, wie das bekannte Kalman-Filter, sind aufgrund dieser Tatsache ungeeignet und können somit nicht eingesetzt werden. Als Möglichkeiten zur nichtlinearen Schätzung kommen die Moving Horizon Estimation (MHE) Methode und das erweiterte Kalman-Filter (EKF) in Frage. Letzteres verwendet die linearisierten Systemgleichungen, um die ersten beiden Momente, also den Erwartungswert des Zustandsvektors und die Kovarianzmatrix, zu ermitteln. Sowohl bei der MHE als auch beim EKF ist allerdings eine fortlaufende Berechnung von Jacobi-Matrizen erforderlich, was sich in Bezug auf eine On-Board-Diagnose als

zu rechenzeitintensiv erweist. Daher wird hier neben der MHE-Methode ein Sigma-Punkt-Kalman-Filter (SPKF) betrachtet, welches explizit die nichtlinearen Systemgleichungen verwendet. Mit diesem werden wenige, speziell ausgewählte deterministische Punkte, die so genannten Sigma-Punkte, abgebildet. Mittels der abgebildeten Punkte lassen sich anschließend die ersten beiden Momente näherungsweise berechnen. Mit diesen kann auf den aktuellen Zustand des Katalysators geschlossen und dieser wiederum zur Diagnose verwendet werden.

Aufbau der Arbeit

Kapitel 2 stellt die wesentlichen Grundlagen für Drei-Wege-Katalysatoren vor. Dabei wird zunächst auf die – bei unvollständiger und unvollkommener Verbrennung im Ottomotor entstehenden – für den Menschen schädlichen Stoffe und deren gesetzliche Emissionsgrenzwerte eingegangen. Im Anschluss daran folgt eine detaillierte Erläuterung des Aufbaus, der Funktionsweise und der Deaktivierung des Katalysators sowie seiner besonderen Eigenschaft der Sauerstoffspeicherefähigkeit.

Einen Überblick über bereits vorhandene Diagnoseverfahren für Drei-Wege-Katalysatoren wird im **Kapitel 3** gegeben. Dabei werden die Eigenschaften und die damit verbundenen Vor- und Nachteile der bisherigen Verfahren genauer erläutert, um die in dieser Arbeit vorgestellten neuen modellbasierten Ansätze einzuordnen.

Das dem neuen Diagnoseansatz zugrunde liegende detaillierte physikalisch-chemische Modell stellt **Kapitel 4** vor. Es repräsentiert eine Erweiterung von in der Literatur bereits existierenden Modellen, die den Katalysator im Neuzustand beschreiben. Dieses erweiterte Modell erlaubt es, auch das Verhalten eines alternden Katalysators vollständig nachzubilden. Darüber hinaus wird auf die Ermittlung der Rohemissionen des Motors eingegangen, die für das Modell notwendige Eingangsgrößen darstellen, messtechnisch jedoch nicht direkt im Fahrzeug erfassbar sind.

Das detaillierte Katalysatormodell ist im Hinblick auf einen direkten Einsatz zur modellbasierten On-Board-Diagnose zu komplex und somit zu rechenzeitaufwändig. Aus diesem Grund wird im **Kapitel 5** ein vereinfachtes Modell abgeleitet, bei dem zur Reduktion der Modellordnung spektrale Verfahren wie die Proper Orthogonal Decomposition (POD) und die Tschebyscheff-Differentiation eingesetzt werden. Das reduzierte Katalysatormodell ist die Basis der modellbasierten On-Board-Diagnose.

Im **Kapitel 6** erfolgt zunächst eine Beschreibung von Optimierungsverfahren, die zur Identifikation der noch unbekanntenen, in den kinetischen Ausdrücken auftretenden Parameter des Katalysatormodells dienen. Mit dem hier angewandten Vorgehen lässt sich eine – für die Industrie sehr wichtige – automatisierte, computergestützte Identifikation der vorhandenen Modellparameter aus Messdaten eines Motorprüfstands realisieren. Die erzielten Ergebnisse der damit durchgeführten Modellidentifikation werden anschließend vorgestellt und diskutiert.

Kapitel 7 beschreibt die neuen Verfahren zur On-Board-Katalysatordiagnose, wobei die messbare Abgastemperatur am Ausgang des Katalysators, ein Katalysatormodell und nichtlineare Zustandsschätzer verwendet werden. Zur Zustandsschätzung kommt einerseits die MHE-Methode sowie andererseits ein SPKF auf der Basis des reduzierten Katalysatormodells zum Einsatz. Zunächst werden die Grundlagen der MHE-Methode und anschließend die des Kalman-Filters erläutert, dessen spezielle Form für nichtlineare Systeme das SPKF darstellt. Für dieses wird eine Erweiterung zur Berücksichtigung von Zustandsbeschränkungen vorgestellt. Dabei zeigen sich Vorteile des erweiterten SPKFs gegenüber der MHE-Methode, die anhand von Schätzergebnissen aufzeigbar sind. Das Potential der neuen Diagnoseverfahren zeigen praktische Diagnoseergebnisse, die abschließend erörtert und evaluiert werden.

Kapitel 8 enthält schließlich eine Zusammenfassung der gesamten Arbeit mit ihren wesentlichen Erkenntnissen und Ergebnissen.

Im **Anhang** werden Notationen, Herleitungen und Parameterwerte angegeben, die zum detaillierteren Verständnis dieser Arbeit dienen.

Kapitel 2

Drei-Wege-Katalysatoren

Verbrennungsmotoren stellen derzeit in der Praxis die wichtigste Antriebsmöglichkeit für Kraftfahrzeuge (Kfz) dar. Es ist auch in naher Zukunft nicht zu erwarten, dass sie durch eine andere Technologie wie beispielsweise Brennstoffzellen abgelöst werden können. Das Funktionsprinzip eines Verbrennungsmotors vom Typ des Ottomotors besteht in der Umwandlung der chemischen Energie eines Brennstoffs in mechanisch nutzbare Arbeit. Hierfür wird im Brennraum des Motors ein Luft/Kraftstoff-Gemisch verdichtet und durch einen von einer Zündkerze erzeugten Zündfunken zur Explosion gebracht. Infolge des relativ kleinen Brennraumvolumens entstehen in den Zylindern des Motors verhältnismäßig hohe Temperaturen und Drücke, wodurch Kolben in Bewegung gesetzt werden, die ihrerseits die Kurbelwelle und somit das Fahrzeug antreiben. Läuft die Verbrennung im Motor ideal ab, reagiert Kraftstoff in Form von Kohlenwasserstoffen (HC) chemisch mit molekularem Sauerstoff (O_2) und es entstehen Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Wasserdampf (H_2O), wobei Energie (ΔH) freigesetzt wird. Zur optimalen Verbrennung muss der Kraftstoff vollkommen verdampft und jedem Kohlenwasserstoffmolekül genau die zur Verbrennung erforderliche Sauerstoffmenge zugeführt werden. Das bedeutet, es ist ein bestimmtes homogenes Luft/Kraftstoff-Gemisch erforderlich. Bei einer idealen Verbrennung gilt folgende exotherme chemische Reaktionsgleichung:



Mit dieser Formel lässt sich berechnen, dass bei der Verbrennung von 1 kg Oktan (C_8H_{18} , molare Masse $M_{C_8H_{18}} = 114,22 \text{ g/mol}$), dem Hauptbestandteil des Benzins, 3,08 kg Kohlenstoffdioxid (CO_2 , molare Masse $M_{CO_2} = 44,01 \text{ g/mol}$) entsteht (d.h. 1 kg Oktan erzeugt etwa 3 kg CO_2), was die CO_2 -Problematik verdeutlicht. In der Realität tritt allerdings keine solche ideale Verbrennung auf, sondern es findet ein realer Verbrennungsprozess im Motor statt, bei dem Schadstoffe entstehen.

2.1 Schadstoffe in Autoabgasen

Der Grund für eine nicht ideale Verbrennung im Ottomotor und die damit verbundene Entstehung von Schadstoffen liegt zum einen in einer *unvollständigen* und zum anderen in einer *unvollkommenen Verbrennung*. Zu einer unvollständigen Verbrennung kommt es infolge eines nicht exakt homogenen Luft/Kraftstoff-Gemischs, wodurch im Optimalfall lediglich eine Verbrennung bis zum chemischen Gleichgewicht stattfinden kann. Bei einer unvollkommenen Verbrennung wird das chemische Gleichgewicht nicht erreicht. Die unvollständige sowie die unvollkommene Verbrennung sorgen daher für eine nicht komplette Umwandlung des Kraftstoffs, weshalb Reste von unverbrannten Kohlenwasserstoffen bei der Reaktion zurückbleiben.

Zusätzlich tritt Kohlenstoffmonoxid (CO) im Zuge der nicht restlosen Oxidation des kohlenstoffhaltigen Kraftstoffs auf. Die Luft besteht zu 21% aus Sauerstoff und – unter Vernachlässigung des einen Prozents der anderen Elemente bzw. Moleküle, wie beispielsweise Argon (Ar) und CO₂ – zu 79% aus molekularem Stickstoff (N₂). Infolge der hohen Brennraumtemperatur reagiert der im Luft/Kraftstoff-Gemisch bei einer realen Verbrennung noch vorhandene Sauerstoff mit dem Stickstoff, wobei Stickstoffmonoxid (NO), Stickstoffdioxid (NO₂) und kleine Mengen von Distickstoffmonoxid (N₂O), welches als Lachgas bekannt ist und früher als Narkosemittel verwendet wurde, entstehen. Zu welchen Teilen der Stickstoff in die unterschiedlichen Formen umgewandelt wird, hängt im Wesentlichen von den momentanen Betriebsbedingungen des Motors ab. Den größten Anteil hat mit etwa 90% das NO. Im Folgenden werden diese Stoffe unter dem Begriff Stickoxide (NO_x) zusammengefasst.

Weiterhin kann der noch vorhandene Sauerstoff mit den im Kraftstoff und im Motoröl enthaltenen Verunreinigungen Schwefel (S) und Phosphor (P) oxidieren, so dass sich Schwefeloxide (SO_x) und Phosphoroxide (PO_x) bilden können. Durch die in den vergangenen Jahren verbesserten Benzine und Öle ließen sich Schwefel und Phosphor und die damit verbundenen Schadstoffe nahezu vollständig eliminieren, weshalb diese in der Praxis nur noch eine untergeordnete Rolle spielen. Die Kohlenwasserstoffe, das Kohlenstoffmonoxid sowie die Stickoxide treten aber weiterhin bei einer realen Verbrennung auf und werden deshalb nachfolgend genauer betrachtet [BO02].

- **Kohlenwasserstoffe (HC)**

Die Gruppe der Kohlenwasserstoffe umfasst alle chemischen Verbindungen bestehend aus den Elementen Kohlenstoff (C) und Wasserstoff (H). Die wichtigsten Untergruppen der Kohlenwasserstoffe stellen die Alkane, Alkene, Alkine und die Aromaten dar. Als Alkane bezeichnet man eine Gruppe von Kohlenwasserstoffen, bei der keine Mehrfachverbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen auftreten. Sie gehören daher zu den gesättigten Verbindungen. Bedeutende Vertreter der Alkane sind das Methan (CH₄) und das Oktan (C₈H₁₈), wobei Letzteres den Hauptbestandteil des Benzins bildet. Im Gegensatz zu

den Alkanen zählen die Alkene, welche an beliebiger Position eine oder mehrere Doppelbindungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen besitzen, ebenso wie die Alkine, welche eine Dreifachbindung zwischen den Kohlenstoffatomen aufweisen, zu den ungesättigten Verbindungen. Wichtigster Vertreter der Aromaten ist das sehr charakteristisch riechende Benzol (C_6H_6), während die Alkane geruchlos sind. Die Alkene und Alkine riechen leicht süßlich. Viele Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise die Alkene, fördern die Bildung von Ozon (O_3), welches Reizungen der Schleimhäute hervorruft und daher bei besonders empfindlichen Menschen ab einer bestimmten Konzentration zu Kopfschmerzen, Augenreizungen, Atemwegsbeschwerden sowie Herz-Kreislauf-Erkrankungen führen kann. Das Benzol ist darüber hinaus krebserregend.

- **Kohlenstoffmonoxid (CO)**

Beim Kohlenstoffmonoxid handelt es sich um ein farb- und geruchloses Gas, bestehend aus der chemischen Verbindung von Kohlenstoff (C) und Sauerstoff (O). Es verfügt über eine höhere Affinität zur Bindung an die Erythrozyten (rote Blutkörperchen) als Sauerstoff und hemmt dadurch dessen Transport ins Blut. Schon geringe eingeatmete Konzentrationen können zu Müdigkeit, Kopfschmerzen, Schwindelanfällen, Halluzinationen und im schlimmsten Fall zum Erstickungstod führen.

- **Stickoxide (NO_x)**

Unter dem Begriff Stickoxide subsumiert man alle chemischen Verbindungen bestehend aus den Elementen Stickstoff (N) und Sauerstoff (O). Eine bei der Verbrennung im Ottomotor häufig auftretende Verbindung stellt das farb- und geruchlose Stickstoffmonoxid (NO) dar. Im Vergleich zum ebenfalls entstehenden Stickstoffdioxid (NO_2) ist es für den Menschen relativ unbedenklich. Bei Letzterem handelt es sich um ein rötlich-braunes Gas mit stechendem Geruch, wobei bereits das Einatmen geringer Konzentrationen gesundheitsschädlich ist. Sowohl Stickstoffmonoxid als auch Stickstoffdioxid tragen wesentlich zur Bildung von Ozon bei. Beide Stoffe spielen durch weitere Oxidationen in Verbindung mit Wasser auch eine maßgebliche Rolle bei der Entstehung von Salpetersäure (HNO_3). Die wiederum steht im Verdacht für den „sauren Regen“ und somit für das Waldsterben verantwortlich zu sein.

Durch die für Mensch und Umwelt schädigenden Wirkungen, dieser bei der realen Verbrennung im Benzinmotor entstehenden Stoffe, sahen sich viele Staaten dazu veranlasst, maximale Abgasgrenzwerte gesetzlich festzulegen. Die europäischen und amerikanischen Gesetzgebungen spielen in diesem Zusammenhang die wichtigste Rolle, da in diesen Regionen einerseits der größte Automobilmarkt existiert, andererseits die strengsten Emissionsgrenzwerte bestehen. Die Abgasvorschriften wurden in den vergangenen Jahren sowohl in den USA, als auch in Europa sukzessive verschärft, wobei die treibende Kraft in den USA, bedingt durch seine spezielle klimati-

sche sowie geographische Lage und die damit verbundene Smoganfälligkeit, der Staat Kalifornien ist. Die Tabelle 2.1 zeigt den im Jahre 2004 eingeführten kalifornischen Low Emission Vehicle II (LEV II) Emissionsstandard, bei dem drei verschiedene Fahrzeugklassen: 1. Low Emission Vehicle (LEV), 2. Ultra Low Emission Vehicle (ULEV) sowie 3. Super Ultra Low Emission Vehicle (SULEV) mit den dazugehörigen Emissionsgrenzwerten festgelegt wurden [Ber01]. Dieser Standard fordert von jedem Fahrzeughersteller bis 2010 einen von Jahr zu Jahr steigenden Anteil dieser drei Fahrzeugklassen an der gesamten in einem Jahr verkauften Fahrzeugflotte.

U.S.-Standard	50000 Meilen / 5 Jahre				100000 Meilen / 10 Jahre			
	CO	NO _x	NMHC	CH ₂ O	CO	NO _x	NMHC	CH ₂ O
	g/Meile							
LEV	3,4	0,05	0,075	0,015	4,2	0,07	0,090	0,018
ULEV	1,7	0,05	0,040	0,008	2,1	0,07	0,055	0,011
SULEV	1,0	0,02	0,010	0,004	1,0	0,02	0,010	0,004

Tabelle 2.1: Low Emission Vehicle II (LEV II) Emissionsstandard

In der linken Hälfte der Tabelle 2.1 sind die Grenzwerte angegeben, die ein PKW während der ersten 50000 Meilen bzw. in den ersten 5 Jahren erfüllen muss. Um der Tatsache Rechnung zu tragen, dass die Effizienz der Katalysatoren im Laufe der Zeit aufgrund der Alterung abnimmt, liegen die Grenzwerte – wie in der rechten Hälfte der Tabelle 2.1 zu sehen – für die nächsten 50000 Meilen bzw. die nächsten 5 Jahre etwas höher, wobei diese Unterscheidung bei der Fahrzeugklasse SULEV entfällt.

Die europäische Emissionsnorm, deren Entwicklung für Personenkraftwagen (PKW) mit einem Benzinmotor die Tabelle 2.2 zeigt, geht etwas weiter und fordert die Einhaltung der festgesetzten Grenzwerte während der gesamten Lebensdauer eines Fahrzeugs und nicht nur für die ersten 100000 Meilen bzw. die ersten 10 Jahre [BO02].

EU-Norm	CO	NO _x + HC	NO _x	HC	NMHC
	g/km	g/km	g/km	g/km	g/km
Euro 1 (1992)	3,16	1,13	-	-	-
Euro 2 (1996)	2,20	0,50	-	-	-
Euro 3 (2000)	2,30	-	0,15	0,20	-
Euro 4 (2005)	1,00	-	0,08	0,10	-
Euro 5 (2009)	1,00	-	0,06	0,10	0,068

Tabelle 2.2: Europäische Emissionsnorm

Darüber hinaus werden beim amerikanischen Emissionsstandard auch nicht sämtliche Kohlenwasserstoffe gesetzlich begrenzt, sondern lediglich die Nichtmethankohlenwasserstoffe (NMHC). Dies ist ein wesentlicher Unterschied zur europäischen Emissionsnorm, die das Methan (CH₄) bei den HC mit berücksichtigt. Im Gegensatz dazu

fordert der amerikanische Emissionsstandard wiederum die zusätzliche Begrenzung des krebserregenden Formaldehyds (CH_2O), das bei der europäischen Emissionsnorm nicht direkt beschränkt ist. Aus der Tabelle 2.2 wird die schrittweise Absenkung der Emissionsgrenzwerte nach den unter den Bezeichnungen Euro 1 bis Euro 5 bekannten EU-Emissionsnormen deutlich. Während bei den Normen Euro 1 und Euro 2 die Summe bestehend aus Stickoxiden und Kohlenwasserstoffen begrenzt wird, erfolgt seit der Euro 3-Norm eine Beschränkung der beiden Stoffe getrennt voneinander. Ab der Euro 5-Norm wird zusätzlich zu der Gesamtmenge der HC explizit auch die Menge der Nichtmethankohlenwasserstoffe (NMHC) gesetzlich limitiert.

Um die Einhaltung der gesetzlichen Emissionsgrenzwerte sicherzustellen, werden beispielsweise in Deutschland alle Fahrzeuge in regelmäßigen Abständen von zwei Jahren zur Aufrechterhaltung der allgemeinen Betriebserlaubnis einer Abgasuntersuchung (AU) unterzogen. Zur Gewährleistung vergleichbarer und reproduzierbarer Bedingungen bei der Abgasprüfung wurden spezielle Fahrzyklen entwickelt, welche die Beanspruchung der Fahrzeuge und somit auch die Abgasentwicklung realistisch nachbilden sollen. Hierbei sind Geschwindigkeit, Last, Gangwechsel und äußere Bedingungen wie die Umgebungstemperatur, der Umgebungsdruck sowie die Luftfeuchtigkeit fest vorgegeben. Zur Messung der ausgestoßenen Schadstoffmenge eines Fahrzeugs wird ein Fahrzyklus mit festgelegtem Geschwindigkeitsprofil auf einem Rollenprüfstand nachgefahren, die Abgase dabei in gasdichten Beuteln gesammelt, anschließend analysiert und auf die gefahrene Wegstrecke umgerechnet.

In den USA wurde durch die U.S. Environmental Protection Agency (EPA) die in Abbildung 2.1 aufgezeigte Federal Test Procedure 75 (FTP 75) als Fahrzyklus eingeführt [BO02]. Es handelt sich hierbei um ein reales Geschwindigkeitsprofil, welches während des morgendlichen Berufsverkehrs im Jahre 1975 in Los Angeles gemessen wurde. Die Zahl 75 im Namen des ungefähr 30 Minuten dauernden und aus drei Phasen bestehenden Fahrzyklus bezieht sich somit auf die Jahreszahl. Während dem ersten 505 Sekunden umfassenden und als Kaltstartphase bezeichneten Abschnitt beträgt die Durchschnittsgeschwindigkeit 41 km/h. Direkt im Anschluss daran folgt die 864 Sekunden lange so genannte stabilisierte Phase mit einer Durchschnittsgeschwindigkeit von lediglich 26 km/h. Danach wird der Motor für zehn Minuten abgestellt, bevor die so genannte Warmstartphase beginnt, deren Fahrprofil mit dem der Kaltstartphase identisch ist.

In der Europäischen Union kommt seit 1996 bei allen Zulassungsprüfungen der in Abbildung 2.2 dargestellte Neue Europäische Fahrzyklus (NEFZ, Fachbezeichnung MVEG-95) [BO02] zum Einsatz. Heute dient er neben der Erfassung der ausgestoßenen Schadstoffmenge auch zur Ermittlung des Treibstoffverbrauchs eines Fahrzeugs. Der NEFZ setzt sich aus vier aufeinander folgenden Economic Commission for Europe 15 (ECE 15) Zyklen und einem direkt daran anschließenden Extra Urban Driving Cycle (EUDC) Zyklus zusammen. Die Zahl 15 stellt in diesem Zusammenhang eine

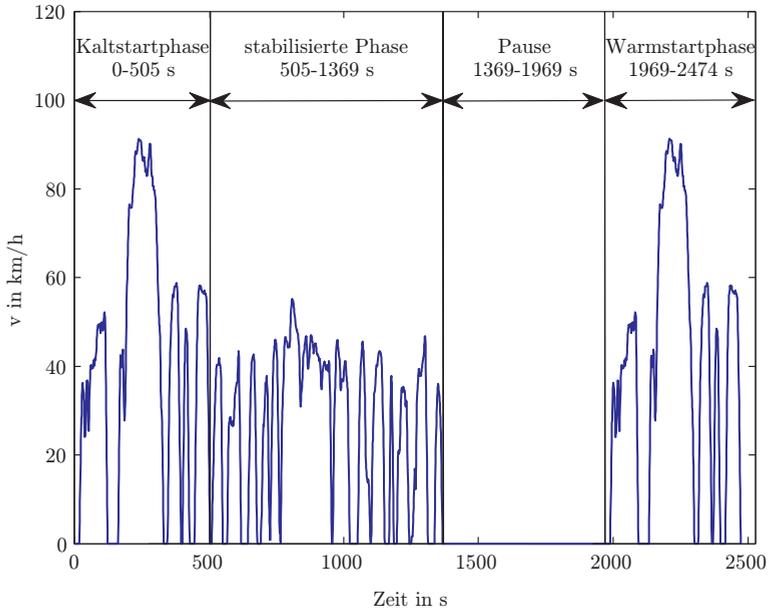


Abbildung 2.1: U.S.-Gesetzesvorgabe: Federal Test Procedure 75 (FTP 75)

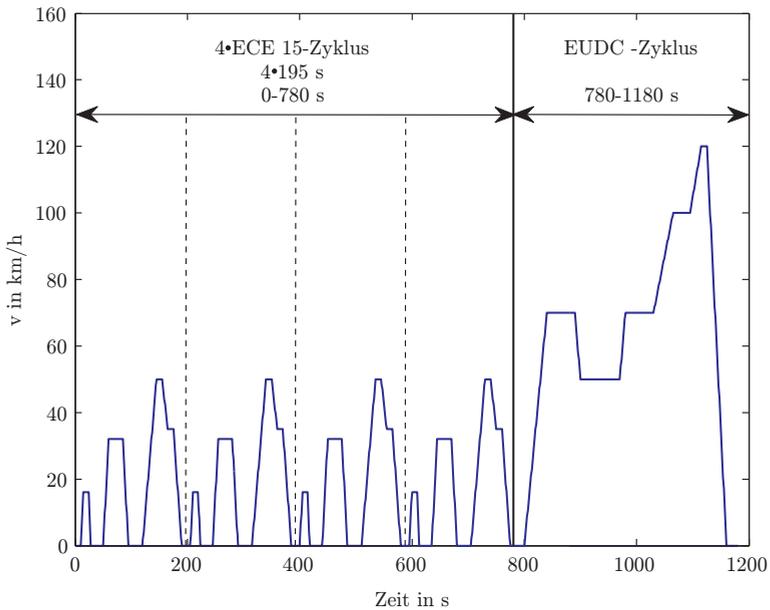


Abbildung 2.2: EU-Gesetzesvorgabe: Neuer Europäischer Fahrzyklus (NEFZ)

Durchnummerierung der verschiedenen Varianten dieses Zyklustyps dar. Beim NEFZ handelt es sich nicht wie bei der FTP 75 um einen real gemessenen, sondern um einen künstlichen Fahrzyklus, wobei der ECE 15 den Stadtverkehr von europäischen Großstädten wie beispielsweise Paris oder Rom mit einer maximalen Geschwindigkeit von 50 km/h nachbilden soll. Der EUDC repräsentiert den Außerortsverkehr mit einer Höchstgeschwindigkeit von 120 km/h. Seit Einführung der Euro 3-Norm entfällt die 40 Sekunden andauernde Aufwärmphase, in der keine Emissionen gemessen werden, sondern die Probeentnahme beginnt sofort mit dem Kaltstart des Motors. Aus diesem Grund wurde, wie in Tabelle 2.2 zu sehen, bei der Euro 3-Norm gegenüber der Euro 2-Norm der zulässige Grenzwert für CO etwas erhöht. Zusätzlich wird seit der Euro 4-Norm die Umgebungstemperatur während der Kaltstartphase von bisher 20°C auf -7°C gesenkt, um so Winterbedingungen zu berücksichtigen. Infolge der kalten Brennraumwandung führt diese Maßnahme anfangs zu einer erhöhten Menge der über den Fahrzyklus in den Beuteln gesammelten Schadstoffe.

Ein Vergleich beider Fahrzyklen zeigt, dass der NEFZ zu Beginn eine niedrigere Geschwindigkeit als der FTP 75 zugrunde legt. Folglich erwärmt sich der Motor beim NEFZ langsamer und es entstehen während der Anfangsphase des Fahrzyklus höhere Schadstoffkonzentrationen als bei der FTP 75. Der NEFZ weist gegenüber der FTP 75 kleinere Beschleunigungen und Verzögerungen, aber eine höhere Höchstgeschwindigkeit auf. Beide Zyklen besitzen ungefähr die gleiche Durchschnittsgeschwindigkeit von 34 km/h. Die Tabelle 2.3 zeigt die wichtigsten charakteristischen Größen der genannten Fahrzyklen.

Fahrzyklus	FTP 75	NEFZ	ECE 15	EUDC
Gesamtstrecke (km)	17,77	11,00	1,01	6,96
Zeitdauer (s)	1874	1180	195	400
Durchschnittsgeschwindigkeit (km/h)	34,1	33,6	18,6	62,6
Höchstgeschwindigkeit (km/h)	91,25	120	50	120

Tabelle 2.3: Vergleich der Fahrzyklen

War es direkt nach Einführung der ersten gesetzlichen Emissionsgrenzwerte noch möglich diese durch Justieren an den Motoreinstellungen zu erfüllen, reichte dies mit zunehmender Verschärfung der erlaubten Grenzwerte allein nicht mehr aus. Die Industrie unternahm daher fortan intensive Anstrengungen zur Erforschung geeigneter Abgasnachbehandlungssysteme, um so die gesetzlichen Vorgaben einhalten zu können. Die effizienteste und ökonomischste Lösung, die im Motor entstehenden Schadstoffkonzentrationen zu verringern, stellen hierbei nach aktuellem Stand der Technik die Katalysatoren dar. Ihr Aufbau wurde im Laufe der Zeit immer komplexer und aufwändiger. Heutzutage besitzen nahezu alle Fahrzeuge mit Benzinmotor geregelte Drei-Wege-Katalysatoren, deren Aufbau und Funktionsweise im folgenden Abschnitt näher erläutert werden.

2.2 Aufbau und Funktionsweise von Drei-Wege-Katalysatoren

Ein Drei-Wege-Katalysator besteht, wie in Abbildung 2.3 dargestellt, aus einem metallischen Gehäuse (Katbox), in dem auf Quell- oder Fasermatten ein keramischer (Monolith) oder metallischer (Metalith) Träger bruchstabil gelagert ist. Der Träger – auch als Substrat bezeichnet – muss sehr hohe Anforderungen bezüglich mechanischer und thermischer Festigkeit erfüllen. Er verfügt im Querschnitt hauptsächlich über eine runde, ovale oder rechteckige Form. Der Träger wird in axialer Richtung von einer großen Anzahl kleiner, dünnwandiger so genannter Wabenkanäle durchzogen, wie in den Abbildungen 2.4(a) und 2.4(b) zu sehen ist, die entweder eine runde, dreieckige, rechteckige oder sechseckige Gestalt aufweisen. Handelsübliche Katalysatoren besitzen eine Wabenkanaldichte von 400 bis 1200 cpsi (cells per square inch). Auf die Trägeroberfläche ist eine poröse Schicht aufgedampft, die aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) und zu einem geringen Prozentsatz aus Cer (Ce) bzw. Ceroxid besteht. Diese als Washcoat bezeichnete Schicht führt zu einer etwa 7000-fachen Vergrößerung der Oberfläche gegenüber dem unbeschichteten Träger. Dadurch entsteht zwischen dem durch die Wabenkanäle strömenden Abgas und dem Festkörper eine große Kontaktfläche, die für eine hohe Reaktionsrate der Schadstoffe erforderlich ist. Auf die Oberfläche des Washcoats sind Edelmetallpartikel, bestehend aus Rhodium (Rh), Platin (Pt) und/oder Palladium (Pd), dispers verteilt aufgebracht. Sie stellen die eigentliche katalytisch aktive Schicht dar, an der die chemischen Reaktionen letztendlich stattfinden. Die verwendete Menge der einzelnen Werkstoffe und ihre exakte chemische sowie strukturelle Zusammensetzung sind wohl gehütete Geheimnisse der jeweiligen Katalysatorhersteller.

Die Funktionsweise eines Katalysators [GO04] verdeutlicht Abbildung 2.5. Das vom Motor stammende Abgas strömt in die Wabenkanäle des Katalysators, in denen ein Übergang der im Abgas enthaltenen Stoffe in die Poren des Washcoats stattfindet. Hier diffundieren die Schadstoffe in Richtung der vorhandenen Edelmetallpartikel, wo sie schließlich adsorbiert und durch die dort stattfindenden chemischen Reaktionen umgewandelt werden. Da es sich überwiegend um stark exotherme Reaktionen handelt, wird hierbei eine große Menge an Wärmeenergie freigesetzt. Die entstehenden Produkte desorbieren von den Edelmetallpartikeln und diffundieren wieder zurück. Es findet ein Übergang der Produkte von den Poren des Washcoats in den Wabenkanal statt, wo sie schließlich in Richtung der Kanalausgänge strömen.

Als Katalysatoren bezeichnet man in der Chemie Materialien, welche die Aktivierungsenergie senken und somit chemische Reaktionen ermöglichen bzw. beschleunigen, ohne dabei selbst verbraucht zu werden. Somit stellen die Edelmetallpartikel den eigentlichen Katalysator dar. Der Einfachheit wegen werden allerdings umgangssprachlich nicht nur diese, sondern der gesamte Aufbau als Katalysator bezeichnet.

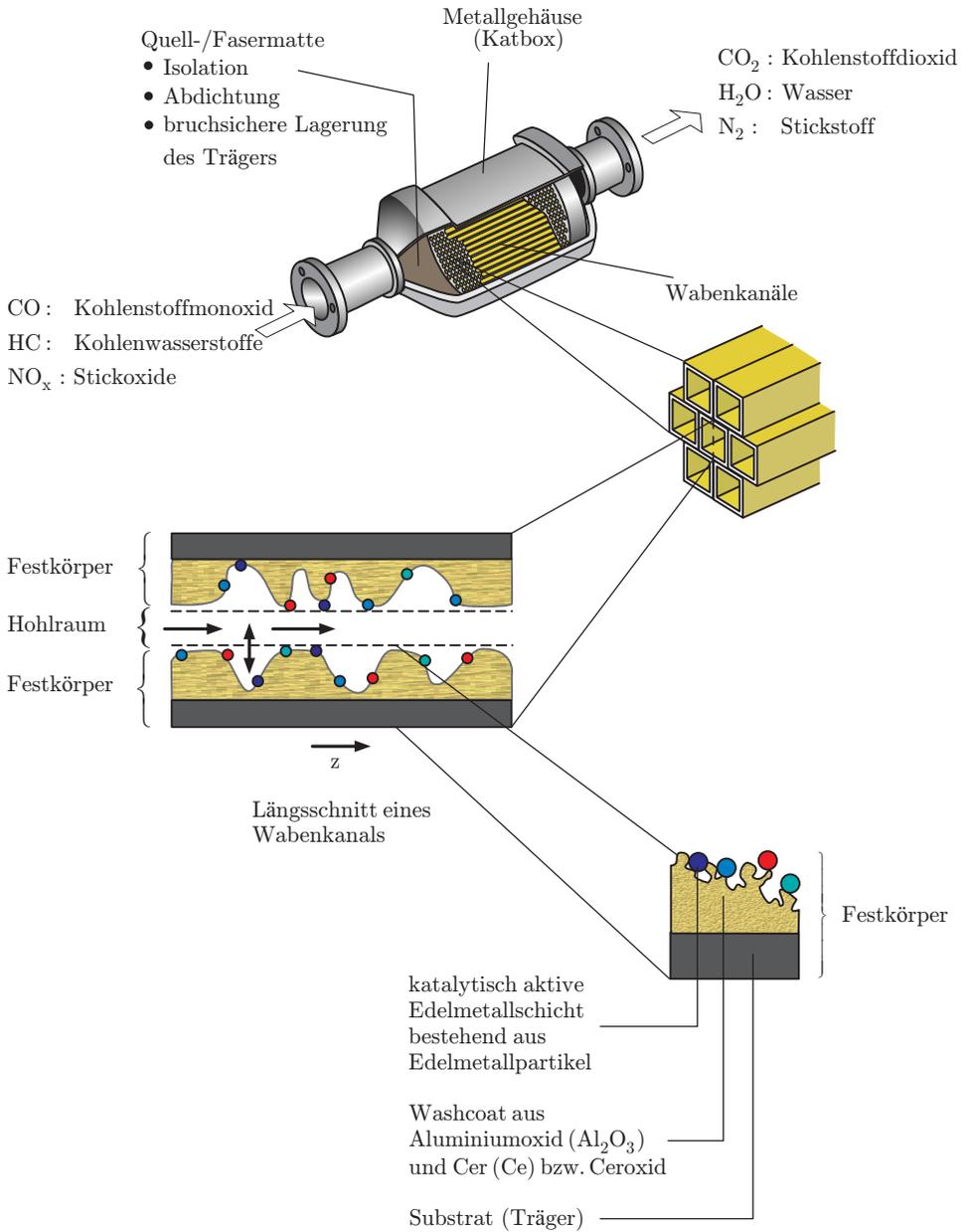
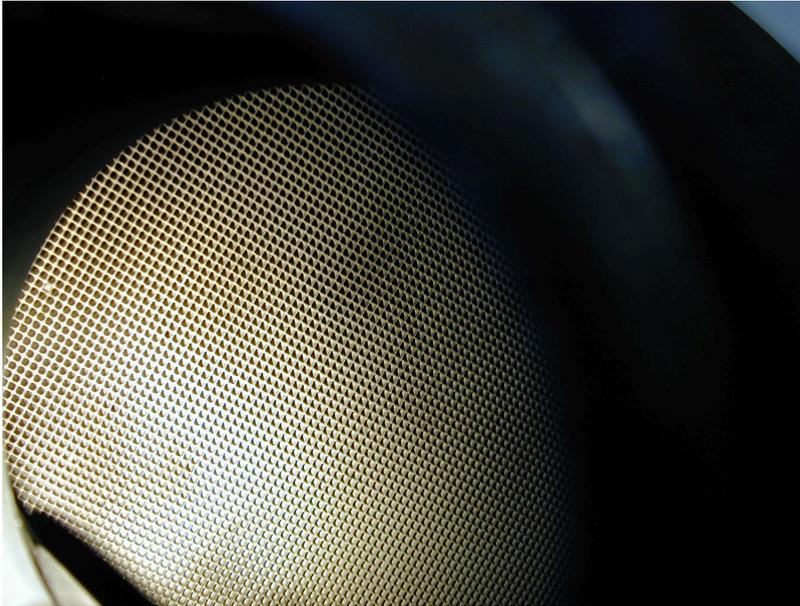
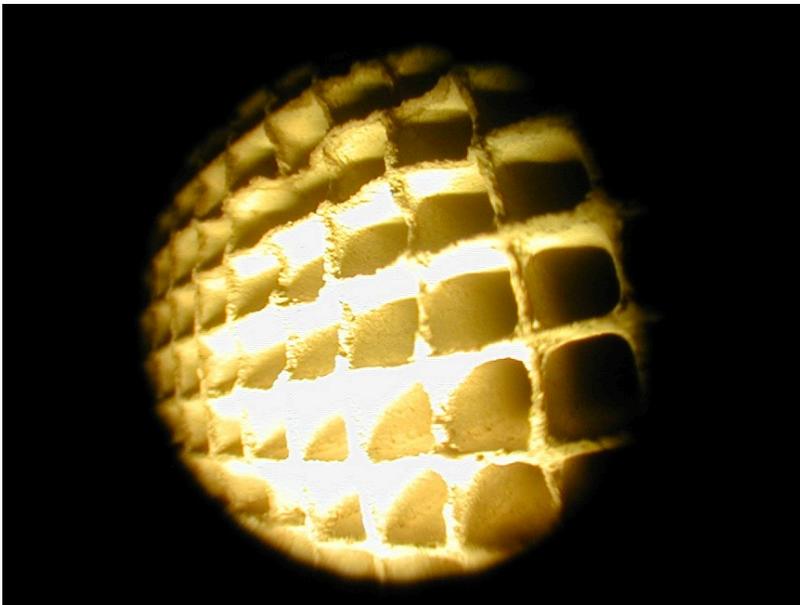


Abbildung 2.3: Aufbau und Struktur eines Drei-Wege-Katalysators



(a) Innere Struktur eines Drei-Wege-Katalysators



(b) Vergrößerte Darstellung der inneren Struktur

Abbildung 2.4: Blick in das Innere eines Drei-Wege-Katalysators¹

¹Die Bilder entstanden am Institut für Kolbenmaschinen (IFKM) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT).

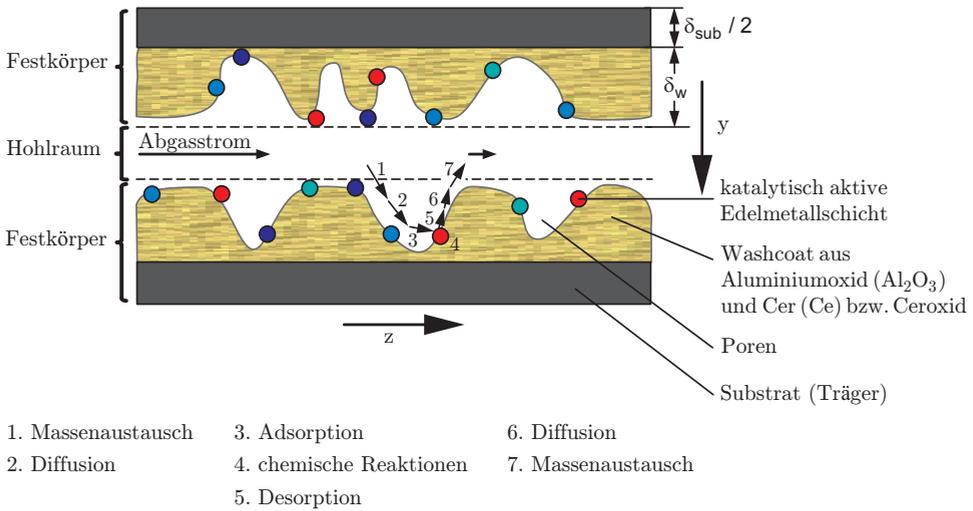
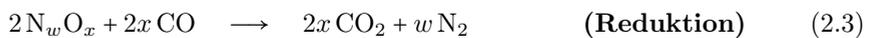
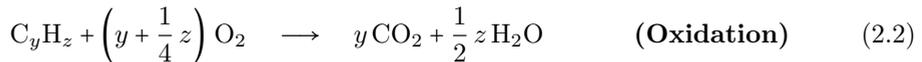


Abbildung 2.5: Funktionsweise eines Drei-Wege-Katalysators

Die heutzutage bei Ottomotoren eingesetzten Katalysatoren nennt man Drei-Wege-Katalysatoren, da sie in der Lage sind, die drei Schadstoffe CO , HC und NO_x gleichzeitig auf den folgenden drei chemischen Reaktionswegen zu verringern:



Die Aufgabe eines Drei-Wege-Katalysators besteht also darin, die Oxidation des bei der unvollständigen Verbrennung entstandenen Kohlenstoffmonoxids und der unverbrannten Kohlenwasserstoffe zu vollenden. Entsprechend den Reaktionsgleichungen (2.1) bzw. (2.2) reagieren hierzu das Kohlenstoffmonoxid bzw. die Kohlenwasserstoffe in einer Oxidationsreaktion mit Sauerstoff im Katalysator, wobei Kohlenstoffdioxid bzw. Kohlenstoffdioxid und Wasserdampf entstehen. Dem Stickoxid wird gemäß Gleichung (2.3) in einer Reduktionsreaktion mit Kohlenstoffmonoxid Sauerstoff entzogen und es werden Kohlenstoffdioxid und Stickstoff gebildet. Als eigentliche Katalysatoren dienen bei den Oxidationsreaktionen die Edelmetalle Platin (Pt) und/oder Palladium (Pd), während bei der Reduktionsreaktion das Edelmetall Rhodium (Rh) als Katalysator fungiert. In allen drei Gleichungen (2.1) bis (2.3) tritt als Reaktionsprodukt das in jüngster Zeit in die Schlagzeilen geratene Kohlenstoffdioxid (CO_2) auf. Es scheint zwar für die Klimaerwärmung verantwortlich zu sein, ist aber im Gegensatz zu den anderen drei Schadstoffen weniger gesundheitsschädlich

für den Menschen. Die freiwillige Verpflichtung der europäischen Automobilhersteller, die CO₂-Emissionen bei Neuwagen bis Ende 2008 auf 140 g/km zu senken, wurde praktisch von keinem Hersteller eingehalten. Die EU hat sich daher nach langjährigen Diskussionen darauf verständigt, dass bis zum Jahr 2015 alle Neuwagen eine CO₂-Obergrenze von 120 g/km einhalten müssen, wobei dies nur durch einen geringeren Kraftstoffverbrauch zu erreichen ist.

Der Ablauf der drei chemischen Reaktionen und folglich die Konvertierung der Schadstofftypen Kohlenstoffmonoxid, Kohlenwasserstoffe und Stickoxide hängt wesentlich vom Luft/Kraftstoff-Verhältnis ab, welches als Luftzahl λ bezeichnet wird. Für eine optimale gleichzeitige Verringerung der drei Schadstoffe im Drei-Wege-Katalysator ist theoretisch ein Luft/Kraftstoff-Verhältnis erforderlich, in dem gerade soviel Sauerstoff vorhanden ist, wie zur Oxidation der Kohlenwasserstoffe und des Kohlenstoffmonoxidanteils, der nicht zur Reduktion der Stickoxide verwendet wird, erforderlich ist. Das ist genau dann der Fall, wenn 14,7 g Luft mit 1 g Kraftstoff vermischt und im Motor verbrannt werden. Bei solch einem Luft/Kraftstoff-Verhältnis von 14,7/1 spricht man von einem *stöchiometrischen Gemisch* und bezeichnet es als $\lambda = 1$, so dass gilt:

$$\lambda = \frac{\text{aktuelles Luft/Kraftstoff-Verhältnis}}{\text{stöchiometrisches Luft/Kraftstoff-Verhältnis}}$$

Die Berechnung des stöchiometrischen Verhältnisses wird im Anhang B.8 aufgezeigt. Ist der Lambda-Wert größer als eins ($\lambda > 1$), herrscht ein Überschuss an Sauerstoff und man bezeichnet dies als ein „mageres“ Luft/Kraftstoff-Gemisch. Hierbei reagieren alle Kohlenwasserstoffe und nahezu das gesamte Kohlenstoffmonoxid mit dem im Überschuss vorhandenen Sauerstoff. Da die Oxidationsreaktion (2.1) gegenüber der Reduktionsreaktion (2.3) bevorzugt wird, fehlt das Kohlenstoffmonoxid den Stickoxiden als Reduktionspartner, so dass die Emission von diesen rapide ansteigt.

Weist Lambda hingegen einen Wert kleiner als eins ($\lambda < 1$) auf, so herrscht ein Mangel an Sauerstoff und man bezeichnet dies als ein „fettes“ Luft/Kraftstoff-Gemisch. Unter dieser Bedingung dominiert die Reduktionsreaktion (2.3) und die Stickoxide werden fast vollständig chemisch umgewandelt. Da zur vollständigen Oxidation des Kohlenstoffmonoxids und der Kohlenwasserstoffe jedoch nicht genügend Sauerstoff vorhanden ist, steigen deren Emissionen drastisch an.

Die Abbildung 2.6 zeigt die geschilderten Effekte anhand der Konvertierungsrate von CO, HC und NO_x als Funktion von λ . Um zu erreichen, dass alle drei Schadstoffe gleichzeitig nahezu vollständig durch den Drei-Wege-Katalysator konvertiert und somit die strengen gesetzlichen Emissionsgrenzwerte eingehalten werden können, ist also ein Luft/Kraftstoff-Gemisch in einem sehr engen als Lambda-Fenster bezeichneten Bereich von $\lambda = 0,98 \dots 1,01$ erforderlich.

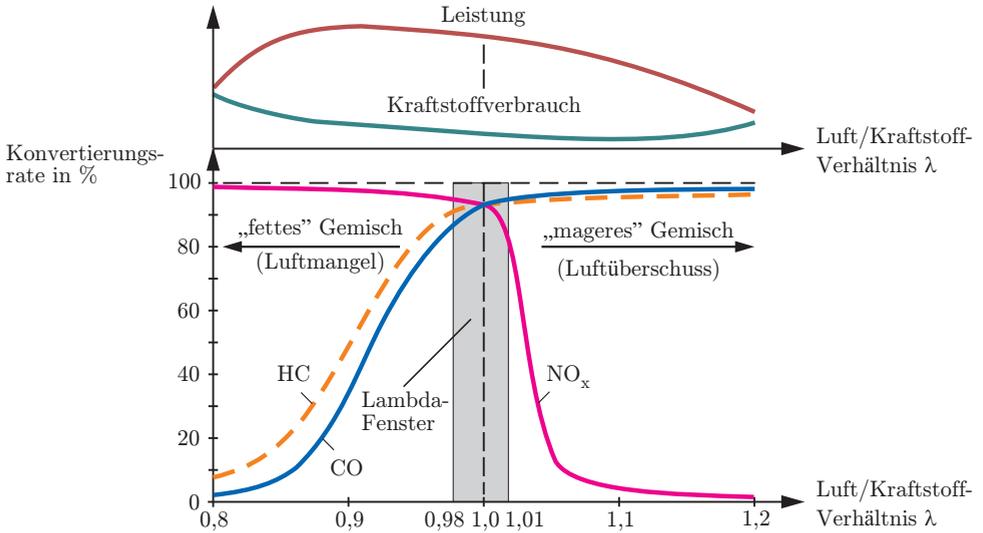


Abbildung 2.6: Konvertierungsrate als Funktion von λ

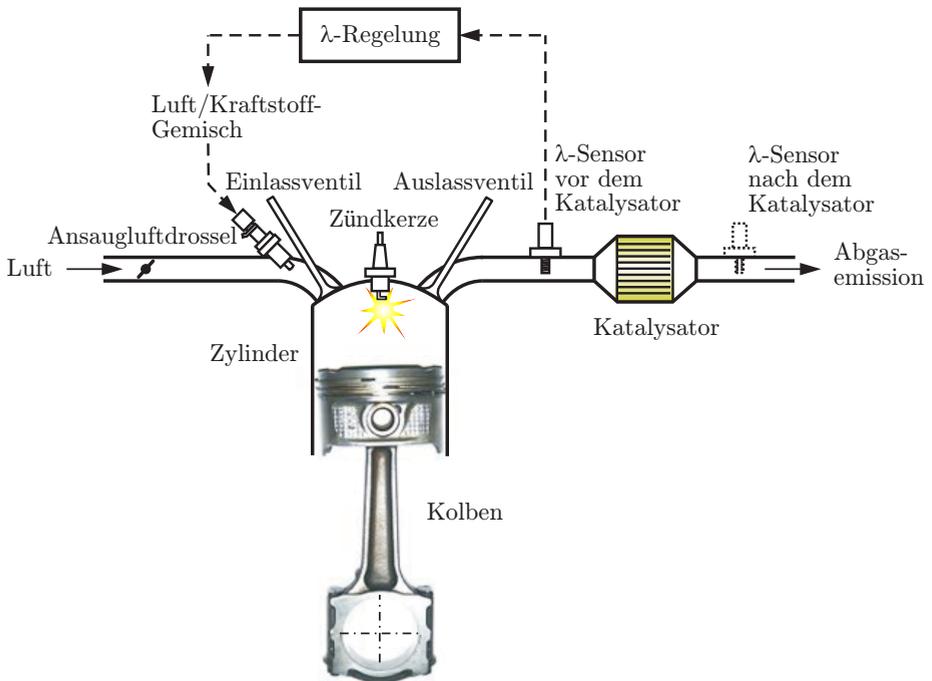


Abbildung 2.7: Aufbau einer λ -Regelung

Der eigentliche Beginn für den Einsatz von Regelungstechnik in der Motorentechnik war die Einführung der Drei-Wege-Katalysatoren für die Abgasreinigung von Ottomotoren. Dadurch wurde eine elektronische λ -Regelung notwendig, die sicherstellt, dass das Luft/Kraftstoff-Verhältnis im Mittel in einem engen Bereich um $\lambda = 1$ liegt, womit sie für das richtige Luft/Kraftstoff-Verhältnis sorgt. Die am Motorausgang angebrachte Lambdasonde erfasst hierbei den aktuellen Lambda-Wert, um dann die Luft- bzw. die Kraftstoffmenge in Abhängigkeit der Fahrweise so zu verändern, dass das gewünschte Sollverhältnis eingeregelt wird. Ein typischer Aufbau für solch eine λ -Regelung ist in Abbildung 2.7 dargestellt.

Modellungenauigkeiten und das aufgrund der Systemdynamik des Fahrzeugs auftretende Verzögerungsverhalten können während der Ausregelung von Störungen zeitweise zu gewissen Abweichungen vom Wert $\lambda = 1$ führen. Weiterhin stellt dieser in Bezug auf die Fahrdynamik auch nicht für alle Fahrsituationen den optimalen Wert dar. Für eine schnelle Beschleunigung benötigt man beispielsweise ein großes Motormoment (bzw. Leistung), das sein Maximum allerdings, wie in Abbildung 2.6 zu sehen, bei einem Wert von $\lambda \approx 0,9$ hat. Für einen geringen Kraftstoffverbrauch ist es wiederum vorteilhaft, während eines Bremsvorgangs des Fahrzeugs, den Anteil des Kraftstoffs im Luft/Kraftstoff-Gemisch durch Schubabschaltung zu verringern. Das Minimum des Kraftstoffverbrauchs liegt, wie Abbildung 2.6 verdeutlicht, bei Teillast in der Regel beim Wert $\lambda \approx 1,1$. Um diese zeitweiligen Abweichungen von $\lambda = 1$ zuzulassen und dennoch eine gleichzeitige nahezu vollständige Verringerung aller drei Schadstoffe zu ermöglichen, besteht bei heutigen Drei-Wege-Katalysatoren der Washcoat zusätzlich zum Aluminiumoxid aus Cer. Wie Cer diese Schwankungen des λ -Werts ausgleicht und somit für eine optimale Funktionsfähigkeit der Drei-Wege-Katalysatoren sorgt, wird im nächsten Abschnitt näher erläutert.

2.3 Cer und dessen Sauerstoffspeicherfähigkeit

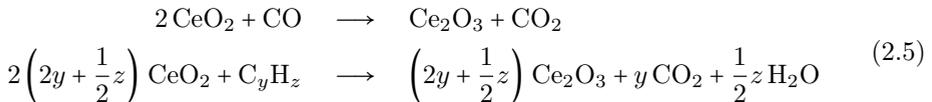
Bereits Mitte der 70er Jahre wurde die Verwendung des chemischen Elements Cer in Drei-Wege-Katalysatoren erforscht [GPS⁺77], aber erst seit Mitte der 80er Jahre kommt es in der Produktion zum Einsatz. Anfänglich betrug der Anteil des Cers am Washcoat lediglich 10 Gew.-% (Gewichtsprozent), heute liegt er zwischen 10 Gew.-% und 40 Gew.-%. Bei der Herstellung des Washcoats wird Cer in Form von Ceroxid zum Aluminiumoxid hinzugefügt. Das Ceroxid ist ein Oxid des Seltenerd-Metalls Cer, das aufgrund seiner Fähigkeit, den Sauerstoff an sich zu binden und dadurch zu speichern – um ihn anschließend wieder abzugeben – zu einer Steigerung der Katalysatoreffizienz führt. Diese Sauerstoffspeicherfähigkeit dient dazu, die während des Fahrbetriebs auftretenden Abweichungen vom Wert $\lambda = 1$ auszugleichen. Liegt ein „mageres“ Luft/Kraftstoff-Gemisch ($\lambda > 1$) vor, bindet das so genannte Cer(III)-

oxid (Ce_2O_3) gemäß der Reaktionsgleichung (2.4) den überschüssigen Sauerstoff im Abgas an sich, wobei Cer(IV)-oxid (CeO_2) entsteht. Dieses verhindert eine rapide Abnahme des Kohlenstoffmonoxids durch die Oxidation (2.1) während einer solchen Fahr-situation und den damit verbundenen starken Emissionsanstieg der Stickoxide. Bei einem „fetten“ Luft/Kraftstoff-Gemisch und dem hieraus resultierenden Sauerstoffmangel gibt das CeO_2 den gebundenen Sauerstoff wieder an das Abgas ab, wodurch der frei gewordene Sauerstoff gemäß der Reaktionsgleichung (2.5) zur Oxidation des Kohlenstoffmonoxids und der Kohlenwasserstoffe zur Verfügung steht. Dadurch wird in diesem Fall ein extremer Emissionsanstieg dieser beiden Schadstoffe vermieden. Das Cer bzw. Ceroxid hat somit eine Pufferfunktion bei auftretenden Abweichungen des Luft/Kraftstoff-Verhältnisses von $\lambda = 1$.

Sauerstoffspeicherung:



Sauerstoffabgabe:



Der Einsatz von Ceroxid, mit dessen schneller Aufnahme von Sauerstoff aus dem Abgas und seiner erneuten Abgabe in das Reaktionsgeschehen, führt zu einer deutlichen Glättung des λ -Signals. Die Abweichungen vom Wert $\lambda = 1$ sollten aber zeitlich so kurz und betragsmäßig so klein sein, dass sie die Fähigkeit des Ceroxids, Sauerstoff an sich zu binden und wieder abzugeben, nicht übersteigen, wozu die λ -Regelung dient. Ein „lang anhaltender magerer“ oder ein „sehr magerer“ Fahrbetrieb hätte die Sättigung des Ceroxids zur Folge, wodurch es nicht mehr in der Lage wäre, weiteren Sauerstoff an sich zu binden. Der überschüssige Sauerstoff im Abgas würde die Reduktionsreaktion der Stickoxide hemmen und somit ihre Emission stark ansteigen lassen. Während eines „lang anhaltenden fetten“ oder eines „sehr fetten“ Fahrbetriebs kann es zu einer vollständigen Sauerstoffabgabe des Ceroxids kommen, wodurch dieses nicht mehr in der Lage wäre, weiteren Sauerstoff zur Konvertierung des Kohlenstoffmonoxids und der Kohlenwasserstoffe zu liefern, was wiederum zu einem rapiden Emissionsanstieg dieser beiden Schadstoffe führen würde.

Die Sauerstoffspeicherfähigkeit sowie die mit ihr verbundene Konvertierungsrate der Schadstoffe hängen neben dem Luft/Kraftstoff-Verhältnis stark von der Temperatur des Drei-Wege-Katalysators ab. Die meisten Emissionen treten direkt nach dem Start des Motors während der Kaltstartphase des Katalysators bei niedrigen Tempe-

raturen auf, da in dieser Zeit die chemischen Reaktionen im Katalysator nur langsam stattfinden. Die Temperatur, bei der genau 50% einer bestimmten Schadstoffkomponente konvertiert werden, definiert man als *Anspringtemperatur* (Light-off Temperatur). Sie liegt für den ottomotorischen Betrieb je nach Schadstoffart bei etwa 250 °C. Erst ab dieser Betriebstemperatur wird ein Katalysator als wirksam bezeichnet. Die während der ersten Minuten des NEFZ – vom Kaltstart bis zum Erreichen der Anspringtemperatur – in Beuteln gesammelten Schadstoffemissionen stellen daher den größten Anteil der gesamten gemessenen Emissionsmenge dar.

Um ein früheres Erreichen der Anspringtemperatur und somit eine schnelle Verringerung der Schadstoffemissionen zu gewährleisten, besitzen moderne Katalysatoren entweder eine elektrische Heizung oder werden nahe hinter dem Motor-Abgaskrümmer montiert. Bei elektrisch beheizten Katalysatoren ist die katalytisch aktive Schicht auf einen metallischen Träger aufgebracht, der sich durch elektrischen Strom sehr schnell aufheizen lässt, wodurch bereits wenige Sekunden nach Anlassen des Fahrzeugs die Anspringtemperatur erreicht wird. Die herkömmliche Position des Katalysators befindet sich, wie Abbildung 2.8(a) zeigt, am Unterboden des Fahrzeugs.

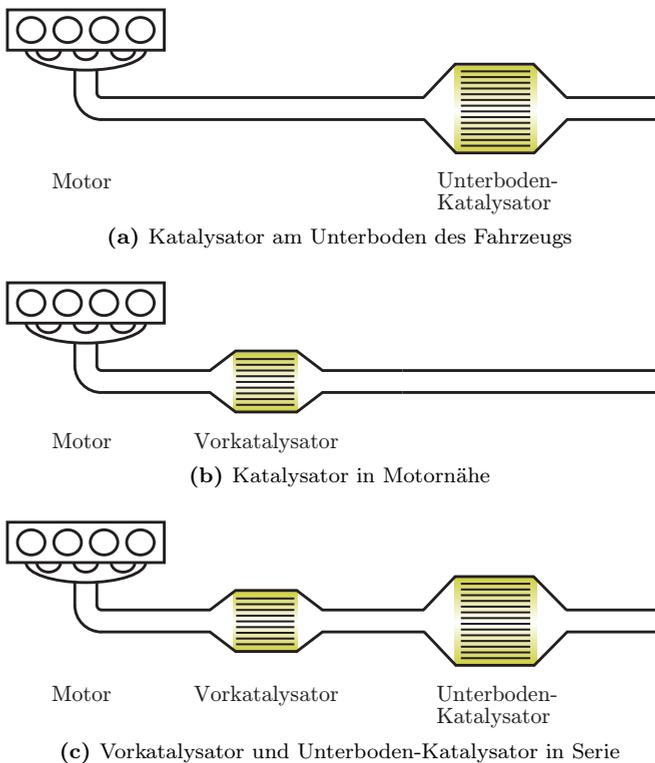


Abbildung 2.8: Typische Anordnungen von Drei-Wege-Katalysatoren im Fahrzeug

Diese Position hat den Nachteil, dass das vom Motor stammende heiße Abgas, schon stark abgekühlt ist, bevor es zum Katalysator gelangt, da eine Temperaturabnahme von etwa 50°C pro Meter Rohrstrecke nach dem Krümmer angenommen werden kann. Der Katalysator wird somit nur langsam aufgeheizt und die Anspringtemperatur folglich erst relativ spät erreicht. Zur Beschleunigung des Vorgangs sind die aktuell eingesetzten Katalysatoren nahe am Motor angebracht, wie es in Abbildung 2.8(b) dargestellt ist. In neuen Fahrzeugen werden zur Einhaltung der immer strengeren Abgasemissionen sogar zwei Katalysatoren in Serie eingebaut, wie dies Abbildung 2.8(c) verdeutlicht. Während der erste sich in Motornähe befindet, um ein frühes Erreichen der Anspringtemperatur und damit ein schnelles Sinken der Schadstoffemissionen nach dem Kaltstart zu gewährleisten, ist der zweite Katalysator am Unterboden des Fahrzeugs angebracht, mit dem Ziel, die nach dem ersten Katalysator eventuell noch vorhandenen Schadstoffe zu konvertieren.

Der motornahe Einbau bringt allerdings den Nachteil mit sich, dass die heißen Abgase über den gesamten Fahrbetrieb in den Katalysator strömen und dort sehr hohe Temperaturen – in Abhängigkeit von den Fahrbedingungen Werte bis zu 1000°C – auftreten. Diese hohen Temperaturen führen zu einer Alterung und damit zu einer Deaktivierung des Katalysators, die nachfolgend näher beschrieben wird.

2.4 Deaktivierung von Drei-Wege-Katalysatoren

Essentielle Voraussetzungen der Abgasnachbehandlung sind eine verhältnismäßig große katalytisch aktive Oberfläche sowie ihre optimale Zugänglichkeit für die im Abgas vorhandenen Reaktanten. Hierfür ist eine Dispersion kleiner Edelmetallpartikel auf dem Washcoat erforderlich. Sofern man vom mechanischen Bruch des Trägers aufgrund von Erschütterungen absieht, gibt es hauptsächlich zwei Ursachen für die Deaktivierung von Drei-Wege-Katalysatoren. Hierbei handelt es sich sowohl um chemische als auch um thermische Vorgänge [Las03, Duf03, RCLM⁺01].

- **Chemische Deaktivierung**

Die Auslöser für eine chemische Deaktivierung sind die im Kraftstoff und im Motoröl enthaltenen Zusatzstoffe wie Schwefel (S) und Blei (Pb), wobei zwischen selektiver und nicht-selektiver Vergiftung unterschieden werden muss.

Von einer *selektiven Vergiftung* spricht man unter anderem, wenn Cer sowie die Edelmetallpartikel chemische Verbindungen mit Elementen der Verunreinigung eingehen. Als Produkt der chemischen Reaktionen entsteht eine inaktive Legierung, mit der die Schadstoffe nicht mehr reagieren können. Der Katalysator erleidet somit eine irreversible Schädigung. Untersuchungen in der Praxis haben gezeigt, dass ein Katalysator bereits nach zehn Tankfüllungen mit bleihaltigem Kraftstoff seine Effizienz nahezu vollständig verliert [HF96].

Eine weitere Form selektiver Vergiftung ist das Adsorbieren von Elementen der Verunreinigung (z.B. Schwefel) durch Cer und die Edelmetallpartikel. Dadurch entstehen zwar keine inaktiven Legierungen, das Cer und die Edelmetallpartikel stehen aber nicht mehr für die eigentliche Reaktion mit den Schadstoffen zur Verfügung. Wie praktische Versuche gezeigt haben, handelt es sich hierbei aber um einen reversiblen Vorgang, da sich der Katalysator bei hohen Temperaturen ($\geq 1000\text{ }^\circ\text{C}$) und in Abhängigkeit der adsorbierten Verunreinigungen wieder regenerieren und somit seine Aktivität zurückgewinnen kann.

Eine *nicht-selektive Vergiftung* wird durch Verunreinigungen verursacht, die irreversible Legierungen mit dem Trägermaterial Aluminiumoxid (Al_2O_3) bilden. Durch ein Verschließen der Poren kommt es hierbei zu einer Einschließung von Edelmetallpartikeln, die damit für die Schadstoffe unzugänglich sind.

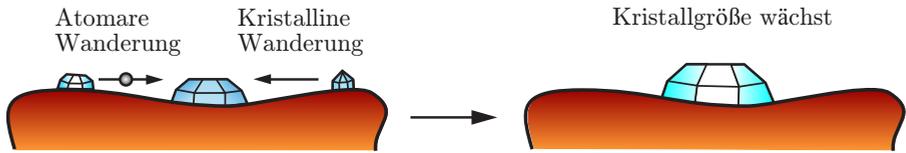
Seit Einführung der Euro 4-Norm ist der Schwefelanteil im Kraftstoff gesetzlich auf maximal 50 ppm (parts per million) beschränkt. Aufgrund der damit verbundenen Verbesserung der Kraftstoffe und Öle in den vergangenen Jahren, spielt die chemische Deaktivierung nur noch eine untergeordnete Rolle. Eine weitaus größere Bedeutung hat die thermische Deaktivierung.

- **Thermische Deaktivierung**

Die thermische Deaktivierung, die man auch als thermische Alterung bezeichnet, hat durch den nahen Anbau des Katalysators an den Motor – um ein frühes Erreichen der Anspringtemperatur und somit eine schnelle Verringerung der Schadstoffemissionen nach dem Kaltstart zu gewährleisten – erheblich an Bedeutung gewonnen. Infolge der heißen Motorabgase können im Katalysator Temperaturen von bis zu $1000\text{ }^\circ\text{C}$ auftreten, wodurch die Mobilität der Edelmetallpartikel steigt. Dies führt zu einem Verschmelzen und damit zum Anwachsen der Partikel, was eine Verringerung der Edelmetall-Dispersion und somit eine Reduzierung der aktiven Oberfläche zur Folge hat, da das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen abnimmt. Hierdurch sinkt die Anzahl der den Reaktanten zur Verfügung stehenden aktiven Plätze und damit auch die Katalysatoreffizienz. Man bezeichnet solche Vorgänge als *Sintern*. Hierbei lassen sich die atomare und die kristalline Wanderung unterscheiden [Las03]:

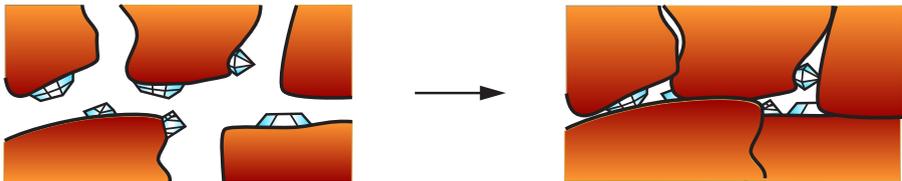
Bei der *atomaren Wanderung* bewegen sich Edelmetallatome mit dem Gas entlang des Katalysators von einem Edelmetallkristallit zu einem anderen, der dadurch an Volumen gewinnt.

Im Fall der *kristallinen Wanderung* bewegen sich sogar ganze Edelmetallkristallite entlang der Oberfläche und wachsen zu größeren Edelmetallkristalliten zusammen [FL99, Bar01, Las03]. In Abbildung 2.9 sind die atomare und kristalline Wanderung schematisch dargestellt.

Abbildung 2.9: Atomare und kristalline Wanderung³

Zur Berechnung der Temperaturen, ab der die jeweiligen Sintervorgänge einsetzen, wurden von Hüttig und Tamman halb empirische Zusammenhänge mit der Schmelztemperatur² T_{Schmelz} angegeben [MvDK01]. Sobald die so genannte Hüttig-Temperatur ($T_{\text{Hüttig}} = 0,3 \cdot T_{\text{Schmelz}}$) erreicht ist, beginnt die atomare und ab der Tamman-Temperatur ($T_{\text{Tamman}} = 0,5 \cdot T_{\text{Schmelz}}$) die kristalline Wanderung. Die atomare und kristalline Wanderung sind die Hauptursache für die Deaktivierung des Katalysators.

Eine weitere Form des Sinterns, die lediglich bei sehr hohen Temperaturen auftritt, stellt die Veränderung der Kristallstruktur durch *Phasenumwandlung* des im Washcoat enthaltenen Aluminiumoxids dar. Anfänglich liegt das Aluminiumoxid in der sehr porösen kubischen Kristallstruktur ($\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$) vor. Bei sehr hohen Temperaturen verändert sie sich jedoch und man erhält schließlich die unporöse rhomboedrische (trigonale) Kristallstruktur ($\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$). Diese Strukturveränderung führt durch das Verschließen von Poren zu einer starken Abnahme der Washcoatoberfläche. Es kommt somit, wie Abbildung 2.10 zeigt, zu Einschlüssen von Edelmetallpartikeln, die dann zur Konvertierung der Schadstoffe nicht mehr beitragen können.

Abbildung 2.10: Einschlüsse von Edelmetallpartikeln³

Um die Phasenumwandlung zu verhindern, werden dem Washcoat heutzutage so genannte Stabilisatoren wie Lanthan (La), Barium (Ba), Strontium (Sr) oder Zirkoniumoxid (ZrO_2) beigemischt [KFH03]. Infolge dieser Maßnahme sowie aufgrund der erforderlichen sehr hohen Temperaturen spielt diese Art des Sinterns nur eine geringe Rolle.

²Als Schmelztemperatur bezeichnet man die Temperatur, bei der ein Stoff vom festen in den flüssigen Aggregatzustand übergeht.

³Quelle: [Las03]

Sowohl die chemische als auch die thermische Deaktivierung führen mit der Zeit zu einer Abnahme der katalytisch aktiven Oberfläche. Dies wiederum hat eine Verringerung der Katalysatoreffizienz und damit einen Anstieg der Schadstoffemissionen zur Folge.

Um die Einhaltung der gesetzlichen Abgasvorschriften während der gesamten Lebensdauer der Fahrzeuge sicherzustellen, fordert der Gesetzgeber deshalb zusätzlich ein On-Board-Diagnosesystem für die fortlaufende Überwachung der Funktionsfähigkeit von Drei-Wege-Katalysatoren während des Fahrbetriebs.

Im nächsten Kapitel wird auf die bereits existierenden Diagnoseverfahren für Drei-Wege-Katalysatoren sowie auf ihre Vorzüge und Nachteile näher eingegangen, bevor der in dieser Arbeit zur Überwindung der bestehenden Nachteile entwickelte Diagnoseansatz vorgestellt wird.

2.5 Zusammenfassung

Bei einer realen Verbrennung im Ottomotor entstehen zusätzlich zu Kohlenstoffdioxid und Wasserdampf die Stofftypen Kohlenstoffmonoxid, Kohlenwasserstoffe sowie Stickoxide. In vielen Ländern wurden für die drei letztgenannten Stoffe aufgrund ihrer für Mensch und Umwelt schädlichen Wirkung gesetzliche Emissionsgrenzwerte festgelegt. Der Drei-Wege-Katalysator stellt eine effiziente Möglichkeit dar, diese im Benzinmotor entstehenden Schadstoffe zu vermindern und damit die im Laufe der Zeit immer strenger gewordenen Abgasgrenzwerte einzuhalten. Zur gleichzeitigen optimalen Konvertierung aller drei Schadstoffe im Drei-Wege-Katalysator ist ein bestimmtes Luft/Kraftstoff-Verhältnis von 14,7 g Luft zu 1 g Kraftstoff erforderlich, das mit $\lambda = 1$ bezeichnet wird. Für den Motor stellt dieses Verhältnis im Hinblick auf die Fahrdynamik jedoch nicht in sämtlichen Fahrsituationen den optimalen Wert dar: So verfügt der Motor beispielsweise über ein maximales Moment bei einem Wert von $\lambda \approx 0,9$. Um derartige Abweichungen vom Wert $\lambda = 1$ kurzfristig auszugleichen und damit durchgehend eine gleichzeitige nahezu vollständige Konvertierung aller drei Schadstoffe zu gewährleisten, besitzen heutige Drei-Wege-Katalysatoren die Fähigkeit, Sauerstoff zu speichern. Hierfür wird ihnen bei der Herstellung der Stoff Cer in Form von Ceroxid beigemischt. Dieser ist in der Lage, sowohl einen Überschuss von Sauerstoff an sich zu binden, als ihn auch bei einem Mangel wieder abzugeben. Die Katalysatoreffizienz nimmt hauptsächlich aufgrund der thermischen Deaktivierung, die man auch als Alterung bezeichnet, mit der Zeit ab. Verantwortlich hierfür sind die hohen Abgastemperaturen im Katalysator, die zu Sintervorgängen und damit zu einer Abnahme der katalytisch aktiven Oberfläche führen.

Kapitel 3

Diagnoseverfahren für Drei-Wege-Katalysatoren

Die amerikanischen und europäischen Gesetze schreiben eine Untersuchung der Abgasanlage in regelmäßigen Abständen vor. Eine Beschädigung des Katalysators, in dem dazwischen liegenden Zeitraum, kann, ohne sofortige Erkennung, zu einem unerlaubten Anstieg der Schadstoffemissionen führen. Im Jahre 1984 wurde von der kalifornischen Umweltschutzbehörde California Air Resources Board (CARB) deshalb ein Gesetz verabschiedet, das für Fahrzeuge ab dem Baujahr 1988 eine On-Board-Diagnose (OBD I) für Katalysatoren vorschreibt. Sie soll die permanente Einhaltung der gesetzlichen Emissionsgrenzwerte gewährleisten, indem sie bei einer auftretenden Fehlfunktion des Katalysators den Fahrer durch eine Signalleuchte (Malfunction Indicator Lamp) frühzeitig warnt. Bereits vier Jahre später veröffentlichte die CARB eine Gesetzeserweiterung, die für Fahrzeuge ab dem Baujahr 1996 wirksam ist. Sie fordert eine On-Board-Diagnose der zweiten Generation (OBD II), die zusätzlich zum Katalysator weitere abgasrelevante Komponenten, wie beispielsweise das Kraftstoffsystem, überwacht. Im Jahre 2001 wurde in Europa eine On-Board-Diagnose unter der Bezeichnung EOBD eingeführt. Sie lehnt sich stark an das umfangreiche technische Konzept der OBD II an. Der Gesetzgeber schreibt aber lediglich vor was die On-Board-Diagnose zu leisten hat, nicht aber wie sie zu realisieren ist, weshalb zahlreiche, je nach Fahrzeughersteller unterschiedliche Ansätze zur Diagnose für Drei-Wege-Katalysatoren existieren. In diesem Kapitel erfolgt eine Diskussion verschiedener Diagnoseverfahren, um den eigenen Ansatz einordnen zu können.

3.1 Klassifikation existierender Diagnoseverfahren

Eine in der Literatur [Fra94, BKLS03, Mün06] weit verbreitete allgemeine Einteilung für Diagnoseverfahren, unterscheidet zwischen signalbasierten, modellbasierten und wissensbasierten Methoden.

3.1.1 Signalbasierte Verfahren

Zu den ältesten und am häufigsten verwendeten Methoden zählen die so genannten signalbasierten Verfahren. Bei diesen werden aus gemessenen Signalen und den daraus verfügbaren Informationen über zu diagnostizierende Fehler geeignete Merkmale extrahiert, die Rückschlüsse auf den aufgetretenen Fehler zulassen. Als derartige Merkmale dienen Grenzwerte ($y_{min} \leq y(t) \leq y_{max}$), Trends, arithmetische oder quadratische Mittelwerte, Varianzen, Korrelationen sowie spektrale Leistungsdichten. Der Vorteil dieser Verfahren liegt in deren Einfachheit. Nachteilig ist, dass sich ihr Einsatz im Wesentlichen auf Systeme mit stationärem Arbeitspunkt beschränkt. Ferner ist eine präzise Fehlerdiagnose nur dann möglich, wenn die Messung räumlich sehr dicht am Angriffspunkt der Fehlerquelle erfolgt. Die Leistungsfähigkeit dieser Verfahren ist damit begrenzt.

3.1.2 Modellbasierte Verfahren

Zu den leistungsfähigsten Diagnosemethoden zählen die modellbasierten Verfahren. Bei ihnen wird dem zu überwachenden Prozess ein quantitatives Modell zur Diagnose parallel geschaltet. Im Gegensatz zu den signalbasierten Verfahren ermöglicht die hieraus resultierende Redundanz eine Berücksichtigung der dynamischen Zusammenhänge zwischen den Ein- und Ausgängen des Prozesses. Das Verfahren erlaubt somit tiefere Einblicke in das Prozessverhalten. Bestünde die Möglichkeit, sowohl das dynamische Verhalten des Prozesses vollständig und fehlerfrei mit Hilfe eines Modells zu beschreiben, als auch alle zur Fehlerdiagnose notwendigen Prozessgrößen präzise und zuverlässig zu messen, dann wäre durch einen Vergleich der Mess- mit den Modelldaten jeder Fehler nahezu sofort diagnostizierbar. Leider ist es praktisch sowohl unmöglich, ein solch exaktes Prozessmodell zu erstellen, als auch alle notwendigen Größen mit der erforderlichen Präzision und Störungsfreiheit zu messen. Folglich können Abweichungen zwischen den Mess- und Modelldaten nicht nur tatsächlich aufgetretene Prozessfehler, sondern auch Modellierungs- oder Messfehler als Ursache haben.

Die modellbasierten Verfahren lassen sich in *Parameterschätzverfahren* und *beobachtergestützte Verfahren* unterteilen. Im ersteren Fall werden die Parameter des Prozessmodells fortlaufend geschätzt, wobei man davon ausgeht, dass sich diese bei einem auftretenden Fehler ändern. Die Diagnose erfolgt durch eine Differenzbildung zwischen den aus Messdaten geschätzten Parametern und jenen eines Referenzmodells. Bei beobachtergestützten Verfahren wird die bei einem Fehler auftretende Differenz der Ausgangsgrößen zwischen Prozess und Modell zur Diagnose verwendet.

3.1.3 Wissensbasierte Verfahren

Modelle lassen sich in Abhängigkeit der zugrunde liegenden Informationen über das reale System in quantitative und qualitative Modelle klassifizieren [Sch01].

Als *quantitative* (mathematische) *Modelle* bezeichnet man Modelle, bei denen sämtliche abgebildete Aspekte durch messbare Informationen beschrieben sind. Die Elemente des realen Systems werden durch Parameter und Variablen dargestellt und in Form von Gleichungen oder Ungleichungen miteinander verknüpft. Die quantitativen Modelle werden mit mathematischen Methoden ausgewertet, um bestimmte Kenngrößen des realen Systems zu ermitteln.

Die meisten *qualitativen Modelle* hingegen beinhalten lediglich eine verbale Beschreibung anhand qualitativer Informationen des realen Systems. Sie basieren häufig auf subjektiven Einschätzungen und beschränken sich überwiegend auf die Darstellung grundlegender Zusammenhänge. Lässt sich infolge der Komplexität des betrachteten Prozesses kein hinreichend genaues quantitatives Modell mit vertretbarem Aufwand erstellen, so werden zur Diagnose wissensbasierte Verfahren eingesetzt, bei denen ein qualitatives Modell seine Anwendung findet. Für diese Art der Modellbildung kommen unter anderem Künstliche Neuronale Netze (KNN), Fuzzy-Logic oder Expertensysteme zum Einsatz.

Über diese allgemeine Unterteilung der Diagnoseverfahren hinaus gliedert man, speziell bei der Katalysatordiagnose, die verschiedenen Verfahren zusätzlich nach der für die Messung der Signale verwendeten Sensorik, wobei zwischen einer Diagnose mit *Lambda-Sensoren*, *HC-Sensoren* oder *Temperatur-Sensoren* zu unterscheiden ist. Im nächsten Abschnitt wird spezifisch auf die existierenden Diagnoseverfahren für Drei-Wege-Katalysatoren eingegangen.

3.2 Eigenschaften existierender Diagnoseverfahren für Katalysatoren

Trotz der bisher erzielten Fortschritte stellt die Entwicklung verbesserter, zuverlässigerer und kostengünstigerer On-Board-Diagnosesysteme (OBD-Systeme) für die Automobilindustrie weiterhin ein wichtiges Aufgabengebiet dar. Der Grund hierfür liegt in den immer strenger werdenden Abgasgesetzgebungen und den damit verbundenen modernen Niederemissions-Fahrzeugen. Im Folgenden sollen die wichtigsten Konzepte zur Katalysatordiagnose [Sid98, TS07] vorgestellt sowie deren Vor- und Nachteile beleuchtet werden.

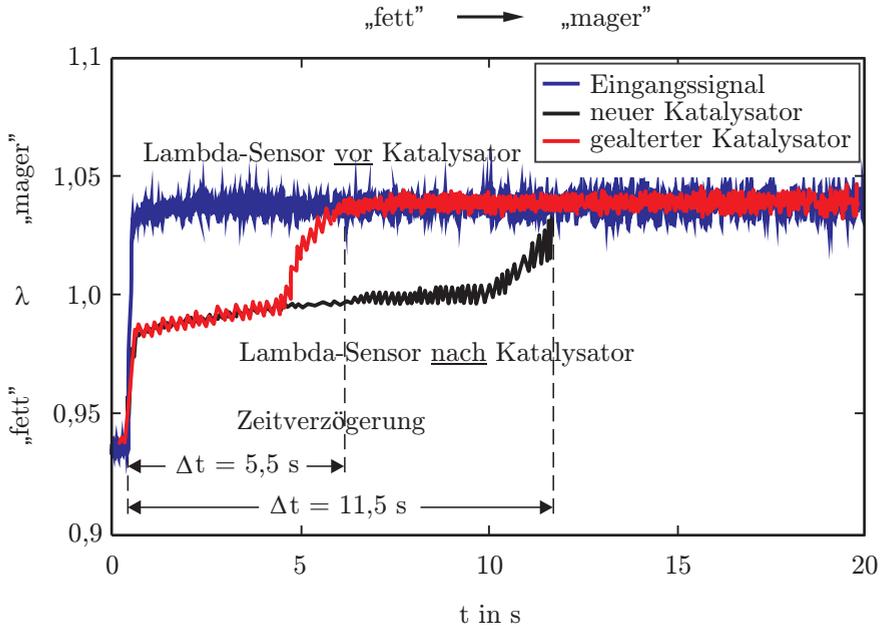
3.2.1 Katalysatordiagnose mittels Lambda-Sensoren

Die in der Automobilindustrie derzeit am häufigsten eingesetzten Diagnoseverfahren für Drei-Wege-Katalysatoren beruhen auf der Analyse der Sauerstoffspeicherfähigkeit (SSF), da zwischen ihr und der HC-Konvertierungsrate eine Korrelation besteht. Die SSF nimmt mit zunehmendem Alter ab, was wiederum zu einem Effizienzverlust des Katalysators führen kann. Das Diagnoseverfahren verwendet zwei Lambda-Sensoren, die vor und hinter dem Katalysator den Sauerstoffgehalt im Abgas messen. Durch einen Vergleich der beiden Signale lässt sich die SSF bestimmen und es besteht somit die Möglichkeit, indirekt auf die Effizienz des Katalysators zu schließen. Zur Diagnose werden dem Luft/Kraftstoff-Gemisch bei stationären Betriebsbedingungen und betriebswarmem Motor von der Motorsteuerung Anregungssignale in Form von Rechteck-Schwingungen um den Wert $\lambda = 1$ aufgeprägt. Abbildung 3.1 zeigt beispielhafte Messverläufe von Lambda-Signalen vor und hinter dem Katalysator. Das Lambda-Sensorsignal vor dem Katalysator (**blau**) folgt den Änderungen von einem „fetten“ zu einem „mageren“ Gemisch und umgekehrt sofort, wohingegen das Lambda-Signal hinter einem neuen Katalysator (**schwarz**) eine gewisse Zeit auf dem Wert $\lambda = 1$ verharrt. Ursache hierfür ist die SSF.

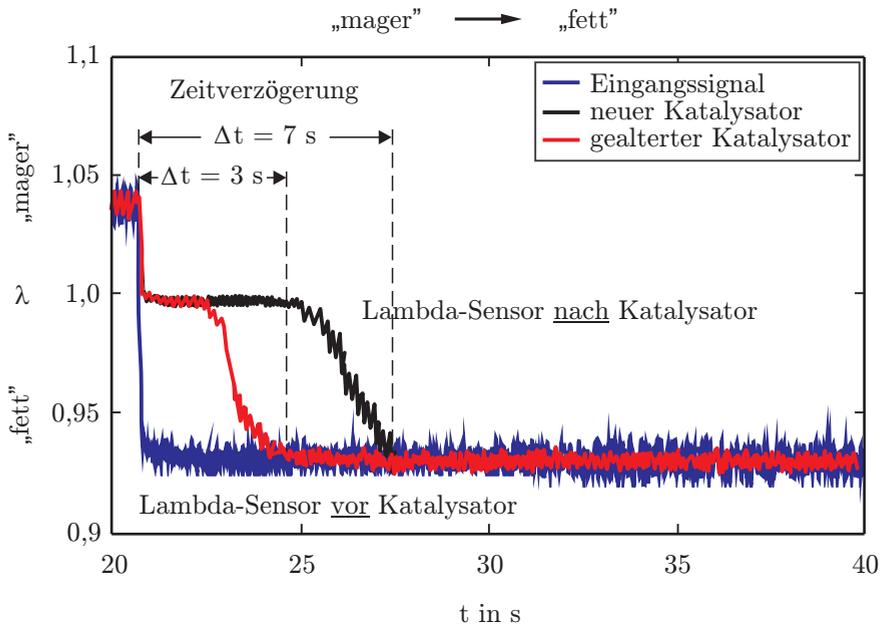
Beim Übergang von einem „fetten“ zu einem „mageren“ Gemisch wird dem Abgas der überschüssige Sauerstoff durch chemische Reaktionen mit dem Cer(III)-oxid entzogen und in Form von Cer(IV)-oxid im Katalysator gespeichert. Der Lambda-Wert am Ausgang des Katalysators verbleibt solange auf dem Wert eins, bis die zur Verfügung stehende Speicherkapazität erschöpft ist. Beim Übergang von einem „mageren“ zu einem „fetten“ Gemisch gleicht der im Cer(IV)-oxid gespeicherte Sauerstoff den Mangel an Sauerstoff im Abgas wieder aus. Der Lambda-Wert behält solange den Wert eins bei, bis sämtlicher gespeicherter Sauerstoff an das Abgas abgegeben wurde. Abbildung 3.1 zeigt die unterschiedliche Zeitdauer für die Speicherung bzw. die Abgabe des Sauerstoffs. Die Ursache für das asymmetrische Katalysatorverhalten liegt u. a. in den unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Phänomene.

Mit zunehmender Alterung des Katalysators nimmt die SSF und damit, wie in Abbildung 3.1 zu sehen, die Zeitdauer ab, für die Lambda am Ausgang des Katalysators auf dem Wert $\lambda = 1$ verharrt. Das Ausgangssignal (**rot**) ähnelt immer mehr dem Eingangssignal. Viele Automobilhersteller verwenden zur Diagnose von Drei-Wege-Katalysatoren ein signalbasiertes Verfahren, bei dem die Zeitverzögerung des Lambda-Signals am Ausgang des Katalysators gemessen und mit einem Referenzwert verglichen wird. Unterschreitet der Messwert den Referenzwert, ist eine zu geringe SSF vorhanden und der Katalysator wird als defekt diagnostiziert. Den prinzipiellen Zusammenhang zwischen der Zeitverzögerung Δt und der SSF zeigt Abbildung 3.2.

Der Nachteil dieses signalbasierten Verfahrens resultiert aus einem Tiefpassverhalten des Lambda-Sensors am Ausgang des Katalysators. Dadurch erscheint die er-



(a) 1. Halbschwingung: Sauerstoffspeicherung durch das Cer



(b) 2. Halbschwingung: Sauerstoffabgabe durch das Cer

Abbildung 3.1: Messverläufe der λ -Signale bei Rechteck-Schwingungen um $\lambda = 1$

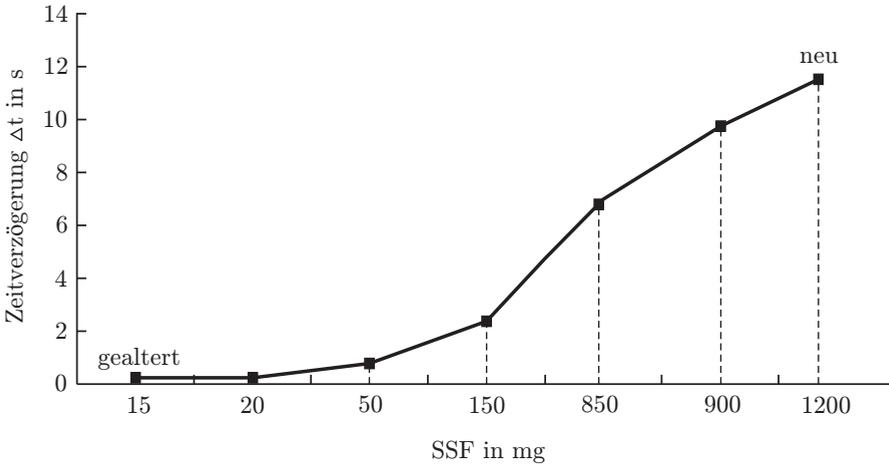


Abbildung 3.2: Zeitverzögerung als Funktion der Sauerstoffspeicherfähigkeit (SSF)

mittelte Zeitdauer, während der Lambda den Wert eins annimmt, etwas größer als die tatsächliche Zeitspanne [Sid98]. Folglich wird die Sauerstoffspeicherkapazität des Katalysators größer angenommen, als sie in Wirklichkeit ist, was sich auch durch den im Folgenden erläuterten mathematischen Zusammenhang leicht zeigen lässt.

Beschreibt $\lambda(kT_A)$ den tatsächlichen sowie $\lambda_f(kT_A)$ den vom Sensor gemessenen und aufgrund des ermittelten Tiefpassverhaltens der Sensordynamik (PT_1 -Glied in zeitdiskreter Darstellung)

$$G_z(z) = \frac{\alpha z}{z - \exp(\beta T_A)} \quad \text{mit} \quad \beta = \frac{\ln(1 - \alpha)}{T_A}$$

gefilterten Lambda-Wert zum Zeitpunkt $t = kT_A$, mit T_A als Abtastzeit, so ergibt sich der gefilterte Wert aus dem tatsächlichen Wert zu

$$\lambda_f(kT_A) = \lambda_f((k-1)T_A) - \alpha(\lambda_f((k-1)T_A) - \lambda(kT_A)),$$

wobei $\alpha \in [0, 1]$ einen normierten inversen Filterkoeffizienten darstellt. Nimmt α den Wert eins an, so liegt keine Filterung vor und es gilt $\lambda_f(kT_A) = \lambda(kT_A)$. Der Wert, um den die SSF infolge des Tiefpassverhaltens zu groß angenommen wird, ist proportional zum Sensorfehler $\lambda_{\text{Fehler}}(kT_A)$ mit

$$\lambda_{\text{Fehler}}(kT_A) = \lambda(kT_A) - \lambda_f(kT_A).$$

Setzt man $\lambda_f(kT_A)$ aus der oberen Gleichung ein, erhält man nach Umformung:

$$\lambda_{\text{Fehler}}(kT_A) = (1 - \alpha)(\lambda(kT_A) - \lambda_f((k-1)T_A)).$$

Hieraus ist ersichtlich, dass nur bei einem idealen Lambda-Sensor, ohne jegliches Tiefpassverhalten ($\alpha = 1$), die Ungenauigkeit ($\lambda_{\text{Fehler}}(kT_A)$) verschwinden würde. Dieser Sachverhalt wird durch Abbildung 3.3 verdeutlicht.

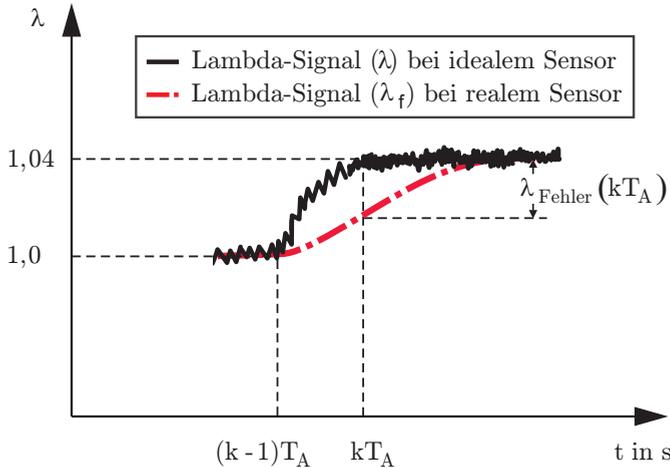


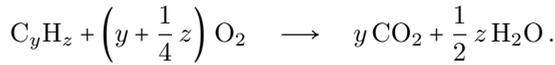
Abbildung 3.3: Messsignal bei idealem und realem λ -Sensor am Katalysatorausgang

In moderneren Fahrzeugen wird daher ein modellbasiertes Diagnoseverfahren eingesetzt [FGS01], dem ein Referenzmodell der SSF und der Lambda-Sonde zugrunde liegt. Durch einen Vergleich des gemessenen Lambda-Signals am Ausgang des Katalysators mit dem des Referenzmodells einschließlich des Lambda-Sonden-Modells wird auf die SSF und damit auf die Funktionsfähigkeit des Katalysators geschlossen.

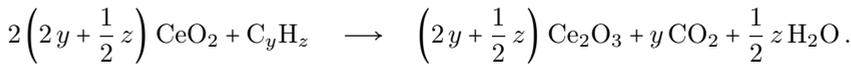
Ein Nachteil dieses Verfahrens liegt jedoch darin, dass zur Diagnose stationäre Betriebsbedingungen (z.B. konstante Drehzahl) sowie ein betriebswarmer Motor erforderlich sind. Es liefert daher keine Ergebnisse während der Kaltstartphase, da in dieser Zeit durchgehend ein „fettes“ Luft/Kraftstoff-Gemisch benötigt wird, um ein Anspringen des Motors sicherzustellen. Zur Diagnose wären allerdings Schwingungen um $\lambda = 1$, siehe Abbildung 3.1, erforderlich.

Ein weiterer, weitaus gravierenderer Nachteil der Verfahren, die Lambda-Sensoren für die Diagnose verwenden, besteht darüber hinaus in der Tatsache, dass es sich lediglich um indirekte Verfahren handelt. So kann mit den Lambda-Signalen ausschließlich die aktuelle SSF analysiert und damit nur indirekt auf die Katalysatoreffizienz geschlossen werden. Hierbei ist unerheblich, ob es sich um ein signalbasiertes oder ein modellbasiertes Verfahren handelt, wobei das Tiefpassverhalten des Lambda-Sensors die Diagnose mit signalbasierten Verfahren zusätzlich erschwert. Theoretische Arbeiten [FTCM93] sowie praktische Erfahrungen haben gezeigt, dass die SSF nicht immer als ein geeignetes Maß für die Aktivität des Drei-Wege-Kataly-

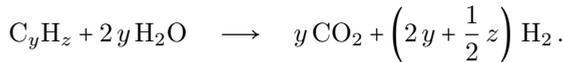
sators angesehen werden kann. Untersuchungen ergaben in einigen Fällen sogar, dass Katalysatoren, die infolge thermischer Alterung nahezu ihre komplette SSF verloren hatten, dennoch eine Konvertierungsrate von etwa 90% der Kohlenwasserstoffe besaßen [HG92]. Den Grund hierfür gilt es im Folgenden näher zu erläutern, wobei zunächst noch einmal die im Katalysator stattfindende Oxidationsreaktion (2.2) für HC betrachtet wird:



Bei einem „fetten“ Luft/Kraftstoff-Gemisch würde es infolge des Mangels an Sauerstoff zu einem Anstieg der HC-Emissionen kommen. Um dies zu verhindern, besitzen moderne Drei-Wege-Katalysatoren zusätzlich Cer in Form von Ceroxid. Der im Cer(IV)-oxid gespeicherte Sauerstoff dient in diesem Fall, entsprechend der Gleichung (2.5), zur Konvertierung der restlichen Kohlenwasserstoffe, die nicht durch die Oxidationsreaktion umgewandelt wurden:



Mit der Alterung des Katalysators und der abnehmenden SSF wäre somit eigentlich ein Anstieg der HC-Emission verbunden. Dieser wird allerdings dadurch verhindert, dass nun weitere, ebenfalls im Katalysator stattfindende Reaktionen, wie z.B. Steam-Reforming, häufiger in Erscheinung treten:



Hierbei wird der bei der Oxidationsreaktion (2.2) entstandene Wasserdampf (H_2O) zur Konvertierung der noch vorhandenen Kohlenwasserstoffe verwendet, so dass trotz einer geringen SSF noch eine hohe Konvertierungsrate der Kohlenwasserstoffe vorliegen kann. Die Abbildung 3.4 zeigt den prinzipiellen Zusammenhang zwischen der SSF und der HC-Konvertierungsrate eines Katalysators. Man bezeichnet diesen nichtlinearen Verlauf aufgrund seiner charakteristischen Form auch als „Hockey Stick“-Kurve. Schon eine geringe Alterung und damit verbunden ein geringer Effizienzverlust des Katalysators führt zu einer erheblichen Abnahme der SSF. Der im Anschluss relativ flache Verlauf der Kurve erschwert die Katalysatordiagnose. Für die genaue Detektion eines Fehlers wäre ein linearer Zusammenhang der beiden Größen von Vorteil. Dies ist jedoch nicht der Fall, womit nur noch ein geringer Zusammenhang zwischen der Änderung der Katalysatoreffizienz und der SSF besteht. Dadurch kommt es im realen Einsatz häufig zu einem Fehlalarm, was bedeutet, dass ein Fehler gemeldet wird, obwohl in Wirklichkeit keiner vorhanden ist.

Eine Alternative zur Verwendung von Lambda-Sensoren stellt eine Diagnose auf Basis von HC-Sensoren dar, die im nächsten Abschnitt behandelt wird.

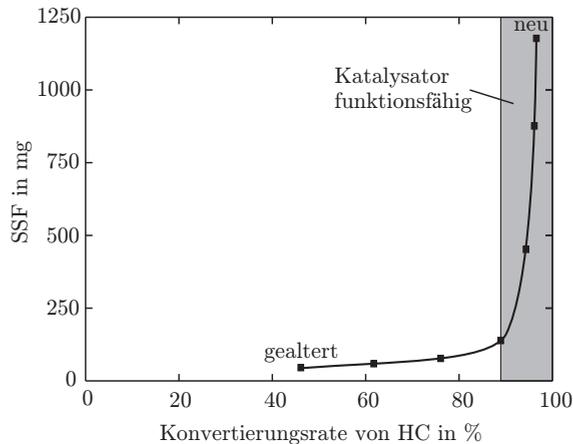


Abbildung 3.4: „Hockey Stick“-Kurve

3.2.2 Katalysatordiagnose mittels HC-Sensoren

HC-Sensoren dienen der direkten Messung von HC-Konzentrationen und sind bei betriebswarmem Motor zur Überwachung von Drei-Wege-Katalysatoren einsetzbar. Hierfür ist vor und hinter dem Katalysator jeweils ein Sensor zur Messung der entsprechenden Gaskonzentrationen angebracht. Ein voll funktionsfähiger Katalysator weist an seinem Ausgang nahezu keine HC-Konzentrationen mehr auf. Ist er allerdings schon sehr stark gealtert, finden in ihm kaum noch Reaktionen statt und die HC-Konzentration am Ausgang ist ähnlich hoch wie am Eingang. Bei einem signalbasierten Verfahren lässt sich daher das Verhältnis zwischen den gemessenen HC-Werten vor und hinter dem Katalysator bilden und mit einem Referenzwert vergleichen. Liegt der ermittelte Wert über dem Referenzwert, besitzt der Katalysator keine ausreichende Effizienz mehr und wird als defekt diagnostiziert.

Die Realisierung dieser Technik bringt jedoch einige Schwierigkeiten mit sich, die ihre Anwendung in der Praxis bisher verhindert haben. Ein Problem hierbei ist, dass die HC-Sensoren nicht nur hinsichtlich den HC-Konzentrationen sondern auch für die CO- und H₂-Konzentrationen empfindlich sind, wodurch das Messergebnis verfälscht wird. Die Auswertung der nur sehr schwachen elektrischen Signale der HC-Sensoren gestaltet sich äußerst schwierig und bedingt durch die sehr hohen Abgastemperaturen, denen sie ausgesetzt sind, besitzen sie auch nur eine relativ kurze Lebensdauer. Der größte Nachteil dieser Verfahren liegt jedoch in den sehr hohen Herstellungskosten der HC-Sensoren. Ähnlich verhält es sich mit dem Versuch der Diagnose mit NO_x-Sensoren.

Die genannten Schwächen von HC-Sensoren motivieren die Diagnose mit Hilfe von Temperatur-Sensoren, die im nächsten Abschnitt behandelt wird.

3.2.3 Katalysatordiagnose mittels Temperatur-Sensoren

Bei der Konvertierung der Schadstoffe im Katalysator handelt es sich überwiegend um stark exotherme chemische Reaktionen. Infolgedessen liegt die Temperatur am Ausgang eines funktionsfähigen Katalysators wesentlich über der am Eingang. Die Differenz der beiden Temperaturen nimmt mit zunehmender Alterung des Katalysators ab. Sie enthält somit wichtige Informationen über seinen Wirkungsgrad. Signalbasierte Verfahren verwenden die bei bestimmten Betriebsbedingungen auftretende Temperaturdifferenz und vergleichen sie mit einem Referenzwert. Eine Fehlermeldung erfolgt, sobald dieser unterschritten ist. In diesem Fall werden nicht mehr genügend Schadstoffe durch die exothermen chemischen Reaktionen konvertiert und die gesetzlichen Emissionsgrenzen somit auch nicht mehr eingehalten.

Ein weiteres in der Literatur genanntes signalbasiertes Verfahren [Sid98] überwacht den Katalysator ausschließlich während der Kaltstartphase des Motors und verwendet dafür sowohl die Temperatur als auch den Temperaturanstieg. Beide sind bei einem neuen Katalysator größer als bei einem bereits gealterten. Der Grund hierfür ist, dass in einem neuen Katalysator im Vergleich zu einem älteren mehr Schadstoffe exotherm reagieren und ihn dadurch schneller und stärker aufheizen. Zur Diagnose werden die tatsächlichen Werte mit Referenzwerten verglichen.

Im Rahmen eines weiteren patentierten, signalbasierten Ansatzes [Sid98] wird die Diagnose nur während einer Verzögerungsphase des Fahrzeugs durchgeführt. Während dieser Phase sinkt die vom Motor stammende Abgastemperatur und mit ihr die vor dem Katalysator gemessene Temperatur ab. Liegt nun ein gealterter Katalysator vor, finden in ihm kaum noch exotherme chemische Reaktionen statt und die gemessene Temperatur hinter dem Katalysator sinkt ähnlich stark wie vor dem Katalysator. Bei einem Katalysator im Neuzustand hingegen verhindern die exothermen chemischen Reaktionen nicht nur das Absinken, sondern sorgen stattdessen für einen Temperaturanstieg hinter dem Katalysator. Für die Diagnose wird daher die Differenz zwischen der Ausgangstemperatur $T(t_1)$ zu einem definierten Zeitpunkt t_1 nach Beginn der Verzögerungsphase und der Ausgangstemperatur $T(t_0)$ zu Beginn t_0 der Verzögerungsphase gebildet. Ist diese Differenz positiv, wird der Katalysator als funktionsfähig angesehen, andernfalls als defekt.

In der Literatur [TK02] findet sich auch ein modellbasiertes Diagnoseverfahren, welches ein vereinfachtes Modell der freiwerdenden Wärmeenergie verwendet. Bei diesem müssen aber konstante Stoffkonzentrationen als Eingangsgrößen vorliegen und somit sind wiederum stationäre Betriebsbedingungen zur Diagnose erforderlich.

Das Problem der bisher existierenden, auf Temperatur-Sensoren beruhenden Verfahren liegt darin, dass es keine universell anwendbare Methode für beliebige instationäre Fahrbedingungen gibt. Allerdings bieten sie, im Gegensatz zu den kos-

tenintensiven Verfahren mit HC-Sensoren, eine relativ kostengünstige und wirksame Alternative zu den Verfahren, die mit Lambda-Sensoren arbeiten.

3.3 Neuer modellbasierter On-Board-Diagnoseansatz

Die Tabelle 3.1 fasst die Eigenschaften der *bisher* existierenden On-Board-Diagnoseverfahren für Drei-Wege-Katalysatoren zusammen.

Verfahren:	Lambda-Sensoren	HC-Sensoren	Temperatur-Sensoren
Sensoren:	HEGO ^a , UEGO ^b ,	Dickschicht, Ionisation	Thermistor, Widerstand
Diagnoseprinzip:	Sauerstoff- speicherfähigkeit	HC-Konversion	Ermittlung der Reaktionswärme
Betriebsbedingung:	betriebswarm, stationär	betriebswarm	stationär
Kosten:	gering	hoch	gering
Zuverlässigkeit:	mittel	anfänglich hoch, schnelle Alterung	hoch

^aHeated Exhaust Gas Oxygen Sensor

^bUniversal Exhaust Gas Oxygen Sensor

Tabelle 3.1: Überblick über bisher existierende Katalysator-Diagnoseverfahren

Für das aktuell am häufigsten in Kraftfahrzeugen eingesetzte Diagnoseverfahren sind Lambda-Sensoren vor und hinter dem Katalysator angebracht. Es existieren im Wesentlichen zwei unterschiedliche Typen von Lambda-Sensoren, die so genannten Lambda-Breitbandsonden (UEGO, Universal Exhaust Gas Oxygen Sensor) und die Lambda-Sprungsonden (HEGO, Heated Exhaust Gas Oxygen Sensor). Während die Breitbandsonden ein linear mit dem Sauerstoffgehalt des Abgases ansteigendes Signal liefern, kann das der Sprungsonden lediglich zwei Werte annehmen. Das Signal springt bei Über- bzw. Unterschreiten eines bestimmten Schwellwerts der Sauerstoffkonzentration im Abgas von einem Wert auf den anderen. Die Breitbandsonden sind wesentlich teurer als die Sprungsonden und werden deshalb häufig nur vor dem Katalysator eingebaut, da diese Sonde neben der Diagnose auch für die Lambdaregelung zuständig ist. Die Sprungsonde kommt hinter dem Katalysator zum Einsatz, um die SSF für die Diagnose des Katalysators analysieren zu können. Diese ist jedoch nicht immer ein geeignetes Maß für die tatsächliche Katalysatoreffizienz, was oftmals im praktischen Einsatz zu einem Fehlalarm führt. Da die HC-Sensoren aufgrund der hohen Produktionskosten nur geringe Akzeptanz in der Automobilindustrie finden, stellen diese keine geeignete Alternative zur Diagnose dar, weswegen Ansätze mit

Temperatur-Sensoren sehr interessant sind. Bei den existierenden signalbasierten Verfahren werden die gemessenen Temperaturen vor und hinter dem Katalysator miteinander verglichen. Die Differenz der beiden Temperaturen korrespondiert mit der freiwerdenden Reaktionswärme, welche ein Maß für die Güte des Katalysators ist. Sinkt sie unter einen bestimmten Referenzwert, wird der Katalysator als defekt angesehen.

Grundsätzlich erscheinen aus den diskutierten Ansätzen heraus Diagnoseverfahren mit Temperatur-Sensoren als geeigneter Kompromiss zwischen geforderter Genauigkeit und Kosten. Das Problem der bisherigen Temperatur-Sensor basierten Diagnose ist allerdings, dass in Abhängigkeit von der Fahrsituation unterschiedliche Mengen an Schadstoffen entstehen, die anschließend im Katalysator umgewandelt werden. Damit variiert auch die bei den Reaktionen freiwerdende Wärmeenergie. So ist es möglich, dass ein defekter Katalysator in einer Fahrsituation, bei der sehr viele Schadstoffe konvertiert werden müssen, die gleiche Temperaturdifferenz liefert, wie ein voll funktionsfähiger Katalysator in einer Situation mit nur relativ wenigen Schadstoffen. Das bedeutet, der für die Diagnoseaussage herangezogene Referenzwert ist hierbei immer an einen stationären Betriebszustand gebunden. Weiterhin ist bereits heute abzusehen, dass die derzeit zur Diagnose eingesetzten signalbasierten Methoden für die steigenden Anforderungen des Gesetzgebers in naher Zukunft nicht mehr ausreichen werden. Um eine höhere Präzision nicht nur wie bisher in stationären sondern auch in dynamischen Situationen zu erreichen, wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei neue modellbasierte Diagnoseverfahren unter Verwendung von Temperatur-Sensoren entwickelt. Das zugrunde liegende Modell muss dabei das Verhalten eines Katalysators unter sämtlichen Betriebsbedingungen vollständig beschreiben. Ein solches physikalisch-chemisches Modell, das auch hinsichtlich der Rechenzeit für die On-Board-Diagnose geeignet ist, wird in den folgenden Kapiteln hergeleitet. Die Abbildung 3.5 zeigt die prinzipielle Struktur des ersten Ansatzes. Als Grundlage dient hierbei das physikalisch-chemische Modell eines „Grenzkatalysators“. Darunter wird ein Katalysator verstanden, der gerade noch die gesetzlichen Emissionsgrenzen einhält. Das Modell liefert – bei jedem beliebigen dynamischen Fahrbetrieb – fortlaufend die Abgastemperatur am Ausgang des Katalysators, die mit der gemessenen Abgastemperatur verglichen wird. Sobald diese unterhalb der Modelltemperatur liegt, wird der Katalysator als defekt angenommen.

Abbildung 3.6 zeigt eine zweite hier entwickelte, etwas elegantere, modellbasierte Diagnosemethode. Bei diesem Verfahren kommt ein Zustandsschätzer auf der Basis eines detaillierteren physikalisch-chemischen Katalysatormodells zum Einsatz, welches die Alterung mit berücksichtigt. Aus der Differenz zwischen gemessener Ausgangstemperatur und ermittelter Modelltemperatur des Abgases liefert dieser in jeder Fahrsituation den aktuellen Zustand des Katalysators, womit eine Diagnose möglich ist. Beide modellbasierte Verfahren werden nun näher vorgestellt.

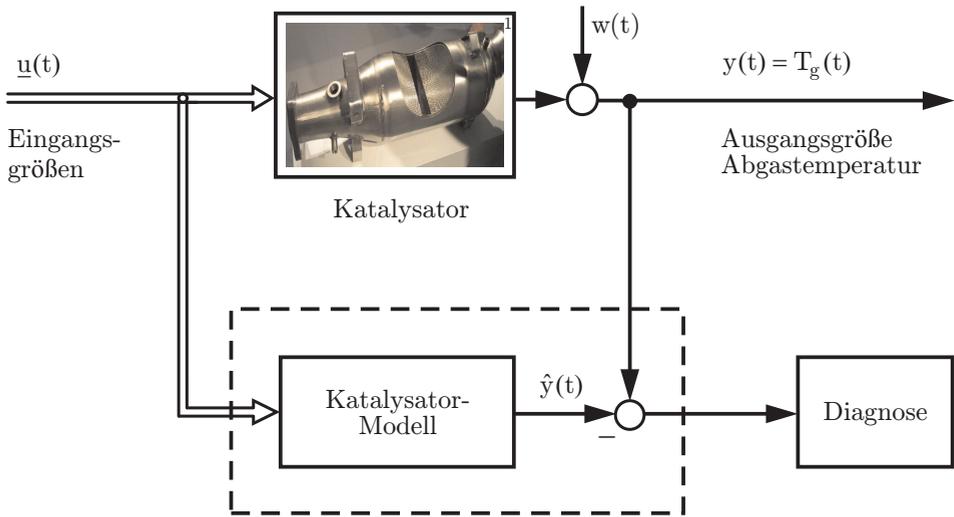


Abbildung 3.5: Neues Diagnoseverfahren mit einem „Grenzkatalysator“-Modell

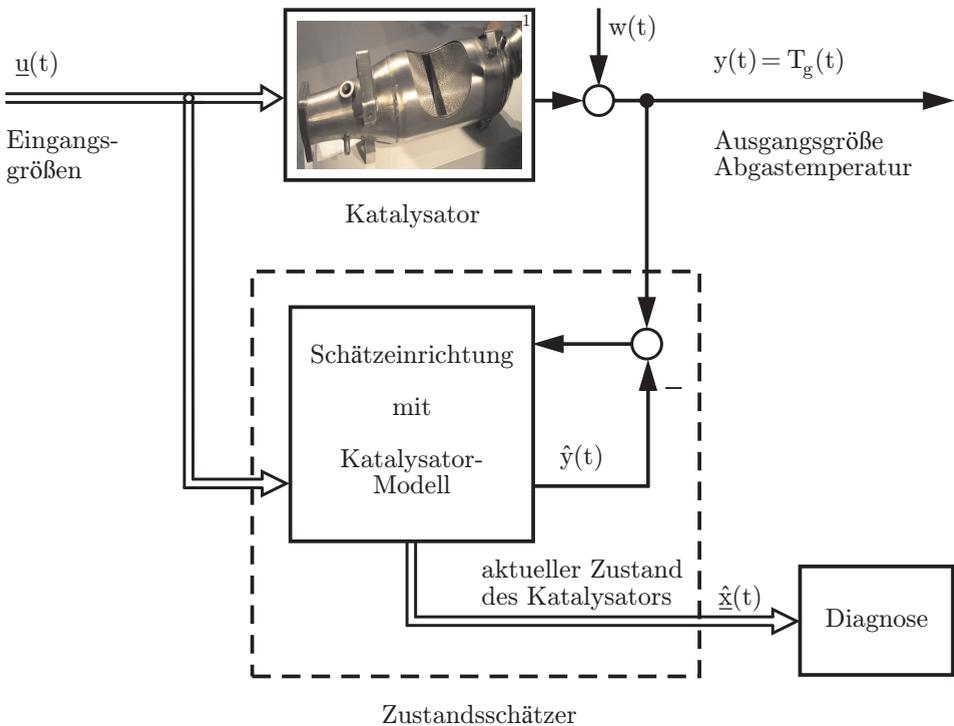


Abbildung 3.6: Neues Diagnoseverfahren mit einem Zustandsschätzer

¹Bild eines aufgeschnittenen Katalysators: Stahlkocher on de.wikipedia

3.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die zurzeit existierenden On-Board-Diagnoseverfahren für Drei-Wege-Katalysatoren aufgezeigt und klassifiziert. Zunächst erfolgte eine Unterteilung in signalbasierte, modellbasierte und wissensbasierte Verfahren, wie sie in der Literatur am weitesten verbreitet ist. Anschließend wurde eine für den Katalysator spezifische Einteilung in Abhängigkeit der verwendeten Sensorik vorgenommen. Dabei wurde zwischen der Katalysator diagnose mit Lambda-Sensoren, HC-Sensoren oder Temperatur-Sensoren unterschieden. Derzeit dominieren in der Automobilindustrie Verfahren mit Lambda-Sensoren, welche die aktuelle Sauerstoffspeicherfähigkeit des Katalysators analysieren. Hierfür sind jedoch stationäre Fahrbedingungen und ein betriebswarmer Motor erforderlich. Zudem stellt die Sauerstoffspeicherfähigkeit nicht immer ein geeignetes Maß für die Katalysatoreffizienz dar. Die Diagnose mittels HC-Sensoren bietet keine geeignete Alternative, da deren Herstellungskosten relativ hoch sind. Temperatur-Sensoren sind deshalb hierfür besser geeignet. Um eine Diagnose nicht nur in stationären sondern auch bei dynamischen Fahrsituationen durchführen zu können, werden in dieser Arbeit zwei neue modellbasierte On-Board-Diagnoseverfahren mit Temperatur-Sensoren vorgeschlagen. Da beide Methoden ein physikalisch-chemisches Katalysatormodell als Grundlage haben, wird dieses in den folgenden Kapiteln hergeleitet.

Kapitel 4

Physikalische Modellierung von Drei-Wege-Katalysatoren

Die sukzessive Verschärfung der gesetzlichen Abgasvorschriften zwingt die Automobilindustrie zu einer fortlaufenden Verbesserung der Leistungsfähigkeit von Drei-Wege-Katalysatoren. Aufgrund des Zeit- und Kostendrucks sind in den vergangenen Jahren zahlreiche physikalisch-chemische Katalysatormodelle erarbeitet worden, die den Entwicklungsprozess unterstützen sollen. Mit ihnen ist es möglich, die Auswirkungen der Veränderungen an Geometrie und Materialzusammensetzung zunächst am Computer zu simulieren, bevor kostenintensive Experimente in der Praxis durchgeführt werden. Zur physikalischen Modellierung von Katalysatoren im Neuzustand finden sich in der Literatur [KKS97] diverse Ansätze unterschiedlicher Komplexität. Hierbei stellen die frühen Arbeiten geometrisch eindimensionale Modelle vor, die dazu dienen, den Zeitpunkt des Erreichens der Anspringtemperatur vorherzusagen. Da bis zu diesem Zeitpunkt nur wenige chemische Reaktionen stattfinden, liegt ihnen lediglich ein einfaches Reaktionsschema zugrunde, bei dem die Sauerstoffspeicherfähigkeit unberücksichtigt bleibt. Eines der ersten Modelle für Drei-Wege-Katalysatoren wurde in [OC82] entwickelt. Es handelt sich um ein eindimensionales Modell, in dem die Strömungsgeschwindigkeit des Abgases im gesamten Querschnitt des Katalysators als gleich groß angesehen wird. In Wirklichkeit verursachen die beim Einströmen des Abgases in den Katalysator auftretenden Verwirbelungen jedoch ein inhomogenes Geschwindigkeitsprofil über die Querschnittsfläche. So besitzt das Abgas in den Wabenkanälen im Inneren des Katalysators eine höhere Strömungsgeschwindigkeit als in jenen am Rand, woraus ein negativer Einfluss auf die Katalysatoreffizienz resultiert. Um diesen Sachverhalt zu berücksichtigen, erfolgte in [BOS96] zunächst eine Erweiterung des eindimensionalen Ansatzes auf ein achsensymmetrisches zweidimensionales Modell, bevor in [BHT⁺02] schließlich ein dreidimensionales Modell mit sehr komplexem Reaktionsschema hergeleitet wurde. Einen Überblick über die im Laufe der Zeit entwickelten Modelle für Drei-Wege-Katalysatoren findet sich in [KKS97].

Heutige Katalysatoren sind zusätzlich mit Deflektoren ausgestattet, die für ein annähernd homogenes Geschwindigkeitsprofil des Abgases über die Querschnittsfläche sorgen und damit die Katalysatoreffizienz steigern. Der Katalysator kann nunmehr so behandelt werden, als bestünde er aus einem Kanal, weshalb für moderne Katalysatoren eindimensionale Modelle zur Vorhersage der Schadstoffemissionen ähnlich gute Ergebnisse liefern wie dreidimensionale Ansätze. Angesichts dieser Tatsache und der doch relativ hohen Rechenintensität der dreidimensionalen Modelle wird hinsichtlich der On-Board-Diagnose hier ein eindimensionales Modell favorisiert. Die in diesem Kapitel durchgeführte Modellierung stellt eine Verallgemeinerung und Erweiterung des eindimensionalen Modellansatzes aus [PKS04] dar, der die Sauerstoffspeicherkapazität mit berücksichtigt. Die im Kapitel 4.2 beschriebene Erweiterung besteht aus einem in dieser Arbeit hergeleiteten Alterungsterm. Mit einem solchen physikalisch-chemischen Modell ist es erstmals möglich nicht nur wie bisher das Verhalten eines neuen Katalysators, sondern auch das eines alternden Katalysators im dynamischen, instationären Fahrbetrieb vollständig zu beschreiben. Im Folgenden soll auf das bereits in [FK08] vorab veröffentlichte Modell detaillierter eingegangen werden.

4.1 Physikalisch-chemisches Katalysatormodell

Wie bereits im Kapitel 2.2 erläutert, wird das Substrat des Katalysators von einer großen Anzahl kleiner Wabenkanäle durchzogen. Da diese sich nahezu gleichen [HWK76], genügt es, einen Wabenkanal genauer zu betrachten. Er lässt sich unterteilen, wie in der früheren Abbildung 2.5 zu sehen, in einen Hohlraum, durch den das Abgas ungehindert hindurchströmen kann, und in einen Festkörperanteil. Zu Letzterem zählen der Träger, der Washcoat mit seinen Poren sowie die Edelmetallschicht. Aufgrund der Deflektoren und der mit ca. 13 cm relativ kurzen absoluten Länge eines Katalysators, kann die Strömungsgeschwindigkeit durch ihn als konstant und die Strömung selbst als laminar angesehen werden. Der Durchmesser weist ebenfalls eine geringe absolute Größe auf, weswegen von einem konstanten Verhalten in radialer Richtung und somit von einer Pfropfenströmung (engl. plug flow) ausgegangen wird, bei der das Abgas den Kanal quasi in Form eines „Pfropfen“ durchströmt. Folglich genügt eine Betrachtung in axialer (z -) Richtung, wodurch man zu einem eindimensionalen Katalysatormodell gelangt. Die Länge des Kanals ist im Verhältnis zu seinem Durchmesser wesentlich größer, was eine Modellbildung mit verteilten Parametern erfordert und auf partielle Differentialgleichungen führt. Mit ihnen werden Systeme beschrieben, deren Lösungsvariablen von mehreren Dimensionen, wie beispielsweise der Zeit und einer Ortsrichtung, abhängen. Das nun vorgestellte Modell basiert auf dem Massen- und Wärmeenergieaustausch zwischen dem den Kanalhohlraum durchströmenden Abgas und dem Festkörper. Diese physikalischen Vorgänge werden durch nichtlineare partielle Differentialgleichungen beschrieben.

4.1.1 Massenbilanzen

Zur Beschreibung des Verhaltens der einzelnen, im Abgas enthaltenen Stoffmengen betrachtet man unter anderem die Transportvorgänge und stellt die Bilanzgleichungen für die Stoffmassen im Kanalhohlraum und in den Poren des Festkörpers auf.

Die Massenbilanzen für die *chemischen Stoffe im Kanalhohlraum* lassen sich durch die folgende partielle Differentialgleichung beschreiben:

$$\underbrace{\varepsilon_v \varrho_g \frac{\partial \varsigma_{g,j}}{\partial t}}_{\text{Massenänderung}} = - \underbrace{\frac{\dot{m}_g}{A} \frac{\partial \varsigma_{g,j}}{\partial z}}_{\text{Konvektion}} + \underbrace{\varepsilon_v \varrho_g D_{j,g} \frac{\partial^2 \varsigma_{g,j}}{\partial z^2}}_{\text{Massendiffusion}} - \underbrace{A_{geo} \varrho_g k_{m,j} (\varsigma_{g,j} - \varsigma_{s,j})}_{\text{Massenaustausch}} . \quad (4.1)$$

Hierbei stellen $\varsigma_{g,j}$ sowie $\varsigma_{s,j}$ die Stoffkonzentrationen im Kanalhohlraum (Index g , für gas) und im Festkörper (Index s , für solid) dar. Durch den Laufindex j mit $j = 1, \dots, 5$ werden die jeweiligen partiellen Differentialgleichungen der hier berücksichtigten chemischen Stoffe CO, HC, NO_x, H₂ und O₂ unterschieden. Die zeitliche Änderung der Konzentration $\varsigma_{g,j}$ des chemischen Stoffes j und damit seiner Masse ist abhängig von der Konvektion, der Massendiffusion in axialer (z -) Richtung infolge der Bewegung des Abgases entlang des Katalysators sowie dem Massenaustausch zwischen dem Abgas im Kanalhohlraum und in den Poren des Festkörpers. Der Konvektionsterm entspricht hierbei dem ersten, der Diffusionsterm dem zweiten und der Austauschterm dem dritten Summanden auf der rechten Seite der Gleichung (4.1). Die Bedeutung der einzelnen Größen in dieser und den folgenden drei Gleichungen ist im Anhang A dargestellt. Deren Berechnungen aus den bekannten Herstellerdaten wird im Kapitel 6.2.1 durchgeführt. Eine ausführliche Herleitung der Differentialgleichungen (4.1) bis (4.4) findet sich im Anhang B.1 bis B.4.

Die Massenbilanzen für die *chemischen Stoffe in den Poren des Festkörpers* lassen sich folgendermaßen formulieren:

$$\underbrace{(1 - \varepsilon_v) \varepsilon_p \varrho_g \frac{\partial \varsigma_{s,j}}{\partial t}}_{\text{Massenänderung}} = \underbrace{A_{geo} \varrho_g k_{m,j} (\varsigma_{g,j} - \varsigma_{s,j})}_{\text{Massenaustausch}} - \underbrace{R_j}_{\text{Stoffrate}} . \quad (4.2)$$

Ein Massentransport mittels Konvektion oder Diffusion ist im Festkörper in axialer Richtung nicht möglich. Die Gleichung besitzt folglich keinen Konvektions- und Diffusionsterm. Die zeitliche Änderung der Masse des chemischen Stoffes j ist somit nur vom Massenaustausch mit dem Abgas im Kanal und der so genannten Stoffrate R_j abhängig. Letztere gibt die Menge des Stoffes j an, die durch chemische Reaktionen entsteht oder verbraucht wird. Zusätzlich beschreibt sie den Anteil an Sauerstoff, den das Ceroxid speichert oder abgibt. Der Massenaustausch entspricht dem ersten und die Stoffrate dem zweiten Term auf der rechten Seite von Gleichung (4.2).

Die Massenbilanzen und insbesondere die darin enthaltenen chemischen Reaktionen sind stark temperaturabhängig, des Weiteren stellt die Abgastemperatur eine wesentliche Größe für die in dieser Arbeit vorgestellten Diagnoseverfahren dar, weshalb eine genaue Modellierung des thermischen Verhaltens erforderlich ist. Daher werden als Nächstes – in ähnlicher Art und Weise wie die Massenbilanzen – die Energiebilanzen für das Abgas im Kanalhohlraum und den Festkörper aufgestellt.

4.1.2 Energiebilanzen

Die folgende partielle Differentialgleichung beschreibt die *Energiebilanz für das im Kanalhohlraum vorhandene Abgas*:

$$\underbrace{\varepsilon_v \varrho_g c_{p,g} \frac{\partial T_g}{\partial t}}_{\text{Wärmeänderung}} = - \underbrace{\frac{\dot{m}_g}{A} c_{p,g} \frac{\partial T_g}{\partial z}}_{\text{Konvektion}} + \underbrace{\varepsilon_v \kappa_g \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2}}_{\text{Wärmediffusion}} - \underbrace{A_{geo} \alpha (T_g - T_s)}_{\text{Wärmeaustausch}}. \quad (4.3)$$

Hierbei gibt die Größe T_g die Temperatur des Abgases im Kanalhohlraum, die Variable T_s die Temperatur des Festkörpers an. Die zeitliche Änderung der Temperatur T_g und damit der Wärme des Abgases ist abhängig von der Konvektion infolge der Bewegung des Abgases durch den Katalysator, von der Wärmediffusion aufgrund eines Temperaturunterschieds in axialer (z -) Richtung und vom Wärmeaustausch zwischen dem Abgas im Kanalhohlraum und dem Festkörper. Der Konvektionsterm entspricht hierbei dem ersten, der Diffusionsterm dem zweiten und der Austauschsterm dem dritten Summanden auf der rechten Seite der Gleichung (4.3).

Die *Energiebilanz für den Festkörper* weist folgende Form auf:

$$\underbrace{(1 - \varepsilon_v) \varrho_s c_{p,s} \frac{\partial T_s}{\partial t}}_{\text{Wärmeänderung}} = \underbrace{(1 - \varepsilon_v) \kappa_s \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2}}_{\text{Wärmediffusion}} + \underbrace{A_{geo} \alpha (T_g - T_s)}_{\text{Wärmeaustausch}} + \underbrace{\dot{Q}_R}_{\text{Reaktionswärmerate}} \\ + \underbrace{A_{amb} \alpha_{amb} (T_{amb} - T_s)}_{\text{Wärmeaustausch}} + \underbrace{A_{amb} \varepsilon \sigma (T_{amb}^4 - T_s^4)}_{\text{Wärmestrahlung}}. \quad (4.4)$$

Die zeitliche Änderung der Temperatur T_s und damit der Wärme des Festkörpers ist zunächst einmal abhängig von der Wärmediffusion in z -Richtung, beschrieben durch den ersten Summanden auf der rechten Seite der Gleichung (4.4). Eine Konvektion, d.h. ein Wärmetransport durch Teilchen, tritt entlang des Katalysators im Festkörper nicht auf. Der zweite Summand auf der rechten Seite entspricht dem Wärmeaustausch zwischen dem Abgas im Kanalhohlraum und dem Festkörper. Die bei den chemischen Reaktionen an der katalytisch aktiven Oberfläche freiwerdende Wärmeenergie wird durch den dritten Summanden beschrieben. Die Reaktionsge-

schwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur des Festkörpers zu. Um Wärme- und damit Effizienzverluste zu vermeiden, besitzt der Katalysator daher eine relativ gute Wärmeisolation in Form von Quell- oder Fasermatten. Infolge dessen wird bei einer überwiegenden Anzahl der existierenden Modelle der Katalysator als adiabatisch angenommen und die Wärmekopplung mit der Umgebung vernachlässigt. Im Gegensatz dazu wird sie hier als Störgröße mit berücksichtigt. Dies erfolgt durch die Terme vier und fünf in Gleichung (4.4), die den Wärmeaustausch und die Wärmestrahlung mathematisch beschreiben. Viele moderne Fahrzeuge sind bereits heute mit einem die Umgebungstemperatur T_{amb} (Index *amb*, für ambient) messenden Sensor ausgestattet, um so den Fahrer frühzeitig vor Bodenfrost zu warnen. Ist jedoch aus Kostengründen kein Temperatursensor vorhanden, kann für T_{amb} ein fester Wert, z.B. 20 °C vorgegeben werden. Aufgrund der hohen Betriebstemperaturen des Katalysators, die bei ca. 700 °C liegen, erweist sich der hieraus entstehende prozentuale Fehler als gering.

Im Katalysator finden neben den physikalischen Vorgängen des Massen- und Wärmeenergieaustausches auch chemische Reaktionen statt, die nachfolgend genauer betrachtet werden sollen.

4.1.3 Reaktionskinetik

In der Literatur existiert eine Vielzahl an Modellen, die das komplexe Reaktionsschema eines Drei-Wege-Katalysators beschreiben. Einen Überblick über die verschiedenen Reaktionsmodelle liefert [OA04]. Sie unterscheiden sich im Wesentlichen in der Anzahl an chemischen Reaktionen, bei denen es sich überwiegend um heterogene Reaktionen, d.h. mehrphasige Reaktionen handelt. Die Spanne der berücksichtigten Reaktionen reicht von drei bis über 30 Reaktionen. Dies resultiert unter anderem aus der unterschiedlichen Formulierung des Reaktionsmechanismus, der entweder als Elementarreaktionen oder als Gesamtreaktionen aufgefasst wird. Die Elementarreaktionen beschreiben die einzelnen Zwischenreaktionen im Detail, die bei einer heterogenen Reaktion stattfinden. Die Gesamtreaktionen betrachten hingegen eine heterogene Reaktion, ausgehend von den Edukten bis zu den Reaktionsprodukten, als eine einzige Reaktion, wobei die Zwischenreaktionen implizit enthalten sind.

Im Hinblick auf die On-Board-Diagnose und die dafür angestrebte geringe Rechenzeit wird hier ein Reaktionsschema nach [PKS04] gewählt, bei dem die Reaktionen als Gesamtreaktionen betrachtet werden. Es umfasst insgesamt zehn Reaktionen, wie Tabelle 4.1 verdeutlicht, welche in die zwei Hauptkategorien Reduktions/Oxidations-Reaktionen (Redox-Reaktionen) und Sauerstoffspeicherfähigkeit unterteilt sind. Die Zahlenwerte für die bei den Reaktionen auftretenden Enthalpien, Aktivierungsenergien und präexponentiellen Konstanten sind in Tabelle C.10 im Anhang angegeben.

Reaktion	Reaktionsrate
<i>Oxidationsreaktionen</i>	
1. $2 \text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2$	$r_1 = \frac{B_1 \sqrt{T_s} e^{-\frac{E_{A,1}}{R_g T_s}} \varsigma_{s,\text{CO}} \varsigma_{s,\text{O}_2}}{G}$
2. $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	$r_2 = \frac{B_2 \sqrt{T_s} e^{-\frac{E_{A,2}}{R_g T_s}} \varsigma_{s,\text{H}_2} \varsigma_{s,\text{O}_2}}{G}$
3. $2 \text{C}_3\text{H}_6 + 9 \text{O}_2 \rightarrow 6 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	$r_3 = \frac{B_3 \sqrt{T_s} e^{-\frac{E_{A,3}}{R_g T_s}} \varsigma_{s,\text{C}_3\text{H}_6} \varsigma_{s,\text{O}_2}}{G}$
4. $\text{C}_3\text{H}_8 + 5 \text{O}_2 \rightarrow 3 \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$	$r_4 = \frac{B_4 \sqrt{T_s} e^{-\frac{E_{A,4}}{R_g T_s}} \varsigma_{s,\text{C}_3\text{H}_8} \varsigma_{s,\text{O}_2}}{G}$
<i>Reduktionsreaktion</i>	
5. $2 \text{NO} + 2 \text{CO} \rightarrow 2 \text{CO}_2 + \text{N}_2$	$r_5 = B_5 \sqrt{T_s} e^{-\frac{E_{A,5}}{R_g T_s}} \varsigma_{s,\text{NO}} \varsigma_{s,\text{CO}}$
<i>Sauerstoffspeicherfähigkeit</i>	
6. $\text{O}_2 + 2 \text{Ce}_2\text{O}_3 \rightarrow 4 \text{CeO}_2$	$r_6 = B_6 \sqrt{T_s} e^{-\frac{E_{A,6}}{R_g T_s}} \varsigma_{s,\text{O}_2} (1 - \psi_{\text{O}_2})$
7. $2 \text{NO} + 2 \text{Ce}_2\text{O}_3 \rightarrow 4 \text{CeO}_2 + \text{N}_2$	$r_7 = B_7 \sqrt{T_s} e^{-\frac{E_{A,7}}{R_g T_s}} \varsigma_{s,\text{NO}} (1 - \psi_{\text{O}_2})$
8. $\text{CO} + 2 \text{CeO}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$	$r_8 = B_8 \sqrt{T_s} e^{-\frac{E_{A,8}}{R_g T_s}} \varsigma_{s,\text{CO}} \psi_{\text{O}_2}$
9. $\text{C}_3\text{H}_6 + 18 \text{CeO}_2 \rightarrow 9 \text{Ce}_2\text{O}_3 + 3 \text{CO}_2$ $\quad\quad\quad + 3 \text{H}_2\text{O}$	$r_9 = B_9 \sqrt{T_s} e^{-\frac{E_{A,9}}{R_g T_s}} \varsigma_{s,\text{C}_3\text{H}_6} \psi_{\text{O}_2}$
10. $\text{C}_3\text{H}_8 + 20 \text{CeO}_2 \rightarrow 10 \text{Ce}_2\text{O}_3 + 3 \text{CO}_2$ $\quad\quad\quad + 4 \text{H}_2\text{O}$	$r_{10} = B_{10} \sqrt{T_s} e^{-\frac{E_{A,10}}{R_g T_s}} \varsigma_{s,\text{C}_3\text{H}_8} \psi_{\text{O}_2}$
<i>Hemmungsterm</i>	
$G = \frac{T_s}{\text{IK}} (1 + k_1 \varsigma_{s,\text{CO}} + k_2 \varsigma_{s,\text{HC}})^2 (1 + k_3 \varsigma_{s,\text{CO}}^2 \varsigma_{s,\text{HC}}^2) (1 + k_4 \varsigma_{s,\text{NO}}^{0,7})$	
$k_i = \tilde{k}_i e^{-\frac{E_i}{R_g T_s}}, \quad i = 1, \dots, 4 \quad \varsigma_{s,\text{HC}} = \varsigma_{s,\text{C}_3\text{H}_6} + \varsigma_{s,\text{C}_3\text{H}_8}$	
mit	
$\tilde{k}_1 = 65,5 \quad E_1 = -7990 \text{ J/mol} \quad \tilde{k}_2 = 2080 \quad E_2 = -3000 \text{ J/mol}$	
$\tilde{k}_3 = 3,98 \quad E_3 = -96534 \text{ J/mol} \quad \tilde{k}_4 = 4,79 \cdot 10^5 \quad E_4 = 31036 \text{ J/mol}$	

Tabelle 4.1: Reaktionsschema und Reaktionsraten

Redox-Reaktionen

Das Reaktionsschema beinhaltet vier Oxidationsreaktionen, bei denen neben der Reaktion des Schadstoffs Kohlenstoffmonoxid mit Sauerstoff (1.) auch die Oxidation des Wasserstoffs (2.) berücksichtigt wird. Grund hierfür ist die stark exotherme Reaktion, die für eine korrekte Berechnung der Temperatur des Katalysators nicht vernachlässigbar ist. Die Beschreibung der Oxidation der Kohlenwasserstoffe (3. und 4.) gestaltet sich etwas komplexer. Das reale Abgas stellt ein Gemisch aus sehr vielen verschiedenen Kohlenwasserstoff-Verbindungen dar, dessen Zusammensetzung in Abhängigkeit der Fahrbedingungen variiert [TTM⁺01]. Zum Zweck der Modellierung wird die Vielfältigkeit des Kohlenwasserstoff-Gemischs in zwei Kategorien unterteilt: in 86% leicht oxidierende Kohlenwasserstoffe („schnelle“ HC), bei denen die Reaktion schon bei relativ niedrigen Temperaturen erfolgt und 14% weniger leicht oxidierende Kohlenwasserstoffe („langsame“ HC), die erst bei hohen Temperaturen reagieren. Die „schnellen“ HC werden durch das Propen (C₃H₆) und die „langsamen“ HC durch das Propan (C₃H₈) repräsentiert. Das Oktan (C₈H₁₈), welches den Hauptbestandteil des Benzins darstellt, spielt im Abgas nur eine untergeordnete Rolle, da es bei der Verbrennung im Motor zum größten Teil chemisch umgewandelt wird.

Die Reaktionskinetik basiert auf dem Langmuir-Hinshelwood Mechanismus (LH), innerhalb dessen zunächst die bei der Reaktion beteiligten Edukte a und b aus der Gasphase auf der aktiven Oberfläche adsorbiert werden und dort zum Produkt c reagieren, bevor dieses schließlich von der Oberfläche in die Gasphase desorbiert. Die Reaktionsrate r lässt sich dabei durch die Gleichung

$$r = k \zeta_{s,a} \zeta_{s,b} \quad (4.5)$$

wiedergeben. Der in ihr enthaltene Faktor k entspricht der Reaktionsgeschwindigkeit. Beschrieben wird er durch die Arrhenius-Gleichung

$$k = A e^{-\frac{E_A}{R_g T_s}}, \quad (4.6)$$

wobei in [PKS04] der präexponentielle Faktor oder Frequenzfaktor A als konstant angenommen wurde. Tatsächlich handelt es sich jedoch um einen temperaturabhängigen Faktor. Er wird deshalb in dieser Arbeit, entsprechend seiner physikalischen Gesetzmäßigkeit, durch den Ansatz

$$A = B \sqrt{T_s}$$

(mit B konstant) ersetzt. Die zehn in Tabelle 4.1 auftretenden Konstanten B_i mit $i = 1, \dots, 10$ stellen somit unbekannte Modellparameter dar, deren Identifikation aus Messdaten im Kapitel 6.2.2 näher beschrieben wird. Die Größe R_g in Gleichung (4.6) repräsentiert die universelle Gaskonstante, E_A die Aktivierungsenergie. Die Werte

der Aktivierungsenergien für die verschiedenen chemischen Reaktionen sind bekannt, siehe Tabelle C.10 im Anhang, und variieren für die unterschiedlichen Katalysatortypen nur unwesentlich. An den Edelmetallen finden nicht nur eine, sondern mehrere sich gegenseitig behindernde Reaktionen gleichzeitig statt, so konkurrieren beispielsweise CO und die „schnellen“ bzw. „langsamen“ HC um O₂. Aus diesem Grund besitzen die Reaktionsraten r_i ($i = 1, \dots, 4$) zusätzlich noch einen Hemmungsterm G . Es handelt sich hierbei um eine Funktion, die von der Temperatur sowie einigen Stoffkonzentrationen in den Poren des Festkörpers abhängt. Sie wurde vor über 30 Jahren für einen Oxidationskatalysator angegeben [VMLJ73], der ausschließlich das Edelmetall Platin (Pt) enthielt. Auch bei den heutigen Drei-Wege-Katalysatoren, die aus den Edelmetallen Rhodium (Rh), Platin (Pt) oder/und Palladium (Pd) bestehen, behält der Hemmungsterm für die Oxidationsreaktionen mit geringen Korrekturen, die bereits in Tabelle 4.1 berücksichtigt sind, seine Gültigkeit.

Zur Vereinfachung des Reaktionsschemas wird lediglich die Reduktion von Stickstoffmonoxid (NO) durch Kohlenstoffmonoxid (5.) betrachtet, da NO den größten Anteil der Stickoxide (NO_x) im Abgas darstellt. In [SV85] wurde erstmalig ein Hemmungsterm für die am Edelmetall Rhodium stattfindende Reduktionsreaktion der Stickoxide vorgeschlagen. Der in [KW87, CHZ00] angegebene Hemmungsterm hat die Form:

$$G_1 = \left(1 + k_5 \zeta_{s,\text{NO}}^{0,7}\right)^2 \quad \text{mit} \quad (4.7)$$

$$k_5 = \tilde{k}_5 e^{-\frac{E_5}{R_g T_s}} \quad \text{und} \quad \tilde{k}_5 = 5,9028 \cdot 10^6, \quad E_5 = -654,5 \text{ J/mol.}$$

Untersuchungen haben allerdings ergeben [PKS04], dass dieser vernachlässigt werden kann, so dass er im hier betrachteten Reaktionsschema ebenfalls nicht verwendet wurde.

Sauerstoffspeicherfähigkeit

Neben den fünf beschriebenen Redox-Reaktionen berücksichtigt das Reaktionsschema zusätzlich in insgesamt fünf Reaktionen die Sauerstoffspeicherfähigkeit des Katalysators. Zwei von ihnen (6 und 7) beschreiben die Speicherung, bei der das Ce₂O₃ mit O₂ bzw. NO zu CeO₂ reagiert, während die Sauerstoffabgabe von CeO₂ an das CO sowie an die „schnellen“ und „langsamen“ Kohlenwasserstoffe durch drei Reaktionen (8 bis 10) dargestellt wird. Um den Anteil des bereits mit Sauerstoff belegten Ceroxids zu erfassen, verwendet das Modell eine Hilfsgröße ψ_{O_2} . Diese ist durch

$$\psi_{\text{O}_2} = \frac{2 \text{ Mol CeO}_2}{2 \text{ Mol CeO}_2 + 1 \text{ Mol Ce}_2\text{O}_3}$$

definiert und nimmt Zahlenwerte zwischen null und eins an. Ist ψ_{O_2} gleich eins, so liegt das Ceroxid ausschließlich in Form von CeO_2 vor und kann keinen weiteren Sauerstoff mehr speichern. Dies hat zur Folge, dass die Reaktionen 6 und 7 nicht mehr auftreten können und die entsprechenden Reaktionsraten den Wert null annehmen müssen. Ergibt sich für ψ_{O_2} andererseits der Wert null, so liegt das Ceroxid nur in Form von Ce_2O_3 vor. Somit ist kein gespeicherter Sauerstoff vorhanden und die Reaktionsraten 8 bis 10 müssen infolge dessen den Wert null besitzen. Die Reaktionsraten der Sauerstoffspeicherung werden daher, wie Tabelle 4.1 verdeutlicht, als proportional zu $(1 - \psi_{\text{O}_2})$ und die der Abgabe als proportional zu ψ_{O_2} angenommen. Darüber hinaus existiert ein linearer Zusammenhang zwischen den Reaktionsraten und den Stoffkonzentrationen $\zeta_{s,i}$ im Festkörper. Ein Hemmungsterm tritt in diesen Reaktionsraten nicht auf, da die gegenseitige Behinderung bereits bei der Berechnung der Hilfsgröße ψ_{O_2} implizit berücksichtigt wird. Der Wert von ψ_{O_2} ändert sich während des instationären Fahrbetriebs ständig und wird durch die Reaktionsraten der Reaktionen 6 bis 10 beeinflusst. Während also bei den Reaktionen der Speicherung der Anteil des mit Sauerstoff belegten Ceroxids und damit auch der Zahlenwert der Hilfsgröße ψ_{O_2} ansteigt, sinkt dieser durch die Reaktionen der Sauerstoffabgabe. Die zeitliche Änderung von ψ_{O_2} ist somit die Differenz zwischen den Reaktionsraten, die zu einer Oxidation von Ce_2O_3 beitragen und denen, die zu einer Reduktion von CeO_2 führen. Sie lässt sich folglich durch

$$\frac{\partial \psi_{\text{O}_2}}{\partial t} = \underbrace{(a_{\text{CeO}_2,6} r_6 + a_{\text{CeO}_2,7} r_7)}_{\text{Sauerstoffspeicherung}} + \underbrace{(a_{\text{CeO}_2,8} r_8 + a_{\text{CeO}_2,9} r_9 + a_{\text{CeO}_2,10} r_{10})}_{\text{Sauerstoffabgabe}} \quad (4.8)$$

berechnen. Die Größen $a_{\text{CeO}_2,i}$ mit $i = 6$ bis 10 stellen hierbei die stöchiometrischen Koeffizienten vor CeO_2 in den in Tabelle 4.1 aufgeführten Reaktionsgleichungen dar. Sie besitzen für die Reaktionsprodukte ein positives und für die Edukte ein negatives Vorzeichen. Die Differentialgleichungen (4.1) bis (4.4) und (4.8) sowie das Reaktionsschema in Tabelle 4.1 beschreiben insgesamt das Verhalten eines Drei-Wege-Katalysators im Neuzustand.

Erweiterung des Reaktionsschemas

In dieser Arbeit wird das Reaktionsschema noch um die so genannten Water Gas Shift (WGS) und Steam Reforming (SR) Reaktionen erweitert, da diese, wie bereits im Kapitel 3.2.1 erläutert, bei einem alternden Katalysator eine wichtige Rolle spielen. Im Rahmen der Water Gas Shift Reaktion reagiert das Kohlenstoffmonoxid und bei der Steam Reforming Reaktion die „schnellen“ und „langsamen“ Kohlenwasserstoffe mit dem als Dampf im Abgas vorhandenen Wasser. Dadurch wird das bestehende Reaktionsschema insgesamt um die drei in Tabelle 4.2 aufgeführten Reaktionen erweitert. Der Hemmungsterm G entspricht hierbei dem aus Tabelle 4.1.

Reaktion	Reaktionsrate
<i>Water Gas Shift (WGS) Reaktion</i>	
11. $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$r_{11} = \frac{B_{11}\sqrt{T_s} e^{-\frac{E_{A,11}}{R_g T_s}} \zeta_{s,\text{CO}}}{G}$
<i>Steam Reforming (SR) Reaktion</i>	
12. $\text{C}_3\text{H}_6 + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3\text{CO}_2 + 9\text{H}_2$	$r_{12} = \frac{B_{12}\sqrt{T_s} e^{-\frac{E_{A,12}}{R_g T_s}} \zeta_{s,\text{C}_3\text{H}_6}}{G}$
13. $\text{C}_3\text{H}_8 + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3\text{CO}_2 + 10\text{H}_2$	$r_{13} = \frac{B_{13}\sqrt{T_s} e^{-\frac{E_{A,13}}{R_g T_s}} \zeta_{s,\text{C}_3\text{H}_8}}{G}$

Tabelle 4.2: Erweiterung des Reaktionsschemas

Da die Konzentration des Wassers $\zeta_{s,\text{H}_2\text{O}}$ relativ hoch ist, kann sie als konstant angesehen werden. Dadurch ist es möglich, diese den präexponentiellen Faktoren B_i mit $i = 11, 12, 13$ hinzuzurechnen, die aus Messdaten noch zu identifizieren sind. Die Größe $\zeta_{s,\text{H}_2\text{O}}$ taucht somit in den Reaktionsraten nicht mehr auf. Mit dem hier vorgeschlagenen Vorgehen vermeidet man die sonst zusätzlich notwendigen Massenbilanzen für die Wasserkonzentrationen im Kanal und in den Poren des Festkörpers.

Stoffraten und volumetrische Wärmestromdichte

Die Stoffraten R_j in den Massenbilanzen (4.2) und die bei den chemischen Reaktionen freiwerdende volumetrische Wärmestromdichte (Reaktionswärmerate) \dot{Q}_R in der Energiebilanz (4.4) lassen sich nun mit dem vorgestellten erweiterten Reaktionsschema durch die Gleichungen

$$R_j = M_g L_{EM} A_{EM} \sum_{i=11,12,13}^5 (-a_{j,i}) r_i + M_g L_{Ce} A_{Ce} \sum_{i=6}^{10} (-a_{j,i}) r_i,$$

$$\dot{Q}_R = L_{EM} A_{EM} \sum_{i=11,12,13}^5 (-\Delta H_i) r_i + L_{Ce} A_{Ce} \sum_{i=6}^{10} (-\Delta H_i) r_i$$

ausdrücken. Der jeweils erste Term auf der rechten Seite der Gleichungen gibt die bei den Redox-Reaktionen auftretende Mengenänderung der Stoffe bzw. die dabei freiwerdenden Wärmeenergien an. Der jeweils zweite Term beschreibt die Mengenänderung der Stoffe innerhalb der Ceroxid-Reaktionen bzw. die dabei freiwerdenden Wärmeenergien. Die in der Gleichung für R_j auftauchende molare Masse M_g des

Abgases ändert sich zeitlich mit dessen Stoffzusammensetzung. Der Stickstoff stellt jedoch in jeder Fahrsituation den weitaus größten Anteil des Abgases dar. Aus diesem Grund kann zur Vereinfachung die molare Masse des Abgases mit der des Stickstoffs gleichgesetzt und als konstant angenommen werden. Das $a_{j,i}$ symbolisiert den stöchiometrischen Koeffizienten für den Stoff j innerhalb der Reaktion i und ΔH_i die dazugehörige Reaktionsenthalpie. A_{EM} und A_{Ce} stellen die bei den chemischen Reaktionen aktiven Oberflächen der Edelmetalle bzw. des Ceroxids dar, wobei diese Größen auf das Katalysatorvolumen bezogen sind. Mit L_{EM} bzw. L_{Ce} werden die maximalen Speicherkapazitäten für die adsorbierten Stoffe in mol pro aktiver Oberfläche angegeben. Des Weiteren sind in den Gleichungen für R_j und \dot{Q}_R auch die in Tabelle 4.1 und 4.2 aufgeführten Reaktionsraten r_i enthalten.

Numerische Simulation

Zur Simulation des Katalysatorverhaltens auf dem Rechner gilt es, die gekoppelten nichtlinearen Differentialgleichungen (4.1) bis (4.4) sowie (4.8) zu lösen. Zur numerischen Lösung wäre infolge der schnell veränderlichen Hilfsgröße ψ_{O_2} eine relativ kleine zeitliche Schrittweite erforderlich, was den Lösungsprozess der Differentialgleichungen jedoch verlangsamen würde. Um dies zu verhindern, werden in der Praxis zwei Zeitskalen eingeführt: Ein kleinerer Integrationsschritt Δt_1 für die schnellen und ein größerer Δt_2 für die langsamen Vorgänge. Für den Integrationsschritt Δt_1 werden bei der Integration der schnell veränderlichen Hilfsgröße ψ_{O_2} die langsameren Vorgänge der Stoffkonzentrationen sowie der Temperaturen als zeitlich konstant angenommen, weshalb sie nur noch vom Ort z abhängen. Durch diese Überlegung lässt sich die Gleichung (4.8) über die Zeitdauer $\Delta t_1 = (t - t_0)$ an jeder beliebigen Stelle z entlang des Katalysators analytisch berechnen [Pon03]. Hierfür werden zunächst die entsprechenden Reaktionsraten in die Gleichung (4.8) eingesetzt und die Faktoren vor $(1 - \psi_{O_2})$ sowie ψ_{O_2} zu a_{ox} und a_{red} zusammengefasst, so dass

$$\frac{\partial \psi_{O_2}}{\partial t} = a_{ox} (1 - \psi_{O_2}) + a_{red} \psi_{O_2}$$

mit

$$a_{ox} = 4B_6 \sqrt{T_s} e^{-\frac{E_{A,6}}{R_g T_s}} \zeta_{s,O_2} + 4B_7 \sqrt{T_s} e^{-\frac{E_{A,7}}{R_g T_s}} \zeta_{s,NO},$$

$$a_{red} = -2B_8 \sqrt{T_s} e^{-\frac{E_{A,8}}{R_g T_s}} \zeta_{s,CO} - 18B_9 \sqrt{T_s} e^{-\frac{E_{A,9}}{R_g T_s}} \zeta_{s,C_3H_6} - 20B_{10} \sqrt{T_s} e^{-\frac{E_{A,10}}{R_g T_s}} \zeta_{s,C_3H_8}$$

gilt. In den Gleichungen für a_{ox} und a_{red} entsprechen die Zahlenwerte den stöchiometrischen Koeffizienten $a_{CeO_2,i}$. Das sind für a_{ox} die Werte vor CeO_2 auf den rechten Seiten der Reaktionsgleichungen 6 und 7 und für a_{red} die auf den linken Seiten der Reaktionsgleichungen 8 bis 10 in Tabelle 4.1. Durch weiteres Umformen erhält man

schließlich eine inhomogene lineare Differentialgleichung erster Ordnung der Form

$$\frac{\partial \psi_{\text{O}_2}}{\partial t} + (a_{\text{ox}} - a_{\text{red}}) \psi_{\text{O}_2} = a_{\text{ox}}.$$

Sie besitzt mit der Anfangsbedingung $\psi_{\text{O}_2}(t = t_0) = \psi_{\text{O}_2,0}$ die eindeutige Lösung

$$\psi_{\text{O}_2}(t) = \frac{a_{\text{ox}}}{(a_{\text{ox}} - a_{\text{red}})} + \left(\psi_{\text{O}_2,0} - \frac{a_{\text{ox}}}{(a_{\text{ox}} - a_{\text{red}})} \right) e^{-(a_{\text{ox}} - a_{\text{red}})(t - t_0)} \quad (4.9)$$

für den im Ceroxid gespeicherten Sauerstoffanteil.

Mit dem Ergebnis (4.9) müssen nunmehr die Differentialgleichungen (4.1) bis (4.4), für die keine analytischen Lösungen angegeben werden können, numerisch gelöst werden. Eine Übersicht gängiger numerischer Lösungsverfahren ist in [Zwi98] gegeben. Die Reaktionen, an denen das Ceroxid beteiligt ist (6 bis 10 in Tabelle 4.1), stellen dabei die schnellsten Vorgänge in einem Katalysator dar und besitzen somit eine wesentlich schnellere Dynamik als die übrigen Redox-Reaktionen. Um den Integrationsschritt nicht zu klein wählen zu müssen, werden die Reaktionsraten r_i mit $i = 6, \dots, 10$ noch durch ihre Mittelwerte \bar{r}_i über den Integrationsschritt $\Delta t_1 = (t - t_0)$ ersetzt. Die Berechnungsvorschrift hierfür lautet:

$$\bar{r}_i = \frac{1}{(t - t_0)} \int_{\tau=t_0}^t r_i(\tau) d\tau.$$

Während ψ_{O_2} die einzige Größe darstellt, die bei diesen Integrationen als schnell veränderlich und damit als zeitabhängig angesehen werden muss, lassen sich die Stoffkonzentrationen sowie die Temperatur hinsichtlich der Zeit als konstant annehmen. Setzt man für die Reaktionen von Ce_2O_3 die entsprechenden Reaktionsraten 6 und 7 in die Gleichung ein, so ergibt sich

$$\bar{r}_i = B_i \sqrt{T_s} e^{-\frac{E_{A,i}}{R_g T_s}} \varsigma_{s,i} \cdot \frac{1}{(t - t_0)} \int_{\tau=t_0}^t (1 - \psi_{\text{O}_2}(\tau)) d\tau \quad \text{mit } i = 6, 7.$$

Die Mittelwerte der Reaktionsraten 8 bis 10, an denen das CeO_2 beteiligt ist, erhält man durch

$$\bar{r}_i = B_i \sqrt{T_s} e^{-\frac{E_{A,i}}{R_g T_s}} \varsigma_{s,i} \cdot \frac{1}{(t - t_0)} \int_{\tau=t_0}^t \psi_{\text{O}_2}(\tau) d\tau \quad \text{mit } i = 8, 9, 10.$$

Für $\varsigma_{s,i}$ sind die Konzentrationen der bei den jeweiligen Reaktionen beteiligten Stoffe einzusetzen. Die dabei auftretenden Integrale können unter Verwendung der Größen $a_{\text{ges}} = (a_{\text{ox}} - a_{\text{red}})$, $\psi_{\text{O}_2,0} = \psi_{\text{O}_2}(t = t_0)$ und der Lösung (4.9) ebenfalls analytisch

berechnet werden:

$$\int_{\tau=t_0}^t (1 - \psi_{\text{O}_2}(\tau)) d\tau = -\frac{1}{a_{ges}} \left[a_{red}(t - t_0) + \left(\psi_{\text{O}_2,0} - \frac{a_{ox}}{a_{ges}} \right) (1 - e^{-a_{ges}(t-t_0)}) \right],$$

$$\int_{\tau=t_0}^t \psi_{\text{O}_2}(\tau) d\tau = \frac{1}{a_{ges}} \left[a_{ox}(t - t_0) + \left(\psi_{\text{O}_2,0} - \frac{a_{ox}}{a_{ges}} \right) (1 - e^{-a_{ges}(t-t_0)}) \right].$$

Mit diesen Ergebnissen lassen sich die Gleichungen für die Stoffraten R_j und die bei den chemischen Reaktionen freiwerdende volumetrische Wärmestromdichte \dot{Q}_R noch wie folgt modifizieren:

$$R_j = M_g L_{EM} A_{EM} \sum_{\substack{i=1 \\ i=11,12,13}}^5 (-a_{j,i}) r_i + M_g L_{Ce} A_{Ce} \sum_{i=6}^{10} (-a_{j,i}) \bar{r}_i,$$

$$\dot{Q}_R = L_{EM} A_{EM} \sum_{\substack{i=1 \\ i=11,12,13}}^5 (-\Delta H_i) r_i + L_{Ce} A_{Ce} \sum_{i=6}^{10} (-\Delta H_i) \bar{r}_i.$$

Effektivitätsfaktoren μ_i

Ein in der Literatur [Pon03] beschriebener Vergleich zwischen experimentell ermittelten Mess- und Modelldaten zeigte jedoch, dass das Modell für die Reaktionsraten zu große Werte lieferte. Verantwortlich für diese Diskrepanz ist die eindimensionale Modellierung, bei der sämtliche Reaktionen unmittelbar an der Grenzfläche zwischen Kanal und Festkörper angenommen werden. In Wirklichkeit diffundieren jedoch auch einige der Konzentrationen in die Poren zu den etwas tiefer gelegenen Metallpartikeln. Die in Abbildung 2.5 gezeigten Diffusionsvorgänge senkrecht zur z -Achse in y -Richtung tauchen bei der eindimensionalen Modellierung nicht auf. Um sie zu berücksichtigen und dennoch kein rechenintensives zweidimensionales Modell verwenden zu müssen, wurden in [Pon03] *Effektivitätsfaktoren* μ_i vorgeschlagen. Zu deren Bestimmung müssen zunächst einige vereinfachende Annahmen getroffen werden. So wird lediglich ein chemischer Stoff j an einer bestimmten Stelle z betrachtet und vorausgesetzt, dass dieser ausschließlich mit dem Stoff i reagiert. Weiterhin soll für das Verhältnis der beiden beteiligten Konzentrationen $\varsigma_i \gg \varsigma_j$ gelten. Somit lässt sich die Konzentration ς_i bei der Reaktion annähernd als konstant ansehen, eine Reaktion erster Ordnung annehmen und die zeitliche Änderung der Konzentration ς_j durch die Reaktionsrate

$$r_i = k_i \varsigma_j \quad (4.10)$$

beschreiben. Der Faktor k_i entspricht hierbei der Reaktionsgeschwindigkeit, welche durch die Arrhenius-Gleichung (4.6) gegeben ist. Der Index i weist auf die Beteiligung des Stoffes i bei der Reaktion hin, wobei die konstante Größe ς_i dem in k_i enthaltenen präexponentiellen Faktor hinzugerechnet ist. Es tritt kein Hemmungsterm G auf, da nur eine Reaktion betrachtet wird. Ist y die Diffusionsrichtung, so lässt sich mit der Bilanzgleichung des Stofftransports

$$\underbrace{D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 \varsigma_j(y)}{\partial y^2}}_{\text{Diffusion}} - \underbrace{\frac{M_g L_{EM} A_{EM}}{\rho_g A_{geo} \delta_w} k_i \varsigma_j(y)}_{\text{Reaktionsterm}} = 0$$

das in den Poren in y -Richtung entstehende Konzentrationsprofil berechnen. Hierfür werden die Diffusion und die Stoffumsätze in y -Richtung berücksichtigt. Betrachtet man anstelle der an den Edelmetallen stattfindenden Redox-Reaktionen die Speicherung bzw. Abgabe des Sauerstoffs durch das Ceroxid, muss in der obigen Gleichung A_{EM} sowie L_{EM} durch A_{Ce} und L_{Ce} ersetzt werden. Zum Lösen der homogenen linearen Differentialgleichung zweiter Ordnung wird der Ansatz

$$\varsigma_j(y) = \beta_1 e^{\varphi_1 y} + \beta_2 e^{\varphi_2 y}$$

verwendet. Mit den Randbedingungen $\varsigma_j(y=0) = \varsigma_{s,j}$ und $\partial \varsigma_j / \partial y|_{y=\delta_{\text{eff}}} = 0$ erhält man als eindeutige Lösung:

$$\varsigma_j(y) = \frac{\cosh\left(\Phi_T \left(1 - \frac{y}{\delta_w}\right)\right)}{\cosh(\Phi_T)} \varsigma_{s,j} \quad \text{mit} \quad \Phi_T = \sqrt{\frac{M_g L_{EM} A_{EM} k_i}{\rho_g A_{geo} \delta_w D_{\text{eff}}}} \delta_w.$$

Hierbei kennzeichnet $\varsigma_{s,j}$ die unmittelbar an der Grenzfläche des Festkörpers auftretende Stoffkonzentration. Da sich die bei der Randbedingung erforderliche mittlere Porentiefe δ_{eff} nur sehr schwer ermitteln lässt, setzt man sie zur Vereinfachung mit der Washcoatdicke δ_w gleich. Die Größe Φ_T ist eine dimensionslose Zahl und wird als Thiele-Modul [Thi39] bezeichnet. Er ist dem Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit ohne Beeinflussung durch Porendiffusion zum diffusiven Stofftransport in der Pore proportional, wenn dabei die Konzentration auf null absinkt. Für das eindimensionale Modell muss der tatsächliche Anteil des Stoffes ermittelt werden, der direkt an der Grenzfläche des Festkörpers durch Reaktion verschwindet. Um ihn zu berechnen, wird die Konzentration in y -Richtung abgeleitet und anschließend die Ableitung an der Stelle $y=0$ ausgewertet. Unter Berücksichtigung des ermittelten Ergebnisses für die Stoffkonzentration $\varsigma_j(y)$ ergibt sich

$$\frac{R_{j,i}^{\text{eff}}}{\rho_g A_{geo}} = \frac{M_g L_{EM} A_{EM}}{\rho_g A_{geo}} r_i^{\text{eff}} = -D_{\text{eff}} \left. \frac{\partial \varsigma_j}{\partial y} \right|_{y=0} = D_{\text{eff}} \frac{\Phi_T}{\delta_w} \tanh(\Phi_T) \varsigma_{s,j}$$

als Lösung. Die Größe $R_{j,i}^{\text{eff}}$ beschreibt die unmittelbar an der Grenzfläche in Wirklichkeit auftretende Stoffrate R_j , wobei nur eine Reaktion i betrachtet wird. Durch Umformen der Reaktionsgleichung kann der stöchiometrische Koeffizient $a_{j,i}$ den Wert eins annehmen und taucht daher in der Gleichung nicht mehr auf. Die Größe A_{geo} stellt die pro Katalysatorvolumen vorhandene Washcoatoberfläche und D_{eff} einen konstanten, effektiven Diffusionskoeffizienten dar. Für das ursprünglich eindimensionale Modell ohne Effektivitätsfaktoren liegt die Vorstellung zugrunde, dass sämtliche Edelmetallpartikel direkt an der Grenzfläche zur Verfügung stehen, weshalb $\varsigma_j = \varsigma_{s,j}$ gilt. Die hierdurch entstehende Stoffrate $R_{j,i}$ lässt sich mit (4.10) durch

$$\frac{R_{j,i}}{\varrho_g A_{geo}} = \frac{M_g L_{EM} A_{EM}}{\varrho_g A_{geo}} r_i = \frac{M_g L_{EM} A_{EM}}{\varrho_g A_{geo}} k_i \varsigma_{s,j}$$

angeben. Der Effektivitätsfaktor ist durch das Verhältnis der beiden Stoffraten

$$\frac{\frac{R_{j,i}^{\text{eff}}}{\varrho_g A_{geo}}}{\frac{R_{j,i}}{\varrho_g A_{geo}}} = \frac{\frac{M_g L_{EM} A_{EM}}{\varrho_g A_{geo}} r_i^{\text{eff}}}{\frac{M_g L_{EM} A_{EM}}{\varrho_g A_{geo}} r_i} = \frac{r_i^{\text{eff}}}{r_i} = \frac{\tanh(\Phi_T)}{\Phi_T} =: \mu_i$$

definiert. Mit seiner Hilfe lässt sich die tatsächliche Reaktionsrate aus der ursprünglichen Reaktionsrate des eindimensionalen Modells mit der Gleichung

$$r_i^{\text{eff}} = \mu_i r_i$$

gewinnen.

Die in den Stoffraten R_j und der volumetrischen Wärmestromdichte \dot{Q}_R bisher enthaltenen Reaktionsraten werden daher noch mit den Effektivitätsfaktoren entsprechend

$$R_j = M_g L_{EM} A_{EM} \sum_{i=11,12,13}^5 (-a_{j,i}) \mu_i r_i + M_g L_{Ce} A_{Ce} \sum_{i=6}^{10} (-a_{j,i}) \mu_i \bar{r}_i, \quad (4.11)$$

$$\dot{Q}_R = L_{EM} A_{EM} \sum_{i=11,12,13}^5 (-\Delta H_i) \mu_i r_i + L_{Ce} A_{Ce} \sum_{i=6}^{10} (-\Delta H_i) \mu_i \bar{r}_i. \quad (4.12)$$

multipliziert.

Mit den in der Literatur vorhandenen und dem bisher erläuterten Modell lässt sich allerdings nur das Verhalten eines Katalysators im Neuzustand beschreiben. Um zusätzlich die Alterung eines Katalysators berücksichtigen zu können, muss das Modell um einen, in dieser Arbeit hergeleiteten, physikalischen Alterungsterm erweitert werden, auf den nun näher eingegangen wird.

4.2 Berücksichtigung der Alterung

Die Deaktivierung von Katalysatoren erfolgt, wie bereits im Kapitel 2.4 ausführlich erläutert, durch chemische und thermische Vorgänge. Beide führen zu einer Abnahme der an den Reaktionen beteiligten aktiven Oberfläche und somit zu einer Verringerung der Katalysatoreffizienz. Hauptursache für die chemische Deaktivierung sind die im Kraftstoff und im Motoröl enthaltenen Additive. Durch die in den vergangenen Jahren verbesserten Kraftstoffe und Öle spielt diese Art der Deaktivierung nur noch eine untergeordnete Rolle. Von weitaus größerer Bedeutung ist die thermische Alterung. Die meisten Emissionen treten unmittelbar nach dem Start des Motors während der Kaltstartphase des Katalysators bei niedrigen Temperaturen auf. In dieser Zeit finden die chemischen Reaktionen im Katalysator nur langsam statt. Daher werden heutzutage Katalysatoren häufig in unmittelbarer Motornähe angebaut, um so ein frühes Erreichen der Anspringtemperatur (Light-off Temperatur) zu gewährleisten. Der Katalysator ist dadurch während des laufenden Betriebs – aufgrund der hohen Abgastemperaturen direkt nach dem Motor – hohen Temperaturen ausgesetzt. Diese führen infolge von Sintervorgängen mit der Zeit zu einem Anwachsen der aktiven Metallpartikel, dadurch zu einer Verringerung der aktiven Oberfläche und somit zu einer fortschreitenden Deaktivierung des Katalysators [SK99].

Die Zunahme des Radius R der Metallpartikel in Abhängigkeit von der Temperatur T und der Zeit t wird in [CPS02] durch die Gleichung

$$\frac{dR}{dt} = \tilde{a} \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{\tilde{E}_A}{k_B T}\right) \frac{1}{R^2} \left(1 - \frac{R}{R_\infty}\right) \quad (4.13)$$

physikalisch beschrieben, wobei \tilde{a} einen werkstoffspezifischen Parameter darstellt, der von den im Katalysator verwendeten Edelmetallen abhängig ist. R_∞ entspricht dem Radius, den die Metallpartikel maximal annehmen können.

Untersuchungen haben zusätzlich ergeben [Bir06], dass der Radius R in einer Umgebung mit viel Sauerstoff, d.h. bei einem „mageren“ Luft/Kraftstoff-Gemisch ($\lambda > 1$), stärker anwächst als bei einem „fetten“ Luft/Kraftstoff-Gemisch ($\lambda < 1$), also in einer Umgebung mit wenig Sauerstoff. Obwohl der mathematische Zusammenhang noch nicht genau erforscht ist, wird in dieser Arbeit die Gleichung (4.13) mit dem Faktor $c_1 \lambda^q$ erweitert, um diesen Effekt zu berücksichtigen. Hierbei stellt die Größe c_1 eine Proportionalitätskonstante und q einen konstanten Parameter im Exponenten von λ dar. Hinsichtlich einer vereinheitlichenden Darstellung mit den Exponentialfunktionen in Tabelle 4.1 wird der Bruch im Exponenten mittels der Avogadro-Konstanten N_A erweitert und anschließend das Produkt $N_A \cdot k_B$ durch die universelle Gaskonstante $R_g = N_A \cdot k_B$ ersetzt. Aus \tilde{E}_A entsteht dabei die auf ein Mol bezogene Aktivierungsenergie $E_A = N_A \cdot \tilde{E}_A$. Mit diesen Erweiterungen nimmt die Gleichung (4.13)

die Form

$$\frac{dR}{dt} = \tilde{a} c_1 \lambda^q \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{E_A}{R_g T}\right) \frac{1}{R^2} \left(1 - \frac{R}{R_\infty}\right) \quad (4.14)$$

an. Die Radiuszunahme der Metallpartikel hat eine Abnahme der katalytisch aktiven Oberfläche und damit eine progressive Deaktivierung des Katalysators zur Folge. Dieser physikalische Zusammenhang lässt sich anhand des folgenden Beispiels erläutern. Wie in Abbildung 4.1 zu sehen, befinden sich i_1 Metallpartikel in Form von Kugeln mit jeweils gleichem Radius R_1 auf einer Oberfläche. Die Summe der Ober-

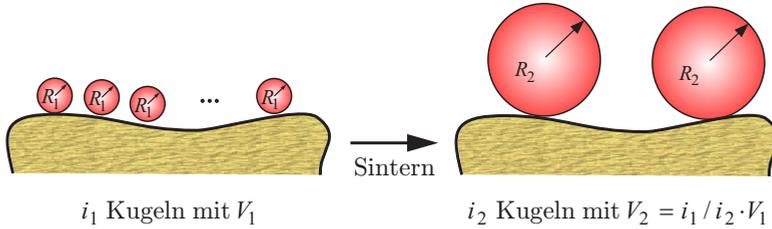


Abbildung 4.1: Sintern der bei den Reaktionen aktiven Metallpartikel

flächen aller i_1 Kugeln ergibt $A_{\Sigma_1} = i_1 4 \pi R_1^2$. Es wird nun angenommen, dass die i_1 Metallkugeln infolge der hohen Temperaturen zu i_2 identischen, größeren Metallkugeln mit Radius R_2 und Volumen V_2 zusammensintern, wobei $i_1 > i_2$ gilt. Da bei diesem Vorgang keine Materie verloren gehen soll, bedeutet dies für das Volumen der großen Kugeln, dass $i_2 V_2 = i_1 V_1$ und somit $i_2 4/3 \pi R_2^3 = i_1 4/3 \pi R_1^3$ ist. Für die Anzahl i_2 der großen Kugeln ergibt sich folglich: $i_2 = i_1 R_1^3 / R_2^3$. Berechnet man damit die gesamte Oberfläche der i_2 größeren Kugeln, die durch das Sintern der i_1 kleinen Kugeln entstanden ist, zu

$$A_{\Sigma_2} = i_2 4 \pi R_2^2 = \underbrace{i_1 4 \pi R_1^3}_{const.} \frac{1}{R_2}, \quad (4.15)$$

so zeigt sich, dass diese kleiner als die Summe der Oberflächen der i_1 kleineren Kugeln ist und es gilt: $A_{\Sigma_2} = i_1 4 \pi R_1^2 R_1 / R_2 < i_1 4 \pi R_1^2 = A_{\Sigma_1}$ mit $R_2 > R_1$. Im Rahmen dieser Arbeit wird nun eine Gleichung für die Änderung der aktiven Oberfläche hergeleitet. Wie die Gleichung (4.15) zeigt, verhält sich die Gesamtoberfläche der kugelförmigen Metallpartikel umgekehrt proportional zum Radius. In der Realität handelt es sich jedoch nicht um kugelförmige, sondern vielmehr um halbkugelähnliche Gebilde, weshalb folgender mathematischer Zusammenhang zwischen dem Radius R der Edelmetallpartikel und A_{akt} hergestellt wird [FK07]:

$$A_{akt} \sim \frac{1}{R^{\bar{n}}} \quad \text{bzw.} \quad A_{akt} = c_2 \frac{1}{R^{\bar{n}}} \quad (4.16)$$

mit einer Proportionalitätskonstanten c_2 und dem konstanten Parameter \tilde{n} im Exponenten von R . Letzterer würde für kugelförmige Metallpartikel gerade den Wert eins besitzen. A_{akt} stellt hierbei die aktuelle katalytisch aktive Oberfläche der Edelmetalle $A_{EM,akt}$ bezogen auf den Neuzustand A_{EM} dar: ($A_{akt} = A_{EM,akt}/A_{EM}$). Somit ist A_{akt} eine normierte Größe, die nur Werte zwischen null und eins annimmt. Durch das Umstellen der Gleichung (4.16) nach R ergibt sich $R = c_2^{1/\tilde{n}} A_{akt}^{-1/\tilde{n}}$. Setzt man diesen Zusammenhang in Gleichung (4.14) ein, so lässt sich durch das Anwenden der Kettenregel sowie die Zusammenfassung einiger Konstanten die Alterungsbeziehung

$$\frac{\partial A_{akt}}{\partial t} = -a \lambda^q \frac{1}{T_s} \exp\left(-\frac{E_A}{R_g T_s}\right) A_{akt}^n \left(1 - \left(\frac{A_{akt\infty}}{A_{akt}}\right)^{\frac{(n-1)}{3}}\right) \quad (n > 1) \quad (4.17)$$

herleiten, wobei die einzelnen Zwischenschritte im Anhang B.5 aufgeführt sind. Die Parameter a , q und n bestimmt man durch Identifikation aus Messdaten. Die Gleichung (4.17) beschreibt die gesuchte Abnahme der katalytisch aktiven Oberfläche der Edelmetalle mit der Zeit in Abhängigkeit von der Temperatur und der Luftzahl λ .

Die Identifikation der drei Parameter konnte aufgrund mangelnder Teststandkapazitäten und somit fehlender Messdaten eines gealterten Katalysators nicht durchgeführt werden. In Abbildung 4.2 ist aber ein beispielhafter Verlauf einer über die Zeit t und die Temperatur T_s abnehmenden aktiven Oberfläche A_{akt} aufgetragen.

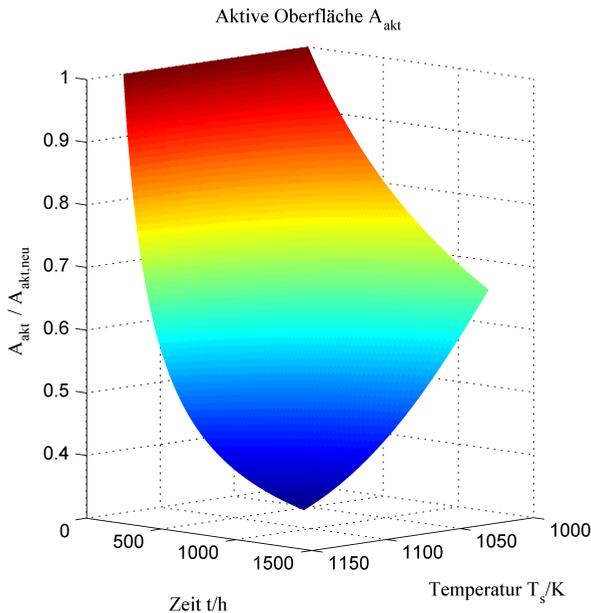


Abbildung 4.2: Zeitlicher Verlauf von A_{akt} bei steigender T_s und konstantem $\lambda = 1$

Hierbei wurden kugelförmige Metallpartikel $n = 4$ und ein linearer Zusammenhang ($q = 1$) mit λ angenommen. Der Parameter a wurde zu $a = 5,0 \cdot 10^6$ K/s gewählt.

Untersuchungen deuten darauf hin [MYH⁺98], dass die Oberfläche des Cers A_{Ce} wesentlich schneller und zwar im Quadrat zu der des Edelmetalls A_{EM} abnimmt. Um auch dies im Modell zu berücksichtigen, wird in den Massen- und Energiebilanzen für den Festkörper die Oberfläche des Cers im Neuzustand A_{Ce} nicht mit dem Faktor A_{akt} sondern mit A_{akt}^2 erweitert. Es sei abermals darauf hingewiesen, dass A_{akt} eine normierte Größe ist, die nur Werte zwischen null und eins annimmt. Die gesamten Differentialgleichungen des Modells eines alternden Katalysators werden zur Übersichtlichkeit hier nochmals zusammengefasst:

Massenbilanzen für den Kanal:

$$\varepsilon_v \varrho_g \frac{\partial \varsigma_{g,j}}{\partial t} = - \frac{\dot{m}_g}{A} \frac{\partial \varsigma_{g,j}}{\partial z} + \varepsilon_v \varrho_g D_{j,g} \frac{\partial^2 \varsigma_{g,j}}{\partial z^2} - A_{geo} \varrho_g k_{m,j} (\varsigma_{g,j} - \varsigma_{s,j}) \quad (4.18)$$

Massenbilanzen für den Festkörper:

$$\begin{aligned} (1 - \varepsilon_v) \varepsilon_p \varrho_g \frac{\partial \varsigma_{s,j}}{\partial t} &= A_{geo} \varrho_g k_{m,j} (\varsigma_{g,j} - \varsigma_{s,j}) \\ &\quad - M_g L_{EM} A_{EM} A_{akt} \sum_{i=1}^5 (-a_{j,i}) \mu_i r_i \\ &\quad - M_g L_{Ce} A_{Ce} A_{akt}^2 \sum_{i=6}^{10} (-a_{j,i}) \mu_i \bar{r}_i, \end{aligned} \quad (4.19)$$

Energiebilanz für den Kanal:

$$\varepsilon_v \varrho_g c_{p,g} \frac{\partial T_g}{\partial t} = - \frac{\dot{m}_g}{A} c_{p,g} \frac{\partial T_g}{\partial z} + \varepsilon_v \kappa_g \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} - A_{geo} \alpha (T_g - T_s), \quad (4.20)$$

Energiebilanz für den Festkörper:

$$\begin{aligned} (1 - \varepsilon_v) \varrho_s c_{p,s} \frac{\partial T_s}{\partial t} &= (1 - \varepsilon_v) \kappa_s \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} + A_{geo} \alpha (T_g - T_s) \\ &\quad + L_{EM} A_{EM} A_{akt} \sum_{i=1}^5 (-\Delta H_i) \mu_i r_i \\ &\quad + L_{Ce} A_{Ce} A_{akt}^2 \sum_{i=6}^{10} (-\Delta H_i) \mu_i \bar{r}_i \\ &\quad + A_{amb} \alpha_{amb} (T_{amb} - T_s) + A_{amb} \varepsilon \sigma (T_{amb}^4 - T_s^4), \end{aligned} \quad (4.21)$$

Alterung:

$$\frac{\partial A_{akt}}{\partial t} = -a \frac{\lambda^q}{T_s} \exp\left(-\frac{E_A}{R_g T_s}\right) A_{akt}^n \left(1 - \left(\frac{A_{akt\infty}}{A_{akt}}\right)^{\frac{(n-1)}{3}}\right). \quad (4.22)$$

Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist in den Gleichungen die Abhängigkeit der einzelnen Größen vom Ort z und der Zeit t nicht explizit angegeben. Mit der in dieser Arbeit hergeleiteten Differentialgleichung (4.22) wird die aktive Oberfläche als eine zeitveränderliche Größe behandelt, womit das hier vorgestellte Modell, bestehend aus den Differentialgleichungen (4.18) bis (4.22), das gesamte physikalische und chemische Verhalten eines alternden Katalysators erstmalig vollständig beschreibt.

Eingangsgrößen

Als Eingangsgrößen besitzt das Modell die Abgastemperatur, den Abgas-Massenstrom sowie die Stoffkonzentrationen von CO, HC, NO, H₂ und O₂, die durch

$$T_g(z = z_0, t) = T_g^{\text{in}}(t), \quad (4.23)$$

$$\dot{m}_g(z = z_0, t) = \dot{m}_g^{\text{in}}(t), \quad (4.24)$$

$$\zeta_{g,j}(z = z_0, t) = \zeta_{g,j}^{\text{in}}(t) \quad (4.25)$$

gekennzeichnet sind, wobei z_0 die Stelle am Eingang ist. Die Struktur des Katalysatormodells mit seinen Eingangsgrößen ist in Abbildung 4.3 schematisch dargestellt. Die Eingangstemperatur des Abgases ist dabei in der Regel messtechnisch erfasst, da heutzutage die meisten Fahrzeuge über einen Temperatursensor verfügen. Er ist hinter dem Motor – unmittelbar vor dem Katalysator – angebracht, um so eine Fehlerdiagnose für den Verbrennungsmotor, z.B. hinsichtlich Fehlzündungen, durchführen zu können. Da das Abgas aus der dem Motor zugeführten Luft und dem Kraftstoff entsteht, lässt sich der Abgas-Massenstrom \dot{m}_g indirekt aus Messungen durch die am Eingang des Katalysators befindliche Lambda-Sonde rechnerisch bestimmen. Bei der nun vorgestellten Herleitung wird vorausgesetzt, dass das Fahrzeug lediglich einen Abgasstrang besitzt. Für den Fall zweier Abgasstränge ist die Ermittlung von \dot{m}_g im Anhang B.6 aufgezeigt. Die Größe \dot{m}_g setzt sich unter dieser Voraussetzung aus dem Massenstrom der Luft \dot{m}_{Lu} und des Kraftstoffs \dot{m}_{Kr} zusammen:

$$\dot{m}_g = \dot{m}_{Lu} + \dot{m}_{Kr}.$$

Die Luftzahl λ kann mit Hilfe von \dot{m}_{Lu} und \dot{m}_{Kr} durch

$$\lambda = \frac{\dot{m}_{Lu}}{\dot{m}_{Kr} s_v}$$

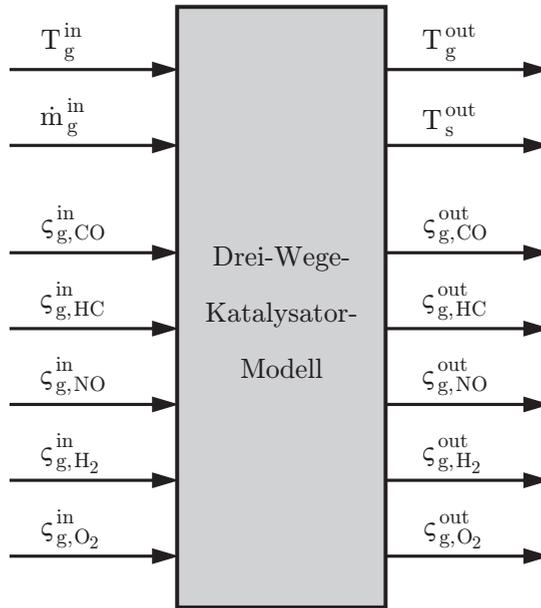


Abbildung 4.3: Struktur des Katalysatormodells mit seinen Ein-/Ausgangsgrößen

ausgedrückt werden, wobei s_v für den Zahlenwert 14,7 steht, der dem stöchiometrischen Verhältnis des Luft/Kraftstoff-Gemischs entspricht. Durch Umstellen nach \dot{m}_{Lu} und Einsetzen in die Gleichung für \dot{m}_g ergibt sich

$$\dot{m}_g = (s_v \lambda + 1) \dot{m}_{Kr}.$$

Da die Luftzahl λ als Messgröße im Fahrzeug vorliegt, fehlt nur noch \dot{m}_{Kr} , um den erforderlichen Abgas-Massenstrom zu erhalten. Den Massenstrom des Kraftstoffs \dot{m}_{Kr} gewinnt man mittels

$$\dot{m}_{Kr} = \varrho_{Kr} Kr,$$

wobei ϱ_{Kr} die bekannte Dichte des Kraftstoffs beschreibt. Kr entspricht dem Kraftstoffverbrauch, der im Steuergerät eines Fahrzeugs ermittelt wird und dadurch ebenfalls zur Verfügung steht. Mit der vorgestellten Berechnungsvorschrift lässt sich die gesuchte Eingangsgröße \dot{m}_g mit der bereits im Fahrzeug zur Verfügung stehenden Größe der Luftzahl λ bestimmen. Der Abgas-Massenstrom wird im gesamten Katalysator als konstant angenommen, d.h. $\dot{m}_g(t) = \dot{m}_g^{\text{in}}(t) = \dot{m}_g(z, t) \forall z, t$. Der Grund hierfür sind die wesentlich geringeren Konzentrationen der im Katalysator reagierenden Stoffe im Verhältnis zu den ebenfalls im Abgas vorkommenden Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Wasser.

Als Eingangsgrößen für das Modell fehlen jetzt lediglich noch die fünf Stoffkonzentrationen $\zeta_{g,\text{CO}}^{\text{in}}$, $\zeta_{g,\text{HC}}^{\text{in}}$, $\zeta_{g,\text{NO}}^{\text{in}}$, $\zeta_{g,\text{H}_2}^{\text{in}}$ und $\zeta_{g,\text{O}_2}^{\text{in}}$, die messtechnisch nicht direkt erfassbar sind und daher indirekt bestimmt werden müssen. Hierfür existieren verschiedene Möglichkeiten, die im nächsten Abschnitt genauer vorgestellt werden.

4.3 Ermittlung der Rohemissionen aus Standard-Fahrzeugsensoren

Die bei der Verbrennung im Motor entstehenden Stoffkonzentrationen bezeichnet man als Rohemissionen. Sie entsprechen den Konzentrationen am Eingang des Katalysators, da sich zwischen ihm und dem Motor ein geschlossenes Rohrsystem befindet. Die Rohemissionen werden nicht unmittelbar durch Sensoren im Fahrzeug erfasst, weshalb im Folgenden vier Möglichkeiten (Kennfelder, Neuronale Netze, Regressionsansätze, physikalisches Rohemissionsmodell) zur indirekten Bestimmung aus anderen, bereits im Fahrzeug zur Verfügung stehenden, Messgrößen aufgezeigt werden sollen.

4.3.1 Kennfelder

Eine Möglichkeit zur Ermittlung der Rohemissionen stellen die in der Automobilindustrie häufig eingesetzten Kennfelder dar. Hierbei können die erforderlichen Stoffkonzentrationen in Abhängigkeit von den im Fahrzeug gemessenen Größen Motordrehzahl ω_m , Saugrohrdruck p_m , Luftzahl λ und Zündwinkel ζ als Kennfelder in Form von „Look-up“-Tabellen auf dem Steuergerät abgelegt werden [GO04]. Wählt man für jede Messgröße nur 20 Stützstellen, so sind allerdings 20^4 Messungen erforderlich, um das gesamte vierdimensionale Kennfeld für eine Stoffkonzentration zu bestimmen. Dies führt bei der Generierung der Kennfelder zu langen Messzeiten und erfordert ein erhebliches Maß an Speicherplatz auf dem Steuergerät im Fahrzeug. In [GO04] wird daher eine Vereinfachung vorgeschlagen, die anhand der Konzentration des Stickstoffmonoxids $\zeta_{g,\text{NO}}^{\text{in}}$ kurz erläutert werden soll. Anstelle eines vierdimensionalen Kennfelds verwendet man lediglich ein zweidimensionales Kennfeld mit den Nominalwerten λ_0 sowie ζ_0 und approximiert die Konzentration mittels

$$\zeta_{g,\text{NO}}^{\text{in}}(\omega_m, p_m, \lambda, \zeta) \approx \zeta_{g,\text{NO},0}^{\text{in}}(\omega_m, p_m, \lambda_0, \zeta_0) \cdot (1 + \Delta_\lambda(\lambda - \lambda_0) + \Delta_\zeta(\zeta - \zeta_0)).$$

Die Strukturen der beiden Korrekturfunktionen lassen sich aus der Physik ableiten. Für $\Delta_\lambda(\lambda - \lambda_0)$ ergibt sich eine parabelförmige Funktion, die ihr Maximum bei einem leicht „mageren“ Luft/Kraftstoff-Verhältnis besitzt. Bei $\Delta_\zeta(\zeta - \zeta_0)$ handelt es sich hingegen um eine Gerade. Für die beiden Korrekturfunktionen können somit

die Gleichungen

$$\begin{aligned}\Delta_\lambda (\lambda - \lambda_0) &= b_{\lambda,1} (\lambda - \lambda_0) + b_{\lambda,2} (\lambda - \lambda_0)^2 \\ \Delta_\zeta (\zeta - \zeta_0) &= b_{\zeta,1} (\zeta - \zeta_0)\end{aligned}$$

angesetzt werden. Die Koeffizienten $b_{\lambda,1}$, $b_{\lambda,2}$ sowie $b_{\zeta,1}$ lassen sich mit Hilfe von Messdaten und der Verwendung der Least-Squares-Methode (Methode der kleinsten Quadrate) [Ise92] ermitteln.

Die in dieser Arbeit verwendeten Messdaten stammen von einem Motorprüfstand eines Industriepartners. Sie beinhalten viele Messgrößen, die im Kapitel 6.3 genauer beschrieben sind. Neben der Gewinnung der Eingangskennfelder stand bei Nutzung der Messdaten die Identifikation der noch unbekannt Parameter des Katalysatormodells im Mittelpunkt. Während der Datengenerierung fielen einige Sensoren aus bzw. wurden Messwerte durch den Rechner nicht richtig erfasst. Darunter befinden sich die Größen des Saugrohrdrucks p_m sowie des Zündwinkels ζ . Eine erneute Aufnahme von Messdaten war infolge einer Beschädigung des Versuchsträgers nicht möglich. Die Erzeugung der Kennfelder für die Eingangskonzentrationen konnte daher nicht durchgeführt werden.

4.3.2 Neuronale Netze

Um Speicherplatz auf dem Steuergerät zu sparen, können die Kennfelder der Eingangskonzentrationen durch künstliche Neuronale Netze (KNN) [Nel01] approximiert werden. Ihr Ursprung liegt in der technischen Nachbildung biologischer Nervenzellen. Da im Weiteren eine Verwechslung mit den biologischen neuronalen Netzen ausgeschlossen ist, wird nur noch von Neuronalen Netzen (NN) gesprochen. Diese sind in der Lage ein Ein-/Ausgangsverhalten, wie bei den Kennfeldern gegeben, zu lernen und zu reproduzieren. Zu den wesentlichen Kennzeichen eines Neuronalen Netzes gehören das Neuron, die gewählte Netztopologie und die Lernregeln zur Adaption der Verbindungen zwischen den einzelnen Neuronen. Das in Abbildung 4.4 dargestellte Neuron verhält sich wie eine mathematische Vorschrift zur Berechnung eines Ausgangswerts o_j aus einer Menge von gewichteten Eingangswerten e_k .

Der Ausgangswert o_j des Neurons ergibt sich als Funktion f von der so genannten Aktivierung a_j , wobei f als Aktivierungsfunktion bezeichnet wird. Die Aktivierung a_j ist eine gewichtete Summe aller m Eingangswerte e_k und des Schwellwerts ϑ_j :

$$o_j = f(a_j) = f\left(\sum_{k=1}^m w_{jk} e_k + \vartheta_j\right).$$

Die Größen w_{jk} beschreiben dabei das Gewicht von Eingang e_k zu Neuron j .

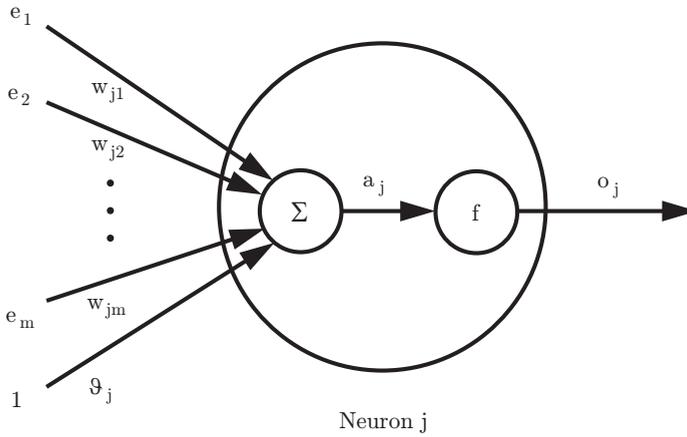


Abbildung 4.4: Realisierung eines künstlichen Neurons

Der Schwellwert ϑ_j garantiert eine Mindestanregung des Neurons, sofern alle Eingangswerte null sind. Für die Wahl der Aktivierungsfunktion f existieren verschiedene Möglichkeiten [BH94]. Da die zur Gewinnung der Gewichtungsfaktoren w_{jk} notwendigen Lernverfahren differenzierbare Funktionen erfordern, werden in der Regel sigmoidale (*s*-förmige) Aktivierungsfunktionen wie die logistische Funktion

$$f(a_j) = \frac{1}{1 + e^{-a_j}} \quad (\text{Sigmoid-Funktion})$$

verwendet. NN besitzen häufig die in Abbildung 4.5 dargestellte Struktur eines Multilayer Perceptrons (MLP, mehrlagiges Perzeptron) [RMG86], welches eine verallgemeinerte Form des zweischichtigen Perceptrons darstellt. Das MLP besteht aus einer Eingangsschicht (Index i für input), deren Zahl an Neuronen in statischen Netzen der Anzahl an Eingängen entspricht. Sie fungieren lediglich als Verteilungspunkte und führen somit selbst keine Verarbeitung der Signale durch. Anschließend folgen üblicherweise ein bis zwei Zwischenschichten, die so genannten verdeckten Schichten (Index h für hidden), deren Neuronenzahl von der Komplexität der zu approximierenden Funktion abhängt. Die letzte Schicht bildet die Ausgangsschicht (Index o für output), die zur Berechnung der Ausgangsgrößen dient, deren Zahl an Neuronen identisch mit der Anzahl an Ausgängen ist. Mit der festgelegten Netzstruktur folgt unter Verwendung von Messdaten die Trainingsphase, während der das Netz „lernt“. Es existieren dabei verschiedene Lernverfahren, die dafür Sorge tragen sollen, dass das NN für bestimmte Eingangsmuster gewünschte Ausgangsmuster erzeugt. Hierfür stehen in einem NN verschiedene geeignet zu wählende Parameter zur Verfügung. Für das vorgestellte MLP sind das gerade die Gewichtungsfaktoren w_{jk} und die

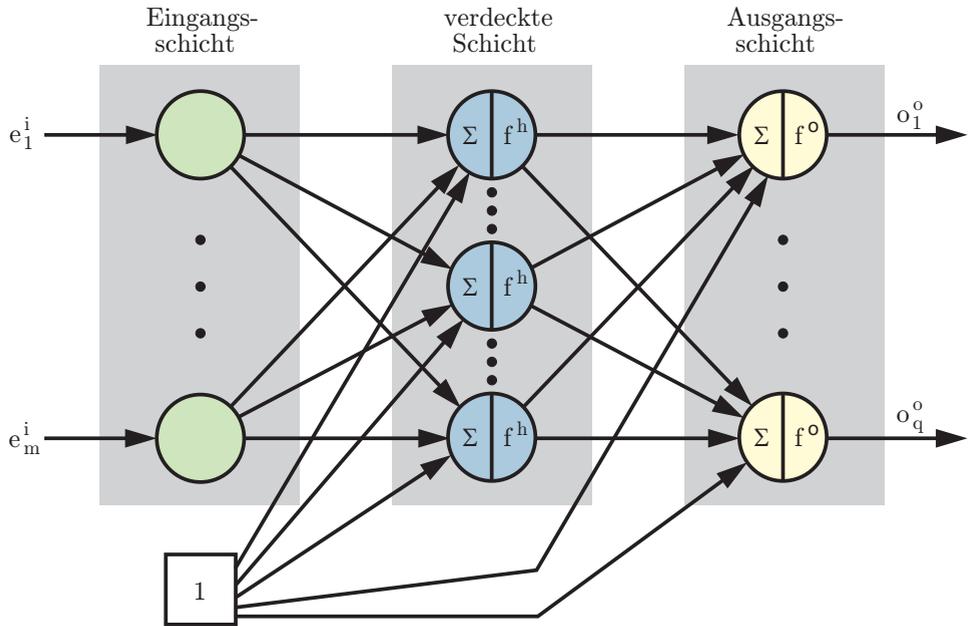


Abbildung 4.5: Multilayer-Perceptron mit einer verdeckten Schicht

Schwellwerte ϑ_j . Die Optimierung dieser zunächst zufällig belegten Parameter mit dem Ziel einer möglichst guten Funktionsapproximation wird als Training bezeichnet und erfolgt mit Algorithmen, die eine automatische Adaption der Parameter ermöglichen. Häufig wird hierfür der so genannte Backpropagation-Algorithmus verwendet, welcher zur Berechnung der Parameter das im Kapitel 6.1.1 erläuterte Gradientenverfahren nutzt. Aufgrund der fehlenden Messdaten und somit auch der fehlenden Kennfelder der Eingangskonzentrationen konnte deren Approximation mit den Neuronalen Netzen jedoch nicht durchgeführt werden.

4.3.3 Regressionsansätze

In der Literatur werden zur Bestimmung der Eingangskonzentrationen oftmals Regressionsmodelle verwendet. Die Regression hat zum Ziel, Beziehungen zwischen einer abhängigen und einer oder mehreren unabhängigen Variablen festzustellen. Die Regressionsmodelle dienen in Verbindung mit weiteren Modellen häufig zur Planung von Verkehrsnetzen sowie Ampelsteuerungen, um im Straßenverkehr mögliche Zentren hoher Schadstoffkonzentrationen zu ermitteln bzw. zu verhindern. In [Ahn98] wird ein Regressionsmodell vorgeschlagen, das zur Bestimmung der Motoremissionen ausschließlich die aktuelle Fahrzeuggeschwindigkeit v und die Beschleunigung a als bekannte Größen verwendet. Es handelt sich hierbei um ein Polynom dritten

Grades

$$\zeta_{g,j}^{\text{in}} = \sum_{i=0}^3 \sum_{k=0}^3 b_{i,k} v^i a^k,$$

welches die Kreuzterme mit berücksichtigt. Die Bestimmung der unbekannt Parameter $b_{i,k}$ erfolgt mit Hilfe der Regressionsanalyse. Da lediglich lineare Parameter auftreten, ist die Methode der kleinsten Quadrate anwendbar. Um physikalisch nicht sinnvolle negative Stoffkonzentrationen durch das Modell zu vermeiden, wird zuvor eine eindeutig umkehrbare Transformation entsprechend der Vorschrift

$$\ln(\zeta_{g,j}^{\text{in}}) = \sum_{i=0}^3 \sum_{k=0}^3 b_{i,k} v^i a^k \quad \text{bzw.} \quad \zeta_{g,j}^{\text{in}} = \exp\left(\sum_{i=0}^3 \sum_{k=0}^3 b_{i,k} v^i a^k\right)$$

vorgenommen. Zunächst transformiert man die abhängigen Variablen, die Konzentrationen $\zeta_{g,j}^{\text{in}}$, mittels des natürlichen Logarithmus. Anschließend werden die unbekannt Parameter $b_{i,k}$ identifiziert. Um die gewünschten Stoffkonzentrationen zu erhalten, erfolgt dann die Rücktransformation mit der Exponentialfunktion.

Die in [ARTVA02] durchgeführten Experimente zeigen jedoch, dass das Modell bei stark positiven Beschleunigungen verhältnismäßig schlechte Vorhersagen über die Konzentrationen von CO und HC liefert. Die Ursache hierfür liegt in der signifikanten Empfindlichkeit dieser Konzentrationen gegenüber den Eingangsgrößen bei positiven Beschleunigungen im Vergleich zu der geringen Empfindlichkeit bei negativen Beschleunigungen. Dieses unterschiedliche Verhalten bei positiven und negativen Beschleunigungen lässt sich mit dem Luft/Kraftstoff-Gemisch erklären. Bei einer gleichförmigen Bewegung liegt ein stöchiometrisches Gemisch mit $\lambda = 1$ vor. Aufgrund einer unvollkommenen Verbrennung entstehen geringe Mengen an CO und HC. Bremsst man nunmehr das Fahrzeug ab, so liegt eine negative Beschleunigung vor und es wird, um Kraftstoff zu sparen, ein „mageres“ Gemisch eingestellt. Hierbei herrscht ein Überschuss an Sauerstoff vor und es treten bei der Verbrennung im Motor nahezu keine CO- sowie HC-Emissionen auf. Obwohl eine Änderung der Eingangsgrößen v und a im Vergleich zur gleichförmigen Bewegung vorliegt, variieren die beiden Konzentrationen nur geringfügig. Bei einer positiven Beschleunigung hingegen entstehen hohe Konzentrationen von CO und HC, da das Gemisch „angefettet“ wird und hierdurch ein Mangel an Sauerstoff vorliegt. Auf der Grundlage dieses Wissens wurde ein so genanntes hybrides Regressionsmodell entwickelt [ARTVA02], das für die positive und negative Beschleunigung jeweils ein unterschiedliches Polynom dritten Grades

$$\ln(\zeta_{g,j}^{\text{in}}) = \begin{cases} \sum_{i=0}^3 \sum_{k=0}^3 b_{i,k}^p v^i a^k & \text{für } a > 0 \\ \sum_{i=0}^3 \sum_{k=0}^3 b_{i,k}^n v^i a^k & \text{für } a \leq 0 \end{cases}$$

verwendet. Die Beschleunigung $a = 0$ wird im Modell mit negativer Beschleunigung berücksichtigt.

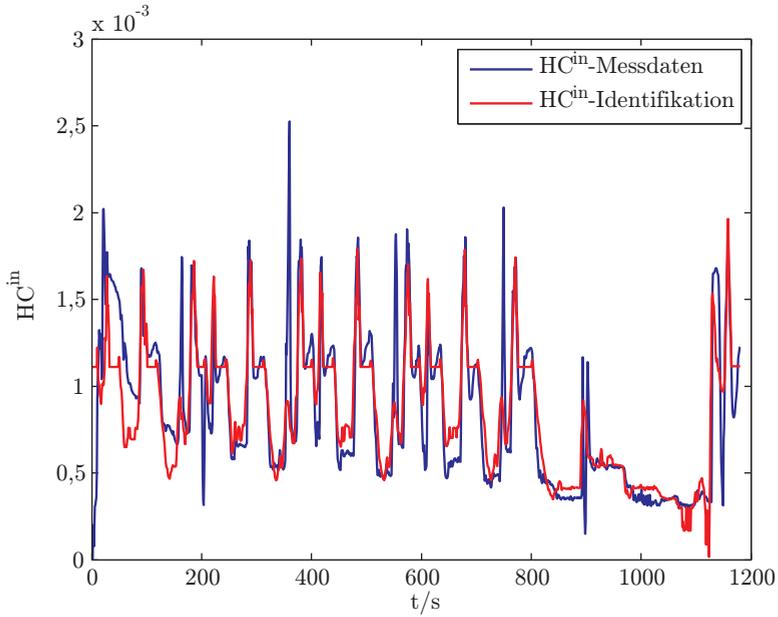
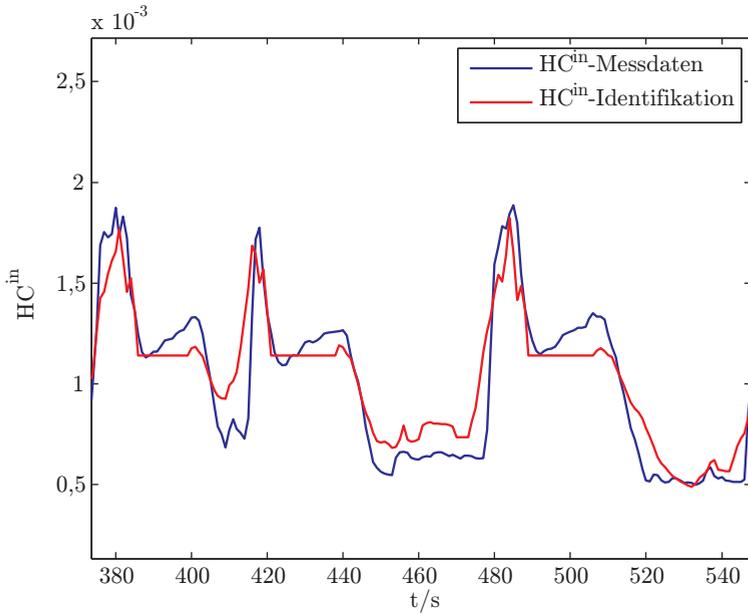
Durch die Nutzung von Geschwindigkeit v und Beschleunigung a in den verschiedenen Termen des Polynoms kann es jedoch zu einer Multikollinearität kommen. Dies ist ein generelles Problem der Regressionsanalyse und tritt immer dann auf, wenn zwischen den unabhängigen Variablen eine starke Korrelation besteht. Außerhalb des Bereichs der Identifikationsdaten führt die Existenz einer Multikollinearität im Modell zu einer unzuverlässigen Vorhersage der Konzentrationen als abhängige Variablen. Durch das Entfernen einiger Polynomterme lässt sich diese Multikollinearität jedoch verringern. In dieser Arbeit wird zur Berechnung der Emissionswerte in Anlehnung an [CCN⁺02] das folgende hybride Regressionsmodell

$$\ln(\zeta_{g,j}^{\text{in}}) = \begin{cases} b_0^p + b_1^p v + b_2^p v^2 + b_3^p v^3 + b_4^p v a & \text{für } a > 0 \\ b_0^n + b_1^n v + b_2^n v^2 + b_3^n v^3 + b_4^n v a & \text{für } a \leq 0 \end{cases}$$

angesetzt, bei dem lediglich das Produkt aus Geschwindigkeit v und Beschleunigung a als Kreuzterm auftritt.

Auf einem Motorprüfstand eines Industriepartners wurde der Neue Europäische Fahrzyklus (NEFZ) abgefahren und die Geschwindigkeit v messtechnisch erfasst. Die Beschleunigung a konnte dann rechnerisch durch die Ableitung der Geschwindigkeit v mit Hilfe des Differenzenquotienten ermittelt werden. Somit war es möglich die unbekannt Parameter b_i^p und b_i^n mit $i = 0, \dots, 4$ mittels der vorhandenen Daten zu identifizieren. Abbildung 4.6(a) veranschaulicht beispielhaft das Identifikationsergebnis für die beim NEFZ auftretende HC-Konzentration. Die Vergrößerung in Abbildung 4.6(b) verdeutlicht das vom Modell stammende etwas unbefriedigende Ergebnis. Der Grund hierfür ist die ausschließliche Verwendung von Fahrzeuggeschwindigkeit v und Beschleunigung a als unabhängige Variablen. Sie reichen offensichtlich nicht aus, um das dynamische Verhalten der Stoffkonzentrationen nachzubilden. Dies wird beispielsweise daran ersichtlich, dass die HC-Konzentration in der Zeit zwischen $t = 420$ s und $t = 440$ s eine Dynamik aufweist, obwohl die Geschwindigkeit v und die Beschleunigung a beim NEFZ null sind. Die Ergebnisse für die übrigen Stoffkonzentrationen weisen die gleiche Problematik auf. Um mit dem Regressionsansatz bessere Ergebnisse zu erzielen, müsste man zusätzliche bzw. andere messbare Größen wie z.B. Luftzahl, Zündwinkel, Motordrehzahl oder Saugrohrdruck verwenden.

Es ist offensichtlich, dass die Luftzahl λ einen großen Einfluss auf die Entstehung der Schadstoffe bei der Verbrennung im Motor hat. Im nächsten Abschnitt wird daher ein Modell vorgestellt, das zur Ermittlung der Stoffkonzentrationen die Luftzahl λ verwendet.

(a) Identifikationsergebnis der HC^{in} -Emissionen(b) Ausschnitt des Identifikationsergebnisses der HC^{in} -EmissionenAbbildung 4.6: Ergebnis der HC^{in} -Emissionen mittels Regressionsansatz

4.3.4 Physikalisches Modell für die Rohemissionen

In [Auc05] wird ein physikalisches Rohemissionsmodell vorgestellt, das die drei Konzentrationen $\zeta_{g,\text{CO}}^{\text{in}}$, $\zeta_{g,\text{H}_2}^{\text{in}}$ und $\zeta_{g,\text{O}_2}^{\text{in}}$ aus dem Lambda-Signal vor dem Katalysator berechnet. Die Konzentration von HC ist dabei in denen von CO und H₂ und die von NO_x in der von O₂ implizit enthalten. Es handelt sich um ein einfaches Modell, das ein inverses Modell eines Lambda-Sensors enthält. Das Rohemissionsmodell erfordert relativ wenig Rechenzeit und kann für nahezu alle Ottomotoren verwendet werden. Es soll in dieser Arbeit dazu dienen, die erforderliche Anzahl an Kennfeldern für die Eingangskonzentrationen von CO, HC, NO_x, H₂ und O₂ von bisher fünf auf zwei zu verringern, d.h. die Konzentrationen $\zeta_{g,\text{HC}}^{\text{in}}$ sowie $\zeta_{g,\text{NO}_x}^{\text{in}}$ stammen weiterhin von Kennfeldern oder Neuronalen Netzen, während die Konzentrationen $\zeta_{g,\text{CO}}^{\text{in}}$, $\zeta_{g,\text{H}_2}^{\text{in}}$ und $\zeta_{g,\text{O}_2}^{\text{in}}$ das Rohemissionsmodell liefert. Um eine höhere Genauigkeit für die Vorhersagen der Konzentrationen von CO, H₂ und O₂ zu erzielen, wird das Modell [Auc05] in dieser Arbeit noch dahingehend erweitert, dass die dort implizit erhaltenen Konzentrationen $\zeta_{g,\text{HC}}^{\text{in}}$ bzw. $\zeta_{g,\text{NO}_x}^{\text{in}}$ aus den Konzentrationen $\zeta_{g,\text{CO}}^{\text{in}}$ und $\zeta_{g,\text{H}_2}^{\text{in}}$ bzw. $\zeta_{g,\text{O}_2}^{\text{in}}$ herausgerechnet werden. Die Struktur des Katalysatormodells zusammen mit dem Rohemissionsmodell ist in Abbildung 4.7 schematisch wiedergegeben.

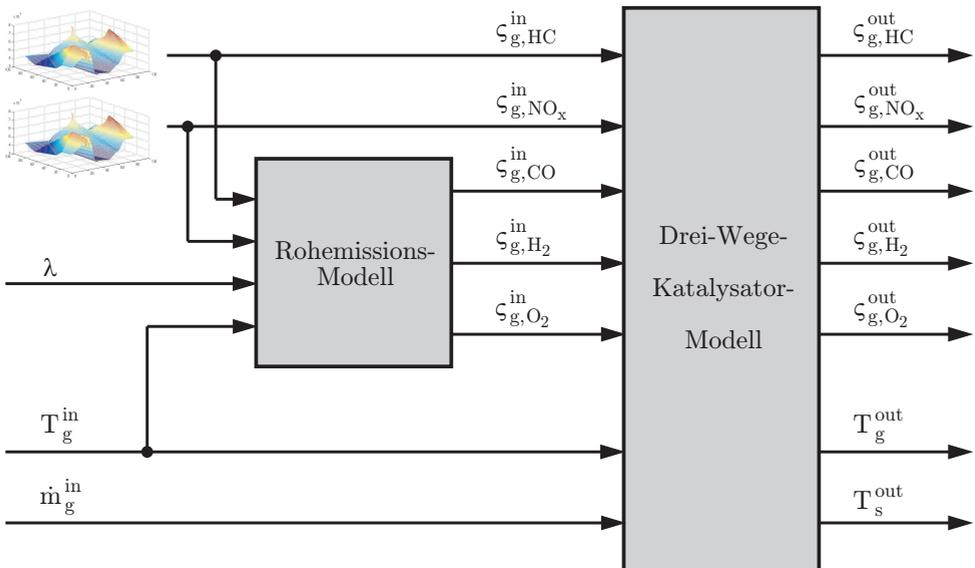


Abbildung 4.7: Struktur des Katalysatormodells mit dem Rohemissionsmodell

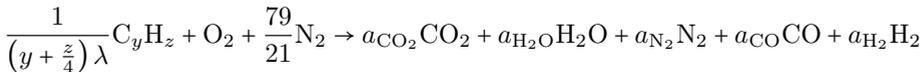
Wie bereits zu Beginn im Kapitel 2.1 erläutert, tritt bei einer realen Verbrennung zum einen eine unvollständige und zum anderen eine unvollkommene Verbrennung auf. Die Berechnung der Konzentrationen von CO, H₂ und O₂ durch das Rohemissionsmodell vollzieht sich daher in zwei Schritten:

1. **Schritt:** Im ersten Schritt erfolgt die Ermittlung der bei einer unvollständigen Verbrennung aufgrund eines Mangels oder eines Überschusses an Sauerstoff auftretenden Konzentrationen.
2. **Schritt:** Im zweiten Schritt werden die durch eine unvollkommene Verbrennung auftretenden Stoffmengen bestimmt, die dadurch entstehen, dass die Verbrennung nicht bis zum chemischen Gleichgewicht erfolgt.

Zu unterscheiden sind bei den beiden Schritten jeweils die drei Fälle λ kleiner, gleich oder größer eins.

1. Schritt bei „fettem“ Gemisch

Zunächst wird ein dem Motor zugeführtes „fettes“ Gemisch ($\lambda < 1$) betrachtet. Bei der Verbrennung des aus Kohlenwasserstoff C_yH_z und Sauerstoff O₂ bestehenden Gemischs bilden sich als Reaktionsprodukte Kohlenstoffdioxid CO₂ und Wasserdampf H₂O. Zusätzlich treten die Stoffe Kohlenstoffmonoxid CO, Wasserstoff H₂ und unverbrannte Kohlenwasserstoffe C_yH_z auf, da die Menge an Sauerstoff für eine vollständige Oxidation zu CO₂ und H₂O nicht ausreicht. Hierbei besteht zwischen H₂ und CO ein annähernd konstantes Verhältnis [PKS02] von $\phi_{\text{H}_2/\text{CO}} \approx 0,3$. Die Reaktionsgleichung lässt sich in Abhängigkeit von λ wie folgt schreiben:



mit

$$a_{\text{CO}_2} = \frac{(2\lambda + \phi_{\text{H}_2/\text{CO}} - 1)y + (\lambda - 1)\frac{z}{2}}{(1 + \phi_{\text{H}_2/\text{CO}})\left(y + \frac{z}{4}\right)\lambda}, \quad a_{\text{N}_2} = \frac{79}{21}, \quad a_{\text{CO}} = \frac{2\left(\frac{1}{\lambda} - 1\right)}{(1 + \phi_{\text{H}_2/\text{CO}})},$$

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2\phi_{\text{H}_2/\text{CO}}(\lambda - 1)y + (1 + \lambda\phi_{\text{H}_2/\text{CO}})\frac{z}{2}}{(1 + \phi_{\text{H}_2/\text{CO}})\left(y + \frac{z}{4}\right)\lambda}, \quad a_{\text{H}_2} = \frac{2\phi_{\text{H}_2/\text{CO}}\left(\frac{1}{\lambda} - 1\right)}{(1 + \phi_{\text{H}_2/\text{CO}})},$$

wobei das Verhältnis von Stickstoff N₂ zu Sauerstoff O₂ in der Luft 79/21 beträgt. Die Berechnungen der stöchiometrischen Koeffizienten a_{CO_2} , $a_{\text{H}_2\text{O}}$, a_{N_2} , a_{CO} und a_{H_2} finden sich im Anhang B.7. Die unverbrannten Kohlenwasserstoffe tauchen in der Reaktionsgleichung nicht auf. Der Grund hierfür sind die im Vergleich zu CO und H₂ nur sehr geringen Mengen, weshalb sie im Modell [Auc05] in diesen entsprechend dem Verhältnis $\phi_{\text{H}_2/\text{CO}}$ implizit enthalten sind. Aus der Reaktionsgleichung lassen

sich für den Fall einer unvollständigen Verbrennung mit $\lambda < 1$ und $\phi_{\text{H}_2/\text{CO}} \approx 0,3$ die Konzentrationen von CO und H₂ in Abhängigkeit von λ mit

$$\tilde{\zeta}_{g,\text{CO}}^{\text{in}} = \frac{a_{\text{CO}}}{a_{\text{CO}_2} + a_{\text{H}_2\text{O}} + a_{\text{N}_2} + a_{\text{CO}} + a_{\text{H}_2}} = \frac{\frac{2}{(1+\phi_{\text{H}_2/\text{CO}})} \left(\frac{1}{\lambda} - 1\right)}{\frac{(y+\frac{z}{2})}{(y+\frac{z}{4})\lambda} + \frac{79}{21}},$$

$$\tilde{\zeta}_{g,\text{H}_2}^{\text{in}} = \frac{a_{\text{H}_2}}{a_{\text{CO}_2} + a_{\text{H}_2\text{O}} + a_{\text{N}_2} + a_{\text{CO}} + a_{\text{H}_2}} = \frac{\frac{2\phi_{\text{H}_2/\text{CO}}}{(1+\phi_{\text{H}_2/\text{CO}})} \left(\frac{1}{\lambda} - 1\right)}{\frac{(y+\frac{z}{2})}{(y+\frac{z}{4})\lambda} + \frac{79}{21}}$$

genau berechnen.

2. Schritt bei „fettem“ Gemisch

Bei der unvollkommenen Verbrennung werden weitere Kohlenwasserstoff C_yH_z mit O_2 nicht vollkommen zu CO_2 und H_2O chemisch umgewandelt, wodurch zusätzliche Konzentrationen von CO und H₂ auftreten. In einem zweiten Schritt addiert man daher zu den erhaltenen Ergebnissen von $\tilde{\zeta}_{g,\text{CO}}^{\text{in}}$ und $\tilde{\zeta}_{g,\text{H}_2}^{\text{in}}$, die infolge der unvollkommenen Verbrennung entstehenden Konzentrationen. Um das vorhandene Luft/Kraftstoff-Gemisch aber nicht zu verändern, muss die zusätzlich hinzugefügte Menge von CO und H₂ in einer stöchiometrischen Balance zu jener von O_2 stehen. Das heißt, bei der Verbrennung bleibt auch eine gewisse Menge an unverbrauchtem O_2 übrig. Zur Berechnung der zusätzlichen Konzentrationen wurden in [Auc05] folgende heuristische Funktionen angegeben:

$$\Delta\tilde{\zeta}_{g,\text{O}_2}^{\text{in}} = \frac{1}{2} \left(\Delta\tilde{\zeta}_{g,\text{CO}}^{\text{in}} + \Delta\tilde{\zeta}_{g,\text{H}_2}^{\text{in}} \right) = \frac{\mu_{\text{Verb}}}{1 + 10 |\lambda - 1|},$$

$$\Delta\tilde{\zeta}_{g,\text{CO}}^{\text{in}} = \frac{2}{(1 + \phi_{\text{H}_2/\text{CO}})} \frac{\mu_{\text{Verb}}}{1 + 10 |\lambda - 1|}, \quad (4.26)$$

$$\Delta\tilde{\zeta}_{g,\text{H}_2}^{\text{in}} = \frac{2\phi_{\text{H}_2/\text{CO}}}{(1 + \phi_{\text{H}_2/\text{CO}})} \frac{\mu_{\text{Verb}}}{1 + 10 |\lambda - 1|}.$$

Der Faktor μ_{Verb} lässt sich als inverse Effizienz der Verbrennung interpretieren, der bei einer vollkommenen Verbrennung den Wert null annimmt. Er ist abhängig von der Temperatur des Abgases und kann durch

$$\mu_{\text{Verb}} = a_{\text{Verb}} + b_{\text{Verb}} T_g^{\text{in}}$$

berechnet werden. Die beiden Koeffizienten a_{Verb} und b_{Verb} wurden aus Messdaten mit der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt. Ihre Zahlenwerte sind in Tabelle C.2 im Anhang angegeben.

Die fünf gesuchten Eingangskonzentrationen lassen sich somit folgendermaßen bestimmen: Die beiden Konzentrationen $\zeta_{g,\text{HC}}^{\text{in}}$ und $\zeta_{g,\text{NO}_x}^{\text{in}}$ erhält man aus Kennfeldern oder Neuronalen Netzen. Die weiteren drei Konzentrationen $\zeta_{g,\text{CO}}^{\text{in}}$, $\zeta_{g,\text{H}_2}^{\text{in}}$ und $\zeta_{g,\text{O}_2}^{\text{in}}$ liefert das Rohemissionsmodell entsprechend:

$$\begin{aligned}\zeta_{g,\text{O}_2}^{\text{in}} &= \underbrace{\Delta\tilde{\zeta}_{g,\text{O}_2}^{\text{in}}}_{\substack{\text{unvollkommene} \\ \text{Verbrennung}}} \quad , \\ \zeta_{g,\text{CO}}^{\text{in}} &= \underbrace{\tilde{\zeta}_{g,\text{CO}}^{\text{in}}}_{\substack{\text{unvollständige} \\ \text{Verbrennung}}} + \underbrace{\Delta\tilde{\zeta}_{g,\text{CO}}^{\text{in}}}_{\substack{\text{unvollkommene} \\ \text{Verbrennung}}} \quad , \\ \zeta_{g,\text{H}_2}^{\text{in}} &= \underbrace{\tilde{\zeta}_{g,\text{H}_2}^{\text{in}}}_{\substack{\text{unvollständige} \\ \text{Verbrennung}}} + \underbrace{\Delta\tilde{\zeta}_{g,\text{H}_2}^{\text{in}}}_{\substack{\text{unvollkommene} \\ \text{Verbrennung}}} \quad .\end{aligned}$$

Das Modell in [Auc05] berücksichtigt die Konzentrationen der unverbrannten Kohlenwasserstoffe allerdings implizit in jenen von CO und H₂, weshalb im Rahmen dieser Arbeit noch eine Erweiterung bzw. Modifikation des Modells vorgenommen wird, bei der eine Subtraktion der unverbrannten Kohlenwasserstoffe von den CO- und H₂-Konzentrationen erfolgt. Dabei ist jedoch darauf zu achten, dass das konstante Verhältnis $\phi_{\text{H}_2/\text{CO}}$ nach Abzug der unverbrannten Kohlenwasserstoffe beibehalten bleibt und die Summe der vom Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff subtrahierten C_yH_z-Konzentrationen der Gesamtkonzentration $\zeta_{g,\text{HC}}^{\text{in}}$ entspricht. Hierdurch treten in den in dieser Arbeit hergeleiteten Korrekturtermen für CO und H₂

$$\begin{aligned}\Delta\bar{\zeta}_{g,\text{CO}}^{\text{in}} &= \left(2y + \frac{z}{2}\right) \frac{1}{(1 + \phi_{\text{H}_2/\text{CO}})} \zeta_{g,\text{C}_y\text{H}_z}^{\text{in}} \quad , \\ \Delta\bar{\zeta}_{g,\text{H}_2}^{\text{in}} &= \left(2y + \frac{z}{2}\right) \frac{\phi_{\text{H}_2/\text{CO}}}{(1 + \phi_{\text{H}_2/\text{CO}})} \zeta_{g,\text{C}_y\text{H}_z}^{\text{in}}\end{aligned}$$

die Faktoren $1/(1 + \phi_{\text{H}_2/\text{CO}})$ sowie $\phi_{\text{H}_2/\text{CO}}/(1 + \phi_{\text{H}_2/\text{CO}})$ auf. Zusätzlich muss die chemische Balance und damit die Sauerstoffkonzentration erhalten bleiben. Bei der Reaktion von C_yH_z mit O₂ kommen für jeden unverbrannten Kohlenwasserstoff y CO₂-Moleküle und $\frac{z}{2}$ H₂O-Moleküle weniger zustande, weshalb $(2y + \frac{z}{2})$ O-Atome übrig sind. Entstehen bei der Verbrennung anstelle von einem CO₂- bzw. H₂O-Molekül ein CO- bzw. H₂-Molekül, bleibt jeweils ein O-Atom zurück. Beim Herausrechnen der unverbrannten Kohlenwasserstoffe müssen folglich für ein C_yH_z-Molekül insgesamt $(2y + \frac{z}{2})$ CO- bzw. H₂-Moleküle weniger auftreten, um die Menge des vorhandenen Sauerstoffs nicht zu verändern.

Die durch eine unvollkommene Verbrennung entstehende Sauerstoffkonzentration muss zur Beibehaltung der stöchiometrischen Balance noch um die implizit enthaltenen Stickoxide entsprechend dem Korrekturterm

$$\Delta \bar{\zeta}_{g,O_2}^{\text{in}} = \frac{x}{2} \zeta_{g,NO_x}^{\text{in}}$$

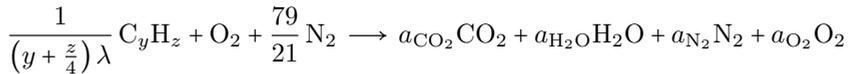
verringert werden. Die hier hergeleitete Berichtigung der vom Modell gelieferten Konzentrationen sieht für $\lambda < 1$ somit wie folgt aus:

$$\begin{aligned} \zeta_{g,O_2}^{\text{in}} &= \Delta \tilde{\zeta}_{g,O_2}^{\text{in}} - \Delta \bar{\zeta}_{g,O_2}^{\text{in}}, \\ \zeta_{g,CO}^{\text{in}} &= \tilde{\zeta}_{g,CO}^{\text{in}} + \Delta \tilde{\zeta}_{g,CO}^{\text{in}} - \Delta \bar{\zeta}_{g,CO}^{\text{in}}, \\ \zeta_{g,H_2}^{\text{in}} &= \tilde{\zeta}_{g,H_2}^{\text{in}} + \Delta \tilde{\zeta}_{g,H_2}^{\text{in}} - \Delta \bar{\zeta}_{g,H_2}^{\text{in}}. \end{aligned} \quad (4.27)$$

Dabei stellt der jeweils letzte Term die in dieser Arbeit entwickelte Korrektur dar.

1. Schritt bei „magerem“ Gemisch

Als nächstes soll die unvollständige Verbrennung bei einem „mageren“ Gemisch mit $\lambda > 1$ betrachtet werden. Neben Kohlenstoffdioxid und Wasserdampf treten hier Stickoxide sowie überschüssiger Sauerstoff auf. Die Menge an NO_x ist im Verhältnis zu der von O_2 wesentlich geringer, weshalb sie im Modell in [Auc05] zur Vereinfachung im Sauerstoff enthalten ist. Das NO_x taucht daher in der Reaktionsgleichung



mit

$$a_{CO_2} = \frac{y}{\left(y + \frac{z}{4}\right)\lambda}, \quad a_{H_2O} = \frac{\frac{z}{2}}{\left(y + \frac{z}{4}\right)\lambda}, \quad a_{N_2} = \frac{79}{21}, \quad a_{O_2} = \left(1 - \frac{1}{\lambda}\right)$$

nicht mehr auf. Somit lässt sich die Konzentration von O_2 in Abhängigkeit von λ eindeutig ermitteln:

$$\tilde{\zeta}_{g,O_2}^{\text{in}} = \frac{a_{O_2}}{a_{CO_2} + a_{H_2O} + a_{N_2} + a_{O_2}} = \frac{\left(1 - \frac{1}{\lambda}\right)}{\frac{\left(y + \frac{z}{2}\right)}{\left(y + \frac{z}{4}\right)\lambda} + \frac{79}{21} + \left(1 - \frac{1}{\lambda}\right)}.$$

2. Schritt bei „magerem“ Gemisch

Infolge der unvollkommenen Verbrennung entstehen anstelle von CO_2 und H_2O zusätzlich CO sowie H_2 und weiterer unverbrauchter Sauerstoff. Die Konzentrationen

können mittels der Gleichung (4.26) mit unveränderten Koeffizienten a_{Verb} und b_{Verb} bestimmt werden.

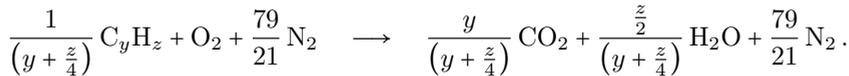
Das Modell liefert für $\lambda > 1$ wieder die drei Konzentrationen $\zeta_{g,\text{CO}}^{\text{in}}$, $\zeta_{g,\text{H}_2}^{\text{in}}$ und $\zeta_{g,\text{O}_2}^{\text{in}}$, wobei zu berücksichtigen ist, dass in den Konzentrationen von CO und H₂ die der unverbrannten Kohlenwasserstoffe enthalten sind. Die Konzentration von O₂ beinhaltet die der NO_x, weshalb hier wiederum eine Korrektur dieser Größen erfolgt. Die Eingangskonzentrationen des Katalysatormodells lassen sich für den Fall $\lambda > 1$ durch die Gleichungen

$$\begin{aligned}\zeta_{g,\text{O}_2}^{\text{in}} &= \tilde{\zeta}_{g,\text{O}_2}^{\text{in}} + \Delta\tilde{\zeta}_{g,\text{O}_2}^{\text{in}} - \Delta\bar{\zeta}_{g,\text{O}_2}^{\text{in}}, \\ \zeta_{g,\text{CO}}^{\text{in}} &= \Delta\tilde{\zeta}_{g,\text{CO}}^{\text{in}} - \Delta\bar{\zeta}_{g,\text{CO}}^{\text{in}}, \\ \zeta_{g,\text{H}_2}^{\text{in}} &= \Delta\tilde{\zeta}_{g,\text{H}_2}^{\text{in}} - \Delta\bar{\zeta}_{g,\text{H}_2}^{\text{in}}\end{aligned}$$

berechnen.

1. Schritt bei „stöchiometrischem“ Gemisch

Steht dem Motor als letzte Alternative ein stöchiometrisches Gemisch mit $\lambda = 1$ zur Verfügung, tritt keine unvollständige Verbrennung auf und es entstehen ausschließlich Kohlenstoffdioxid CO₂ und Wasserdampf H₂O. Die dazugehörige Reaktionsgleichung lautet:



2. Schritt bei „stöchiometrischem“ Gemisch

Durch die unvollkommene Verbrennung entstehen zusätzlich Kohlenstoffmonoxid, Wasserstoff, überschüssiger Sauerstoff, unverbrannte Kohlenwasserstoffe und Stickoxide. Die Konzentrationen der beiden letztgenannten Stoffe liefern Kennfelder oder Neuronale Netze. Die anderen drei Eingangskonzentrationen erhält man aus (4.26) mit unveränderten Koeffizienten a_{Verb} und b_{Verb} , wobei die Konzentrationen für $\lambda = 1$ noch durch die Gleichungen

$$\begin{aligned}\zeta_{g,\text{O}_2}^{\text{in}} &= \Delta\tilde{\zeta}_{g,\text{O}_2}^{\text{in}} - \Delta\bar{\zeta}_{g,\text{O}_2}^{\text{in}}, \\ \zeta_{g,\text{CO}}^{\text{in}} &= \Delta\tilde{\zeta}_{g,\text{CO}}^{\text{in}} - \Delta\bar{\zeta}_{g,\text{CO}}^{\text{in}}, \\ \zeta_{g,\text{H}_2}^{\text{in}} &= \Delta\tilde{\zeta}_{g,\text{H}_2}^{\text{in}} - \Delta\bar{\zeta}_{g,\text{H}_2}^{\text{in}}\end{aligned}$$

modifiziert werden müssen.

Die drei Konzentrationen $\zeta_{g,\text{CO}}^{\text{in}}$, $\zeta_{g,\text{H}_2}^{\text{in}}$ und $\zeta_{g,\text{O}_2}^{\text{in}}$ lassen sich demnach mit Hilfe der Lambda-Sonde für jeden beliebigen Wert λ kleiner, größer oder gleich eins bestimmen. Mit den Konzentrationen $\zeta_{g,\text{HC}}^{\text{in}}$ und $\zeta_{g,\text{NO}_x}^{\text{in}}$ aus Kennfeldern oder Neuronalen Netzen stehen dem Katalysatormodell dadurch zu jeder Zeit alle fünf erforderlichen Eingangskonzentrationen zur Verfügung.

4.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde das physikalisch-chemische Modell eines Drei-Wege-Katalysators vorgestellt, bei dem Alterungseffekte mit berücksichtigt werden. Es besteht aus gekoppelten nichtlinearen partiellen Differentialgleichungen und basiert auf den Energie- und Massenbilanzen für den Kanalhohlraum sowie für den Festkörper des Katalysators. Das Modell beinhaltet ein chemisches Reaktionsschema, das zunächst zehn Reaktionen mit ihren entsprechenden Reaktionsraten berücksichtigte. In dieser Arbeit wurde es noch um die so genannten Water Gas Shift und Steam Reforming Reaktionen erweitert, die bei einem alternden Katalysator eine wichtige Rolle spielen. Darüber hinaus sind im Reaktionsschema auch fünf Reaktionen enthalten, welche die Sauerstoffspeicherfähigkeit durch das Ceroxid beschreiben. Der gespeicherte Sauerstoffanteil lässt sich mit Hilfe einer inhomogenen Differentialgleichung berechnen, für die eine analytische Lösung angegeben wurde. Die Speicherung und Abgabe von Sauerstoff durch das Ceroxid sind die schnellsten Vorgänge in einem Katalysator. Um den Integrationsschritt beim numerischen Lösen der partiellen Differentialgleichungen nicht allzu klein wählen zu müssen, wurde für diese Reaktionen eine mittlere Reaktionsrate über den Integrationsschritt ermittelt. Hierbei kam die analytische Lösung für den gespeicherten Sauerstoffanteil zum Tragen. Die erzielten Reaktionsraten erwiesen sich anhand von Experimenten jedoch als zu groß. Ursache hierfür ist die der Rechenzeit geschuldete eindimensionale Modellierung entlang des Katalysators in z -Richtung, wodurch Diffusionsvorgänge senkrecht zu z in y -Richtung nicht erfasst werden. Um diese näherungsweise zu berücksichtigen und dennoch kein zweidimensionales Modell verwenden zu müssen, wurden die Effektivitätsfaktoren für die Reaktionsraten eingeführt.

Insgesamt konnte mit den bisher in der Literatur beschriebenen Modellen lediglich das Verhalten eines Katalysators im Neuzustand erfasst werden. Um die Alterung eines Katalysators im Modell mit zu berücksichtigen, wurde es durch eine in dieser Arbeit hergeleitete Differentialgleichung für die Alterung erweitert. Mit ihr kann das Verhalten eines alternden Katalysators vollständig beschrieben werden. Dieses Katalysatoralterungsmodell benötigt als Eingangsgrößen die Abgastemperatur, den Abgas-Massenstrom und die vom Motor stammenden Rohemissionen von CO, HC, NO_x, H₂ und O₂. Den größten Anteil an NO_x stellt das NO dar, weshalb zur Ver-

einfachung nur dieses berücksichtigt wird. Die Vielfältigkeit des Kohlenwasserstoff-Gemischs lässt sich in zwei Kategorien unterteilen: in 86% leicht oxidierendes Propen C_3H_6 und in 14% weniger leicht oxidierendes Propan C_3H_8 . Die Eingangstemperatur des Abgases liefert ein im Fahrzeug normalerweise ohnehin vorhandener Temperatursensor. Der Abgas-Massenstrom lässt sich aus Werten ermitteln, welche die Lambda-Sonde zur Verfügung stellt. Die hierfür notwendige Berechnungsvorschrift wurde angegeben. Da für die direkte Messung der fünf Eingangskonzentrationen derzeit keine Sensoren im Fahrzeug existieren, müssen diese aus anderen bereits vorhandenen Sensoren indirekt ermittelt werden. Hierfür wurden vier Möglichkeiten vorgestellt, wovon eine die in der Automobilindustrie häufig eingesetzte Nutzung von Kennfeldern darstellt. Ein anderer in dieser Arbeit präsentierter Ansatz verwendet Neuronale Netze, welche die Kennfelder approximieren. Als weitere Alternativen bieten sich Regressionsansätze oder die Verwendung eines in dieser Arbeit entwickelten erweiterten chemischen Modells an, mit dem die drei Eingangskonzentrationen CO , H_2 sowie O_2 genau berechnet werden können.

Kapitel 5

Modellreduktion zur On-Board-Diagnose

Im vorangegangenen Kapitel wurde ein physikalisch-chemisches Modell vorgestellt, welches das Verhalten eines Katalysators mit dessen Alterungseffekten vollständig beschreibt. Die Implementierung der gekoppelten nichtlinearen partiellen Differentialgleichungen des Modells zur Simulation auf dem Rechner erfolgte mit Hilfe von COMSOL Multiphysics, einem Programm, das unter Verwendung der Finite-Elemente-Methode (FEM) – die oftmals auf ein Differentialgleichungssystem sehr hoher Ordnung führt – zum schnellen numerischen Lösen partieller Differentialgleichungen entwickelt wurde. Das Grundprinzip der FEM [RBD03] besteht in der Aufteilung des Gesamtgebiets in disjunkte endliche Teilgebiete, die man als finite Elemente bezeichnet. Der gesuchte Funktionsverlauf wird auf jedem Teilgebiet durch einfache Ansatzfunktionen approximiert. Hierbei handelt es sich meist um lineare oder quadratische Ansätze. Die gegebene partielle Differentialgleichung kann durch Integralsätze umformuliert werden, deren Integrale sich für einfache Ansatzfunktionen algebraisch berechnen lassen. So entsteht schließlich ein großes lineares Gleichungssystem, das es zu lösen gilt. Die Simulation des ca. 20 Minuten dauernden Neuen Europäischen Fahrzyklus (NEFZ) mit dem Katalysatormodell (4.18) bis (4.22) benötigte auf einem handelsüblichen PC¹ unter Verwendung dieses Programms über 24 Stunden Rechenzeit.

Das bisherige Modell erweist sich, bedingt durch seine Komplexität, im Hinblick auf eine On-Board-Diagnose als zu rechenzeitintensiv. Es ist daher für einen direkten Einsatz auf dem Steuergerät im Fahrzeug ungeeignet. Aus diesem Grund wird im Folgenden eine Reduktion des Modells hergeleitet, bei der unter anderem spektrale Verfahren zum Einsatz kommen.

¹Die Berechnung wurde auf einem PC mit AMD ATHLON 64 3200+ CPU und 1 GB Arbeitsspeicher unter WINDOWS XP (32bit) durchgeführt.

5.1 Reduktion der Modellgleichungen

Die erste Vereinfachung des vorliegenden Modells besteht darin, die Diffusionsterme in den Massenbilanzen (4.18) und der Energiebilanz (4.20) für den Kanal zu vernachlässigen. Dies ist möglich, da ihre Werte im Verhältnis zu jenen der Konvektionsterme relativ klein sind. Der eigentliche Grund für die lange Rechenzeit ist darin zu sehen, dass das Katalysatormodell ein so genanntes steifes System darstellt, wodurch kleine Integrationsschritte erforderlich sind. Infolge der hohen Geschwindigkeit der chemischen Reaktionen ändern sich die Stoffkonzentrationen in den Poren zeitlich wesentlich schneller als die Temperaturen. Die Massenbilanzen für den Festkörper (4.19) können daher als quasi-stationär angenähert und die linke Seite der Gleichungen zu null gesetzt werden. Das bedeutet, dass die Menge des Stoffes j , die aufgrund des Konzentrationsgefälles vom Kanal in die Poren des Festkörpers wandert, sofort chemisch umgewandelt wird. Zur weiteren Vereinfachung stellt diese Arbeit eine Herleitung vor, bei der die Reaktionen zunächst nicht mit der Langmuir-Hinshelwood Kinetik (4.5) beschrieben werden, sondern als Reaktionen erster Ordnung. Dadurch lassen sich sämtliche Reaktionsraten mittels Gleichung (4.10) darstellen. Die Massenbilanzen für den Festkörper (4.19) vereinfachen sich damit zu

$$k_{m,j} (\varsigma_{g,j} - \varsigma_{s,j}) = \underbrace{\frac{M_g}{\rho_g A_{geo}} \sum_{i=1}^{13} L_i A_i A_{akt,i} (-a_{j,i}) \mu_i k_i}_{=: k_{r,j}} \varsigma_{s,j}.$$

Für L_i , A_i , $A_{akt,i}$ sind in Abhängigkeit vom Material, an dem die Reaktionen stattfinden, entweder L_{EM} , A_{EM} , A_{akt} oder L_{Ce} , A_{Ce} , A_{akt}^2 einzusetzen. Mit den eingeführten Faktoren $k_{r,j}$, die hier als Reaktionskoeffizienten bezeichnet werden sollen, lässt sich die Gleichung explizit nach $\varsigma_{s,j}$ auflösen:

$$\varsigma_{s,j} = \frac{k_{m,j}}{k_{m,j} + k_{r,j}} \varsigma_{g,j}.$$

Damit können die Konzentrationen in den Poren des Festkörpers $\varsigma_{s,j}$ unmittelbar aus den Konzentrationen im Kanal $\varsigma_{g,j}$ berechnet werden. Setzt man dieses Ergebnis in (4.18) ein und vernachlässigt, wie bereits erläutert, jeweils den Diffusionsterm, so erhält man folgende partielle Differentialgleichungen für das Abgas:

$$\varepsilon_v \rho_g \frac{\partial \varsigma_{g,j}}{\partial t} = - \frac{\dot{m}_g}{A} \frac{\partial \varsigma_{g,j}}{\partial z} - A_{geo} \rho_g k_{ges,j} \varsigma_{g,j}$$

mit

$$k_{ges,j} := \frac{k_{m,j} k_{r,j}}{k_{m,j} + k_{r,j}}$$

als Gesamtkoeffizienten. Hierdurch vermeidet man das explizite Lösen der fünf Massenbilanzgleichungen ($j = 1, \dots, 5$) für den Festkörper (4.19) und somit viel Rechenzeit. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass aufgrund der Arrhenius-Gleichung $k_{r,j} \sim \exp(-1/T_s)$ gilt, lassen sich in der Praxis zwei Fälle für $k_{ges,j}$ unterscheiden. Im ersten Fall, der Kaltstartphase, finden infolge der niedrigen Temperaturen verhältnismäßig wenige Reaktionen statt, weshalb $k_{r,j}$ wesentlich kleiner als $k_{m,j}$ ist, woraus $k_{ges,j} \approx k_{r,j}$ resultiert. Somit wird die Konversionseffizienz des Katalysators hauptsächlich durch die Reaktionskoeffizienten $k_{r,j}$ bestimmt. Im Gegensatz dazu ist im zweiten Fall, der Warmphase, $k_{r,j}$ aufgrund der hohen Temperaturen wesentlich größer als $k_{m,j}$, woraus $k_{ges,j} \approx k_{m,j}$ folgt. Die Katalysatoreffizienz hängt unter diesen Bedingungen fast ausschließlich von den Stoffaustauschkoeffizienten $k_{m,j}$ ab.

Im nächsten Schritt sollen die Reaktionen wieder mit der detaillierteren Langmuir-Hinshelwood Kinetik beschrieben werden und nicht wie bisher als Reaktionen erster Ordnung. Dies hat aber zur Folge, dass die Reaktionskoeffizienten $k_{r,j}$ und somit auch die Gesamtkoeffizienten $k_{ges,j}$ von den Stoffkonzentrationen $\varsigma_{s,j}$ abhängig sind. Eine approximierte Lösung erhält man, indem die Konzentrationen $\varsigma_{s,j}$ und damit die Reaktionskoeffizienten $k_{r,j}$ bzw. die Gesamtkoeffizienten $k_{ges,j}$ für jeden Integrations-schritt neu berechnet werden. Das so vereinfachte Katalysatoralterungsmodell besteht nun nur noch aus den folgenden Differentialgleichungen (DGLn):

Massenbilanzen für den Kanal:

$$\frac{\partial \varsigma_{g,j}}{\partial t} = - \frac{\dot{m}_g}{\varepsilon_v A \varrho_g} \frac{\partial \varsigma_{g,j}}{\partial z} - \frac{A_{geo}}{\varepsilon_v} k_{ges,j} \varsigma_{g,j}, \quad (5.1)$$

Energiebilanz für den Kanal:

$$\frac{\partial T_g}{\partial t} = - \frac{\dot{m}_g}{\varepsilon_v A \varrho_g} \frac{\partial T_g}{\partial z} - \frac{A_{geo}}{\varepsilon_v \varrho_g c_{p,g}} \alpha (T_g - T_s), \quad (5.2)$$

Energiebilanz für den Festkörper:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_s}{\partial t} = & \frac{\kappa_s}{\varrho_s c_{p,s}} \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} + \frac{A_{geo}}{(1 - \varepsilon_v) \varrho_s c_{p,s}} \alpha (T_g - T_s) \\ & + \frac{L_{EM} A_{EM}}{(1 - \varepsilon_v) \varrho_s c_{p,s}} A_{akt} \sum_{i=1,12,13}^5 (-\Delta H_i) \mu_i r_i \\ & + \frac{L_{Ce} A_{Ce}}{(1 - \varepsilon_v) \varrho_s c_{p,s}} A_{akt}^2 \sum_{i=6}^{10} (-\Delta H_i) \mu_i \bar{r}_i \\ & + \frac{A_{amb}}{(1 - \varepsilon_v) \varrho_s c_{p,s}} \alpha_{amb} (T_{amb} - T_s) + \frac{A_{amb}}{(1 - \varepsilon_v) \varrho_s c_{p,s}} \varepsilon \sigma (T_{amb}^4 - T_s^4), \quad (5.3) \end{aligned}$$

Alterung:

$$\frac{\partial A_{akt}}{\partial t} = -a \frac{\lambda^q}{T_s} \exp\left(-\frac{E_A}{R_g T_s}\right) A_{akt}^n \left(1 - \left(\frac{A_{akt\infty}}{A_{akt}}\right)^{\frac{(n-1)}{3}}\right). \quad (5.4)$$

Die Gleichungen wurden hierbei noch so umgeformt, dass auf der linken Seite ausschließlich die Ableitungen nach der Zeit t auftreten. Aufgrund der Tatsache, dass es sich um partielle Differentialgleichungen handelt, liegt ein Modell unendlich hoher Ordnung vor, da die Ortsachse als eine Menge aus unendlich vielen Punkten aufgefasst werden kann.

Modelle komplexer dynamischer Systeme, wie es der Katalysator darstellt, umfassen häufig eine große Anzahl partieller Differentialgleichungen. Um ein Modell mit niedriger Ordnung und hoher Genauigkeit in Form von gewöhnlichen Differentialgleichungen zu erhalten, werden in dieser Arbeit für das Katalysatormodell spektrale Verfahren eingesetzt. Dies stellt einen wesentlichen Unterschied zu der in der Literatur bislang beschriebenen Ordnungsreduktion mittels der Finite-Differenzen-Methode (FDM) dar, bei der lediglich eine äquidistante Ortsdiskretisierung durchgeführt und anstelle des Differentialquotienten der Differenzenquotient verwendet wird. Der Vorteil einer Ordnungsreduktion mit Hilfe eines spektralen Verfahrens gegenüber der FDM liegt in der höheren Genauigkeit, die bei gleicher Ordnung zu erzielen ist bzw. in der niedrigeren Ordnung bei gleicher Genauigkeit der Ergebnisse.

5.2 Spektrale Verfahren zur Ordnungsreduktion

Das Prinzip der spektralen Verfahren [Boy01] beruht auf der Annäherung der exakten Lösung durch einen diskreten Funktionenraum. Hierbei wird die Lösung als eine gewichtete Summe von geeigneten orthogonalen Basisfunktionen dargestellt. Zur Berechnung einer Ableitung nach dem Ort werden nicht nur, wie beim Differenzenquotienten, benachbarte Punkte verwendet, sondern es wird der Funktionsverlauf über die gesamte örtliche Ausdehnung berücksichtigt. Dadurch kann eine hohe Genauigkeit auch bei einer niedrigeren Modellordnung erzielt werden. Grundsätzlich existieren zur Beschreibung des Funktionenraums mehrere Möglichkeiten. Entweder gewinnt man die erforderlichen orthogonalen Basisfunktionen aus einer Transformation von Simulations- bzw. Messdaten, oder man verwendet eine Klasse orthogonaler Basisfunktionen wie beispielsweise die Legendre-Polynome. Während das erste Verfahren Proper Orthogonal Decomposition [HAW03, Nie09] oder auch Karhunen-Loève-Zerlegung genannt wird, soll das zweite hier als Tschebyscheff-Differentiation bezeichnet werden. Beide in dieser Arbeit verwendeten Varianten spektraler Verfahren [Boy01] werden nachfolgend näher vorgestellt.

5.2.1 Proper Orthogonal Decomposition

Die Proper Orthogonal Decomposition (POD) soll am Beispiel der partiellen Differentialgleichung für die Abgastemperatur (5.2) erläutert werden, die folgende Gestalt besitzt:

$$\frac{\partial T_g(z, t)}{\partial t} = -c_1 \frac{\partial T_g(z, t)}{\partial z} - c_2 (T_g(z, t) - T_s(z, t))$$

mit

$$c_1 = \frac{\dot{m}_g}{\varepsilon_v A \rho_g} \quad \text{und} \quad c_2 = \frac{A_{geo} \alpha}{\varepsilon_v \rho_g c_{p,g}}.$$

Diese Gleichung lässt sich auch in der Form

$$\frac{\partial T_g(z, t)}{\partial t} = D(T_g(z, t))$$

angeben, wobei $D(\cdot)$ einem Operator entspricht, der die rechte Seite der Gleichung beschreibt und somit die Ableitung nach dem Ort z beinhaltet. Beim POD-Verfahren wird die Lösung der partiellen Differentialgleichung $T_g(z, t)$ in zeitabhängige Koeffizienten $a_i(t)$ sowie ortsabhängige orthonormale Basisfunktionen $\phi_i(z)$ zerlegt und als eine unendliche Summe

$$T_g(z, t) = \sum_{i=1}^{\infty} a_i(t) \phi_i(z)$$

dargestellt. Das Ziel des Verfahrens besteht nun darin, die Lösung mit einer möglichst geringen Anzahl N von Basisfunktionen zu approximieren:

$$T_g(z, t) \approx T_{g,N}(z, t) = \sum_{i=1}^N a_i(t) \phi_i(z). \quad (5.5)$$

Dabei müssen die zeitveränderlichen Koeffizienten $a_i(t)$, die orthonormalen Basisfunktionen $\phi_i(z)$ sowie ihre geeignete Anzahl N bestimmt werden. Hierfür definiert man zunächst eine Restfunktion $R(z, t)$ mit

$$R(T_g(z, t)) := \frac{\partial T_g(z, t)}{\partial t} - D(T_g(z, t)) = 0. \quad (5.6)$$

Anschließend wird anstelle der Funktion $T_g(z, t)$ ihre Approximation $T_{g,N}(z, t)$ in die Restfunktion eingesetzt und gefordert, dass die Projektion dieser Restfunktion $R(T_{g,N}(z, t))$ in den Unterraum, der durch die Basisfunktionen $\phi_i(z)$ mit $i = 1, \dots, N$ aufgespannt wird, verschwindet. Bezeichnet wird dies als Galerkin-

Projektion und sie wird genau dann null, wenn das Innenprodukt die Bedingung

$$\left\langle R(T_{g,N}(z,t)), \phi_i(z) \right\rangle_z := \int R(T_{g,N}(z,t)) \phi_i(z) dz = 0 \quad \text{mit } i = 1, \dots, N$$

erfüllt. Unter der Voraussetzung einer geeigneten Anzahl bekannter Basisfunktionen erhält man die erforderlichen Koeffizienten $a_i(t)$ in Form von gewöhnlichen Differentialgleichungen durch Einsetzen von (5.5) und (5.6) in die Gleichung des Innenprodukts. Mit gewissen Umformungen, die im Anhang B.9 nachzulesen sind, gelangt man schließlich zu dem Ergebnis

$$\frac{da_i(t)}{dt} = \dot{a}_i(t) = \left\langle D \left(\sum_{j=1}^N a_j(t) \phi_j(z) \right), \phi_i(z) \right\rangle_z \quad \text{mit } i = 1, \dots, N. \quad (5.7)$$

Anstelle einer partiellen Differentialgleichung für $T_g(z,t)$ müssen N nun nur noch gewöhnliche Differentialgleichungen für die zeitveränderlichen Koeffizienten $a_i(t)$ mit $i = 1, \dots, N$ gelöst werden. Für eine eindeutige Lösung sind hierbei die Anfangswerte $a_i(t=0)$ erforderlich, die durch die Berechnungsvorschrift

$$a_i(t=0) = \left\langle T_g(z, t=0), \phi_i(z) \right\rangle_z \quad \text{mit } i = 1, \dots, N, \quad (5.8)$$

wie im Anhang B.9 gezeigt ist, ermittelt werden können.

Da sich die Differentialgleichungen (5.7) in der Regel nicht analytisch lösen lassen, ist zum numerischen Lösen mit dem Rechner zusätzlich eine Ortsdiskretisierung erforderlich, wodurch aus den Basisfunktionen $\phi_i(z)$ orthonormale Basisvektoren $\underline{\phi}_i = [\phi_i(z_0), \dots, \phi_i(z_k), \dots, \phi_i(z_{\tilde{N}})]^T$ werden, die noch zu bestimmen sind. Ausgangspunkt hierfür bilden entweder Messdaten oder Daten, die ein aufwändiges Simulationsverfahren wie beispielsweise die FEM liefern kann. Die Daten werden sowohl in Ortsrichtung als auch in der Zeit auf einem diskreten Gitter ermittelt und in einer Matrix $\underline{T}_{g,S} \in \mathbb{R}^{\tilde{N} \times M}$ gespeichert. Während die Dimension \tilde{N} hierbei einer Ortsauflösung von \tilde{N} Punkten entspricht, beschreibt die Dimension M eine Zeitauflösung von M Schritten.

Als Nächstes erfolgt eine Singulärwertzerlegung (Singular Value Decomposition, abgekürzt SVD), bei der die Matrix $\underline{T}_{g,S}$ in drei Matrizen zerlegt wird, so dass die Gleichung

$$\underline{T}_{g,S} = \underline{U} \underline{S} \underline{V}^T$$

erfüllt ist. Die Matrizen $\underline{U} \in \mathbb{R}^{\tilde{N} \times \tilde{N}}$ und $\underline{V} \in \mathbb{R}^{M \times M}$ sind orthogonal. Die Spalten von \underline{U} sind die orthonormalen Eigenvektoren der symmetrischen Matrix $\underline{T}_{g,S} \cdot \underline{T}_{g,S}^T$ und heißen linke Singulärvektoren, die Spalten von \underline{V} sind die orthonormalen Eigenvektoren von $\underline{T}_{g,S}^T \cdot \underline{T}_{g,S}$ und heißen rechte Singulärvektoren. Bei der Matrix $\underline{S} \in \mathbb{R}^{\tilde{N} \times M}$

handelt es sich um eine reelle Diagonalmatrix der Form

$$\underline{S} = \begin{bmatrix} s_1 & 0 & \cdots \\ 0 & s_2 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}$$

mit den in absteigender Größe angeordneten Diagonalelementen $s_1 \geq s_2 \geq \dots \geq 0$. Sie heißen Singulärwerte von $\underline{T}_{g,S}$ und sind jeweils gleich den Quadratwurzeln der Eigenwerte λ_i dieser Matrix. Die Spaltenvektoren von

$$\underline{U} = [\underline{\phi}_1, \underline{\phi}_2, \dots, \underline{\phi}_{\tilde{N}}] \quad (5.9)$$

stellen dann die Basisvektoren $\underline{\phi}_i$ dar, wobei diese jeweils dem entsprechenden Singulärwert s_i zugeordnet sind. Die Summe der Singulärwerte s_i ist ein Maß für die gesamte Energie, welche in den Mess- bzw. Simulationsdaten enthalten ist. Eine geeignete Wahl von Basisvektoren ergibt sich somit aus den ersten N Vektoren, wobei N so gewählt werden kann, dass die Summe der zugehörigen Singulärwerte mindestens einen bestimmten Prozentsatz

$$p \leq \frac{\sum_{i=1}^N s_i}{\sum_{i=1}^{\tilde{N}} s_i} \quad (5.10)$$

der Gesamtenergie enthält.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das POD-Verfahren zur Ordnungsreduktion des vereinfachten Katalysatormodells (5.1) bis (5.4) angewendet. Hierfür wurde eine Ortsauflösung von $\tilde{N} = 7$ gewählt und die Gewinnung der erforderlichen Basisvektoren $\underline{\phi}_i$ erfolgte aus den Simulationsdaten, welche die FEM für das komplexe Katalysatoralterungsmodell (4.18) bis (4.22) aus Kapitel 4 lieferte. Zur Bestimmung der notwendigen Anzahl N an Basisvektoren ist p in Gleichung (5.10) zu 0,9 angenommen worden, woraus sich für N der Wert 4 ergab. Mit der Schreibweise $\langle \underline{x}, \underline{y} \rangle$ für das Innenprodukt zweier Vektoren, lauten die zu lösenden DGLn speziell für die Koeffizienten $a_i(t)$ der Abgastemperatur (5.2)

$$\dot{a}_i(t) = - \sum_{j=1}^4 a_j(t) \left\langle (c_1 \underline{\xi}_j + c_2 \underline{\phi}_j), \underline{\phi}_i \right\rangle + \left\langle c_2 \underline{T}_s, \underline{\phi}_i \right\rangle, \quad (5.11)$$

wobei die Elemente des Vektors $\underline{\xi}_j$ gerade die mittels Differenzenquotienten ermittelten diskreten Ableitungen der Elemente des Basisvektors $\underline{\phi}_j$ nach dem Ort z darstellen. Die genaue Herleitung findet sich im Anhang B.9. Die approximierte Lösung der Abgastemperatur an den diskreten Stellen im Katalysator lässt sich dann

in Vektorform wie folgt schreiben:

$$\underline{T}_{g,4} = [T_{g,4}(z_0), \dots, T_{g,4}(z_6)]^T = \sum_{i=1}^4 a_i(t) [\phi_i(z_0), \dots, \phi_i(z_6)]^T = \sum_{i=1}^4 a_i(t) \underline{\phi}_i.$$

Bei der Berechnung von $\underline{T}_{g,4}$ mittels des POD-Verfahrens traten allerdings Probleme auf, da der Wert der Abgastemperatur am Eingang des Katalysators $T_{g,4}(z_0)$ divergierte. Der Grund hierfür liegt in der Eingangsgröße $T_g(z = z_0, t) = T_g^{\text{in}}(t)$, die beim Lösen der gewöhnlichen Differentialgleichungen (5.11) nicht explizit berücksichtigt werden kann. Sie ist nur implizit in den Basisvektoren enthalten. Im Gegensatz dazu ist eine explizite Berücksichtigung beim Lösen der partiellen Differentialgleichung (5.2) – die in einem durch den Rand $\partial\Omega$ begrenzten Bereich Ω Gültigkeit besitzt – sehr wohl möglich, denn zur eindeutigen Lösung werden die Anfangsbedingungen und die Randbedingungen vorgegeben. Für die Anfangsbedingungen sind die Startwerte für den gesamten Ortsverlauf zum Zeitpunkt $t = 0$ notwendig, die im Falle des Katalysators durch die Funktion $T_g^0(z) = T_{\text{amb}}(t = 0)$ festgelegt sind, womit

$$T_g(z, t = 0) = T_g^0(z) \quad (5.12)$$

gilt.

Die Randwerte $\partial\Omega$ müssen bei partiellen Differentialgleichungen zu allen Zeitpunkten t definiert sein. Hierfür sind prinzipiell drei unterschiedliche Beschreibungsformen möglich. Von einem Dirichlet-Randwertproblem bzw. einer Randbedingung erster Art spricht man, sofern die Werte an den Rändern z_a und z_e durch Funktionen

$$T_g(z = z_a, t) = T_g^{\text{in}}(t) \quad \text{und} \quad T_g(z = z_e, t) = T_g^{\text{out}}(t) \quad (5.13)$$

vorgegeben sind. Beim Neumann-Randwertproblem bzw. einer Randbedingung zweiter Art werden anstelle von Funktionswerten die Ableitungen an den Rändern

$$\left. \frac{\partial T_g(z, t)}{\partial z} \right|_{z=z_a} = g_{z_a}(t) \quad \text{und} \quad \left. \frac{\partial T_g(z, t)}{\partial z} \right|_{z=z_e} = g_{z_e}(t) \quad (5.14)$$

vorgegeben. Die Kombination beider Randbedingungen, die im Falle des Katalysators auftritt:

$$T_g(z = z_a, t) = T_g^{\text{in}}(t) \quad \text{und} \quad \left. \frac{\partial T_g(z, t)}{\partial z} \right|_{z=z_e} = g_{z_e}(t) = 0, \quad (5.15)$$

wird als Cauchy-Randwertproblem bzw. Randbedingung dritter Art bezeichnet.

Beim Lösen der gewöhnlichen Differentialgleichungen (5.11) können die Anfangsbedingungen (5.12) durch die Gleichung (5.8) berücksichtigt werden, nicht aber die

Randwertbedingungen (5.15). Das Divergieren am Eingang des Katalysators ist auf die veränderliche Eingangsgröße $T_g^{\text{in}}(t)$ zurückzuführen, die nicht explizit in den gewöhnlichen Differentialgleichungen (5.11) enthalten ist. Um die Cauchy-Randwerte doch einzubringen, wurde in dieser Arbeit eine Methode entwickelt, die im Anhang B.10 ausführlich erläutert ist. Sie führt für die gewöhnlichen Differentialgleichungen der zeitveränderlichen Koeffizienten zu dem Ergebnis

$$\begin{aligned} \dot{a}_i(t) = & - \sum_{j=1}^4 a_j(t) \left\langle (c_1 \underline{\xi}_j + c_2 \underline{\phi}_j), \underline{\phi}_i \right\rangle + \left\langle c_2 \underline{T}_s, \underline{\phi}_i \right\rangle \\ & + (c_1 \xi_i(z_0) + c_2 \phi_i(z_0)) \left(\sum_{j=1}^4 a_j(t) \phi_j(z_0) - T_g^{\text{in}}(t) \right) \\ & + \left(c_1 \phi_i(z_6) + c_2 \phi_i(z_6) \frac{\phi_i(z_6)}{\xi_i(z_6)} \right) \left(\sum_{j=1}^4 a_j(t) \xi_j(z_6) - g_{z_e}(t) \right). \end{aligned} \quad (5.16)$$

Durch die beiden zusätzlichen Summanden gelingt es, sowohl den bekannten Wert der Abgastemperatur am Eingang $T_g^{\text{in}}(t)$ als auch die Ableitung am Ausgang des Katalysators $g_{z_e}(t) = g_{z_6}(t)$ unmittelbar in den gewöhnlichen Differentialgleichungen zu berücksichtigen. Die zeitlichen Ableitungen der Koeffizienten $a_i(t)$ werden hierdurch um die Abweichungen zwischen berechneten und tatsächlichen Werten an den jeweiligen Rändern korrigiert. Mit dem so erweiterten POD-Verfahren konnte das Divergieren am Eingang des Katalysators verhindert werden.

Abbildung 5.1 gibt das hierdurch erzielte sehr gute Ergebnis für den Verlauf der Abgastemperatur wieder. Bevor am Eingang des Katalysators ein Abgas mit einer konstanten Temperatur von 873 K bzw. 600°C eingeleitet wird, entspricht die Temperatur an den sieben diskreten Stellen im Katalysator zum Zeitpunkt $t = 0$ s der Umgebungstemperatur von 293 K bzw. 20°C. In Abbildung 5.1 ist zu erkennen, wie die Temperatur des Abgases mit der Zeit in z -Richtung durch den Katalysator wandert. Zum Zeitpunkt $t = 150$ s liegt die Abgastemperatur am Ausgang des Katalysators sogar über der am Eingang. Ursache hierfür ist die im Katalysator entstehende Reaktionswärme, welche die Temperatur des in den Katalysator strömenden Abgases zusätzlich erhöht. Da für die spätere Diagnose die Abgastemperatur am Ausgang des Katalysators entscheidend ist, zeigt Abbildung 5.2 einen Vergleich der Abgasausgangstemperatur aus den Rechnungen mit der komplexen FEM und dem POD-Verfahren. Es sind nur geringe Abweichungen zwischen den beiden Verfahren zu erkennen, wobei der Rechenzeitaufwand sowie der Speicherbedarf des POD-Verfahrens aufgrund der niedrigeren Modellordnung wesentlich geringer ist. Das Verfahren der Proper Orthogonal Decomposition lässt sich, mit der in dieser Arbeit hergeleiteten Erweiterung erfolgreich zur Ordnungsreduktion des Katalysatormodells (5.1) bis (5.4) anwenden. Im Folgenden soll dennoch ein weiteres Verfahren zur Ordnungsreduktion vorgestellt werden. Der Grund hierfür ist zum einen der doch

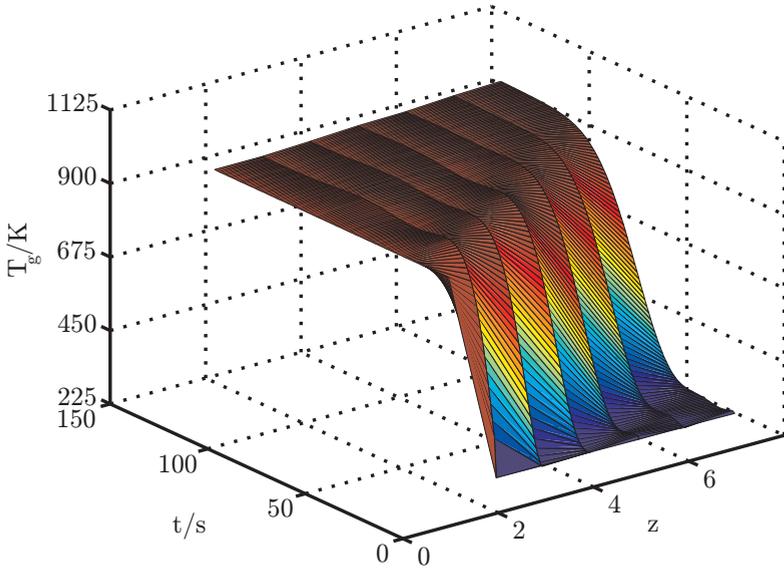


Abbildung 5.1: Lösung der Abgastemperatur mit dem erweiterten POD-Verfahren

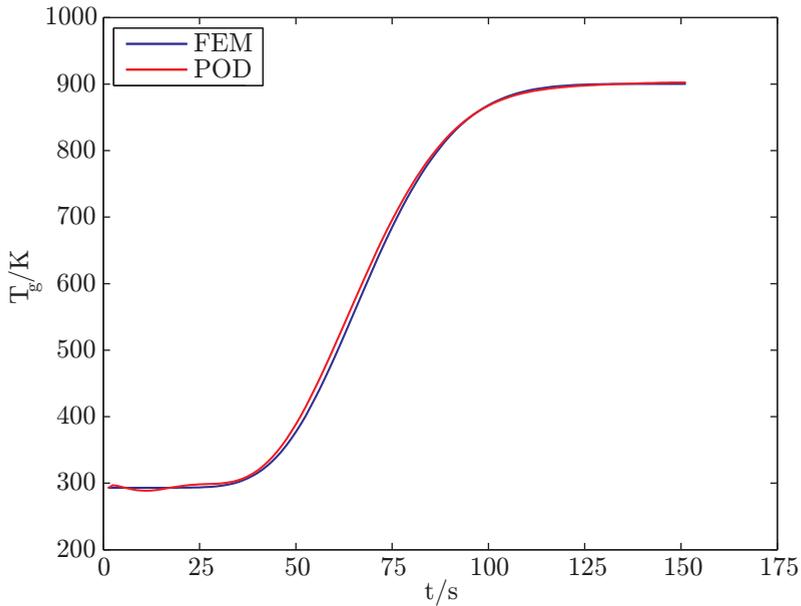


Abbildung 5.2: Zeitlicher Verlauf der Abgastemperatur am Katalysatorausgang

relativ hohe Aufwand, der zur Gewinnung der Mess- bzw. Simulationsdaten für die Basisvektoren des POD-Verfahrens erforderlich ist, weshalb es vermutlich nur eine geringe Akzeptanz in der Industrie finden wird. Zum anderen stellen die zeitveränderlichen Koeffizienten $a_i(t)$ die als Zustandsgrößen bezeichneten Lösungsvariablen der gewöhnlichen Differentialgleichungen dar. Somit ermittelt der später zur Diagnose eingesetzte Zustandsschätzer diese Koeffizienten, während sich die eigentlich erforderlichen physikalischen Größen wie Konzentrationen, Temperaturen bzw. aktive Oberfläche mittels (5.5) nur indirekt bestimmen lassen. Dies bedeutet wiederum einen erhöhten Rechenaufwand, weswegen hinsichtlich der On-Board-Diagnose ein Verfahren zur Ordnungsreduktion sinnvoll ist, welches einen geringen Aufwand erfordert und direkt die physikalischen Größen als Zustandsgrößen liefert. Im nächsten Kapitel wird solch ein spektrales Verfahren vorgestellt.

5.2.2 Tschebyscheff-Differentiation

Die Tschebyscheff²-Differentiation ist eine besonders leistungsfähige und einfach in die Praxis umzusetzende Variante der spektralen Verfahren [Tre00], bei der zunächst eine Ortsdiskretisierung mit den so genannten *Tschebyscheff-Lobatto-Punkten* (auch Gauß-Tschebyscheff-Lobatto-Punkte)

$$z_k = \cos\left(k \frac{\pi}{\tilde{N}}\right) \quad \text{mit } k = 0, \dots, \tilde{N} \quad (5.17)$$

erfolgt. Im Unterschied zu der Finite-Differenzen-Methode handelt es sich hierbei nicht um eine äquidistante, sondern, wie Abbildung 5.3 zeigt, um eine nicht-äquidistante Ortsdiskretisierung. Die Diskretisierungspunkte liegen am Rand dichter

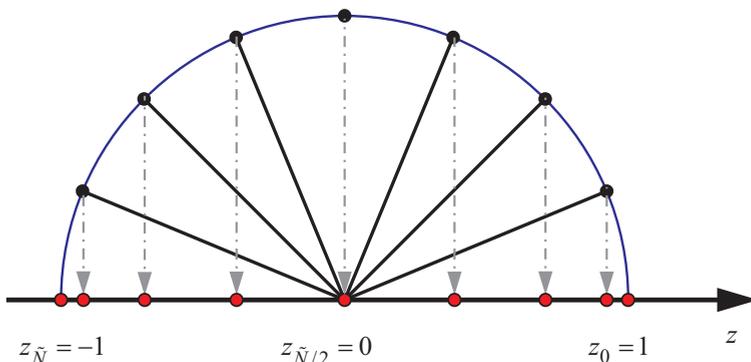


Abbildung 5.3: (Gauß-) Tschebyscheff-Lobatto-Punkte

²Pafnuti Lwowitsch Tschebyscheff, *16. Mai 1821 im Dorf Okatowo im Kreis Borowsk, heute in der Oblast Kaluga; †8. Dezember 1894 in Sankt Petersburg; Mathematiker; Professor in St. Petersburg

beieinander als in der Mitte. Für den Fall des Katalysators ist dies von Vorteil, da an dessen Eingang die schnellere Dynamik herrscht. Durch Einführung der Ortsdiskretisierung erhält man anstelle einer partiellen Differentialgleichung $\tilde{N} + 1 =: N$ nunmehr gewöhnliche Differentialgleichungen, wobei N die Anzahl der Diskretisierungspunkte angibt. Für jeden Ortspunkt existiert somit eine gewöhnliche Differentialgleichung.

Weiterhin muss noch die kontinuierliche Ableitung nach dem Ort, wie sie beispielsweise in der Gleichung für die Abgastemperatur (5.2) auftritt, durch eine diskrete Ableitung ersetzt werden. Eine Möglichkeit hierzu bietet die Approximation des Differentialquotienten durch den Differenzenquotienten (Vorwärtsdifferenziation), d.h.:

$$\left. \frac{\partial T_g(z)}{\partial z} \right|_{z=z_k} = T'_g(z=z_k) \approx \frac{T_g(z_{k+1}) - T_g(z_k)}{z_{k+1} - z_k}.$$

Eine höhere Genauigkeit der Approximation lässt sich jedoch erzielen, indem man zunächst zwischen den Diskretisierungspunkten mittels eines Polynoms interpoliert, das in den diskreten Punkten den Funktionswert $T_g(z_k)$ exakt wiedergeben soll. Für das hierbei zu verwendende Polynom $p(z)$ gilt: $p(z_k) = T_g(z_k)$ mit $0 \leq k \leq \tilde{N}$, dessen Grad $\{p(z)\}$ ergibt sich als $\{p(z)\} \leq \tilde{N}$. Zur Interpolation eignen sich insbesondere Lagrange-Polynome [Tre00], die folgende Gestalt aufweisen:

$$p(z) = \sum_{k=0}^{\tilde{N}} T_g(z_k) L_k(z) \quad \text{mit} \quad L_k(z) = \prod_{\substack{j=0 \\ j \neq k}}^{\tilde{N}} \frac{(z - z_j)}{(z_k - z_j)}.$$

Ziel ist es, für den Wert der Ableitung $T'_g(z)$ an der diskreten Stelle z_k eine Approximation mit hoher Genauigkeit zu erhalten. Erreichen lässt sich dies durch das analytische Ableiten des Polynoms und Einsetzen des entsprechenden Ortspunkts

$$\left. \frac{\partial T_g(z)}{\partial z} \right|_{z=z_k} \approx \left. \frac{\partial p(z)}{\partial z} \right|_{z=z_k} = p'(z=z_k).$$

Da es sich bei der Ableitung um eine lineare Operation handelt, kann die Berechnung sämtlicher Werte der Ableitungen an den N Diskretisierungspunkten in Vektor-Matrix-Notation dargestellt werden:

$$\begin{bmatrix} p'(z_0) \\ p'(z_1) \\ \vdots \\ p'(z_{\tilde{N}}) \end{bmatrix} = \underline{D}_N \cdot \begin{bmatrix} T_g(z_0) \\ T_g(z_1) \\ \vdots \\ T_g(z_{\tilde{N}}) \end{bmatrix} \quad \Leftrightarrow \quad \underline{p}' = \underline{D}_N \cdot \underline{T}_g.$$

Zum Zweck einer übersichtlichen Darstellung wird zunächst die Berechnung der hier auftretenden, so genannten Tschebyscheff-Differentiationsmatrix $\underline{D}_N \in \mathbb{R}^{N \times N}$ am Beispiel der Abgastemperatur T_g aus Gleichung (5.2) mit nur drei Diskretisierungs-

punkten ($N = 3$) gezeigt. Abschließend wird eine verallgemeinerte Berechnungsvorschrift für eine beliebige Anzahl von Ortspunkten angegeben. Voraussetzung hierfür ist die Ortsdiskretisierung mit den Tschebyscheff-Lobatto-Punkten, die für den Fall $N = 3$ gemäß (5.17) die Werte $z_0 = 1$, $z_1 = 0$ und $z_2 = -1$ annehmen.

Das dazugehörige Lagrange-Polynom hat die Gestalt

$$p(z) = \sum_{k=0}^2 T_g(z_k) L_k(z)$$

mit

$$L_0(z) = \frac{(z - z_1)(z - z_2)}{(z_0 - z_1)(z_0 - z_2)}, \quad L_1(z) = \frac{(z - z_0)(z - z_2)}{(z_1 - z_0)(z_1 - z_2)},$$

$$L_2(z) = \frac{(z - z_0)(z - z_1)}{(z_2 - z_0)(z_2 - z_1)}.$$

Setzt man die entsprechenden Zahlenwerte der Ortspunkte ein, so ergibt sich das Lagrange-Polynom zu

$$p(z) = \underbrace{\frac{z(z+1)}{2}}_{=L_0(z)} T_g(1) - \underbrace{(z-1)(z+1)}_{=L_1(z)} T_g(0) + \underbrace{\frac{z(z-1)}{2}}_{=L_2(z)} T_g(-1).$$

Die analytische Ableitung des Polynoms nach dem Ort

$$p'(z) = \left(z + \frac{1}{2}\right) T_g(1) - 2z T_g(0) + \left(z - \frac{1}{2}\right) T_g(-1),$$

führt zu einer Approximation der Ableitung $T'_g(z)$ mit hoher Genauigkeit. Schließlich lassen sich die Werte der Ableitungen an den einzelnen diskreten Stellen mittels folgender Vektor-Matrix-Multiplikation berechnen:

$$\underbrace{\begin{bmatrix} T'_g(z=1) \\ T'_g(z=0) \\ T'_g(z=-1) \end{bmatrix}}_{=\underline{T}'_g} \approx \underbrace{\begin{bmatrix} p'(z=1) \\ p'(z=0) \\ p'(z=-1) \end{bmatrix}}_{=\underline{p}'} = \underbrace{\begin{bmatrix} \frac{3}{2} & -2 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} & 2 & -\frac{3}{2} \end{bmatrix}}_{=\underline{D}_3} \cdot \underbrace{\begin{bmatrix} T_g(1) \\ T_g(0) \\ T_g(-1) \end{bmatrix}}_{=\underline{T}_g}.$$

Die approximierten Werte für die örtliche Ableitung der Abgastemperatur an den drei Ortspunkten erhält man somit durch Multiplikation der Tschebyscheff-Differentiationsmatrix \underline{D}_3 mit dem drei-dimensionalen Vektor \underline{T}_g , der als Elemente die

Abgastemperaturen an den drei diskreten Ortspunkten enthält. Durch Verwendung dieser konstanten Matrix – die offline vorab berechnet werden kann – ist es möglich, eine örtliche Ableitung mit hoher Genauigkeit bei nur wenigen diskreten Punkten, also mit einer niedrigen Modellordnung, zu erhalten. Grund hierfür ist, dass bei der Berechnung der Ableitungen alle Punkte des Gitters berücksichtigt werden und nicht wie bei der Finite-Differenzen-Methode nur benachbarte Gitterpunkte. Die zweite Ableitung nach dem Ort, wie sie beispielsweise in Gleichung (5.3) für die Temperatur des Katalysatorfestkörpers T_s auftritt, erhält man durch Multiplikation des Quadrats der Tschebyscheff-Differentiationsmatrix mit dem Vektor \underline{T}_s . Das Cauchy-Randwertproblem in den Punkten $z_a = 1$ und $z_e = -1$ kann durch direkte Vorgabe von $T_g(z_a, t) = T_g^{\text{in}}(t)$ und $\partial T_g(z, t) / \partial z|_{z=z_e} = g_{z_e}(t)$ berücksichtigt werden.

Die allgemeine Berechnungsvorschrift [Tre00] der Tschebyscheff-Differentiationsmatrix für eine beliebige Anzahl N von Diskretisierungspunkten lautet:

$$\begin{aligned} (\underline{D}_N)_{11} &= \frac{2\tilde{N}^2 + 1}{6}, & (\underline{D}_N)_{NN} &= -\frac{2\tilde{N}^2 + 1}{6}, \\ (\underline{D}_N)_{j+1j+1} &= \frac{-z_j}{2(1-z_j^2)} & \text{mit } j &= 1, \dots, (\tilde{N}-1), \\ (\underline{D}_N)_{i+1j+1} &= \frac{b_i (-1)^{i+j}}{b_j (z_i - z_j)} & \text{mit } i \neq j; \quad i, j &= 0, \dots, \tilde{N} \\ & & \text{und } b_i, b_j &= \begin{cases} 2 & : i, j = 0 \text{ oder } \tilde{N} \\ 1 & : \text{sonst.} \end{cases} \end{aligned}$$

Die durch dieses Verfahren aus einer nichtlinearen partiellen Differentialgleichung entstehenden N nichtlinearen gewöhnlichen Differentialgleichungen werden exemplarisch für die Abgastemperatur (5.2) in Vektor-Matrix-Notation angegeben:

$$\frac{d\underline{T}_g}{dt} = -\frac{\dot{m}_g}{\varepsilon_v A \varrho_g} \left(\frac{-2}{\ell} \right) \underline{D}_N \cdot \underline{T}_g - \frac{A_{geo}}{\varepsilon_v \varrho_g c_{p,g}} \alpha (\underline{T}_g - \underline{T}_s) \quad \text{mit } \underline{T}_g \in \mathbb{R}^N.$$

Da die verwendeten Tschebyscheff-Lobatto-Punkte entsprechend Gleichung (5.17) nur Werte zwischen 1 und -1 annehmen, wurde in der obigen Gleichung der die Länge des Katalysators bezeichnende Faktor ℓ vor der Tschebyscheff-Differentiationsmatrix eingeführt, um so diese diskreten Punkte auf die tatsächlichen Werte zwischen 0 und ℓ umzurechnen. Die Herleitung des Faktors $-2/\ell$ ist im Anhang B.11 aufgeführt.

Das mit der Tschebyscheff-Differentiation erzielte sehr gute Ergebnis für die Abgastemperatur zeigt Abbildung 5.4. Im Vergleich zur Abbildung 5.1 gibt es keine offenkundigen Unterschiede. In Abbildung 5.5 ist eine Gegenüberstellung der mit der Tschebyscheff-Differentiationsmatrix und aufwändiger FEM berechneten Abgastemperatur zu sehen, wobei ebenfalls so gut wie keine Abweichungen festzustellen sind.

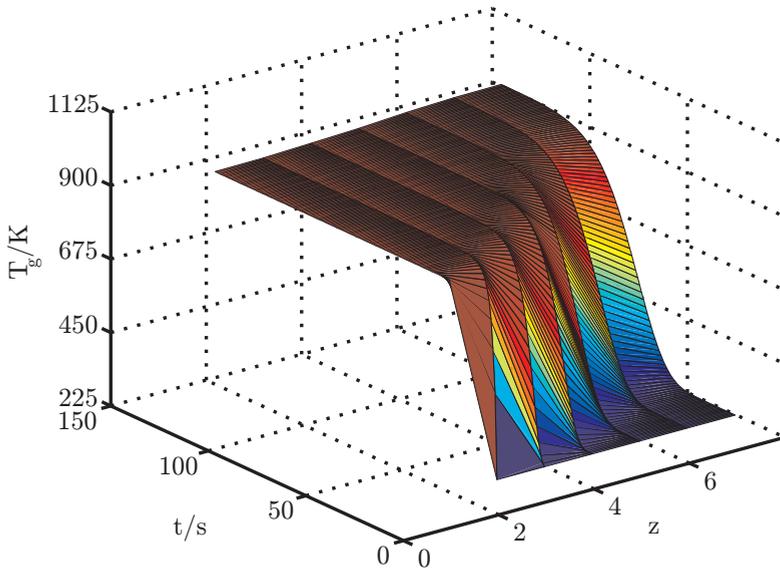


Abbildung 5.4: Lösung der Abgastemperatur mit der Tschebyscheff-Differentiation

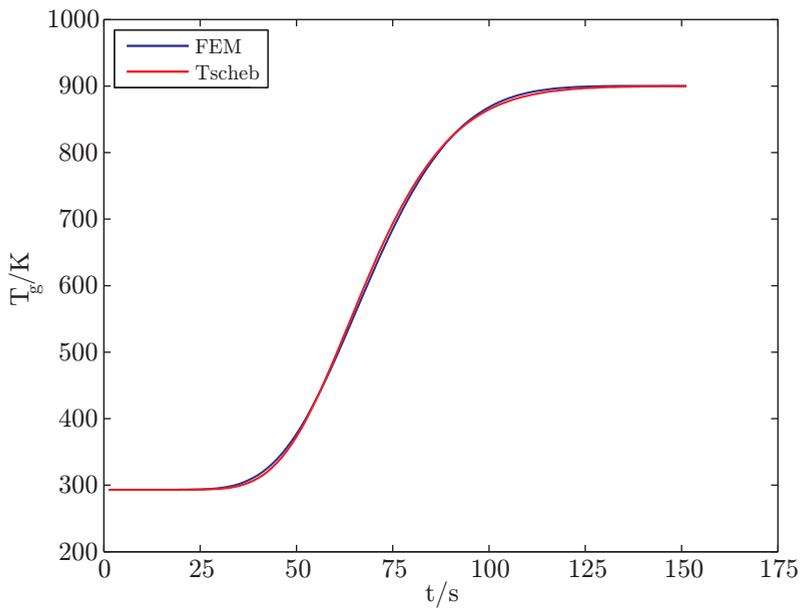


Abbildung 5.5: Zeitlicher Verlauf der Abgastemperatur am Katalysatorausgang

Der Vergleich der Abbildung 5.2 mit Abbildung 5.5 verdeutlicht ein etwas besseres Ergebnis der Tschebyscheff-Differentiation gegenüber dem des erweiterten POD-Verfahrens. Ein deutlicher Vorteil der Tschebyscheff-Differentiation besteht in den nicht erforderlichen aufwändig zu erzeugenden Simulations- bzw. Messdaten. Zusätzlich kann direkt mit den physikalischen Größen gerechnet werden und es ist somit kein Zwischenschritt über die Berechnung der zeitveränderlichen Koeffizienten $a_i(t)$ erforderlich, weshalb Rechenzeit gespart und in der weiteren Arbeit dieses Verfahren eingesetzt wird. Das auf diese Weise aus den partiellen Differentialgleichungen (5.1) bis (5.4) gewonnene Katalysatormodell niedriger Ordnung mit ausschließlich gewöhnlichen Differentialgleichungen besitzt dann folgende Form:

Massenbilanzen für den Kanal:

$$\frac{d\zeta_{g,j}(z_k)}{dt} = -\frac{\dot{m}_g}{\varepsilon_v A \varrho_g} \left(\frac{-2}{\ell}\right) \underline{d}_{N,k}^T \underline{\zeta}_{g,j} - \frac{A_{geo}}{\varepsilon_v} k_{ges,j}(z_k) \zeta_{g,j}(z_k), \quad (5.18)$$

Energiebilanz für den Kanal:

$$\frac{dT_g(z_k)}{dt} = -\frac{\dot{m}_g}{\varepsilon_v A \varrho_g} \left(\frac{-2}{\ell}\right) \underline{d}_{N,k}^T \underline{T}_g - \frac{A_{geo}}{\varepsilon_v \varrho_g c_{p,g}} \alpha(T_g(z_k) - T_s(z_k)), \quad (5.19)$$

Energiebilanz für den Festkörper:

$$\begin{aligned} \frac{dT_s(z_k)}{dt} &= \frac{\kappa_s}{\varrho_s c_{p,s}} \left(\frac{-2}{\ell}\right)^2 \underline{d}_{N^2,k}^T \underline{T}_s + \frac{A_{geo}}{(1-\varepsilon_v) \varrho_s c_{p,s}} \alpha(T_g(z_k) - T_s(z_k)) \\ &+ \frac{L_{EM} A_{EM}}{(1-\varepsilon_v) \varrho_s c_{p,s}} A_{akt}(z_k) \sum_{i=11,12,13}^5 (-\Delta H_i) \mu_i(z_k) r_i(z_k) \\ &+ \frac{L_{Ce} A_{Ce}}{(1-\varepsilon_v) \varrho_s c_{p,s}} A_{akt}^2(z_k) \sum_{i=6}^{10} (-\Delta H_i) \mu_i(z_k) \bar{r}_i(z_k) \\ &+ \frac{A_{amb}}{(1-\varepsilon_v) \varrho_s c_{p,s}} \alpha_{amb}(T_{amb} - T_s(z_k)) \\ &+ \frac{A_{amb}}{(1-\varepsilon_v) \varrho_s c_{p,s}} \varepsilon \sigma (T_{amb}^A - T_s^A(z_k)), \end{aligned} \quad (5.20)$$

Alterung:

$$\frac{dA_{akt}(z_k)}{dt} = -a \frac{\lambda^q}{T_s(z_k)} \exp\left(-\frac{E_A}{R_g T_s(z_k)}\right) A_{akt}^n(z_k) \left(1 - \left(\frac{A_{akt\infty}}{A_{akt}(z_k)}\right)^{\frac{(n-1)}{3}}\right) \quad (5.21)$$

mit $k = 0, \dots, \tilde{N}$, wobei $N := \tilde{N} + 1$ die Anzahl der diskreten Stellen im Katalysator ist. Der Übersichtlichkeit wegen wurde in den Gleichungen die Abhängigkeit der einzelnen Größen von der Zeit t nicht explizit angegeben. Der Vektor $\underline{d}_{N,k}^T$ stellt den $(k+1)$ -ten Zeilenvektor von \underline{D}_N und $\underline{d}_{N^2,k}^T$ den $(k+1)$ -ten Zeilenvektor von \underline{D}_N^2 dar. Die N -dimensionalen Vektoren $\underline{\varsigma}_{g,j}$, \underline{T}_g , \underline{T}_s und \underline{A}_{akt} enthalten als Elemente die entsprechenden physikalischen Größen an den diskreten Stellen z_k .

In dieser Arbeit wurde $N = 4$ gewählt, wodurch sich mit den fünf Stoffkonzentrationen in (5.18) insgesamt $4 \cdot 8 = 32$ gewöhnliche Differentialgleichungen ergeben, die es zu lösen gilt. Die Simulation des ca. 20 Minuten dauernden NEFZ mittels des Katalysatormodells (5.18) bis (5.21) benötigt etwa eine Stunde. Für eine On-Board-Diagnose ist dieses Modell jedoch immer noch zu komplex und zu rechenzeitintensiv. Da eine weitere Verringerung der diskreten Ortspunkte im Hinblick auf die Genauigkeit nicht sinnvoll ist, werden im folgenden Abschnitt weitere Möglichkeiten der Vereinfachungen und schließlich das zur On-Board-Diagnose geeignete Modell vorgestellt.

5.3 Modell für die Katalysator On-Board-Diagnose

Um die Anzahl der gewöhnlichen Differentialgleichungen zu reduzieren und damit das Katalysatormodell noch weiter zu vereinfachen, werden die Gleichungen der Stoffkonzentrationen als quasi-stationär angenommen und die linke Seite von (5.18) zu null gesetzt. Dies ist möglich, da die Dynamik der Stoffkonzentrationen wesentlich schneller ist als die der Temperaturen bzw. der Alterung. Aus den Differentialgleichungen werden dadurch algebraische Gleichungen, die nach den gesuchten Stoffkonzentrationen umgeformt werden können. Verwendet man für die diskreten Ortsableitungen den Vorwärtsgradienten, so gestatten die daraus resultierenden algebraischen Gleichungen

$$\varsigma_{g,j}(z_{k+1}) = \varsigma_{g,j}(z_k) - \frac{A \varrho_g}{\dot{m}_g} (z_{k+1} - z_k) A_{geo} k_{ges,j}(z_k) \varsigma_{g,j}(z_k)$$

folgende anschauliche Interpretation: Die Stoffkonzentrationen $\varsigma_{g,j}$, die durch Konvektion zu der Stelle z_{k+1} gelangen, ergeben sich aus den Stoffkonzentrationen an der Stelle z_k , verringert um den Anteil, der dort durch chemische Reaktionen umgewandelt wurde. Als Besonderheit werden hier die Stoffkonzentrationen der drei Schadstoffe CO, HC und NO am Ausgang des Katalysators, d.h. an der diskreten Stelle $z_{\tilde{N}}$, nicht mit der algebraischen Gleichung, sondern weiterhin mit der Differentialgleichung (5.18) berechnet. Der Grund hierfür ist, dass die Ausgangskonzentrationen dann Zustandsgrößen darstellen, die mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Diagnoseverfahren mittels eines Zustandsschätzers rekonstruiert werden können. Dadurch

ist es erstmals möglich, insbesondere die an die Umwelt abgegebenen Schadstoffkonzentrationen von CO, HC und NO während der Fahrt direkt zu schätzen.

Eine weitere Reduzierung der Differentialgleichungen lässt sich dadurch erzielen, dass die Änderung der aktiven Oberfläche A_{akt} nicht an jeder diskreten Stelle, sondern lediglich eine über die Temperatur des Festkörpers gemittelte aktive Oberfläche

$$\frac{dA_{akt}}{dt} = -a \frac{\lambda^q}{\bar{T}_s} \exp\left(-\frac{E_A}{R_g \bar{T}_s}\right) A_{akt}^n \left(1 - \left(\frac{A_{akt\infty}}{A_{akt}}\right)^{\frac{(n-1)}{3}}\right) \quad \text{mit} \quad \bar{T}_s = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} T_s(z_k)$$

bestimmt wird. Durch dieses Vorgehen muss für die aktive Oberfläche anstelle der N Differentialgleichungen nur noch eine gelöst werden, womit sich für das Katalysatormodell zur On-Board-Diagnose letztendlich folgende gewöhnliche Differentialgleichungen ergeben:

Massenbilanzen für den Kanal:

$$\frac{d\zeta_{g,j}(z_{\bar{N}})}{dt} = -\frac{\dot{m}_g}{\varepsilon_v A \varrho_g} \left(\frac{-2}{\ell}\right) \underline{d}_{N,\bar{N}}^T \zeta_{g,j} - \frac{A_{geo}}{\varepsilon_v} k_{ges,j}(z_{\bar{N}}) \zeta_{g,j}(z_{\bar{N}}), \quad (5.22)$$

Energiebilanz für den Kanal:

$$\frac{dT_g(z_k)}{dt} = -\frac{\dot{m}_g}{\varepsilon_v A \varrho_g} \left(\frac{-2}{\ell}\right) \underline{d}_{N,k}^T T_g - \frac{A_{geo}}{\varepsilon_v \varrho_g c_{p,g}} \alpha(T_g(z_k) - T_s(z_k)), \quad (5.23)$$

Energiebilanz für den Festkörper:

$$\begin{aligned} \frac{dT_s(z_k)}{dt} &= \frac{\kappa_s}{\varrho_s c_{p,s}} \left(\frac{-2}{\ell}\right)^2 \underline{d}_{N^2,k}^T T_s + \frac{A_{geo}}{(1-\varepsilon_v) \varrho_s c_{p,s}} \alpha(T_g(z_k) - T_s(z_k)) \\ &+ \frac{L_{EM} A_{EM}}{(1-\varepsilon_v) \varrho_s c_{p,s}} A_{akt} \sum_{i=1,11,12,13}^5 (-\Delta H_i) \mu_i(z_k) r_i(z_k) \\ &+ \frac{L_{Ce} A_{Ce}}{(1-\varepsilon_v) \varrho_s c_{p,s}} A_{akt}^2 \sum_{i=6}^{10} (-\Delta H_i) \mu_i(z_k) \bar{r}_i(z_k) \\ &+ \frac{A_{amb}}{(1-\varepsilon_v) \varrho_s c_{p,s}} \alpha_{amb}(T_{amb} - T_s(z_k)) \\ &+ \frac{A_{amb}}{(1-\varepsilon_v) \varrho_s c_{p,s}} \varepsilon \sigma (T_{amb}^4 - T_s^4(z_k)), \end{aligned} \quad (5.24)$$

Alterung:

$$\frac{dA_{akt}}{dt} = -a \frac{\lambda^q}{\bar{T}_s} \exp\left(-\frac{E_A}{R_g \bar{T}_s}\right) A_{akt}^n \left(1 - \left(\frac{A_{akt\infty}}{A_{akt}}\right)^{\frac{(n-1)}{3}}\right) \quad (5.25)$$

mit $j \in \{\text{CO}, \text{HC}, \text{NO}\}$ und $k = 0, \dots, N - 1$. Für $N = 4$ besteht das Modell aus insgesamt elf Differentialgleichungen. Drei von ihnen werden zur Berechnung der Schadstoffkonzentrationen von CO, HC und NO am Ausgang des Katalysators verwendet. Für die Abgastemperatur müssen lediglich drei weitere Differentialgleichungen gelöst werden, da die Temperatur des Abgases am Eingang des Katalysators messtechnisch erfasst wird und somit durch $T_g(z_0, t) = T_g^{\text{in}}(t)$ bekannt ist. Darüber hinaus besitzt das Modell vier Differentialgleichungen für die Temperatur des Festkörpers an den vier diskreten Stellen und eine für die aktive Oberfläche.

Eine weitere Reduktion der Modellordnung wäre denkbar, indem man auf das direkte Schätzen der drei Schadstoffkonzentrationen am Ausgang sowie der Abgastemperatur entlang des Katalysators verzichtet und die Vorgänge als quasi-stationär annehmen würde. Dies wäre insofern berechtigt, da deren Dynamik wesentlich schneller ist als die der Festkörpertemperatur und der Alterung. Dadurch blieben fünf Differentialgleichungen, man hätte also ein Modell 5. Ordnung. Auf diese Vereinfachungen wurde in dieser Arbeit allerdings verzichtet, da die Simulation des ca. 20 Minuten dauernden NEFZ mittels des Katalysatormodells 11. Ordnung, das in C++ implementiert wurde, gerade einmal noch zwölf Sekunden benötigt und somit als on-board-fähig einzuschätzen ist. Im Vergleich dazu waren für das ursprüngliche, komplexe Modell (4.18) bis (4.22) zur Simulation des NEFZ mit der FEM noch über 24 Stunden Rechenzeit erforderlich.

Fasst man nunmehr die physikalischen Größen $\varsigma_{g,j}(z_3), T_g(z_k), T_s(z_k)$ sowie den Modellparameter A_{akt} zu einem einzigen Zustandsvektor

$$\underline{x} = [\varsigma_{g,\text{CO}}(z_3), \varsigma_{g,\text{HC}}(z_3), \varsigma_{g,\text{NO}}(z_3), T_g(z_1), \dots, T_g(z_3), T_s(z_0), \dots, T_s(z_3), A_{akt}]^T$$

zusammen, so erhält man ein Zustandsraummodell bestehend aus den nichtlinearen gewöhnlichen Differentialgleichungen (5.22) bis (5.25), welches in der allgemeinen Notation der Zustandsraumdarstellung

$$\dot{\underline{x}} = \underline{f}(\underline{x}, \underline{u}) \quad \text{Zustandsdifferentialgleichung,} \quad (5.26)$$

$$\underline{y} = \underline{c}^T \underline{x} \quad \text{Ausgangsgleichung} \quad (5.27)$$

geschrieben werden kann. Während der Vektor \underline{u} hierbei die Eingangsgrößen des Katalysators darstellt, wird durch Multiplikation mit dem Vektor \underline{c} die Ausgangsgröße aus dem Zustandsvektor ausgewählt. In dieser Arbeit ist das gerade die Abgastemperatur am Ausgang des Katalysators, so dass $\underline{y} = T_g(z_3)$ gilt. Dieses Katalysatormodell bildet nun die Grundlage für die modellbasierte On-Board-Diagnose mit Hilfe eines Zustandsschätzers. Es besitzt allerdings noch Parameter, deren Ermittlung im nächsten Kapitel vorgestellt wird.

5.4 Zusammenfassung

Das im vorangegangenen Kapitel 4 beschriebene physikalisch-chemische Modell eines alternden Katalysators, bestehend aus gekoppelten nichtlinearen partiellen Differentialgleichungen, erwies sich im Hinblick auf eine On-Board-Diagnose als zu komplex und somit zu rechenzeitintensiv. Daher wurde in diesem Kapitel eine Modellreduktion durchgeführt, die zunächst in der Vernachlässigung der nur geringe Beiträge liefernden Diffusionsterme bestand. Weiterhin ließen sich die Massenbilanzen für den Festkörper als quasi-stationär annähern, weil die Stoffkonzentrationen in den Poren eine wesentlich schnellere Dynamik als die Temperaturen bzw. die Alterung aufweisen. Da folglich die Stoffkonzentrationen in den Poren des Festkörpers $\varsigma_{s,j}$ unmittelbar aus den Stoffkonzentrationen im Kanal $\varsigma_{g,j}$ berechnet werden können, vermeidet man das viel Rechenzeit in Anspruch nehmende Lösen der fünf Massenbilanzgleichungen ($j = 1, \dots, 5$) des Festkörpers.

Aufgrund der Tatsache, dass das Katalysatormodell aus partiellen Differentialgleichungen besteht, besitzt es eine unendlich hohe Ordnung. Um ein Modell mit niedriger Ordnung zu erhalten, wurde eine Ordnungsreduktion mit Hilfe spektraler Verfahren durchgeführt. Dies stellt einen wesentlichen Unterschied zur bislang in der Literatur für Katalysatormodelle beschriebenen Ordnungsreduktion mittels der Finite-Differenzen-Methode dar, bei der eine äquidistante Ortsdiskretisierung durchgeführt wird. Der Vorteil der spektralen Verfahren gegenüber der FDM liegt in einer höheren Genauigkeit, die bei gleicher Modellordnung erzielt werden kann, bzw. bei gleicher Genauigkeit in einer niedrigeren Modellordnung. Das zuerst untersuchte spektrale Verfahren, die Proper Orthogonal Decomposition, lieferte zunächst keine befriedigenden Ergebnisse. Ursache hierfür waren die Cauchy-Randbedingungen der partiellen Differentialgleichungen, die in den gewöhnlichen Differentialgleichungen nicht mehr unmittelbar berücksichtigt werden konnten. Daher wurde in dieser Arbeit eine Methode hergeleitet, mit der sich die Cauchy-Randbedingungen auch in den gewöhnlichen Differentialgleichungen explizit berücksichtigen lassen. Unter Verwendung dieses erweiterten POD-Verfahrens konnten dann sehr gute Ergebnisse erzielt werden. Allerdings benötigt das Verfahren umfangreiche Simulations- bzw. Messdaten und die für die spätere Diagnose wesentlichen physikalischen Größen, wie beispielsweise die aktive Oberfläche, lassen sich nur indirekt über einen Zwischenschritt berechnen. Aus diesem Grund wird hier als spektrales Verfahren zur Ordnungsreduktion die anschließend vorgestellte Tschebyscheff-Differentiation bevorzugt. Anders als bei vielen herkömmlichen Reduktionsverfahren bleibt das reduzierte Modell physikalisch interpretierbar. Die erforderlichen Ableitungen nach dem Ort erhält man bei diesem Verfahren mit Hilfe der vorab offline berechenbaren, konstanten Tschebyscheff-Differentiationsmatrix. Sie erlaubt bei einer niedrigen Modellordnung eine Ableitung nach dem Ort mit hoher Genauigkeit.

Um die Anzahl der jetzt gewöhnlichen Differentialgleichungen noch weiter zu senken, wurden auch die Massenbilanzen für den Kanal als quasi-stationär angenähert, was zu algebraischen Gleichungen führt. Lediglich die Konzentrationen der Schadstoffe CO, HC und NO am Ausgang des Katalysators werden weiterhin durch Differentialgleichungen beschrieben, um sie mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Diagnoseverfahren mittels eines Zustandsschätzers rekonstruieren zu können. Somit ist es erstmals möglich, insbesondere die an die Umwelt abgegebenen Schadstoffkonzentrationen CO, HC und NO während der Fahrt zu ermitteln.

Die letzte Vereinfachung bestand darin, die aktive Oberfläche A_{akt} nicht unmittelbar an jedem Ort zu bestimmen, sondern lediglich eine über die Temperatur des Festkörpers gemittelte aktive Oberfläche zu generieren. Untersuchungen zeigten, dass das mit diesen Vereinfachungen in C++ implementierte reduzierte Katalysatoralterungsmodell echtzeitfähig ist, mit einer Reduktion der Rechenzeit um mehr als 24 Stunden gegenüber dem ursprünglichen Modell bei vergleichbaren Ergebnissen.

Kapitel 6

Identifikation von Parametern des Katalysatormodells

Mit dem bisherigen Modell ist die grundsätzliche Struktur der mathematischen Beschreibung des dynamischen Katalysatorsystems festgelegt. Darüber hinaus besitzt das Modell aber noch zu bestimmende und als Freiheitsgrade wirkende Parameter. Die überwiegende Mehrheit der Parameterwerte des Katalysatormodells liefert der Katalysatorhersteller bzw. kann aus geometrischen oder thermodynamischen Überlegungen hergeleitet werden. Es gibt jedoch einige unbekannte Parameter, die infolge des im Modell enthaltenen Reaktionsschemas auftreten. Sie resultieren aus der Beschreibung der heterogenen chemischen Reaktionen als Gesamtreaktionen, bei denen im Unterschied zur Darstellung als Elementarreaktionen die Zwischenreaktionen, wie im Kapitel 4.1.3 erläutert, unberücksichtigt bleiben. Der exakte komplexe Reaktionsverlauf wird daher in den präexponentiellen Konstanten der Reaktionsraten gebündelt. Sie stellen somit unbekannte Parameter des Modells dar, die ermittelt werden müssen, was man als *Identifikation*, genauer als *Parameteridentifikation* bezeichnet. Alle nicht im Modell enthaltenen unbekanntes Phänomene sowie Modellungenauigkeiten, die aufgrund der Modellreduktion entstehen, lassen sich ebenfalls mit diesen Parametern abbilden. Das Problem der Parameterbestimmung kann dabei üblicherweise als ein Optimierungsproblem aufgefasst werden, wenn man den Fehler zwischen gemessenen Prozess- und berechneten Modellgrößen in Abhängigkeit der Parameter minimiert. Da die Erfassung der Messdaten in der Regel zeitdiskret stattfindet, erfolgen die Betrachtungen an dieser Stelle ebenfalls zu diskreten Zeitpunkten $t_k = k \Delta t$. Das Diskretisierungsintervall Δt ist gleichbedeutend mit der Abtastzeit T_A . Sie entspricht dem Kehrwert der Abtastfrequenz f_A , mit welcher die Daten erfasst werden. Der Fehler zu einem bestimmten Zeitpunkt $\underline{e}(t_k = k \Delta t) = \underline{e}(t_k)$ wird im Weiteren durch die Schreibweise $\underline{e}(k)$ bzw. \underline{e}_k abgekürzt. Als Fehler wird hierbei der so

genannte Ausgangsfehler

$$\underline{e}_k = \underline{y}_k - \underline{y}_k^*$$

verwendet. Er gibt die Abweichungen zwischen den gemessenen Ausgangsgrößen \underline{y}_k des realen Systems und den berechneten Ausgangsgrößen \underline{y}_k^* des Modells an, wobei Prozess und Modell die gleichen Anregungssignale \underline{u}_k zugeführt werden. Zur Identifikation der unbekannt Parameter $\underline{\vartheta} = [\vartheta_1, \dots, \vartheta_{N_R}]^T$ wird als Gütefunktion häufig die zu minimierende Summe der Fehlerquadrate verwendet [Ise92]:

$$J(\underline{\vartheta}) = \sum_{k=1}^M \underline{e}_k^T \underline{e}_k \rightarrow \min,$$

wobei N_R der Anzahl der unbekannt Parameter und M der Anzahl der Messdaten entspricht. Abbildung 6.1 verdeutlicht das prinzipielle Vorgehen bei der Identifikation.

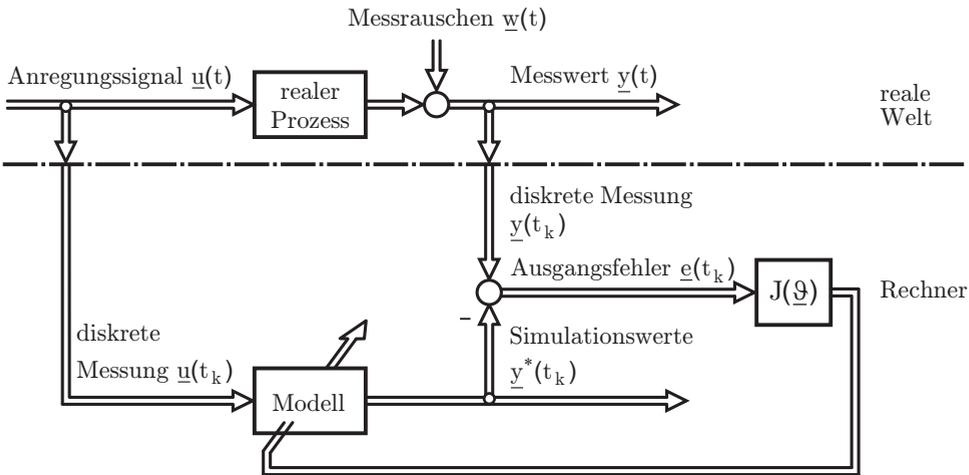


Abbildung 6.1: Strukturbild zur Identifikation

Gehen die unbekannt Parameter linear in die Berechnung des Ausgangsfehlers ein, können sie mit der Least-Squares-Methode (LS-Methode) [Ise92] analytisch bestimmt werden. Sollte dies nicht der Fall sein, so lässt sich keine analytische Lösung zur Minimierung der Fehlerquadrate angeben und die Parameter sind dann durch ein nichtlineares numerisches Optimierungsverfahren zu ermitteln. Da dieser Fall beim Katalysatormodell vorliegt, werden nachfolgend die hier verwendeten nichtlinearen Optimierungsverfahren zur Identifikation der unbekannt Modellparameter näher vorgestellt.

6.1 Optimierungsverfahren zur Identifikation

In [Nel01] wird prinzipiell zwischen den beiden Ansätzen der lokalen und der globalen Optimierung unterschieden.

Als *lokale Optimierung* bezeichnet man Verfahren, die – infolge der nichtlinearen Abhängigkeit des Gütemaßes von den Parametern – in der Regel nicht den globalen, sondern lediglich einen lokalen Extremwert finden. Der Wert der Gütefunktion $J(\underline{\vartheta})$ wird dabei, ausgehend von einem Parameterstartvektor $\underline{\vartheta}_0$, durch gezielte Veränderung der Parameter verringert. Aufgrund der lokalen Suche hängt die Qualität der Lösung stark vom Startwert des Parametervektors ab.

Die *globale Optimierung* beinhaltet hingegen ein heuristisches Vorgehen, bei dem die Suche nicht auf die unmittelbare Umgebung des Startwerts beschränkt bleibt. Eine typische Klasse dieser Verfahren stellen die Evolutionären Algorithmen (EA) dar, welche die biologische Evolution als Vorbild besitzen. Die an der Evolution teilnehmenden Individuen werden hierbei durch ihre Eigenschaften in Form von Zahlentupeln beschrieben und müssen sich, um ihre Eigenschaften weiter vererben zu können, hinsichtlich einer Selektionsbedingung gegeneinander behaupten, wodurch sie sich immer näher an das Optimum heranentwickeln.

Zur Identifikation der unbekanntem Modellparameter werden in dieser Arbeit das Gradientenverfahren zur lokalen und die Genetischen Algorithmen (GA) sowie die Partikelschwarm-Optimierung (PSO) zur globalen Optimierung eingesetzt und die erhaltenen Ergebnisse miteinander verglichen.

6.1.1 Gradientenverfahren

Das Gradientenverfahren [JJT86] ist ein lokales Optimierungsverfahren, bei dem ausgehend von einem Parameterstartvektor der Gradient der Gütefunktion in Abhängigkeit der Parameter numerisch bestimmt wird. Der Parametervektor wird dann in Richtung des negativen Gradienten – der die Richtung des steilsten Abstiegs angibt – verändert, wodurch sich der Wert der Gütefunktion verkleinert. Dies erfolgt iterativ so oft, bis entweder aufgrund eines erreichten Minimums numerisch keine bzw. kaum noch eine Verbesserung erzielt werden kann, oder eine bestimmte Anzahl an Iterationen erfolgt ist. Das Verfahren wird anhand eines einfachen Beispiels einer zweidimensionalen Gütefunktion $J(\underline{\vartheta}) = J(\vartheta_1, \vartheta_2)$ veranschaulicht. In Abbildung 6.2 sind hierzu die Höhenlinien der Funktion dargestellt. Mit *min* wird das Minimum der Funktion und mit $\underline{\vartheta}_{\text{aktuell}}$ der aktuelle Wert des Parametervektors bezeichnet. Durch das Gradientenverfahren gilt es, iterativ das Minimum zu erreichen. Diesem Ziel nähert man sich, wenn der Wert des Parametervektors, ausgehend von

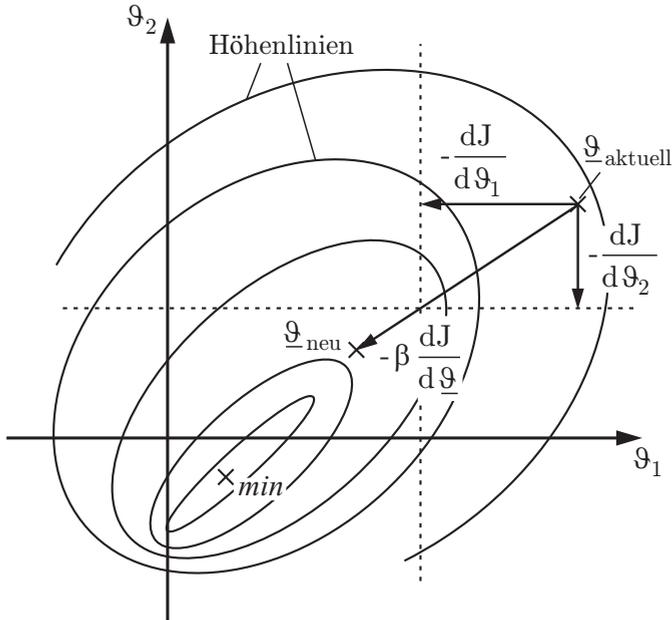


Abbildung 6.2: Gradientenverfahren

$\underline{\vartheta}_{aktuell}$, in negativer Gradientenrichtung verändert wird:

$$\begin{aligned} \vartheta_{1,neu} &= \vartheta_{1,aktuell} + \Delta\vartheta_1 & \text{mit } \Delta\vartheta_1 &= -\beta \left. \frac{dJ}{d\vartheta_1} \right|_{\underline{\vartheta}_{aktuell}}, \\ \vartheta_{2,neu} &= \vartheta_{2,aktuell} + \Delta\vartheta_2 & \text{mit } \Delta\vartheta_2 &= -\beta \left. \frac{dJ}{d\vartheta_2} \right|_{\underline{\vartheta}_{aktuell}}. \end{aligned}$$

Mit Hilfe der Größe β lässt sich hierbei die Schrittweite und damit die Konvergenzgeschwindigkeit einstellen. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis ein definiertes Abbruchkriterium erfüllt ist.

Neben der Tatsache, dass das Verfahren in ein lokales Minimum konvergieren könnte, hat es zusätzlich den Nachteil einer oftmals sehr langsamen Konvergenz. Grund hierfür ist zum einen ein möglicher Zick-Zack-Kurs, auf dem es sich dem Optimum nähert, zum anderen kann der Betrag des Gradienten in der Nähe des Minimums – und damit auch die Länge des Iterationsschritts – sehr kleine Werte annehmen. Weiterhin muss die zu optimierende Gütefunktion zur Anwendung des Gradientenverfahrens stetig und differenzierbar sein. Zur Vermeidung dieser Nachteile wurden heuristische Verfahren wie die Genetischen Algorithmen sowie die Partikelschwarm-Optimierung zur globalen Optimierung entwickelt.

6.1.2 Genetische Algorithmen

Genetische Algorithmen [Gol89] stellen heuristische Suchverfahren zur globalen Optimierung dar. Zur Gruppe der Evolutionären Algorithmen gehörend, bilden sie die wesentlichen Elemente der biologischen Evolutionstheorie mathematisch nach und setzen sich hierbei aus den drei so genannten genetischen Operatoren: *Selektion*, *Rekombination* und *Mutation* zusammen [BL04]. Ihre Vorgehensweise besteht darin, zunächst eine bestimmte Anzahl von Parametervektoren aus dem die Menge aller möglichen Parametervektoren festlegenden Suchraum zufällig auszuwählen. Dabei werden die einzelnen Parametervektoren, deren Werte sich binär kodieren lassen, als Individuen bezeichnet. Im Fall der Kodierung liegt das Individuum als Genotyp, sonst als Phänotyp vor. Die ausgewählte Menge an Individuen wird Population genannt. Aus ihr erfolgt durch Selektion eine Auswahl der Individuen, die sich anschließend fortpflanzen dürfen. Bevorzugt werden hierbei solche, die hinsichtlich der definierten Gütefunktion die besten Werte liefern. So können sich, in der Erwartung schrittweise zu „besseren“ Individuen im Sinne der Gütefunktion zu gelangen, die „guten“ Individuen reproduzieren, während die „schlechten“ eliminiert werden. Die Kombination der ausgewählten Individuen führt zu neuen Individuen, was als Rekombination bezeichnet wird. Eine weitverbreitete Methode hierfür stellt das so genannte Crossover dar. Während der anschließenden Mutation werden die Werte der neuen Individuen noch verändert. Die Stärke der Veränderung wird mittels der so genannten Mutationsrate festgelegt. Somit bleibt die Suche nicht nur auf einen kleinen Bereich des Parameterraums beschränkt, wodurch sich ein zu schnelles Konvergieren in einen lokalen Extremwert verhindern lässt. Durch den beschriebenen Ablauf wird eine neue Generation erzeugt. Dies wird so oft wiederholt, bis entweder eine bestimmte Schranke nahe eines vorab bekannten globalen Maximums erreicht ist, oder eine fest vorgegebene Anzahl an Generationen erzeugt wurde. Ist das Abbruchkriterium erfüllt, so stellt der die Gütefunktion am besten erfüllende Parametervektor die Lösung des Optimierungsproblems dar. Allerdings ist ebenso wie beim Gradientenverfahren auch bei den GA das Erreichen des globalen Optimums nicht garantiert. Ein Vorteil des Verfahrens besteht jedoch darin, dass die Gütefunktion keine einschränkenden Anforderungen wie Stetigkeit erfüllen muss.

6.1.3 Partikelschwarm-Optimierung

Die Partikelschwarm-Optimierung [KE95] ist ein Verfahren zur globalen Optimierung. Es gehört ebenfalls der Gruppe der Evolutionären Algorithmen an und stellt eine Alternative zu den Genetischen Algorithmen dar. Dabei lehnt es sich an die Vorgänge in der Natur an und hat das Schwarmverhalten von Tieren zum Vorbild. Der Partikelschwarm-Optimierung liegt das Prinzip zugrunde, dass das Verhalten eines komplexen Organismus weit mehr ist als die Summe seiner Einzelteile. Der Pa-

parametervektor ϑ , der eine mögliche Kombination aller für das Optimierungsproblem relevanten Parameter darstellt, wird nicht Individuum genannt wie bei den Genetischen Algorithmen, sondern Partikel. Im ersten Schritt legt man eine als Schwarm bezeichnete Anzahl an Partikel zufällig fest, wobei die Wahl ihrer Anzahl von der Komplexität des Problems abhängt. In vielen Fällen reichen bereits zwischen 30 bis 60 Partikel aus. Jedes Partikel nimmt zu einem festen Zeitpunkt eine bestimmte Position \underline{x}_k im mehrdimensionalen Suchraum ein, die durch die Werte der Elemente des Parametervektors bestimmt wird. Des Weiteren besitzt jedes Partikel eine gewisse Geschwindigkeit \underline{v}_k , mit der es sich durch den Suchraum bewegt. Zentraler Bestandteil des Algorithmus sind zwei Gleichungen, mit Hilfe derer die Geschwindigkeit und die Position eines Partikels in jedem Iterationsschritt neu berechnet werden:

$$\begin{aligned} \underline{v}_{k+1} &= w \underline{v}_k + c_1 r_1 (\underline{x}_{p, \text{Best}} - \underline{x}_k) + c_2 r_2 (\underline{x}_{g, \text{Best}} - \underline{x}_k), \\ \underline{x}_{k+1} &= \underline{x}_k + \underline{v}_{k+1}. \end{aligned} \quad (6.1)$$

Jedes Partikel wird dabei bezüglich der Gütefunktion ausgewertet. Es merkt sich an welcher Position $\underline{x}_{p, \text{Best}}$ im Suchraum es diese bisher am besten erfüllt hat. Zusätzlich erhalten die Partikel die Information der performantesten jemals erreichten Position $\underline{x}_{g, \text{Best}}$ aller Partikel. Sie richten ihre Bewegung dann auf diese beiden Positionen zugleich aus. Abbildung 6.3 veranschaulicht diesen Zusammenhang.

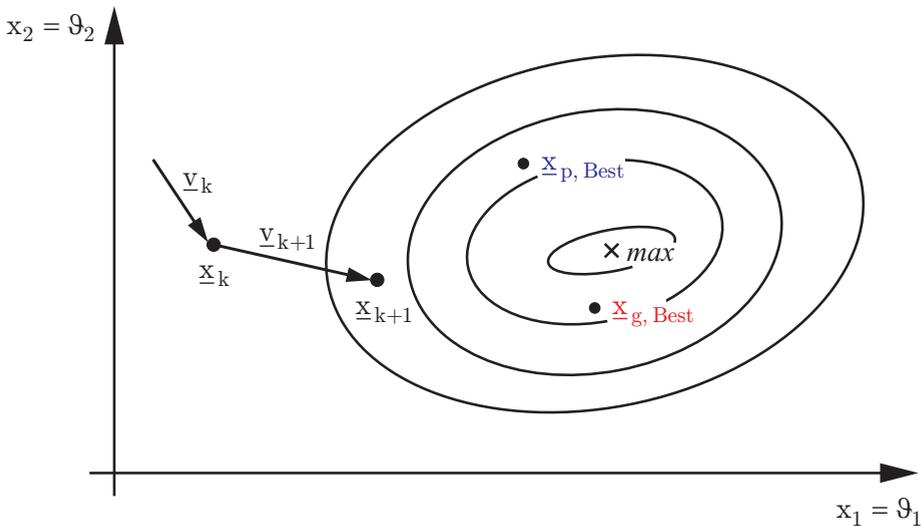


Abbildung 6.3: Partikelschwarm-Optimierung

Ob sich das Partikel stärker in Richtung der eigenen oder der globalen besten Position bewegt, hängt im Wesentlichen von den zwei in (6.1) frei wählbaren Faktoren c_1 und c_2 ab, die als Erkenntnis-Lernrate (c_1) und Sozial-Lernrate (c_2) bekannt sind.

Übliche Werte hierfür sind $c_1, c_2 \in [0, 4]$. Aufgabe der Lernraten ist es, eine gewisse Unruhe in das System zu bringen, um so den Suchraum genauer zu erforschen. Die ebenfalls in (6.1) enthaltenen skalaren Werte r_1 und r_2 stellen darüber hinaus gleichverteilte, in jeder Iteration neu zu initialisierende Zufallszahlen zwischen 0 und 1 dar. Durch sie wird verhindert, dass sich sämtliche Partikel ausschließlich in Richtung der jeweils besten erzielten Position bewegen und somit frühzeitig in einen lokalen Extremwert konvergieren. Für den als Inertialgewicht bezeichneten, frei wählbaren Parameter w werden typischerweise Werte zwischen 0,5 und 1 verwendet. In der Praxis wird das Inertialgewicht häufig mit der Anzahl der Iterationen verringert und die Geschwindigkeit eines Partikels auf einen Maximalwert begrenzt. Auf diese Weise schränken die besten Partikel ihre Suche auf ein immer enger werdendes Gebiet ein, wodurch das Optimum schneller erreicht wird. Als Abbruchkriterium eignet sich entweder das Erreichen einer bestimmten Schranke oder einer festen Anzahl an Iterationen. Es handelt sich um einen sehr leicht zu implementierenden Algorithmus, bei dem, im Gegensatz zu den Genetischen Algorithmen, nur wenige Kenngrößen zur Durchführung vorab gewählt werden müssen. Zur Behandlung von Optimierungsproblemen mit Nebenbedingungen wurde der ursprüngliche PSO-Algorithmus aus [HE02] in [KE95] zwar erweitert, dieser hat jedoch den Nachteil, dass bei der Initialisierung ein Partikel solange mit zufälligen Werten belegt wird, bis alle Nebenbedingungen erfüllt sind. Ist die Menge der gültigen Lösungen im Suchraum verhältnismäßig klein, kann dieser Vorgang sehr viel Zeit in Anspruch nehmen. Um dies zu verhindern wurde in [Wol05] eine Modifikation am PSO-Algorithmus vorgenommen, bei der zur Ermittlung der Startpartikel die Nebenbedingungen in Form von Straffunktionen berücksichtigt werden.

Die drei vorgestellten Optimierungsverfahren werden nun im Weiteren zur Identifikation der unbekannt Parameter des Katalysatormodells eingesetzt.

6.2 Ermittlung der Modellparameter

Bevor auf die Identifikation der unbekannt Parameter des Katalysatormodells näher eingegangen wird, sollen zunächst die sich aus den Herstellerangaben ergebenden Modellparameter kurz vorgestellt werden.

6.2.1 Verwendung von Herstellerdaten

Das dynamische Verhalten eines Drei-Wege-Katalysators hängt im Wesentlichen von den geometrischen und physikalischen Eigenschaften seines Festkörpers ab. Dies spiegelt sich in den zahlreichen Parametern der Energie- und Massenbilanzen des Festkörpers wider.

Eigenschaften des Festkörpers

Der in dieser Arbeit verwendete Katalysator besteht aus einem runden keramischen Substrat, das von quadratischen Wabenkanälen durchzogen ist. Abbildung 6.4 stellt den in Abbildung 2.4 gezeigten inneren Aufbau eines Drei-Wege-Katalysators schematisch dar.

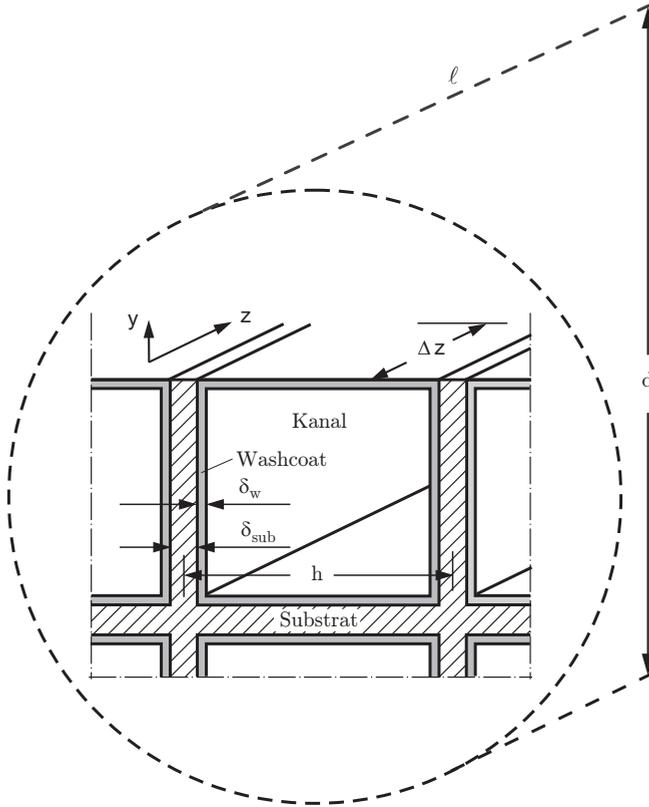


Abbildung 6.4: Innere Aufbau eines Drei-Wege-Katalysators

Mit den darin enthaltenen Größen, deren in Tabelle C.1 im Anhang aufgeführte Spezifikationen der Katalysatorhersteller zur Verfügung stellt, lassen sich das für das Modell erforderliche Katalysatorvolumen V , die Katalysator-Querschnittsfläche A , die auf das Katalysatorvolumen bezogene Gehäuse-Oberfläche A_{amb} , die geometrische Oberfläche A_{geo} und der Hohlraumanteil ε_v wie folgt berechnen:

$$V = \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 \ell, \quad A = \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2, \quad A_{amb} = \frac{\pi d \ell}{V},$$

$$A_{geo} = \frac{4(h - \delta_{sub} - 2\delta_w) \ell}{h^2 \ell}, \quad \varepsilon_v = \frac{(h - \delta_{sub} - 2\delta_w)^2}{h^2}.$$

Als weitere Parameter enthält das Katalysatormodell die Dichte ρ_s und die spezifische isobare Wärmekapazität $c_{p,s}$ des Festkörpers, bestehend aus dem Substrat Cordierit ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) und dem Washcoat. Bei diesem handelt es sich um ein inhomogenes Gemisch, das sich unter Vernachlässigung der anderen Materialien, wie beispielsweise dem Zirconiumoxid (ZrO_2), aus ungefähr 70% Aluminiumoxid (Al_2O_3) und 30% Cer(IV)-oxid (CeO_2) zusammensetzt. Die Dichte ρ_s sowie die spezifische isobare Wärmekapazität $c_{p,s}$ des Festkörpers können mit den Angaben über die geometrischen und physikalischen Eigenschaften der im Katalysator verwendeten Materialien durch

$$\rho_s = \frac{V_{sub} \rho_{sub} + V_w \rho_w}{V_{sub} + V_w}$$

und

$$c_{p,s} = \frac{V_{sub} \rho_{sub}}{V_{sub} \rho_{sub} + V_w \rho_w} c_{p, \text{Cordierit}} + \frac{V_w \rho_w}{V_{sub} \rho_{sub} + V_w \rho_w} (0,7 c_{p, \text{Al}_2\text{O}_3} + 0,3 c_{p, \text{CeO}_2})$$

mit $V_{sub} = \delta_{sub} (2h - \delta_{sub}) \ell$ sowie $V_w = 4\delta_w (h - \delta_{sub} - \delta_w) \ell$

bestimmt werden [Bri06]. Die spezifischen Wärmekapazitäten der einzelnen im Festkörper enthaltenen Stoffe sind temperaturabhängig und lassen sich gemäß

$$c_{p,j} = a_j + b_j T_s + c_j T_s^{-2} + d_j T_s^2 \quad (6.2)$$

ermitteln, wobei T_s die Festkörpertemperatur ist. Die in Tabelle C.5 im Anhang aufgeführten zugehörigen Koeffizienten lassen sich der Literatur [BM02, SCF93] entnehmen. Da die Gleichung (6.2) die spezifischen Wärmekapazitäten in der Einheit $\text{J}/(\text{mol K})$ liefert, müssen diese, um auf die hier gewünschte Einheit $\text{J}/(\text{kg K})$ zu gelangen, noch durch die entsprechenden molaren Massen dividiert werden.

Das dynamische Verhalten eines Katalysators erweist sich als relativ unempfindlich gegenüber geringen Änderungen der Wärmeleitfähigkeit κ_s des Festkörpers, weshalb für diese ein konstanter, in der Literatur [Bri06] üblicher Wert $\kappa_s = 1,675 \text{ W}/(\text{m K})$ angenommen wird.

Die auf das Katalysatorvolumen bezogenen aktiven Oberflächen der Edelmetallpartikel A_{EM} und des Cers A_{Ce} ergeben sich aus den Angaben ihrer spezifischen Oberflächen γ_{EM} und γ_{Ce} – man versteht hierunter die aktiven Oberflächen bezogen auf das Washcoatvolumen – durch

$$A_{EM} = A_{geo} \delta_w \gamma_{EM} \quad \text{und} \quad A_{Ce} = A_{geo} \delta_w \gamma_{Ce}.$$

$A_{geo} \delta_w$ stellt dabei das auf das Katalysatorvolumen bezogene Washcoatvolumen dar.

Die auf das Katalysatorvolumen bezogene maximale Sauerstoffspeicherkapazität des Cers ψ_{cap} lässt sich mit der Gleichung

$$\psi_{cap} = A_{Ce} L_{Ce}$$

berechnen, wobei L_{Ce} die maximale Speicherkapazität pro aktiver Oberfläche repräsentiert. In den Energie- und Massenbilanzen des Kanals treten weitere, die Abgaseigenschaft beschreibende Parameter auf, die im Folgenden näher betrachtet werden sollen.

Eigenschaften des Abgases

In den meisten Veröffentlichungen wird das Abgas so behandelt, als bestünde es ausschließlich aus Stickstoff, da dieser den weitaus größten Anteil darstellt. Verwendet werden dann die aus der Literatur [VG06] bekannten Eigenschaften des Stickstoffs, wobei zur weiteren Vereinfachung häufig deren Temperaturabhängigkeit vernachlässigt wird. Um der Realität etwas näher zu kommen und damit exaktere Ergebnisse zu erhalten, soll das Abgas hier als ein Gemisch angesehen werden, das sich aus 77% Stickstoff, 12% Kohlenstoffdioxid und 11% Wasserdampf zusammensetzt [Bri06]. Sie stellen die drei Hauptkomponenten des Abgases dar. Es wird als ein ideales Gas behandelt, so dass sich dessen Dichte ρ_g , molare Masse M_g und spezifische isobare Wärmekapazität $c_{p,g}$ aus den Eigenschaften der einzelnen Komponenten durch die Formeln

$$\rho_g = \sum_{j=1}^3 b_j \rho_j = 0,77 \rho_{N_2} + 0,12 \rho_{CO_2} + 0,11 \rho_{H_2O},$$

$$M_g = \sum_{j=1}^3 b_j M_j = 0,77 M_{N_2} + 0,12 M_{CO_2} + 0,11 M_{H_2O}$$

und

$$c_{p,g} = \sum_{j=1}^3 b_j c_{p,j} = 0,77 c_{p,N_2} + 0,12 c_{p,CO_2} + 0,11 c_{p,H_2O}$$

bestimmen lassen [Cer08]. Die Dichten und molaren Massen der einzelnen Stoffe sind in Tabelle C.3 im Anhang aufgelistet. Da die Temperaturabhängigkeit berücksichtigt wird, ergeben sich die spezifischen isobaren Wärmekapazitäten der jeweiligen Abgasstoffe aus Gleichung (6.2), wobei anstelle der Temperatur des Festkörpers T_s die des Abgases T_g eingesetzt werden muss. Die erforderlichen Werte der Koeffizienten sind in Tabelle C.6 enthalten.

Infolge des im Katalysator herrschenden geringen Drucks ist die Wärmeleitfähigkeit κ_g des Abgases in der Regel keine Linearkombination der Wärmeleitfähigkeiten

der einzelnen Stoffe. Dies führt zu einer etwas aufwändigeren Berechnung mit Hilfe der Wassiljewa-Mason-Saxena-Mischungsformel [PPO00]

$$\kappa_g = \sum_{j=1}^3 \frac{b_j \kappa_j}{\sum_{k=1}^3 b_k F_{j,k}} \quad \text{mit} \quad F_{j,k} = \frac{\left(1 + \sqrt{\frac{\kappa_j}{\kappa_k}} \sqrt[4]{\frac{M_k}{M_j}}\right)^2}{\sqrt{8 \left(1 + \frac{M_j}{M_k}\right)}}.$$

Die Größen κ_j , κ_k entsprechen den Wärmeleitfähigkeiten, M_j und M_k den molaren Massen (in g/mol) der jeweiligen Komponenten j und k . Da die Temperaturabhängigkeit hier ebenfalls berücksichtigt werden soll, ist zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit der einzelnen Stoffe die Gleichung

$$\kappa_j = a_j + b_j T_g + c_j T_g^2 + d_j T_g^3 + e_j T_g^4$$

erforderlich, wobei die zugehörigen Koeffizienten in Tabelle C.7 im Anhang zusammengefasst sind.

Ähnlich wie die Wärmeleitfähigkeit ist auch die zur Berechnung des Wärmeübertragungskoeffizienten α benötigte dynamische Viskosität η_g des Abgases bei niedrigem Druck keine Linearkombination der Einzelkomponenten und muss daher nach Bromley und Wilke [Bri06] wie folgt ermittelt werden:

$$\eta_g = \sum_{j=1}^3 \frac{b_j \eta_j}{\sum_{k=1}^3 b_k \tilde{F}_{j,k}} \quad \text{mit} \quad \tilde{F}_{j,k} = \frac{\left(1 + \sqrt{\frac{\eta_j}{\eta_k}} \sqrt[4]{\frac{M_k}{M_j}}\right)^2}{\sqrt{8 \left(1 + \frac{M_j}{M_k}\right)}}.$$

Die Gestalt der Gleichung entspricht hierbei der Mischungsformel nach Wassiljewa, Mason und Saxena. Da mit steigender Temperatur die mittlere kinetische Energie der Teilchen zunimmt und somit mehr Impuls übertragen werden kann, sind die dynamischen Viskositäten η_j der einzelnen Stoffe stark temperaturabhängig. Bestimmen lassen sie sich unter Verwendung der Gleichung

$$\eta_j = a_j + b_j T_g + c_j T_g^2 + d_j T_g^3 + e_j T_g^4,$$

wobei die Zahlenwerte der Koeffizienten in Tabelle C.8 angegeben sind.

Der Diffusionskoeffizient $D_{j,g}$ dient zur Berechnung des thermisch bedingten Stofftransports aufgrund der zufälligen Bewegung der Teilchen innerhalb eines Gases. Er stellt somit ein Maß für deren Beweglichkeit dar. Der binäre Diffusionskoeffizient $D_{j,k}$ beschreibt die Diffusion eines Stoffes j in einem Gas, das ausschließlich aus dem Stoff k besteht ($j \neq k$). Er ist nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom Druck abhängig. Bei niedrigem Druck erweist er sich als umgekehrt proportional zu

diesem und lässt sich mittels der Fuller-Schettler-Giddings-Formel [VG06]

$$D_{j,k} = \frac{1,43 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}}{\sqrt{2}} \frac{\left[\left(\frac{M_j}{\text{g/mol}} \right)^{-1} + \left(\frac{M_k}{\text{g/mol}} \right)^{-1} \right]^{1/2}}{\left[\left(\frac{\nu_j}{\text{cm}^3/\text{mol}} \right)^{1/3} + \left(\frac{\nu_k}{\text{cm}^3/\text{mol}} \right)^{1/3} \right]^2} \frac{(T_g/\text{K})^{1,75}}{p/\text{bar}}$$

beschreiben, die aus der kinetischen Gastheorie hergeleitet werden kann. Die Größen ν_j und ν_k stellen die Diffusionsvolumina der Stoffe j und k dar. Für die verwendeten Stoffe sind die entsprechenden Werte in Tabelle C.3 im Anhang aufgeführt. Das Abgas besteht aber nicht nur aus einem Stoff, sondern wird hier als ein Gemisch aus drei Hauptbestandteilen angesehen. Zur Ermittlung der Diffusionskoeffizienten $D_{j,g}$ für das Gasgemisch ist daher die Blanc-Gleichung [PPO00]

$$D_{j,g} = (1 - b_j) \cdot \left(\sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^3 \frac{b_k}{D_{j,k}} \right)^{-1}$$

anzuwenden, wodurch die Diffusion eines sich im Abgas des Kanalhohlraums befindlichen Stoffes j beschrieben wird. Die Größen b_k geben die darin enthaltenen Stoffanteile an.

Während der Diffusion der Abgasstoffe in die engen Poren des Washcoats kollidieren diese häufig mit den Porenwänden. Somit ist dieser Diffusionskoeffizient, je nach Porendurchmesser, um bis zu zwei Größenordnungen kleiner als im Fall der reinen Gasphase im Kanal. Aufgrund des im Katalysator vorhandenen mittleren Porendurchmessers d_p von 20 nm und dem annähernd konstanten Druck von 1 bar, liegt in den Poren näherungsweise die so genannte Knudsen-Diffusion [Fra02] vor:

$$D_{\text{Kn}} = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{R_g T_g}{2\pi M_g}} d_p.$$

Der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} , der zur Berechnung des im Kapitel 4.1.3 erläuterten Thiele-Moduls erforderlich ist, lässt sich mit Hilfe der Knudsen-Diffusion durch

$$D_{\text{eff}} \approx \frac{\varepsilon_p D_{\text{Kn}}}{\tau}$$

abschätzen. Hierbei bezeichnet ε_p die Porosität des Washcoats und τ den Tortuositätsfaktor, welcher den Grad der Komplexität eines Porensystems beschreibt. Für den Katalysator ist dieser $\tau = 3$.

Das in dieser Arbeit vorgestellte Modell soll in der Lage sein, das dynamische Verhalten eines Drei-Wege-Katalysators ab dem Zeitpunkt des Motorstarts nachzubilden.

Es muss somit sowohl die Kaltstartphase als auch die anschließende Warmphase des Katalysators richtig beschreiben. Dies stellt einen wesentlichen Unterschied zu den meisten in der Literatur vorhandenen Modellen dar, bei denen, je nach Zielsetzung, entweder ausschließlich die Kaltstart- oder aber nur die Warmphase betrachtet wird. Da jedoch gerade während der Kaltstartphase die meisten Schadstoffe in die Umwelt gelangen, soll diese hier, zusätzlich zur Warmphase, mit berücksichtigt werden. Im Modell lassen sich die beiden Phasen durch unterschiedliche Wärmeübertragungskoeffizienten α berücksichtigen. Während der Kaltstartphase des Katalysators gelangt das heiße Abgas des Motors mit den kalten Wänden der Wabenkanäle in Kontakt. Folglich kondensiert der im Abgas vorhandene Wasserdampf und es bildet sich an den Wänden eine dünne Wasserfilmschicht, welche für die Wärmeübertragung von Abgas zu Festkörper eine Isolierung darstellt. Sie kann durch einen geringeren Wärmeübertragungskoeffizienten infolge einer kleineren dimensionslosen Nusselt-Zahl berücksichtigt werden [CHZ00]:

$$\alpha = \frac{\kappa_g}{d_K} Nu \quad \text{mit} \quad Nu = 0,023 Pr^{0,4} Re^{0,8}.$$

Die Nusselt-Zahl Nu selbst ist eine Funktion der dimensionslosen Prandtl-Zahl Pr und der dimensionslosen Reynolds-Zahl Re , welche durch

$$Pr = \frac{\eta_g c_{p,g}}{\kappa_g} \quad \text{und} \quad Re = \frac{\dot{m}_g d_K}{\eta_g A}$$

definiert sind. Da sich die Temperaturabhängigkeiten der dynamischen Viskosität η_g , der spezifischen isobaren Wärmekapazität $c_{p,g}$ und der Wärmeleitfähigkeit κ_g des Abgases gegenseitig nahezu aufheben, kann die Prandtl-Zahl praktisch als temperaturunabhängig und somit als eine Konstante $Pr = 0,74$ angesehen werden [Bri06].

Während der anschließenden Erwärmung des Katalysators verdunstet die Wasser-schicht, bis schließlich sämtliche Wände der Wabenkanäle wieder vollständig getrocknet sind. Die Nusselt-Zahl und damit auch der Wärmeübertragungskoeffizient sind in der darauffolgenden Warmphase daher größer als in der Kaltstartphase und lauten

$$\alpha = \frac{\kappa_g}{d_K} Nu \quad \text{mit} \quad Nu = 0,571 \left(Re \frac{d_K}{z} \right)^{2/3}.$$

Im Modell erfolgt die Umschaltung zwischen den beiden Wärmeübertragungskoeffizienten, sobald die Festkörpertemperatur T_s die Sättigungstemperatur $T_{sät}$ des Wasserdampfs im Abgas überschreitet. Die in den beiden Gleichungen der Wärmeübertragungskoeffizienten auftretende Größe d_K entspricht einem Wabenkanaldurchmesser, der sich näherungsweise mittels

$$d_K = 2h \sqrt{\frac{\varepsilon_v}{\pi}}$$

berechnen lässt. Die Größe z entspricht der Stelle bzw. Position im Katalysator.

In ähnlicher Weise wie der Wärmeübertragungskoeffizient α können auch die Stoffaustauschkoeffizienten $k_{m,j}$ berechnet werden [CHZ00]:

$$k_{m,j} = \frac{D_{j,g}}{d_K} Sh.$$

Anstelle der Nusselt-Zahl ist die dimensionslose Sherwood-Zahl Sh mit

$$Sh = 0,705 \left(Re \frac{d_K}{z} \right)^{0,43} Sc_j^{0,56}$$

zu verwenden. Sie selbst wiederum ist eine Funktion von der ebenfalls dimensionslosen Schmidt-Zahl, welche sich gemäß

$$Sc_j = \frac{\eta_g}{\rho_g D_{j,g}}$$

ergibt. Ähnlich der Prandtl-Zahl heben sich die Temperaturabhängigkeiten der darin enthaltenen Größen näherungsweise gegenseitig auf, so dass sie als temperaturunabhängig und somit als konstant angesehen werden darf [Bri06]. Für die einzelnen Stoffe j sind die Werte der Schmidt-Zahl in Tabelle C.9 im Anhang aufgelistet.

Zusammenfassend sind nunmehr, bis auf die 13 präexponentiellen Konstanten B_i der Reaktionsraten, sämtliche im Katalysatormodell enthaltenen Parameter gegeben. Die noch unbekannt Parameter der präexponentiellen Konstanten sollen nun mit den bereits vorgestellten Optimierungsverfahren aus Messdaten identifiziert werden.

6.2.2 Parameteridentifikation

In den Anfängen der Katalysatoranalyse erfolgte die Bestimmung der unbekannt Parameter der Katalysatormodelle manuell, indem sie mittels „trial and error“ so lange von Hand verändert wurden, bis die gemessenen Konzentrationsverläufe annähernd mit den simulierten übereinstimmten. Dieses Procedere erforderte jedoch viel Erfahrung und nahm außerdem relativ viel Zeit in Anspruch, wobei die erzielten Ergebnisse darüber hinaus verhältnismäßig ungenau waren. Um den Einsatz von Katalysatormodellen in der Industrie zu fördern, musste daher die Parameteridentifikation systematisiert und die benötigte Zeit mittels Rechnerinsatz deutlich reduziert werden. Beides gelang durch die Umwandlung der Aufgabe der Parameterbestimmung in ein Optimierungsproblem, innerhalb dessen eine Gütefunktion in Abhängigkeit der Parameter zu optimieren ist. In [MWA92] wurde mittels Gradientenverfahren der erste Versuch unternommen, das dort verwendete stationäre Drei-Wege-Katalysatormodell methodisch zu identifizieren. Anschließend kam die-

ses Verfahren auch in [PS01] zur Identifikation der Parameter eines instationären Drei-Wege-Katalysatormodells zum Einsatz. In beiden Fällen gestaltete sich dieses Vorgehen allerdings äußerst schwierig, da es sich beim Gradientenverfahren um eine lokale Optimierung handelt und die Gütefunktion im Parameterraum durch die aufgrund der Modelle nichtlineare Abhängigkeit des Ausgangsfehlers von den Parametern viele lokale Optima aufweisen kann. Somit ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass das Verfahren in einem lokalen Optimum endet. Zur Überwindung dieser Schwäche wurde in [GS01] mit dem Genetischen Algorithmus erstmals eine globale Optimierung zur Identifikation eines sehr einfachen Drei-Wege-Katalysatormodells verwendet. Dieses Verfahren führte zu guten Resultaten, weshalb es in [PS04] aufgegriffen und die Parameter eines instationären Drei-Wege-Katalysatormodells damit identifiziert wurden.

Zur Identifikation der unbekanntenen Modellparameter kommt im Rahmen dieser Arbeit zunächst ein Genetischer Algorithmus zur globalen Optimierung zum Einsatz. Anschließend konnte das hieraus gewonnene Ergebnis als Startwert für eine lokale Optimierung mittels des Gradientenverfahrens benutzt werden, um so weitere mögliche Verbesserungen der Parameterschätzung zu erzielen. Eine Schwierigkeit der Genetischen Algorithmen besteht jedoch in der Vielzahl der Kenngrößen, mit denen der Anwender den Algorithmus auf das spezielle Optimierungsproblem anpassen sollte. Da sie sowohl die Effizienz als auch die Geschwindigkeit beeinflussen, müssen sie geeignet gewählt werden. Um diesen Aufwand zu minimieren und damit die Akzeptanz in der Industrie zu erhöhen, wird in dieser Arbeit anstelle eines Genetischen Algorithmus die Partikelschwarm-Optimierung zur globalen Optimierung vorgeschlagen. Sie ist auf einem Rechner leicht zu implementieren und besitzt nur wenige festzulegende Kenngrößen. Die hieraus erhaltene Lösung dient dann wiederum als Startvektor zur lokalen Optimierung mit dem Gradientenverfahren. Abschließend werden die bei den beiden Vorgehensweisen erzielten Ergebnisse miteinander verglichen.

Allen drei genannten Optimierungsverfahren ist eine geeignet zu optimierende Gütefunktion gemeinsam. Die hier formulierte Gütefunktion nutzt die am Ausgang des Katalysators experimentell ermittelten Messdaten der Konzentrationen von CO, HC, NO_x und O₂. Über diese in der Literatur üblichen Größen geht in die Gütefunktion hier auch die für das spätere Diagnoseverfahren entscheidende Messgröße der Abgastemperatur ein. Das Katalysatormodell soll nicht nur die Konzentrationen, sondern auch die Abgastemperatur exakt vorhersagen. Ziel der Optimierung ist es, die Fehler

$$e_j(t_k; \underline{\vartheta}) = y_j(t_k) - y_j^*(t_k; \underline{\vartheta})$$

zwischen den gemessenen $y_j(t_k)$ und den durch das Modell berechneten Ausgangsgrößen $y_j^*(t_k; \underline{\vartheta})$ durch Variation der unbekanntenen Parameter $\underline{\vartheta}$ zu minimieren. Der Index j steht für die Ausgangskonzentrationen von CO, HC, NO_x, O₂ und die Ausgangstemperatur T_g des Abgases. Somit wird der Fehler als Funktion des Parame-

tervektors $\underline{\vartheta}$ und der Zeit t beschrieben, wobei infolge der diskreten Datenerfassung auch hier diskrete Abtastzeitpunkte t_k betrachtet wurden. Der Parametervektor

$$\underline{\vartheta} = [B_1, B_2, \dots, B_{13}]^T$$

beinhaltet für die 13 im Modell berücksichtigten Reaktionen jeweils eine präexponentielle Konstante B_i . Aus der Division der gesamten Messdauer T_D durch die Abtastzeit T_A ergibt sich die Anzahl M von Messdaten einer bestimmten Ausgangsgröße. Die Fehler werden über die fünf Ausgangsgrößen und die Anzahl der vorliegenden Messdaten M zu einem Gesamtfehler aufsummiert und gemittelt. Die hier verwendete Gütefunktion weist somit folgende Gestalt auf:

$$J(\underline{\vartheta}) = \frac{1}{5} \frac{1}{M} \sum_{j=1}^5 \sum_{k=1}^M \delta_j \frac{[e_j(t_k; \underline{\vartheta})]^2}{[\tilde{y}_{j,max}(t_k)]^2} \longrightarrow \min . \quad (6.3)$$

Um zu gewährleisten, dass sich einerseits positive und negative Abweichungen nicht gegenseitig aufheben und andererseits größere Abweichungen stärker bestraft werden, wird anstelle des linearen Fehlers das Fehlerquadrat verwendet. Des Weiteren wird der Fehler noch durch $\tilde{y}_{j,max}(t_k)$ mit

$$\tilde{y}_{j,max}(t_k) = \max_{t_k} [y_j(t_k), y_j^*(t_k, \underline{\vartheta})]$$

dividiert, was also jeweils dem größeren Wert von gemessener oder berechneter Ausgangsgröße entspricht. Durch diese Normierung treten nur Werte in den festen Schranken von null und eins auf, was den Vorteil mit sich bringt, dass somit die Abweichungen der Konzentrationen und der Temperatur trotz unterschiedlicher Absolutwerte in der Gütefunktion gleich gewichtet werden. Möchte man dennoch die verschiedenen physikalischen Größen unterschiedlich stark gewichten, so stehen die zusätzlichen Parameter δ_j zur Verfügung, die nur die Bedingung

$$\sum_{j=1}^5 \delta_j = 5$$

erfüllen müssen. In dieser Arbeit wurden alle Größen durch die Faktoren $\delta_j = 1$ gleich gewichtet. Für den Genetischen Algorithmus sowie die Partikelschwarm-Optimierung, die, im Gegensatz zum Gradientenverfahren, nicht das Minimum, sondern das Maximum suchen, kann die Gütefunktion (6.3) in

$$\tilde{J}(\underline{\vartheta}) = 1 - J(\underline{\vartheta}) \quad (6.4)$$

umgewandelt werden. Über die Parameteridentifikation hinaus erlauben die beiden Gütefunktionen (6.3) und (6.4) eine objektive Bewertung der Qualität des Katalysatormodells. Ist die Identifizierung der Parameter erfolgreich abgeschlossen, kann das Katalysatormodell auch für Katalysatoren eines anderen Designs bzw. mit anderen

geometrischen Maßen verwendet werden, da die physikalischen Parameter im Modell entsprechend Kapitel 6.2.1 leicht angepasst werden können [PS04].

6.3 Messdaten zur Identifikation

Zur Identifikation der unbekannt Parameter benötigt man Messdaten, welche das Verhalten eines Katalysators während des typischen Fahrbetriebs beschreiben. Zur Generierung der hier verwendeten Messdaten wurde der NEFZ auf einem Motorprüfstand eines Industriepartners abgefahren. Wie bereits im Kapitel 2.1 näher erläutert, handelt es sich hierbei um einen sehr dynamischen Fahrzyklus, innerhalb dessen sämtliche in einem Katalysator stattfindenden physikalischen und chemischen Vorgänge angeregt werden. Den prinzipiellen Messaufbau des Motorprüfstands veranschaulicht Abbildung 6.5. Die Konzentrationen von CO, HC, NO_x und O₂ wurden

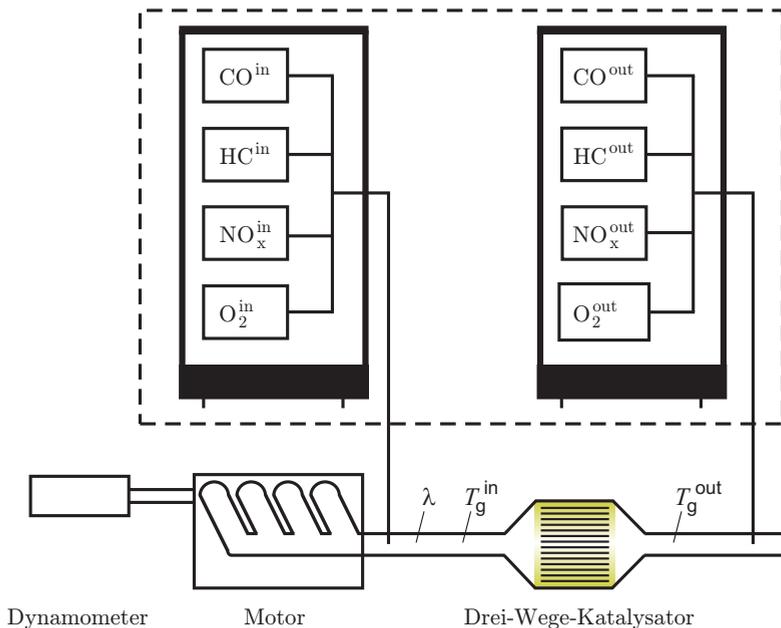
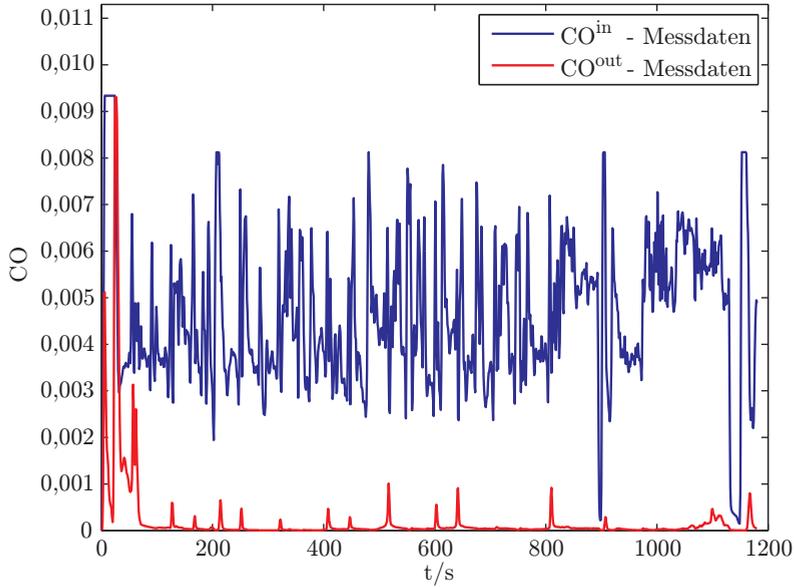


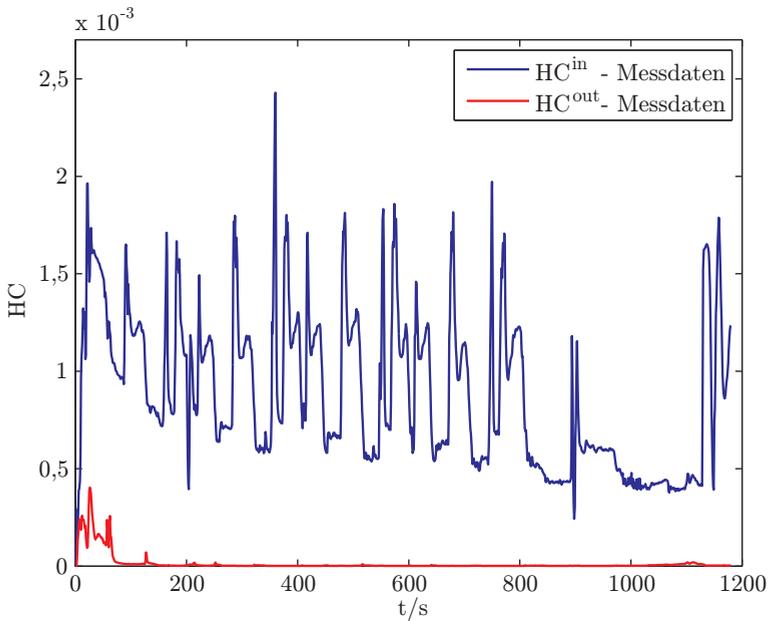
Abbildung 6.5: Messaufbau am Motorprüfstand

mit Gasanalytoren, die Abgastemperatur mit Temperatursensoren vor und hinter dem Katalysator gemessen. Die Datenerfassung erfolgte mit einer Abtastfrequenz f_A von einem Hertz. Auf Wunsch des Industriepartners wurden die in Abbildung 6.6 gezeigten Messergebnisse noch mit Normierungsfaktoren versehen.

Aus den Abbildungen 6.6(a) bis 6.6(c), welche die höheren Schadstoffeingangskonzentrationen (blau) im Vergleich zu den niedrigeren Ausgangskonzentrationen (rot)

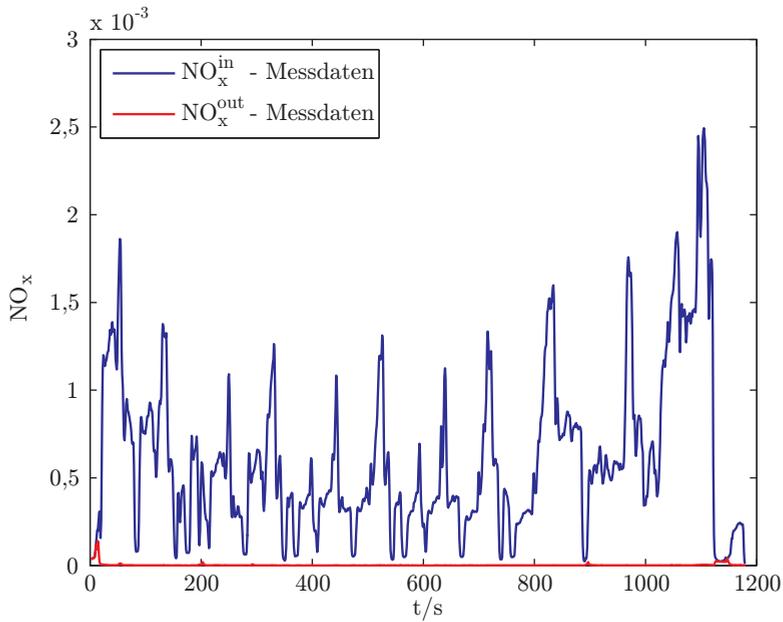
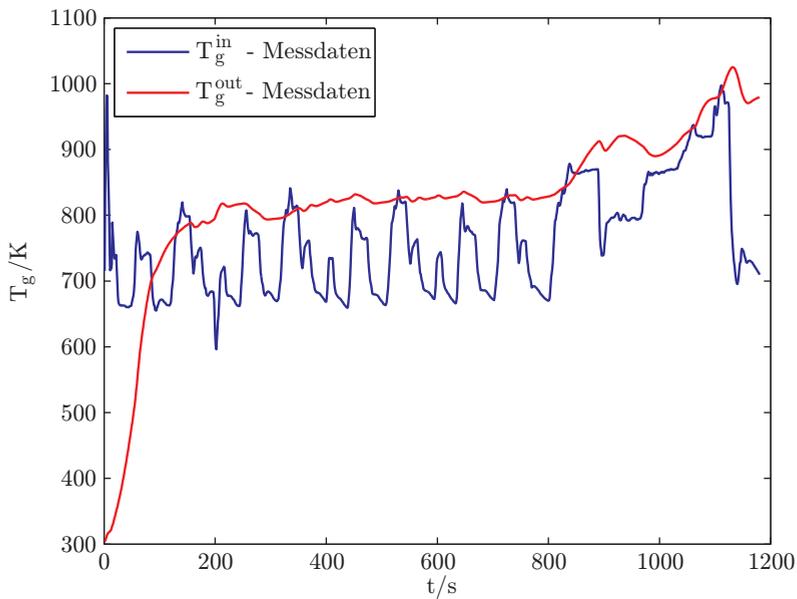


(a) CO-Konzentrationen am Ein- und Ausgang des Katalysators



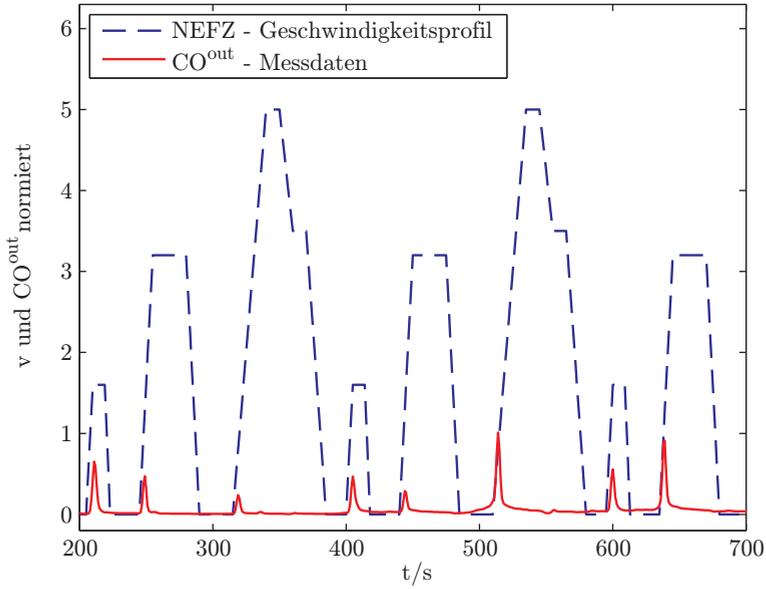
(b) HC-Konzentrationen am Ein- und Ausgang des Katalysators

Abbildung 6.6: Messgrößen zur Identifikation

(c) NO_x-Konzentrationen am Ein- und Ausgang des Katalysators

(d) Abgastemperatur am Ein- und Ausgang des Katalysators

Abbildung 6.6: Messgrößen zur Identifikation



(a) CO-Durchbrüche

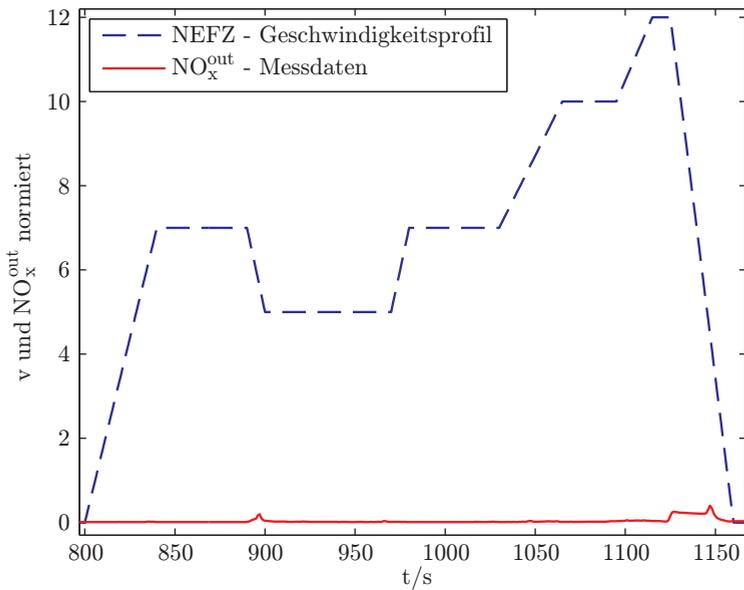
(b) NO_x-Durchbrüche

Abbildung 6.7: Durchbrüche der Schadstoffkonzentrationen

wiedergeben, wird die Leistungsfähigkeit eines Katalysators mit einer Konvertierungsrate von über 90% deutlich. Betrachtet man die ersten 780 Sekunden, die den Stadtverkehr des NEFZ beschreiben, so erkennt man das Erreichen der Anspringtemperatur von ca. $T_{\text{Ans}} = 525 \text{ K}$ nach etwa 60 s. Von diesem Zeitpunkt an bis 780 s nach Start des Motors sinken die Schadstoffkonzentrationen nahezu auf null und es treten lediglich so genannte Schadstoffdurchbrüche auf. Ursache hierfür ist zum einen das beim Beschleunigen des Fahrzeugs „angefettete“ Luft/Kraftstoff-Gemisch ($\lambda < 1$), wodurch zur vollständigen Oxidation des Kohlenstoffmonoxids und der Kohlenwasserstoffe nicht genügend Sauerstoff im Katalysator zur Verfügung steht. Zum anderen wird, um Kraftstoff zu sparen, beim Abbremsen des Fahrzeugs dem Gemisch weniger Kraftstoff zugeführt ($\lambda > 1$). In der Folge tritt dann ein Sauerstoffüberschuss auf, weshalb nicht alle Stickoxide ihren gebundenen Sauerstoff abgeben können. In den Abbildungen 6.7(a) und 6.7(b) sind in einem Ausschnitt die Konzentrationen (rot) und das NEFZ-Geschwindigkeitsprofil (blau) als normierte Größen gleichzeitig dargestellt. Sie zeigen das Ansteigen der CO-Konzentrationen beim Beschleunigen und der NO_x -Konzentrationen beim Verzögern des Automobils. Während dieser Zeit ist die Sauerstoffspeicherfähigkeit des Ceroxids nicht in der Lage, den großen Sauerstoffmangel bzw. -überschuss auszugleichen. Im Außerortsbereich des NEFZ, zwischen 780 s und 1180 s, steigen die Emissionen aufgrund des hohen Abgas-Massenstroms wieder leicht an. Erkennen lässt sich dies anhand der Abbildungen 6.6(a) bis 6.6(c), etwa zum Zeitpunkt $t = 1100 \text{ s}$, wo die Ausgangskonzentrationen nicht nur für einen kurzen Peak, sondern für einen längeren Zeitraum von null verschieden sind. Abbildung 6.6(d) zeigt die Verläufe der Abgastemperaturen am Ein- und Ausgang des Katalysators, wobei die Ausgangstemperatur infolge der exothermen chemischen Reaktionen im Katalysator weitgehend über der am Eingang liegt. Sie ist aufgrund des Wärmeaustauschs mit dem Festkörper zusätzlich geglättet. Ab $t = 780 \text{ s}$ ist infolge der durch den NEFZ bedingten Geschwindigkeitszunahme, wodurch der Außerortsverkehr nachgebildet werden soll, ein Anstieg der Abgastemperatur zu erkennen.

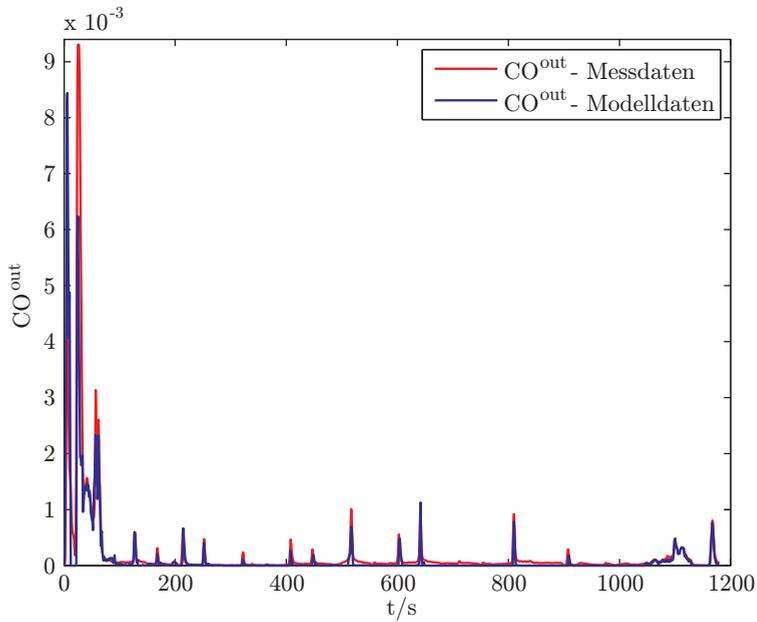
6.4 Ergebnisse der Modellidentifikation

Die Identifikation der unbekannt Parameter ergab hinsichtlich der Übereinstimmung zwischen Mess- und Modelldaten für das Verfahren der Partikelschwarm-Optimierung mit $J(\underline{\vartheta}) = 96,6\%$ ein leicht besseres Ergebnis als beim Genetischen Algorithmus mit $J(\underline{\vartheta}) = 96,3\%$. Darüber hinaus ist die Partikelschwarm-Optimierung aufgrund der geringeren Anzahl durch den Benutzer zu wählender Kenngrößen in der Praxis einfacher anwendbar. Eine weitere Verbesserung brachte der anschließende Einsatz des Gradientenverfahrens, so dass sich bei Verwendung des Ergebnisses der Partikelschwarm-Optimierung als Startvektor das Gütemaß auf $J(\underline{\vartheta}) = 97,6\%$ und beim Genetischen Algorithmus auf $J(\underline{\vartheta}) = 97,4\%$ erhöhte. In Tabelle C.10 im

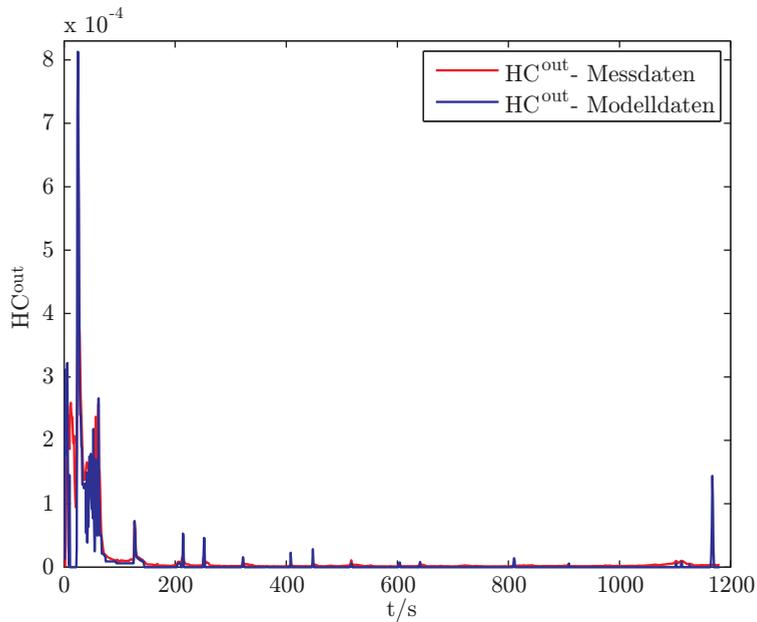
Anhang sind die als bestes Ergebnis erzielten Werte der 13 identifizierten präexponentiellen Koeffizienten B_i aufgelistet.

In den Abbildungen 6.8(a) bis 6.8(g) sind Vergleiche zwischen den durch das identifizierte Modell berechneten und den gemessenen Verläufen dargestellt. Es zeigt sich eine große Übereinstimmung zwischen Mess- (rot) und Modelldaten (blau), was auch anhand der Ausschnitte der HC-Emissionen in Abbildung 6.8(c) und Abbildung 6.8(d) deutlich wird. Das Modell gibt sowohl sämtliche Konzentrationen mit ihren Durchbrüchen als auch die Abgastemperatur sehr gut wieder, wobei die Ergebnisse der CO-Konzentrationen etwas besser als die der HC- und NO_x -Konzentrationen sind. Erklären lässt sich dies durch die vielen verschiedenen im Abgas enthaltenen Kohlenwasserstoff-Verbindungen, die lediglich durch zwei Komponenten approximiert werden. Propen (C_3H_6) repräsentiert hierbei die „schnellen“ und Propan (C_3H_8) die „langsamen“ Kohlenwasserstoffe. Die NO_x werden sogar ausschließlich durch das NO modelliert, wobei hier ein fehlender, im Rahmen der CO- und HC-Reaktionen auftretender Hemmungsterm hinzu kommt. Eine diesbezügliche Verbesserung könnte daher die Berücksichtigung des im Kapitel 4.1.3 vorgestellten Hemmungsterms (4.7) bringen. Hierauf soll in dieser Arbeit jedoch angesichts der späteren On-Board-Diagnose und der damit verbundenen geringen verfügbaren Rechenzeit sowie der bereits auch so erzielten sehr guten Ergebnisse verzichtet werden. Die hohe Genauigkeit, mit der das Modell darüber hinaus das Phänomen der Sauerstoffspeicherefähigkeit eines Katalysators durch die darin enthaltenen Reaktionen der Sauerstoffspeicherung und -abgabe beschreibt, wird durch die nahezu exakte Vorhersage der Schadstoffdurchbrüche bestätigt.

Abbildung 6.8(f) zeigt einen Vergleich der für die Diagnose wichtigen Abgastemperatur am Ausgang des Katalysators. Wie der vergrößerte Ausschnitt in Abbildung 6.8(g) verdeutlicht, sind bis auf die anfängliche Abweichung auch hier die Mess- und Modelldaten nahezu identisch. Die bis zum Zeitpunkt $t = 85\text{ s}$ auftretenden Abweichungen kommen einerseits dadurch zustande, dass die Messung der Abgastemperatur nicht unmittelbar am Eingang, sondern im Abgasrohr ca. 9 cm vor dem Katalysator erfolgte. Dadurch ist die für eine eindeutige Lösung der Differentialgleichung erforderliche Eingangstemperatur T_g^{in} zum Zeitpunkt $t = 0\text{ s}$ infolge der Wärmestrahlung des Rohres nicht exakt bekannt. Andererseits treten zu Beginn des Fahrzyklus im Katalysator Abgasverwirbelungen auf, die in einem eindimensionalen Modell nicht abgebildet werden können. Diese Temperaturabweichung hat aufgrund der starken Kopplung der partiellen Differentialgleichungen auch einen negativen Einfluss auf die Berechnung der Konzentrationen. Folglich treten zu Beginn des NEFZ bei ihnen ebenfalls größere Abweichungen auf als während des restlichen Fahrzyklus. Der Versuch, T_g^{in} ($t = 0\text{ s}$) als eine weitere unbekannte Größe mit zu identifizieren, brachte wegen der Vielzahl an Parametern und somit an Freiheitsgraden keine Verbesserung.

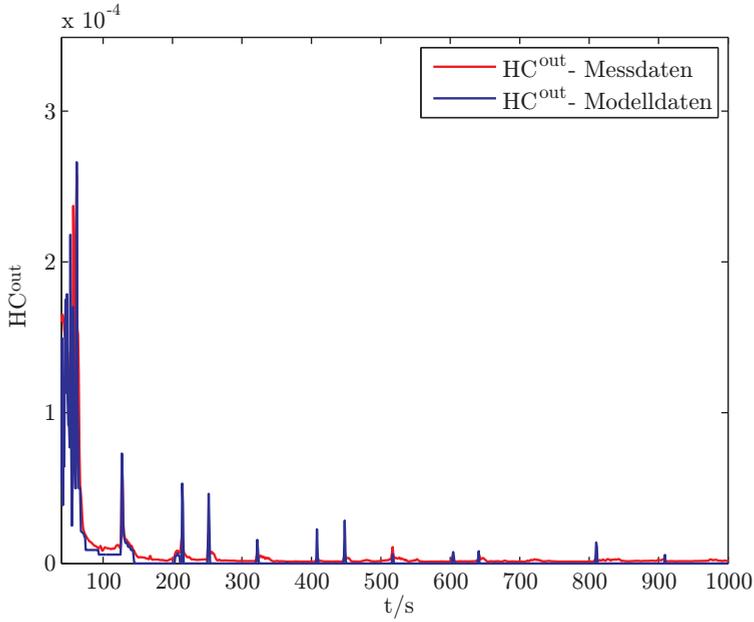


(a) Vergleich von Messung und identifiziertem Modell der CO-Emissionen

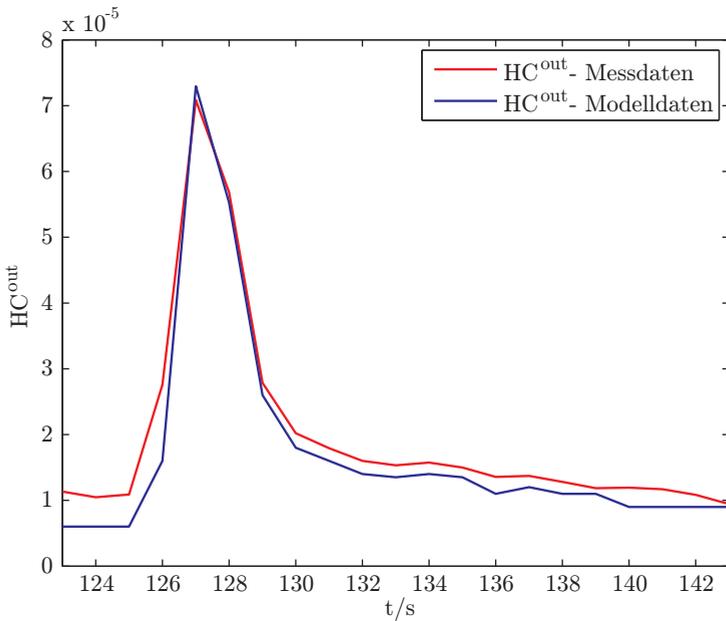


(b) Vergleich von Messung und identifiziertem Modell der HC-Emissionen

Abbildung 6.8: Vergleich der Größen von Messung und identifiziertem Modell

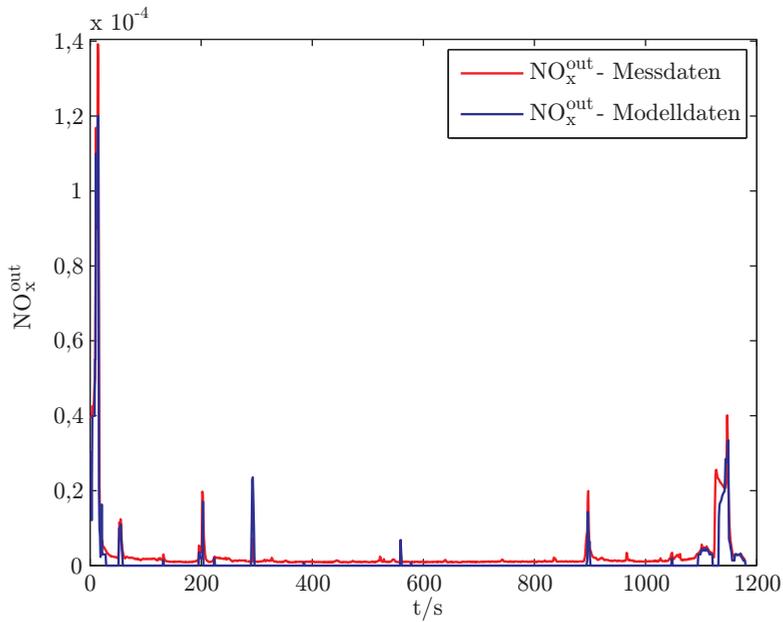
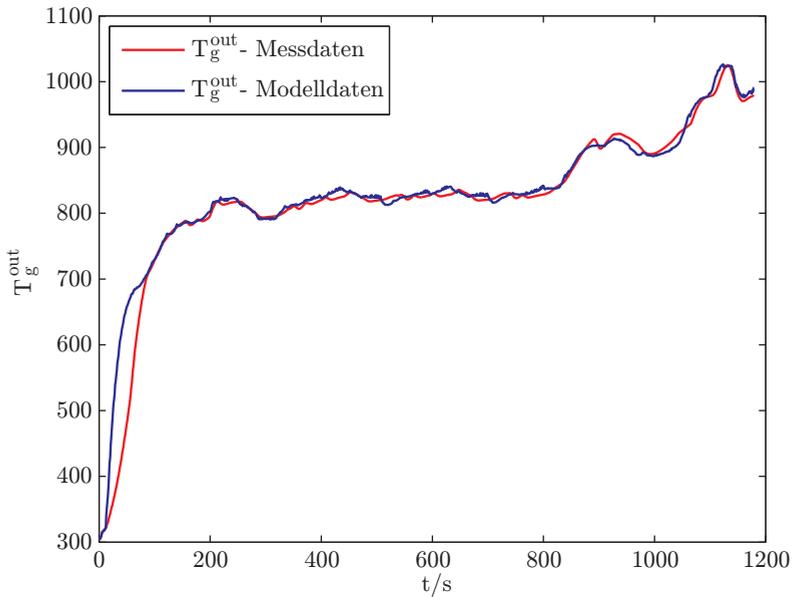


(c) Ausschnitt aus dem Vergleich der HC-Emissionen



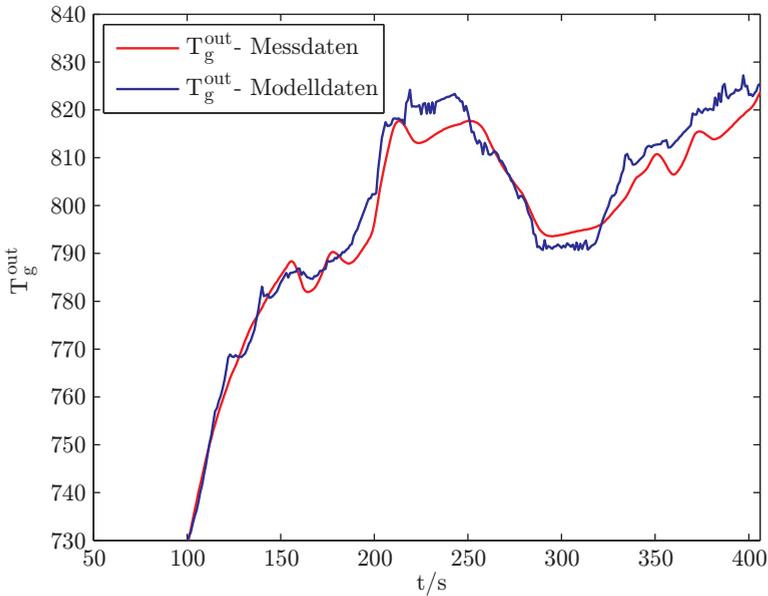
(d) Vergrößerter Ausschnitt aus dem Vergleich der HC-Emissionen

Abbildung 6.8: Vergleich der Größen von Messung und identifiziertem Modell

(e) Vergleich von Messung und identifiziertem Modell der NO_x-Emissionen

(f) Vergleich von Messung und identifiziertem Modell der Abgastemperaturen

Abbildung 6.8: Vergleich der Größen von Messung und identifiziertem Modell



(g) Ausschnitt aus dem Vergleich der Abgastemperaturen

Abbildung 6.8: Vergleich der Größen von Messung und identifiziertem Modell

Aufgrund fehlender Angaben der Materialeigenschaften des Abgasrohres konnte die Wärmestrahlung auch nicht im Modell berücksichtigt werden. Betrachtet man allerdings den übrigen Temperaturverlauf nach den ersten 85 Sekunden, so tritt zwischen den Mess- und den Modelldaten nur noch eine maximale Abweichung von 2,4% auf.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass das identifizierte Katalysatormodell trotz der stark reduzierten Modellordnung das reale Verhalten mit einer sehr bemerkenswerten Genauigkeit nachbildet. Somit kann es für die im nächsten Kapitel vorgestellte modellbasierte On-Board-Diagnose eingesetzt werden.

6.5 Zusammenfassung

Mit dem im Kapitel 5 vorgestellten reduzierten physikalisch-chemischen Katalysatormodell, welches Alterungseffekte mit berücksichtigt, wurde die grundsätzliche Struktur des dynamischen Systems festgelegt. In diesem Kapitel erfolgte nunmehr die Bestimmung der darin enthaltenen Parameter. Ihre überwiegende Mehrheit lässt sich aus den Angaben des Herstellers durch geometrische oder thermodynamische Überlegungen herleiten. Aufgrund der Vereinfachung der chemischen Reaktionen

besitzt das Modell darüber hinaus aber auch noch 13 unbekannte, in den Reaktionsraten auftretende Parameter in Form von präexponentiellen Konstanten B_i . Sie galt es zu identifizieren, wofür die Aufgabenstellung in ein Optimierungsproblem umgewandelt und adäquate Optimierungsverfahren gewählt wurden. Diese benötigen eine geeignete Gütefunktion, die zunächst bestimmt werden musste. Die hier eingesetzte Gütefunktion ist eine zwischen gemessenen und vom Modell berechneten Ausgangsgrößen auftretende Summe von Fehlerquadraten, wobei sie als Ausgangsgrößen die Konzentrationen von CO, HC, NO_x und O₂ sowie die für die spätere Diagnose wichtige Temperatur des Abgases verwendet. Die erforderlichen Messdaten stammen von einem Motorprüfstand eines Industriepartners, mit dem der Neue Europäische Fahrzyklus abgefahren wurde. Da der Suchraum viele lokale Extrema aufweist, kamen in dieser Arbeit als Optimierungsverfahren ein Genetischer Algorithmus und die Partikelschwarm-Optimierung zur globalen Optimierung zum Einsatz. Ihre Ergebnisse dienten anschließend als Startwerte einer lokalen Optimierung mit dem Gradientenverfahren, um weitere Verbesserungen zu erzielen. Die in der Praxis leichter handhabbare Partikelschwarm-Optimierung führte dabei zu leicht besseren Ergebnissen als der verwendete Genetische Algorithmus. Ein Vergleich der durch das identifizierte Modell berechneten und gemessenen Verläufe zeigt eine sehr große Übereinstimmung zwischen Mess- und Modelldaten. Da das Modell sowohl sämtliche Konzentrationen als auch die Abgastemperatur mit einer bemerkenswerten Genauigkeit wiedergibt, ist es für die folgende modellbasierte On-Board-Diagnose geeignet.

Kapitel 7

Modellbasierte Katalysator diagnose

In diesem Kapitel werden zwei neue modellbasierte Diagnoseverfahren für Drei-Wege-Katalysatoren vorgestellt, von denen das eine auf einem Vergleich mit einem „Grenzkatalysator“ und das andere auf einer Zustandsschätzung beruht. Grundlage beider Diagnoseverfahren ist das in dieser Arbeit entwickelte und identifizierte Katalysatormodell in Zustandsraumdarstellung (siehe Gleichungen (5.26) und (5.27))

$$\dot{\underline{x}} = \underline{f}(\underline{x}, \underline{u}) \quad \text{Zustandsdifferentialgleichung,} \quad (7.1)$$

$$y = \underline{c}^T \underline{x} \quad \text{Ausgangsgleichung.} \quad (7.2)$$

Der darin auftretende Zustandsvektor \underline{x} setzt sich aus den drei Schadstoffkonzentrationen $\varsigma_{g,\text{CO}}$, $\varsigma_{g,\text{HC}}$ und $\varsigma_{g,\text{NO}}$ am Ausgang des Katalysators, den Temperaturen des Abgases T_g und des Festkörpers T_s entlang des Katalysators sowie der aktiven Oberfläche A_{akt} zusammen und besitzt für vier diskrete Ortspunkte folgende Gestalt:

$$\underline{x} = [\varsigma_{g,\text{CO}}(z_3), \varsigma_{g,\text{HC}}(z_3), \varsigma_{g,\text{NO}}(z_3), T_g(z_1), \dots, T_g(z_3), T_s(z_0), \dots, T_s(z_3), A_{akt}]^T$$

Hierbei stellt z_0 die diskrete Stelle am Eingang und z_3 jene am Ausgang des Katalysators dar. Infolge der $N_z = 11$ Zustände handelt es sich um ein Modell 11. Ordnung. Als messbare bzw. berechenbare Größen beinhaltet der Eingangsvektor \underline{u} die Abgastemperatur und den Abgasmassenstrom. Kennfelder oder ein im Kapitel 4.3 entwickeltes physikalisches Modell ermöglichen die Bestimmung der Konzentrationen am Eingang des Katalysators. Die Zustandsdifferentialgleichung (7.1) lässt sich für beliebige Zeitpunkte mit einem ODE-Solver (Ordinary Differential Equation System Solver) lösen. Aus dem numerischen Lösungsverfahren ergibt sich eine zeitdiskrete Lösung der Zustandsgleichungen in bestimmten Zeitpunkten t_k . Als Darstellung der

Zustandsgleichungen in diskreter Zeit erhält man

$$\underline{x}_{k+1} = \underline{f}(\underline{x}_k, \underline{u}_k) + \underline{H} v_k, \quad (7.3)$$

$$y_k = \underline{c}^T \underline{x}_k + w_k. \quad (7.4)$$

In den Gleichungen (7.3) und (7.4) treten im Vergleich zu (7.1) und (7.2) zusätzlich die Größen v und w auf. Der Vektor v entspricht einem additiven, mittelwertfreien, weißen Gaußschen System- bzw. Prozessrauschen mit der positiv definiten Kovarianzmatrix $\underline{P}_{vv} = E\{v v^T\}$, welches die Gleichung (7.3) anregt und zur Berücksichtigung von eventuellen Modellungenauigkeiten dient. Die Matrix \underline{H} stellt die Eingangsmatrix dieses Systemrauschens dar. Durch die skalare Größe w wird in der Ausgangsgleichung (7.4) ein zusätzlich angenommenes additives mittelwertfreies, weißes Gaußsches Messrauschen mit der Varianz $P_{ww} = E\{w^2\}$ wiedergegeben. Die Rauschprozesse selbst werden zueinander als unkorreliert angenommen. Trifft dies nicht zu, ist zusätzlich ein Formfilter erforderlich. Der Vektor $\underline{c}^T = [0, \dots, 0, 1, 0, \dots, 0]$ wählt das Element des Zustandsvektors aus, welches die Abgastemperatur $T_g(z_3)$ direkt am Ausgang des Katalysators repräsentiert. Zur Diagnose erfolgt dann ein Vergleich dieser Größe mit der gemessenen Ausgangstemperatur des Abgases. Während das erste Diagnoseverfahren, zur Prüfung der Funktionsfähigkeit des Katalysators, sich an einem so genannten „Grenzkatalysator“ orientiert und diesen Vergleich direkt verwendet, werden beim zweiten Diagnoseansatz die restlichen Zustände und insbesondere die Ausgangskonzentrationen sowie die katalytisch aktive Oberfläche A_{akt} – welche ein Maß für die Alterung des Katalysators darstellt – aus dem Vergleich der beiden Ausgangstemperaturen mittels eines Zustandsschätzers geschätzt. Im Folgenden werden zunächst die neuen Diagnoseverfahren näher erläutert und anschließend im Kapitel 7.4 die damit erzielten Ergebnisse präsentiert.

7.1 Verwendung eines „Grenzkatalysators“

Abbildung 7.1 zeigt die Idee des Diagnoseverfahrens unter Verwendung des Modells eines „Grenzkatalysators“. Unter einem solchen „Grenzkatalysator“ versteht man einen Katalysator, welcher die gesetzlichen Emissionsgrenzen gerade noch einhält. Das zugehörige Modell liefert das im Kapitel 5 hergeleitete reduzierte Katalysatoralterungsmodell, in dem die Differentialgleichung (5.25) für die aktive Oberfläche A_{akt} durch den festen Wert $A_{akt} = 0,55 \cdot A_{akt,neu}$ ersetzt ist. Letzterer wurde mit Hilfe von Simulationen ermittelt, bei denen in jedem Durchlauf des NEFZ die aktive Oberfläche solange verringert wurde, bis die gesetzlichen Emissionsgrenzen nicht mehr eingehalten werden konnten. Zur Diagnose wird während des dynamischen Fahrbetriebs die Abgastemperatur mittels eines hinter dem Katalysator angebrachten Temperatursensors fortlaufend gemessen und mit der durch das Modell berechneten

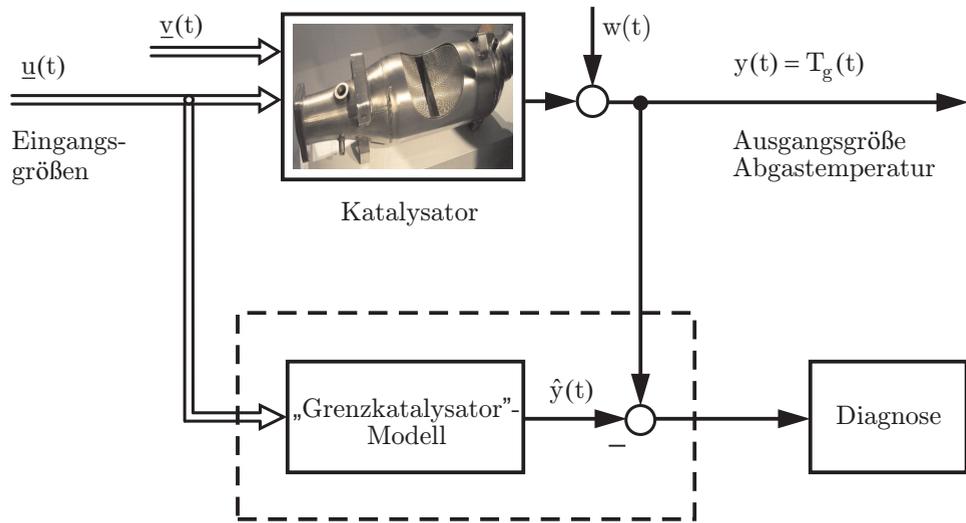


Abbildung 7.1: Diagnoseverfahren mit Hilfe eines „Grenzkatalysator“-Modells

Temperatur verglichen. Der Katalysator gilt solange als funktionsfähig, bis die gemessene Abgastemperatur die Modelltemperatur unterschreitet. In einem realen Katalysator finden dann nicht mehr genügend exotherme chemische Reaktionen statt, um die gesetzlichen Schadstoffgrenzwerte einzuhalten. Aufgrund der Tatsache, dass ein direkter Zusammenhang zwischen der Effizienz des Katalysators und der bei den chemischen Reaktionen entstehenden Wärmeenergie besteht, lässt sich zusätzlich aus der Differenz der beiden Temperaturen qualitativ auf den aktuellen Zustand des Katalysators schließen. Eine bessere Methode hierfür bietet jedoch das einen Zustandsschätzer enthaltende zweite Diagnoseverfahren, das im nächsten Abschnitt vorgestellt wird. Zur Zustandsschätzung kommen dabei in dieser Arbeit einerseits die Moving Horizon Estimation und andererseits ein Sigma-Punkt-Kalman-Filter zum Einsatz.

7.2 Zustandsschätzung mittels Moving Horizon Estimation

Den Grundgedanken der modellbasierten Katalysatoridiagnose mittels der Moving Horizon Estimation (abgekürzt MHE, Zustandsschätzung mit gleitendem Horizont) veranschaulicht Abbildung 7.2. Die MHE liefert eine Schätzung des aktuellen Zustands, so dass ein Ausgleichsproblem durch Optimierung auf einem sich mitbewegenden, in der Vergangenheit liegenden Zeithorizont gelöst wird.

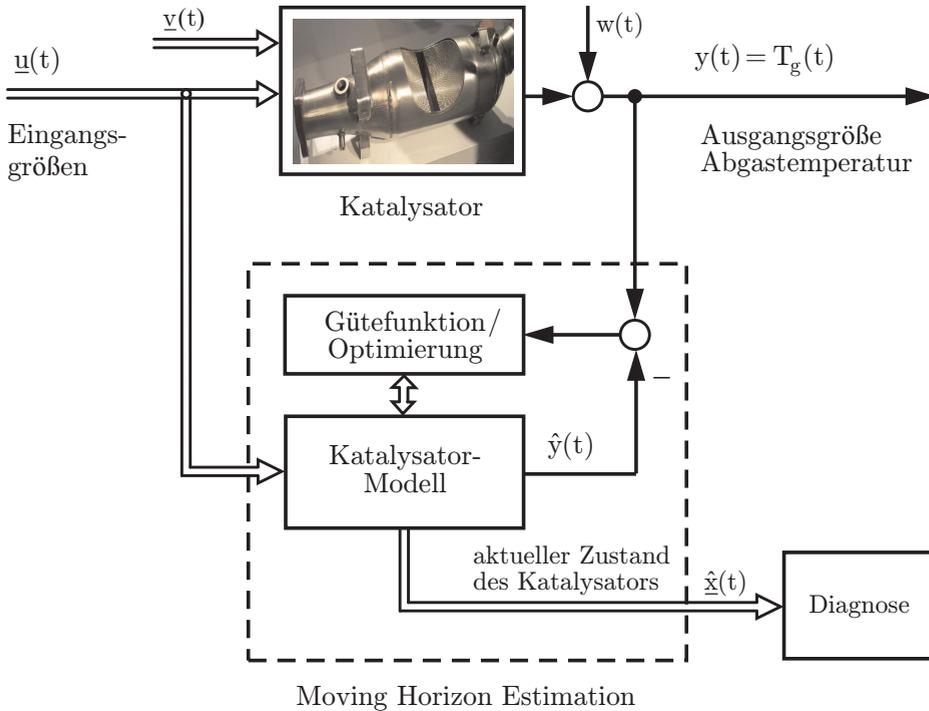


Abbildung 7.2: Diagnoseverfahren mittels Moving Horizon Estimation

Hierfür sind zum momentanen Zeitpunkt t_k der aktuelle Messwert $y(t_k)$ sowie N in der Vergangenheit liegende Messwerte $y(t_{k-N}), \dots, y(t_{k-1})$ erforderlich. Die Länge des Schätzhorizonts beträgt somit $T_E = t_k - t_L$, wobei $L := k - N$ definiert wurde. Neben den Messwerten der Ausgangsgrößen werden weiterhin die Eingangsgrößen $\underline{u}(t)$ auf dem Schätzhorizont $t \in [t_L, t_k]$ als bekannt angenommen. Unter diesen Voraussetzungen sowie der quadratischen 2-Norm $\|\underline{A}\underline{x}\|_2^2 = \underline{x}^T \underline{A}^T \underline{A} \underline{x} =: \|\underline{A}\underline{x}\|^2$ besitzt das zum aktuellen Zeitpunkt t_k zu lösende Ausgleichsproblem folgende Gütefunktion:

$$\min_{\underline{x}(t)} \left\{ \|\underline{M}_L(\underline{x}(t_L) - \bar{\underline{x}}_L)\|^2 + \sum_{i=L}^k \|W(y(t_i) - \underline{c}^T \underline{x}(t_i))\|^2 \right\} \quad (7.5)$$

mit den Nebenbedingungen:

$$\dot{\underline{x}}(t) = \underline{f}(\underline{x}(t), \underline{u}(t)), \quad t \in [t_L, t_k], \quad (7.6)$$

$$\underline{0} \leq \underline{x}(t). \quad (7.7)$$

Ziel ist es, die Abweichungen zwischen der gemessenen und der durch das Modell berechneten Abgastemperatur mittels Adaption des Zustandsvektors zu minimieren.

Die erste Nebenbedingung (7.6) fordert hierbei, dass das gesuchte $\underline{x}(t)$ die Zustandsdifferentialgleichung (7.1) des Modells erfüllt. Darüber hinaus lässt die MHE die Berücksichtigung der Ungleichungsnebenbedingungen (7.7) zu, die im vorliegenden Fall dafür Sorge tragen, dass die Konzentrationen, (absoluten) Temperaturen und die aktive Oberfläche nur physikalisch sinnvolle Werte größer oder gleich null annehmen. Die Differenz zwischen gemessener und durch das Modell berechneter Ausgangsgröße wird in (7.5) zusätzlich mit dem Faktor $W = 1/\sqrt{P_{ww}}$ gewichtet, wobei P_{ww} die Varianz des Messrauschens ist. Der erste Summand

$$\|\underline{M}_L(\underline{x}(t_L) - \underline{\bar{x}}_L)\|^2 \quad (7.8)$$

stellt ein Anfangsgewicht mit der aus der Cholesky-Zerlegung $\underline{M}_L \underline{M}_L^T = \underline{P}_{\underline{x}\underline{x}}^{-1}(t_L)$ resultierenden Gewichtungsmatrix \underline{M}_L dar, wobei $\underline{P}_{\underline{x}\underline{x}}(t_L)$ der Kovarianzmatrix und $\underline{\bar{x}}_L$ dem Erwartungswert von $\underline{x}(t_L)$ entspricht. Das Anfangsgewicht (7.8) erfüllt somit den Wunsch nach Berücksichtigung noch weiter in der Vergangenheit liegenden Informationen als t_L . Aus theoretischer Sicht wäre die so genannte „arrival cost“-Funktion $\sum_{i=-\infty}^{L-1} \|W(y(t_i) - \underline{c}^T \underline{x}(t_i))\|^2$ hierfür das ideale Anfangsgewicht, die sich jedoch aufgrund des unendlich langen Horizonts nicht berechnen lässt. Zudem sollen die in der Vergangenheit liegenden unendlich vielen Messinformationen auch kein unendlich hohes Gewicht bekommen, weshalb als Anfangsgewicht (7.8) gewählt wurde. Der darin enthaltene Erwartungswert $\underline{\bar{x}}_L$ sowie die Kovarianzmatrix $\underline{P}_{\underline{x}\underline{x}}(t_L)$ bzw. \underline{M}_L stellen aber noch unbekannte, zu bestimmende Größen dar. Ein in der Praxis hierfür häufig genutzter Ansatz verwendet die so genannte „geglättete Schätzung“ mit $\underline{\bar{x}}_L = \underline{x}^*(t_L)$, bei der der Erwartungswert mit der Lösung des Ausgleichsproblems auf dem Horizont $[t_{L-1}, t_{k-1}]$ gleich gesetzt wird und die Gewichtungsmatrix $\underline{M}_L = \underline{M}_{L-1}$ unverändert bleibt. Da dies jedoch zu einer impliziten Doppelgewichtung der im Intervall $[t_L, t_{k-1}]$ liegenden Messungen im Rahmen des neuen Problems auf dem Horizont $[t_L, t_k]$ führt, wird in [DKBS06] von diesem Vorgehen nachdrücklich abgeraten. Zur Ermittlung von $\underline{\bar{x}}_L$ und \underline{M}_L wird dort ein anderes, auf der Linearisierung eines Teilproblems auf dem Intervall $[t_{L-1}, t_L]$ beruhendes Vorgehen vorgeschlagen, welches nun kurz beschrieben werden soll.

7.2.1 Anfangsgewichtsbestimmung

Zur Bestimmung des Anfangsgewichts ist das Problem (7.5) bis (7.7) zunächst auf einem um einen Abtastschritt verlängerten Horizont $[t_{L-1}, t_k]$ zu betrachten. Mit dem Ziel, ein Anwachsen des Schätzhorizonts zu verhindern, wird es in ein äquivalentes Problem für einen neuen, verkürzten Horizont $[t_L, t_k]$ umgewandelt. Das Anfangsgewicht sowie die im Intervall $[t_{L-1}, t_L]$ befindliche Information mit der darin enthaltenen Messung $y(t_{L-1})$ müssen dafür in einem neuen Anfangsgewicht zum

Zeitpunkt t_L zusammengefasst werden. Somit ist das neue Anfangsgewicht die Lösung des nichtlinearen Optimierungsproblems

$$E(\underline{x}(t_L)) = \min_{\underline{x}(t_{L-1})} \left\{ \|\underline{M}_{L-1}(\underline{x}(t_{L-1}) - \bar{\underline{x}}_{L-1})\|^2 + \|W(y(t_{L-1}) - \underline{c}^T \underline{x}(t_{L-1}))\|^2 \right\}$$

mit der Nebenbedingung:

$$\underline{0} = \underline{x}(t_L) - \underline{x}(t_L; \underline{x}(t_{L-1})),$$

wobei $\underline{x}(t_L; \underline{x}(t_{L-1}))$ die Lösung der Zustandsdifferentialgleichung im Zeitintervall $t \in [t_{L-1}, t_L]$ mit dem Anfangswert $\underline{x}(t_{L-1})$ bezeichnet. Dieses nichtlineare Problem ist analytisch nicht lösbar, weshalb in [DKBS06] ein etwas modifiziertes Anfangsgewicht der Form

$$E_1(\underline{x}(t_L)) = \min_{\underline{x}(t_{L-1})} \left\{ \|\underline{M}_{L-1}(\underline{x}(t_{L-1}) - \bar{\underline{x}}_{L-1})\|^2 + \|W(y(t_{L-1}) - \underline{c}^T \underline{x}(t_{L-1}))\|^2 + \|\underline{V}(\underline{x}(t_L) - \underline{x}(t_L; \underline{x}(t_{L-1})))\|^2 \right\}$$

vorgeschlagen wurde, bei dem die Gleichungsnebenbedingung durch einen quadratischen Strafterm ersetzt ist. Die auftretende Gewichtungsmatrix \underline{V} resultiert aus der Cholesky¹-Zerlegung der inversen Kovarianzmatrix des bereits erwähnten Systemrauschens $\underline{V}\underline{V}^T = \underline{P}_{vv}^{-1}$. Da das modifizierte Anfangsgewicht infolge der nichtlinearen Funktion $\underline{x}(t_L; \underline{x}(t_{L-1}))$ analytisch nicht darstellbar ist, gilt es unter Verwendung der numerisch zu berechnenden Jacobi²-Matrix

$$\underline{X}_{L-1} = \left. \frac{\partial \underline{x}(t_L; \underline{x}(t_{L-1}))}{\partial \underline{x}(t_{L-1})} \right|_{\underline{x}(t_{L-1}) = \underline{x}^*(t_{L-1})},$$

eine Linearisierung um die beste verfügbare Schätzung $\underline{x}^*(t_{L-1})$ durchzuführen:

$$\underline{x}(t_L; \underline{x}(t_{L-1})) \approx \underline{x}(t_L; \underline{x}^*(t_{L-1})) + \underline{X}_{L-1}(\underline{x}(t_{L-1}) - \underline{x}^*(t_{L-1})) =: \tilde{\underline{x}}(t_L).$$

Hierdurch ist es nunmehr möglich, $E_1(\underline{x}(t_L))$ in ein analytisch lösbares lineares Ausgleichsproblem der Gestalt

$$E_2(\underline{x}(t_L)) = \min_{\underline{x}(t_{L-1})} \left\| \begin{bmatrix} \underline{M}_{L-1}(\underline{x}(t_{L-1}) - \bar{\underline{x}}_{L-1}) \\ W(y(t_{L-1}) - \underline{c}^T \underline{x}(t_{L-1})) \\ \underline{V}(\underline{x}(t_L) - \tilde{\underline{x}}(t_L)) \end{bmatrix} \right\|^2$$

¹André-Louis Cholesky, *15. Oktober 1875 in Montguyon; †31. August 1918 in Nordfrankreich; Mathematiker; Vermessungsoffizier

²Carl Gustav Jacob Jacobi, *10. Dezember 1804 in Potsdam; †18. Februar 1851 in Berlin; Mathematiker; Ordentliches Mitglied der Preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

zu transformieren und wie folgt umzuschreiben:

$$E_2(\underline{x}(t_L)) = \min_{\underline{x}(t_{L-1})} \left\| \begin{array}{c} -\underline{M}_{L-1} \bar{\underline{x}}_{L-1} \\ \underline{W} y(t_{L-1}) \\ \underbrace{-\underline{V}(\underline{x}(t_L; \underline{x}^*(t_{L-1})) - \underline{X}_{L-1} \underline{x}^*(t_{L-1}))}_{=: \underline{b}} \end{array} \right\|^2 + \underbrace{\begin{bmatrix} \underline{M}_{L-1} & \underline{0} \\ -\underline{W} \underline{c}^T & \underline{0}^T \\ -\underline{V} \underline{X}_{L-1} & \underline{V} \end{bmatrix}}_{=: \underline{A}} \underbrace{\begin{bmatrix} \underline{x}(t_{L-1}) \\ \underline{x}(t_L) \end{bmatrix}}_{=: \underline{x}} \right\|^2.$$

Schließlich lässt sich dieses Optimierungsproblem durch eine QR-Zerlegung [GVL96] der Matrix

$$\underline{A} = \underline{Q} \underline{R} = \underline{Q} \begin{bmatrix} \underline{R}_{11} & \underline{R}_{12} \\ \underline{0} & \underline{R}_{22} \\ \underline{0} & \underline{0} \end{bmatrix},$$

die im Anhang B.12 näher erläutert ist, in ein äquivalentes Problem der Form

$$E_2(\underline{x}(t_L)) = \min_{\underline{x}(t_{L-1})} \left\| \begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \underline{R}_{11} & \underline{R}_{12} \\ \underline{0} & \underline{R}_{22} \\ \underline{0} & \underline{0} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \underline{x}(t_{L-1}) \\ \underline{x}(t_L) \end{bmatrix} \right\|^2$$

umwandeln, wobei $\underline{Q}^T \underline{Q} = \underline{I}$ und $\underline{r} = [r_1^T \ r_2^T \ r_3^T]^T = \underline{Q}^T \underline{b}$ gilt. Dieses Problem besitzt die analytische Lösung

$$\underline{x}(t_{L-1}) = -\underline{R}_{11}^{-1} (r_1 + \underline{R}_{12} \underline{x}(t_L)),$$

weshalb sich dann für das Problem

$$E_2(\underline{x}(t_L)) = \|r_3\|^2 + \|r_2 + \underline{R}_{22} \underline{x}(t_L)\|^2$$

ergibt. Durch die Wahl von

$$\underline{M}_L := \underline{R}_{22} \quad \text{und} \quad \bar{\underline{x}}_L := -\underline{R}_{22}^{-1} r_2 \quad (7.9)$$

resultiert das gesuchte Anfangsgewicht

$$E_2(\underline{x}(t_L)) = \|\underline{r}_3\|^2 + \|\underline{M}_L(\underline{x}(t_L) - \bar{\underline{x}}_L)\|^2.$$

Der konstante Term $\|\underline{r}_3\|^2$ ist für das MHE-Optimierungsergebnis unerheblich, weshalb damit das angestrebte Ziel, die Vorinformation des Intervalls $[t_{L-1}, t_L]$ in einem quadratischen Anfangsgewicht zusammenzufassen, erreicht ist. Das im Ausgleichsproblem (7.5) bis (7.7) auftretende Anfangsgewicht $\|\underline{M}_L(\underline{x}(t_L) - \bar{\underline{x}}_L)\|^2$ lässt sich hierdurch zu jedem Zeitpunkt mittels (7.9) berechnen.

Im nächsten Schritt geht es nun darum, das Ausgleichsproblem durch Optimierung zu lösen, wobei der dafür verwendete Algorithmus das im Folgenden vorgestellte Mehrzielverfahren beinhaltet. Für den Sonderfall $N = 0$ – sofern also lediglich die letzte Messung berücksichtigt wird – ist er mit dem erweiterten Kalman-Filter identisch, das etwas später in dieser Arbeit erläutert wird.

7.2.2 Mehrzielverfahren

Die Grundidee des Mehrzielverfahrens beruht auf einer Zerlegung des Zeithorizonts $[t_L, t_k]$ in Teilintervalle. Für jedes dieser so genannten Mehrzielintervalle wird dann ein Optimierungsproblem formuliert, welches wiederum durch Stetigkeitsbedingungen an sein Nachbarintervall gekoppelt ist. Zur Unterteilung des Horizonts $[t_L, t_k]$ wählt man der Einfachheit halber N Intervalle $[t_i, t_{i+1}]$ mit $i = L, \dots, k-1$ und $L = k - N$. Als Anfangswert der Zustandsgröße \underline{x} wird im Intervall $[t_i, t_{i+1}]$ die Variable \underline{s}_i eingeführt, wodurch sich folgende Anforderung formulieren lässt:

$$\dot{\underline{x}}_i(t) = \underline{f}(\underline{x}_i(t), \underline{u}(t)) \quad t \in [t_i, t_{i+1}]$$

mit

$$\underline{x}_i(t_i) = \underline{s}_i.$$

Zur Verdeutlichung der Abhängigkeit von Intervall und Anfangswert wird die Lösung hierfür mit $\underline{x}_i(t; \underline{s}_i)$ bezeichnet. Die Anwendung des Mehrzielverfahrens führt auf ein dem ursprünglichen Optimierungsproblem (7.5) bis (7.7) fast äquivalentes Problem mit endlich vielen Variablen:

$$\min_{\underline{s}_L, \dots, \underline{s}_k} \|\underline{M}_L(\underline{s}_L - \bar{\underline{x}}_L)\|^2 + \sum_{i=L}^k \|\underline{W}(y(t_i) - \underline{c}^T \underline{s}_i)\|^2 \quad (7.10)$$

mit den Nebenbedingungen:

$$\underline{0} = \underline{s}_{i+1} - \underline{x}_i(t_{i+1}; \underline{s}_i), \quad i = L, \dots, k-1, \quad (7.11)$$

$$\underline{0} \leq \underline{s}_i, \quad i = L, \dots, k. \quad (7.12)$$

Einen Unterschied im Vergleich zum ursprünglichen Problem (7.5) bis (7.7) stellt die Diskretisierung der Zustandsbeschränkung (7.12) dar. Durch die Zusammenfassung aller Variablen in einem Vektor $\underline{z} = [\underline{s}_L^T, \dots, \underline{s}_k^T]^T$ lässt sich dieses Problem noch kompakter in Form von

$$\min_{\underline{z}} \|\underline{F}(\underline{z}; \underline{D})\|^2$$

mit den Nebenbedingungen:

$$\begin{aligned} \underline{0} &= \underline{G}(\underline{z}; \underline{D}), \\ \underline{0} &\leq \underline{U}(\underline{z}; \underline{D}) \end{aligned}$$

darstellen, wobei das Argument $\underline{D} = [\underline{x}_L, \underline{M}_L, W, y(t_L), \dots, y(t_k); \underline{u}(t), t \in [t_L, t_k]]$ sämtliche Online-Daten beinhaltet. Zur Lösung dieses Optimierungsproblems kann das verallgemeinerte Gauß³-Newton⁴-Verfahren (VGN) angewendet werden, das im folgenden Unterabschnitt kurz erläutert wird.

7.2.3 Verallgemeinertes Gauß-Newton-Verfahren

Das VGN-Verfahren arbeitet iterativ und ist eine Erweiterung des Newton-Verfahrens. In jedem Schritt erfolgt eine Linearisierung aller Funktionen um den aktuellen Iterationswert \underline{z}_j . Mit den linearisierten Funktionen wird dann ein beschränktes lineares Ausgleichsproblem formuliert:

$$\min_{\Delta \underline{z}_j} \|\underline{F}(\underline{z}_j; \underline{D}) + \nabla_{\underline{z}} \underline{F}(\underline{z}_j; \underline{D})\|^2$$

mit den Nebenbedingungen:

$$\begin{aligned} \underline{0} &= \underline{G}(\underline{z}_j; \underline{D}) + \nabla_{\underline{z}} \underline{G}(\underline{z}_j; \underline{D}), \\ \underline{0} &\leq \underline{U}(\underline{z}_j; \underline{D}) + \nabla_{\underline{z}} \underline{U}(\underline{z}_j; \underline{D}). \end{aligned}$$

Der Operator $\nabla_{\underline{z}}$ steht hierbei für die Ableitung nach \underline{z} . Als Ergebnis erhält man ein Inkrement $\Delta \underline{z}_j$, mit dem der neue Wert $\underline{z}_{j+1} = \underline{z}_j + \Delta \underline{z}_j$ für den nächsten Iterationsschritt berechnet wird. Die Lösung dieses Optimierungsproblems stellt letztendlich eine Schätzung $\hat{\underline{x}}$ für den gesuchten Zustandsvektor \underline{x} dar.

³Johann Carl Friedrich Gauß, *30. April 1777 in Braunschweig; †23. Februar 1855 in Göttingen; Mathematiker, Astronom, Geodät und Physiker

⁴Sir Isaac Newton, *4. Januar 1643 in Woolsthorpe-by-Colsterworth in Lincolnshire; †31. März 1727 in Kensington; Physiker, Mathematiker, Astronom, Alchemist, Philosoph und Verwaltungsbeamter; Inhaber des Lukasischen Lehrstuhls für Mathematik an der Universität Cambridge

Eine zur MHE alternative Möglichkeit der Zustandsschätzung bietet die Verwendung eines Sigma-Punkt-Kalman-Filters, dessen Funktionsweise im nächsten Abschnitt vorgestellt wird.

7.3 Zustandsschätzung mittels eines Sigma-Punkt-Kalman-Filters

Die Idee der modellbasierten Katalysatoridiagnose durch Zustandsschätzung mittels eines Sigma-Punkt-Kalman-Filters [FK09] verdeutlicht die Abbildung 7.3.

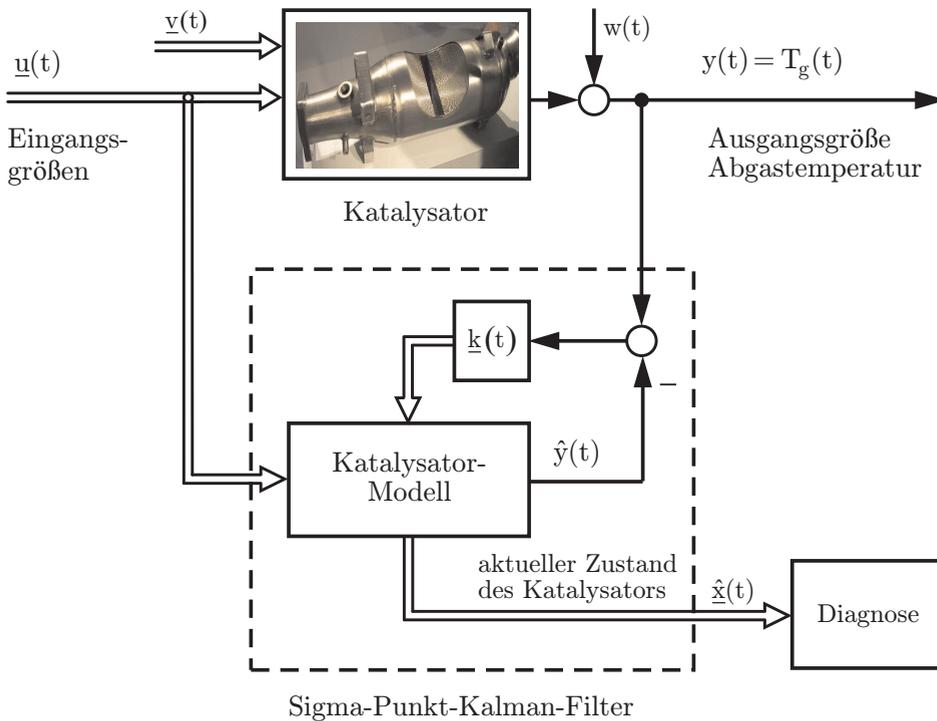


Abbildung 7.3: Diagnoseverfahren mittels eines Sigma-Punkt-Kalman-Filters

Ziel ist es, den Zustand \underline{x} auf der Basis des Modells und bekannter Eingangssignale \underline{u} sowie gemessener, verrauschter Ausgangssignale \underline{y} zu schätzen. Zur Lösung dieses Problems existiert für lineare Systeme seit nunmehr 50 Jahren das so genannte Kalman-Filter (KF) [Kal60]. Da es sich, wie die Zustandsdifferentialgleichung (7.1) verdeutlicht, bei einem Katalysator aber um ein nichtlineares System handelt, ist der Einsatz eines linearen Kalman-Filters zur Zustandsschätzung hier

nicht geeignet. Abhilfe würde ein erweitertes Kalman-Filter (EKF) [WB06] schaffen, wobei allerdings eine fortlaufende Berechnung von Jacobi-Matrizen erforderlich wäre. Die dabei wie in dieser Arbeit mitunter auftretende Ungenauigkeit sowie mangelhafte Konvergenz stellen jedoch ein Problem dar. Eine Alternative bietet eine neue Variante des Kalman-Filters, das so genannte Sigma-Punkt-Kalman-Filter (SPKF) [Mer04, Fox07, Has08]. Dieses ist im Allgemeinen leistungsfähiger als das EKF und zeichnet sich durch ein besseres Konvergenzverhalten sowie eine leichtere Implementierbarkeit aus.

Da das Sigma-Punkt-Kalman-Filter auf der Theorie des Kalman-Filters beruht, werden zunächst das lineare Kalman-Filter sowie das erweiterte Kalman-Filter vorgestellt, bevor eine Erläuterung des Sigma-Punkt-Kalman-Filters erfolgt. Das in dieser Arbeit verwendete Constrained Sigma-Punkt-Kalman-Filter (CSPKF) [SJ09], welches eine Erweiterung des SPKFs zur Berücksichtigung von Zustandsbeschränkungen darstellt, wird abschließend beschrieben.

7.3.1 Lineares Kalman-Filter

Das lineare Kalman-Filter stellt einen stochastischen Zustandsschätzer für dynamische lineare zeitdiskrete Systeme der Form

$$\begin{aligned}\underline{x}(k+1) &= \underline{\Phi}(k+1, k) \underline{x}(k) + \underline{B}(k+1, k) \underline{u}(k) + \underline{H}(k+1, k) \underline{v}(k), \\ \underline{y}(k) &= \underline{C}(k) \underline{x}(k) + \underline{w}(k)\end{aligned}$$

dar, welches das allgemeine Schätzproblem löst und erstmals 1960 von Rudolf E. Kalman⁵ in [Kal60] veröffentlicht wurde. Mit Hilfe eines Modells berechnet es unter Kenntnis der deterministischen Eingangsgrößen sowie der vom Rauschen überlagerten Ausgangsmesswerte für jeden Zeitschritt k einen Schätzwert $\hat{\underline{x}}(k)$ des Systemzustands $\underline{x}(k)$. Hierfür wird der Erwartungswert $\mathcal{E}\{\cdot\}$ einer Gütefunktion Q mit dem Schätzfehler $\tilde{\underline{x}}(k) = \underline{x}(k) - \hat{\underline{x}}(k)$ minimiert:

$$\min_{\hat{\underline{x}}(k)} \mathcal{E}\{Q(\tilde{\underline{x}}(k))\} = \min_{\hat{\underline{x}}(k)} \mathcal{E}\{\tilde{\underline{x}}^T(k) \tilde{\underline{x}}(k)\} = \min_{\hat{\underline{x}}(k)} \mathcal{E}\left\{\left(\underline{x}(k) - \hat{\underline{x}}(k)\right)^T \left(\underline{x}(k) - \hat{\underline{x}}(k)\right)\right\}.$$

Wie sich zeigen lässt, ist diese Optimierungsaufgabe durch

$$\hat{\underline{x}}(k) = \mathcal{E}\{\underline{x}(k) | \underline{Y}_k\} = \int_{\underline{x}(k)=-\infty}^{+\infty} \underline{x}(k) p(\underline{x}(k) | \underline{Y}_k) d\underline{x}(k) \quad (7.13)$$

⁵Rudolf Emil Kalman (ungarisch Kálmán), *19. Mai 1930 in Budapest, Ungarn; Studium der Elektrotechnik am Massachusetts Institute of Technology (MIT); Professor an der Stanford University, der University of Florida und der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

erfüllt, was dem bedingten Erwartungswert der Zustandsgröße unter Kenntnis der Menge aller bisher bekannter Ausgangsmesswerte $\underline{Y}_k = \{\underline{y}(0), \dots, \underline{y}(k)\}$ entspricht. Dieser Schätzwert ist einerseits erwartungstreu, womit $\mathcal{E}\{\hat{\underline{x}}(k)\} = \mathcal{E}\{\underline{x}(k)\}$ gilt, andererseits besitzt der daraus resultierende Schätzfehler die minimale Varianz, weshalb man ihn auch als Minimal-Varianz-Schätzwert (MVS) bezeichnet.

In der Fachliteratur existieren zahlreiche, teilweise unterschiedliche Herleitungen für das Kalman-Filter. Eine Möglichkeit ist die Verwendung der Bayes⁶-Regel [May79]

$$p(\underline{x}(k) | \underline{Y}_k) = \frac{p(\underline{y}(k) | \underline{x}(k)) p(\underline{x}(k) | \underline{Y}_{k-1})}{p(\underline{y}(k) | \underline{Y}_{k-1})}, \quad (7.14)$$

mit der die in (7.13) zu bestimmende bedingte Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion umgeformt werden kann. Unter der zusätzlichen Voraussetzung, dass es sich um Gaußsche Dichtefunktionen handelt, lassen sich diese durch die ersten beiden Momente – den Erwartungswert und die Kovarianzmatrix – eindeutig bestimmen. Den Schätzwert $\hat{\underline{x}}(k)$ erhält man durch die Suche des Maximums der so genannten a-posteriori-Dichte bzw. Filterdichte $p(\underline{x}(k) | \underline{Y}_k)$ in (7.14). Diese resultiert unter anderem aus der so genannten a-priori-Dichte bzw. Prädiktionsdichte $p(\underline{x}(k) | \underline{Y}_{k-1})$, weshalb die Berechnung in zwei Schritten erfolgt:

- **Prädiktionsschritt**

Auf Basis der zum Zeitpunkt $t = (k-1)T_A$ bekannten Eingangsgrößen $\underline{u}(k-1)$, dem letzten vorliegenden Schätzwert $\hat{\underline{x}}(k-1|k-1)$ sowie der Kovarianzmatrix $\underline{P}_{\underline{x}\underline{x}}(k-1|k-1)$ wird mit Hilfe des Modells für den Folgezustand zum Zeitpunkt $t = kT_A$ eine Prädiktion der a-priori-Werte $\hat{\underline{x}}(k|k-1)$ und $\underline{P}_{\underline{x}\underline{x}}(k|k-1)$ berechnet. Die in den Klammern des Schätzwerts $\hat{\underline{x}}(k|k-1)$ und der Kovarianzmatrix $\underline{P}_{\underline{x}\underline{x}}(k|k-1)$ auftretenden Variablen sollen dabei zum Ausdruck bringen, dass die Prädiktion für den k -ten Zeitschritt auf Grundlage der Messinformationen bis zum $(k-1)$ -ten Zeitschritt erfolgt.

- **Filterschritt (Korrekturschritt)**

Trifft ein neuer Messwert $\underline{y}(k)$ für den Zeitpunkt $t = kT_A$ ein, so werden unter dessen Berücksichtigung die a-priori-Werte $\hat{\underline{x}}(k|k-1)$ und $\underline{P}_{\underline{x}\underline{x}}(k|k-1)$ korrigiert und man erhält die a-posteriori-Schätzwerte $\hat{\underline{x}}(k|k)$ und $\underline{P}_{\underline{x}\underline{x}}(k|k)$.

Bei der Zustandsschätzung mittels eines Kalman-Filters handelt es sich insgesamt um einen rekursiven Algorithmus, der aus den folgenden so genannten Kalman-

⁶Thomas Bayes, * um 1702 in London; †17. April 1761 in Tunbridge Wells; Mathematiker und presbyterianischer Pfarrer

Gleichungen besteht:

Prädiktionsgleichungen:

$$\begin{aligned}\hat{\underline{x}}(k|k-1) &= \underline{\Phi}(k, k-1) \hat{\underline{x}}(k-1|k-1) + \underline{B}(k, k-1) \underline{u}(k-1), \\ \underline{P}_{\underline{x}\underline{x}}(k|k-1) &= \underline{\Phi}(k, k-1) \underline{P}_{\underline{x}\underline{x}}(k-1|k-1) \underline{\Phi}^T(k, k-1) \\ &\quad + \underline{H}(k, k-1) \underline{P}_{\underline{v}\underline{v}}(k-1) \underline{H}^T(k, k-1)\end{aligned}$$

Filtergleichungen:

$$\begin{aligned}\hat{\underline{x}}(k|k) &= \hat{\underline{x}}(k|k-1) + \underline{K}(k) (\underline{y}(k) - \underline{C}(k) \hat{\underline{x}}(k|k-1)), \\ \underline{P}_{\underline{x}\underline{x}}(k|k) &= (\underline{I} - \underline{K}(k) \underline{C}(k)) \underline{P}_{\underline{x}\underline{x}}(k|k-1).\end{aligned}$$

Während diese rekursive Struktur des Kalman-Filters auch Prädiktor-Korrektor-Struktur genannt wird, bezeichnet man die in den Filtergleichungen auftretende Größe $\underline{y}(k) - \underline{C}(k) \hat{\underline{x}}(k|k-1)$ als Innovation und die mit ihr multiplizierte Matrix $\underline{K}(k)$ als Kalman-Verstärkungsmatrix (engl.: Kalman gain matrix), wobei sich letztere durch Optimieren der Gütefunktion

$$J(\underline{K}(k)) = \text{Spur}(\underline{P}_{\underline{x}\underline{x}}(k|k)) = \sum_i (\underline{P}_{\underline{x}\underline{x}}(k|k))_{i_i} \longrightarrow \min$$

ermitteln lässt. Hierbei wird die Summe der Hauptdiagonalelemente der a-posteriori-Kovarianzmatrix, die ein Maß für die Varianz des Schätzfehlers darstellt, minimiert. Für die Kalman-Verstärkungsmatrix folgt daraus:

$$\underline{K}(k) = \underbrace{\underline{P}_{\underline{x}\underline{x}}(k|k-1) \underline{C}^T(k)}_{\underline{P}_{\underline{x}\underline{y}}(k|k-1)} \left(\underbrace{\underline{C}(k) \underline{P}_{\underline{x}\underline{x}}(k|k-1) \underline{C}^T(k) + \underline{P}_{\underline{w}\underline{w}}(k)}_{\underline{P}_{\underline{y}\underline{y}}(k|k-1)} \right)^{-1}.$$

Diese Matrix beschreibt die Gewichtung der Differenz aus neuer Messinformation und der durch das Modell erzeugten Prädiktion. Die Kovarianzmatrix $\underline{P}_{\underline{w}\underline{w}}(k)$ des Messrauschens geht in den zu invertierenden Teil von $\underline{K}(k)$ ein, weshalb ein schwaches Rauschen zu großen Werten von $\underline{K}(k)$ führt. Da dem aktuellen Messwert in diesem Fall starkes Vertrauen geschenkt wird, beeinflusst dieser den a-posteriori-Schätzwert $\hat{\underline{x}}(k|k)$ in erheblichem Maße. Hingegen werden bei großem Rauschen die Messungen als sehr unsicher angesehen, wodurch die Kalman-Verstärkungsmatrix kleine Werte annimmt und die Berechnung des a-posteriori-Schätzwerts sich im Wesentlichen auf die Prädiktion durch das Systemmodell stützt. Abbildung 7.4 verdeut-

licht die Beobachterstruktur des Kalman-Filters, in der neben dem Systemmodell auch die zeitvariante Kalman-Verstärkungsmatrix $\underline{K}(k)$ enthalten ist.

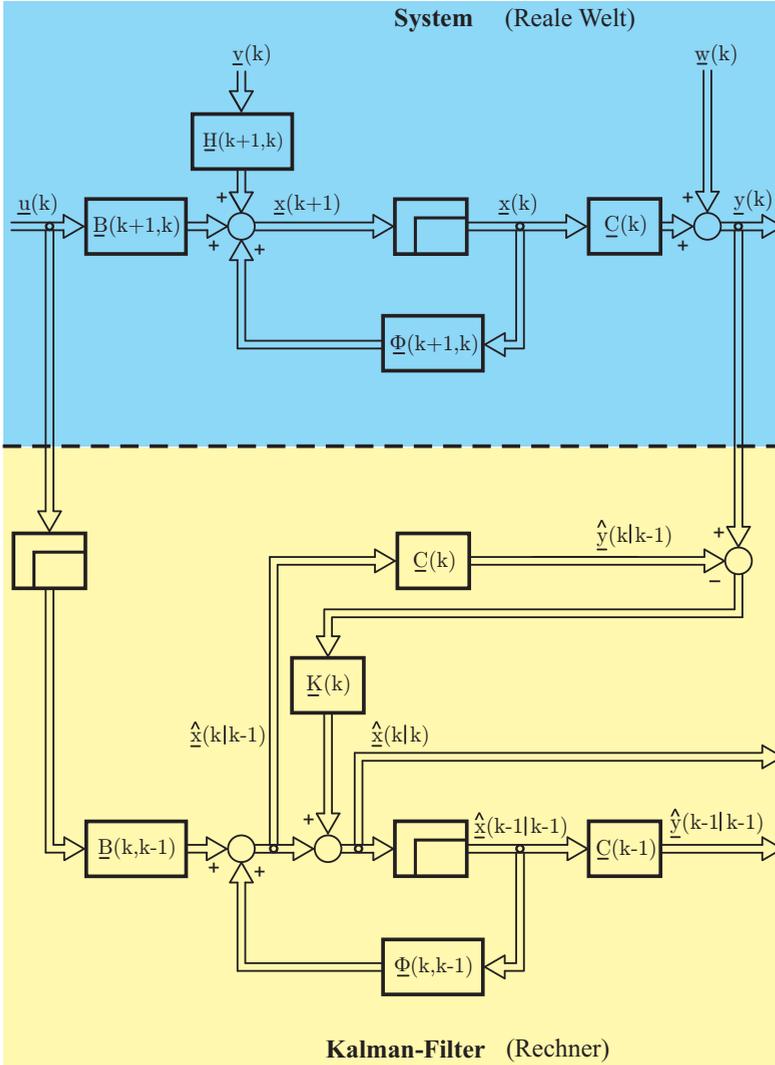


Abbildung 7.4: Struktur der Schätzung mit einem Kalman-Filter

Der geringe Speicheraufwand, mit welchem der Algorithmus auf dem Rechner implementiert werden kann, seine Robustheit und die minimale Schätzfehlerkovarianz sind Gründe für die vielen erfolgreichen praktischen Anwendungen des Kalman-Filters.

Die ursprüngliche Herleitung von Kalman beruht auf dem Orthogonalitätsprinzip für stochastische Prozesse. Dieses besagt, dass der Schätzfehler $\tilde{x}(k|k) = \underline{x}(k) - \hat{x}(k|k)$ orthogonal zu den Messungen $\underline{y}(k)$ sein muss, also $\mathcal{E}\{(\underline{x}(k) - \hat{x}(k|k))\underline{y}^T(k)\} = \underline{0}$ und damit die Schätzung $\hat{x}(k|k)$ der Zufallsvariablen $\underline{x}(k)$ basierend auf $\underline{y}(k)$ optimal im Sinne des Gütemaßes Q ist. Mit Hilfe der Erwartungstreue des a-posteriori-Schätzwerts $\hat{x}(k|k)$ lässt sich leicht zeigen, dass das Orthogonalitätsprinzip mittels der durch die Bayes-Regel hergeleiteten Kalman-Gleichungen erfüllt ist:

$$\begin{aligned}\mathcal{E}\{(\underline{x}(k) - \hat{x}(k|k))\underline{y}^T(k)\} &= \mathcal{E}\{(\underline{x}(k) - \hat{x}(k|k-1) - \underline{K}(k)(\underline{y}(k) - \hat{y}(k|k-1))) \cdot \\ &\quad (\underline{y}(k) - \hat{y}(k|k-1))^T\} \\ &= \underline{P}_{\underline{x}\underline{y}}(k|k-1) - \underline{K}(k)\underline{P}_{\underline{y}\underline{y}}(k|k-1) \\ &= \underline{0},\end{aligned}$$

da für die Erweiterung

$$\begin{aligned}\mathcal{E}\{(\underline{x}(k) - \hat{x}(k|k))\hat{y}^T(k|k-1)\} &= \mathcal{E}\{(\underline{x}(k) - \hat{x}(k|k))\hat{x}^T(k|k-1)\underline{C}^T(k)\} \\ &= (\mathcal{E}\{\underline{x}(k)\} - \mathcal{E}\{\hat{x}(k|k)\})\hat{x}^T(k|k-1)\underline{C}^T(k) \\ &= \underline{0}\end{aligned}$$

gilt.

Die im Rahmen der Herleitung mit der Bayes-Regel angegebene Voraussetzung Gaußscher Wahrscheinlichkeitsdichten, welche irrtümlicherweise häufig als Grundlage des Kalman-Filters angesehen wird, ist eigentlich zu restriktiv. Kalman selbst nahm lediglich an, dass der Zustand des Systems durch eine rekursive Berechnung der ersten beiden Momente geschätzt werden kann. Unter der Voraussetzung Gaußscher Wahrscheinlichkeitsdichten lässt sich allerdings zeigen, dass das Kalman-Filter eine strukturoptimale Minimal-Varianz-Schätzung liefert, womit kein anderer Schätzer beliebig wählbarer Struktur existiert, der eine kleinere Varianz des Schätzfehlers besitzt. Zusätzlich stimmen unter der getroffenen Annahme Gaußscher Wahrscheinlichkeitsdichten der Minimal-Varianz-Schätzwert und der Maximum-a-posteriori-Schätzwert, bei dem die a-posteriori-Dichte bzw. Filterdichte ihr Maximum annimmt, überein.

Da die meisten in der Realität auftretenden Systeme allerdings nichtlinear sind und das lineare Kalman-Filter somit für diese nicht geeignet ist, soll im folgenden Abschnitt eine Erweiterung des Filters für nichtlineare Systeme vorgestellt werden.

7.3.2 Erweitertes Kalman-Filter

Mit dem erweiterten Kalman-Filter wurde die Methodik des linearen Kalman-Filters auf dynamische nichtlineare zeitdiskrete Systeme der Form

$$\begin{aligned}\underline{x}(k+1) &= \underline{f}(\underline{x}(k), \underline{u}(k)) + \underline{H}(k+1, k) \underline{v}(k), \\ \underline{y}(k) &= \underline{g}(\underline{x}(k)) + \underline{w}(k)\end{aligned}$$

ausgeweitet. Hierbei werden die auftretenden Nichtlinearitäten in jedem Zeitschritt um den aktuellen Schätzwert in eine Taylor-Reihe entwickelt und diese nach dem linearen Glied abgebrochen:

$$\underline{f}(\underline{x}(k), \underline{u}(k)) \approx \underline{f}(\hat{\underline{x}}(k|k), \underline{u}(k)) + \left. \frac{\partial \underline{f}}{\partial \underline{x}} \right|_{\hat{\underline{x}}(k|k)} (\underline{x}(k) - \hat{\underline{x}}(k|k)), \quad (7.15)$$

$$\underline{g}(\underline{x}(k)) \approx \underline{g}(\hat{\underline{x}}(k|k-1)) + \left. \frac{\partial \underline{g}}{\partial \underline{x}} \right|_{\hat{\underline{x}}(k|k-1)} (\underline{x}(k) - \hat{\underline{x}}(k|k-1)). \quad (7.16)$$

Eine Linearisierung um diese Schätzwerte ist sinnvoll, da sich der tatsächliche Zustand des Systems mit hoher Wahrscheinlichkeit in deren Umgebung befindet. Auf das so linearisierte System lässt sich dann wieder der rekursive Algorithmus des Kalman-Filters für lineare Systeme anwenden, wodurch sich für das EKF eine dem ursprünglichen Kalman-Filter analoge Prädiktor-Korrektor-Struktur ergibt, in der die Matrizen $\underline{\Phi}(k+1, k)$ und $\underline{C}(k)$ durch die Jacobi-Matrizen $\underline{F}(k) := \left. \frac{\partial \underline{f}}{\partial \underline{x}} \right|_{\hat{\underline{x}}(k|k)}$ und $\underline{G}(k) := \left. \frac{\partial \underline{g}}{\partial \underline{x}} \right|_{\hat{\underline{x}}(k|k-1)}$ zu ersetzen sind:

Prädiktionsgleichungen:

$$\begin{aligned}\hat{\underline{x}}(k|k-1) &= \underline{f}(\hat{\underline{x}}(k-1|k-1), \underline{u}(k-1)), \\ \underline{P}_{\underline{x}\underline{x}}(k|k-1) &= \underline{F}(k-1) \underline{P}_{\underline{x}\underline{x}}(k-1|k-1) \underline{F}^T(k-1) \\ &\quad + \underline{H}(k, k-1) \underline{P}_{\underline{v}\underline{v}}(k-1) \underline{H}^T(k, k-1)\end{aligned}$$

Filtergleichungen:

$$\begin{aligned}\hat{\underline{x}}(k|k) &= \hat{\underline{x}}(k|k-1) + \underline{K}(k) (\underline{y}(k) - \underline{g}(\hat{\underline{x}}(k|k-1))), \\ \underline{P}_{\underline{x}\underline{x}}(k|k) &= (\underline{I} - \underline{K}(k) \underline{G}(k)) \underline{P}_{\underline{x}\underline{x}}(k|k-1)\end{aligned}$$

mit

$$\underline{K}(k) = \underline{P}_{\underline{x}\underline{x}}(k|k-1) \underline{G}^T(k) \left(\underline{G}(k) \underline{P}_{\underline{x}\underline{x}}(k|k-1) \underline{G}^T(k) + \underline{P}_{\underline{w}\underline{w}}(k) \right)^{-1}.$$

Ein Nachteil des erweiterten Kalman-Filters besteht wie bei der Moving Horizon Estimation jedoch darin, dass die Berechnung der erforderlichen Jacobi-Matrizen in jedem Schritt neu erfolgen muss. Voraussetzung hierfür sind stetig differenzierbare Funktionen. Selbst wenn diese Voraussetzung erfüllt ist, können die Berechnungen der Jacobi-Matrizen insbesondere bei hoher Systemordnung oder komplizierten Systemen nur sehr aufwändig bzw. ausschließlich numerisch mittels Differenzenquotienten durchgeführt werden. Noch gravierender wiegt die Tatsache, dass das EKF bei signifikanten Nichtlinearitäten des Systemmodells mitunter unzureichende Ergebnisse liefert oder sogar divergiert. Ursache hierfür sind die bei der Taylor-Reihenentwicklung nicht berücksichtigten, in diesen Fällen aber zum Tragen kommenden Terme höherer Ordnung. Wünschenswert wäre daher ein Verfahren, welches keine Linearisierungen und damit keine Berechnung der Jacobi-Matrizen erfordert. Die im folgenden Abschnitt vorgestellte Gruppe von Filtern, die van der Merwe [Mer04] unter dem Oberbegriff Sigma-Punkt-Kalman-Filter zusammengefasst hat, stellt solch eine Variante dar.

7.3.3 Sigma-Punkt-Kalman-Filter

Ähnlich wie beim linearen Kalman-Filter erfolgt die Schätzung mittels eines Sigma-Punkt-Kalman-Filters rekursiv in zwei Schritten: Während im Prädiktionsschritt die a-priori-Schätzwerte für den Zustandsvektor und die Kovarianzmatrix zu berechnen sind, werden diese im Filterschritt dann unter Verwendung der neuen Messinformationen korrigiert. Im Vergleich zum Kalman-Filter für lineare Systeme erschwert aber eine nichtlineare Systemdynamik den Prädiktionsschritt, da sich auch eine nichtlineare Transformation der Dichtefunktion ergibt. Da im Grunde jedoch nur die Momente einer Zufallsvariablen \underline{x} betrachtet werden, stellt sich somit die Frage, in welcher Weise sie sich verändern, sofern sie einer nichtlinearen Transformation $\underline{x}^* = \underline{f}(\underline{x}, \underline{u})$ unterzogen werden.

Im Unterschied zum EKF approximiert die Gruppe der SPKF also nicht die nichtlineare Funktion, sondern lediglich die ersten beiden transformierten Momente, bei denen es sich um den Erwartungswert und die Kovarianz handelt. Dazu wird eine relativ kleine repräsentative Menge charakteristischer Punkte $\underline{\chi}_i$ im Zustandsraum deterministisch in Abhängigkeit von $\hat{\underline{x}}(k-1|k-1)$ und $\underline{P}_{\underline{x}\underline{x}}(k-1|k-1)$ gemäß

$$\begin{aligned} \underline{\chi}_0(k-1|k-1) &= \hat{\underline{x}}(k-1|k-1), \\ \underline{\chi}_i(k-1|k-1) &= \hat{\underline{x}}(k-1|k-1) + w \left(\sqrt{\underline{P}_{\underline{x}\underline{x}}(k-1|k-1)} \right)_{\cdot,i} \quad i = 1, \dots, N_z, \\ \underline{\chi}_i(k-1|k-1) &= \hat{\underline{x}}(k-1|k-1) - w \left(\sqrt{\underline{P}_{\underline{x}\underline{x}}(k-1|k-1)} \right)_{\cdot,i-N_z} \quad i = N_z + 1, \dots, 2N_z \end{aligned} \quad (7.17)$$

ausgewählt. $\left(\sqrt{P_{\underline{x}\underline{x}}}\right)_{\cdot,i}$ bezeichnet die i -te Spalte der Wurzel der Kovarianzmatrix, wobei die Wurzel einer Matrix \underline{P} über $\underline{P} = \sqrt{\underline{P}}\sqrt{\underline{P}}^T$ definiert ist und beispielsweise mittels einer Cholesky-Zerlegung [GVL96] $\underline{P} = \underline{S}\underline{S}^T$ berechnet werden kann. Die selektierten Punkte sind symmetrisch um den Erwartungswert verteilt, weshalb man sie gemäß des Formelzeichens σ für die Standardabweichung auch als *Sigma-Punkte* bezeichnet. Mit dem Skalierungsfaktor w lässt sich noch der Abstand dieser Punkte zum Erwartungswert variieren. Jeder Sigma-Punkt kann als ein Zustandsvektor der Dimension $N_z \times 1$ verstanden werden, wobei N_z der Anzahl an Zustandsvariablen entspricht und somit die Modellordnung darstellt. Die insgesamt $2N_z + 1$ Sigma-Punkte sind dann mit der nichtlinearen Systemfunktion zu propagieren:

$$\underline{\chi}_i(k|k-1) = \underline{f}\left(\underline{\chi}_i(k-1|k-1), \underline{u}(k-1)\right) \quad i = 0, \dots, 2N_z. \quad (7.18)$$

Mittels gewichteter Summen dieser Stichproben werden anschließend der Erwartungswert und die Kovarianzmatrix des Prädiktionsschritts wie folgt approximiert:

$$\begin{aligned} \hat{\underline{x}}(k|k-1) &= \sum_{i=0}^{2N_z} w_i^{(m)} \underline{\chi}_i(k|k-1), \\ \underline{P}_{\underline{x}\underline{x}}(k|k-1) &= \sum_{i=0}^{2N_z} \sum_{j=0}^{2N_z} w_{i,j}^{(c)} \underline{\chi}_i(k|k-1) \underline{\chi}_j^T(k|k-1). \end{aligned} \quad (7.19)$$

Die verschiedenen Formen der SPKF unterscheiden sich in der Wahl des Skalierungsfaktors w für die Sigma-Punkte sowie der Gewichte $w_i^{(m)}$ und $w_{i,j}^{(c)}$ zur Berechnung der beiden Momente. Die bekanntesten Vertreter der SPKF sind das so genannte Unscented Kalman-Filter (UKF) [JU04] und das Central Difference Kalman-Filter (CDKF) [NPR00, IX00, Sch97]. In dieser Arbeit kommt ein CDKF zum Einsatz, da dessen Gewichtungsfaktoren

$$\begin{aligned} w &= h \\ w_0^{(m)} &= \frac{h^2 - N_z}{h^2}, & w_i^{(m)} &= \frac{1}{2h^2} & i &= 1, \dots, 2N_z, \\ w_{0,0}^{(c)} &= \frac{h^2 - 1}{h^4} N_z, & w_{i,i+N_z}^{(c)} &= w_{i+N_z,i}^{(c)} = -\frac{1}{4h^4} & i &= 1, \dots, N_z, \\ w_{0,i}^{(c)} &= w_{i,0}^{(c)} = \frac{1 - h^2}{2h^4}, & w_{i,i}^{(c)} &= \frac{2h^2 - 1}{4h^4} & i &= 1, \dots, 2N_z, \\ w_{i,j}^{(c)} &= 0 & i, j &= 1, \dots, 2N_z, i \neq j, |i - j| \neq N_z \end{aligned} \quad (7.20)$$

lediglich einen frei wählbaren Parameter h enthalten. Im Gegensatz dazu treten beim UKF drei nicht intuitive Parameter α , β und κ auf. Das CDKF ist somit leichter abzustimmen und besitzt darüber hinaus, wie in [Fox07] theoretisch bewiesen wird, eine höhere Approximationsgenauigkeit als das UKF. Die in (7.20) angegebenen Gewich-

te lassen sich mit der Stirling-Approximation 2. Ordnung herleiten. Dabei werden zunächst die Elemente des Zustandsvektors \underline{x} durch eine lineare Transformation mit dem inversen Cholesky-Faktor

$$\underline{z} = \underline{S}_{\underline{x}\underline{x}}^{-1} \underline{x}$$

$$\tilde{f}(\underline{z}) = \underline{f}(\underline{S}_{\underline{x}\underline{x}} \underline{z}) = \underline{f}(\underline{x})$$

stochastisch entkoppelt. Der Übersichtlichkeit wegen wird hier die Abhängigkeit der Systemfunktion \underline{f} vom Eingangsvektor $\underline{u}(k-1)$ vernachlässigt und die Zustandsvektoren $\hat{\underline{x}}(k-1|k-1)$ sowie $\hat{\underline{x}}(k|k-1)$ durch $\hat{\underline{x}}^+$ und $\hat{\underline{x}}^-$ verkürzt geschrieben. Die von \underline{z} abhängige nichtlineare Funktion \tilde{f} ist dann in eine Taylor-Reihe um $\hat{\underline{z}}^+$ zu entwickeln und diese nach dem 2-ten Glied abzurechnen:

$$\tilde{f}(\underline{z}) = \tilde{f}(\hat{\underline{z}}^+ + \Delta \underline{z}) \approx \tilde{f}(\hat{\underline{z}}^+) + D_{\Delta \underline{z}} \tilde{f}(\hat{\underline{z}}^+) + \frac{1}{2} (D_{\Delta \underline{z}}^2 \tilde{f}(\hat{\underline{z}}^+))$$

mit $\left(D_{\Delta \underline{z}}^j \tilde{f}(\hat{\underline{z}}^+) \right) = \left(\left(\Delta z_1 \frac{\partial}{\partial z_1} + \dots + \Delta z_{N_z} \frac{\partial}{\partial z_{N_z}} \right)^j \tilde{f}(\underline{z}) \Big|_{\underline{z}=\hat{\underline{z}}^+} \right)$.

Hieran wird bereits deutlich, dass das CDKF eine höhere Genauigkeit als das EKF besitzt, da bei diesem der Abbruch der Taylor-Reihe (7.15) bereits nach dem linearen Glied erfolgt. Im nächsten Schritt werden gemäß der Stirling-Approximation die analytischen Ableitungen durch Differenzenquotienten ersetzt:

$$\tilde{f}(\underline{z}) = \tilde{f}(\hat{\underline{z}}^+ + \Delta \underline{z}) \approx \tilde{f}(\hat{\underline{z}}^+) + \sum_{i=1}^{N_z} \left(\frac{\tilde{f}(\hat{\underline{z}}^+ + h \underline{e}_i) - \tilde{f}(\hat{\underline{z}}^+ - h \underline{e}_i)}{2h} \right) \Delta z_i$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_z} \left(\frac{\tilde{f}(\hat{\underline{z}}^+ + h \underline{e}_i) + \tilde{f}(\hat{\underline{z}}^+ - h \underline{e}_i) - 2\tilde{f}(\hat{\underline{z}}^+)}{h^2} \right) \Delta z_i^2.$$

Da die Punkte, an denen die Funktion \tilde{f} ausgewertet wird, in einem Abstand h entlang der Einheitsvektoren \underline{e}_i symmetrisch um $\hat{\underline{z}}^+$ angeordnet sind, bezeichnet man das darauf basierende Filter als *Central Difference Kalman-Filter*. Unter Verwendung der Stirling-Approximation lassen sich Erwartungswert $\hat{\underline{z}}^- = \mathcal{E} \{ \tilde{f}(\underline{z}) \}$ sowie die Kovarianzmatrix $\underline{P}_{\underline{z}\underline{z}}^- = \mathcal{E} \left\{ (\tilde{f}(\underline{z}) - \hat{\underline{z}}^-) (\tilde{f}(\underline{z}) - \hat{\underline{z}}^-)^T \right\}$ bilden. Ersetzt man anschließend die Funktion $\tilde{f}(\underline{z})$ wieder durch $\underline{f}(\underline{x})$ so ergibt sich:

$$\hat{\underline{x}}^- = \frac{h^2 - N_z}{h^2} \underline{f}(\hat{\underline{x}}^+) + \frac{1}{2h^2} \sum_{i=1}^{N_z} \left(\underline{f}(\hat{\underline{x}}^+ + h (\underline{S}_{\underline{x}\underline{x}}^+ \dots)_i) + \underline{f}(\hat{\underline{x}}^+ - h (\underline{S}_{\underline{x}\underline{x}}^+ \dots)_i) \right),$$

$$\underline{P}_{\underline{x}\underline{x}}^- = \frac{1}{4h^2} \sum_{i=1}^{N_z} \left(\underline{f}(\hat{\underline{x}}^+ + h (\underline{S}_{\underline{x}\underline{x}}^+ \dots)_i) - \underline{f}(\hat{\underline{x}}^+ - h (\underline{S}_{\underline{x}\underline{x}}^+ \dots)_i) \right)^2$$

$$+ \frac{h^2 - 1}{4h^4} \sum_{i=1}^{N_z} \left(\underline{f}(\hat{\underline{x}}^+ + h (\underline{S}_{\underline{x}\underline{x}}^+ \dots)_i) + \underline{f}(\hat{\underline{x}}^+ - h (\underline{S}_{\underline{x}\underline{x}}^+ \dots)_i) - 2\underline{f}(\hat{\underline{x}}^+) \right)^2.$$

$(\cdot)^2$ ist dabei die Kurzschreibweise für $f^2 = f f^T$. Wählt man die darin auftretenden Koeffizienten als Gewichte, wie in (7.20) angegeben, so sind unter Berücksichtigung von (7.17) und (7.18), sowohl der Erwartungswert als auch die Kovarianzmatrix identisch mit (7.19).

Allerdings sind bei Verwendung des bisher beschriebenen Filters in jedem Schritt zunächst die Kovarianzmatrix und anschließend deren Wurzel zu bestimmen. Zur Vermeidung dieser rechenintensiven Vorgehensweise soll daher nun die numerisch effizientere und robustere Square-Root-Implementierung des Central Difference Kalman-Filters vorgestellt werden. Bei ihr basiert der Schätzalgorithmus nicht auf der Kovarianzmatrix \underline{P}_{xx} , sondern lediglich auf dem Cholesky-Faktor \underline{S}_{xx} . Während folglich die Wurzel der Kovarianzmatrix in (7.17) durch den Cholesky-Faktor zu ersetzen ist, werden die Sigma-Punkte entsprechend (7.18) weiterhin mit Hilfe der nichtlinearen Systemfunktion abgebildet und daraus der a-priori-Schätzwert $\hat{\underline{x}}(k|k-1)$ gemäß (7.19) ermittelt. Anstelle der Kovarianzmatrix $\underline{P}_{xx}(k|k-1)$ wird aber der Cholesky-Faktor $\underline{S}_{xx}(k|k-1)$ berechnet. Hierfür ist ein $qr\{\cdot\}$ -Operator erforderlich, der zunächst eine Transposition und anschließend eine reduzierte QR-Zerlegung durchführt, die als Ergebnis lediglich den oberen Teil einer oberen Dreiecksmatrix \underline{R} liefert, so dass eine abschließend zu transponierende quadratische Matrix $\underline{\hat{R}}$ entsteht.

Nachdem die Berechnungsvorschrift für den Prädiktionsschritt somit fest steht, gilt es nunmehr, den nach Eintreffen neuer Messwerte $\underline{y}(k)$ erforderlichen Filterschritt zu behandeln. Dafür müssten im allgemeinen Fall zunächst neue Sigma-Punkte berechnet und mittels der nichtlinearen Ausgangsfunktion abgebildet werden, um hieraus eine erwartete Messung $\hat{\underline{y}}(k|k-1)$, die Kovarianz und die Kreuzkorrelation zu bestimmen. Diese würden dann die Grundlage zur Ermittlung der Kalman-Verstärkungsmatrix, des a-posteriori-Erwartungswerts sowie der Kovarianzmatrix bzw. des Cholesky-Faktors bilden. Da es sich bei der Ausgangsgleichung des Katalysatormodells (7.4) aber um eine lineare Gleichung handelt, können hier für den Filterschritt die Gleichungen des linearen Kalman-Filters verwendet werden, wodurch sich der Rechenaufwand für die Schätzung in Echtzeit erheblich reduziert. Die erwartete Messung resultiert aus $\hat{\underline{y}}(k|k-1) = \underline{c}^T \hat{\underline{x}}(k|k-1)$, während sich der Kalman-Verstärkungsfaktor durch

$$\underline{k}(k) = \underline{S}_{xx}(k|k-1) \underline{S}_{xx}^T(k|k-1) \underline{c} P_{yy}^{-1}(k|k-1)$$

mit

$$P_{yy}(k|k-1) = \underline{c}^T \underline{S}_{xx}(k|k-1) \underline{S}_{xx}^T(k|k-1) \underline{c} + P_{ww}(k)$$

berechnet. Da in (7.4) die Ausgangsgröße y sogar lediglich eine skalare Größe darstellt, ist P_{yy} ebenfalls nur ein Skalar. Zur Berechnung von $\underline{k}(k)$, welches dann

einen Vektor und keine Matrix repräsentiert, ist aus diesem Grund auch nicht die sonst übliche und rechenintensive Matrixinversion erforderlich. Mit Blick auf die On-Board-Diagnose erspart dies wiederum Rechenaufwand und somit Rechenzeit. Schließlich erhält man den a-posteriori-Erwartungswert und den Cholesky-Faktor der Kovarianzmatrix aus

$$\hat{\underline{x}}(k|k) = \hat{\underline{x}}(k|k-1) + \underline{k}(k) \left(y(k) - \underline{c}^T \hat{\underline{x}}(k|k-1) \right),$$

$$\underline{S}_{\underline{x}\underline{x}}(k|k) = \underline{S}_{\underline{x}\underline{x}}(k|k-1) \left(\underline{I} - \underline{S}_{\underline{x}\underline{x}}^T(k|k-1) \underline{c} P_{yy}^{-1}(k|k-1) \underline{c}^T \underline{S}_{\underline{x}\underline{x}}(k|k-1) \right)^{\frac{1}{2}},$$

bzw. unter Verwendung des Potter-Updates [Tho76]:

$$\underline{S}_{\underline{x}\underline{x}}(k|k) = \left(\underline{I} - \gamma(k) \underline{k}(k) \underline{c}^T \right) \underline{S}_{\underline{x}\underline{x}}(k|k-1)$$

mit

$$\gamma(k) = \left(1 + \left(P_{yy}^{-1}(k|k-1) P_{ww}(k) \right)^{\frac{1}{2}} \right)^{-1}.$$

Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind im Folgenden nochmals sämtliche in dieser Arbeit notwendigen Gleichungen des CDKFs zur Square-Root-Implementierung zusammengefasst, wobei in der Gleichung zur Berechnung des a-priori-Cholesky-Faktors ein additives Systemrauschen berücksichtigt ist:

Berechnung der Sigma-Punkte:

$$\underline{\chi}_0(k-1|k-1) = \hat{\underline{x}}(k-1|k-1)$$

$$\underline{\chi}_i(k-1|k-1) = \hat{\underline{x}}(k-1|k-1) + h \left(\underline{S}_{\underline{x}\underline{x}}(k-1|k-1) \right)_{\cdot,i}, \quad i = 1, \dots, N_z$$

$$\underline{\chi}_i(k-1|k-1) = \hat{\underline{x}}(k-1|k-1) - h \left(\underline{S}_{\underline{x}\underline{x}}(k-1|k-1) \right)_{\cdot,i-N_z}, \quad i = N_z + 1, \dots, 2N_z$$

Prädiktionsgleichungen:

$$\underline{\chi}_i(k|k-1) = \underline{f} \left(\underline{\chi}_i(k-1|k-1), \underline{u}(k-1) \right) \quad i = 0, \dots, 2N_z$$

$$\hat{\underline{x}}(k|k-1) = \frac{h^2 - N_z}{h^2} \underline{\chi}_0(k|k-1) + \frac{1}{2h^2} \sum_{i=1}^{2N_z} \underline{\chi}_i(k|k-1)$$

$$\underline{S}_{\underline{x}\underline{x}}^{(1)}(k|k-1) = \frac{1}{2h} \left[\underline{\chi}_1(k|k-1) - \underline{\chi}_{N_z+1}(k|k-1), \dots, \right. \\ \left. \underline{\chi}_{N_z}(k|k-1) - \underline{\chi}_{2N_z}(k|k-1) \right]$$

$$\underline{S}_{\underline{x}\underline{x}}^{(2)}(k|k-1) = \frac{\sqrt{h^2 - 1}}{2h^2} \left[\underline{\chi}_1(k|k-1) + \underline{\chi}_{N_z+1}(k|k-1) - 2\underline{\chi}_0(k|k-1), \dots, \right. \\ \left. \underline{\chi}_{N_z}(k|k-1) + \underline{\chi}_{2N_z}(k|k-1) - 2\underline{\chi}_0(k|k-1) \right]$$

$$\underline{S}_{\underline{x}\underline{x}}(k|k-1) = qr \left\{ \left[\underline{S}_{\underline{x}\underline{x}}^{(1)}(k|k-1), \underline{S}_{\underline{x}\underline{x}}^{(2)}(k|k-1), \underline{H}(k, k-1) \underline{S}_{\underline{v}\underline{v}}(k-1) \right] \right\}$$

Filtergleichungen:

$$\hat{\underline{x}}(k|k) = \hat{\underline{x}}(k|k-1) + \underline{k}(k)(y(k) - \underline{c}^T \hat{\underline{x}}(k|k-1))$$

$$\underline{S}_{\underline{x}\underline{x}}(k|k) = \underline{S}_{\underline{x}\underline{x}}(k|k-1) \left(\underline{I} - \underline{S}_{\underline{x}\underline{x}}^T(k|k-1) \underline{c} P_{yy}^{-1}(k|k-1) \underline{c}^T \underline{S}_{\underline{x}\underline{x}}(k|k-1) \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\underline{k}(k) = \underline{S}_{\underline{x}\underline{x}}(k|k-1) \underline{S}_{\underline{x}\underline{x}}^T(k|k-1) \underline{c} \left(\underline{c}^T \underline{S}_{\underline{x}\underline{x}}(k|k-1) \underline{S}_{\underline{x}\underline{x}}^T(k|k-1) \underline{c} + P_{ww}(k) \right)^{-1}$$

Die Abbildung 7.5 zeigt die rekursive Funktionsweise dieses Sigma-Punkt-Kalman-Filters.

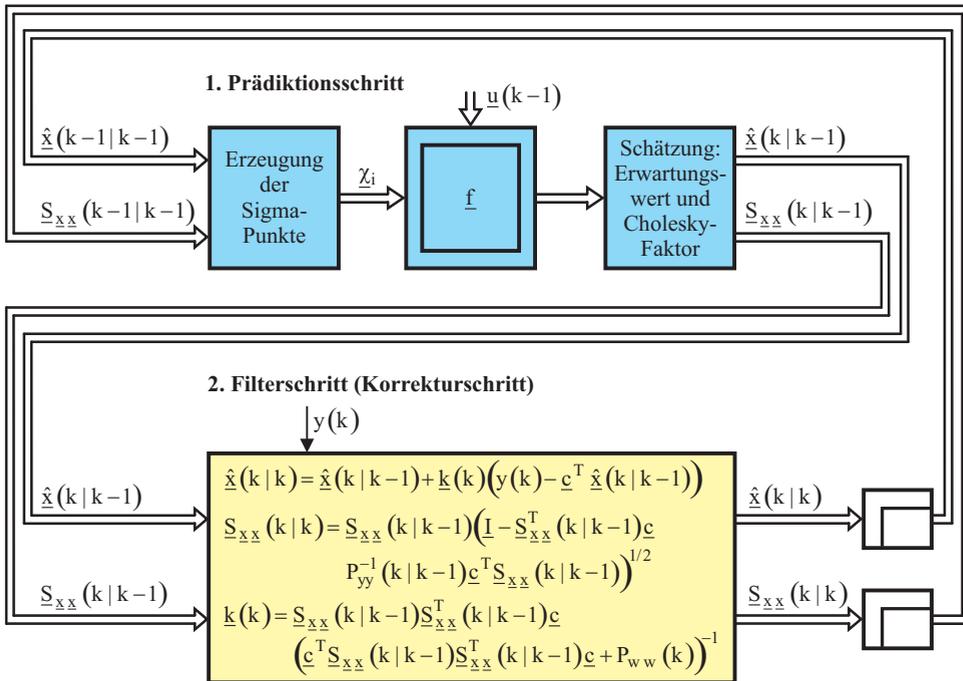


Abbildung 7.5: Funktionsweise des Sigma-Punkt-Kalman-Filters

Für nichtlineare Systeme steht mit dem CDKF somit ein robuster und leistungsfähiger Zustandsschätzer zur Verfügung, der keine Berechnung von Jacobi-Matrizen erfordert und darüber hinaus eine höhere Genauigkeit als das EKF besitzt.

Beschränkungen des Zustandsraums, wie sie beim Katalysatormodell auftreten, lassen sich im Rahmen des bisher beschriebenen SPKF allerdings noch nicht berücksichtigen, weshalb im nächsten Abschnitt eine entsprechende Erweiterung vorgestellt wird.

7.3.4 Erweiterung des Sigma-Punkt-Kalman-Filters

Bei den bisher betrachteten Sigma-Punkt-Kalman-Filtern wurde stets ein unbeschränkter Zustandsraum angenommen. In vielen praktischen Anwendungen, wie auch beim Katalysatormodell, treten jedoch Zustandsbeschränkungen auf. So sind die Elemente des Zustandsvektors beim Katalysatormodell physikalische Größen, die gewissen Beschränkungen unterliegen. Beispielsweise dürfen die Schadstoffkonzentrationen und die in Kelvin angegebenen (absoluten) Temperaturen keine negativen Werte annehmen. Weiterhin sind für die normierte aktive Oberfläche nur Werte zwischen null und eins erlaubt. Mathematisch beschreiben lassen sich solche Begrenzungen durch Ungleichungsnebenbedingungen (UNB) der Form

$$\underline{x} = \{ \underline{x} \in \mathbb{R}^{N_z} \mid \underline{d}(\underline{x}) \geq \underline{0} \},$$

wobei $\underline{d}(\underline{x})$ eine nichtlineare Funktion darstellt. Treten solche Restriktionen auf, so müssen bei Verwendung eines SPKFs zwei Fälle unterschieden werden: Zum einen können sich einige der berechneten Sigma-Punkte außerhalb des zulässigen Bereichs befinden, für welche die nichtlineare Systemfunktion dann nicht ausgewertet werden kann oder darf. Zum anderen besteht die Möglichkeit, dass die a-posteriori-Schätzung außerhalb des definierten Bereichs liegt. Um in beiden Fällen die Beschränkungen einhalten zu können, sollen im Folgenden zwei Verfahren vorgestellt werden [SJ09], wobei das erste auf der Verschiebung der Sigma-Punkte, das zweite auf einer Projektion des Schätzwerts basiert.

Verschiebung der Sigma-Punkte

Diesem Verfahren liegt ein heuristischer Ansatz zugrunde, bei dem die sich außerhalb des definierten Bereichs befindenden Sigma-Punkte in den gültigen Bereich oder nach ∞ verschoben werden. Hierfür wird der zu diesen Punkten gehörende und in (7.17) auftretende Skalierungsfaktor w , welcher beim CDKF der Größe h entspricht, verändert. Der einfachste und in dieser Arbeit verwendete Ansatz für eine geeignete Wahl der entsprechenden h_i besteht darin, die sich außerhalb des Definitionsbereichs befindenden Sigma-Punkte durch $h_i \rightarrow \infty$ ins Unendliche zu verschieben. Da laut (7.20) die Gewichte $w_i^{(m)}$ zur Berechnung des a-priori-Schätzwerts $\hat{\underline{x}}(k|k-1)$ proportional zum Kehrwert von h^2 sind, werden die zugehörigen Gewichte zu null gesetzt:

$$w_i^{(m)} = 0 \quad \forall i = \left\{ i \in \mathbb{N} \wedge i \leq 2N_z \mid \underline{d}(\underline{\chi}_i) < \underline{0} \right\}.$$

Für eine erwartungstreue Schätzung muss jedoch nach wie vor

$$\sum_{i=0}^{2N_z} w_i^{(m)} = 1$$

gelten, weshalb noch eine Anpassung der restlichen $w_i^{(m)}$ erforderlich ist.

Projektion des a-posteriori-Schätzwerts

Dieses Verfahren stellt einen analytischen Ansatz dar, der die mittels eines SPKFs bestimmte und außerhalb des Definitionsbereichs liegende a-posteriori-Schätzung $\hat{x}(k|k)$ in den durch die UNB aufgespannten Unterraum projiziert. Hierfür wird die Projektion als eine Optimierungsaufgabe

$$\min_{\underline{x}} \{J(\underline{x})\} = \min_{\underline{x}} \left\{ (\underline{x} - \hat{x}(k|k))^T \underline{W} (\underline{x} - \hat{x}(k|k)) \right\}$$

mit den UNB: $\underline{d}(\underline{x}) \geq \underline{0}$

formuliert, wobei \underline{W} eine positiv definit zu wählende Gewichtungsmatrix beschreibt. Gesucht ist somit ein \underline{x} , das unter Einhaltung der UNB einen möglichst geringen Abstand zum a-posteriori-Schätzwert besitzt. Da zur Lösung dieser Optimierungsaufgabe zwar verschiedene, in der Regel jedoch sehr rechenaufwändige Ansätze existieren, wird die Optimierungsaufgabe hinsichtlich der On-Board-Diagnose noch mit Hilfe des aktiven Mengenverfahrens dahingehend vereinfacht, dass lediglich die nicht erfüllten UNB

$$\underline{d}_g(\underline{x}) = \{ \underline{d}(\underline{x}) \mid \underline{d}(\hat{x}(k|k)) < \underline{0} \}$$

betrachtet und diese in Gleichungsnebenbedingungen (GNB) $\underline{d}_g(\underline{x}) = \underline{0}$ umgewandelt werden, wodurch die neue Optimierungsaufgabe

$$\min_{\underline{x}} \{J(\underline{x})\} = \min_{\underline{x}} \left\{ (\underline{x} - \hat{x}(k|k))^T \underline{W} (\underline{x} - \hat{x}(k|k)) \right\}$$

mit den GNB: $\underline{d}_g(\underline{x}) = \underline{0}$

lautet. Im nächsten Schritt gilt es einen Zustand $\hat{x}^f(k|k)$ zu finden, welcher auf der Strecke zwischen $\hat{x}(k-1|k-1)$ und $\hat{x}(k|k)$ liegt und die GNB $\underline{d}_g(\hat{x}^f(k|k)) = \underline{0}$ erfüllt. Diese Aufgabe der Nullstellenbestimmung lässt sich mittels Newton-Verfahren oder Halbierungsmethode relativ einfach lösen. Zur weiteren Vereinfachung wird danach die nichtlineare Funktion $\underline{d}_g(\underline{x})$ um den gefundenen Zustand $\hat{x}^f(k|k)$ in eine Taylor-Reihe entwickelt und diese nach dem linearen Glied abgebrochen:

$$\underline{d}_g(\underline{x}) \approx \underline{d}_g(\hat{x}^f(k|k)) + \underline{D} (\underline{x} - \hat{x}^f(k|k)) = \underline{D} (\underline{x} - \hat{x}^f(k|k)) .$$

Die auftretende Jacobi-Matrix \underline{D} lässt sich beim Katalysatormodell analytisch berechnen und enthält lediglich die Elemente 0, 1 oder -1. Die Optimierungsaufgabe besitzt somit nur noch lineare GNB der Form

$$\min_{\underline{x}} \{J(\underline{x})\} = \min_{\underline{x}} \left\{ (\underline{x} - \hat{x}(k|k))^T \underline{W} (\underline{x} - \hat{x}(k|k)) \right\}$$

mit den linearen GNB: $\underline{D} (\underline{x} - \hat{x}^f(k|k)) = \underline{0}$.

Sie lässt sich mittels der Methode der Lagrange⁷-Multiplikatoren ebenfalls analytisch lösen. Hierbei wird für jede Nebenbedingung eine skalare Variable, der so genannte Lagrange-Multiplikator eingeführt, wodurch eine reine Minimierungsaufgabe ohne Nebenbedingungen entsteht:

$$\min_{\underline{x}} \{ \tilde{J}(\underline{x}, \underline{\lambda}) \} = \min_{\underline{x}} \left\{ (\underline{x} - \hat{\underline{x}}(k|k))^T \underline{W} (\underline{x} - \hat{\underline{x}}(k|k)) + \underline{\lambda}^T (\underline{D} (\underline{x} - \hat{\underline{x}}^f(k|k))) \right\}.$$

Findet zur Lösung hierfür die gewöhnliche Gradientenmethode

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{J}(\underline{x}, \underline{\lambda})}{\partial \underline{x}} \Bigg|_{\underline{x}=\hat{\underline{x}}^c(k|k)} &= 2 \underline{W} (\hat{\underline{x}}^c(k|k) - \hat{\underline{x}}(k|k)) + \underline{D}^T \underline{\lambda} = \underline{0}, \\ \frac{\partial \tilde{J}(\underline{x}, \underline{\lambda})}{\partial \underline{\lambda}} \Bigg|_{\underline{x}=\hat{\underline{x}}^c(k|k)} &= \underline{D} (\hat{\underline{x}}^c(k|k) - \hat{\underline{x}}^f(k|k)) = \underline{0} \end{aligned}$$

Anwendung, so entstehen zwei vektorielle Gleichungen für zwei unbekannte Vektoren und man erhält als eindeutiges Ergebnis für den korrigierten a-posteriori-Schätzwert:

$$\hat{\underline{x}}^c(k|k) = \hat{\underline{x}}(k|k) - \underline{P}_N (\hat{\underline{x}}(k|k) - \hat{\underline{x}}^f(k|k)),$$

wobei die Projektionsmatrix die Form

$$\underline{P}_N = \underline{W}^{-1} \underline{D}^T (\underline{D} \underline{W}^{-1} \underline{D}^T)^{-1} \underline{D}$$

annimmt. Durch eine QR-Zerlegung [GVL96] von

$$\underline{D}^T = \underline{Q} \underline{R} = [\underline{Q}_1, \underline{Q}_2] \begin{bmatrix} \underline{R}_1 \\ \underline{0} \end{bmatrix},$$

bei der \underline{R} eine obere Dreiecksmatrix und \underline{Q} eine orthogonale Matrix mit $\underline{Q} \underline{Q}^T = \underline{I}$ darstellen, lässt sich die Projektionsmatrix noch in folgender Art und Weise umschreiben:

$$\underline{P}_N = \underline{W}^{-1} \underline{Q}_1 \underline{R}_1 \left(\underline{R}_1^T \underline{Q}_1^T \underline{W}^{-1} \underline{Q}_1 \underline{R}_1 \right)^{-1} \underline{R}_1^T \underline{Q}_1^T.$$

Durch die Wahl der Gewichtungsmatrix \underline{W} sind nunmehr unterschiedliche Optimierungsmöglichkeiten erzielbar. So erhalte man für $\underline{W} = \underline{P}_{\underline{x}\underline{x}}^{-1}$ den Schätzwert $\hat{\underline{x}}^c(k|k)$ mit der höchsten bedingten Wahrscheinlichkeit $p(\underline{x}|\underline{Y})$. Im Hinblick auf die On-Board-Diagnose wird in dieser Arbeit aber $\underline{W} = \underline{I}$ gewählt, wodurch die Projektionsmatrix auf $\underline{P}_N = \underline{Q}_1 \underline{Q}_1^T$ zusammenschrumpft und somit rechenintensive Matrixinversionen vermieden werden. In diesem Fall liefert das Verfahren die Schätzung $\hat{\underline{x}}^c(k|k)$, die das kleinste mittlere Fehlerquadrat aufweist.

⁷Joseph-Louis de Lagrange, *25. Januar 1736 in Turin (it. Torino) als *Giuseppe Lodovico Lagrangia*; †10. April 1813 in Paris; Mathematiker und Astronom; Direktor der Preußischen Akademie der Wissenschaften

Als endgültiges Ergebnis erhält man für den a-posteriori-Schätzwert sowie die Kovarianzmatrix bzw. den Cholesky-Faktor unter Berücksichtigung von Nebenbedingungen schließlich

$$\begin{aligned}\hat{\underline{x}}^c(k|k) &= \hat{\underline{x}}(k|k) - \underline{P}_N (\hat{\underline{x}}(k|k) - \hat{\underline{x}}^f(k|k)), \\ \underline{P}_{\underline{x}\underline{x}}^c(k|k) &= \underline{P}_N \underline{P}_{\underline{x}\underline{x}}(k|k) \underline{P}_N^T\end{aligned}$$

bzw.

$$\underline{S}_{\underline{x}\underline{x}}^c(k|k) = \underline{P}_N \underline{S}_{\underline{x}\underline{x}}(k|k)$$

mit

$$\underline{P}_N = \underline{Q}_1 \underline{Q}_1^T.$$

Aus dem mathematischen Zusammenhang $\underline{Q}\underline{Q}^T = \underline{Q}_1 \underline{Q}_1^T + \underline{Q}_2 \underline{Q}_2^T = \underline{I}$ wird ersichtlich, dass $\underline{P}_{\underline{x}\underline{x}}^c(k|k) \leq \underline{P}_{\underline{x}\underline{x}}(k|k)$ gilt und folglich aufgrund der zusätzlichen Informationen aus den Nebenbedingungen die Elemente der Kovarianzmatrix kleiner und die Schätzungen dadurch genauer werden.

Dieses so erweiterte SPKF, das man auch als Constrained Sigma-Punkt-Kalman-Filter bezeichnet, wird in dieser Arbeit zur Zustandsschätzung des Katalysators verwendet, mit dem Ziel auftretende Fehler möglichst frühzeitig zu erkennen.

7.4 Ergebnisse und Diskussion der neuen Diagnoseverfahren

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der in dieser Arbeit entwickelten neuen modellbasierten Diagnoseverfahren für Drei-Wege-Katalysatoren vorgestellt und besprochen. Zu Beginn wird die Verwendung des Modells eines „Grenzkatalysators“ betrachtet und anschließend das Diagnoseverfahren mittels Zustandsschätzung diskutiert, wobei sowohl die Moving Horizon Estimation als auch das Constrained Sigma-Punkt-Kalman-Filter zum Einsatz kamen. In allen Fällen erfolgt die Diagnose mit während der Fahrt auftretenden Messsignalen, wobei weder spezielle Anregungen noch bestimmte Betriebszustände abgewartet oder berücksichtigt werden müssen.

7.4.1 „Grenzkatalysator“

Die Ergebnisse der Katalysatorordiagnose mit Hilfe eines „Grenzkatalysators“ geben die Abbildungen 7.6 und 7.7 wieder, wobei in Abbildung 7.6 die Ausgangstemperatur des Abgases während des NEFZ für drei unterschiedlich gealterte Katalysatoren aufgetragen ist. Während der Temperaturverlauf bei einer aktiven Oberfläche von

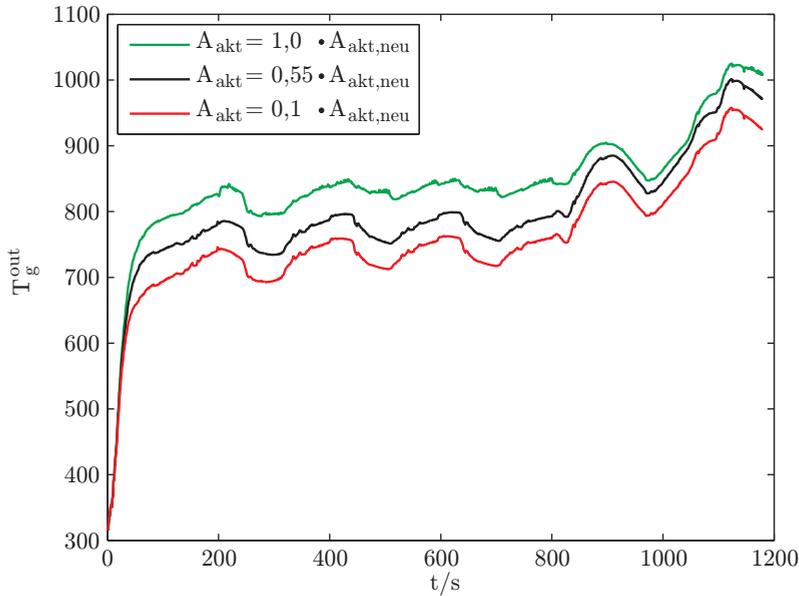


Abbildung 7.6: Katalysator diagnose mittels eines „Grenzkatalysators“

$A_{akt} = 0,55 \cdot A_{akt,neu}$ hierbei dem durch das Katalysatormodell simulierten „Grenzkatalysator“ (schwarz) entspricht, spiegelt der Verlauf mit $A_{akt} = A_{akt,neu}$ die gemessene Ausgangstemperatur eines Katalysators im Neuzustand (grün) wider. Da in ihm aufgrund der größeren aktiven Oberfläche wesentlich mehr exotherme chemische Reaktionen als im „Grenzkatalysator“ stattfinden, ist die in den Katalysator strömende Abgastemperatur stärker erhöht. Sie liegt daher nach Erreichen der Anspringtemperatur ($t \approx 60$ s) während des gesamten NEFZ oberhalb der des „Grenzkatalysators“ und der zugehörige Katalysator gilt somit als funktionsfähig.

Ab $t = 780$ s verringert sich die Temperaturdifferenz zwischen neuem und gealtertem Katalysator. Ursache hierfür ist die vom Motor kommende steigende Abgastemperatur, die durch die Geschwindigkeitszunahme im NEFZ bedingt ist. Bei einem Katalysator im Neuzustand werden alle Schadstoffe nahezu vollständig chemisch umgewandelt, während dies bei einem gealterten Katalysator wegen der geringeren aktiven Oberfläche A_{akt} nicht der Fall ist. Die zunehmende Abgastemperatur sorgt jedoch auch bei einem gealterten Katalysator trotz geringerer aktiver Oberfläche für eine höhere Anzahl chemischer Reaktionen infolge der stark ansteigenden Reaktionsgeschwindigkeit. Dadurch kommt es zu der in Abbildung 7.6 zu sehenden Annäherung der Temperaturverläufe unterschiedlich gealterter Katalysatoren. Diese Annäherung erfolgt allerdings nicht linear, da es sich bei der Arrhenius-Gleichung (4.6) um einen

nichtlinearen exponentiellen Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur handelt.

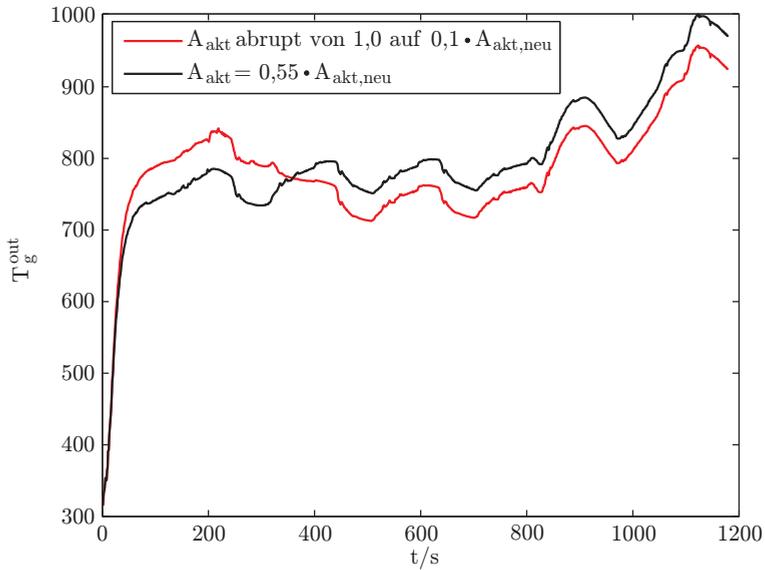
In einem stark gealterten Katalysator (rot) mit $A_{akt} = 0,1 \cdot A_{akt,neu}$, der ebenfalls durch das Katalysatormodell simuliert wurde, finden hingegen kaum noch chemische Reaktionen statt, wodurch die gesetzlichen Emissionsgrenzen nicht mehr eingehalten werden können. Der Katalysator wird folglich als defekt diagnostiziert, da die Ausgangstemperatur unter der des „Grenzkatalysators“ liegt.

Abbildung 7.7(a) zeigt die durch das Modell simulierte Ausgangstemperatur (rot) eines Katalysators während des NEFZ, dessen aktive Oberfläche infolge einer starken Schädigung zum Zeitpunkt $t = 280$ s schlagartig vom Wert $A_{akt} = A_{akt,neu}$ auf $A_{akt} = 0,1 \cdot A_{akt,neu}$ abnimmt. Zum Zeitpunkt $t = 356$ s unterschreitet die Abgastemperatur die des „Grenzkatalysators“ (schwarz), wodurch der Katalysator als defekt detektiert wird. Die geringe zeitliche Verzögerung von 76 Sekunden kommt durch den Wärmeaustausch mit dem Festkörper des Katalysators zustande, welcher die sofortige Abnahme der Abgastemperatur zunächst verhindert.

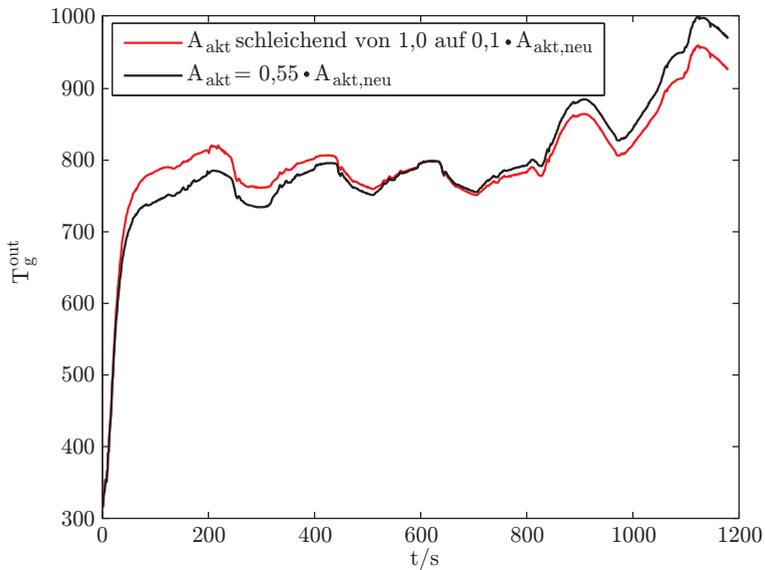
In Abbildung 7.7(b) ist die durch das Modell simulierte Ausgangstemperatur (rot) eines Katalysators dargestellt, der im Verlauf des NEFZ kontinuierlich, d.h. „schleichend“ vom Neuzustand auf $A_{akt} = 0,1 \cdot A_{akt,neu}$ altert, wobei die Grenzfläche $A_{akt} = 0,55 \cdot A_{akt,neu}$ zum Zeitpunkt $t = 590$ s erreicht wird. Das Unterschreiten der Grenztemperatur (schwarz) und damit verbunden die Diagnose des Katalysatordefekts erfolgt 33 Sekunden später zum Zeitpunkt $t = 623$ s.

Zwischen der Effizienz des Katalysators und der bei den chemischen Reaktionen freiwerdenden Wärmeenergie besteht ein direkter Zusammenhang, weshalb aus der Differenz zwischen gemessener und mit dem Modell des „Grenzkatalysators“ berechneter Temperatur ungefähr auf den aktuellen Zustand des Katalysators geschlossen werden kann. Betrachtet man einen noch funktionsfähigen Katalysator, so ist dieser umso stärker gealtert, je geringer der Abstand zwischen gemessener und berechneter Temperatur ist.

Das Modell des „Grenzkatalysators“ benötigt für die Simulation des ca. 20 Minuten dauernden NEFZ lediglich noch zwölf Sekunden. Folglich beansprucht das vorgestellte modellbasierte Diagnoseverfahren nur wenig Rechenzeit des Steuergeräts und erweist sich somit für eine On-Board-Diagnose als sehr gut geeignet. Eine genauere Methode um auf den aktuellen Zustand des Katalysators zu schließen, bietet das zweite in dieser Arbeit entwickelte modellbasierte Diagnoseverfahren mittels Zustandsschätzung.



(a) Temperaturverlauf bei einer abrupt auf $A_{\text{akt}} = 0,1 \cdot A_{\text{akt,neu}}$ abnehmenden aktiven Oberfläche

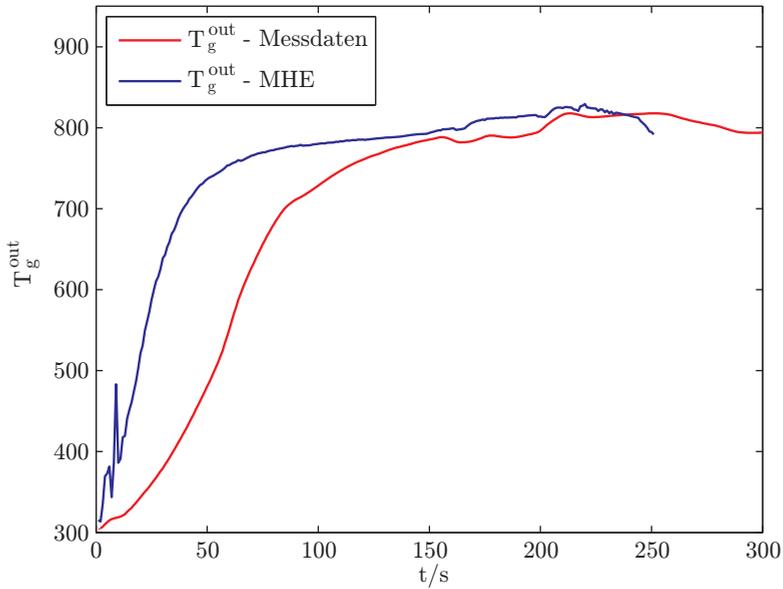


(b) Temperaturverlauf bei einer schleichend auf $A_{\text{akt}} = 0,1 \cdot A_{\text{akt,neu}}$ abnehmenden aktiven Oberfläche

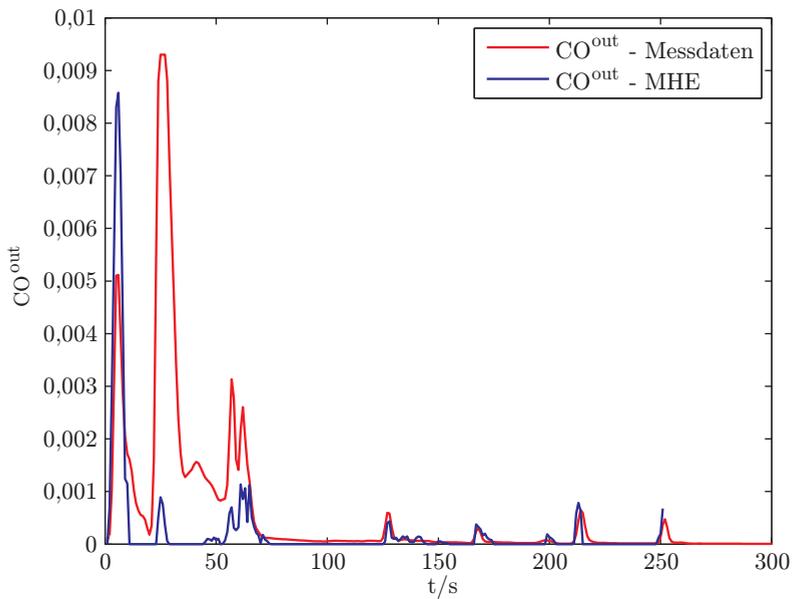
Abbildung 7.7: Temperaturverläufe bei einer sich ändernden aktiven Oberfläche

7.4.2 Moving Horizon Estimation

Die Ergebnisse der Zustandsschätzung unter Verwendung der Moving Horizon Estimation zeigt die Abbildung 7.8, wobei Abbildung 7.8(a) den Verlauf der Abgastemperatur und Abbildung 7.8(b) den der CO-Konzentration am Ausgang des Katalysators während des NEFZ wiedergibt. Die Abweichungen zu Beginn des NEFZ zwischen gemessener (rot) und geschätzter (blau) Größe treten infolge der am Prüfstand nicht unmittelbar am Eingang des Katalysators gemessenen und damit nur ungefähr bekannten Eingangstemperatur des Abgases auf. Weiterhin wird die Verkopplung der Differentialgleichungen am Anfang des Fahrzyklus deutlich. So verursachen die extremen Änderungen der Konzentrationen starke Schwankungen im Verlauf der Abgastemperatur. Nach etwa 120 Sekunden stimmen die gemessenen und die geschätzten Werte nahezu überein, bis das Verfahren jedoch nach ca. 250 Sekunden abbricht. Ursache hierfür sind die, aus den immer wieder auftretenden CO-Durchbrüchen resultierenden, steilen Anstiege der Konzentrationen und die numerischen Ungenauigkeiten bei der Berechnung der erforderlichen Jacobi-Matrizen mit Hilfe der Finite-Differenzen-Methode. Da die Elemente der Jacobi-Matrix, welche die Ableitungen beschreiben, zum Zeitpunkt eines CO-Durchbruchs generell große Zahlenwerte aufweisen, führt die beim CO-Durchbruch nach rund 250 Sekunden auftretende numerische Ungenauigkeit zur Berechnung einer zu großen Ableitung und damit zu einem zu starken CO-Anstieg. Während die Konzentrationen am Ausgang des Katalysators folglich größer geschätzt werden, als sie in Wirklichkeit sind, müssen im Gegenzug weniger exotherme chemische Reaktionen stattgefunden haben, weshalb der Wert der Abgastemperatur zu niedrig geschätzt wird. Abbildung 7.8 verdeutlicht den steilen Anstieg der CO-Konzentration und den Einbruch der Abgastemperatur nach ca. 250 Sekunden. Schließlich haben die numerischen Schwierigkeiten bei der Ermittlung der Jacobi-Matrix den Abbruch des Verfahrens aufgrund von Konvergenzproblemen zur Folge. Zur Lösung des Optimierungsproblems der MHE fand in dieser Arbeit der MATLAB-Algorithmus *lsqnonlin* seine Anwendung. Die erforderlichen Jacobi-Matrizen wurden numerisch durch Auslenkung der Zustandsgrößen und Anwendung der Finite-Differenzen-Methode gewonnen. Bezeichnet wird dieser Ansatz auch als „Externe Numerische Differentiation (END)“. Eine Möglichkeit, die auftretenden Konvergenzprobleme zu verhindern, könnte in der Verwendung der „Internen Numerischen Differentiation (IND)“ [Boc81] anstelle der END liegen. Bei ihr erfolgt die Ableitungsgenerierung simultan zur Vorwärtslösung. Da das hier vorhandene Ausgleichsproblem hochstrukturiert ist, könnten zusätzlich strukturausnutzende Methoden eingesetzt werden [Boc87]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden diese Alternativen jedoch nicht weiter verfolgt, da die Simulation der 250 Sekunden bereits über fünf Stunden Rechenzeit auf einem handelsüblichen PC benötigte. Somit erwies sich die MHE-Methode zur On-Borad-Diagnose auf einem Steuergerät als zu rechenzeitintensiv und damit als ungeeignet.



(a) Schätzung der Ausgangstemperatur mittels der MHE



(b) Schätzung der CO-Ausgangskonzentration mittels der MHE

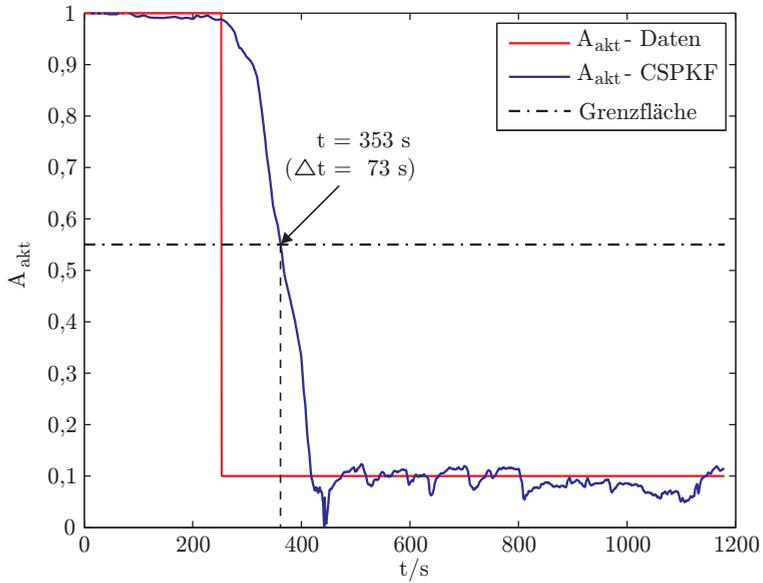
Abbildung 7.8: Zustandsschätzung mittels der MHE

7.4.3 Constrained Sigma-Punkt-Kalman-Filter

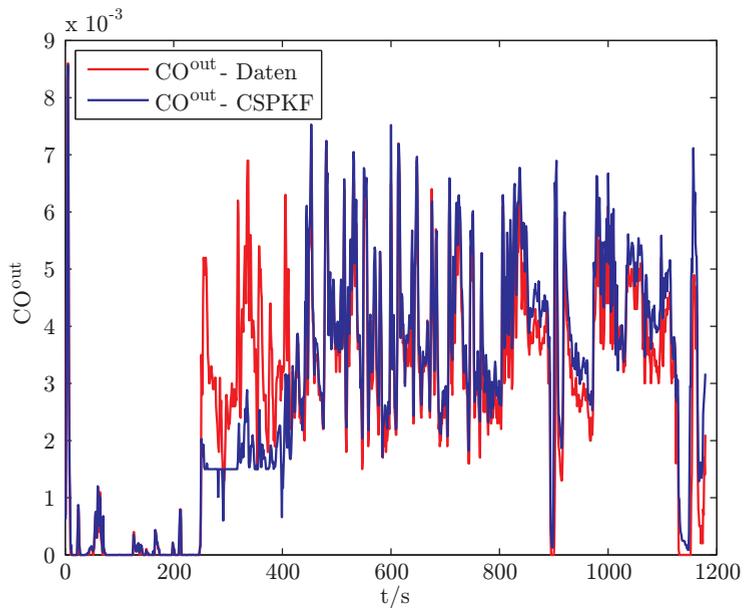
Das Potential dieses neuen Diagnoseverfahrens durch Zustandsschätzung mit Hilfe eines Constrained Sigma-Punkt-Kalman-Filters wird anhand von Messdaten entsprechend des dynamischen NEFZ verdeutlicht. Über die Kovarianzmatrizen des Systemrauschens (\underline{P}_{vv}) und des Messrauschens (P_{ww}) lässt sich eine Gewichtung vorgeben, wie stark bei der Zustandsschätzung jeweils die Modellrechnung und die Messinformation eingeht. Die geeignete Wahl der in der Regel unbekanntenen Matrizen erfordert jedoch häufig zeitaufwändige Rechnersimulationen und stellt somit für die Industrie ein Problem dar. Da im hier vorliegenden Fall der Zustandsvektor \underline{x} jedoch aus physikalischen Größen besteht, können für die Kovarianzmatrizen Diagonalmatrizen angesetzt werden, deren Elemente dem Quadrat der Messgerätetoleranzen entsprechen, mit denen die einzelnen Größen am Prüfstand erfasst wurden.

Die Abbildungen 7.9 und 7.11 zeigen die durch das komplexe Katalysatoralterungsmodell (4.18) bis (4.22) mit Hilfe der FEM simulierte (rot) und die durch das Constrained Sigma-Punkt-Kalman-Filter geschätzte (blau) Verläufe verschiedener aktiver Oberflächen sowie die zugehörigen CO-Ausgangskonzentrationen. Sobald die aktive Oberfläche den Wert $A_{akt} = 0,55 \cdot A_{akt,neu}$ unterschreitet, wird der Katalysator als defekt diagnostiziert. In Abbildung 7.9(a) ist die bei einem neuen Katalysator zum Zeitpunkt $t = 280$ s plötzlich auftretende, signifikante Schädigung des Katalysators zu erkennen. Diese stellt eine besonders harte Beanspruchung des Systems dar. Es wird deutlich, wie gut das Constrained Sigma-Punkt-Kalman-Filter den tatsächlichen Zustandsverlauf schätzt. Die zulässige untere Grenze der aktiven Oberfläche mit dem Wert $A_{akt} = 0,55 \cdot A_{akt,neu}$ ist durch eine Strich-Punkt-Linie (schwarz) eingezeichnet. Das Unterschreiten dieser Grenzfläche und damit verbunden der Defekt des Katalysators wird bereits 73 Sekunden später zum Zeitpunkt $t = 353$ s erkannt.

Ferner lassen sich mit dem in dieser Arbeit entwickelten Verfahren zusätzlich die momentanen Schadstoffkonzentrationen am Ausgang des Katalysators schätzen. In Abbildung 7.9(b) sind beispielhaft der zum Verlauf der katalytisch aktiven Oberfläche in Abbildung 7.9(a) gehörende simulierte (rot) und geschätzte (blau) Verlauf der CO-Konzentration am Ausgang des Katalysators dargestellt, wodurch dieser Sachverhalt bestätigt wird. Man kann beobachten, wie zum Zeitpunkt $t = 280$ s die CO-Konzentration am Ausgang des Katalysators stark ansteigt. Sie wird beim Übergang der aktiven Oberfläche vom Neuzustand auf $A_{akt} = 0,1 \cdot A_{akt,neu}$ zunächst etwas zu klein geschätzt, da aufgrund des Einschwingvorgangs eine Überschätzung der aktiven Oberfläche auftritt. Ähnlich der aktiven Oberfläche stimmen aber tatsächlicher und geschätzter Verlauf der CO-Konzentration im Wesentlichen sehr gut überein.



(a) Schätzung der abrupt auf $A_{akt} = 0,1 \cdot A_{akt,neu}$ abnehmenden aktiven Oberfläche mittels CSPKF



(b) Schätzung der CO-Ausgangskonzentration mittels CSPKF

Abbildung 7.9: Zustandsschätzung mittels CSPKF bei einem abrupten Fehler

Mittels

$$\dot{m}_i = \dot{m}_g \varsigma_i \frac{\varrho_i}{\varrho_g} \quad \text{mit } i = \text{CO, HC, NO}_x$$

lassen sich diese geschätzten Schadstoffkonzentrationen auf die an die Umwelt abgegebenen Massenströme umrechnen und darüber hinaus unter Verwendung der Gleichung

$$\bar{m}_i(k+1) = \frac{\beta k \bar{m}_i(k) + \dot{m}_i(k+1)}{k+1} \quad \text{mit } 0 < \beta \leq 1$$

über die Zeit mitteln, wobei die Betrachtung wieder zeitdiskret erfolgt. Der Faktor β , der hier zu $\beta = 0,95$ gewählt wurde, dient dazu, die in der Vergangenheit liegenden Werte schwächer zu gewichten als den aktuellen Wert. Ebenso lässt sich die gefahrene Durchschnittsgeschwindigkeit in m/s gemäß

$$\bar{v}(k+1) = \frac{\beta k \bar{v}(k) + v(k+1)}{k+1}$$

berechnen. Bildet man das Verhältnis dieser beiden Größen und multipliziert es mit dem Faktor 10^6 :

$$\frac{\bar{m}_i(k+1)}{\bar{v}(k+1)} = \frac{\beta k \bar{m}_i(k) + \dot{m}_i(k+1)}{\beta k \bar{v}(k) + v(k+1)} \cdot 10^6,$$

so erhält man die an die Umwelt abgegebene Schadstoffmenge in g/km. Durch einen Vergleich mit den gesetzlich vorgeschriebenen Emissionsgrenzen ist dadurch nicht nur eine indirekte Diagnose über die Hilfsgrößen der aktiven Oberfläche – oder der Sauerstoffspeicherfähigkeit bei den derzeit eingesetzten Diagnoseverfahren – sondern auch eine direkte Diagnose über die Schadstoffkonzentrationen möglich. Die aktive Oberfläche A_{akt} ist darüber hinaus auch eine weitaus geeignetere Hilfsgröße als die bisher bei den Diagnoseverfahren verwendete Sauerstoffspeicherfähigkeit.

In Abbildung 7.10 ist die zur Abbildung 7.9 gehörende CO-Emissionsmenge in g/km aufgetragen. Die ersten zehn Sekunden des NEFZ dürfen dabei nicht berücksichtigt werden, da der Motor in dieser Zeit im Stand laufend Schadstoffe erzeugt, die gefahrene Geschwindigkeit aber null beträgt, womit sich rechnerisch ein unendlich hoher CO-Ausstoß/km ergeben würde. Zum Zeitpunkt $t = 334\text{s}$ wird die gesetzliche Emissionsgrenze erstmalig überschritten. Das anschließende kurzzeitige Unterschreiten der Grenze resultiert aus der Geschwindigkeitszunahme im NEFZ. Hierbei ist der Anstieg der CO-Konzentration im Verhältnis zu jenem der Geschwindigkeit geringer, weshalb die gemittelte Stoffmenge kurzfristig sinkt. Ab dem Zeitpunkt $t = 402\text{s}$ liegt die an die Umwelt abgegebene CO-Menge aber durchgehend über dem zugelassenen Wert, wodurch der Katalysator als defekt diagnostiziert wird.

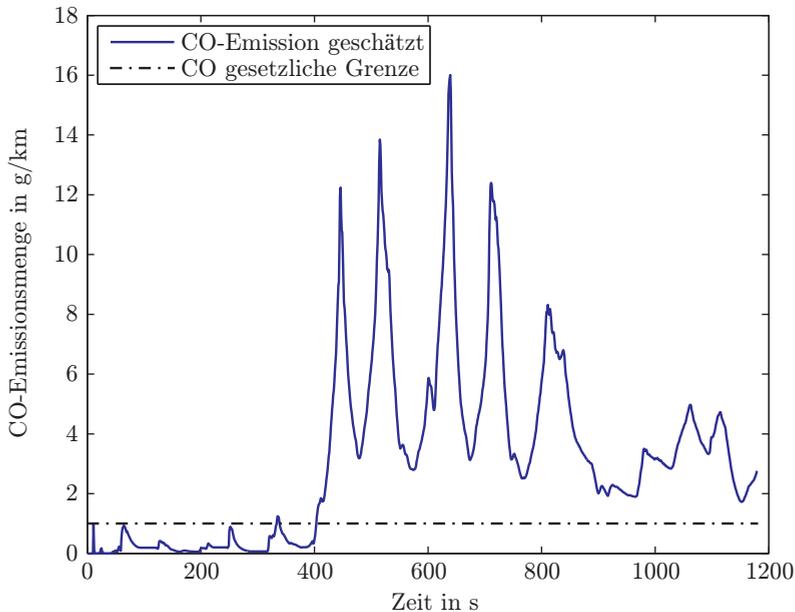
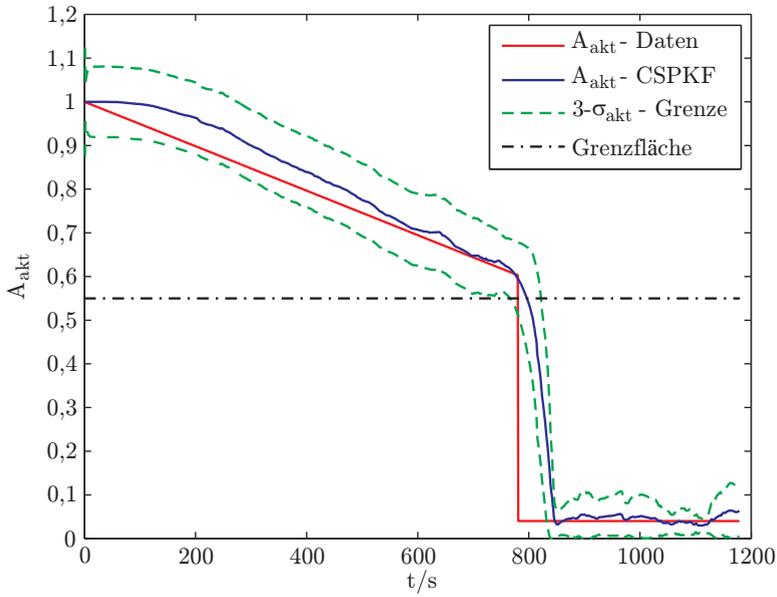
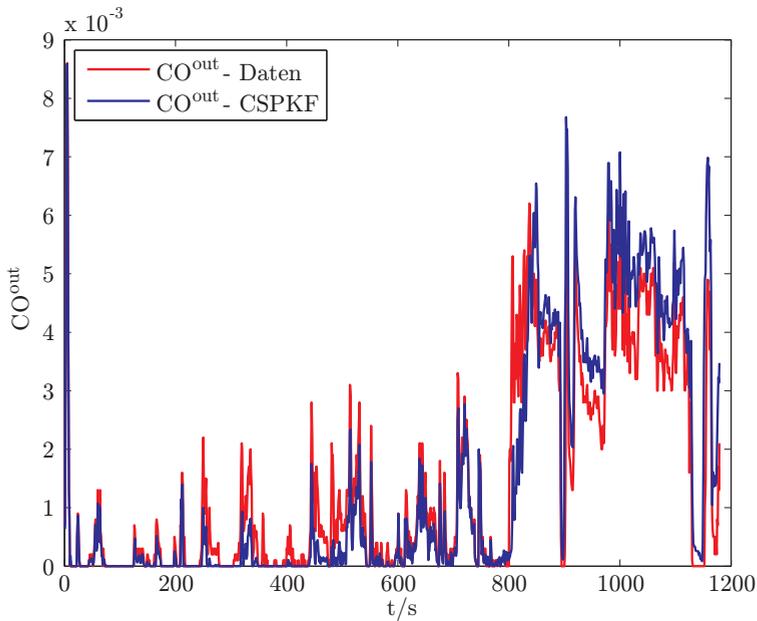


Abbildung 7.10: Berechnung der CO-Menge aus der geschätzten CO-Konzentration

Zur Verdeutlichung der Leistungsfähigkeit des in dieser Arbeit vorgestellten On-Board-Diagnoseverfahrens ist in Abbildung 7.11(a) ein weiterer Verlauf der aktiven Oberfläche dargestellt. In diesem Fall ist zunächst eine lineare Abnahme der aktiven Oberfläche zu sehen. Zum Zeitpunkt $t = 780\text{s}$ erfolgt dann eine schlagartige, starke Schädigung des Katalysators. Es ist deutlich zu erkennen, wie nach relativ kurzer Zeit der geschätzte Verlauf (blau) gegen den tatsächlichen Verlauf (rot) der katalytisch aktiven Oberfläche konvergiert, so dass beide Verläufe nahezu übereinstimmen. Auch in dieser Abbildung ist die untere Schranke der erlaubten aktiven Oberfläche $A_{akt} = 0,55 \cdot A_{akt,neu}$ in Form einer Strich-Punkt-Linie (schwarz) eingezeichnet. Das Unterschreiten dieser Grenzfläche und damit das Überschreiten der gesetzlich zulässigen Emissionswerte wird im Vergleich zu den tatsächlichen Messwerten ca. 16 Sekunden später zum Zeitpunkt $t = 796\text{s}$ diagnostiziert. In Abbildung 7.11(a) ist zusätzlich der 3σ -Vertrauensbereich der geschätzten aktiven Oberfläche als gestrichelte Linie (grün) dargestellt. Die Grenzen dieses Bereiches ergeben sich aus der Kovarianzmatrix $\underline{P}_{xx}(k|k) = \underline{S}_{xx}(k|k) \underline{S}_{xx}^T(k|k)$, auf deren Hauptdiagonale sich die Varianzen der Schätzfehler der einzelnen Komponenten des Zustandsvektors befinden. Die Standardabweichungen erhält man somit durch $\sigma_i(k) = \sqrt{\left(\underline{P}_{xx}(k|k)\right)_{ii}}$ ($i = 1, \dots, N_z$). Folglich lässt sich auch die Standardabweichung $\sigma_{A_{akt}}(k)$ des Schätzfehlers von $A_{akt}(k)$ auf diese Weise bestimmen.



(a) Schätzung der schleichend abnehmenden aktiven Oberfläche mittels CSPKF



(b) Schätzung der CO-Ausgangskonzentration mittels CSPKF

Abbildung 7.11: Zustandsschätzung mittels CSPKF bei einem schleichenden Fehler

Aus den beiden Gleichungen

$$A_{akt,Grenze+}(k) = A_{akt}(k) + 3\sigma_{A_{akt}}(k)$$

und

$$A_{akt,Grenze-}(k) = A_{akt}(k) - 3\sigma_{A_{akt}}(k)$$

ergeben sich dann die in Abbildung 7.11(a) eingezeichneten Grenzen des Vertrauensbereichs (grün). Innerhalb dieser müsste bei einem normalverteilten Schätzfehler der wirkliche Modellparameter A_{akt} mit einer Wahrscheinlichkeit von 99,73% liegen. Dadurch erhält man mit dem Diagnoseverfahren eines Constrained Sigma-Punkt-Kalman-Filters neben dem Schätzwert auch zusätzliche Informationen über die Genauigkeit bzw. Verlässlichkeit der Schätzung.

Der zur aktiven Oberfläche gehörende Verlauf der CO-Ausgangskonzentration kann in Abbildung 7.11(b) nachvollzogen werden. Es ist zu beobachten, dass die CO-Ausgangskonzentration mit der linearen Abnahme der aktiven Oberfläche zunächst sukzessive ansteigt, bevor zum Zeitpunkt $t = 780$ s aufgrund des abrupten starken Verlusts an aktiver Oberfläche eine extreme Zunahme der CO-Ausgangskonzentration auftritt. Erneut wird deutlich, wie gut der geschätzte Verlauf (blau) dem tatsächlichen Verlauf (rot) folgt.

7.5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Kapitels wurden zwei neue modellbasierte Diagnoseverfahren vorgestellt. Beide beruhen auf der Tatsache, dass in einem neuen Katalysator mehr Schadstoffe durch exotherme chemische Reaktionen umgewandelt werden als in einem gealterten, wodurch die Abgastemperatur am Ausgang eines neuen Katalysators oberhalb der eines gealterten liegt.

Das erste Verfahren basiert auf dem Modell eines die gesetzlich zugelassenen Emissionsgrenzen gerade noch einhaltenden „Grenzkatalysators“. Zur Diagnose erfolgt ein Vergleich zwischen der mit einem Sensor gemessenen und der durch das Modell berechneten Abgastemperatur am Ausgang des Katalysators. Liegt die gemessene Temperatur oberhalb der berechneten, so gilt der Katalysator als funktionsfähig, ansonsten als defekt. Aus der sich ergebenden Temperaturdifferenz kann darüber hinaus sogar indirekt auf den aktuellen Zustand des Katalysators geschlossen werden.

Eine etwas elegantere Methode hierfür bietet jedoch das zweite in dieser Arbeit entwickelte Diagnoseverfahren mittels eines Zustandsschätzers, dem ein Katalysatormodell zugrunde liegt, welches Alterungseffekte mit berücksichtigt. Zur Zustandsschätzung wurde dabei zunächst die MHE-Methode eingesetzt. Infolge numerischer Ungenauigkeiten bei der Berechnung der erforderlichen Jacobi-Matrizen zeigte diese allerdings eine mangelhafte Konvergenz. Hinzu kam der hohe Rechenaufwand und die damit verbundene lange Rechenzeit, weshalb die MHE-Methode insgesamt für eine On-Board-Diagnose ungeeignet erscheint. Als erfolgreich erwies sich hingegen die Verwendung eines Kalman-Filters als Zustandsschätzer. Ein lineares Kalman-Filter ist allerdings aufgrund der nichtlinearen Systemfunktion des Katalysatormodells ungeeignet und das erweiterte Kalman-Filter erfordert, analog zur MHE-Methode, die Berechnung von zu Konvergenzproblemen führenden Jacobi-Matrizen. Aufgrund der beim Katalysatormodell zusätzlich auftretenden Zustandsbeschränkungen wurde daher in dieser Arbeit ein auf der Basis des Central Difference Kalman-Filters beruhendes Constrained Sigma-Punkt-Kalman-Filter verwendet, welches die Beschränkungen in Form von Ungleichungsnebenbedingungen berücksichtigen kann. Die Implementierung auf dem Rechner erfolgte, im Hinblick auf die On-Board-Diagnose und der damit beschränkten Rechenzeit, in der numerisch robusten Square-Root-Form.

Sowohl das Verfahren mit dem „Grenzkatalysator“ als auch mit dem Constrained Sigma-Punkt-Kalman-Filter erwiesen sich als echtzeitfähig, wobei die Diagnose ausschließlich mit während der Fahrt erfassten Messsignalen erfolgt und somit keine speziellen Anregungen oder Betriebszustände erforderlich sind. Die abschließend präsentierten und überzeugenden Ergebnisse zeigen das Potential dieser neuen Diagnoseverfahren.

Kapitel 8

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden zwei neue modellbasierte Diagnoseverfahren für Drei-Wege-Katalysatoren entwickelt. Sie dienen der Überwachung des Katalysators und der frühzeitigen Warnung des Fahrers bei einer auftretenden Fehlfunktion. In vielen Staaten der Welt sind On-Board-Diagnosesysteme in Kraftfahrzeugen bereits gesetzlich vorgeschrieben. Das derzeit am häufigsten eingesetzte Verfahren basiert auf einer Analyse der Sauerstoffspeicherfähigkeit mittels Lambda-Sonden. Diese ist allerdings nicht uneingeschränkt ein geeignetes Maß für die Güte des Katalysators, weshalb des Öfteren Fehlalarme auftreten. Um diese zu vermeiden, beruhen die hier erarbeiteten neuen Diagnoseverfahren nicht auf den Lambda-Signalen, sondern auf der in der Abgastemperatur enthaltenen Information. Grundidee dabei ist, dass diese Temperatur am Ausgang eines neuen Katalysators – infolge der vielen in ihm stattfindenden exothermen chemischen Reaktionen – oberhalb der eines gealterten Katalysators liegt. Durch einen Vergleich zwischen der am Ausgang eines Katalysators gemessenen und der mittels eines Modells berechneten Abgastemperatur kann dann auf den aktuellen Zustand des Katalysators geschlossen werden.

Zunächst wurde, da es sich um modellbasierte Verfahren handelt, ein detailliertes, sich auf Energie- und Massenbilanzen stützendes und aus gekoppelten nichtlinearen partiellen Differentialgleichungen bestehendes physikalisch-chemisches Katalysatormodell hergeleitet. Das Modell beinhaltet zudem 13 chemische Reaktionen, die durch ihre Reaktionsraten beschrieben werden. Zur Berücksichtigung der Alterung eines Katalysators wurde das Modell noch um einen Alterungsterm erweitert. Das gesamte Katalysatormodell beschreibt somit vollständig das dynamische Verhalten eines alternden Katalysators und kann deshalb gegebenenfalls auch zur industriellen Weiterentwicklung von Katalysatoren eingesetzt werden, da es eine Aussage über Auswirkungen von Veränderungen am Design oder den verwendeten Materialien ermöglicht. Als Eingangsgrößen dienen die vom Motor stammenden, im Fahrzeug messtechnisch aber nicht erfassten Rohemissionen, weshalb zusätzlich ein Modell entwickelt wurde, das diese Größen aus im Fahrzeug messbaren Signalen errechnet.

Für eine On-Board-Diagnose erwies sich das hergeleitete Gesamtmodell allerdings noch als zu komplex und somit zu rechenzeitintensiv, weshalb eine Modellreduktion durchgeführt werden musste. Da die Dynamik der Stoffkonzentrationen signifikant schneller ist als die der Temperaturen bzw. der Alterung, besteht die Vereinfachung zunächst in der Annahme quasi-stationärer Massenbilanzen für den Festkörper, wodurch die Anzahl der partiellen Differentialgleichungen deutlich reduziert werden konnte. Da es sich bei den verbleibenden Gleichungen jedoch ebenfalls um partielle Differentialgleichungen handelt, weist das Modell eine unendlich hohe Ordnung auf. Folglich bestand der nächste Schritt in einer Ordnungsreduktion mit Hilfe spektraler Verfahren, was einen wesentlichen Unterschied zu der sonst in der Literatur beschriebenen Ordnungsreduktion mittels der Finite-Differenzen-Methode darstellt. Der Vorteil der spektralen Verfahren gegenüber der FDM liegt in einer niedrigeren Modellordnung bei gleicher Genauigkeit. Das so reduzierte und in Zustandsraumdarstellung präsentierte Katalysatormodell besteht nur noch aus insgesamt elf gewöhnlichen Differentialgleichungen, worin auch die Differentialgleichungen zur Beschreibung des Verhaltens der aktiven Oberfläche sowie der Abgastemperatur und der Schadstoffkonzentrationen am Ausgang des Katalysators enthalten sind.

Die im Modell auftretenden physikalischen Parameter konnten mit Hilfe der Angaben des Katalysatorherstellers durch geometrische oder thermodynamische Überlegungen hergeleitet werden. Durch die vereinfachte Beschreibung der chemischen Reaktionen traten in den Reaktionsraten des Modells 13 unbekannte Parameter in Form von präexponentiellen Konstanten B_i auf. Ihre Identifikation erfolgte mittels zweier Optimierungsverfahren, für die zuerst eine geeignete Gütefunktion entwickelt wurde. Da der Suchraum mehrere lokale Optima aufweist, diente zunächst die Partikelschwarm-Optimierung zur globalen Suche und anschließend deren Ergebnis als Startwert für das Gradientenverfahren zur lokalen Suche. Hinsichtlich der Rechenzeit wurde diese Art der Identifikation in C++ implementiert und ist, da nur wenige Größen vom Benutzer vorgegeben werden müssen, darüber hinaus relativ leicht handhabbar, was zu einer hohen Akzeptanz für den industriellen Einsatz führen müsste. Die Güte des identifizierten Katalysatoralterungsmodells zeigte sich bei einem Vergleich zwischen Mess- und Modelldaten. Sowohl der Verlauf der Abgastemperatur als auch der Schadstoffkonzentrationen konnten mit einer bemerkenswerten Genauigkeit nachgebildet werden. Somit stellt dieses echtzeitfähige reduzierte Modell die Grundlage für die beiden in dieser Arbeit entwickelten Diagnoseverfahren dar.

Das erste Verfahren beruht auf dem so genannten „Grenzkatalysator“, der die gesetzlichen Emissionsgrenzen gerade noch einhält. Das dazugehörige Modell gewinnt man aus dem reduzierten Katalysatoralterungsmodell, in dem die darin enthaltene Differentialgleichung der aktiven Oberfläche durch einen, aus Simulationen gewonnenen, konstanten Wert ersetzt wird. Die Diagnose erfolgt dann über einen Vergleich von der am Ausgang eines Katalysators gemessenen mit der durch das Modell vorher-

gesagten Abgastemperatur. Der Katalysator gilt als funktionsfähig, solange die gemessene Temperatur oberhalb der durch das „Grenzkatalysator“-Modell berechneten liegt. Auf einem im Fahrzeug vorhandenen Steuergerät benötigt dieses Verfahren nur wenig Rechenleistung. Ferner lässt sich aus der Differenz der beiden Temperaturen sogar indirekt auf den aktuellen Zustand des Katalysators schließen. Eine elegantere Methode zur Beurteilung des momentanen Katalysatorzustands bietet allerdings das weitere in dieser Arbeit präsentierte Diagnoseverfahren.

Das zweite Verfahren verwendet – da die auftretenden Messfehler mathematisch als stochastischer Prozess beschreibbar sind – einen nichtlinearen stochastischen Zustandsschätzer, auf Basis des reduzierten Katalysatoralterungsmodells. Zur Zustandsschätzung kam zunächst die MHE-Methode zum Einsatz. Sie erwies sich hinsichtlich einer On-Board-Diagnose jedoch einerseits als zu rechenzeitintensiv, andererseits traten bei der numerischen Berechnung der erforderlichen Jacobi-Matrizen Konvergenzprobleme auf. Aus diesem Grund wurde im nächsten Schritt auch kein erweitertes Kalman-Filter, sondern ein Sigma-Punkt-Kalman-Filter als Zustandsschätzer eingesetzt, welches darüber hinaus eine höhere Genauigkeit als das EKF besitzt. Da beim Katalysatormodell Beschränkungen des Zustandsraums auftreten, wurde in dieser Arbeit ein Constrained Sigma-Punkt-Kalman-Filter verwendet, das diese in Form von Ungleichungsnebenbedingungen zu berücksichtigen vermag. Es lässt sich als rekursives Schätzfilter in numerisch robuster Square-Root-Form implementieren, so dass nur wenig Speicherplatz und Rechenzeit erforderlich sind. Mit Hilfe dieses nichtlinearen Filters können die aktuellen Zustände des Katalysators aus den Messdaten der Abgasausgangstemperatur unter Nutzung des reduzierten Katalysatoralterungsmodells fortlaufend geschätzt werden. Unter ihnen befindet sich auch die als ein Maß für die Güte des Katalysators dienende aktive Oberfläche. Erreicht sie eine untere Schranke, d.h. werden nicht mehr genügend Schadstoffe konvertiert, wird der Katalysator als defekt diagnostiziert. Weiterhin ist es mittels dieses Verfahrens erstmals möglich, die drei Schadstoffkonzentrationen am Ausgang des Katalysators explizit zu schätzen, wodurch die Diagnose nicht nur indirekt über die aktive Oberfläche – oder wie bei den derzeit eingesetzten Verfahren über die Sauerstoffspeicherfähigkeit – sondern auch direkt anhand der gesetzlich vorgeschriebenen Emissionswerte erfolgen kann. Dieses Mehr an Information über den aktuellen Zustand rechtfertigt daher die etwas höhere Anforderung an die benötigte Rechenleistung.

Beide beschriebenen Verfahren sind zur On-Board-Diagnose geeignet und es müssen dabei keine einschränkenden Betriebsbedingungen berücksichtigt werden. Dadurch ist im Gegensatz zu anderen existierenden Methoden eine Diagnose während des dynamischen, instationären Fahrbetriebs ohne spezielle Anregungen möglich. Durch Anpassung der im Modell enthaltenen physikalischen Parameter lassen sich diese Verfahren auch für beliebige andere Katalysatortypen verwenden. Das große Potential dieser neuen Diagnoseverfahren zeigen die abschließend präsentierten Ergebnisse.

Anhang A

Notation

Lateinische Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
A	Querschnittsfläche des Katalysators	m^2
$A_{akt}(t)$	normierte aktive Oberfläche	–
$A_{akt\infty}$	minimale normierte aktive Oberfläche	–
A_{amb}	Gehäuse-Oberfläche pro Katalysatorvolumen	m^2/m^3
A_{Ce}	aktive Oberfläche des Ceroxids pro Kat.-Volumen	m^2/m^3
A_{EM}	aktive Oberfläche des Edelmetalls pro Kat.-Volumen	m^2/m^3
A_{geo}	geometrische Oberfläche	m^2/m^3
B_i	präexponentielle Konstante der Reaktionsrate i	$1/(\text{K}^{\frac{1}{2}} \text{s})$
$D_{\text{eff}}(z, t)$	effektiver Diffusionskoeffizient	m^2/s
$D_{j,g}(z, t)$	Diffusionskoeffizient des Stoffes j im Abgas	m^2/s
$D_{Kn}(z, t)$	Knudson-Diffusionskoeffizient	m^2/s
\underline{D}_N	Tschebyscheff-Differentiationsmatrix	–
$E_{A,i}$	Aktivierungsenergie	J/mol
$G(z, t)$	Hemmungsterm	–
ΔH_i	Reaktionsenthalpie	J/mol
J	Gütefunktion	–
$\underline{K}(t)$	Kalman-Verstärkungsmatrix	–
L_{Ce}	maximale Speicherkapazität des Ceroxids	mol/m^2
L_{EM}	maximale Speicherkapazität der Edelmetalle	mol/m^2
M_g	molare Masse des Abgases	kg/mol
N_A	Avogadro-Konstante	1/mol
$\underline{P}_{vv}, \underline{P}_{ww}$	Kovarianzmatrix des System- und Messrauschens	–
$\underline{P}_{xx}(t)$	Kovarianzmatrix des Zustands \underline{x}	–
$\dot{Q}_R(z, t)$	volumetrische Wärmestromdichte	J/($\text{m}^3 \text{s}$)

$R(z, t)$	Radius der Metallpartikel	m
R_g	universelle Gaskonstante	J/(mol K)
R_∞	maximaler Radius	m
$R_j(z, t)$	Stoffrate	kg/(m ³ s)
$\underline{S}_{\underline{x}\underline{x}}(t)$	Cholesky-Faktor des Zustands \underline{x}	–
T_A	Abtastzeit	s
$T_{amb}(t)$	Temperatur der Umgebung	K
T_{Ans}	Anspringtemperatur (Light-off Temperatur)	K
$T_g^{\text{in}}(t)$	Abgastemperatur am Eingang des Katalysators	K
$T_g(z, t)$	Temperatur des Abgases	K
$T_s(z, t)$	Temperatur des Festkörpers	K
$T_{\text{süt}}$	Sättigungstemperatur des Wassers	K
V	Katalysatorvolumen	m ³
V_{sub}	Wabenvolumen des Substrats	m ³
V_w	Wabenvolumen des Washcoats	m ³
$a_{j,i}$	stöchiometrischer Koeffizient des Stoffes j in Reaktion i	–
$c_{p,g}(z, t)$	spezifische isobare Wärmekapazität des Abgases	J/(kg K)
$c_{p,s}(z, t)$	spezifische isobare Wärmekapazität des Festkörpers	J/(kg K)
d	Durchmesser des Katalysators	m
d_K	charakteristische Länge (Wabenkanaldurchmesser)	m
d_p	mittlerer Porendurchmesser	m
f_A	Abtastfrequenz	Hz
k_B	Boltzmann-Konstante	J/K
$k_{ges,j}(z, t)$	Gesamtkoeffizient des Stoffes j	m/s
$k_{m,j}(z, t)$	Stoffaustauschkoeffizient des Stoffes j	m/s
$k_{r,j}(z, t)$	Reaktionskoeffizient des Stoffes j	m/s
ℓ	Länge des Katalysators	m
$\dot{m}_g^{\text{in}}(t)$	Abgas-Massenstrom am Eingang des Katalysators	kg/s
$\dot{m}_g(t)$	Abgas-Massenstrom	kg/s
$\dot{m}_{K_r}(t)$	Kraftstoff-Massenstrom	kg/s
$\dot{m}_{Lu}(t)$	Luft-Massenstrom	kg/s
$p_m(t)$	Saugrohrdruck	N/m ²
$r_i(z, t)$	Reaktionsrate	1/s
t	Zeit	s
$\underline{u}(t)$	Eingangsvektor	–
$v(t)$	Fahrzeuggeschwindigkeit	m/s
w_i	Gewichtungsfaktoren	–
$\underline{x}(t), \hat{\underline{x}}(t)$	Zustandsvektor und dessen Schätzwert	–
$\underline{y}(t)$	Ausgangsvektor	–
z	Axialrichtung des Katalysators	m

Griechische Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
$\Phi_T(z, t)$	Thiele-Modul	–
$\phi_i(z)$	Basisfunktionen	–
$\alpha(z, t)$	Wärmeübertragungskoeffizient Abgas/Festkörper	W/(m ² K)
α_{amb}	Wärmeübertragungskoeffizient Festkörper/Umgebung	W/(m ² K)
γ_{Ce}	aktive Oberfläche des Cers pro Washcoatvolumen	m ² /m ³
γ_{EM}	aktive Oberfläche des Edelmetalls pro Washcoatvolumen	m ² /m ³
δ_{sub}	Dicke des Substrats	m
δ_w	Dicke des Washcoats	m
ε	Emissionsgrad	–
ε_v	Katalysator-Hohlraumanteil	–
ε_p	Porosität des Washcoats	–
$\zeta(t)$	Zündwinkel	°
$\eta_g(z, t)$	dynamische Viskosität des Abgases	Pa s
ϑ_j	Schwellwert des Neurons j	–
$\kappa_g(z, t)$	Wärmeleitfähigkeit des Abgases	W/(m K)
κ_s	Wärmeleitfähigkeit des Festkörpers	W/(m K)
$\lambda(t)$	Luftzahl (Lambda-Wert)	–
$\mu_i(z, t)$	Effektivitätsfaktor	–
$\mu_{Verb}(t)$	inverse Effizienz der Verbrennung	–
ν_j	Diffusionsvolumen des Stoffes j	cm ³ /mol
$\xi_i(z)$	Ableitung der Basisfunktion $\phi_i(z)$ nach dem Ort z	–
ρ_g	Dichte des Abgases	kg/m ³
ρ_{Kr}	Dichte des Kraftstoffs	kg/m ³
ρ_s	Dichte des Festkörpers	kg/m ³
ρ_{sub}	Dichte des Substrats	kg/m ³
ρ_w	Dichte des Washcoats	kg/m ³
$\varsigma_{g,j}^{in}(t)$	Stoffkonzentration j am Eingang des Katalysators	–
$\varsigma_{g,j}(z, t)$	Stoffkonzentration j im Kanalhohlraum	–
$\varsigma_{s,j}(z, t)$	Stoffkonzentration j in den Poren des Festkörpers	–
τ	Tortuositätsfaktor	–
$\phi_{H_2/CO}$	Verhältnis zwischen den H ₂ - und CO-Rohemissionen	–
$\underline{\chi}_i(t)$	Sigma-Punkte	–
$\psi_{O_2}(z, t)$	gespeicherter Sauerstoffgehalt im Ceroxid	–
ψ_{cap}	maximale Sauerstoffspeicherkapazität pro Kat.-Volumen	mol/m ³
$\omega_m(t)$	Motordrehzahl	1/s

Tabelle A.1: Nomenklatur

Abkürzungen

AU	Abgasuntersuchung
CARB	California Air Resources Board
CDKF	Central Difference Kalman-Filter
CSPKF	Constrained Sigma-Punkt-Kalman-Filter
EA	Evolutionäre Algorithmen
ECE	Economic Commission for Europe
EKF	Erweitertes Kalman-Filter
EPA	Environmental Protection Agency
EU	Europäische Union
EUDC	Extra Urban Driving Cycle
FDM	Finite-Differenzen-Methode
FEM	Finite-Elemente-Methode
FTP	Federal Test Procedure
GA	Genetische Algorithmen
HEGO	Heated Exhaust Gas Oxygen Sensor
KF	Kalman-Filter
Kfz	Kraftfahrzeug
KNN	Künstliche Neuronale Netze
LEV	Low Emission Vehicle
LH	Langmuir-Hinshelwood
LS	Least-Squares
MHE	Moving Horizon Estimation
MLP	Multilayer Perceptron
MVS	Minimal-Varianz-Schätzwert
NEFZ	Neuer Europäischer Fahrzyklus
OBD	On-Board-Diagnose
POD	Proper Orthogonal Decomposition
PSO	Partikelschwarm-Optimierung
SPKF	Sigma-Punkt-Kalman-Filter
SR	Steam Reforming
SSF	Sauerstoffspeicherfähigkeit
SULEV	Super Ultra Low Emission Vehicle
SVD	Singular Value Decomposition
UEGO	Universal Exhaust Gas Oxygen Sensor
UKF	Unscented Kalman-Filter
ULEV	Ultra Low Emission Vehicle
VGN	Verallgemeinertes Gauß-Newton-Verfahren
WGS	Water Gas Shift

Tabelle A.2: Abkürzungen

Chemische Summenformeln

Al_2O_3	Aluminiumoxid
Ba	Barium
C	Kohlenstoff
CH_4	Methan
C_3H_6	Propen
C_3H_8	Propan
C_6H_6	Benzol
C_8H_{18}	Oktan
CH_2O	Formaldehyd (Methanal)
Ce	Cer
Ce_2O_3	Cer(III)-oxid
CeO_2	Cer(IV)-oxid
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO_2	Kohlenstoffdioxid
H	Wasserstoff
H_2O	Wasser
HC	Kohlenwasserstoffe (Abkürzung)
HNO_3	Salpetersäure
La	Lanthan
$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	Cordierit
N	Stickstoff
NMHC	Nichtmethankohlenwasserstoffe (Abkürzung)
N_2O	Distickstoffmonoxid
NO	Stickstoffmonoxid
NO_2	Stickstoffdioxid
NO_x	Stickoxide
O	Sauerstoff
O_3	Ozon
P	Phosphor
Pb	Blei
Pd	Palladium
PO_x	Phosphoroxide
Pt	Platin
Rh	Rhodium
S	Schwefel
SO_x	Schwefeloxide
Sr	Strontium
ZrO_2	Zirconiumoxid

Tabelle A.3: Chemische Summenformeln

Anhang B

Herleitungen

B.1 Massenbilanzen für den Kanalhohlraum

Wie im Kapitel 2.2 erläutert, setzt sich ein Katalysator aus einer großen Anzahl kleiner Wabenkanäle zusammen. Da diese aber nahezu völlig identisch aufgebaut sind, kann der Katalysator so behandelt werden, als bestünde er aus nur einem Kanal, der sich in einen Kanalhohlraum und in einen Festkörperanteil unterteilen lässt. Zur Herleitung der Massenbilanzen der chemischen Stoffe j dient das in Abbildung B.1 dargestellte Volumenelement eines Katalysators.

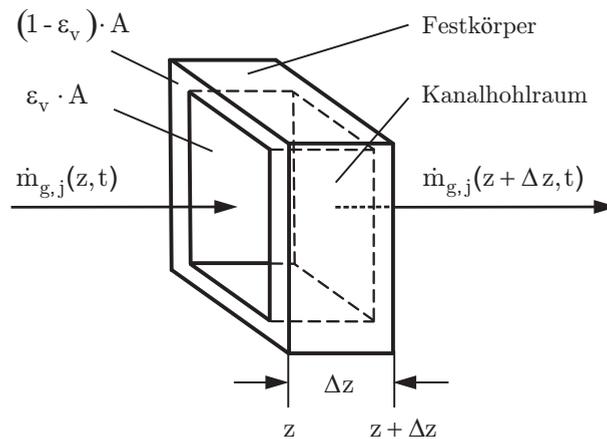


Abbildung B.1: Massenänderung innerhalb eines Volumenelements des Katalysators

Die zeitliche Änderung der Masse $m_{g,j}$ des Stoffes j von dem im Kanal befindlichen Abgas kann für das betrachtete Volumenelement $A \Delta z$ durch

$$\frac{dm_{g,j}}{dt} = \dot{m}_{g,j} = \varepsilon_v A \Delta z \rho_g \frac{d\zeta_{g,j}}{dt}$$

beschrieben werden, wobei ε_v den Hohlraumanteil des in der Querschnittsfläche A des Katalysators enthaltenen Kanals angibt. Die Bestimmung von ε_v ist im Kapitel 6.2.1 angegeben. Während die Größe Δz die hier betrachtete Ausdehnung des Katalysators in z -Richtung bezeichnet, entsprechen ρ_g der Abgasdichte und $\varsigma_{g,j}$ der im Kanal vorhandenen Konzentration des Stoffes j . Die im Volumenelement des Kanals enthaltene gesamte Abgasmasse m_g ist also durch $\varepsilon_v A \Delta z \rho_g$ gegeben.

Für die auftretende zeitliche Änderung der Stoffmasse $m_{g,j}$ im betrachteten Volumenelement ist einerseits die Differenz zwischen dem an der Stelle z einströmenden und dem an der Stelle $z + \Delta z$ ausströmenden Abgas-Massenstrom verantwortlich. Sie lässt sich mathematisch durch den Term

$$\dot{m}_g (\varsigma_{g,j}(z) - \varsigma_{g,j}(z + \Delta z))$$

darstellen. Ihm zufolge nimmt die Stoffmasse im Volumenelement zu, sofern die an der Stelle z einströmende Masse größer als die an der Stelle $z + \Delta z$ ausströmende Masse ist und umgekehrt.

Als weitere Ursache für die im Volumenelement auftretende Massenänderung erweist sich andererseits die Differenz zwischen der, infolge des Konzentrationsgefälles, über die Fläche $\varepsilon_v A$ an der Stelle z ein- sowie der an der Stelle $z + \Delta z$ ausdiffundierenden Masse. Sie kann mathematisch durch den Ausdruck

$$\varepsilon_v A \rho_g D_{j,g} \left(\frac{\varsigma_{g,j}(z) - \varsigma_{g,j}(z + \Delta z)}{\Delta z} - \frac{\varsigma_{g,j}(z + \Delta z) - \varsigma_{g,j}(z + 2 \Delta z)}{\Delta z} \right)$$

beschrieben werden, wobei $D_{j,g}$ den Diffusionskoeffizienten des Stoffes j im Abgas angibt. Die Berechnung von $D_{j,g}$ findet sich im Kapitel 6.2.1.

Darüber hinaus wird die Masse $m_{g,j}$ im Volumenelement durch den Massenaustausch zwischen dem sich im Kanal und in den Poren des Festkörpers befindlichen Abgas beeinflusst. Der Ausdruck hierfür lautet:

$$A \Delta z A_{geo} \rho_g k_{m,j} (\varsigma_{s,j} - \varsigma_{g,j}) . \quad (\text{B.1})$$

Dabei ist A_{geo} die auf das gesamte Katalysatorvolumen V bezogene Grenzfläche zwischen Kanal und Festkörper und wird als geometrische Oberfläche bezeichnet. Der Austauschkoefizient des Stoffes j wird durch $k_{m,j}$ und die Konzentration in den Poren durch $\varsigma_{s,j}$ symbolisiert. Kapitel 6.2.1 enthält die Berechnungsvorschriften sowohl für A_{geo} als auch für $k_{m,j}$.

Basierend auf den vorangegangenen Überlegungen lässt sich für das betrachtete Volumenelement eine Gleichung für die zeitliche Änderung der Stoffmasse $m_{g,j}$ des

im Kanal befindlichen Abgases wie folgt angeben:

$$\begin{aligned} \varepsilon_v A \Delta z \varrho_g \frac{d\varsigma_{g,j}}{dt} &= \dot{m}_g (\varsigma_{g,j}(z) - \varsigma_{g,j}(z + \Delta z)) + \varepsilon_v A \varrho_g D_{j,g} \left(\frac{\varsigma_{g,j}(z) - \varsigma_{g,j}(z + \Delta z)}{\Delta z} \right. \\ &\quad \left. - \frac{\varsigma_{g,j}(z + \Delta z) - \varsigma_{g,j}(z + 2\Delta z)}{\Delta z} \right) \\ &\quad + A \Delta z A_{geo} \varrho_g k_{m,j} (\varsigma_{s,j} - \varsigma_{g,j}) . \end{aligned}$$

Umformungen und eine beidseitige Division durch $A \Delta z$ führen zu

$$\begin{aligned} \varepsilon_v \varrho_g \frac{d\varsigma_{g,j}}{dt} &= - \frac{\dot{m}_g}{A} \frac{(\varsigma_{g,j}(z + \Delta z) - \varsigma_{g,j}(z))}{\Delta z} \\ &\quad + \varepsilon_v \varrho_g D_{j,g} \left(\frac{\varsigma_{g,j}(z + 2\Delta z) - 2\varsigma_{g,j}(z + \Delta z) + \varsigma_{g,j}(z)}{\Delta z^2} \right) \\ &\quad - A_{geo} \varrho_g k_{m,j} (\varsigma_{g,j} - \varsigma_{s,j}) . \end{aligned}$$

Strebt Δz schließlich noch gegen null ($\Delta z \rightarrow 0$), erhält man die partiellen Differentialgleichungen

$$\underbrace{\varepsilon_v \varrho_g \frac{\partial \varsigma_{g,j}}{\partial t}}_{\text{Massenänderung}} = - \underbrace{\frac{\dot{m}_g}{A} \frac{\partial \varsigma_{g,j}}{\partial z}}_{\text{Konvektion}} + \underbrace{\varepsilon_v \varrho_g D_{j,g} \frac{\partial^2 \varsigma_{g,j}}{\partial z^2}}_{\text{Massendiffusion}} - \underbrace{A_{geo} \varrho_g k_{m,j} (\varsigma_{g,j} - \varsigma_{s,j})}_{\text{Massenaustausch}}$$

für die gesuchten Massenbilanzen (4.1) der chemischen Stoffe CO, HC, NO_x, H₂ und O₂ ($j = 1, \dots, 5$) des Abgases im Kanal.

B.2 Massenbilanzen für den Festkörper

Die zeitliche Änderung der Stoffmasse $m_{s,j}$ in den Poren des Festkörpers kann für das betrachtete Volumenelement $A \Delta z$ zu

$$\frac{dm_{s,j}}{dt} = \dot{m}_{s,j} = (1 - \varepsilon_v) A \Delta z \varepsilon_p \varrho_g \frac{d\varsigma_{s,j}}{dt}$$

angegeben werden, wobei $(1 - \varepsilon_v)$ dem Festkörperanteil der Querschnittsfläche A des Katalysators entspricht. Die Porosität des Festkörpers spiegelt der Faktor ε_p wider.

Infolge des Massenaustauschs mit dem Abgas im Kanal ändert sich die Masse $m_{s,j}$ in den Poren gemäß Gleichung (B.1), jedoch mit negativem Vorzeichen. Ein Massentransport in z -Richtung findet in den Poren nicht statt. Es treten allerdings chemische Reaktionen auf, die den Massenanteil des Stoffes j mit der Zeit verändern.

Beschreiben lässt sich dieser Vorgang durch den Term

$$A \Delta z M_g L_s A_s \sum_{i=1}^{N_R} a_{j,i} r_i,$$

in dem M_g die molare Masse des Abgases ausdrückt, A_s ist die auf das Katalysatorvolumen V bezogene, an den Reaktionen beteiligte, katalytisch aktive Oberfläche des Edelmetalls (A_{EM}) oder des Cers (A_{Ce}). L_s gibt die maximale Speicherkapazität des Edelmetalls (L_{EM}) bzw. des Cers (L_{Ce}) an. Die Anzahl der berücksichtigten chemischen Reaktionen wird durch N_R spezifiziert. Weiterhin stellt $a_{j,i}$ den stöchiometrischen Koeffizienten und r_i die Reaktionsrate dar, welche die bei der Reaktion i entstehende oder verbrauchte Menge des Stoffes j repräsentiert.

Folglich ergibt sich für das betrachtete Volumenelement die Gleichung der zeitlichen Änderung der Masse $m_{s,j}$ des Stoffes j in den Poren des Festkörpers zu:

$$(1 - \varepsilon_v) A \Delta z \varepsilon_p \varrho_g \frac{d\varsigma_{s,j}}{dt} = A \Delta z A_{geo} \varrho_g k_{m,j} (\varsigma_{g,j} - \varsigma_{s,j}) + A \Delta z M_g L_s A_s \sum_{i=1}^{N_R} a_{j,i} r_i.$$

Dividiert man beidseitig durch $A \Delta z$ und lässt Δz gegen null gehen ($\Delta z \rightarrow 0$), gelangt man zu den partiellen Differentialgleichungen

$$\underbrace{(1 - \varepsilon_v) \varepsilon_p \varrho_g \frac{\partial \varsigma_{s,j}}{\partial t}}_{\text{Massenänderung}} = \underbrace{A_{geo} \varrho_g k_{m,j} (\varsigma_{g,j} - \varsigma_{s,j})}_{\text{Massenaustausch}} - \underbrace{M_g L_s A_s \sum_{i=1}^{N_R} (-a_{j,i}) r_i}_{\text{Stoffrate}}$$

der gesuchten Massenbilanzen (4.2) für die chemischen Stoffe CO, HC, NO_x, H₂ und O₂ ($j = 1, \dots, 5$) in den Poren des Festkörpers.

B.3 Energiebilanz für den Kanalhohlraum

Die Herleitungen der Energiebilanzen sind mit jenen der Massenbilanzen nahezu identisch. Anstelle der Masse wird jetzt die sich ändernde Wärmeenergie in dem in Abbildung B.1 dargestellten Volumenelement untersucht. Die zeitliche Änderung der Wärmeenergie Q_g des im Kanal befindlichen Abgases im betrachtete Volumenelement $A \Delta z$ kann durch

$$\frac{dQ_g}{dt} = \dot{Q}_g = \varepsilon_v A \Delta z \varrho_g c_{p,g} \frac{dT_g}{dt}$$

angegeben werden. Die Größe $c_{p,g}$ entspricht der spezifischen isobaren Wärmekapazität des Abgases, welche die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck darstellt. Ihre Berechnung findet sich im Kapitel 6.2.1.

Die Änderung der Wärmeenergie Q_g im betrachteten Volumen ist abhängig von der an der Stelle z hineinströmenden sowie der an der Stelle $z + \Delta z$ austretenden Wärmemenge. Für diesen Sachverhalt gilt der mathematische Zusammenhang:

$$\dot{m}_g c_{p,g} (T_g(z) - T_g(z + \Delta z)).$$

Infolge eines Temperaturgefälles kann Wärmeenergie über die Fläche $\varepsilon_v A$ an der Stelle z in das Volumen ein- und an der Stelle $z + \Delta z$ ausdiffundieren. Dies verursacht eine Änderung der im Volumen vorhandenen Wärmemenge gemäß

$$\varepsilon_v A \kappa_g \left(\frac{T_g(z) - T_g(z + \Delta z)}{\Delta z} - \frac{T_g(z + \Delta z) - T_g(z + 2\Delta z)}{\Delta z} \right),$$

wobei κ_g die im Kapitel 6.2.1 ermittelte Wärmeleitfähigkeit des Abgases angibt.

Weiterhin sorgt der durch

$$A \Delta z A_{geo} \alpha (T_s - T_g) \tag{B.2}$$

beschriebene Wärmeaustausch zwischen Festkörper und Abgas im Kanal ebenfalls für eine Temperaturänderung im Volumen. Der Wärmeübertragungskoeffizient zwischen Abgas und Festkörper wird dabei mit α bezeichnet, seine Berechnung ist im Kapitel 6.2.1 aufgezeigt. T_s entspricht der Festkörper- und T_g der Abgastemperatur.

Die Summe der drei Effekte führt auf eine Gesamtänderung der Wärmeenergie im betrachteten Volumenelement, welche durch die Gleichung

$$\varepsilon_v A \Delta z \varrho_g c_{p,g} \frac{dT_g}{dt} = \dot{m}_g c_{p,g} (T_g(z) - T_g(z + \Delta z)) + \varepsilon_v A \kappa_g \left(\frac{T_g(z) - T_g(z + \Delta z)}{\Delta z} - \frac{T_g(z + \Delta z) - T_g(z + 2\Delta z)}{\Delta z} \right) + A \Delta z A_{geo} \alpha (T_s - T_g)$$

angegeben werden kann. Umformungen und eine beidseitige Division durch $A \Delta z$ führen zu

$$\begin{aligned} \varepsilon_v \varrho_g c_{p,g} \frac{dT_g}{dt} &= - \frac{\dot{m}_g}{A} c_{p,g} \frac{(T_g(z + \Delta z) - T_g(z))}{\Delta z} \\ &\quad + \varepsilon_v \kappa_g \left(\frac{T_g(z + 2\Delta z) - 2T_g(z + \Delta z) + T_g(z)}{\Delta z^2} \right) \\ &\quad - A_{geo} \alpha (T_g - T_s). \end{aligned}$$

Lässt man Δz , wie bereits bei den Massenbilanzen geschehen, gegen null streben ($\Delta z \rightarrow 0$), erhält man die partielle Differentialgleichung

$$\underbrace{\varepsilon_v \varrho_g c_{p,g} \frac{\partial T_g}{\partial t}}_{\text{Wärmeänderung}} = - \underbrace{\frac{\dot{m}_g}{A} c_{p,g} \frac{\partial T_g}{\partial z}}_{\text{Konvektion}} + \underbrace{\varepsilon_v \kappa_g \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2}}_{\text{Wärmediffusion}} - \underbrace{A_{geo} \alpha (T_g - T_s)}_{\text{Wärmeaustausch}}$$

für die Energiebilanz (4.3) des Abgases im Kanal.

B.4 Energiebilanz für den Festkörper

Die zeitliche Änderung der Wärmeenergie Q_s des Festkörpers im betrachteten Volumenelement $A \Delta z$ kann durch

$$\frac{dQ_s}{dt} = \dot{Q}_s = (1 - \varepsilon_v) A \Delta z \varrho_s c_{p,s} \frac{dT_s}{dt}$$

angegeben werden, wobei ϱ_s die Dichte und $c_{p,s}$ die spezifische isobare Wärmekapazität des Festkörpers repräsentiert. Die Berechnungsvorschriften für diese Größen finden sich im Kapitel 6.2.1.

Die Änderung der Wärmeenergie Q_s ist abhängig vom Temperaturgefälle im Festkörper gemäß

$$(1 - \varepsilon_v) A \kappa_s \left(\frac{T_s(z) - T_s(z + \Delta z)}{\Delta z} - \frac{T_s(z + \Delta z) - T_s(z + 2\Delta z)}{\Delta z} \right),$$

sowie vom durch die Gleichung (B.2) beschriebenen Wärmeaustausch mit dem Abgas im Kanal, allerdings mit negativem Vorzeichen. Die Größe κ_s stellt hierbei die im Kapitel 6.2.1 angegebene Wärmeleitfähigkeit des Festkörpers dar.

Weiterhin treten an der katalytisch aktiven Oberfläche überwiegend exotherme chemische Reaktionen auf, welche die Wärmeenergie des Festkörpers ebenfalls verändern. Die freiwerdende Wärmeenergie lässt sich durch den Term

$$A \Delta z L_s A_s \sum_{i=1}^{N_R} (-\Delta H) r_i$$

ausdrücken. Setzt die Reaktion Wärme frei, so weist der Wert der Reaktionsenthalpie ΔH ein negatives Vorzeichen auf.

Zusätzlich wird die Wärmeenergie des Festkörpers durch die Umgebungstemperatur T_{amb} beeinflusst. Einerseits tritt Wärmekonvektion

$$A \Delta z A_{amb} \alpha_{amb} (T_{amb} - T_s),$$

andererseits Wärmestrahlung auf. Letztgenannte kann für einen so bezeichneten grauen Körper durch das Stefan-Boltzmann-Gesetz

$$A \Delta z A_{amb} \varepsilon \sigma (T_{amb}^4 - T_s^4)$$

bestimmt werden. Während α_{amb} dem Wärmeübertragungskoeffizienten zwischen Katalysator und Umgebung entspricht, stellt A_{amb} die auf das Katalysatorvolumen V bezogene Gehäuse-Oberfläche des Katalysators dar, deren Berechnung im Kapitel 6.2.1 angegeben ist. Ferner spiegelt σ die Stefan-Boltzmann-Konstante und ε den Emissionsgrad des Katalysatorgehäuses wider.

Fasst man schließlich die für die zeitliche Änderung der Wärmeenergie Q_s des Festkörpers hergeleiteten Terme in einer Gleichung zusammen, so ergibt sich

$$\begin{aligned} (1 - \varepsilon_v) A \Delta z \varrho_s c_{p,s} \frac{dT_s}{dt} &= (1 - \varepsilon_v) A \kappa_s \left(\frac{T_s(z) - T_s(z + \Delta z)}{\Delta z} \right. \\ &\quad \left. - \frac{T_s(z + \Delta z) - T_s(z + 2\Delta z)}{\Delta z} \right) + A \Delta z A_{geo} \alpha (T_g - T_s) \\ &\quad + A \Delta z L_s A_s \sum_{i=1}^{N_R} (-\Delta H) r_i \\ &\quad + A \Delta z (A_{amb} \alpha_{amb} (T_{amb} - T_s) + A_{amb} \varepsilon \sigma (T_{amb}^4 - T_s^4)) \end{aligned}$$

als Ergebnis für das betrachtete Volumenelement. Eine Division beider Seiten durch $A \Delta z$ sowie das Streben von Δz gegen null ($\Delta z \rightarrow 0$) führt zu der partiellen Differentialgleichung

$$\begin{aligned} \underbrace{(1 - \varepsilon_v) \varrho_s c_{p,s} \frac{\partial T_s}{\partial t}}_{\text{Wärmeänderung}} &= \underbrace{(1 - \varepsilon_v) \kappa_s \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2}}_{\text{Wärmediffusion}} + \underbrace{A_{geo} \alpha (T_g - T_s)}_{\text{Wärmeaustausch}} \\ &\quad + \underbrace{L_s A_s \sum_{i=1}^{N_R} (-\Delta H_i) r_i}_{\text{Reaktionswärmerate}} \\ &\quad + \underbrace{A_{amb} \alpha_{amb} (T_{amb} - T_s)}_{\text{Wärmeaustausch}} + \underbrace{A_{amb} \varepsilon \sigma (T_{amb}^4 - T_s^4)}_{\text{Wärmestrahlung}} \end{aligned}$$

für die Energiebilanz (4.4) des Festkörpers.

B.5 Alterungsterm für den Katalysator

Infolge von Sinterprozessen nimmt, wie im Kapitel 4.2 erläutert, der Radius R der Edelmetalle in Abhängigkeit von der Temperatur T und der Zeit t zu. Diese Zunahme wurde in [CPS02] durch die Gleichung

$$\frac{dR}{dt} = \tilde{a} \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{\tilde{E}_A}{k_B T}\right) \frac{1}{R^2} \left(1 - \frac{R}{R_\infty}\right)$$

mathematisch beschrieben. Da durchgeführte Experimente zeigten, dass die Änderung des Radius auch von der Luftzahl λ abhängt, wurde in dieser Arbeit noch eine Erweiterung um den Faktor $c_1 \lambda^q$ eingeführt und zusätzlich der Bruch im Exponenten mit der Avogadro-Konstanten N_A erweitert:

$$\frac{dR}{dt} = \tilde{a} c_1 \lambda^q \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{E_A}{R_g T}\right) \frac{1}{R^2} \left(1 - \frac{R}{R_\infty}\right). \quad (\text{B.3})$$

Damit kann folgender mathematischer Zusammenhang zwischen dem Radius R der Edelmetallpartikel und der aktuellen katalytisch aktiven Oberfläche A_{akt} hergestellt werden:

$$R = c_2^{1/\tilde{n}} A_{akt}^{-1/\tilde{n}}. \quad (\text{B.4})$$

Setzt man nun (B.4) in (B.3) ein, so erhält man

$$\frac{d\left(c_2^{1/\tilde{n}} A_{akt}^{-1/\tilde{n}}\right)}{dt} = \tilde{a} c_1 \lambda^q \frac{1}{T_s} \exp\left(-\frac{E_A}{R_g T_s}\right) \frac{A_{akt}^{2/\tilde{n}}}{c_2^{2/\tilde{n}}} \left(1 - \left(\frac{c_2}{\frac{A_{akt}}{A_{akt\infty}}}\right)^{1/\tilde{n}}\right),$$

wobei die Temperatur T in Gleichung (B.3) jener des Katalysatorfestkörpers T_s entspricht. Unter Verwendung der Kettenregel folgt

$$-\frac{c_2^{1/\tilde{n}}}{\tilde{n}} A_{akt}^{-(1+1/\tilde{n})} \frac{dA_{akt}}{dt} = \tilde{a} c_1 \lambda^q \frac{1}{T_s} \exp\left(-\frac{E_A}{R_g T_s}\right) \frac{A_{akt}^{2/\tilde{n}}}{c_2^{2/\tilde{n}}} \left(1 - \left(\frac{A_{akt\infty}}{A_{akt}}\right)^{1/\tilde{n}}\right)$$

und daraus

$$\frac{dA_{akt}}{dt} = -\frac{\tilde{n}}{c_2^{3/\tilde{n}}} \tilde{a} c_1 \lambda^q \frac{1}{T_s} \exp\left(-\frac{E_A}{R_g T_s}\right) A_{akt}^{(1+3/\tilde{n})} \left(1 - \left(\frac{A_{akt\infty}}{A_{akt}}\right)^{1/\tilde{n}}\right).$$

Führt man die Abkürzungen

$$a = \frac{\tilde{n}}{c_2^{3/\tilde{n}}} \tilde{a} c_1 \quad \text{und} \quad n = 1 + \frac{3}{\tilde{n}} \quad \Leftrightarrow \quad \tilde{n} = \frac{3}{(n-1)} \quad \text{mit} \quad (n > 1)$$

ein, so gelangt man schließlich zum gesuchten Alterungsterm

$$\frac{dA_{akt}}{dt} = -a \lambda^q \frac{1}{T_s} \exp\left(-\frac{E_A}{R_g T_s}\right) A_{akt}^n \left(1 - \left(\frac{A_{akt\infty}}{A_{akt}}\right)^{\frac{(n-1)}{3}}\right) \quad (n > 1), \quad (B.5)$$

der die Abnahme der katalytisch aktiven Oberfläche über der Zeit t , in Abhängigkeit von der Temperatur T_s und der Luftzahl λ beschreibt. Da A_{akt} vom Ort z im Katalysator und von der Zeit t abhängt, gilt für die totale Ableitung

$$\frac{dA_{akt}(z, t)}{dt} = \frac{\partial A_{akt}}{\partial z} \underbrace{\frac{dz}{dt}}_{=0} + \frac{\partial A_{akt}}{\partial t} \underbrace{\frac{dt}{dt}}_{=1} = \frac{\partial A_{akt}}{\partial t}.$$

Der Ort z ist unabhängig von der Zeit t , daher kann in Gleichung (B.5) anstelle von $\frac{dA_{akt}}{dt}$ auch $\frac{\partial A_{akt}}{\partial t}$ geschrieben werden.

B.6 Berechnung des Abgas-Massenstroms

Der Abgas-Massenstrom stellt eine Eingangsgröße des Katalysatormodells dar, die mit den derzeit im Fahrzeug verfügbaren Sensoren nicht direkt messtechnisch erfassbar ist. Allerdings besteht die Möglichkeit, diese Größe indirekt aus der Luftzahl λ zu berechnen, welche die Lambda-Sonde vor dem Katalysator misst. Im Kapitel 4.2 wurde dies für den Fall eines Abgasstrangs im Automobil vorgestellt. Hier soll nun, wie in Abbildung B.2 schematisch dargestellt, die Berechnungsvorschrift für den Fall von zwei Abgassträngen im Fahrzeug hergeleitet werden.

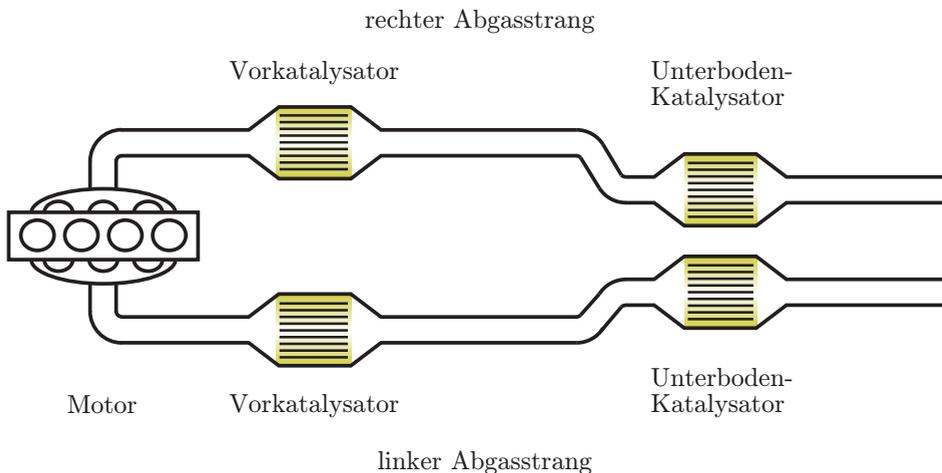


Abbildung B.2: Fahrzeug mit zwei Abgassträngen

Im rechten und linken Abgasstrang sind individuell leicht unterschiedliche Massenströme möglich. Der Luftstrom teilt sich zwar jeweils hälftig auf, doch kann die Kraftstoffmenge aufgrund der individuellen Regelung verschieden sein. Dies drückt sich in dynamisch leicht unterschiedlichen Lambda-Werten im rechten und linken Abgasstrang aus. Berechnen lassen sich die beiden Abgasmassenströme wie folgt:

$$\dot{m}_{g,r} = \frac{1}{2} \dot{m}_{Lu} + \dot{m}_{Kr,r} \quad \text{und} \quad \dot{m}_{g,l} = \frac{1}{2} \dot{m}_{Lu} + \dot{m}_{Kr,l}. \quad (\text{B.6})$$

Die beiden Lambda-Werte können mit Hilfe der Massenströme der Luft \dot{m}_{Lu} und der Kraftstoffe $\dot{m}_{Kr,r}$ sowie $\dot{m}_{Kr,l}$ durch

$$\lambda_r = \frac{\frac{1}{2} \dot{m}_{Lu}}{\dot{m}_{Kr,r} s_v} \quad \text{und} \quad \lambda_l = \frac{\frac{1}{2} \dot{m}_{Lu}}{\dot{m}_{Kr,l} s_v}$$

beschrieben werden, wobei s_v das stöchiometrische Verhältnis des Luft/Kraftstoff-Gemischs von 14,7 darstellt. Das Umstellen der Gleichungen liefert

$$\frac{1}{2} \dot{m}_{Lu} = s_v \lambda_r \dot{m}_{Kr,r} \quad \text{und} \quad \frac{1}{2} \dot{m}_{Lu} = s_v \lambda_l \dot{m}_{Kr,l}, \quad (\text{B.7})$$

woraus

$$s_v \lambda_r \dot{m}_{Kr,r} = s_v \lambda_l \dot{m}_{Kr,l}$$

folgt. Hieraus lassen sich die beiden Gleichungen

$$\dot{m}_{Kr,r} = \frac{\lambda_l}{\lambda_r} \dot{m}_{Kr,l} \quad \text{und} \quad \dot{m}_{Kr,l} = \frac{\lambda_r}{\lambda_l} \dot{m}_{Kr,r}$$

ableiten. Da für den gesamten Kraftstoff-Massenstrom nunmehr

$$\dot{m}_{Kr} = \dot{m}_{Kr,r} + \dot{m}_{Kr,l}$$

gilt, ergibt sich beim Einsetzen von $\dot{m}_{Kr,r}$ bzw. $\dot{m}_{Kr,l}$ in diese Gleichung

$$\begin{aligned} \dot{m}_{Kr} &= \dot{m}_{Kr,r} + \frac{\lambda_r}{\lambda_l} \dot{m}_{Kr,r} & \text{und} & \quad \dot{m}_{Kr} = \frac{\lambda_l}{\lambda_r} \dot{m}_{Kr,l} + \dot{m}_{Kr,l}, \\ \dot{m}_{Kr} &= \left(1 + \frac{\lambda_r}{\lambda_l}\right) \dot{m}_{Kr,r} & \text{und} & \quad \dot{m}_{Kr} = \left(1 + \frac{\lambda_l}{\lambda_r}\right) \dot{m}_{Kr,l}. \end{aligned}$$

Hieraus folgt wiederum

$$\dot{m}_{Kr,r} = \frac{\dot{m}_{Kr}}{\left(1 + \frac{\lambda_r}{\lambda_l}\right)} \quad \text{und} \quad \dot{m}_{Kr,l} = \frac{\dot{m}_{Kr}}{\left(1 + \frac{\lambda_l}{\lambda_r}\right)}. \quad (\text{B.8})$$

Setzt man (B.7) in (B.6) ein, so ist der Abgas-Massenstrom folgendermaßen darstellbar:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{g,r} &= s_v \lambda_r \dot{m}_{Kr,r} + \dot{m}_{Kr,r} & \text{und} & & \dot{m}_{g,l} &= s_v \lambda_l \dot{m}_{Kr,l} + \dot{m}_{Kr,l}, \\ \dot{m}_{g,r} &= (s_v \lambda_r + 1) \dot{m}_{Kr,r} & \text{und} & & \dot{m}_{g,l} &= (s_v \lambda_l + 1) \dot{m}_{Kr,l}. \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Abschließend lässt sich noch (B.8) in (B.9) einsetzen und man gelangt zu den gesuchten Berechnungsvorschriften

$$\dot{m}_{g,r} = \frac{(1 + s_v \lambda_r)}{\left(1 + \frac{\lambda_r}{\lambda_l}\right)} \dot{m}_{Kr} \quad \text{und} \quad \dot{m}_{g,l} = \frac{(1 + s_v \lambda_l)}{\left(1 + \frac{\lambda_l}{\lambda_r}\right)} \dot{m}_{Kr}$$

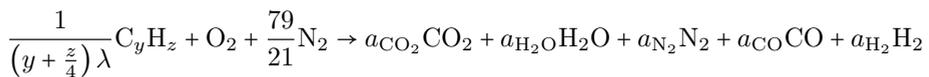
für den Abgas-Massenstrom des rechten ($\dot{m}_{g,r}$) und linken ($\dot{m}_{g,l}$) Abgasstrangs. Wie bereits im Kapitel 4.2 erläutert, ergibt sich der Massenstrom des Kraftstoffs aus

$$\dot{m}_{Kr} = \varrho_{Kr} Kr,$$

wobei ϱ_{Kr} die bekannte Dichte des Kraftstoffs ist. Der Kraftstoffverbrauch Kr wird im Steuergerät eines Fahrzeugs ermittelt und steht daher zur Verfügung.

B.7 Berechnung der stöchiometrischen Koeffizienten

Zur Bestimmung der Rohemissionen, die Eingangsgrößen des Katalysators darstellen, ist im Kapitel 4.3.4 ein physikalisches Modell entwickelt worden. Die Berechnungen der darin enthaltenen stöchiometrischen Koeffizienten sollen am Beispiel der dabei auftretenden Reaktionsgleichung



für eine unvollständige Verbrennung bei einem „fetten“ Luft/Kraftstoff-Gemisch mit $\lambda < 1$ gezeigt werden. Es geht folglich darum, die während der Reaktion entstehende Menge an Produkten bei bekannter Menge der eingesetzten Edukte zu bestimmen. Die Anzahl der Atome jedes Elements muss dabei auf beiden Seiten des Reaktionspfeils gleich sein. Für die angegebene Reaktionsgleichung ergibt sich für den Stickstoff damit offensichtlich sofort $a_{\text{N}_2} = 79/21$. Betrachtet man nun den Sauerstoff, so steht er auf der linken Seite mit zwei O-Atomen als Molekül, während er auf der rechten Seite im CO_2 , H_2O und im CO gebunden ist. Führt man diese Untersuchung auch

für den Kohlenstoff (C) sowie den Wasserstoff (H) durch, kann das Gleichungssystem

$$2a_{\text{CO}_2} + a_{\text{H}_2\text{O}} + a_{\text{CO}} = 2 \quad (\text{B.10})$$

$$a_{\text{CO}_2} + a_{\text{CO}} = \frac{y}{\left(y + \frac{z}{4}\right) \lambda} \quad (\text{B.11})$$

$$2a_{\text{H}_2\text{O}} + 2a_{\text{H}_2} = \frac{z}{\left(y + \frac{z}{4}\right) \lambda} \quad (\text{B.12})$$

aufgestellt und die stöchiometrischen Koeffizienten hieraus algebraisch berechnet werden. Mit dem annähernd konstanten Verhältnis $\phi_{\text{H}_2/\text{CO}} \approx 0,3$ von H_2 zu CO und der beidseitigen Division durch zwei lässt sich (B.12) noch folgendermaßen umformen:

$$a_{\text{H}_2\text{O}} + \phi_{\text{H}_2/\text{CO}} a_{\text{CO}} = \frac{\frac{z}{2}}{\left(y + \frac{z}{4}\right) \lambda}. \quad (\text{B.13})$$

Daraus resultiert ein Gleichungssystem mit drei Gleichungen für drei Unbekannte, das eindeutig lösbar ist. Unter Verwendung der Gleichungen (B.11) und (B.13) ergeben sich

$$a_{\text{CO}_2} = \frac{y}{\left(y + \frac{z}{4}\right) \lambda} - a_{\text{CO}} \quad (\text{B.14})$$

und

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\frac{z}{2}}{\left(y + \frac{z}{4}\right) \lambda} - \phi_{\text{H}_2/\text{CO}} a_{\text{CO}}. \quad (\text{B.15})$$

Durch Einsetzen der Ergebnisse (B.14) und (B.15) in (B.10) resultiert

$$\frac{2y}{\left(y + \frac{z}{4}\right) \lambda} - 2a_{\text{CO}} + \frac{\frac{z}{2}}{\left(y + \frac{z}{4}\right) \lambda} - \phi_{\text{H}_2/\text{CO}} a_{\text{CO}} + a_{\text{CO}} = 2$$

und der stöchiometrische Koeffizient a_{CO} sowie über das Verhältnis $\phi_{\text{H}_2/\text{CO}}$ auch der stöchiometrische Koeffizient a_{H_2} können in Abhängigkeit von λ berechnet werden:

$$a_{\text{CO}} = \frac{2\left(\frac{1}{\lambda} - 1\right)}{\left(1 + \phi_{\text{H}_2/\text{CO}}\right)}, \quad (\text{B.16})$$

$$a_{\text{H}_2} = \frac{2\phi_{\text{H}_2/\text{CO}}\left(\frac{1}{\lambda} - 1\right)}{\left(1 + \phi_{\text{H}_2/\text{CO}}\right)}. \quad (\text{B.17})$$

Setzt man abschließend (B.16) in (B.14) und (B.15) ein und bringt die Gleichungen auf einen gemeinsamen Nenner, so erhält man für die gesuchten Koeffizienten a_{CO_2}

sowie $a_{\text{H}_2\text{O}}$ die Ergebnisse:

$$a_{\text{CO}_2} = \frac{(2\lambda + \phi_{\text{H}_2/\text{CO}} - 1)y + (\lambda - 1)\frac{z}{2}}{(1 + \phi_{\text{H}_2/\text{CO}})\left(y + \frac{z}{4}\right)\lambda}$$

und

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2\phi_{\text{H}_2/\text{CO}}(\lambda - 1)y + (1 + \lambda\phi_{\text{H}_2/\text{CO}})\frac{z}{2}}{(1 + \phi_{\text{H}_2/\text{CO}})\left(y + \frac{z}{4}\right)\lambda}.$$

Damit sind nunmehr alle stöchiometrischen Koeffizienten der Reaktionsgleichung bestimmt.

B.8 Stöchiometrisches Luft/Kraftstoff-Verhältnis

Ein Gemisch aus 14,7 g Luft und 1 g Kraftstoff besitzt ein so genanntes stöchiometrisches Luft/Kraftstoff-Verhältnis. Wie dieses Verhältnis zustande kommt, soll nun hergeleitet werden. Da Benzin ein komplexes Gemisch aus vielen verschiedenen Kohlenwasserstoffen ist, Oktan allerdings den Hauptbestandteil darstellt, soll die Berechnung des stöchiometrischen Luft/Kraftstoff-Verhältnisses der Einfachheit wegen am Beispiel eines Kraftstoffs gezeigt werden, von dem man annimmt, dass er ausschließlich aus Oktan C_8H_{18} besteht. Die Reaktionsgleichung für eine ideale Verbrennung von Oktan mit Sauerstoff lautet



wobei also für je zwei Oktanmoleküle 25 Sauerstoffmoleküle benötigt werden. Entsprechend der „idealen Gasgleichung“

$$pV = Nk_B T$$

gilt der Satz von Avogadro, nach dem gleiche Volumina V idealer Gase, bei gleichem Druck p und gleicher Temperatur T die gleiche Anzahl an Teilchen N enthalten. Die Größe k_B stellt hierbei die Boltzmann-Konstante dar. Das Teilchenverhältnis entspricht somit auch dem Volumenverhältnis, weshalb sich für das Luft/Kraftstoff-Gemisch folgendes ableiten lässt:

$$\text{Volumenverhältnis des Gemischs: } r_{VG} = \frac{V_{\text{O}_2}}{V_{\text{C}_8\text{H}_{18}}} = \frac{25}{2} = 12,5,$$

$$\text{Massenverhältnis des Gemischs: } r_{mG} = \frac{25 \cdot M_{\text{O}_2}}{2 \cdot M_{\text{C}_8\text{H}_{18}}} = \frac{25 \cdot 31,9988 \text{ g/mol}}{2 \cdot 114,22 \text{ g/mol}} \approx 3,5.$$

Die Stoffmenge als Maß für die Anzahl der Teilchen (Atome oder Moleküle) wird in der internationalen Einheit Mol angegeben, wobei $1 \text{ mol} = 6,02214179 \cdot 10^{23}$ Teilchen entspricht. Die Luft setzt sich aus verschiedenen chemischen Elementen zusammen. Sie besteht, unter Vernachlässigung des einen Prozents der anderen Elemente, wie beispielsweise der Edelgase und CO_2 , aus 79% Stickstoff und 21% Sauerstoff. Für die Luft gilt daher:

$$\text{Volumenverhältnis der Luft: } r_{VL} = \frac{V_{\text{N}_2}}{V_{\text{O}_2}} = \frac{79}{21} \approx 3,76,$$

$$\text{Massenverhältnis der Luft: } r_{mL} = \frac{79 \cdot M_{\text{N}_2}}{21 \cdot M_{\text{O}_2}} = \frac{79 \cdot 28,0134 \text{ g/mol}}{21 \cdot 31,9988 \text{ g/mol}} \approx 3,29.$$

Der Literatur kann die Oktandichte $\rho_{\text{C}_8\text{H}_{18}} = 0,7 \text{ kg/l}$ entnommen werden, woraus sich die verbrauchte Masse an Oktan durch $m_{\text{C}_8\text{H}_{18}} = V_{\text{C}_8\text{H}_{18}} \cdot \rho_{\text{C}_8\text{H}_{18}}$ berechnen lässt. Die Größe $V_{\text{C}_8\text{H}_{18}}$ entspricht dem Volumen von Oktan. Die für die Verbrennung dieses Kraftstoffs benötigte Luft ist folgendermaßen bestimmbar:

$$\begin{aligned} \text{Gesamtsauerstoffverbrauch: } m_{V,\text{O}_2} &= m_{\text{C}_8\text{H}_{18}} \cdot r_{mG} \\ &= V_{\text{C}_8\text{H}_{18}} \cdot 0,7 \text{ kg/l} \cdot 3,5 = V_{\text{C}_8\text{H}_{18}} \cdot 2,45 \text{ kg/l}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Gesamtstickstoffverbrauch: } m_{V,\text{N}_2} &= m_{V,\text{O}_2} \cdot r_{mL} \\ &= V_{\text{C}_8\text{H}_{18}} \cdot 2,45 \text{ kg/l} \cdot 3,29 \approx V_{\text{C}_8\text{H}_{18}} \cdot 8,06 \text{ kg/l}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Gesamtluftverbrauch: } m_{V,L} &= m_{V,\text{O}_2} + m_{V,\text{N}_2} \\ &= V_{\text{C}_8\text{H}_{18}} \cdot 2,45 \text{ kg/l} + V_{\text{C}_8\text{H}_{18}} \cdot 8,06 \text{ kg/l} \\ &= V_{\text{C}_8\text{H}_{18}} \cdot 10,51 \text{ kg/l}. \end{aligned}$$

Hieraus lässt sich schließlich das gesuchte stöchiometrische Luft/Kraftstoff-Verhältnis r_{st} zu

$$r_{st} = \frac{m_{V,L}}{m_{\text{C}_8\text{H}_{18}}} = \frac{V_{\text{C}_8\text{H}_{18}} \cdot 10,51 \text{ kg/l}}{V_{\text{C}_8\text{H}_{18}} \cdot 0,7 \text{ kg/l}} \approx 15,01$$

ermitteln. Um 1 g Oktan vollständig zu verbrennen benötigt man also 15,01 g Luft. Da es sich bei dem Kraftstoff Benzin allerdings um ein Gemisch aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen handelt, erfordert dies ein Luft/Kraftstoff-Verhältnis von 14,7 g Luft zu 1 g Benzin, das allgemein als $\lambda = 1$ bezeichnet wird.

B.9 Herleitung der Proper Orthogonal Decomposition

Im Rahmen des POD-Verfahrens im Kapitel 5.2.1 wird die Lösung $T_g(z, t)$ einer partiellen Differentialgleichung

$$\frac{\partial T_g(z, t)}{\partial t} = D(T_g(z, t))$$

mit $D(\cdot)$ als Operator, der die rechte Seite der Gleichung beschreibt, in zeitabhängige Koeffizienten $a_i(t)$ sowie ortsabhängige orthonormale Basisfunktionen $\phi_i(z)$ zerlegt und durch eine endliche Summe

$$T_g(z, t) \approx \sum_{i=1}^N a_i(t) \phi_i(z)$$

approximiert. Im Folgenden gilt es die zur Gewinnung der gesuchten Koeffizienten $a_i(t)$ erforderlichen gewöhnlichen Differentialgleichungen herzuleiten. Ausgangspunkt hierfür ist die Forderung des POD-Verfahrens, dass das Innenprodukt

$$\int \left[\left(\frac{\partial}{\partial t} \sum_{j=1}^N a_j(t) \phi_j(z) \right) - D \left(\sum_{j=1}^N a_j(t) \phi_j(z) \right) \right] \phi_i(z) dz \quad \text{mit } i = 1, \dots, N$$

verschwindet. Führt man die Ableitung nach der Zeit explizit durch und vertauscht Summation und Integration, was wegen der absoluten Konvergenz erlaubt ist, so ergibt sich

$$\sum_{j=1}^N \dot{a}_j(t) \int \phi_i(z) \phi_j(z) dz = \int D \left(\sum_{j=1}^N a_j(t) \phi_j(z) \right) \phi_i(z) dz.$$

Aufgrund der Orthonormalität der Basisfunktionen gilt allgemein

$$\langle \phi_i(z), \phi_j(z) \rangle_z = \int \phi_i(z) \phi_j(z) dz = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & : i = j \\ 0 & : i \neq j \end{cases}, \quad (\text{B.18})$$

woraus sich die gesuchten Differentialgleichungen (5.7) ($i = 1, \dots, N$) für die zeitabhängigen Koeffizienten $a_i(t)$ ergeben:

$$\dot{a}_i(t) = \int D \left(\sum_{j=1}^N a_j(t) \phi_j(z) \right) \phi_i(z) dz = \left\langle D \left(\sum_{j=1}^N a_j(t) \phi_j(z) \right), \phi_i(z) \right\rangle_z.$$

Um die Differentialgleichungen eindeutig lösen zu können, ist die Kenntnis der Anfangswerte $a_i(t=0)$ notwendig.

Unter Annahme der Bedingung

$$T_g(z, t=0) = \sum_{j=1}^{\infty} a_j(t=0) \phi_j(z)$$

lassen sich diese jedoch aus der bekannten physikalischen Größe $T_g(z, t=0)$ bestimmen, indem man auf beiden Seiten der Gleichung das Innenprodukt mit $\phi_i(z)$ entsprechend

$$\langle T_g(z, t=0), \phi_i(z) \rangle_z = \left\langle \sum_{j=1}^{\infty} a_j(t=0) \phi_j(z), \phi_i(z) \right\rangle_z$$

bildet. Unter Berücksichtigung von (B.18) erhält man dann die gesuchten Anfangswerte durch

$$a_i(t=0) = \langle T_g(z, t=0), \phi_i(z) \rangle_z.$$

Die Anwendung dieses Verfahrens auf die partielle Differentialgleichung (5.2) im Kapitel 5.1

$$\frac{\partial T_g(z, t)}{\partial t} = -c_1 \underbrace{\frac{\partial T_g(z, t)}{\partial z}}_{=D(T_g(z, t))} - c_2 (T_g(z, t) - T_s(z, t)), \quad c_1 = \frac{\dot{m}_g}{\varepsilon_v A \varrho_g}, \quad c_2 = \frac{A_{geo} \alpha}{\varepsilon_v \varrho_g c_{p,g}}$$

führt zu

$$\dot{a}_i(t) = \left\langle -c_1 \frac{\partial}{\partial z} \sum_{j=1}^N a_j(t) \phi_j(z) - c_2 \left(\sum_{j=1}^N a_j(t) \phi_j(z) - T_s(z, t) \right), \phi_i(z) \right\rangle_z,$$

woraus

$$\dot{a}_i(t) = \left\langle - \sum_{j=1}^N a_j(t) \left(c_1 \underbrace{\frac{\partial \phi_j(z)}{\partial z}}_{=\xi_j(z)} + c_2 \phi_j(z) \right) + c_2 T_s(z, t), \phi_i(z) \right\rangle_z$$

folgt und schließlich

$$\dot{a}_i(t) = - \sum_{j=1}^N a_j(t) \left((c_1 \xi_j(z) + c_2 \phi_j(z)), \phi_i(z) \right)_z + \langle c_2 T_s(z, t), \phi_i(z) \rangle_z$$

gilt. Weiterhin bedarf das numerische Lösen dieser Differentialgleichungen mittels Rechners einer Ortsdiskretisierung, wodurch aus den Basisfunktionen orthonormale

Basisvektoren werden. Die Differentialgleichungen lauten dann:

$$\dot{a}_i(t) = - \sum_{j=1}^N a_j(t) \left(\left(c_1 \underline{\xi}_j + c_2 \underline{\phi}_j \right), \underline{\phi}_i \right) + \left(c_2 \underline{T}_s, \underline{\phi}_i \right). \quad (\text{B.19})$$

Setzt man schließlich noch $N = 4$, erhält man die Gleichung (5.11) im Kapitel 5.2.1.

B.10 Herleitung der erweiterten Proper Orthogonal Decomposition

Die Anwendung des POD-Verfahrens auf das Katalysatormodell (5.1) bis (5.4) im Kapitel 5.1 führte aufgrund der bekannten zeitveränderlichen Eingangsgrößen des Modells, die sich in den gewöhnlichen Differentialgleichungen des Verfahrens nicht explizit berücksichtigen lassen, zu unbefriedigenden Ergebnissen. In [EOe03] wurde daher eine Modifikation des POD-Verfahrens vorgestellt, das speziell die Dirichlet-Randwerte berücksichtigt. Im Rahmen dieser Arbeit galt es, eine Erweiterung des POD-Verfahrens zu entwickeln, um darüber hinaus auch die Neumann-Randwerte bzw. die für das Katalysatormodell erforderlichen Cauchy-Randwerte in die gewöhnlichen Differentialgleichungen (B.19) einbringen zu können. Hierfür stellt man die Forderungen auf, dass die berechneten Werte an den Rändern z_a und z_e den tatsächlichen Werten gemäß

$$T_g^{\text{in}}(t) \stackrel{!}{=} T_{g,N}(z = z_a, t) = \sum_{j=1}^N a_j(t) \phi_j(z_a) = a_i(t) \phi_i(z_a) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N a_j(t) \phi_j(z_a)$$

und

$$g_{z_e}(t) \stackrel{!}{=} \left. \frac{\partial T_{g,N}(z, t)}{\partial z} \right|_{z=z_e} = \sum_{j=1}^N a_j(t) \xi_j(z_e) = a_i(t) \xi_i(z_e) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N a_j(t) \xi_j(z_e)$$

entsprechen. Die Stelle z_a beschreibt den Eingang und die Stelle z_e den Ausgang des Katalysators, während die Größe $\xi_j(z_e)$ die mittels Differenzenquotient ermittelte diskrete Ableitung von $\phi_j(z)$ nach dem Ort z an der Stelle z_e darstellt. Durch Umformen der beiden obigen Gleichungen erhält man

$$\begin{aligned} -a_i(t) \phi_i(z_a) &= \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N a_j(t) \phi_j(z_a) - T_g^{\text{in}}(t), \\ -a_i(t) \xi_i(z_e) &= \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N a_j(t) \xi_j(z_e) - g_{z_e}(t). \end{aligned}$$

Um Übereinstimmungen mit zwei Termen in den Differentialgleichungen (B.19) zu erzielen, gilt es die Gleichungen auf beiden Seiten mit entsprechenden Faktoren zu erweitern:

$$-a_i(t) \left(c_1 \xi_i(z_a) + c_2 \phi_i(z_a) \right) \phi_i(z_a) = \left(c_1 \xi_i(z_a) + c_2 \phi_i(z_a) \right) \cdot \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N a_j(t) \phi_j(z_a) - T_g^{\text{in}}(t) \right)$$

und

$$-a_i(t) \left(c_1 \phi_i(z_e) + c_2 \phi_i(z_e) \frac{\phi_i(z_e)}{\xi_i(z_e)} \right) \xi_i(z_e) = \left(c_1 \phi_i(z_e) + c_2 \phi_i(z_e) \frac{\phi_i(z_e)}{\xi_i(z_e)} \right) \cdot \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N a_j(t) \xi_j(z_e) - g_{z_e}(t) \right).$$

Die Terme auf der linken Seite der beiden Gleichungen sind in den Summen der Differentialgleichungen (B.19) bereits enthalten. Sie werden zunächst durch Erweiterung mit positivem Vorzeichen eliminiert und anschließend durch die Terme auf der rechten Seite der obigen Gleichungen ersetzt, woraus sich

$$\begin{aligned} \dot{a}_i(t) &= - \sum_{j=1}^N a_j(t) \left\langle \left(c_1 \underline{\xi}_j + c_2 \underline{\phi}_j \right), \underline{\phi}_i \right\rangle + \left\langle c_2 \underline{T}_s, \underline{\phi}_i \right\rangle \\ &\quad + \underbrace{a_i(t) \left(c_1 \xi_i(z_a) + c_2 \phi_i(z_a) \right) \phi_i(z_a)}_{(*)} \\ &\quad + \left(c_1 \xi_i(z_a) + c_2 \phi_i(z_a) \right) \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N a_j(t) \phi_j(z_a) - T_g^{\text{in}}(t) \right) \\ &\quad + \underbrace{a_i(t) \left(c_1 \phi_i(z_e) + c_2 \phi_i(z_e) \frac{\phi_i(z_e)}{\xi_i(z_e)} \right) \xi_i(z_e)}_{(**)} \\ &\quad + \left(c_1 \phi_i(z_e) + c_2 \phi_i(z_e) \frac{\phi_i(z_e)}{\xi_i(z_e)} \right) \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N a_j(t) \xi_j(z_e) - g_{z_e}(t) \right) \end{aligned}$$

ergibt. Im abschließenden Schritt kann man die Summanden (*) und (**) noch in die jeweiligen Summen ziehen, wodurch die folgenden Differentialgleichungen als Ergebnisse resultieren:

$$\begin{aligned} \dot{a}_i(t) = & - \sum_{j=1}^N a_j(t) \left((c_1 \underline{\xi}_j + c_2 \underline{\phi}_j), \underline{\phi}_i \right) + \left\langle c_2 \underline{T}_s, \underline{\phi}_i \right\rangle \\ & + (c_1 \xi_i(z_a) + c_2 \phi_i(z_a)) \left(\underbrace{\sum_{j=1}^N a_j(t) \phi_j(z_a)}_{= T_{g,N}(z_a,t)} - T_g^{\text{in}}(t) \right) \\ & + \left(c_1 \phi_i(z_e) + c_2 \phi_i(z_e) \frac{\phi_i(z_e)}{\xi_i(z_e)} \right) \left(\underbrace{\sum_{j=1}^N a_j(t) \xi_j(z_e)}_{= \left. \frac{\partial T_{g,N}(z,t)}{\partial z} \right|_{z=z_e}} - g_{z_e}(t) \right). \end{aligned}$$

Mit diesem Vorgehen können die Randwerte also unmittelbar in den gewöhnlichen Differentialgleichungen berücksichtigt werden, wodurch die zeitlichen Ableitungen von $a_i(t)$ um die Abweichungen zwischen berechneten und tatsächlichen Werten an den jeweiligen Rändern korrigiert werden. Setzt man $N = 4$ sowie $z_a = z_0$ und $z_e = z_6$, so folgt die Gleichung (5.16) im Kapitel 5.2.1.

B.11 Herleitung des Umrechnungsfaktors (-2/ℓ)

In diesem Abschnitt soll der in den Gleichungen (5.18) und (5.19) im Kapitel 5.2.2 auftretende Faktor $-2/\ell$ motiviert werden. Hierfür ist in Abbildung B.3 ein Katalysator der Länge ℓ geometrisch eindimensional dargestellt. Bei der Ortsdiskretisierung



Abbildung B.3: Unterschiedliche Katalysatorlängen

mit Hilfe der (Gauß-) Tschebyscheff-Lobatto-Punkte entsprechend (5.17) wird die Stelle $z = z_a = 0$ am Eingang des Katalysators auf den Punkt $\tilde{z} = \tilde{z}_a = 1$ und die Stelle $z = z_e = \ell$ am Ausgang auf den Punkt $\tilde{z} = \tilde{z}_e = -1$ abgebildet. Zur Umrechnung der

unterschiedlichen Längenskalen ineinander gilt dann folgende Berechnungsvorschrift:

$$z = -\frac{\ell}{2} (\tilde{z} - 1) \quad \Longleftrightarrow \quad \tilde{z} = 1 - \frac{2}{\ell} z$$

und für die Funktion:

$$f(z) = \tilde{f}(\tilde{z}) .$$

Die Ableitung der Funktion erhält man nun mittels der Kettenregel

$$f'(z) = \frac{df(z)}{dz} = \underbrace{\frac{df(z)}{d\tilde{f}(\tilde{z})}}_{=1} \cdot \underbrace{\frac{d\tilde{f}(\tilde{z})}{d\tilde{z}}}_{=\tilde{f}'(\tilde{z})} \cdot \underbrace{\frac{d\tilde{z}}{dz}}_{=-2/\ell} = -\frac{2}{\ell} \tilde{f}'(\tilde{z}) ,$$

wodurch der Faktor $(-2/\ell)$ auftritt. Auf den Faktor $(-2/\ell)^2$ in Gleichung (5.20) im Kapitel 5.2.2 gelangt man durch

$$f''(z) = \frac{d^2 f(z)}{dz^2} = \frac{df'(z)}{dz} = \underbrace{\frac{df'(z)}{d\tilde{f}'(\tilde{z})}}_{=-2/\ell} \cdot \underbrace{\frac{d\tilde{f}'(\tilde{z})}{d\tilde{z}}}_{=\tilde{f}''(\tilde{z})} \cdot \underbrace{\frac{d\tilde{z}}{dz}}_{=-2/\ell} = \left(-\frac{2}{\ell}\right)^2 \tilde{f}''(\tilde{z}) .$$

B.12 QR-Zerlegung

Die QR-Zerlegung (oder QR-Faktorisierung) [GVL96, Wol10] zerlegt eine Matrix $\underline{A} \in \mathbb{R}^{m \times n}$ in das Produkt

$$\underline{A} = \underline{Q} \underline{R}$$

zweier Matrizen, wobei $\underline{Q} \in \mathbb{R}^{m \times m}$ eine orthogonale Matrix ($\underline{Q}^T \underline{Q} = \underline{Q} \underline{Q}^T = \underline{I}$) und $\underline{R} \in \mathbb{R}^{m \times n}$ eine obere Dreiecksmatrix ist. Eine solche Zerlegung existiert stets, zu ihrer Berechnung gibt es verschiedene Verfahren wie das *Gram-Schmidtsche Orthogonalisierungsverfahren*, die *Givens-Rotation* und die *Householder-Transformation*, welche in [GVL96] detailliert beschrieben sind. Die Householder-Transformation wird nun etwas näher erläutert.

Eine $(j \times j)$ Householder-Transformation beschreibt die Spiegelung eines Vektors an einer Hyperebene durch den Nullpunkt im euklidischen Raum und erfolgt durch die symmetrische und orthogonale Householder-Matrix

$$\tilde{\underline{H}}_j = \underline{I}_j - \frac{2}{\underline{v}^T \underline{v}} \underline{v} \underline{v}^T$$

mit dem so genannten Householder-Vektor $\underline{v} \in \mathbb{R}^j$

$$\underline{v} = \underline{x} - \|\underline{x}\| [1, 0, \dots, 0]^T,$$

der orthogonal auf der Spiegel-Hyperbene steht und diese dadurch eindeutig definiert. Die Größe \underline{x} ist dabei der Vektor, der auf ein Vielfaches des Einheitsvektors $\underline{e} = [1, 0, \dots, 0]^T$ gespiegelt werden soll:

$$\begin{aligned} \tilde{H}_j \underline{x} &= \underline{x} - \frac{2}{\underline{v}^T \underline{v}} \underline{v} \underline{v}^T \underline{x} = \left(\underline{x} - \frac{\underline{v}^T \underline{x}}{\underline{v}^T \underline{v}} \underline{v} \right) - \frac{\underline{v}^T \underline{x}}{\underline{v}^T \underline{v}} \underline{v} \\ &= \underline{x} - \frac{2 \left(\|\underline{x}\|^2 - \|\underline{x}\| \underline{e}^T \underline{x} \right)}{\|\underline{x}\|^2 - 2 \|\underline{x}\| \underline{e}^T \underline{x} + \|\underline{x}\|^2} (\underline{x} - \|\underline{x}\| \underline{e}) \\ &= \|\underline{x}\| \underline{e} = \|\underline{x}\| [1, 0, \dots, 0]^T. \end{aligned}$$

Der Term $\underline{v}^T \underline{x}$ gibt dabei den Abstand des Punktes \underline{x} zur Spiegel-Hyperbene an. Der Vektor \underline{x} wird also in zwei orthogonale Anteile zerlegt: einen, der in der Hyperbene liegt und einen, der ein Vielfaches des Vektors \underline{v} ist. Zur Berechnung der QR-Zerlegung werden iterativ $k = \min \{m, n\}$ solcher Householder-Transformationen ausgeführt. In jedem Iterationsschritt wird nur der noch nicht behandelte Rest der Matrix $\underline{A} = [\underline{a}_1, \dots, \underline{a}_n]$ mit $\underline{a}_i \in \mathbb{R}^m$ ($i = 1, \dots, n$) durch sukzessiv verkleinerte Householder-Matrizen behandelt, wobei diese in eine Matrix eingebettet werden, die im i -ten Schritt folgende Gestalt aufweist:

$$\underline{H}_i = \begin{bmatrix} I_{i-1} & 0 \\ 0 & \tilde{H}_{n-i+1} \end{bmatrix}.$$

Zunächst wird der erste Spaltenvektor \underline{a}_1 der Matrix \underline{A} mit der Matrix \underline{H}_1 auf ein Vielfaches des Einheitsvektors \underline{e} gespiegelt:

$$\underline{R}^{(1)} = \underline{H}_1 \underline{A} = \begin{bmatrix} r_{11}^{(1)} & r_{12}^{(1)} & \dots & r_{1n}^{(1)} \\ 0 & r_{22}^{(1)} & \dots & r_{2n}^{(1)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & r_{m2}^{(1)} & \dots & r_{mn}^{(1)} \end{bmatrix},$$

wobei sich

$$r_{11}^{(1)} = \|\underline{a}_1\|$$

aufgrund von

$$\|\underline{H}_1 \underline{a}_1\|^2 = (\underline{H}_1 \underline{a}_1)^T \underline{H}_1 \underline{a}_1 = \underline{a}_1^T \underline{H}_1^T \underline{H}_1 \underline{a}_1 = \underline{a}_1^T \underline{a}_1 = \|\underline{a}_1\|^2$$

ergibt.

Danach werden die unterhalb der Hauptdiagonale stehenden Elemente von $\underline{r}_2^{(1)}$ mit Hilfe der Matrix \underline{H}_2 nach null überführt, wobei der erste bereits bearbeitete Vektor $\underline{r}_1^{(1)}$ unverändert bleibt. Schließlich erhält man nach k dieser Schritte die gewünschte Dreiecksmatrix $\underline{R} = \underline{R}^{(k)} = \underline{H}_k \underline{H}_{k-1} \cdots \underline{H}_1 \underline{A} =: \underline{Q}^T \underline{A}$, womit $\underline{Q} = \underline{H}_1 \cdots \underline{H}_{k-1} \underline{H}_k$ ist.

B.13 Cholesky-Zerlegung

Zur Berechnung der im Kapitel 7 bereits erwähnten Cholesky-Zerlegung [GVL96] wird $\underline{P} = \underline{S} \underline{S}^T$ gesetzt, wodurch für die Elemente von \underline{P}

$$p_{ij} = \sum_{k=1}^j s_{ik} s_{jk}, \quad i \geq j$$

gilt.

Dieser Zusammenhang führt dann auf die zur Berechnung der gesuchten Elemente von \underline{S} erforderliche Formel:

$$s_{ij} = \begin{cases} 0 & : i < j \\ \sqrt{p_{ii} - \sum_{k=1}^{i-1} s_{ik}^2} & : i = j \\ \frac{1}{s_{jj}} \left(p_{ij} - \sum_{k=1}^{j-1} s_{ik} s_{jk} \right) & : i > j \end{cases} .$$

Anhang C

Modellparameter

Die vom Hersteller gelieferten physikalischen Parameter, wie Geometrie- und Materialeigenschaften, des in dieser Arbeit verwendeten Katalysators sind in Tabelle C.1 enthalten. Auf Wunsch des Herstellers handelt es sich aus Geheimhaltungsgründen lediglich um ungefähre bzw. mit einem Faktor versehene Zahlenwerte.

Parameter	Bedeutung	Einheit	Zahlenwert
d	Durchmesser des Katalysators	m	0,119
ℓ	Länge des Katalysators	m	0,132
h	Wabenbreite	m	$1,037 \cdot 10^{-3}$
δ_{sub}	Dicke des Substrats	m	$90 \cdot 10^{-6}$
δ_w	Dicke des Washcoats	m	$40 \cdot 10^{-6}$
ρ_{sub}	Dichte des Substrats	kg/m ³	1700
ρ_w	Dichte des Washcoats	kg/m ³	1275
κ_s	Wärmeleitfähigkeit des Festkörpers	W/(m K)	1,675
γ_{EM}	spezifische Oberfläche des Edelmetalls	m ² /m ³	$2,0 \cdot 10^5$
γ_{Ce}	spezifische Oberfläche des Cers	m ² /m ³	$2,2 \cdot 10^5$
L_{EM}	Speicherkapazität des Edelmetalls	mol/m ²	$2,0 \cdot 10^{-4}$
L_{Ce}	Speicherkapazität des Cers	mol/m ²	$2,0 \cdot 10^{-3}$
α_{amb}	Wärmeübertragungskoeffizient	W/(m ² K)	25
ε	Emissionsgrad	–	0,3
ε_p	Porosität des Washcoats	–	0,35
d_p	mittlerer Porendurchmesser	m	$20 \cdot 10^{-9}$

Tabelle C.1: Katalysatordaten vom Hersteller

In den Tabellen C.2 und C.3 finden sich Angaben über konstante Größen, die der Literatur [GM06, Auc05, VG06] entnommen wurden.

Parameter	Bedeutung	Einheit	Zahlenwert
σ	Stefan-Boltzmann-Konstante	W/(m ² K ⁴)	$5,670 \cdot 10^{-8}$
k_B	Boltzmann-Konstante	J/K	$1,381 \cdot 10^{-23}$
N_A	Avogadro-Konstante	1/mol	$6,022 \cdot 10^{23}$
R_g	universelle Gaskonstante	J/(mol K)	8,314
ρ_{KR}	Dichte des Kraftstoffs	kg/m ³	753
$\rho_{C_8H_{18}}$	Dichte des Oktans	kg/m ³	700
$M_{C_8H_{18}}$	molare Masse des Oktans	kg/mol	0,114
$\rho_{Cordierit}$	Dichte des Cordierits	kg/m ³	2560
$M_{Cordierit}$	molare Masse des Cordierits	kg/mol	0,585
$\rho_{Al_2O_3}$	Dichte des Aluminiumoxids	kg/m ³	3940
$M_{Al_2O_3}$	molare Masse des Aluminiumoxids	kg/mol	0,102
ρ_{CeO_2}	Dichte des Cer(IV)-oxids	kg/m ³	7300
M_{CeO_2}	molare Masse des Cer(IV)-oxids	kg/mol	0,172
$T_{sät}$	Sättigungstemperatur des Wassers	K	373,15
a_{Verb}	Koeffizient des Rohemissionsmodells	–	$1,765 \cdot 10^{-2}$
b_{Verb}	Koeffizient des Rohemissionsmodells	1/K	$1,260 \cdot 10^{-5}$

Tabelle C.2: Zahlenwerte konstanter Größen

Stoffe	Dichte ρ_j kg/m ³	molare Masse M_j kg/mol	Diffusionsvolumen ν_j cm ³ /mol
N ₂	1,251	$28,013 \cdot 10^{-3}$	17,90
CO ₂	1,977	$44,010 \cdot 10^{-3}$	26,90
H ₂ O (Dampf)	0,598	$18,015 \cdot 10^{-3}$	12,70
H ₂	0,090	$2,016 \cdot 10^{-3}$	7,07
O ₂	1,429	$31,999 \cdot 10^{-3}$	16,60
CO	1,250	$28,010 \cdot 10^{-3}$	18,90
C ₃ H ₆	1,915	$42,080 \cdot 10^{-3}$	61,40
C ₃ H ₈	2,019	$44,090 \cdot 10^{-3}$	65,34
NO	1,340	$30,006 \cdot 10^{-3}$	11,20

Tabelle C.3: Dichten, molare Massen und Diffusionsvolumina der Abgasstoffe

Die aus den Angaben der Tabellen C.1, C.2 und C.3 berechneten Parameter des Katalysatormodells sind in Tabelle C.4 aufgelistet.

Parameter	Bedeutung	Einheit	Zahlenwert
V	Katalysatorvolumen	m^3	$1,50 \cdot 10^{-3}$
A	Querschnittsfläche des Katalysators	m^2	$1,10 \cdot 10^{-2}$
A_{amb}	Gehäuse-Oberfläche/Kat.-Volumen	m^2/m^3	33,78
A_{geo}	geometrische Oberfläche	m^2/m^3	3214
ε_v	Katalysator-Hohlraumanteil	–	0,69
ρ_s	Dichte des Festkörpers	kg/m^3	1500
V_{sub}	Wabenvolumen des Substrats	m^3	$2,36 \cdot 10^{-8}$
V_w	Wabenvolumen des Washcoats	m^3	$1,92 \cdot 10^{-8}$
A_{EM}	aktive Oberfläche des Edelmetalls	m^2/m^3	$27 \cdot 10^3$
A_{Ce}	aktive Oberfläche des Cers	m^2/m^3	$30 \cdot 10^3$
ψ_{cap}	maximale Sauerstoffspeicherkapazität	mol/m^3	60
ρ_g	Dichte des Abgases	kg/m^3	1,266
M_g	molare Masse des Abgases	kg/mol	$28,833 \cdot 10^{-3}$
d_K	Wabenkanaldurchmesser	m	$0,972 \cdot 10^{-3}$

Tabelle C.4: Aus bekannten Daten berechnete konstante Größen des Katalysators

Die zur Berechnung der spezifischen isobaren Wärmekapazitäten notwendigen Koeffizienten sind in den Tabellen C.5 und C.6 aufgeführt.

Stoffe	a_j J/(mol K)	b_j J/(mol K ²)	c_j (J K)/mol	d_j J/(mol K ³)
Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	602,92	95,74 · 10 ⁻³	- 10,99 · 10 ⁶	- 26,81 · 10 ⁻⁶
Al ₂ O ₃	117,49	10,38 · 10 ⁻³	- 3,71 · 10 ⁶	-
CeO ₂	64,81	17,70 · 10 ⁻³	- 0,76 · 10 ⁶	-

Tabelle C.5: Spezifische Wärmekapazitätskoeffizienten der Festkörperstoffe

Stoffe	a_j J/(mol K)	b_j J/(mol K ²)	c_j (J K)/mol	d_j J/(mol K ³)
N ₂	30,42	2,54 · 10 ⁻³	- 0,24 · 10 ⁶	-
CO ₂	51,13	4,37 · 10 ⁻³	- 1,47 · 10 ⁶	-
H ₂ O	34,38	7,84 · 10 ⁻³	- 0,42 · 10 ⁶	-

Tabelle C.6: Spezifische Wärmekapazitätskoeffizienten der Abgasstoffe

In der Tabelle C.7 sind die zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeiten und in der Tabelle C.8 die zur Berechnung der dynamischen Viskositäten erforderlichen Koeffizienten enthalten.

Stoffe	a_j W/(m K)	b_j W/(m K ²)	c_j W/(m K ³)	d_j W/(m K ⁴)	e_j W/(m K ⁵)
N ₂	- 0,13 · 10 ⁻³	1,01 · 10 ⁻⁴	- 0,61 · 10 ⁻⁷	0,34 · 10 ⁻¹⁰	- 0,07 · 10 ⁻¹³
CO ₂	- 3,88 · 10 ⁻³	0,53 · 10 ⁻⁴	0,71 · 10 ⁻⁷	- 0,70 · 10 ⁻¹⁰	0,18 · 10 ⁻¹³
H ₂ O	0,46 · 10 ⁻³	0,46 · 10 ⁻⁴	0,51 · 10 ⁻⁷	-	-

Tabelle C.7: Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten der Abgaskomponenten

Stoffe	a_j Pa s	b_j (Pa s)/K	c_j (Pa s)/K ²	d_j (Pa s)/K ³	e_j (Pa s)/K ⁴
N ₂	- 0,10 · 10 ⁻⁶	7,48 · 10 ⁻⁸	- 5,90 · 10 ⁻¹¹	3,23 · 10 ⁻¹⁴	- 6,73 · 10 ⁻¹⁸
CO ₂	- 1,80 · 10 ⁻⁶	6,60 · 10 ⁻⁸	- 3,71 · 10 ⁻¹¹	1,59 · 10 ⁻¹⁴	- 3,00 · 10 ⁻¹⁸
H ₂ O	- 1,07 · 10 ⁻⁶	3,52 · 10 ⁻⁸	0,36 · 10 ⁻¹¹	-	-

Tabelle C.8: Viskositätskoeffizienten der Abgaskomponenten

Die Tabelle C.9 zeigt die Werte der Schmidt-Zahl für verschiedene Stoffe.

H ₂	O ₂	CO	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	NO
0,185	0,68	0,69	1,17	1,24	0,59

Tabelle C.9: Schmidt-Zahlen verschiedener Stoffe

Die Tabelle C.10 beinhaltet die reaktionskinetischen Parameter, wozu auch die prä-exponentiellen Konstanten gehören, deren Identifikation im Kapitel 6.2.2 beschrieben ist.

Reaktionen	ΔH J/mol	E_A J/mol	B $1/(K^{\frac{1}{2}} s)$
1. $2 CO + O_2 \rightarrow 2 CO_2$	-283153	90000	$5,20 \cdot 10^{14}$
2. $2 H_2 + O_2 \rightarrow 2 H_2O$	-241800	90000	$5,20 \cdot 10^{14}$
3. $2 C_3H_6 + 9 O_2 \rightarrow 6 CO_2 + 6 H_2O$	-1926300	95000	$3,37 \cdot 10^{15}$
4. $C_3H_8 + 5 O_2 \rightarrow 3 CO_2 + 4 H_2O$	-2043900	120000	$3,39 \cdot 10^{16}$
5. $2 NO + 2 CO \rightarrow 2 CO_2 + N_2$	-373300	90000	$1,89 \cdot 10^{14}$
6. $O_2 + 2 Ce_2O_3 \rightarrow 4 CeO_2$	-377700	90000	$8,03 \cdot 10^{05}$
7. $2 NO + 2 Ce_2O_3 \rightarrow 4 CeO_2 + N_2$	-468000	90000	$8,62 \cdot 10^{05}$
8. $CO + 2 CeO_2 \rightarrow Ce_2O_3 + CO_2$	94700	85000	$2,49 \cdot 10^{06}$
9. $C_3H_6 + 18 CeO_2 \rightarrow 9 Ce_2O_3 + 3 CO_2 + 3 H_2O$	1711000	85000	$1,29 \cdot 10^{06}$
10. $C_3H_8 + 20 CeO_2 \rightarrow 10 Ce_2O_3 + 3 CO_2 + 4 H_2O$	1733100	85000	$1,79 \cdot 10^{06}$
11. $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	-41200	105000	$6,02 \cdot 10^{07}$
12. $C_3H_6 + 6 H_2O \rightarrow 3 CO_2 + 9 H_2$	251000	75000	$3,48 \cdot 10^{07}$
13. $C_3H_8 + 6 H_2O \rightarrow 3 CO_2 + 10 H_2$	375000	90000	$3,74 \cdot 10^{07}$

Tabelle C.10: Parameter der chemischen Reaktionen

Literatur

- [Ahn98] Ahn, K.: *Microscopic Fuel Consumption and Emission Modeling*. Master Thesis, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, November 1998.
- [ARTVA02] Ahn, K., H. Rakha, A. Trani und M. Van Aerde: *Estimating Vehicle Fuel Consumption and Emissions based on Instantaneous Speed and Acceleration Levels*. *Transportation Engineering*, 128(2):182–190, March/April 2002.
- [Auc05] Auckenthaler, T. S.: *Modelling and Control of Three-Way Catalytic Converters*. Dissertation, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, 2005.
- [Bar01] Bartholomew, C. H.: *Mechanisms of catalyst deactivation*. *Applied Catalysis A: General*, 212(1–2):17–60, April 2001.
- [Ber01] Bertelsen, B. I.: *The U.S. Motor Vehicle Emission Control Programme*. In: *Platinum Metals Review*, Band 45, Seiten 50–59. Johnson Matthey, 2001.
- [BH94] Brown, M. und C. J. Harris: *Neurofuzzy Adaptive Modelling and Control*. Prentice Hall, New York, 1994.
- [BHT⁺02] Braun, J., T. Hauber, H. Többen, J. Windmann, P. Zacke, N. D. Chatterjee, C. Correa, O. Deutschmann, L. Maier, S. Tischer und J. Warnatz: *Three-Dimensional Simulation of the Transient Behavior of a Three-Way Catalytic Converter*. Technischer Bericht 2002-01-0065, SAE, Pages 507–517, March 2002.
- [Bir06] Birgersson, H.: *Development and Assessment of Regeneration Methods for Commercial Automotive Three-Way Catalysts*. Dissertation, Department of Chemical Engineering and Technology, KTH - Royal Institute of Technology, Chemical Technology, SE-100 44 Stockholm, Sweden, 2006.
- [BKLS03] Blanke, M., M. Kinnaert, J. Lunze und M. Staroswiecki: *Diagnosis and Fault-Tolerant Control*. Springer-Verlag, 2003.

- [BL04] Buttelmann, M. und B. Lohmann: *Optimierung mit Genetischen Algorithmen und eine Anwendung zur Modellreduktion*. at - Automatisierungstechnik, 52(4):151–163, April 2004.
- [BM02] Binnewies, M. und E. Milke: *Thermochemical Data of Elements and Compounds*. Wiley-VCH, 2. Auflage, Oktober 2002.
- [BO02] Bauer, H. und R. Ortman: *Abgastechnik für Ottomotoren*. Robert Bosch GmbH, 2002.
- [Boc81] Bock, H. G.: *Numerical treatment of inverse problems in chemical reaction kinetics*. In: Ebert, K. H., P. Deuffhard und W. Jäger (Herausgeber): *Modelling of chemical reaction systems*, Band 18 der Reihe *Springer Series in Chemical Physics*, Seiten 102–125. Springer, September 1981.
- [Boc87] Bock, H. G.: *Randwertproblemmethoden zur Parameteridentifizierung in Systemen nichtlinearer Differentialgleichungen*. In: *Bonner Mathematische Schriften*, Band 183, Bonn, 1987. Universität Bonn.
- [BOS96] Baba, N., K. Ohsawa und S. Sugiura: *Numerical Approach for Improving the Conversion Characteristics of Exhaust Catalysts under Warming-Up Condition*. Technischer Bericht 962076, SAE, Oktober 1996.
- [Boy01] Boyd, J. P.: *Chebyshev and Fourier Spectral Methods*. Dover Publications Inc., 31 East 2nd Street, Mineola, New York, 2d. edition, 2001.
- [Bri06] Brinkmeier, C.: *Automotive Three-Way Exhaust Aftertreatment under Transient Condition - Measurements, Modeling and Simulation*. Dissertation, Fakultät Maschinenbau, Universität Stuttgart, Februar 2006.
- [CCN+02] Cappiello, A., I. Chabini, E. K. Nam, A. Luè und M. A. Zeid: *A Statistical Model of Vehicle Emissions and Fuel Consumption*. Technischer Bericht, Ford-MIT Alliance, September 2002.
- [Cer08] Cerbe, G.: *Grundlagen der Gastechnik*. Hanser-Verlag, 7. Auflage, 2008.
- [CHZ00] Chan, S. H., D. L. Hoang und P. L. Zhou: *Heat transfer and chemical kinetics in the exhaust system of a cold-start engine fitted with a three-way catalytic converter*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering, 214(7):765–777, 2000.
- [CPS02] Campbell, C. T., S. C. Parker und D. E. Starr: *The Effect of Size-Dependent Nanoparticle Energetics on Catalyst Sintering*. Science, 298(5594):811–814, Oktober 2002.
- [DKBS06] Diehl, M., P. Kühl, H. G. Bock und J. P. Schlöder: *Schnelle Algorithmen für die Zustands- und Parameterschätzung auf bewegten Horizonten*. at - Automatisierungstechnik, 54(12):602–613, Dezember 2006.

- [Duf03] Dufour, D.: *Quantifizierung der alterungsbestimmenden Randbedingungen bei modernen Dreibege-Katalysatoren*. Diplomarbeit, Westsächsische Hochschule Zwickau (FH), Fachbereich Maschinenbau und Kraftfahrzeugtechnik, Februar 2003.
- [EOe03] Efe, M. Ö. und H. Özbay: *Proper Orthogonal Decomposition for Reduced Order Modeling: 2D Heat Flow*. In: *IEEE International Conference on Control Applications (CCA'2003)*, Seiten 1273–1278, Turkey, June 2003.
- [FGS01] Fiengo, G., L. Glielmo und S. Santini: *On-board diagnosis for three-way catalytic converters*. In: *International Journal of Robust and Nonlinear Control*, Band 11, Seiten 1073–1094, 2001.
- [FK07] Feßler, D. K. und V. Krebs: *A Physical Model for the Ageing of Three-Way Catalytic Converters*. Technischer Bericht, VDI Verlag, GMA-Kongress, Seiten 905–914, Juni 2007.
- [FK08] Feßler, D. K. und V. Krebs: *An On-Board Diagnosis Method for Three-Way Catalytic Converters*. Technischer Bericht, VDI Verlag, AUTOREG 2008, S. 723–734, Februar 2008.
- [FK09] Feßler, D. K. und V. Krebs: *Ein Verfahren zur modellbasierten On-Board Diagnose von Drei-Wege-Katalysatoren*. at - Automatisierungstechnik, 57(1):32–39, Januar 2009.
- [FL99] Forzatti, P. und L. Lietti: *Catalyst deactivation*. *Catalysis Today*, 52:165–181, 1999.
- [Fox07] Fox, J.: *Roboterassistierte Parameterschätzung für inertielle Messsysteme*. Dissertation, Lehrstuhl für Prozessautomatisierung, Universität des Saarlandes, 2007.
- [Fra94] Frank, P. M.: *Diagnoseverfahren in der Automatisierungstechnik*. at - Automatisierungstechnik, 42(2):47–63, Februar 1994.
- [Fra02] Frank, E.: *Modellierung und Simulation der katalysierten Reduktion von NO_x mittels Propen in sauerstoffreichen Abgasen an Wabenkatalysatoren*. Dissertation, Fakultät für Chemie, Universität Karlsruhe (TH), Juli 2002.
- [FTCM93] Fisher, G. B., J. R. Theis, M. V. Casarella und S. T. Mahan: *The Role of Ceria in Automotive Exhaust Catalysis and OBD-II Catalyst Monitoring*. Technischer Bericht 931034, SAE, Seiten 745–751, March 1993.
- [GM06] Gerthsen, C. und D. Meschede: *Gerthsen Physik*. Springer-Lehrbuch. Springer-Verlag, 23. Auflage, 2006.
- [GO04] Guzzella, L. und C. H. Onder: *Introduction to Modeling and Control of Internal Combustion Engine Systems*. Springer-Verlag, 2004.

- [Gol89] Goldberg, D. E.: *Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning*. Addison-Wesley, 1. Auflage, Januar 1989.
- [GPS⁺77] Gandhi, H. S., A. G. Piken, H. K. Stepien, M. Shelef, R. G. Delosh und M. E. Heyde: *Evaluation of Three-Way Catalysts*. Technischer Bericht 770196, SAE, February 1977.
- [GS01] Glielmo, L. und S. Santini: *A Two-Time-Scale Infinite-Adsorption Model of Three Way Catalytic Converters During the Warm-Up Phase*. Transactions of the ASME, Journal of Dynamic Systems, Measurement, and Control, 123(1):62–70, March 2001.
- [GVL96] Golub, G. H. und C. F. Van Loan: *Matrix Computations*. The Johns Hopkins University Press, Baltimore, Maryland, 3. Auflage, 1996.
- [Has08] Haschka, M. S.: *Online-Identifikation fraktionaler Impedanzmodelle für die Hochtemperaturbrennstoffzelle SOFC*. Dissertation, Band 04 der Reihe Schriften des Instituts für Regelungs- und Steuerungssysteme, Universität Karlsruhe (TH). Universitätsverlag Karlsruhe, Karlsruhe, Juni 2008.
- [HAW03] Hazenberg, M., P. Astrid und S. Weiland: *Low Order Modeling and Optimal Control Design of a Heated Plate*. In: *European Control Conference*, 2003.
- [HE02] Hu, X. und R. Eberhart: *Solving Constrained Nonlinear Optimization Problems with Particle Swarm Optimization*. In: *Proceedings of the Sixth World Multiconference on Systematics, Cybernetics and Informatics (SCI 2002)*, 2002.
- [HF96] Heck, R. und R. Farrauto: *Automotive catalysts*. Automotive Engineering, 104(2):93–96, February 1996.
- [HG92] Hepburn, J. S. und H. S. Gandhi: *The Relationship between Catalyst Hydrocarbon Conversion Efficiency and Oxygen Storage Capacity*. Technischer Bericht 920831, SAE, February 1992.
- [HWK76] Heck, R. H., J. Wei und J. R. Katzer: *Mathematical modeling of monolithic catalysts*. American Institute of Chemical Engineers Journal, 22(4):477–484, January 1976.
- [Ise92] Isermann, R.: *Identifikation dynamischer Systeme 1*. Springer-Verlag, Berlin, 2. Auflage, 1992.
- [IX00] Ito, K. und K. Xiong: *Gaussian Filters for Nonlinear Filtering Problems*. IEEE Transactions on Automatic Control, 45(5):910–927, May 2000.
- [JJT86] Jongen, H. Th., P. Jonker und F. Twilt: *Nonlinear Optimization in \mathbb{R}^n – II. Transversality, Flows, Parametric Aspects*. Lang (Peter), Dezember 1986.

- [JU04] Julier, S. J. und J. K. Uhlmann: *Unscented Filtering and Nonlinear Estimation*. In: *Proceedings of the IEEE*, Band 92, Seiten 401–421, March 2004.
- [Kal60] Kalman, R. E.: *A New Approach to Linear Filtering and Prediction Problems*. *Transactions of the ASME-Journal of Basic Engineering*, 82(Series D):34–45, March 1960.
- [KE95] Kennedy, J. und R. Eberhart: *Particle Swarm Optimization*. *Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks*, IV:1942–1948, 1995.
- [KFH03] Kašpar, J., P. Fornasiero und N. Hickey: *Automotive catalytic converters: current status and some perspectives*. *Catalysis Today*, 77(4):419–449, January 2003.
- [KKS97] Koltsakis, G. C., P. A. Konstantinidis und A. M. Stamatelos: *Development and Application Range of Mathematical Models for 3-Way Catalytic Converters*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 12(2–3):161–191, March 1997.
- [KW87] Koberstein, E. und G. Wannemacher: *The A/F window with three-way catalysts. Kinetic and surface investigations*. In: Elsevier (Herausgeber): *Catalysis and Automotive Pollution Control*, Seiten 155–172, Amsterdam, 1987.
- [Las03] Lassi, U.: *Deactivation Correlations of Pd/Rh Three-Way Catalysts Designed for Euro IV Emission Limits*. Dissertation, University of Oulu, Faculty of Technology, February 2003.
- [May79] Maybeck, P. S.: *Stochastic Models, Estimation and Control*, Band 1. Academic Press, 1979.
- [Mer04] van der Merwe, R.: *Sigma-Point Kalman-Filters for Probabilistic Inference in Dynamic State-Space Models*. Dissertation, Oregon Health & Science University, 2004.
- [Mün06] Münz, E.: *Identifikation und Diagnose hybrider dynamischer Systeme*. Dissertation, Band 01 der Reihe Schriften des Instituts für Regelungs- und Steuerungssysteme, Universität Karlsruhe (TH). Universitätsverlag Karlsruhe, Karlsruhe, Juni 2006.
- [MvDK01] Moulijn, J. A., A. E. van Diepen und F. Kapteijn: *Catalyst deactivation: is it predictable? What to do?* *Applied Catalysis A: General*, 212(1–2):3–16, April 2001.
- [MWA92] Montreuil, C. N., S. C. Williams und A. A. Adamczyk: *Modeling Current Generation Catalytic Converters: Laboratory Experiments and Kinetic Parameter Optimization—Steady State Kinetics*. Technischer Bericht 920096, SAE, February 1992.

- [MYH⁺98] Matsunaga, S., K. Yokota, S. Hyodo, T. Suzuki und H. Sobukawa: *Thermal Deterioration Mechanism of Pt/Rh Three-Way Catalysts*. Technischer Bericht 982706, SAE, October 1998.
- [Nel01] Nelles, O.: *Nonlinear System Identification*. Springer-Verlag, Berlin, 2001.
- [Nie09] Niemeyer, J.: *Modellprädiktive Regelung eines PEM-Brennstoffzellensystems*. Dissertation, Band 05 der Reihe Schriften des Instituts für Regelungs- und Steuerungssysteme, Universität Karlsruhe (TH). Universitätsverlag Karlsruhe, Karlsruhe, Februar 2009.
- [NPR00] Nørgaard, M., N. K. Poulsen und O. Ravn: *New Developments in State Estimation for Nonlinear Systems*. *Automatica*, 36(11):1627–1638(12), November 2000.
- [OA04] Olsson, L. und B. Andersson: *Kinetic Modelling in Automotive Catalysis*. *Topics in Catalysis*, 28(1–4):89–98, April 2004.
- [OC82] Oh, S. H. und J. C. Cavendish: *Transients of Monolithic Catalytic Converters: Response to Step Changes in Feedstream Temperature as Related to Controlling Automobile Emissions*. *Industrial and Engineering Chemistry, Product Research and Development*, 21:29–37, 1982.
- [PKS02] Pischinger, R., M. Klell und T. Sams: *Thermodynamik der Verbrennungskraftmaschine*, Band 5 der Reihe *Die Verbrennungskraftmaschine*. Springer-Verlag/Wien, 2. Auflage, 2002.
- [PKS04] Pontikakis, G. N., G. S. Konstantas und A. M. Stamatelos: *Three-Way Catalytic Converter Modeling as a Modern Engineering Design Tool*. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 126(4):906–923, October 2004.
- [Pon03] Pontikakis, G. N.: *Modeling, Reaction Schemes and Kinetic Parameter Estimation in Automotive Catalytic Converters and Diesel Particulate Filters*. Dissertation, Department of Mechanical and Industrial Engineering, Aristotle University Thessaloniki, June 2003.
- [PPO00] Poling, B. E., J. M. Prausnitz und J. P. O’Connell: *The Properties of Gases & Liquids*. McGraw-Hill Professional, 5. Auflage, 2000.
- [PS01] Pontikakis, G. N. und A. M. Stamatelos: *Mathematical modelling of catalytic exhaust systems for EURO-3 and EURO-4 emissions standards*. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering*, 215(9):1005–1015, 2001.
- [PS04] Pontikakis, G. N. und A. M. Stamatelos: *Identification of Catalytic Converter Kinetic Model Using a Genetic Algorithm Approach*. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part D, Journal of Automobile Engineering*, 218(12):1455–1472, 2004.

- [RBD03] Rappaz, M., M. Bellet und M. Deville: *Numerical Modeling in Materials Science and Engineering*, Band 32 der Reihe *Springer Series in Computational Mathematics*. Springer-Verlag, 2003.
- [RCLM⁺01] Rokosz, M. J., A. E. Chen, C. K. Lowe-Ma, A. V. Kucherov, D. Benson, M. C. Paputa Beck und R. W. McCabe: *Characterization of phosphorus-poisoned automotive exhaust catalysts*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 33(3):205–215, October 2001.
- [RMG86] Rumelhart, D. E., J. L. McClelland und The PDP Research Group: *Parallel Distributed Processing: Explorations in the Microstructure of Cognition*, Band 1. MIT Press, San Diego, 1986.
- [SCF93] Saxena, S. K., N. D. Chatterjee und Y. Fei: *Thermodynamic Data on Oxides and Silicates - An Assessed Data Set Based on Thermochemistry and High Pressure Phase Equilibrium*. Springer-Verlag, 1993.
- [Sch97] Schei, T. S.: *A Finite-Difference Method for Linearization in Nonlinear Estimation Algorithms*. *Automatica (Journal of IFAC)*, 33(11):2053–2058, November 1997.
- [Sch01] Scholl, A.: *Robuste Planung und Optimierung. Grundlagen - Konzepte und Methoden - Experimentelle Untersuchungen*. Physica-Verlag, Heidelberg, 1. Auflage, September 2001.
- [Sid98] Sideris, M.: *Methods for Monitoring and Diagnosing the Efficiency of Catalytic Converters: A Patent-Oriented Survey*, Band 115. Elsevier Science B. V., June 1998.
- [SJ09] Schneider, P. und H. Janocha: *Sigma-Punkt-Kalman-Filter mit Zustandsnebenbedingungen*. *at - Automatisierungstechnik*, 57(4):169–176, April 2009.
- [SK99] Stakheev, A. Y. und L. M. Kustov: *Effects of the Support on the Morphology and Electronic Properties of Supported Metal Clusters: Modern Concepts and Progress in 1990s*. *Applied catalysis A: General*, 188(1):3–35, November 1999.
- [SV85] Subramaniam, B. und A. Varma: *Reaction Kinetics on a Commercial Three-Way Catalyst: The CO–NO–O₂–H₂O System*. *Industrial & Engineering Chemistry – Product Research and Development*, 24(4):512–516, December 1985.
- [Thi39] Thiele, E. W.: *Relation between catalytic activity and size of particle*. *Industrial & Engineering Chemistry*, 31(7):916–920, July 1939.
- [Tho76] Thornton, C. L.: *Triangular Covariance Factorizations for Kalman Filtering*. *Technischer Bericht 33-798*, Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, 4800 Oak Grove Drive, Pasadena, California 91103, October 1976.

- [TK02] Tsinoglou, D. N. und G. C. Koltzakis: *Potential of thermal methods for catalyst on-board diagnosis*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part D, Journal of Automobile Engineering, 216(7):565–579, July 2002.
- [Tre00] Trefethen, L. N.: *Spectral Methods in MATLAB*. SIAM-Publications, Philadelphia, 2000.
- [TS07] Tsinoglou, D. und Z. Samaras: *Evaluation of the impact of OBD systems and assessment of options for Euro 5 OBD*. Technischer Bericht 0704, Laboratory of applied Thermodynamics, Mechanical Engineering Department, Aristotle University Thessaloniki, June 2007.
- [TTM⁺01] Tanaka, M., Y. Tsujimoto, T. Miyazaki, M. Warashina und S. Wakamatsu: *Peculiarities of volatile hydrocarbon emissions from several types of vehicles in Japan*. Chemosphere - Global Change Science, 3(2):185–197, April 2001.
- [VG06] VDI-Gesellschaft: *VDI-Wärmeatlas*. Springer-Verlag, 10. Auflage, 2006.
- [VMLJ73] Voltz, S. E., C. R. Morgan, D. Liederman und S. M. Jacob: *Kinetic Study of Carbon Monoxide and Propylene Oxidation on Platinum Catalysts*. Industrial & Engineering Chemistry – Product Research and Development, 12(4):294–301, 1973.
- [WB06] Welch, G. und G. Bishop: *An Introduction to the Kalman Filter*. Technischer Bericht TR 95-041, Department of Computer Science, University of North Carolina at Chapel Hill, July 2006.
- [Wol05] Wolff, F.: *Lokale Regelstrategien zur zeitdiskreten Prozessführung stückweise affiner hybrider Systeme*. Diplomarbeit 777, Institut für Regelungs- und Steuerungssysteme, Universität Karlsruhe (TH), September 2005.
- [Wol10] Wolff, F.: *Konsistenzbasierte Fehlerdiagnose nichtlinearer Systeme mittels Zustandsmengenbeobachtung*. Dissertation, Band 09 der Reihe Schriften des Instituts für Regelungs- und Steuerungssysteme, Karlsruher Institut für Technologie (KIT). KIT Scientific Publishing, Karlsruhe, 2010.
- [Zwi98] Zwillinger, D.: *Handbook of Differential Equations*. Academic Press, 3. Auflage, 1998.

Index

A	
Abgas	108
Abgasvorschriften	9
EU-Emissionsnorm	11
Low Emission Vehicle	10
Aktivierung	63
Aktivierungsfunktion	63
Alterung	56
Alterungsbeziehung	58
Anfangsbedingungen	84
Anfangsgewicht	131
Anspringtemperatur	22
Arrhenius-Gleichung	47
Ausgangsfehler	100
Ausgangsgleichung	127
Ausgleichsproblem	129
Autoabgase	8
B	
Basisfunktionen	80
Basisvektoren	82
Bayes-Regel	138
beobachtergestützte Verfahren	28
C	
Central Difference Kalman-Filter	144
Cer	20
Ceroxid	20
Cholesky-Faktor	146
Cholesky-Zerlegung	144
Cordierit	107
D	
Deaktivierung	23
chemische Deaktivierung	23
thermische Deaktivierung	24
Diagnoseverfahren	27
modellbasierte Verfahren	28
signalbasierte Verfahren	28
wissensbasierte Verfahren	29
Differentialquotient	88
Differenzenquotient	88
Diffusionskoeffizient	109
Drei-Wege-Katalysator	14
E	
Edelmetalle	17
Palladium	17
Platin	17
Rhodium	17
Edukte	45
Effektivitätsfaktor	53
Eingangsgößen	60
Abgas-Massenstrom	60
Abgastemperatur	60
Rohemissionen	62
Energiebilanz	44
Erkenntnis-Lernrate	104
Erwartungswert	138
Erweitertes Kalman-Filter	142
Evolutionäre Algorithmen	101
Extremwert	101
F	
Fahrzyklen	11
Federal Test Procedure 75	11
Neuer Europäischer Fahrzyklus	11
Fehlerquadrate	100
Festkörper	106
Filterdichte	138
Filtergleichungen	139
Filterschritt	138
Finite-Differenzen-Methode	80
Finite-Elemente-Methode	77
G	
Gütefunktion	114
Galerkin-Projektion	82
Generation	103
Genetische Algorithmen	103

- Genetische Operatoren 103
 Mutation 103
 Rekombination 103
 Selektion 103
 Gradientenverfahren 101
 Grenzkatalysator 128
- H**
- Halbierungsmethode 150
 Hemmungsterm 48
- I**
- Identifikation 99
 Individuen 103
 Inertialgewicht 105
 Innenprodukt 82
- J**
- Jacobi-Matrix 132
- K**
- Kalman-Filter 137
 Kalman-Verstärkungsmatrix 139
 Kaltstartphase 11
 Kanal 42
 Katalysator 14
 Katalysatordiagnose 29
 HC-Sensor 35
 Lambda-Sensor 30
 Temperatur-Sensor 36
 Katalysatormodelle 41
 katalytisch aktive Oberfläche 58
 Kennfelder 62
 Kovarianzmatrix 138
- L**
- Lagrange-Multiplikatoren 151
 Lagrange-Polynome 88
 Langmuir-Hinshelwood 47
 Linearisierung 142
 Luft/Kraftstoff-Verhältnis 18
- M**
- Massenbilanz 43
 Mehrzielintervalle 134
 Mehrzielverfahren 134
 Messdaten 115
- Messrauschen 128
 Metallpartikel 56
 Minimal-Varianz-Schätzwert 138
 Modell 29
 qualitatives Modell 29
 quantitatives Modell 29
 Modelldaten 120
 Modellparameter 105
 Modellreduktion 77
 Motorprüfstand 115
 Moving Horizon Estimation 129
 Multikollinearität 67
 Multilayer Perceptron 64
- N**
- Nebenbedingungen 130
 Neuron 63
 Neuronale Netze 63
 Newton-Verfahren 150
 Nullstellenbestimmung 150
 Nusselt-Zahl 111
- O**
- On-Board-Diagnose 27
 Optimierung 101
 globale Optimierung 101
 lokale Optimierung 101
 Optimierungsproblem 99
 Optimierungsverfahren 101
 Ordnungsreduktion 80
 Orthogonalitätsprinzip 141
 Ortsdiskretisierung 87
 Ottomotor 7
- P**
- Parameter 99
 Parameteridentifikation 112
 Parameterschätzverfahren 28
 Partikel 104
 Partikelschwarm-Optimierung 103
 Population 103
 Prädiktionsdichte 138
 Prädiktionsgleichungen 139
 Prädiktionsschritt 138
 Prädiktor-Korrektor-Struktur 139
 Prandtl-Zahl 111

- Projektionsmatrix 151
 Prozessrauschen 128
- Q**
- QR-Zerlegung 133
 quasi-stationär 78
- R**
- Randbedingungen 84
 Cauchy-Randbedingung 84
 Dirichlet-Randbedingung 84
 Neumann-Randbedingung 84
 Reaktionen 45
 Elementarreaktionen 45
 Gesamtreaktionen 45
 Reaktionsenthalpie 51
 Reaktionskinetik 45
 Reaktionsprodukte 45
 Reaktionsrate 47
 Reaktionsschema 45
 Regressionsanalyse 66
 Regressionsansätze 65
 Regressionsmodelle 65
 Reynolds-Zahl 111
- S**
- Sauerstoffanteil 52
 Sauerstoffspeicherfähigkeit 20
 Sauerstoffspeicherkapazität 108
 Schadstoffdurchbrüche 119
 Schadstoffe 8
 Kohlenstoffmonoxid 9
 Kohlenwasserstoffe 8
 Stickoxide 9
 Schmidt-Zahl 112
 Schwarm 104
 Schwellwert 64
 Sherwood-Zahl 112
 Sigma-Punkt-Kalman-Filter 143
 Sigma-Punkte 144
 Singulärwerte 83
 Singulärwertzerlegung 82
 Sintervorgänge 24
 atomare Wanderung 24
 kristalline Wanderung 24
 Sozial-Lernrate 104
- Spektrale Verfahren 80
 POD 81
 Tschebyscheff-Differentiation 87
 Square-Root-Implementierung 146
 stöchiometrische Koeffizienten 49
 stöchiometrisches Gemisch 18
 Standardabweichung 161
 Stirling-Approximation 145
 Substrat 14
 Systemrauschen 128
- T**
- Taylor-Reihe 142
 Thiele-Modul 54
 Transportvorgänge 43
 Diffusion 43
 Konvektion 43
 Wärmestrahlung 45
 Tschebyscheff-Lobatto-Punkte 87
- V**
- Verbrennung 7
 ideale Verbrennung 7
 reale Verbrennung 7
 unvollkommene Verbrennung 8
 unvollständige Verbrennung 8
 Vergiftung 23
 nicht-selektive Vergiftung 24
 selektive Vergiftung 23
 Vertrauensbereich 161
 Viskosität 109
- W**
- Wärmeübertragungskoeffizient 111
 Wabenkanal 14
 Warmstartphase 11
- Z**
- Zeithorizont 129
 Zufallsvariable 141
 Zustandsbeschränkungen 149
 Zustandsdifferentialgleichung 127
 Zustandsgrößen 87
 Zustandsraum 143
 Zustandsraummodell 95
 Zustandsschätzung 129
 Zustandsvektor 95

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Dirk Klaus Feßler
Geburtsdatum: 09. März 1973
Geburtsort: Heidelberg
Staatsangehörigkeit: deutsch



Schul- & Ausbildung:

1979 - 1983 Besuch der Grundschule in Bad Schönborn
1983 - 1985 Besuch des Leibniz-Gymnasiums in Östringen
1985 - 1989 Besuch der Realschule in Bad Schönborn
1989 - 1993 Ausbildung zum Kommunikationselektroniker, Fachrichtung Informationstechnik im Kernforschungszentrum Karlsruhe (KfK)
1993 - 1996 Besuch des Technischen Gymnasiums an der Balthasar-Neumann-Schule I in Bruchsal

Studium:

1997 - 2004 Studium der Elektrotechnik und Informationstechnik an der Universität Karlsruhe (TH)
2004 Diplomarbeit am Institut für Regelungs- und Steuerungssysteme (IRS) der Universität Karlsruhe (TH)
Thema: „Entwurf und Aufbau eines Ventilprüfstands zur Verifikation von Diagnoseverfahren“.

Berufliche Tätigkeiten:

2004 - 2009 Wissenschaftlicher Angestellter bzw. Mitarbeiter am Institut für Regelungs- und Steuerungssysteme (IRS) der Universität Karlsruhe (TH)

Schriften des Instituts für
Regelungs- und Steuerungssysteme
Karlsruher Institut für Technologie



Band 08

In den meisten Staaten der Welt ist für Kraftfahrzeuge ein On-Board-Diagnosesystem zur Überwachung der Funktionsfähigkeit des Katalysators gesetzlich vorgeschrieben. Bei den hierfür am häufigsten eingesetzten, auf der Sauerstoffspeicherfähigkeit beruhenden Verfahren treten immer wieder Fehlalarme auf. Um sie zu vermeiden, wurden im Rahmen dieser Arbeit neue modellbasierte On-Board-Diagnoseverfahren entwickelt, welche die in der Abgastemperatur enthaltene Information über die Wärmeenergie nutzen.

Zunächst wurde ein auf Energie- und Massenbilanzen basierendes, aus gekoppelten nichtlinearen partiellen Differentialgleichungen bestehendes physikalisches Katalysatormodell hergeleitet. Da sich dieses hinsichtlich einer On-Board-Diagnose aber als zu komplex erwies, wurde eine Modellreduktion mittels spektraler Verfahren durchgeführt. Die Identifikation der im Modell enthaltenen unbekanntenen Parameter erfolgte mit Hilfe von Optimierungsverfahren.

Das reduzierte Modell bildet die Grundlage der neuen Diagnoseverfahren, bei denen unter anderem ein den aktuellen Zustand des Katalysators fortlaufend schätzender Constrained Sigma-Punkt-Kalman-Filter zum Einsatz kommt. Erreicht der aktuelle Katalysatorzustand einen bestimmten Grenzwert, so gilt der Katalysator als defekt.

ISSN 1862-6688
ISBN 978-3-86644-593-2

