

**Ein vereinfachtes Modell des Lambda-geregelten Dreiwegekatalysators  
zum Einsatz in Motor-Steuergeräten und zur On-Board-Diagnose**

**Von der Fakultät 4, Energie-, Verfahrens- und Biotechnik  
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde  
eines Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)  
genehmigte Abhandlung**

**vorgelegt von**

**Bodo Odendall**

**geboren in Köln**

**Hauptberichter: Prof. Dr. Nieken**

**Mitberichter: Prof. Dr. Moos, Prof. Dr. Eigenberger**

**Tag der mündlichen Prüfung:**

**19.04.2017**

**Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart**

**2017**

# "Ein vereinfachtes Modell des Lambda-geregelten Dreiwegekatalysators zum Einsatz in Motor-Steuergeräten und zur On-Board-Diagnose"

## Inhaltsverzeichnis:

1.1	ZUSAMMENFASSUNG .....	7
<b>2</b>	<b>EINLEITENDER ÜBERBLICK .....</b>	<b>11</b>
2.1	AUFGABE UND SCHWERPUNKT DIESER ARBEIT .....	12
2.1.1	<i>Gliederung der Arbeit</i> .....	14
2.2	ROHEMISSIONEN UND ABGASGRENZWERTE FÜR $\lambda$ -GEREGELTE OTTO MOTOREN .....	15
2.2.1	<i>Rohemissionen</i> .....	15
2.2.2	<i>Abgasgrenzwerte</i> .....	17
2.3	ABGASNACHBEHANDLUNG FÜR $\lambda$ -GEREGELTE OTTO MOTOREN .....	18
2.3.1	<i>Lambdawert und seine Berechnung</i> .....	18
2.3.2	<i>Lambda-Sonden</i> .....	19
2.3.3	<i>Prinzipieller Katalysator - Aufbau und Funktion</i> .....	22
2.4	ABGASREAKTIONEN AM $\lambda$ -GEREGELTEN DREIWEGEKATALYSATOR .....	24
2.4.1	<i>Oxidationsreaktionen</i> .....	24
2.4.2	<i>Reduktionsreaktionen</i> .....	25
2.4.3	<i>Reformier- und Shiftreaktionen</i> .....	25
2.4.4	<i>Sauerstoffspeicherung</i> .....	25
2.4.5	<i>Abhängigkeit der Schadstoffkonvertierung von der Sauerstoffbefüllung</i> .....	25
2.5	ABGAS-REGELKONZEPTE .....	28
2.5.1	<i>Regelkreise</i> .....	29
<b>3</b>	<b>EIN QUALITATIVES MODELL DES <math>\lambda</math>-GEREGELTEN DREIWEGEKATALYSATORS .....</b>	<b>33</b>
3.1	WANDERUNG VON SAUERSTOFF-BE- UND ENTLADUNGSFRONTEN .....	33
3.2	DURCHBRUCHSVERHALTEN DER SAUERSTOFF-BELADUNGSFRONTEN UND DER SCHADSTOFFE .....	35
3.3	ERMITTLUNG VON SAUERSTOFFSPEICHERKAPAZITÄT UND RELATIVEM BELADUNGSGRAD .....	39
3.3.1	<i>Begriffsdefinition MOL, AOL, ROL und OSC</i> .....	41
3.4	EINFLUSS DER DYNAMIK DER NACHKATSONDE AUF DIE VERMESSUNG DER SAUERSTOFFSPEICHERFÄHIGKEIT .....	49
3.4.1	<i>Sauerstoffspeichervermessung bei einer fehlerhaften Nachkatsonde mit Signalfilterung</i> .....	50
3.4.2	<i>Sauerstoffspeichervermessung bei einer fehlerhaften Nachkatsonde mit Signaltotzeit</i> .....	51
<b>4</b>	<b>MATHEMATISCHE MODELLIERUNG UND SIMULATION DES DREIWEGE-KATALYSATORS .....</b>	<b>54</b>
4.1	BILANZGLEICHUNGEN .....	55
4.1.1	<i>Materialbilanzen</i> .....	55
4.1.2	<i>Enthalpie-Bilanz</i> .....	56
4.2	PAUSCHALE REAKTIONSGLEICHUNGEN MIT SAUERSTOFFSPEICHER .....	57
4.3	EINE MECHANISTISCHE DEUTUNG DER ROL-ABHÄNGIGKEIT .....	58
4.4	MARGEBENDE ABGASREAKTIONEN .....	61
4.5	MODELLGLEICHUNGEN UND NUMERISCHE LÖSUNG .....	66
4.5.1	<i>Numerische Lösung</i> .....	68
<b>5</b>	<b>SIMULATIONSERGEBNISSE .....</b>	<b>71</b>
5.1	PRINZIPIELLES KONVERTIERUNGSVERHALTEN AM BEISPIEL DER H <sub>2</sub> -OXIDATION .....	71
5.1.1	<i>Einfluss unterschiedlicher Reaktionsschritte bei periodischem Lambda-Betrieb</i> .....	73
5.1.2	<i>Reaktionsumsatz als Funktion von ROL und Temperatur</i> .....	74
5.1.3	<i>Reaktionsverhalten ohne Sauerstoffspeicher bei 720 K</i> .....	76
5.1.4	<i>Reaktionsverhalten mit Sauerstoffspeicher ohne Rückreaktionen bei 720 K</i> .....	77
5.1.5	<i>Reaktionsverhalten mit Sauerstoffspeicher und H<sub>2</sub>-Rückreaktion bei 720 K</i> .....	78
5.1.6	<i>Reaktionsverhalten mit zusätzlicher Berücksichtigung der Abgabe von Speichersauerstoff bei 720 K</i> ...	79
5.1.7	<i>Einfluss einer Temperaturabsenkung</i> .....	80
5.1.8	<i>Einfluss von Temperatur und Rückreaktionen auf die OSC-Messung</i> .....	83
5.1.9	<i>Variation der Zellenanzahl der axialen Ortsdiskretisierung</i> .....	85
5.1.10	<i>Zusammenfassung der Effekte am Beispiel der vereinfachten Reaktion</i> .....	86
5.2	KONVERTIERUNGSVERHALTEN ALLER ABGASKOMPONENTEN BEI PERIODISCHER SPRUNGFÖRMIGER LAMBDA-VARIATION .....	87

5.3	BEDEUTUNG DER RÜCKREAKTION (-37) IM KATALYSATOR FÜR OSC BESTIMMUNG UND DIE DIAGNOSE DER NACHKATALYSATORSONDE.....	93
5.3.1	<i>Vollständiges Verhalten mit Rückreaktion</i> .....	95
5.3.2	<i>Vernachlässigung der Rückreaktion (-37)</i> .....	96
5.4	KONVERTIERUNGSVERHALTEN ÜBER DER MITTLEREN SAUERSTOFFBELADUNG.....	97
<b>6</b>	<b>VERGLEICH MESSUNG - SIMULATION</b> .....	<b>99</b>
6.1	KATALYSATORTEST IM FLACHBETTREAKTOR.....	99
6.2	VERGLEICH MESSUNG-SIMULATION NEUKATALYSATOR.....	101
6.2.1	<i>Parametrisierung der Reaktionsparameter</i> .....	102
6.3	VERGLEICH MESSUNG-SIMULATION ALTKATALYSATOR.....	106
6.4	EINFLUSS EINER HOHEN ODER NIEDRIGEN ROL-BELADUNG AUF DEN VERLAUF DER NERNSTSPANNUNG NACH DEM KATALYSATOR.....	109
<b>7</b>	<b>EINSATZ DES KATALYSATORMODELLS FÜR DIE ABGASREGELUNG</b> .....	<b>111</b>
7.1	STRECKENGLIEDER .....	112
7.2	REGELKREISE .....	112
7.2.1	<i>Zwei Punkt Lambdaeulegung über die Nachkatsondenspannung</i> .....	113
7.2.2	<i>Systemverhalten kontinuierlicher Regler auf Lambda-Störungen</i> .....	120
7.2.3	<i>Regelkreise im MVEG Abgastest</i> .....	126
<b>8</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS:</b> .....	<b>131</b>

# Formelzeichen

## Abkürzungen

MOL	[kg]	Maximum Oxygen Load (Maximale Sauerstoffkapazität)
AOL	[kg]	Actual Oxygen Load (momentan vorhandene Sauerstoffkapazität)
ROL	[–]	Relative Oxygen Load (momentan vorhandene relative Sauerstoffkapazität, $ROL = AOL / MOL$ )
OSC	[kg]	Oxygen Storage Capacity (Nutzbare Sauerstoffkapazität, vom konkreten Messprogramm abhängige OBD-Messgröße)
Osp	$\left[\frac{kmol\ O}{m^3}\right]$	Molmenge von (monomolekularen) Speichersauerstoff
MVEG		Motor Vehicle Emissions Group
FTP 75		Federal Test Procedure
OBD		On Board Diagnosis
AFR	[–]	Air to Fuel Ratio
R2L		Lambdawechsel von einer fetten zu einer mageren Gemischzusammensetzung (rich to lean)
L2R		Lambdawechsel von einer mageren zu einer fetten Gemischzusammensetzung (lean to rich)
MIL		Malfunction Indicator Lamp

## Geometrische Größen

A	[m <sup>2</sup> ]	Querschnittsfläche
V	[m <sup>3</sup> ]	Volumen
a <sub>w</sub>	$\left[\frac{m^2\ Kat}{m^3\ ges}\right]$	Spezifische Oberfläche der Kanäle des Monolithkatalysators

## Ströme

$\dot{M}$   $\left[ \frac{kg}{s} \right]$  Gesamtmassenstrom

## Stromdichten

$\dot{n}$   $\left[ \frac{kmol}{m^2 s} \right]$  Molstromdichte

$\dot{m}$   $\left[ \frac{kg}{m^2 s} \right]$  Massenstromdichte

## Konzentrationsmaße

$c_j$   $\left[ \frac{kmol_j}{m^3 ges} \right]$  molare Konzentration der Komponente  $j$

$w_j$   $\left[ \frac{kg_j}{kg ges} \right]$  Gewichtsanteil der Komponente  $j$

$y_j$   $\left[ \frac{kmol_j}{kmol ges} \right]$  Molanteil bei Gasen der Komponente  $j$

## Konstanten

$R=8,314$   $\left[ \frac{kJ}{kmol K} \right]$  Universale Gaskonstante

$k_B$   $\left[ \frac{J}{K} \right]$  Boltzmann Konstante

## Griechische Buchstaben

$\alpha$	$\left[ \frac{kJ}{m^2 K s} \right]$	Wärmeübergangskoeffizient
$\varepsilon$	$[-]$	Hohlraumanteil
$\lambda$	$\left[ \frac{W}{m K} \right]$	axiale Wärmeleitfähigkeit
$\Lambda$	$[-]$	Lambda-Wert
$\Lambda_{EO}$	$[-]$	Lambda-Wert nach Motor (engine out), d.h. vor Kat
$\Lambda_{TP}$	$[-]$	Lambda-Wert nach Kat (tail pipe)
$\rho$	$\left[ \frac{kg}{m^3} \right]$	Dichte
$\beta$	$\left[ \frac{m}{s} \right]$	Stoffübergangskoeffizient
$\nu_{ij}$	$[-]$	Stöchiometrischer Koeffizient

## Übrige Formelzeichen

$c_p$	$\left[ \frac{kJ}{kg K} \right]$	Wärmekapazität
$E$	$\left[ \frac{kJ}{kmol} \right]$	Aktivierungsenergie
$D_j$	$\left[ \frac{m^2}{s} \right]$	Diffusionsquotient der Komponente $j$
$r_i$	$\left[ \frac{kmol}{m^3 s} \right]$	Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion $i$
$k_{ROL}$	$[-]$	Formfaktor zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit als f(ROL)
$MW_j$	$\left[ \frac{kg_j}{kmol_j} \right]$	Molekularmasse
$\Delta h_{Ri}$	$\left[ \frac{kJ}{kmol} \right]$	Reaktionsenthalpie der Reaktion $i$

## 1.1 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht darin, ein vergleichsweise einfaches aber die Emissionen im realen Fahrbetrieb gut beschreibendes Katalysatormodell zu entwickeln. Dieses Modell soll für eine simulationsgestützte Entwicklung, Bedatung und Überprüfung von Regel- und Diagnosefunktionen zur Abgasregelung von Ottomotoren mit Lambda-geregelten Abgaskatalysatoren genutzt werden.

Bzgl. der Entwicklung und Bedatung der Regelfunktionen liegt das Beurteilungskriterium in der Minimierung der End-Rohr-Emissionen im dynamischen Fahrbetrieb. Bzgl. der Entwicklung und Bedatung der Diagnosefunktionen besteht der Anspruch darin, eine eindeutige Diagnostizierbarkeit des Katalysators und der binären Lambdasonde zu ermöglichen.

Dazu wird im ersten Teil der Arbeit im Kapitel 2 und 3 der derzeitige Stand der Abgasreinigung von Ottomotoren mit Lambda-geregeltem Katalysator incl. Sauerstoffspeicher referiert. Es wird gezeigt, dass eine effiziente Abgasreinigung unter den instationären Bedingungen des realen Fahrbetriebs von der Fähigkeit des Katalysators Sauerstoff ein- und aus-zu speichern abhängig ist. Er sorgt bei vorübergehendem Sauerstoffüberschuss im Motorabgas ( $\lambda > 1$ ) für eine Sauerstoffaufnahme, sodass die Stickoxidreduktion weiterhin ablaufen kann und bei Sauerstoffmangel ( $\lambda < 1$ ) für eine Sauerstoffabgabe, sodass auch die CO- HC- und H<sub>2</sub>-Oxidation weitgehend vollständig ablaufen. Dazu werden die dafür zentralen Begriffe der maximalen Sauerstoffbeladung MOL, der aktuellen Sauerstoffbeladung AOL, der nutzbaren Sauerstoffspeicherkapazität OSC und der relativen Sauerstoffbeladung  $ROL = AOL/MOL$  des Katalysators eingeführt.

Im Kapitel 4 wird ein Simulationsmodell des Katalysators für die wesentlichen Abgaskomponenten CO, Kohlenwasserstoffe (HC), H<sub>2</sub> sowie O<sub>2</sub>, NO und NO<sub>2</sub> abgeleitet. Es beruht auf der später an umfangreichen Experimenten verifizierten Annahme, dass im für die Abgasreinigung maßgebenden Temperaturbereich oberhalb von 300°C alle relevanten Schadstoffreaktionen von der (orts- und zeitabhängigen) relativen Sauerstoffbeladung ROL des Katalysators ( $0 < ROL(z, t) < 1$ ) abhängen. Dazu werden für die ROL-Abhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Abgasbestandteile Formansätze postuliert und parametrisiert. Dabei zeigt sich, dass neben den betrachteten Oxidations- und Reduktionsreaktionen auch die jeweiligen Rückreaktionen, der Wasserspaltung und der NO<sub>2</sub>-Reduktion sowie der Sauerstoff-Freisetzung aus dem Speicher, eine Rolle spielen.

Das entwickelte Katalysatormodell besteht aus einem Satz von quasistationären Materialbilanzgleichungen, die die örtliche Änderung der Abgasbestandteile beschreiben, sowie einer Sauerstoffspeicherbilanz, welche die zeitliche und örtliche Änderung von ROL berücksichtigt. Es kann um eine Energiebilanz für die örtliche und zeitliche Temperaturänderung des Katalysators erweitert werden.

Um den Einfluss der einzelnen Reaktionsschritte bei oxidierenden und reduzierenden Bedingungen zu untersuchen, wird das Modell im Kapitel 5 mit einem periodisch-sprungförmigem Lambda-Wechsel beaufschlagt. Dazu wird zunächst im Kapitel 5.1 nur der Fall der (reversiblen) Wasserstoffoxidation und der (reversiblen) Sauerstoffspeicherung betrachtet. Damit kann der Einfluss des Sauerstoffspeichers und insbesondere der jeweiligen Rückreaktionen deutlich gemacht werden, bevor im Kapitel 5.2 das vollständige Katalysatormodell betrachtet wird. So kann die Wasserspaltung als Rückreaktion der Wasserstoffoxidation bei weitgehend geleertem Sauerstoffspeicher auftreten und zu einer deutlichen Wasserstoffentwicklung führen, während der produzierte Sauerstoff vom Speicher aufgenommen und für die HC- und CO- Oxidation genutzt wird. Allerdings hängt die Höhe der beobachteten Wasserspaltung stark von der Formulierung und Alterung des jeweiligen Katalysators ab.

Als für die Funktion der Abgasreinigung wichtige Diagnosegröße wird im Rahmen dieser Arbeit insbesondere der gemessene OSC-Wert betrachtet. Die Messung des OSC Wertes hängt jedoch von den dynamischen Eigenschaften (Totzeit oder Filterung erster Ordnung) der Nachkat-Sprungsonde ab. Die Bestimmung dieser Größen im realen Fahrbetrieb incl. der Fehlerbetrachtung wird in den Kapiteln 3.3, 5.1.8 und 5.3 diskutiert.

Im Kapitel 6 wird ein Vergleich zwischen Messdaten und Simulationen vorgestellt. Der Vergleich wird mit einem neuen und einem gealterten Katalysator durchgeführt.

Im Kapitel 7 wird gezeigt, wie die im Kapitel 2.5 vorgestellten Abgasregelkreise das Emissionsverhalten verbessern und wie das Modell des Abgaskatalysators für die effiziente Bedienung der Regelkreise und der Diagnosefunktionen verwendet werden kann.



## 1.2 Abstract

The aim of this work is to develop a simple mathematical model of a three way catalyst, which allows the simulation of the catalytic conversion under real driving conditions, so that a large part of the development, calibration and testing of lambda control and on board diagnostic functions for lambda=1 controlled systems can be made in this simulation environment.

The development target for the calibration of the lambda control functions is the minimization of the tail pipe emissions under dynamic real driving conditions, and the development target for the calibration of the on board diagnostic functions is the identification of different malfunctions of the catalytic converter and the binary lambda probe.

Chapter 2 and 3 of this work summarize the state of the art of current lambda controlled systems. It will be shown, that a highly efficient exhaust gas aftertreatment depends under transient operation conditions on the capability of the catalytic converter to store and release oxygen. Under lean conditions, the excess of oxygen can be stored, so that the NO<sub>x</sub> conversion is not affected, and under rich conditions, the lack of oxygen for the oxidation of CO, HC and H<sub>2</sub> can be compensated by the supply of oxygen from the oxygen storage. In order to describe the capability of the catalytic converter to store and release oxygen, the notations of MOL (maximum oxygen load), AOL (actual oxygen load), OSC (usable oxygen storage capacity) and ROL (relative oxygen load)=(AOL/MOL) are introduced.

In chapter 4, a simulation model of the catalytic converter for the main exhaust components CO, hydrocarbons (HC), H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO and NO<sub>2</sub> is introduced.

It is based on the assumption, which is proved by the later experiments, that the catalytic conversion depends at temperatures above 300°C mainly on the space and time distribution of the relative oxygen load of the catalytic converter.

Therefore the reaction rates of the exhaust components are postulated as a function of the ROL. It will be shown that not only the forward reactions, but also the backward reactions (water gas shift reaction, NO<sub>2</sub> reduction and release of oxygen from the oxygen storage) have to be considered.

The developed model of the catalytic converter consists of a set of quasi-steady state material balance equations and a dynamic oxygen storage balance. The conversion of the

exhaust components and the relative load of the oxygen storage over time and space are calculated by these equations.

If the energy balance equations are added, the time and space distribution of the temperature in the catalytic converter can be calculated. These equations can be solved numerically with a two-step-mechanism.

In order to investigate the specific reactions under oxidizing or reducing conditions, the model of the catalyst in chapter 5 is solved for a square wave lambda modulation.

The simulation results for only the (reversible) oxidation of hydrogen and the (reversible) oxidation of the oxygen storage of the catalyst (filling of AOL) are shown in chapter 5.1.

These simulations are illustrative of the importance of the ROL and of the forward and backward reactions.

The simulations in chapter 5.2 are made with the complete model of the catalyst.

In this model, the water-gas-shift reaction as well as the backward reaction of the H<sub>2</sub> oxidation, which happens if  $ROL \Rightarrow 0$ , i.e. the oxygen storage of the catalyst is nearly empty, result in an increase of H<sub>2</sub> emissions and therefore in an increase of the ROL. And the increase for ROL promotes the increase of the reaction rate for the HC und CO oxidation, which results in lower HC and CO emissions. It has to be mentioned, that the reaction rate of the water gas shift reaction depends on the formulation and aging of the catalyst.

The monitor of the conversion efficiency of the complete exhaust after treatment system depends on the result of the OSC measurement. And the measurement of the OSC is influenced by the dynamic response rate (delay or low pass filter first order) of the rear catalyst binary oxygen sensor. The determination of the OSC and the measurement of the dynamic response rate of the rear oxygen sensor under real driving conditions are discussed in chapters 3.3, 5.1.8 and 5.3.

In chapter 6, a comparison between measurements and simulations is presented.

The comparison is made with a new and an aged catalyst.

Finally in Chapter 7, the influence of the lambda controller, which is discussed in chapter 2.5, on the complete conversion efficiency, will be shown. The examples in this chapter demonstrate the usability of the simulation model for the calibration of the control circuits and the on board diagnostic functions.

## 2 Einleitender Überblick

Das Kraftfahrzeug ist in der heutigen Gesellschaft ein fester Bestandteil der persönlichen Mobilität. Allerdings ergeben sich durch die vom Verbrennungsmotor emittierten Emissionen Belastungen für die Umwelt, siehe Abbildung 3. Mit der Einführung einer aktiven Abgasnachbehandlung in den achtziger Jahren konnten diese Emissionen deutlich verringert werden.

Bei den ersten Systemen mit Katalysatoren wurde der für die Abgasumwandlung erforderliche Sauerstoffbedarf, das sog. Lambda-Verhältnis, nicht geregelt. Daher waren diese Systeme hinsichtlich ihrer Effizienz begrenzt. Als wesentliche Verbesserung wurden daher 1981 Lambda-geregelte Systeme mit Dreiwege-Katalysatoren eingeführt. Diese Systeme ermöglichen die gleichzeitige Oxidation von Kohlenmonoxiden (CO) und Kohlenwasserstoffen (HC) sowie die Reduktion von Stickoxiden (NO<sub>x</sub>).

Ein weiterer Meilenstein lag 1988 in der Entwicklung von On Board Diagnose (OBD)-Systemen. Damit wurde die Möglichkeit geschaffen, die Funktionen der einzelnen Komponenten einer aktiven Abgasnachbehandlung kontinuierlich zu überwachen, und somit ihre Effektivität über der Fahrzeuglebensdauer sicher zu stellen. Dazu werden im Motorsteuergerät Kenngrößen abgelegt, die den aktuellen Alterungszustand der Komponenten der Abgasnachbehandlung beschreiben.

Wenn für eine Komponente eine stärkere Alterung vorliegt, als es für die erforderliche Funktion des Gesamtsystems zulässig ist, wird dies dem Fahrzeugfahrer über die MIL (Malfunction Indicator Lamp) angezeigt. Zusätzlich liegt im Fehlerspeicher des Motorsteuergerätes die Information vor, welche Komponente defekt ist und ausgetauscht werden muss. Damit bekommt die Werkstatt durch das Auslesen des Fehlerspeichers die direkte Information über die Fehlerursache und kann das defekte Bauteil wechseln. Bei aktuellen Fahrzeugen gibt es über 2000 Fehlerursachen, somit wäre die Fehlersuche in der Werkstatt ohne Eigendiagnose des Fahrzeuges kaum durchführbar.

Hinter der Eigendiagnose im Fahrzeug müssen somit Rechenalgorithmen stehen, die eine eindeutige Identifikation des defekten Bauteiles ermöglichen. Diese Rechenalgorithmen müssen über die gesamte Lebensdauer des Fahrzeugs bei unterschiedlichen Fahrprofilen, Kraftstoffen, Betriebszuständen und Alterungszuständen der Komponenten zuverlässige

und belastbare Ergebnisse liefern. Fehldiagnosen würden bei einer falschen Gut-Prüfung zu unzulässigen Emissionen, somit zu einem Rückruf, und bei einer falschen Schlecht-Prüfung zum Tausch intakter Komponenten und damit zu unberechtigten Kosten führen. Somit kommt der Entwicklung und Applikation dieser Rechenalgorithmen zur Identifikation defekter Bauteile eine sehr große Bedeutung zu.

## **2.1 Aufgabe und Schwerpunkt dieser Arbeit**

Mit dieser Arbeit sollen Möglichkeiten aufgezeigt werden, einen großen Anteil des Mess- und Prüfaufwandes bei der Entwicklung von Abgas- und Diagnosefunktionen für Lambda-geregelte Ottomotoren durch die numerische Simulation des Abgasreinigungssystems abzudecken. Somit liegt der Schwerpunkt dieser Arbeit darin, kompakte Modelle bereit zu stellen und zu validieren, mit denen das Wechselspiel aller relevanten Komponenten des Abgasreinigungssystems mit hinreichender Genauigkeit wiedergegeben werden kann. Vom regelungstechnischen Standpunkt aus sind dabei die folgenden Strecken, Regler und Beobachterfunktionen (Diagnosen) zu berücksichtigen:

### Strecken:

- Motor
- Lambdasonden
- Katalysator

### Regler:

- Lambdaregler
- Sauerstoffbilanzregler
- Trimmregler

### Beobachterfunktionen:

- Diagnose der Lambdasonden vor und nach dem Katalysator
- Diagnose Katalysator

Mit einer guten modellmäßigen Abbildung des Streckenverhaltens soll somit die Möglichkeit geschaffen werden, Rechenalgorithmen für die Regler- und Beobachterfunktionen in der Simulationsumgebung zu entwickeln, mit verschiedenen Fehlerkombinationen abzu-

prüfen und somit weitgehend rechnergestützt zu applizieren. Dazu soll das Motorverhalten durch stationäre Kennfelder der

- Abgastemperatur,
- Abgasmasse und
- Emissionen

über der Motortemperatur, Drehzahl und der Last abgebildet werden.

Für das Übertragungsverhalten des Katalysators, d.h. für die Abgaskonvertierung, sind die folgenden Größen maßgebend:

- Abgastemperatur
- Abgasmassenstrom
- Beladungsgrad des Sauerstoffspeichers
- Alterungszustand des Katalysators

Der Schwerpunkt der Arbeit liegt dabei in der Beschreibung der Reaktionskinetik des Katalysators in Abhängigkeit vom Beladungsgrad des Sauerstoffspeichers. Die Gründe dafür sind folgende:

1. Der Beladungsgrad des Sauerstoffspeichers und seine örtliche Verteilung bestimmen entscheidend die Reaktionsgeschwindigkeiten im Katalysator und damit den Lambdaverlauf sowie das Signal der Lambdasonde nach dem Katalysator.
2. Die Sauerstoffspeicherkapazität des Katalysators wird für die Diagnose der Funktionsfähigkeit des Katalysators verwendet, somit ist die möglichst genaue Bestimmung dieser Größe für die On Board Diagnose von entscheidender Bedeutung.
3. Bei der Katalysatordiagnose wird der Sauerstoffspeicher des Katalysators zyklisch befüllt und entleert. Während dieser Zyklen wird neben der Bestimmung der Sauerstoffspeicherkapazität des Katalysators auch eine Überprüfung der Dynamik der nach dem Katalysator platzierten Lambdasonde durchgeführt. Auch eine ausreichend gute Sondendynamik ist für die Funktionsfähigkeit der Lambda-Regelung entscheidend.
4. Dem aktuellen Stand der Technik konnten keine Modelle entnommen werden, die eine einfach zu parametrisierende Beschreibung der Sauerstoffbeladung und der davon abhängigen Reaktionsgeschwindigkeit der wichtigsten Schadstoffe ermöglichen.

## 2.1.1 Gliederung der Arbeit

In dieser Arbeit wird ein vereinfachtes Modell des Lambda-geregelten Dreiwegekatalysators zur Abgasreinigung von Personenkraftfahrzeugen mit Otto Motoren vorgestellt und analysiert. Anschließend wird es anhand experimenteller Ergebnisse parametrisiert und sein Einsatz an praktischen Beispielen beschrieben.

Die Kapitel 2.2 bis 2.4 enthalten dazu einen einführenden Überblick über die Motor-Rohemissionen, die Abgasgrenzwerte sowie Aufbau und Funktion der verschiedenen Komponenten der Abgasnachbehandlung und der dabei ablaufenden Abgasreaktionen. Dabei wird deutlich gemacht, dass für die Abreaktion der unterschiedlichen im Abgas enthaltenen Schadstoffe die Höhe und örtliche Verteilung der Sauerstoffbeladung des Katalysators eine entscheidende Bedeutung besitzt. Durch ein mehrstufiges Regelkonzept muss diese Sauerstoffbeladung so eingestellt werden, dass sowohl die erforderlichen Oxidationsreaktionen als auch die erforderlichen Reduktionsreaktionen unter allen relevanten Betriebsbedingungen ausreichend gut ablaufen können. Da die Sauerstoffbeladung nicht direkt gemessen werden kann, sollte das Regelkonzept auch einen Sauerstoff-Bilanzregler enthalten, mit dem die aktuelle Sauerstoffbeladung erfasst und berücksichtigt werden kann.

Im Kapitel 3 wird das Umsatzverhalten des Abgaskatalysators in Abhängigkeit der Sauerstoffbeladung anhand der Lambda-Verläufe vor und nach Katalysator zunächst qualitativ erläutert, bevor im Kapitel 4 ein mathematisches Modell vom Abgaskatalysator und Sauerstoffspeicher abgeleitet wird. Es beschreibt die Abhängigkeit der wichtigsten Schadstoffreaktionen von den Abgaskonzentrationen und der relativen Sauerstoffbeladung ROL in Ort und Zeit und erlaubt eine vergleichsweise einfache numerische Lösung in einem Zweischrittverfahren.

Das prinzipielle Umsatzverhalten des abgeleiteten Modells wird im Kapitel 5 für den Fall einer periodischen Lambda-Änderung des Motorabgases für ein zunehmend umfangreicheres Reaktionssystem erläutert. Anhand von Modellrechnungen wird auch darauf eingegangen, wie die Signale der Lambdasonden im Fahrbetrieb zur Diagnose der Funktionsfähigkeit wichtiger Komponenten der Abgasreinigung eingesetzt werden können.

Im Kapitel 6 werden schließlich die Messungen vorgestellt, die zur Anpassung des abgeleiteten Modells an reale Fahrzeugbedingungen benutzt wurden. Ein Vergleich von gemessenen und berechneten Schadstoffemissionen zeigt, dass das Modell das Abgasverhalten sowohl bei neuen wie auch bei gealterten Katalysatoren mit guter Genauigkeit wiedergeben kann. Es kann damit zur Beschreibung und Weiterentwicklung der Abgasrege-

lung von Lambda-geregelten Ottomotoren eingesetzt werden. Das wird im Kapitel 7 an ausgewählten Beispielen exemplarisch gezeigt.

## 2.2 Rohemissionen und Abgasgrenzwerte für $\lambda$ -geregelte Otto Motoren

### 2.2.1 Rohemissionen

Bei einer idealen stöchiometrischen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen sollten als Reaktionsprodukte ausschließlich Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) und Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) entstehen. Allerdings liegen im Brennraum eines Hubkolbenmotors kein ideal homogenes Gemisch und keine vollständige Verbrennung vor. Vielmehr sind im Brennraum Bereiche mit einer über- und unterstöchiometrischen Verbrennung vorhanden. Somit läuft die Verbrennung aufgrund der vorhandenen Brennraumform nicht über dem kompletten Brennraum gleichmäßig ab, wodurch  $\text{NO}_x$ -, sowie HC- und CO- Emissionen entstehen. Außerdem treten bei einem Motor mit mehreren Zylindern Lambdaabweichungen zwischen den einzelnen Zylindern auf. Aufgrund der begrenzten Dynamik der Lambdasonden regelt die Lambdaregelung nur den Mittelwert aller Zylinder auf den Sollwert ein. Damit ergeben sich je nach Einspritzart, Gemischaufbereitung und Motorbauform unterschiedliche Rohemissionen. Typische Rohemissionen über dem Lambdawert sind der Abbildung 1 zu entnehmen.

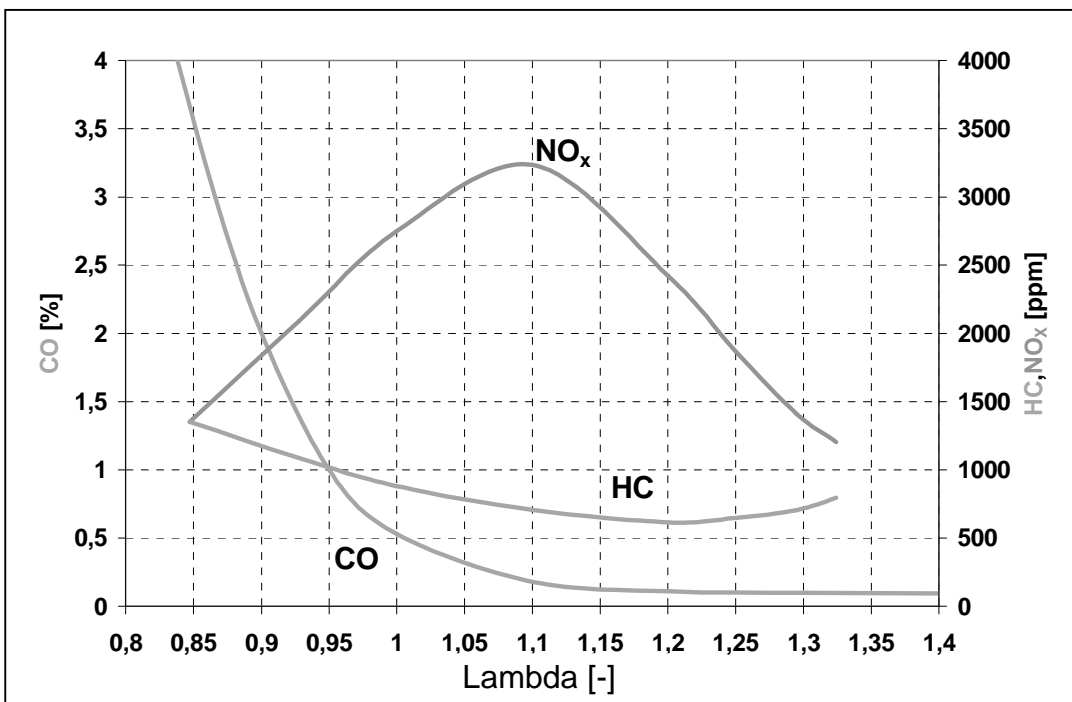


Abbildung 1: Rohemissionen eines Ottomotors über dem Luftverhältnis Lambda

In Abbildung 1 ist zu erkennen, dass der CO-Anteil im mageren Bereich ( $\lambda > 1$ ) sein Minimum erreicht, jedoch im fetten Bereich deutlich ansteigt. Die unverbrannten Kohlenwasserstoffe HC besitzen im Bereich von ca.  $\lambda = 1,2$  ein Minimum, bei einer weiteren Abmagerung kommt es aufgrund einer unvollständigen Verbrennung wieder zu einem Anstieg der HC- Emissionen. Die Stickoxidemissionen haben ein ausgeprägtes Maximum bei  $\lambda = 1,1$ , nach diesem Wert fallen die  $\text{NO}_x$ - Emissionen aufgrund der kühleren Verbrennung wieder ab.

Abhängig von der spezifischen Bauform des Motors kann es auch zu Abweichungen von diesen Verläufen kommen. Als Haupteinflussparameter sind die folgenden Merkmale zu nennen:

- Gemischaufbereitung
- Brennraumform
- Abgasrückführungsrate
- Spezifische Last
- Brennverlauf über Kurbelwellenwinkel

Eine detaillierte modellmäßige Erfassung dieser Effekte ist nicht Ziel der Arbeit. Vielmehr sollen die entsprechenden Rohemissionen anhand von Kennfeldern über der Motorlast und der Motordrehzahl berücksichtigt werden. Die Abgasgrenzwerte werden in Europa auf einen genormten Fahrzyklus, den sog. MVEG (Motor Vehicle Emissions Group)-Zyklus bezogen. Der Geschwindigkeitsverlauf über der Zeit ist der Abbildung 2 zu entnehmen. Je nach Motor ergeben sich in diesem Fahrprofil unterschiedliche Rohemissionen, typische mittlere Rohemissionen für ein Mittelklassefahrzeug mit Ottomotor sind in Abbildung 3 dargestellt.

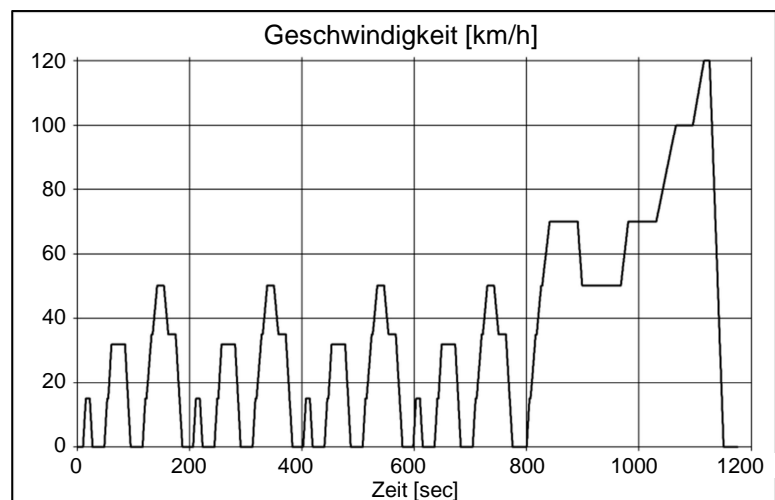


Abbildung 2: Geschwindigkeitsverlauf im MVEG Zyklus



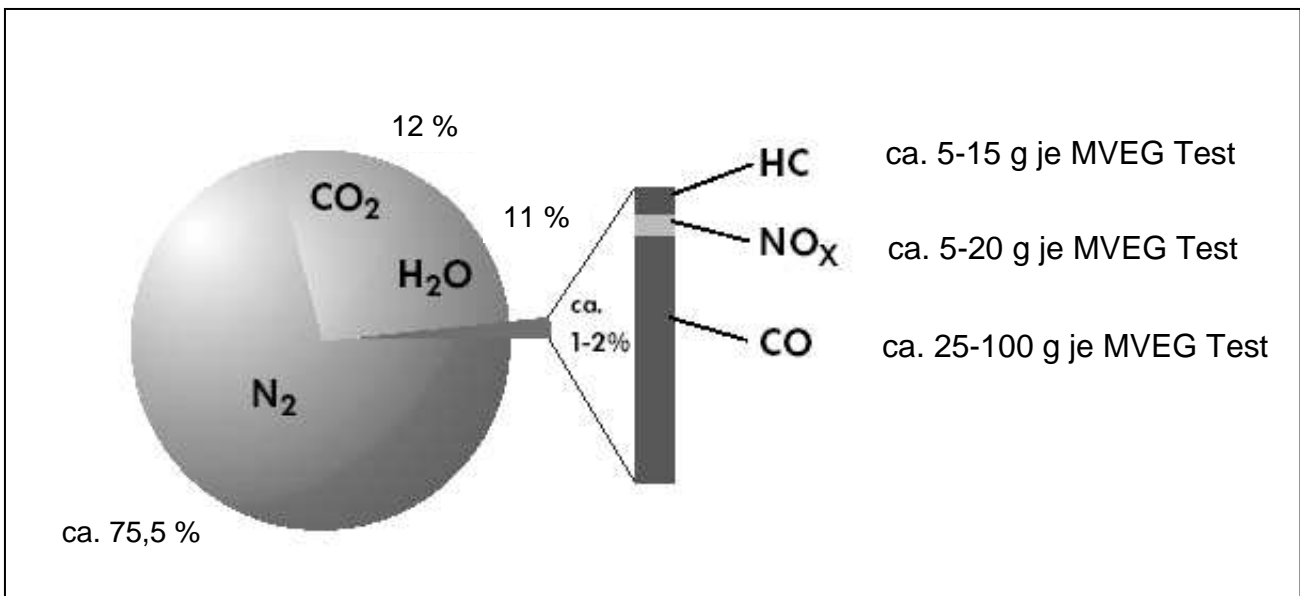


Abbildung 3: Typische Rohemissionen eines Ottomotors im MVEG Test

Hinsichtlich der Rohemissionen liegt ein Sonderfall im Schub vor. In diesem Betriebspunkt wird kein Kraftstoff in den Motor eingespritzt, somit emittiert der Motor die angesaugte Umgebungsluft.

### 2.2.2 Abgasgrenzwerte

Weltweit gibt es unterschiedliche Abgasvorschriften. Die wichtigsten Abgasvorschriften werden von den europäischen und nordamerikanischen Gesetzgebern vorgegeben. Die europäischen Abgasgesetze beziehen sich auf den MVEG Abgastest, gemäß Abbildung 2. Die nordamerikanischen Abgasgesetze beziehen sich auf den sog. FTP Test. In der folgenden Tabelle sind die jeweiligen Abgasgrenzwerte aufgelistet.

		HC	NO <sub>x</sub>	CO
EU	EU4 ab 2005	100 mg/km	60 mg/km	1000 mg/km
	EU5 ab 2009	68 mg/km	60 mg/km	1000 mg/km
	EU6 ab 2014	68 mg/km	60 mg/km	1000 mg/km
USA	LEV ab 1995	90 mg/mi	70 mg/mi	4200 mg/mi
	ULEV ab 2004	55 mg/mi	70 mg/mi	2100 mg/mi
	SULEV ab 2007	10 mg/mi	20 mg/mi	1000 mg/mi

Tabelle 1: Abgasgrenzwerte

Anhand des Vergleiches der Rohemissionen, Abbildung 3, mit den Abgasgrenzwerten, Tabelle 1, wird ersichtlich, dass die Abgasgrenzwerte um mehrere Zehnerpotenzen geringer als die typischen Rohemissionen sind. Somit ist die Einhaltung der Abgasgrenzwerte nur mit einer sehr effektiven Abgasnachbehandlung möglich. Die erforderlichen Schadstoffumsätze sind der Abbildung 4 zu entnehmen. Auf dieser Abbildung ist exemplarisch für NO<sub>x</sub> dargestellt, welche Umsatzraten zur Erfüllung der europäischen Abgasvorschriften EU4 / EU5 bzw. der nordamerikanischen Abgasvorschriften ULEV / SULEV erforderlich sind. Dabei ist zu beachten, dass ein Großteil der NO<sub>x</sub> Schadstoff-Emissionen im Kaltstart und bei Instationärvorgängen des motorischen Betriebs entstehen. Deshalb müssen im stationären Betrieb die in der Abbildung 4 dargestellten Umsatzraten noch übertroffen werden.

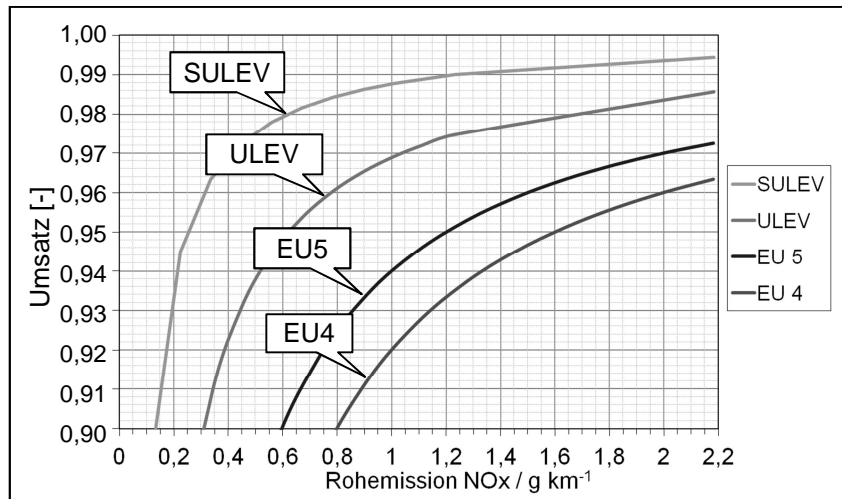


Abbildung 4: Erforderliche NO<sub>x</sub>-Umsatz zur Erfüllung der Abgasvorschriften

## 2.3 Abgasnachbehandlung für λ-geregelte Otto Motoren

### 2.3.1 Lambdawert und seine Berechnung

Bei einer stöchiometrischen Verbrennung werden bei einem handelsüblichen Otto-Kraftstoff zur Verbrennung von einem Kilogramm Kraftstoff 14,7 Kilogramm Umgebungsluft benötigt. Als Lambdawert wird das Verhältnis der zugeführten Luftmasse zur Luftmasse bezeichnet, die für eine vollständige Verbrennung des zugeführten Kraftstoffs erforderlich ist:

$$\lambda = \frac{\text{Masse Luft zugeführt}}{\text{Masse Luft benötigt}} = \frac{\text{Masse Luft zugeführt}}{\text{Masse Kraftstoff zugeführt} \times 14,7} \quad (1)$$

Bei einem Lambdawert größer eins liegt somit Luftüberschuss und bei einem Lambdawert kleiner eins Kraftstoffüberschuss vor.

Dabei berechnet sich Lambda aus den Abgasmolenbrüchen  $y_j$  nach [1] wie folgt:

$$\lambda = \frac{2 \cdot y_{O_2} + 2 \cdot y_{CO_2} + y_{H_2O} + y_{CO} + y_{NO} + 2 \cdot y_{NO_2}}{2 \cdot y_{CO} + y_{H_2} + 9 \cdot y_{C_3H_6} + 10 \cdot y_{C_3H_8} + 2 \cdot y_{CO_2} + y_{H_2O}} \quad (2)$$

## 2.3.2 Lambda-Sonden

Für eine effektive Abgasnachbehandlung ist eine effiziente Lambdaregelung erforderlich. Die für die Regelung erforderlichen Messgrößen werden durch die Lambdasonden vor und nach dem Katalysator geliefert. Typischerweise ist vor dem Katalysator eine Breitband-lambdasonde, und nach dem Katalysator eine binäre Sprungsonde platziert.

### 2.3.2.1 Binäre Lambda-Sprungsonde

Der prinzipielle Aufbau einer binären Sonde ist der Abbildung 5 zu entnehmen.

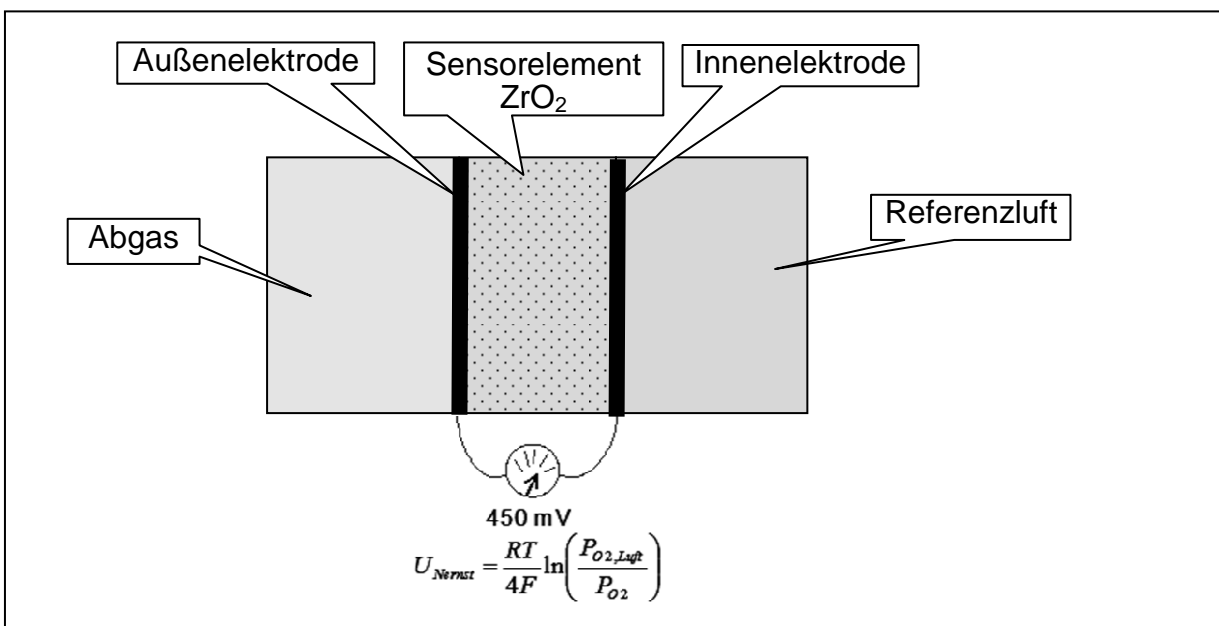


Abbildung 5: Aufbau einer binären Lambdasonde (Sprungsonde)

Das Sensorelement wird an der Außenelektrode mit Abgas, und an der Innenelektrode mit Referenzluft beaufschlagt. Aufgrund des unterschiedlichen Sauerstoffpartialdruckes an der Außen- und Innenelektrode entsteht über dem Sensorelement die Nernst-Spannung. Der Verlauf dieser Spannung über dem Lambdawert im Abgas ist der Abbildung 6 zu entnehmen. Aufgrund des charakteristischen Sprungs des Kurvenverlaufes beim Lambda=1 Durchgang wird diese Sonde auch als „Sprungsonde“ bezeichnet. Dieser Kurvenverlauf erlaubt es nur zwischen einer fetten und mageren Gemischzusammensetzung zu unterscheiden.

Die Regelung auf einen Sollwert von typischerweise 680 mV ist nur deshalb möglich, weil aktuelle Katalysatoren mit Sauerstoffspeicher (siehe Kapitel 2.3.3) im „normalen“ Betrieb eine exakt stöchiometrische Abgaszusammensetzung abgeben, so dass trotz der steilen Sondenkennlinie nach dem Katalysator eine konstante Spannung von typischerweise 680 mV eingeregelt werden kann.

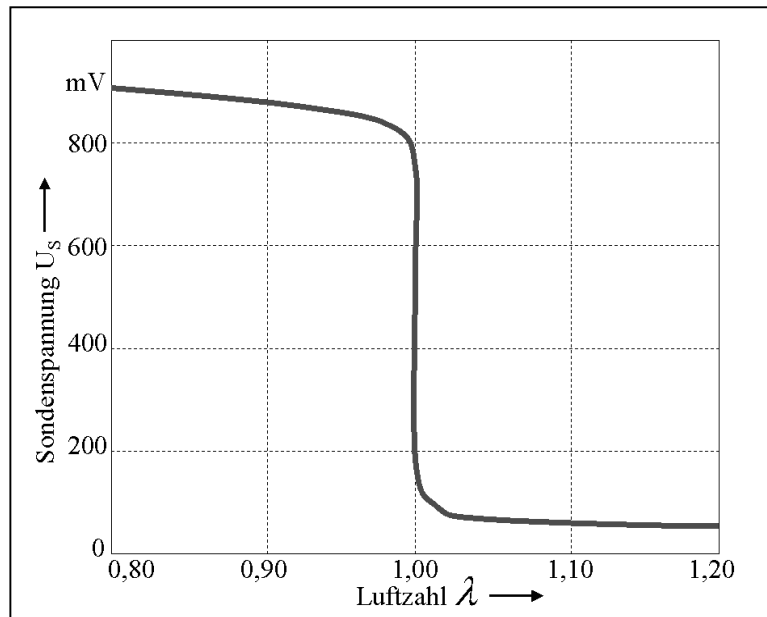


Abbildung 6: Signalverlauf einer Sprungsonde

### 2.3.2.2 Breitband Lambdasonde

Die Breitbandsonde ist eine Zweizellen–Grenzstromsonde. Sie deckt im Gegensatz zur Sprungsonde einen vergleichsweise großen  $\lambda$ -Messbereich ab.

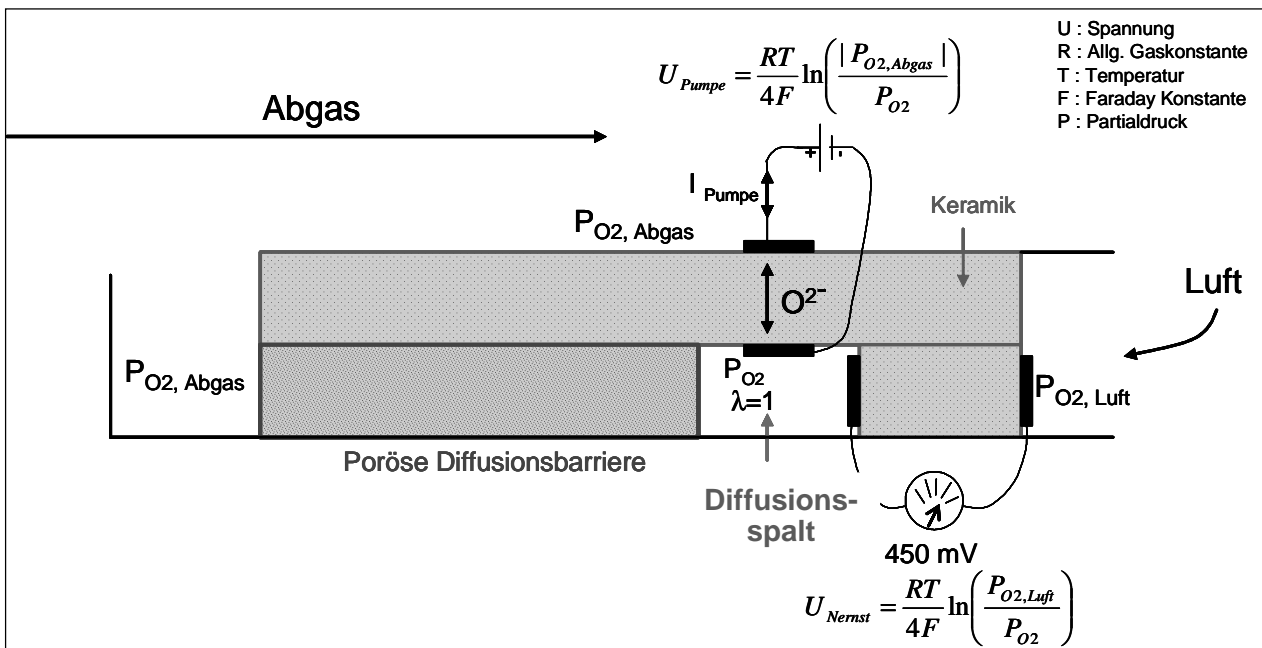


Abbildung 7: Breitbandlambdasonde

Die Breitbandsonde besteht aus der Kombination einer Nernst-Konzentrationszelle mit einer Sauerstoffpumpzelle. Die Sauerstoffpumpzelle ist zu der Nernst-Konzentrationszelle so angeordnet, dass zwischen beiden ein Diffusionsspalt von ca. 10-50  $\mu\text{m}$  entsteht.

Der Diffusionsspalt steht über eine poröse Diffusionsbarriere mit dem Abgas in Verbindung. Die Nernst-Konzentrationszelle ist auf der einen Seite mit der umgebenden Atmosphäre verbunden, die andere Seite ist dem Abgas im Diffusionsspalt ausgesetzt. Durch Anlegen einer Pumpspannung an den Elektroden der Pumpzelle können Sauerstoffionen durch die Pumpzelle hindurch in den Diffusionsspalt hinein- oder hinausgepumpt werden. Eine elektronische Schaltung im Steuergerät regelt die an der Pumpzelle anliegende Spannung so, dass die mit Hilfe der Nernst-Konzentrationszelle gemessene Zusammensetzung des Gases im Diffusionsspalt konstant bei  $\lambda = 1$  liegt. Bei magerem Abgas pumpt die Pumpzelle den Sauerstoff aus dem Abgas nach außen, (positiver Pumpstrom). Bei fettem Abgas wird der Sauerstoff in den Diffusionsspalt gepumpt (negativer Pumpstrom). Bei  $\lambda = 1$  muss kein Sauerstoff transportiert werden, der Pumpstrom ist also null. Der Pumpstrom kann somit für die Messung des Lambdawertes ausgewertet werden.

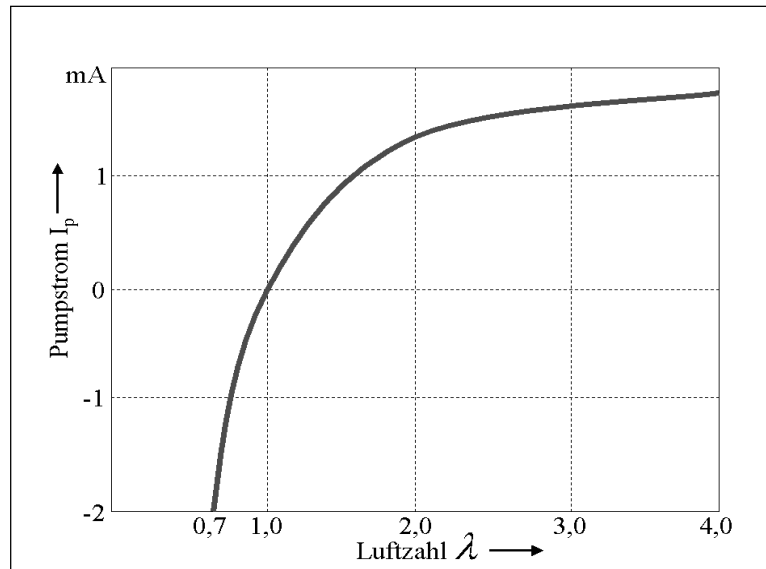


Abbildung 8: Signalverlauf einer Breitsonde

Die Abbildung 8 verdeutlicht dieses Verhalten und zeigt die entsprechende Kennlinie. Breitband-Lambdasonden können somit nicht nur im „stöchiometrischen“ Punkt bei  $\lambda = 1$ , sondern auch im mageren ( $\lambda > 1$ ) und im fetten ( $\lambda < 1$ ) Bereich genau messen. Sie liefern im Bereich  $0,7 < \lambda < 3$  ein eindeutiges, stetiges elektrisches Signal. Es ist jedoch zu beachten, dass die Diffusionsgeschwindigkeit durch die poröse Diffusionsbarriere der Sonde nicht für alle Gasspezies gleich ist. Die mittlere Diffusionsgeschwindigkeit ergibt sich nach [16] zu:

$$v_j^D = \sqrt{\frac{8 \cdot k_B \cdot T}{\pi \cdot MW_j}} \quad (3)$$

D.h. die mittlere Diffusionsgeschwindigkeit ist reziprok proportional zur Wurzel der Mol-Masse  $MW$  des Moleküls  $j$ .

Bis auf die Komponente Wasserstoff liegen die molaren Massen aller anderen Gaskomponenten in einer ähnlichen Größenordnung. Damit ist die Gasdiffusionsgeschwindigkeit für Wasserstoff entsprechend  $(28/2)^{0,5} \approx 3,74$  mal schneller als die Gasdiffusion von Kohlenmonoxid, sodass ein Messfehler entsteht, der vom momentanen Wasserstoffgehalt des Abgases abhängt. Dieser Messfehler wird bei der Kalibrierung der Sonde berücksichtigt, indem von einem mittleren Verhältnis von  $\text{CO}/\text{H}_2$  im fetten Bereich ausgegangen wird. Für Messungen nach Katalysator ergibt sich jedoch das Problem, dass sich dieses  $\text{CO}/\text{H}_2$  Verhältnis mit der Katalysatoralterung ändert.

### **2.3.3 Prinzipieller Katalysator - Aufbau und Funktion**

Autoabgaskatalysatoren bestehen aus einem strömungsgünstigen Katalysatorträger, meist einem keramischen Wabenmonolith, der mit einem porösen Washcoat beschichtet ist. Auf dem Washcoat sind die Edelmetallkomponenten sowie die Sauerstoffspeicherkomponenten fein verteilt aufgebracht.

Bei Katalysatorträgern wird zwischen metallischen und keramischen Trägern unterschieden. Die Vorteile von metallischen Trägern liegen darin, dass sie mit dünneren Wandstärken ausgeführt werden können. Somit ergibt sich über dem Katalysator ein geringerer Abgasgegendruck. Die Nachteile liegen in der geringeren Temperaturfestigkeit und den höheren Herstellungskosten.

Auf der folgenden Abbildung sind eine Katalysatorzelle und ihre Washcoatbeschichtung dargestellt.

Die chemische Reaktion findet an der Edelmetalloberfläche statt. Somit ist die Reaktionsgeschwindigkeit des Katalysators proportional zur Edelmetalloberfläche und reziprok proportional zur mittleren Diffusionslänge zwischen der Gasphase und dem Katalysator. Das Optimum der Katalysatorbauform hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit liegt somit bei großen Katalysatoren mit vielen kleinen Zellen. Allerdings steigt damit der Abgasgegendruck, so dass in der Praxis ein Kompromiss zwischen Konvertierungsleistung und Abgasgegendruck zu finden ist.

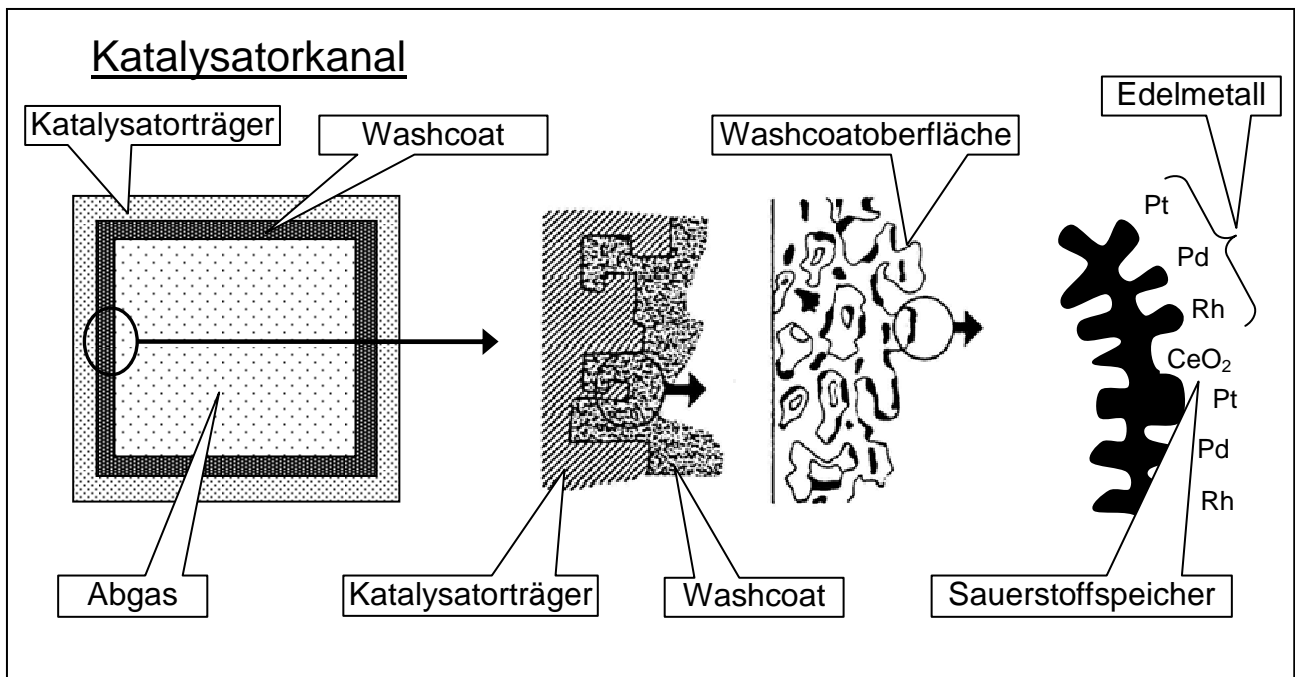


Abbildung 9: Aufbau Katalysator

Weiterhin ist bei Katalysatoren zwischen sogenannten 2-Wege- und 3-Wege-Katalysatoren zu unterscheiden. Die 2-Wege-Katalysatoren kommen bei Diesel-Fahrzeugen als sog. Oxidations-Katalysatoren zum Einsatz. Im mageren Diesel-Abgas ist nur eine Oxidation der limitierten Komponenten HC und CO möglich. Diese Katalysatoren benötigen keinen Sauerstoffspeicher, jedoch liegt unter den mageren Bedingungen auch keine NO<sub>x</sub> Reduktion vor.

Die 3-Wege-Katalysatoren werden bei Lambda=1 geregelten Systemen, wie sie in der Regel bei Otto Motoren zur Anwendung kommen, eingesetzt. Diese Systeme erlauben die gleichzeitige Konvertierung der drei Komponenten HC, CO und NO<sub>x</sub>.

Weil es auch bei Lambda=1 geregelten Konzepten nicht ausgeschlossen werden kann, dass kurzzeitig über- oder understöchiometrisches Abgas vorliegt, müssen diese Katalysatoren über einen Sauerstoffspeicher verfügen. Er dient quasi als „Puffer“ und kann bei kurzzeitigen über- bzw. understöchiometrischen Betriebszuständen den Sauerstoff aufnehmen bzw. abgeben. Eine Erfüllung der aktuellen Abgasgrenzwerte für Otto-Motoren wäre ohne die Implementierung des Sauerstoffspeichers im Katalysator nicht möglich. Da sich gezeigt hat, dass die aktuelle Größe des Sauerstoffspeichers gemäß Abbildung 10 mit der aktuellen Katalysatoraktivität und damit mit den Abgasemissionen korreliert, wird sie auch für die Diagnose des Katalysators verwendet. Wenn der Sauerstoffspeicher einen für jedes Fahrzeug spezifischen Wert unterschreitet, wird dies dem Fahrzeughalter über die MIL (Malfunction Indicator Lamp) mitgeteilt, so dass er den Austausch des Katalysa-

tors zu veranlassen hat. Die dazu erforderliche Bestimmung der aktuellen Größe des Sauerstoffspeichers wird im Kapitel 3.3 beschrieben.

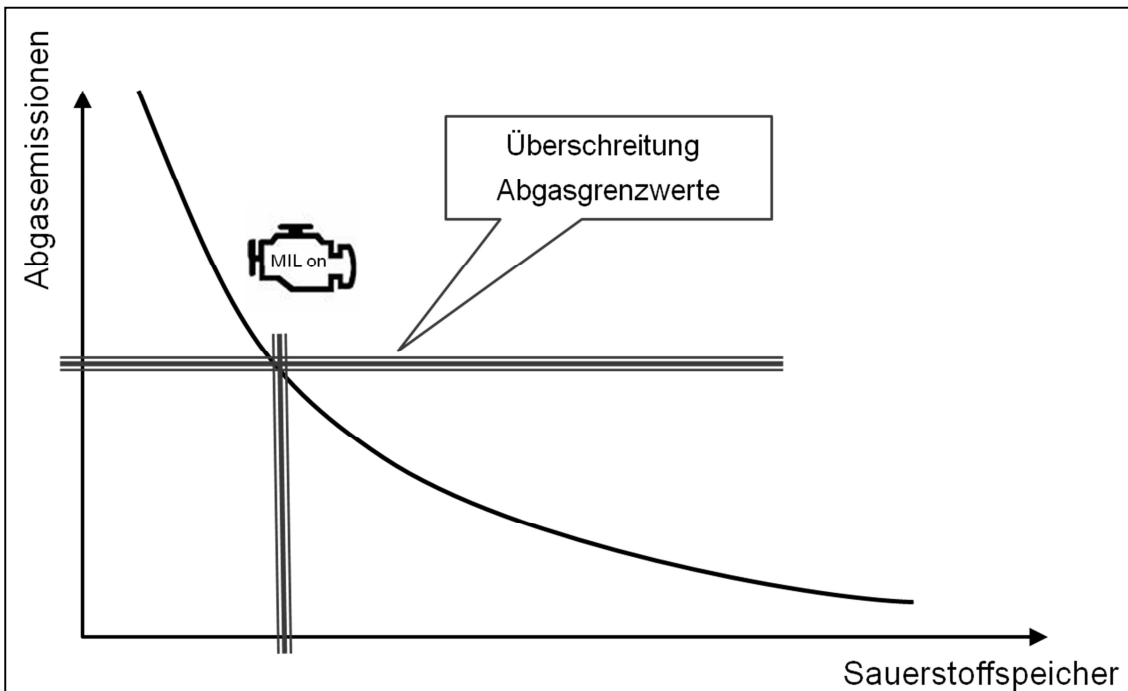


Abbildung 10: Nutzung des Sauerstoffspeichers für die Katalysator - Diagnose

## 2.4 Abgasreaktionen am $\lambda$ -geregelten Dreiwegekatalysator

Je nach  $\lambda$ -Verhältnis laufen am Katalysator eine Reihe von Oxidations- und Reduktionsreaktionen ab, sodass sich bei stationärem Betrieb in Abhängigkeit von  $\lambda$  die in Abbildung 11 gezeigten Schadstoffumsätze ergeben. Nachstehend werden die maßgebenden Reaktionsschritte aufgeführt.

### 2.4.1 Oxidationsreaktionen



Die Doppelpfeile bedeuten, dass die entsprechenden Reaktionen auch rückwärts laufen können, wenn die Konzentrationen der Ausgangsstoffe sehr niedrig und die der Produkte sehr hoch sind.



## 2.4.2 Reduktionsreaktionen



## 2.4.3 Reformier- und Shiftreaktionen



## 2.4.4 Sauerstoffspeicherung

Als Sauerstoffspeicher wird in der Regel Ceroxid eingesetzt, das je nach Sauerstoffangebot in unterschiedlichen Oxidationsstufen vorliegt und gemäß der Reaktion



Sauerstoff aus der Gasphase aufnimmt oder abgibt. Im Folgenden wird die Bildung und Abgabe von Speichersauerstoff  $\text{O}_{\text{sp}}$  vereinfacht wie folgt beschrieben:



## 2.4.5 Abhängigkeit der Schadstoffkonvertierung von der Sauerstoffbefüllung

In der Literatur besteht bisher weitgehende Unklarheit, ob und zu welchem Anteil jeweils der gespeicherte Sauerstoff  $\text{O}_{\text{sp}}$  und der Gasphasensauerstoff  $\text{O}_2$  an den jeweiligen Reaktionen beteiligt ist. Brinkmeier [1] geht davon aus, dass alle Oxidationsreaktionen gemäß 2.4.1 mit Gasphasensauerstoff ablaufen und dass der Sauerstoffspeicher Gaspha-

sauerstoff gemäß Glg. (13) bei Sauerstoffmangel ( $\lambda < 1$ ) abgibt und bei Sauerstoffüberschuss ( $\lambda > 1$ ) aufnimmt. [43-49].

Eigene umfangreiche Untersuchungen und Beobachtungen legen den Schluss nahe, dass der für die Abgasreaktionen relevante Sauerstoff zum größten Teil als Speichersauerstoff O<sub>2</sub> vorliegt, sodass alle sauerstoffverbrauchenden oder erzeugenden Reaktionen entscheidend von dem aktuellen relativen Befüllungsgrad des Sauerstoffspeichers (ROL) abhängen. Im Rahmen dieser Arbeit wird daher davon ausgegangen, dass der Schadstoffumsatz nicht wie in Abbildung 11 von dem aktuellen  $\lambda$ -Wert der Gasphase sondern gemäß Abbildung 12 vom aktuellen relativen Sauerstoffspeicher-Befüllungsgrad abhängt. Der gezeigte Schadstoffumsatz entspricht dem prinzipiellen Verlauf des jeweiligen Schadstoffumsatzes eines handelsüblichen Dreiwegekatalysators bei Betriebstemperatur und mittlerer Motorlast.

Die Unterschiede zwischen den beiden Ansätzen verschwinden im stationären Betrieb weitgehend, weil sich dann zu jedem  $\lambda$ -Wert eine bestimmte Sauerstoffbeladung einstellt. Im typischerweise instationären Betrieb ergeben sich allerdings deutliche Unterschiede, die zunächst im Kapitel 3 qualitativ erläutert werden sollen. Im Kapitel 4 wird dann auf dieser Basis ein quantitatives Reaktionsmodell eingeführt.

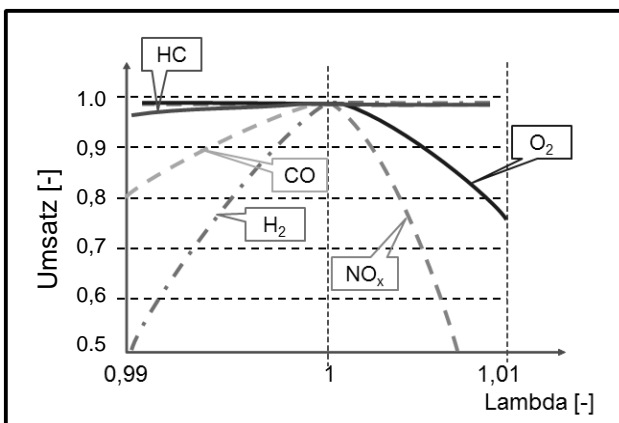


Abbildung 11: Schadstoffumsatz über Lambda

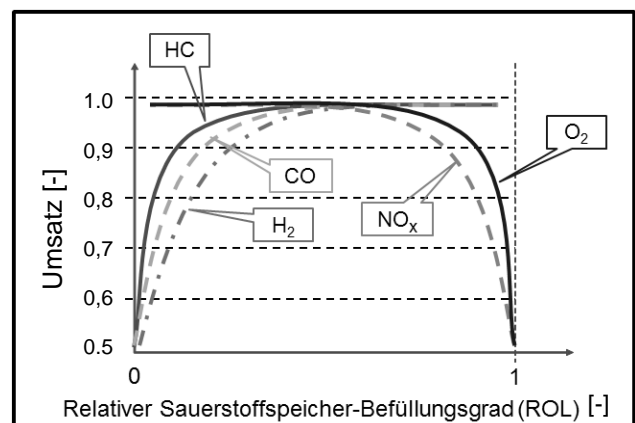


Abbildung 12: Schadstoffumsatz über relativem Befüllungsgrad des Sauerstoffspeichers (ROL)

Gemäß Abbildung 12 ergibt sich somit ein bevorzugter Bereich für den relativen Befüllungsgrad des Katalysators [50]. In diesem Bereich ist mit einem ausreichend dimensionierten Katalysator auch bei kurzen Abweichungen von der Stöchiometrie keine Verminderung der Umsätze der Oxidations- oder Reduktionsreaktionen zu beobachten.

Aufgabe der motorischen Abgasregelung ist es somit, den Sauerstoffspeicher des Katalysators auf diesen Sollwertbereich einzuregeln, damit Schadstoffumsätze entsprechend Abbildung 4 darstellbar sind. Aus diesem Grunde ist es bei den aktuellen Abgasgrenzwerten nicht mehr möglich, für die Gemischaufbereitung einen Vergaser zu verwenden. Die Unterschiede zwischen einem Katalysator mit und ohne Sauerstoffspeicher sollen im Folgenden kurz zusammengefasst werden. Bei einem instationär arbeitenden Verbrennungsmotor ist es nicht möglich in jedem Zylinder und bei jeder Zündung eine exakt stöchiometrische Verbrennung sicher zu stellen. Es ist nur möglich den Mittelwert über mehrere Verbrennungen auf  $\lambda = 1$  einzuregeln. Wenn z.B. bei einem Motor mit drei Zylindern, ein Zylinder eine fette Abgaszusammensetzung und zwei Zylinder eine magere Abgaszusammensetzung emittieren, durchlaufen die Abgaspakete aus den einzelnen Zylindern nacheinander den Katalysator und werden dabei, wie in Abb. 13 veranschaulicht, nur teilweise konvertiert. Somit liegen hohe  $H_2$ -,  $CO$ -,  $HC$ - und  $NO_x$ - Emissionen vor, obwohl der Lambda-Mittelwert der Abgaspakete exakt auf der Stöchiometrie liegt.

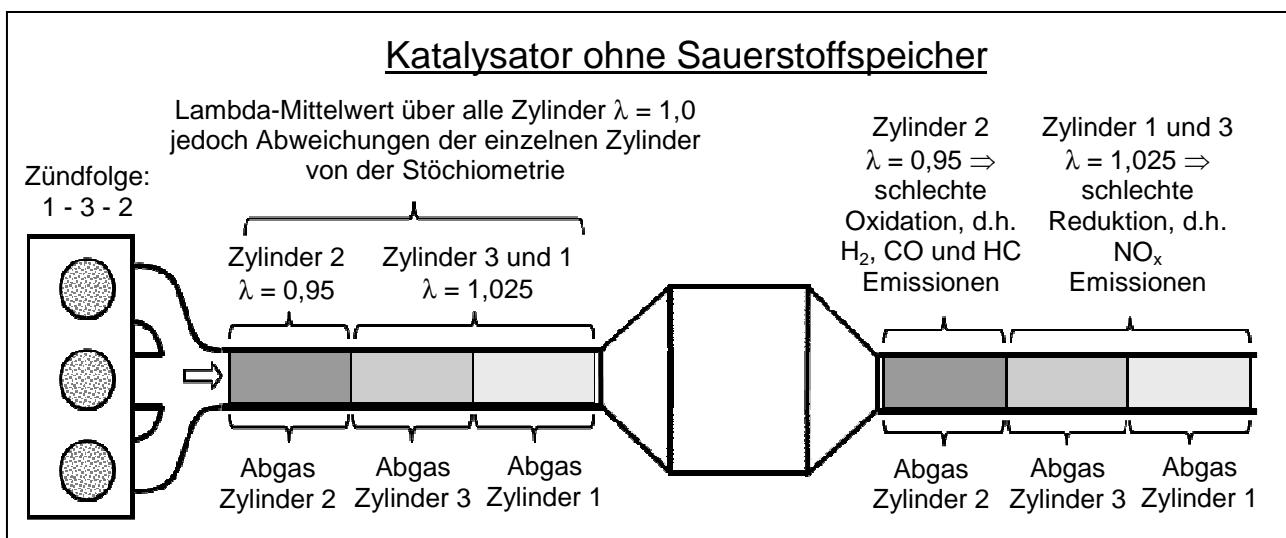


Abbildung 13: Katalysator - Konvertierung ohne Sauerstoffspeicher

Wenn der Katalysator über einen Sauerstoffspeicher verfügt, erfolgt entsprechend der Abbildung 14 über diesen Sauerstoffspeicher ein „Austausch“ von Sauerstoff zwischen den mageren und fetten Abgaspaketen. Erst dadurch wird auch für die mageren und fetten Abgaspakete eine hohe Konvertierungsleistung aller Abgaskomponenten erreicht.

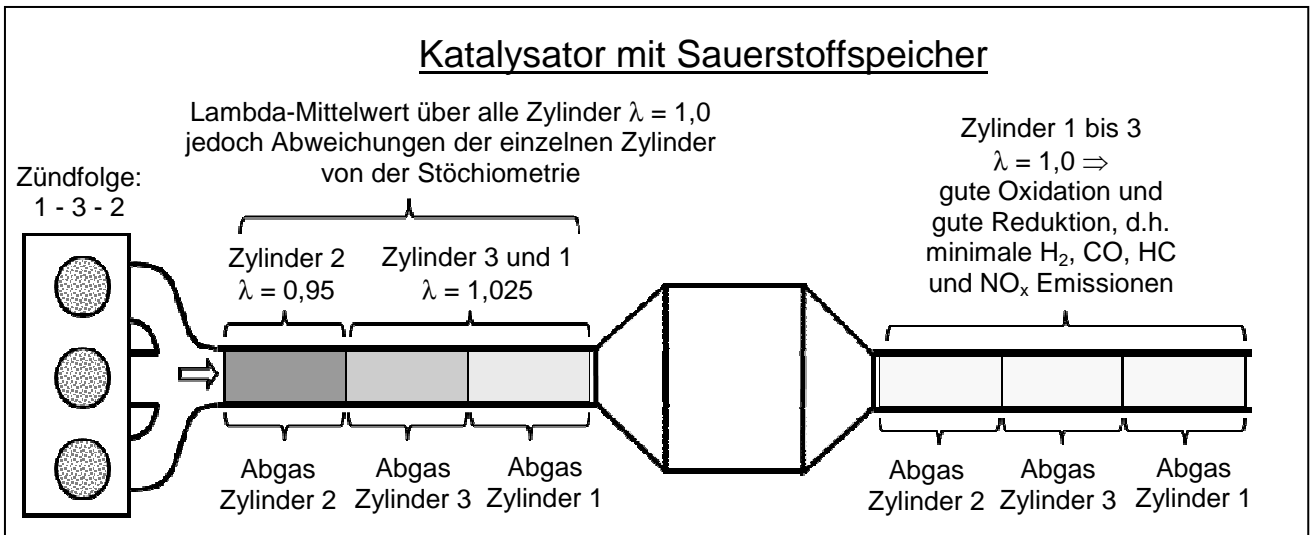


Abbildung 14: Katalysator - Konvertierung mit Sauerstoffspeicher

## 2.5 Abgas-Regelkonzepte

Wie vorstehend ausgeführt, kann die Effektivität des Katalysators nur genutzt werden, wenn der Katalysator stets mit einer geeigneten, d.h. mit einer auf die aktuelle Sauerstoffbeladung abgestimmten Gemischzusammensetzung beaufschlagt wird. Für den stationären Betrieb ist das die Stöchiometrie. Nach Störungen, wie Schubbetrieb oder Volllastanfertigung, kann es aber erforderlich sein, kurzzeitig ein über- oder unterstöchiometrisches Gemisch anzubieten, so dass der Sauerstoffspeicher des Katalysators wieder in den Zustand der optimalen Konvertierung geführt wird. Die dazu erforderliche Veränderung der Gemischaufbereitung erfolgt durch die Abgasregelung.

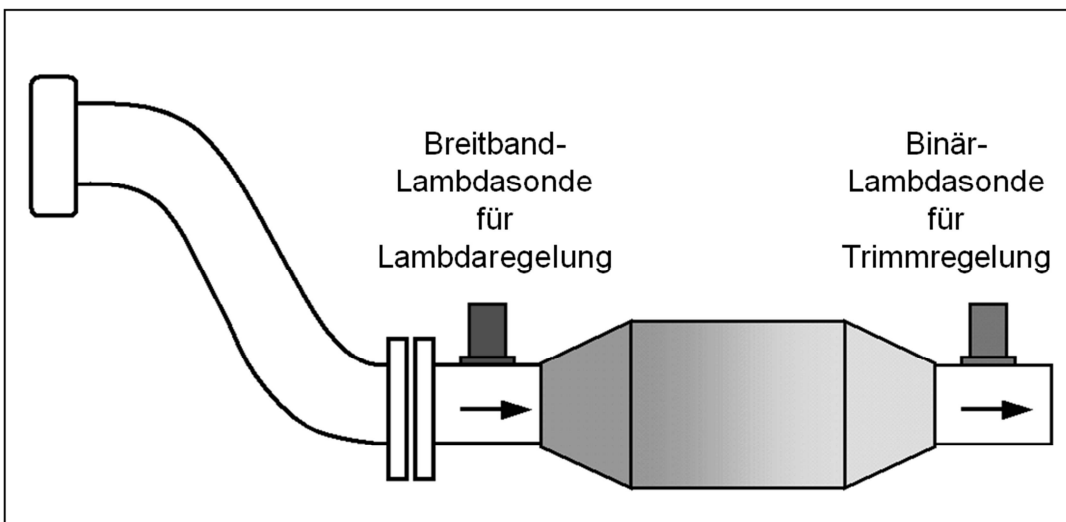


Abbildung 15: Anordnung von Breitband- und binärer Lambdasonde (Sprungsonde) vor und nach Katalysator

Abgasregelkonzepte sind dazu typischerweise in der Art aufgebaut, dass vor dem Katalysator eine Breitbandlambdasonde für die sog. Lambdaregelung und nach dem Katalysator eine binäre Lambdasonde für die sog. Trimmregelung platziert ist. Funktion und Zusammenwirken dieser Komponenten werden im Folgenden erläutert.

## 2.5.1 Regelkreise

Die Aufgabe der optimalen Gemischaufbereitung wird von mehreren Regelkreisen übernommen. Wie schon erwähnt, liegt das Ziel der Regelkreise darin, durch die Beeinflussung des Kraftstoff/Luftverhältnisses dem Katalysator immer die Gemischzusammensetzung zuzuführen, mit der eine optimale Sauerstoffbeladung zur Umsetzung aller Schadstoffkomponenten erreicht wird.

In Abbildung 16 sind die prinzipiellen Regelkreise einer Lambda-, O<sub>2</sub>-Bilanz- und Trimmregelung abgebildet.

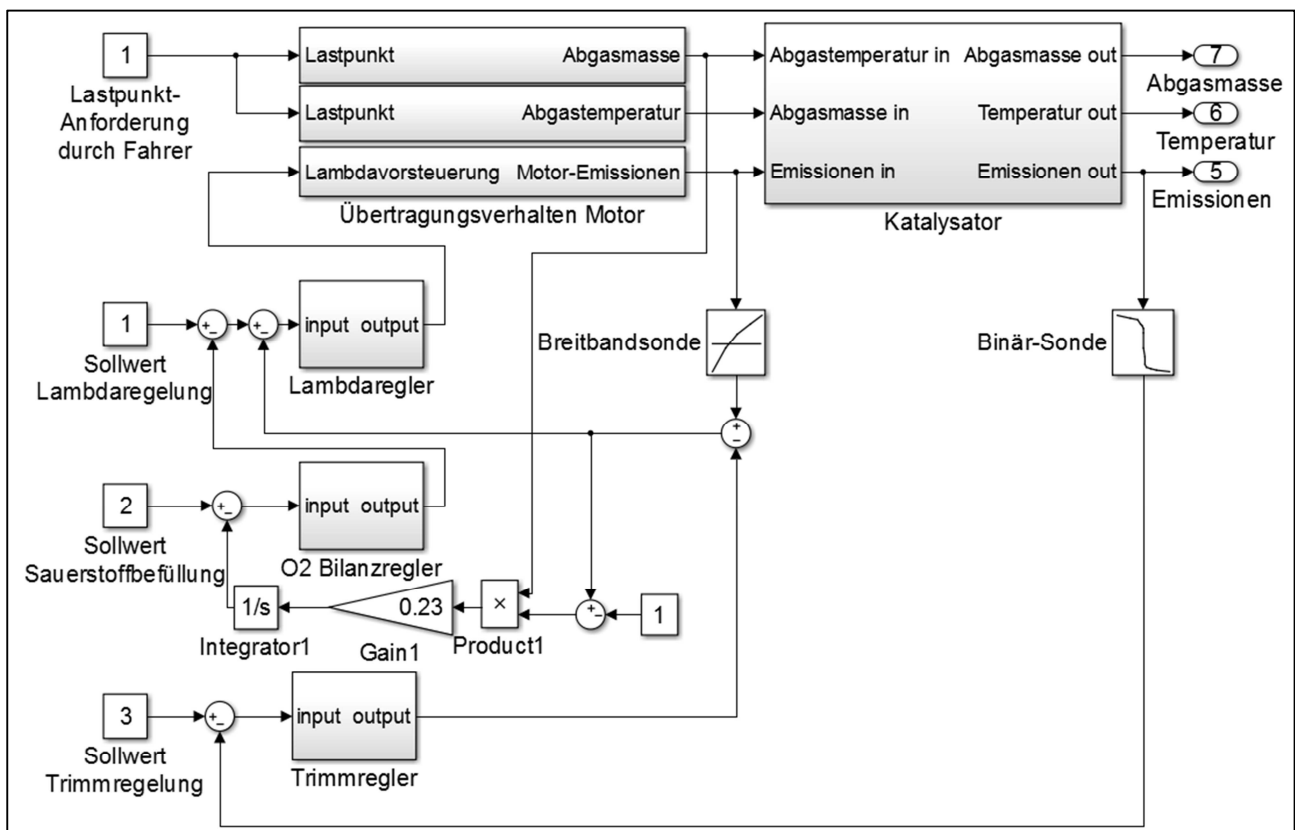


Abbildung 16: Regelkreise einer Abgasnachbehandlung

Wie zu erkennen ist, liegt eine kaskadierte Regelung vor, d.h. es gibt innere und äußere Regelkreise. Bei einer kaskadierten Reglerstruktur bedingt die Forderung der

Reglerstabilität, dass der innere Regelkreis, der Lambda-Regelkreis in der Abbildung 16, mindestens 10-mal schneller als der folgende Regelkreis, der O<sub>2</sub> Bilanzregler ist. Und dieser muss wiederum 10 mal schneller als der äußerste Regelkreis, der Trimmregler, sein. Typische Reglerzeitkonstanten liegen somit für den Lambda-regler im Bereich von 0,1 bis 1 Sekunde, für den O<sub>2</sub> Bilanzregler im Bereich von 1 bis 10 Sekunden und für den Trimmregler im Bereich von 10 bis 100 Sekunden.

### 2.5.1.1 Lambda-Regelung

Der innerste Regelkreis in Abbildung 16 wird durch die Vorkatalysatorlambda-Regelung dargestellt. Die Aufgabe der Lambda-Regelung besteht darin, Fehler in der Gemischvorsteuerung möglichst schnell auszuregulieren, d.h. zu gewährleisten, dass der Motor mit dem gewünschten Lambda-Sollwert betrieben wird.

Der Einfluss dieses Reglers wird im Kapitel 7.2.2.2 anhand von Simulationsrechnungen dargestellt.

Als Reglerstruktur wird häufig ein PI-Regler gemäß Abbildung 17 verwendet. Dem Regler wird die Differenz zwischen dem  $\lambda$ -Istwert des Motorabgases (Streckenausgang), und dem Sollwert zugeführt. Der Streckenausgang wird durch das Übertragungsverhalten des Motors beeinflusst, siehe Abbildung 16.

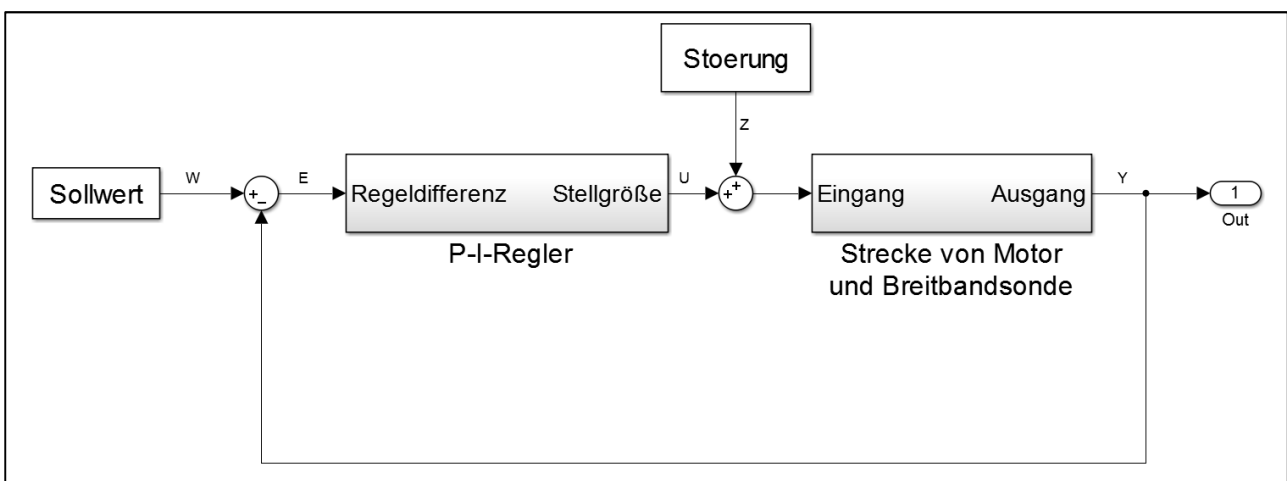


Abbildung 17: Lambda-regler

### 2.5.1.2 Sauerstoffbilanzregelung

Die Sauerstoffbilanzregelung hat wie bereits erwähnt eine geringere Regeldynamik als die Lambdaregelung. Das Ziel der Regelung liegt darin, den mittleren Befüllungsgrad des Sauerstoffspeichers auf einen vorgegebenen Sollwert einzuregulieren.

Das Problem dieser Regelung liegt darin, dass es anhand der Signale der Lambdasonden vor und nach dem Katalysator nicht möglich ist, den Sauerstoffbefüllungsgrad des Katalysators direkt zu messen. Es kann nur indirekt über eine Bilanzierung des Sauerstoffeintrags oder Sauerstoffaustrags mittels Glg. (16) eine Veränderung des Sauerstoffspeicherbefüllungsgrades abgeschätzt werden. Die Genauigkeit dieser Sauerstoffbilanzierung ist durch die Messgenauigkeit des Lambdawertes vor dem Katalysator und des Abgasmassestromes beschränkt. Somit ist es aufgrund der begrenzten Genauigkeit nicht sinnvoll, den Sauerstoffspeicherbefüllungsgrad des Katalysators über einen Zeitraum von mehr als ca. 20 Sekunden zu bilanzieren. Weiterhin ist zum Beginn dieses Bilanzierungszeitraumes eine Information über den Startwert der Sauerstoffspeicherbefüllung erforderlich. Diese Information ist nur vorhanden, wenn die Spannung der Nachkatalysatorlambdasonde entweder während der Beaufschlagung des Katalysators mit einer mageren Abgaszusammensetzung ein eindeutig mageres Gemisch, Sondenspannung  $< 0,15$  V, oder während der Beaufschlagung des Katalysators mit einer fetten Abgaszusammensetzung ein eindeutig fettes Gemisch, Sondenspannung  $> 0,8$  V, anzeigt. Dann kann davon ausgegangen werden, dass der Sauerstoffspeicher entweder komplett gefüllt bzw. komplett entleert ist. In diesem Fall kann die Sauerstoffbilanzregelung sehr gut dazu genutzt werden, den Befüllungsgrad des Sauerstoffspeichers in den gewünschten Zustand zu überführen. Der erste Fall, Sondenspannung  $< 0,15$  V, ist z.B. nach jeder Schubphase des Motors vorzufinden. Während einer Schubphase wird der Motor nicht befeuert, d.h. es wird kein Kraftstoff eingespritzt, und der Motor pumpt unverbrannte Umgebungsluft in das Abgassystem. Dies führt dazu, dass der Sauerstoffspeicher des Katalysators komplett gefüllt wird und die Nachkatsonde eine Spannung  $< 0,15$  V anzeigt. Wenn der Motor in der folgenden Phase wieder befeuert wird und somit Schadstoffe emittiert, wird der Sauerstoffspeicher des Katalysators mittels einer Sauerstoffbilanzierung in den Zustand der optimalen Konvertierung gebracht. D.h. der Motor wird kurzzeitig mit einem fetten Gemisch betrieben, bis die Bilanzierung der Sauerstoffspeicherbefüllung einen Wert von ca. 50 % ergibt.

Eine Verbesserung der Sauerstoffbilanzregelung durch ein modellgestütztes Beobachterkonzept, welches nicht nur den mittleren Sauerstoffspeicherbefüllungsgrad sondern auch seine örtliche Verteilung bestimmt, ist daher ein wesentliches Ziel dieser Arbeit. Wie später im Kapitel 7.2.2.4 gezeigt wird, verfügt eine leistungsfähigere Sauerstoffbilanzregelung hinsichtlich der Verminderung der Emissionen über ein beträchtliches Potenzial.

### 2.5.1.3 Trimmregelung

Der Trimmregler ist der langsamste Regler. Seine Zeitkonstante liegt typischerweise im Bereich von 10 bis 100 Sekunden. Damit kommt es zu keiner unerwünschten Beeinflussung der anderen beiden Regelkreise. Die Aufgabe des Trimmreglers liegt darin, nach dem Katalysator die Gemischzusammensetzung auf  $\lambda = 1$  einzuregulieren. Dazu korrigiert er gemäß Abbildung 16 über das Signal der Binärsonde die Breitbandlambdasonde. Somit werden die Ungenauigkeiten der Breitbandlambdasonde kompensiert.

Bei der Breitbandlambdasonde vor dem Katalysator kann der Fehlerfall auftreten, dass z. Bsp. Feuchtigkeit in den Stecker gelangt, und sich somit ein Leckstrom einstellt. Dieser Fehler würde dazu führen, dass der Zusammenhang zwischen dem Pumpstrom und dem Lambdawert nicht mehr korrekt ist, d.h. die Sonde misst falsch. Über den Trimmregler kann dieser Fehler bis zu einem vertretbaren Maß von ca. 5% korrigiert werden. Bei größeren Fehlern wird die Sonde von der Diagnose als defekt angezeigt.

Für die Struktur der Trimmregelung wird in der Regel ebenfalls ein PI Regler gewählt. Ggf. kann der PI-Regler noch um ein D-Glied ergänzt werden. Jedoch ist zu beachten, dass die Verwendung eines D-Gliedes zu einer instabilen Regelung führen kann. Der Einfluss der Trimmregelung wird im Kapitel 7.2.2.3 anhand von Simulationsrechnungen näher erläutert. Da sich die Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Abgasspezies im Katalysator über der Lebensdauer ändern können, ist es erforderlich den mittleren Lambdabetriebspunkt mit zunehmender Alterung des Katalysators leicht anzupassen. So wird typischerweise mit der Alterung des Katalysators der Sollwert der Trimmregelspannung angehoben und somit das Abgas geringfügig angefettet. Diese Maßnahme führt dazu, dass sich im Katalysator eine geringere mittlere Sauerstoffbeladung einstellt, und damit eine Verbesserung der  $\text{NO}_x$  Konvertierung erzielt wird.



### 3 Ein qualitatives Modell des $\lambda$ -geregelten Dreiwegekatalysators

Voraussetzung für die Funktion der katalytischen Abgasreinigung ist eine ausreichend hohe Katalysatortemperatur um/über ca. 300 °C. Wie im Kapitel 2.4.5 begründet, hängt die Reaktionsgeschwindigkeit aller maßgebenden Oxidations- und Reduktionsreaktionen dann gemäß Abbildung 12 maßgeblich von der aktuellen relativen Sauerstoffbefüllung ab.

#### 3.1 Wanderung von Sauerstoff-Be- und Entladungsfronten

Abbildung 12 zeigt das prinzipielle Umsatzverhalten der einzelnen Schadstoffe für einen Katalysatorabschnitt mit einheitlicher Sauerstoffbeladung. In der Realität ändert sich die Sauerstoffbeladung aber aufgrund des instationären Motorbetriebs sowohl über der Zeit  $t$  als auch über der Länge  $z$  des Katalysators. In diesem Kapitel soll zunächst qualitativ diskutiert werden, wie sich Sauerstoffbeladung, Schadstoffumsatz und  $\lambda$ -Wert mit  $t$  und  $z$  bei Lambdawechseln verändern.

Wie bereits unter Kapitel 2.4.5 begründet, wird im Folgenden davon ausgegangen, dass alle Oxidations- und Reduktionsreaktionen O<sub>2</sub>-Sauerstoff aus dem Speicher entnehmen oder ihn dorthin abgeben. Der Gasphasen-Sauerstoff reagiert gemäß Glg. (13) ausschließlich mit dem Sauerstoffspeicher. Somit führen alle zu oxidierenden Abgasbestandteile zu einer Entleerung des Sauerstoffspeichers und alle zu reduzierenden Abgasbestandteile zu einer Befüllung des Sauerstoffspeichers.

In Abbildung 18 und Abbildung 19 sind schematisch die Zustände dargestellt, die sich einstellen, wenn der Katalysator, dessen Sauerstoffspeicher zum Zeitpunkte  $t_1$  zu ca. 50 % gefüllt war, mit einer fetten Gemischzusammensetzung beaufschlagt wird. Vor dem Zeitpunkte  $t_1$  wurde der Katalysator mit einem stöchiometrischen Gemisch beaufschlagt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden während der Fettphase nur die in den Katalysator einströmenden CO-, HC-, und H<sub>2</sub> - Moleküle dargestellt. Durch die Beaufschlagung mit fettem Abgas wird der Sauerstoffspeicher in einer stromabwärts laufenden Front von Sauerstoff befreit. Vor der Entladungsfront ist der Sauerstoffspeicher teilweise gefüllt, sodass dort die Oxidationsreaktionen mit nahezu vollständigem Umsatz stattfinden können. Dabei oxidieren CO, H<sub>2</sub> und HC gemäß Kapitel 2.4.1 in einer herauslaufenden Front zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O, während der Sauerstoffspeicher entladen wird. Der dafür benötigte Sauerstoff wird

vom Speicher zur Verfügung gestellt, sodass ein stöchiometrisches Gemisch (mit  $\lambda=1$ ) den Katalysator verlässt. Nachdem der Sauerstoffspeicher nahezu komplett entleert ist (Abbildung 19, Zeitpunkt  $t_3$ ) bricht die Oxidation zusammen und der  $\lambda_{\text{aus}}$ -Wert fällt auf den Zulaufwert  $\lambda_{\text{ein}}$  ab.

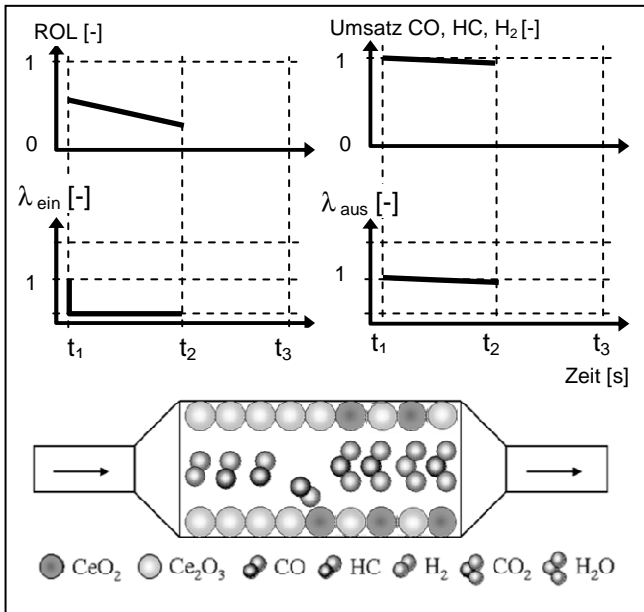


Abbildung 18: Empirische Betrachtung, Wechsel von  $\lambda=1$  nach fett ( $\lambda=1 \rightarrow 0,98$ ), Phase 1

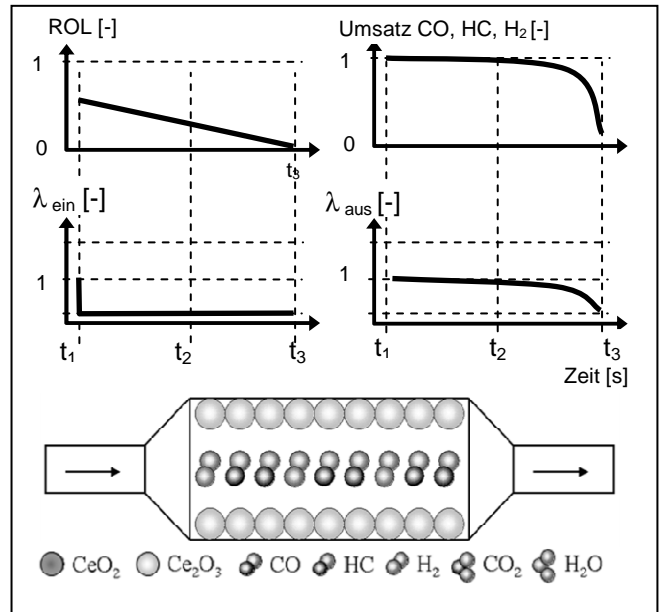


Abbildung 19: Empirische Betrachtung, Wechsel von  $\lambda=1$  nach fett, Phase 2

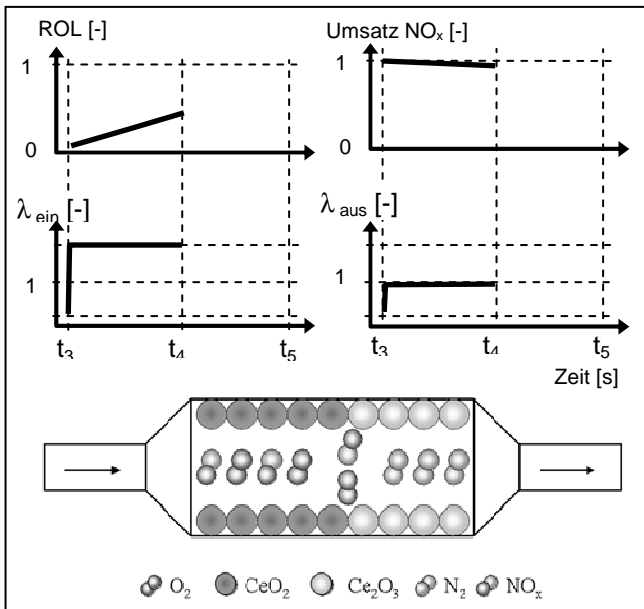


Abbildung 20: Empirische Betrachtung, Wechsel von fett nach mager ( $\lambda=0,98 \rightarrow 1,02$ ), Phase 1

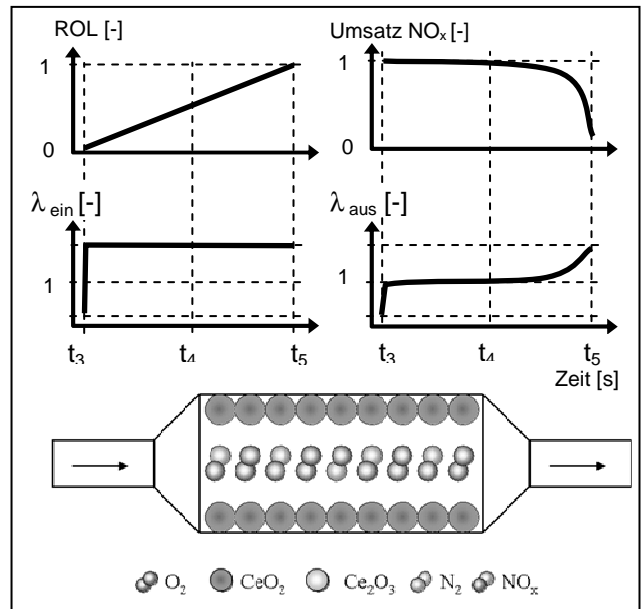


Abbildung 21: Empirische Betrachtung, Wechsel fett nach mager, Phase 2

In Abbildung 20 und Abbildung 21 sind die entsprechenden Vorgänge bei der anschließenden Befüllung des Sauerstoffspeichers durch die Beaufschlagung mit einem mageren Abgas dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden in diesen Abbildungen nur die Komponenten  $\text{NO}_x$  und  $\text{O}_2$  dargestellt, die zu einer Befüllung des Sauerstoffspeichers führen. Während der Befüllung des Sauerstoffspeichers stellt sich nach dem Katalysator ebenfalls eine stöchiometrische Abgaszusammensetzung ein. Mit Durchbruch der Befüllungsfront (Zeitpunkt  $t_5$ , Abbildung 21) fällt der Umsatz der Reduktionsreaktionen auf null und  $\lambda_{\text{aus}}$  steigt auf  $\lambda_{\text{ein}}$ .

In den vorangegangenen Abbildungen wurde der Lambdaverlauf nach dem Katalysator nur grob qualitativ beschrieben. Von besonderem Interesse für die  $\lambda$ -Regelung und die Diagnose ist der Verlauf des Nachkat- Lambdawertes kurz vor und nach dem Zeitpunkt der Lambdaumschaltung vor dem Katalysator. Er soll im Folgenden genauer betrachtet werden.

### 3.2 Durchbruchverhalten der Sauerstoff-Beladungsfronten und der Schadstoffe

Abbildung 22 zeigt den aus Messungen bekannten typischen  $\lambda$ -Verlauf nach Katalysator für den Wechsel zwischen Mager- und Fettphasen. Ein Durchbruch der Fettphase ist am Nachkat-Signal im Zeitraum von  $t_2$  bis  $t_3$  zu erkennen, der anschließende Durchbruch der Magerphase im Zeitraum von  $t_4$  bis  $t_5$ . Im Zeitraum von  $t_5$  bis  $t_6$  wird der Katalysators wieder mit einer fetten Abgaszusammensetzung beaufschlagt.

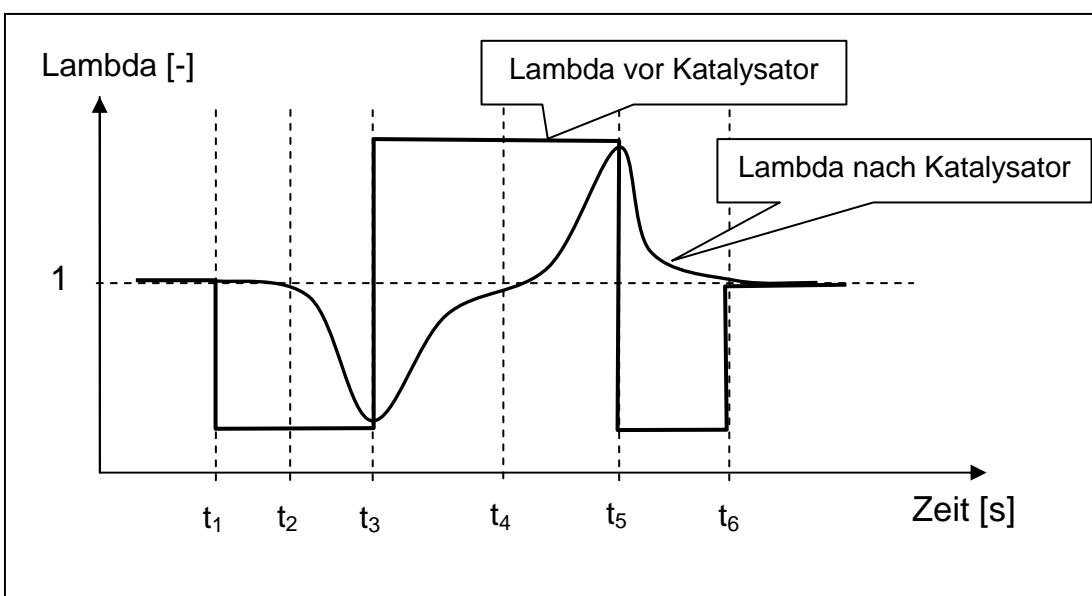


Abbildung 22: Typischer gemessener Lambdaverlauf vor und nach Katalysator

Würden ausschließlich die Reaktionen ablaufen, die in der Abbildung 18, Abbildung 19, Abbildung 20 und Abbildung 21 zugrunde gelegt wurden, so würde sich ein  $\lambda$ -Verlauf nach dem Katalysator entsprechend der Abbildung 23 ergeben, der sich in fünf Phasen unterteilen lässt.

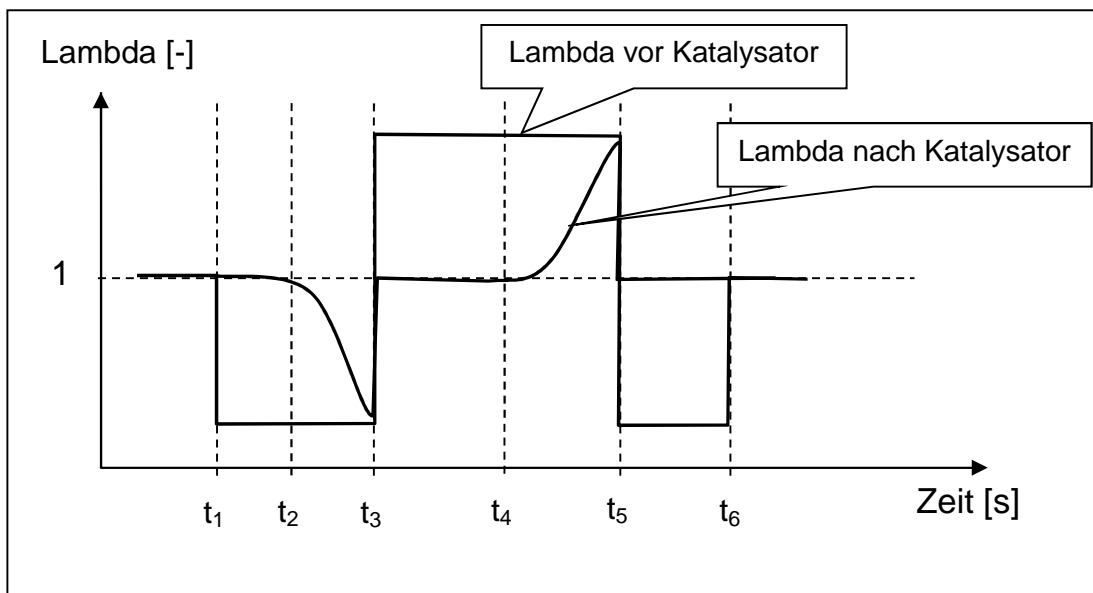


Abbildung 23: Vereinfachter Lambdaverlauf vor und nach Katalysator

#### Phase $t_1$ bis $t_2$ :

Ab dem Zeitpunkt  $t_1$  wird der Katalysator mit einer unterstöchiometrischen Abgaszusammensetzung beaufschlagt. Der für die Oxidation der unterstöchiometrischen Abgaszusammensetzung erforderliche Sauerstoff steht zunächst im Sauerstoffspeicher ausreichend zur Verfügung, sodass gemäß Abbildung 18 eine Entladungsfront durch den Katalysator läuft, während nach dem Katalysator aufgrund der hohen Oxidationsleistung eine stöchiometrische Abgaszusammensetzung vorliegt.

#### Phase $t_2$ bis $t_3$ :

Eine weitere Entleerung des Sauerstoffspeichers aufgrund der unterstöchiometrischen Abgaszusammensetzung führt zu der Verringerung der Oxidationsleistung, woraus die unterstöchiometrische Abgaszusammensetzung nach dem Katalysator und der Abfall von  $\lambda$  auf den Vorkat-Wert resultieren.

#### Phase $t_3$ bis $t_4$ :

In dieser Phase wird der Katalysator mit einem überstöchiometrischen Gemisch beaufschlagt. Aufgrund der Speicherung des überschüssigen Sauerstoffs in einer herauslaufenden Front (siehe Abbildung 20) stellt sich nach dem Katalysator jedoch eine stöchiometrische Abgaszusammensetzung mit  $\lambda=1$  ein, d.h. trotz der überstöchiometrischen Abgaszusammensetzung liegt im hinteren Teil des Katalysators bei niedriger Sauerstoffbeladung eine sehr hohe Reduktionsleistung vor, sodass nach dem Katalysator nur sehr geringe  $\text{NO}_x$ - und  $\text{O}_2$ -Emissionen auftreten.

#### Phase $t_4$ bis $t_5$ :

In dieser Phase beginnt der überstöchiometrische Sauerstoff zunehmend durchzubrechen, sodass der Nachkat- $\lambda$ -Wert bis auf den Vorkat-Wert ansteigt. Die Reduktionsleistung des Katalysators verringert sich zunehmend, so dass nach dem Katalysator verstärkt  $\text{NO}_x$ - und  $\text{O}_2$ - Emissionen auftreten.

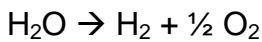
#### Phase $t_5$ bis $t_6$ :

Ab dem Zeitpunkt  $t_5$  liegt wiederum eine fette Abgaszusammensetzung an, so dass der Sauerstoffspeicher des Katalysators wieder teilweise entleert wird und damit eine gute Oxidation und Reduktion dargestellt werden können.

Im Vergleich mit den tatsächlich gemessenen Verläufen von Abbildung 22 stellen die Verläufe von Abbildung 23 somit eine starke Vereinfachung dar. Der Unterschied zwischen beiden Abbildungen liegt offensichtlich darin, dass im tatsächlichen Verlauf bisher unberücksichtigte Effekte auftreten. So muss eine Reaktion vorliegen, aufgrund der bei dem entleerten Sauerstoffspeicher nach  $t_3$  vorübergehend Fettgas emittiert wird, obwohl der Katalysator mit Magergas beaufschlagt wird. Und entsprechend muss eine weitere Reaktion vorliegen, aufgrund derer der mit Sauerstoff gefüllte Katalysator zu Beginn einer Fettphase (nach  $t_5$ ) vorübergehend Magergas abgibt. In beiden Fällen führt das zu dem deutlich verzögerten Übergang des Lambda-Wertes auf den Wert  $\lambda=1$ .

Der Umsatzverlauf über der relativen Sauerstoffbeladung des Katalysators entsprechend Abbildung 12 muss folglich um Reaktionsschritte ergänzt werden, die dazu führen, dass der Katalysator einerseits bei einer geringen Sauerstoffbeladung trotz fehlendem Gasphasensauerstoff Sauerstoff aufnimmt und andererseits bei einem hohen Beladungsgrad und sehr niedriger Sauerstoffkonzentration im Abgas Sauerstoff abgibt.

In beiden Fällen kommen dafür die bereits im Kapitel 2.4 aufgeführten Rückreaktionen in Frage. So kann die Wasserdissoziation an einem weitgehend entleerten Sauerstoffspeicher stattfinden, wenn im Abgas nur ein sehr geringer Sauerstoffpartialdruck vorhanden ist. Gemäß der Reaktion



wird dabei Wasserstoff an die Gasphase abgegeben, während der Sauerstoff als  $\text{O}_2$  vom Speicher aufgenommen wird. Durch die Wasserstoffabgabe bleibt der Lambda-Wert der Gasphase daher weiter unterhalb von  $\lambda=1$ .

Experimentell zeigt sich die Wasserstoffabgabe darin, dass bei entleertem Sauerstoffspeicher die Wasserstoffkonzentration über der Katalysatorlänge ansteigt (siehe Kapitel 6.2). Diese Wasserspaltung wird mittlerweile auch von anderen Forschergruppen postuliert [41].

Der verzögerte Lambda-Abfall im Zeitraum von  $t_5$  bis  $t_6$  könnte einerseits durch eine direkte Abgabe von Sauerstoff von der Feststoffphase in die Gasphase begründet sein. Andererseits könnte eine Begründung darin liegen, dass  $\text{NO}$  am Ende des Katalysators zum Beginn der Fettphase zu  $\text{NO}_2$  oxidiert wird. Für diese Reaktion am Ende des Katalysators ist es jedoch erforderlich, dass am Anfang des Katalysators in der Fettphase nur eine geringe Reaktionsgeschwindigkeit bzgl. der  $\text{NO}$  Reduktion vorliegt, so dass die am Beginn des Katalysators in der Fettphase nicht reduzierten  $\text{NO}$  Moleküle am Ende des Katalysators aufgrund der hohen Sauerstoffbeladung oxidiert werden können. In beiden Fällen würde die Gasphasenkonzentration an oxidierenden Komponenten erhöht, sodass der  $\lambda$ -Wert nur verzögert auf den Neutralwert  $\lambda=1$  abfällt. Anhand von Messungen (siehe Kapitel 6.2) kann gezeigt werden, dass zu Beginn einer Fettphase deutliche  $\text{O}_2$  Konzentrationen, jedoch nur sehr geringe  $\text{NO}_2$  Konzentrationen zu beobachten sind. Daraus wird geschlossen, dass der dominierende Effekt bei der direkten Abgabe von Speichersauerstoff liegt. Somit ist das Schaubild des Umsatzverlaufs über der relativen Sauerstoffbeladung von Abbildung 12 gemäß Abbildung 24 zu ergänzen.

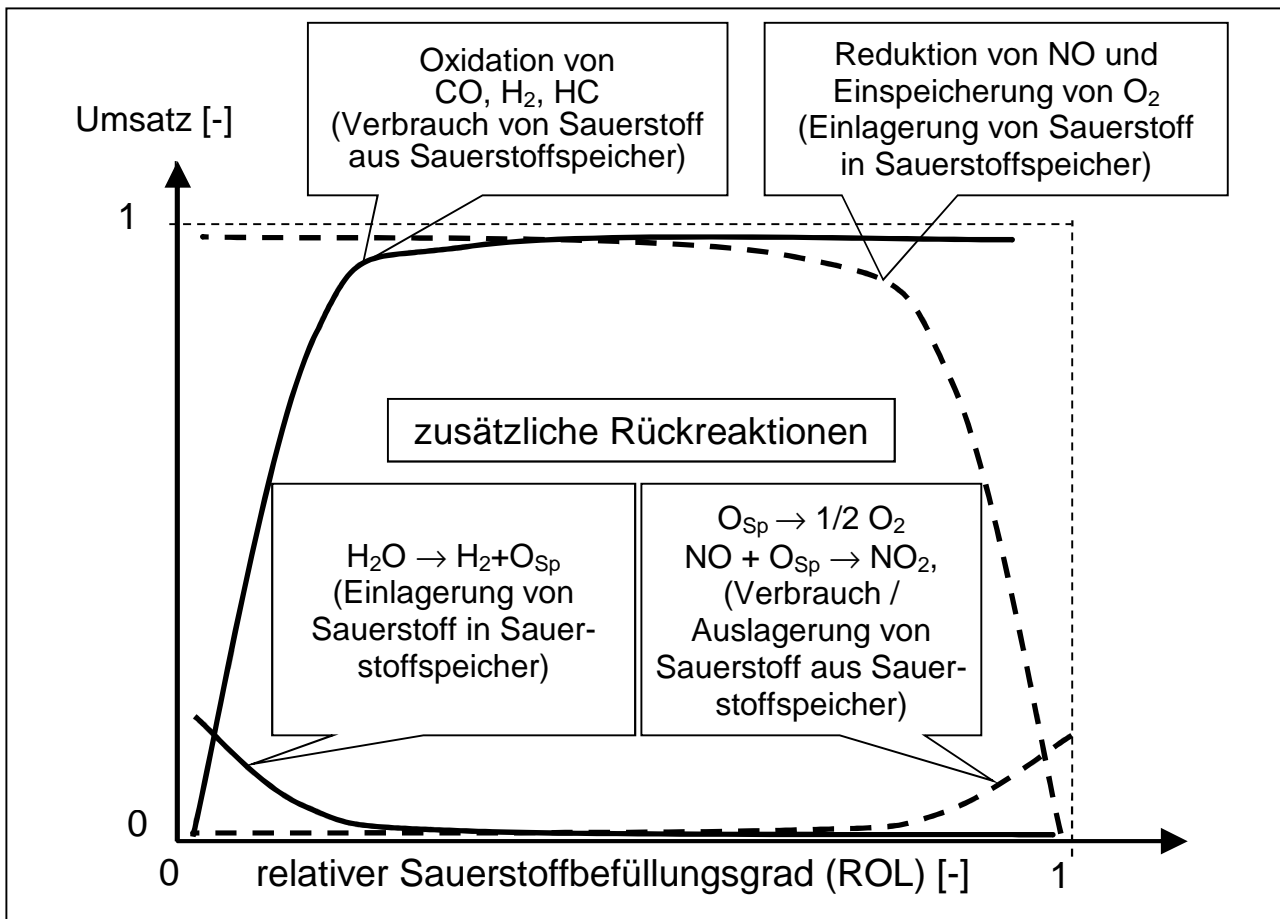


Abbildung 24: Notwendige Ergänzung von Abb. 12 durch den Einfluss zusätzlicher Rückreaktionen

### 3.3 Ermittlung von Sauerstoffspeicherkapazität und relativem Beladungsgrad

Wie in den obigen Abschnitten betont, sind die Sauerstoffspeicherkapazität und die aktuelle Sauerstoffbeladung entscheidend für die Reaktions- und Umsatzverläufe. Aus diesem Grunde sollen in diesem Kapitel sowohl die begriffliche Definition als auch die Bestimmung von Sauerstoffspeicherkapazität und Sauerstoffbeladung behandelt werden.

Eine direkte Bestimmung des aktuellen Sauerstoff-Beladungsgrades ist sehr aufwendig. Sie erfordert eine umfangreiche Sondermesstechnik und ist daher im normalen Fahrbetrieb bisher nicht möglich. Allerdings werden in der Arbeitsgruppe von Prof. Moos [49] mikrowellengestützte Verfahren entwickelt, die eine direkte Bestimmung der Sauerstoffbeladung erlauben. Sie beruhen auf der direkten Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften der Katalysatormaterialien von der Sauerstoffbeladung. Über kleine Koppellemente (Antennen) werden elektromagnetische Wellen in den Abgasstrang eingekoppelt und die

Reflexion oder die Transmission gemessen. Die elektrischen Signale korrelieren mit der Sauerstoffbeladung.

Mit den aktuell im Fahrzeug verbauten Lambdasonden vor und nach dem Katalysator lässt sich eine Veränderung der Sauerstoffbeladung durch eine Bilanz der in den Katalysator eintretenden und ihn verlassenden Sauerstoffströme abschätzen. Dabei bestehen aber zwei Probleme: Erstens verfügen derzeitige Lambda-geregelte Ottomotoren gemäß Abbildung 15 nur am Kat-Eingang über eine kontinuierlich messende Breitbandsonde, während am Ausgang nur eine (binäre) Sprungsonde zur Verfügung steht. Damit kann zwar die dem Katalysator zugeführte Sauerstoffmasse mit der nachstehend abgeleiteten Glg. (16) bestimmt werden, nicht aber die den Katalysator verlassende Sauerstoffmasse. Im bestimmungsgemäßen Zustand sollte allerdings die Lambda-Regelung gemäß Kapitel 2.5.1.1 dafür sorgen, dass am Katalysatoraustritt mit guter Genauigkeit der Wert  $\lambda_{\text{aus}} = 1$  vorliegt und weder Schadstoffe noch Sauerstoff im nennenswerten Umfang ausgetragen werden. Daher wird bei der Sauerstoffbilanzierung bisher nur der Eintrag gemäß Glg. (16) berücksichtigt. Das zweite Problem besteht darin, dass ein Bezugswert für die tatsächliche Sauerstoffbeladung nur nach speziellen Fahrsituationen vorliegt. So kann davon ausgegangen werden, dass der Katalysator nur nach einer Schubabschaltung vollständig beladen ist, weil dem Motor während der Schubabschaltung Luft aber kein Kraftstoff zugeführt wird. Aus diesen Gründen beruhen die derzeitigen Konzepte der Sauerstoffbilanzregelung auf empirisch/pragmatischen Ansätzen, die von den im Kapitel 3.3.1 erläuterten Begriffen MOL, AOL, ROL und OSC ausgehen und den Sauerstoffeintrag mit der nachstehend abgeleiteten Gleichung (16) beschreiben.

Entsprechend der Formel (1) beschreibt der Lambdawert die dem Motor zugeführte Luftmasse im Verhältnis zu der Luftmasse, die für eine vollständige Verbrennung des zugeführten Kraftstoffs nötig wäre. Bei einem Lambdawert von z. Bsp. 1,01 wird ca. 1% mehr Sauerstoff über die Verbrennungsluft zugeführt als für die Verbrennung des eingespritzten Kraftstoffs benötigt wird, bei einem Lambdawert von 2 beträgt der Sauerstoffüberschuss 50 %. Im Fall eines Überschusses ( $\lambda > 1$ ) steht dieser für die Sauerstoff-Einspeicherung im Katalysator zur Verfügung. Im Fall eines Unterschusses ( $\lambda < 1$ ) muss dieser aus dem Sauerstoffspeicher des Katalysators entnommen werden, um die im Abgas verbliebenen Schadstoffe vollständig zu oxidieren. Solange der Speicher den entsprechenden Sauerstoffüber- oder -Unterschuss aufnehmen oder abgeben kann, können alle Schadstoffe im Katalysator vollständig umgesetzt werden und das Abgas verlässt den Katalysator mit  $\lambda = 1$ .



Der dem Katalysator in diesem Fall zugeführte (positive) oder entnommene (negative) Sauerstoffstrom lässt sich somit aus dem  $\lambda_{\text{ein}}$ -Wert (vor Katalysator) bestimmen. Mit der Definition von Glg. (1),  $\lambda_{\text{ein}} = M_{\text{Luft zu}} / M_{\text{Luft benötigt}}$ ,

folgt für den (positiven) Luftüberschuss oder den (negativen) Luftunterschuss  $\Delta M_{\text{Luft}}$ :

$$\Delta M_{\text{Luft}} = M_{\text{Luft zu}} - M_{\text{Luft benötigt}} = M_{\text{Luft zu}} (\lambda_{\text{ein}} - 1) / \lambda_{\text{ein}}$$

Entsprechend folgt für den dem Katalysator zugeführten (positiven) oder daraus abgeführten (negativen) Sauerstoffstrom:

$$\dot{M}_{O_2} [g/s] = g_{O_2} \times \left( \frac{(\lambda_{\text{ein}} - 1)}{\lambda_{\text{ein}}} - \frac{(\lambda_{\text{aus}} - 1)}{\lambda_{\text{aus}}} \right) \dot{M}_{\text{Luft zu}} [g/s] \quad (14)$$

Darin beträgt der Gewichtsanteil  $g_{O_2}$  von Sauerstoff in Umgebungsluft ca. 23 Gew.% (entsprechend 21 Vol.%). Somit folgt für die Sauerstoffmasse  $M_{O_2}$ , mit der der Katalysator in einer Periode zwischen  $t_3$  und  $t_4$  beladen wird:

$$M_{O_2} [g] = 0,23 \int_{t_3}^{t_4} \left( \frac{(\lambda_{\text{ein}} - 1)}{\lambda_{\text{ein}}} - \frac{(\lambda_{\text{aus}} - 1)}{\lambda_{\text{aus}}} \right) \dot{M}_{\text{Luft zu}} dt \quad (15)$$

Weil die Abgaszusammensetzung nach dem Katalysator in der Nähe der Stöchiometrie liegt und in der Regel im Fahrzeug keine Breitbandsonde nach dem Katalysator vorliegt, sodass für  $\lambda_{\text{aus}}$  kein Messwert vorhanden ist, wird der zweite Bruch in der Regel vernachlässigt:

$$M_{O_2} [g] \approx 0,23 \int_{t_3}^{t_4} \frac{(\lambda_{\text{ein}} - 1)}{\lambda_{\text{ein}}} \dot{M}_{\text{Luft zu}} dt \quad (16)$$

Glg. (16) wird im Folgenden für die Ermittlung des Inhalts des Sauerstoffspeichers benutzt.

### 3.3.1 Begriffsdefinition MOL, AOL, ROL und OSC

Wie vorstehend erläutert, ist eine Ermittlung der aktuellen Sauerstoffbeladung bisher nur indirekt über eine Bilanzierung des Katalysator-Sauerstoffeintrags mittels Glg. (16) möglich. Je nach Festlegung der Bilanzgrenzen entsprechend der Abbildung 25 von  $t_3$  bis  $t_4$  bzw. von  $t_3$  bis  $t_5$  ergeben sich unterschiedliche Werte.

Die folgenden Abbildungen zeigen die Lambdawerte vor und nach dem Katalysator, sowie das Spannungssignal einer binären Lambdasonde nach dem Katalysator. Wie in den vorigen Beispielen wird der in den Katalysator eintretende Lambdawert zyklisch verändert.

Dabei sind die Periodendauern von  $t_3$  bis  $t_5$  so gewählt, dass der  $\lambda_{\text{aus}}$ -Wert (nach Kat) am Ende jeder Halbperiode den  $\lambda_{\text{ein}}$ -Wert (vor Kat) gerade erreicht. Dann ist der Sauerstoffspeicher entweder (nahezu) voll beladen oder (nahezu) voll entladen.

Die in Abbildung 25 ermittelte Sauerstoffbeladung entspricht der schraffierten Fläche zwischen dem Lambdawert vor Katalysator und dem Lambdawert nach Katalysator: Sie wird als MOL [g] („Maximum Oxygen Load“) bezeichnet.

Bei einem gealterten Katalysator stellen sich Bedingungen wie in Abbildung 27 ein, so dass ein geringfügig kleinerer MOL-Wert gemessen wird. In den Zeitbereichen von  $t_4$  bis  $t_5$  sind allerdings jeweils erhebliche  $\text{NO}_x$ -Emissionen und von  $t_2$  bis  $t_3$  erhebliche  $\text{H}_2$ -,  $\text{CO}$ - und im geringeren Maße auch  $\text{HC}$ -Emissionen nach dem Katalysator zu beobachten. Deshalb kann MOL auf diese Weise nur auf dem Prüfstand und mit einer zusätzlichen Breitbandsonde nach dem Katalysator ermittelt werden.

Für die Diagnose des Katalysators im Fahrbetrieb muss die magere Halbperiode wie in Abbildung 26 zum Zeitpunkt  $t_4$  beendet werden, sobald die Nachkat-Sprungsonde einen  $\lambda_{\text{aus}}$ -Wert  $>1$  anzeigt. Die Emissionen im Fettdurchbruch während des Zeitbereiches von  $t_2$  bis  $t_3$  sind in der Regel nicht so kritisch wie die Emissionen im Magerdurchbruch. Dies ist damit zu begründen, dass im Fettdurchbruch hauptsächlich  $\text{H}_2$ - und  $\text{CO}$ -Emissionen zu beobachten sind. Für  $\text{H}_2$  gibt es keine Limitierung und der  $\text{CO}$  Grenzwert liegt deutlich oberhalb des  $\text{NO}_x$ -Grenzwertes, siehe Tabelle 1.

Weiterhin wird ein Fettdurchbruch zur Entleerung des Sauerstoffspeichers benötigt. Nur wenn der Sauerstoffspeicher vollständig entleert wurde, kann die folgende Befüllung bewertet werden. Die unter diesen Bedingungen eingetragene Sauerstoffmenge wird als OSC („Oxygen Storage Capacity“) bezeichnet. Der OSC-Wert gemäß Glg. (16) entspricht dann der schraffierten Fläche in der Abbildung 26. Er ist erkennbar kleiner als der MOL-Wert, kann aber im Fahrbetrieb gemessen und für die On Board Diagnose (OBD) genutzt werden. Wie erkennbar erfolgt bei dem gealterten Katalysator in Abbildung 28 der ( $\lambda=1$ )-Durchgang deutlich früher, sodass ein deutlich kleinerer OSC-Wert gemessen wird. Der OSC-Wert gibt somit den Anteil des MOL-Wertes an, der bei einer hohen Gesamtkonvertierung des Katalysators genutzt werden kann. Damit ist der OSC-Wert besser als der MOL-Wert für die Diagnose geeignet. Dies wird auch im Folgenden anhand der Betrachtung der Abbildung 30 und der Abbildung 31 deutlich. Für eine effiziente Katalysatorregelung wäre allerdings die Kenntnis der aktuellen Sauerstoffbeladung AOL („Actual Oxygen Load“) oder der auf MOL bezogenen relativen Sauerstoffbeladung ROL („Relative Oxygen Load“) notwendig:

$$\text{ROL} = \text{AOL} / \text{MOL} \quad (17)$$

Sie kann bisher nicht gemessen werden, sondern muss über die mittels Glg. (15) berechnete Beladungsänderung abgeschätzt werden. Der dafür benötigte MOL-Wert kann über einen in Motorprüfstandsversuchen ermittelten empirischen Faktor aus dem gemessenen OSC bestimmt werden:  $MOL = OSC \cdot \text{Korrekturfaktor}$ . Es ist zu erwarten, dass sich dieser Korrekturfaktor mit der Alterung des Katalysators verändert. Im Folgenden wird als Maß für die aktuelle Sauerstoffbeladung ausschließlich die relative Beladung  $ROL$  ( $0 < ROL < 1$ ) benutzt.

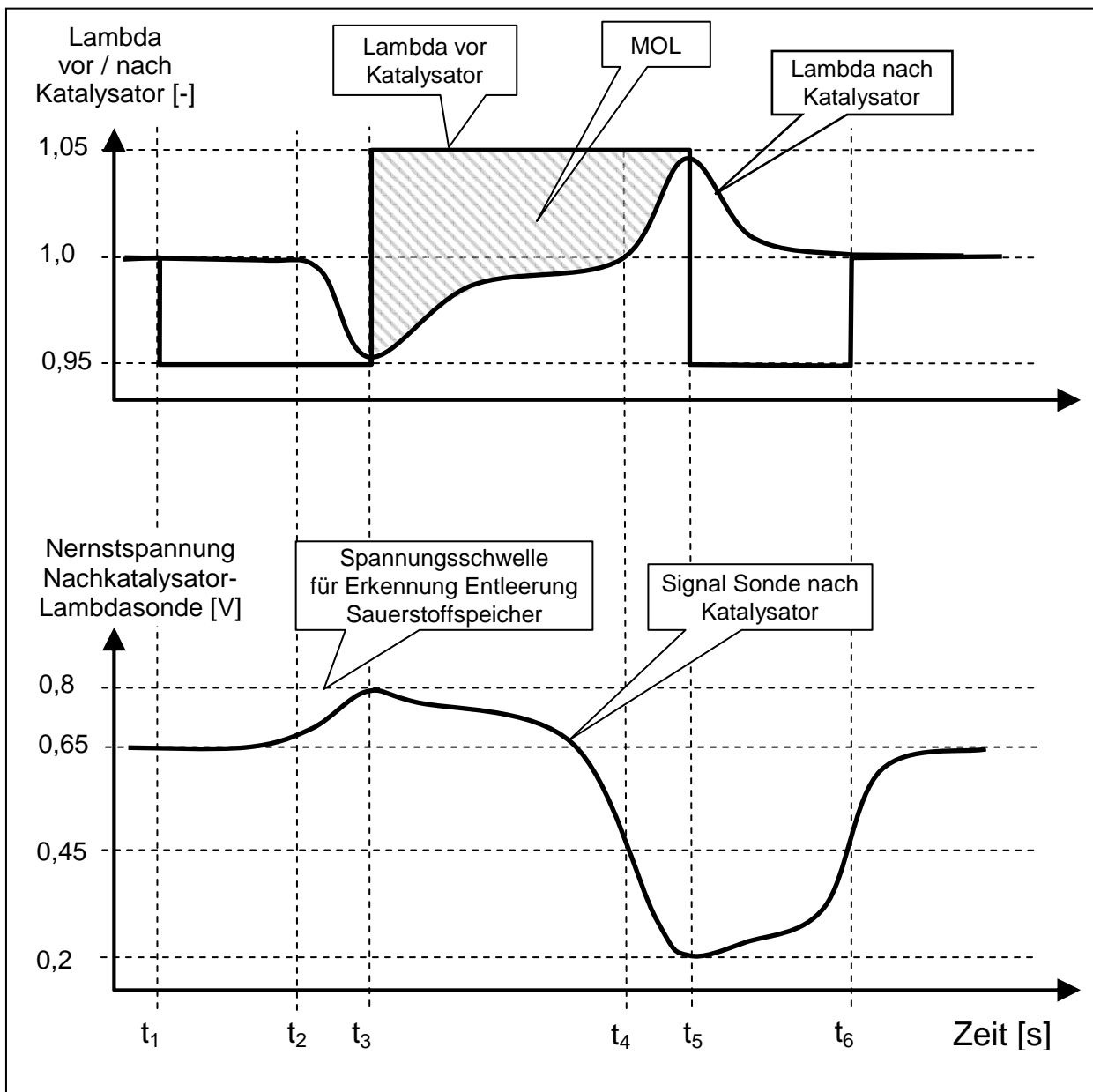


Abbildung 25: MOL Vermessung eines neuen Katalysators mit guter Reaktionsgeschwindigkeit

In Abbildung 25 ist die MOL-Bestimmung dargestellt. Entsprechend Glg. (15) ist der MOL-Wert proportional zur Differenz der in den Katalysator einströmenden und

ausströmenden Lambdawerte. Erst wenn der Sauerstoffspeicher des Katalysators komplett gefüllt ist, stellt sich nach dem Katalysator der gleiche Lambdawert wie vor dem Katalysator ein. Wie bereits erwähnt wird im Gegensatz zur MOL-Bestimmung bei der OSC-Bestimmung nur der Lambdawert vor dem Katalysator berücksichtigt, weil im Fahrzeug nach dem Katalysator keine Breitbandsonde vorhanden ist.

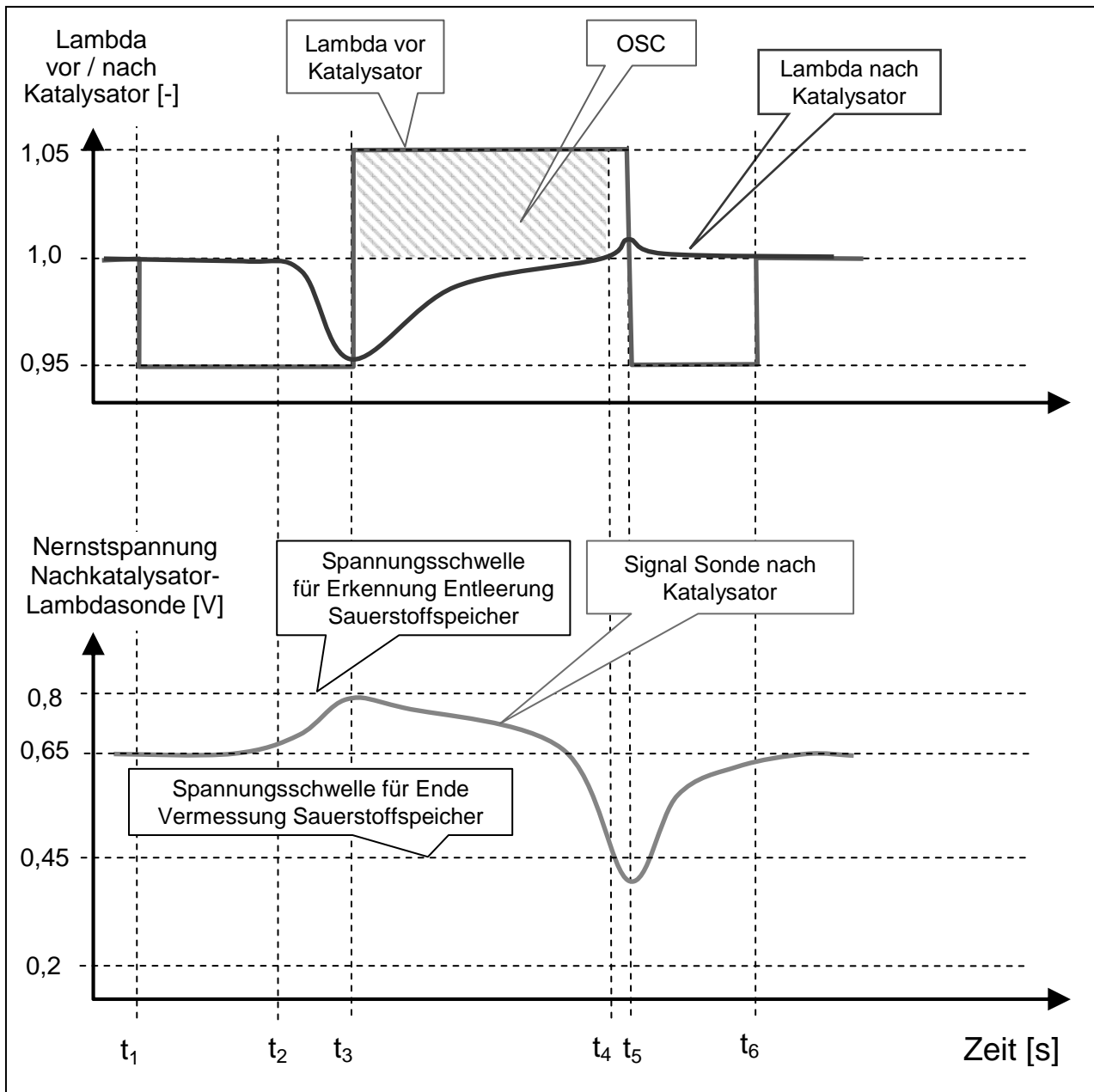


Abbildung 26: OSC Vermessung eines neuen Katalysators im Fahrbetrieb

Gemäß Abbildung 26 wird die OSC Messung beendet, sobald nach dem Katalysator eine magere Gemischzusammensetzung vorliegt. Somit wird zum Zeitpunkt  $t_4$  auf eine fette Abgaszusammensetzung umgeschaltet. Dass diese fette Abgaszusammensetzung erst zum Zeitpunkt  $t_5$  am Katalysator ankommt, ist mit der Gaslaufzeit in der Abgasanlage zu begründen.

Da diese Gaslaufzeit bekannt ist, kann sie von der Software berücksichtigt werden, so dass nur ein OSC-Wert entsprechend der schraffierten Fläche bis zum Zeitpunkt  $t_4$  bestimmt wird.

Da der Sauerstoffspeicher zum Zeitpunkt  $t_5$  weitgehend gefüllt ist, wird die Länge der anschließenden Fettphase von  $t_5$  bis  $t_6$  von der Motorsteuerung so gewählt, dass dabei ca. 50 % des zuvor gemessenen OSC-Wertes wieder ausgetragen wird. Damit ist sichergestellt, dass der Katalysator nach der Lambdastörung aufgrund der OSC-Vermessung wieder in einen Zustand guter Konvertierung geführt wird.

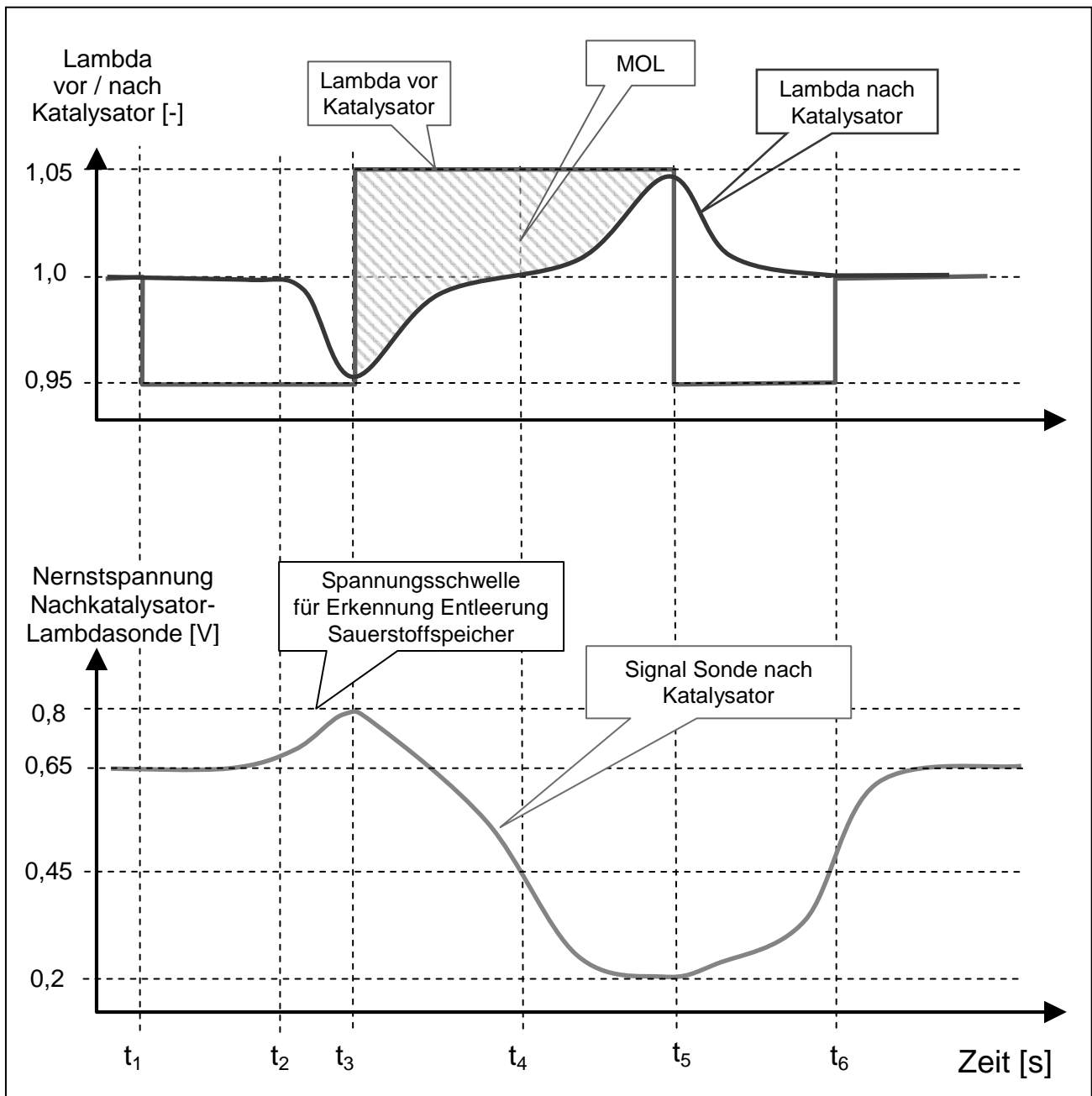


Abbildung 27: MOL-Vermessung eines gealterten Katalysators mit schlechter Reaktionsgeschwindigkeit

Für den Fall eines gealterten Katalysators mit einer schlechten Reaktionsgeschwindigkeit stellt sich bzgl. der MOL-Vermessung ein Verlauf entsprechend der Abbildung 27 ein. Anhand des Vergleiches der MOL-Werte der Abbildung 25 und der Abbildung 27 ist nur ein geringer Unterschied festzustellen.

Ein deutlicher Unterschied stellt sich jedoch bei dem Vergleich der OSC-Werte entsprechend der Abbildung 26 und der Abbildung 28 ein. Somit wird deutlich, dass der OSC-Wert besser als der MOL-Wert für die Beurteilung der Katalysatoralterung geeignet ist.

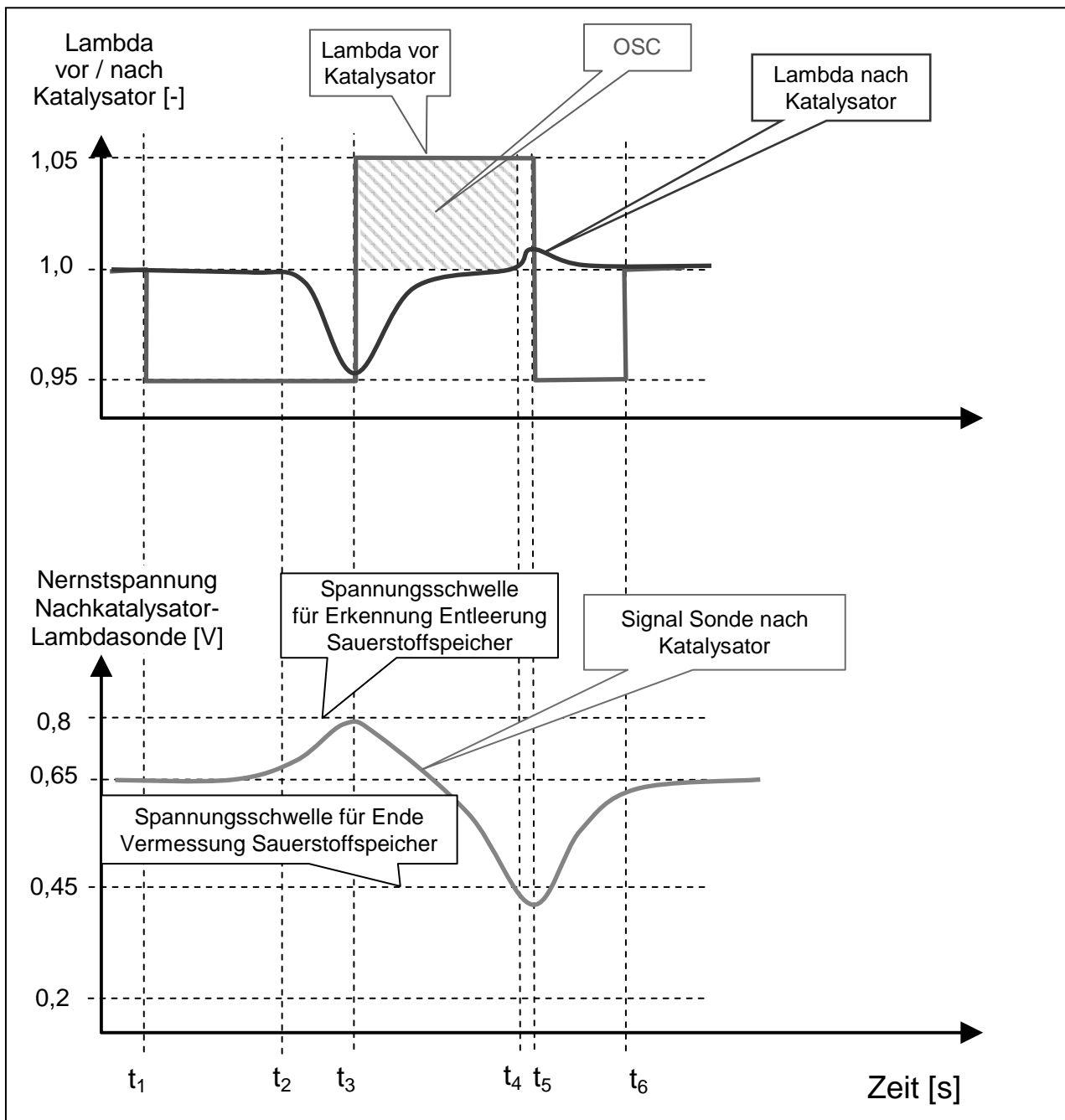


Abbildung 28: OSC Vermessung eines gealterten Katalysators im Fahrzeug

In Abbildung 29 ist das Schema der OSC-Messung nochmals anhand der Umsatzverläufe sowie der Spannung der Sprungsonde über der (über dem gesamten Katalysator gemittelten) relativen Sauerstoffbeladung  $ROL_m$  dargestellt. Man erkennt, dass in der Auftragung Sondenspannung über  $ROL_m$  eine Hysterese zwischen Sauerstoffbeladung und Sauerstoffentladung vorliegt. Wie im Kapitel 5.4 näher erläutert, resultiert sie aus den unterschiedlichen örtlichen  $ROL(z)$ -Profilen während des Beladungs- und Entladungsvorgangs.

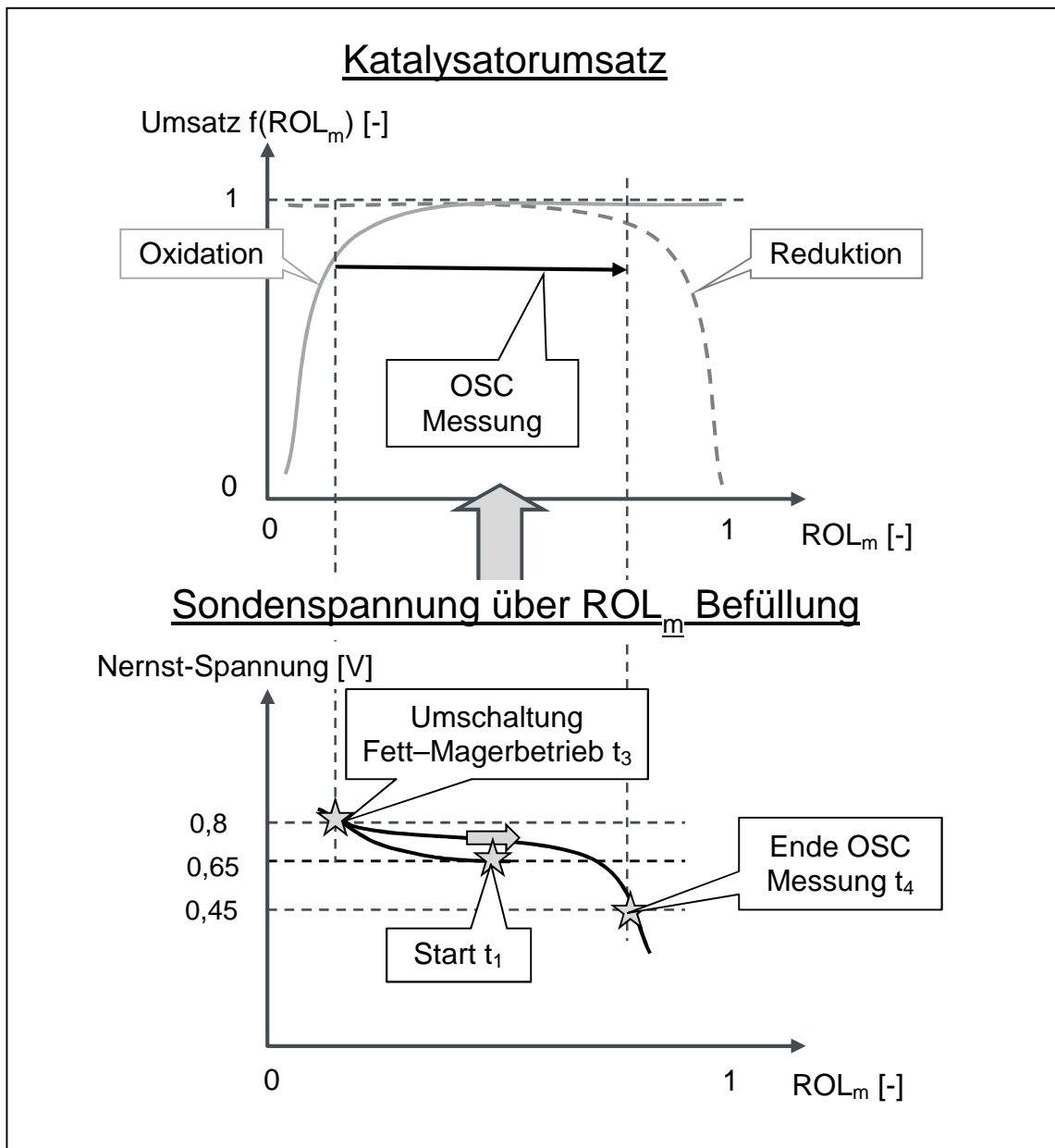


Abbildung 29: OSC Messung eines Katalysators in Abhängigkeit von  $ROL_m$

Der normale Arbeitsbereich eines Katalysators sollte somit dort liegen, wo sich die Umsatzverläufe für die Oxidation und Reduktion schneiden und sich links und rechts von diesem Punkt ein Plateau ausbildet. Falls dieses Plateau infolge einer

Katalysatoralterung schmaler ausfällt, werden auch die Schaltgrenzen der Sondenspannung früher erreicht und es wird ein geringerer OSC-Wert gemessen.

Allerdings sind hier zwei unterschiedliche Alterungseffekte zu unterscheiden. Falls sich durch die Alterung hauptsächlich die maximale Sauerstoffbeladung MOL vermindert, liegen die in Abbildung 30 skizzierten Verhältnisse vor.

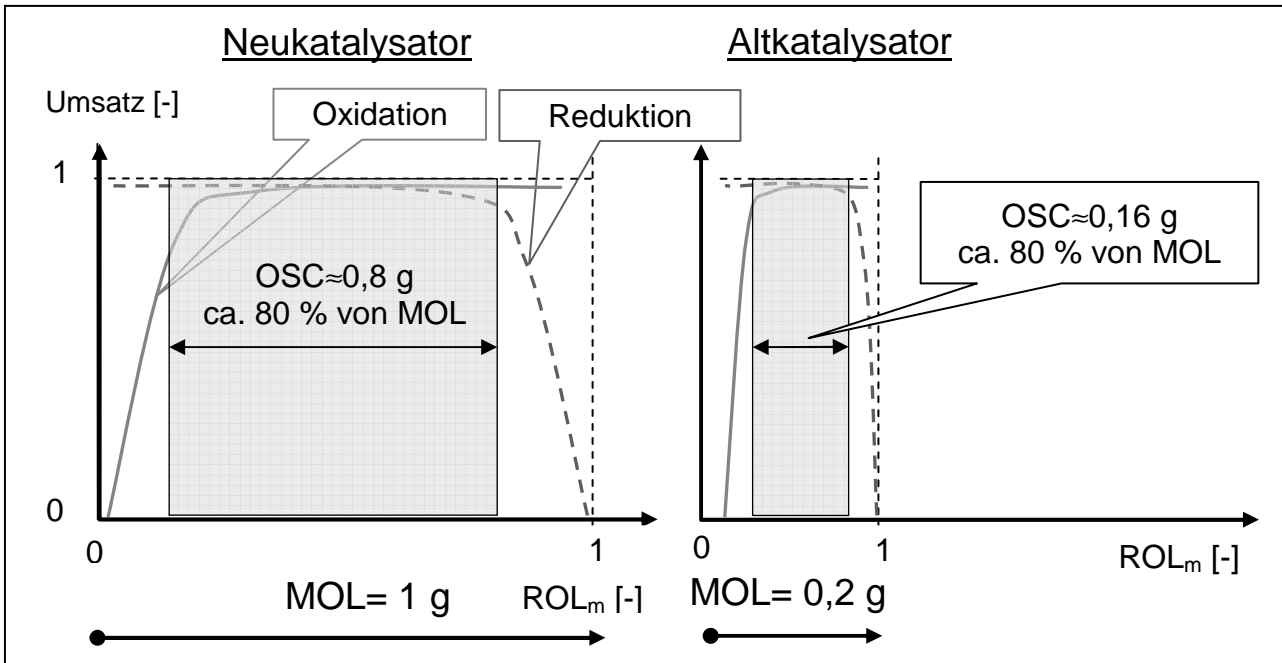


Abbildung 30: Veränderung der Umsatzverläufe über ROL bei Alterung aufgrund einer Verringerung der absoluten Sauerstoffspeicherefähigkeit MOL

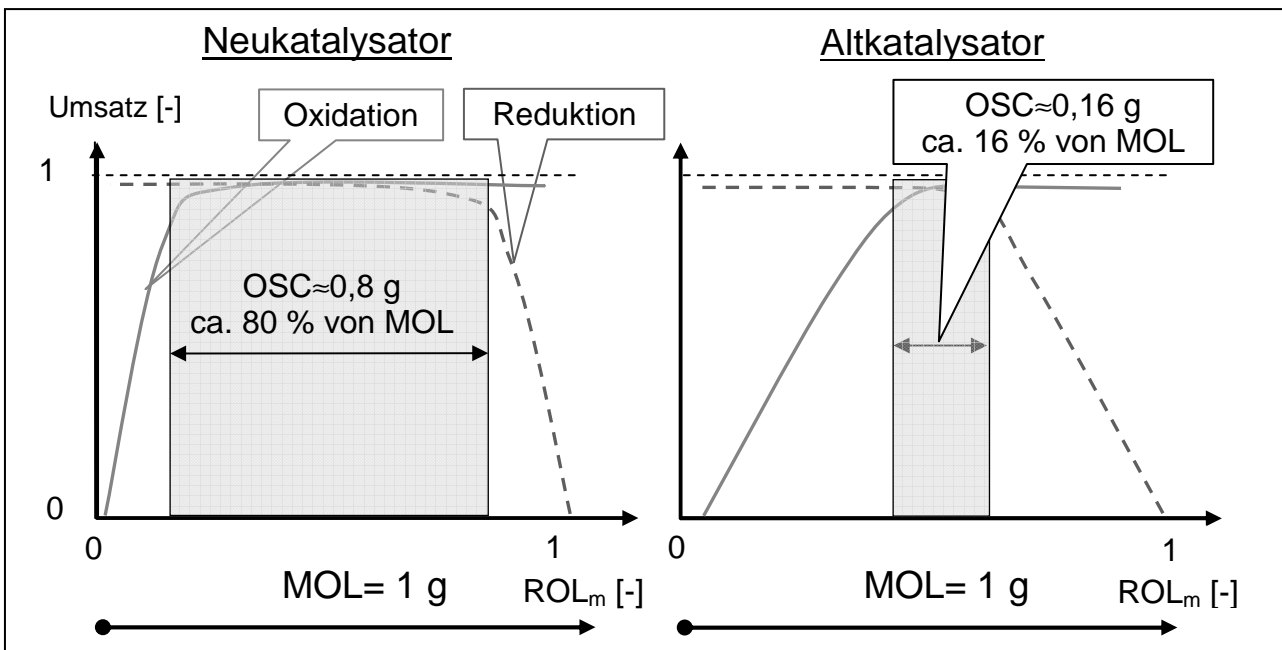


Abbildung 31: Veränderung der Umsatzverläufe über ROL bei Alterung aufgrund einer Verringerung der Reaktionsraten



Wenn die maximale Sauerstoffspeicherkapazität MOL weitgehend konstant bleibt, aber sich die Reaktionsgeschwindigkeiten der Oxidations- und Reduktionsreaktionen deutlich verringern, ergeben sich Umsatzverläufe wie in Abbildung 31.

Beide Effekte können zu einer vergleichbaren Absenkung der OSC Werte führen. Trotzdem brechen die Schadstoffumsätze beim Verlassen des OSC Bereiches im ersten Fall (Abbildung 30) viel schneller als im zweiten Fall (Abbildung 31) ein.

In den vorherigen Abbildungen wurde das qualitative Verhalten eines gegebenen Katalysators bei Betriebstemperatur anhand des Schadstoffumsatzes (der Konvertierung) über  $ROL_m$  diskutiert. Wie bereits erwähnt, ist für den Schadstoffumsatz die lokale Sauerstoffbeladung, d. h. das örtliche  $ROL(z)$ -Profil und nicht so sehr die (gemittelte) Gesamtbeladung  $ROL_m$  maßgebend. So zeigten die Darstellungen auf der Abbildung 18 bis Abbildung 21, dass es für einen ausreichenden Schadstoffumsatz ausreicht, wenn ein (kleinerer) Teil des Katalysators eine hohe ( $ROL(z) \sim 1$ ) und ein anderer Teil eine niedrige Sauerstoffbeladung ( $ROL(z) \ll 1$ ) aufweist.

Obwohl die vorstehenden Schaubilder somit eine qualitative Deutung des Katalysatorverhaltens erlauben, reichen sie für eine quantitative Beschreibung nicht aus. Für die Berechnung des Schadstoffumsatzes muss vielmehr die lokale Reaktionsgeschwindigkeit der Schadstoffumsetzung  $r_i(z)$  in Abhängigkeit von der lokalen Sauerstoffbeladung  $ROL(z)$  bestimmt werden. Das ist der Inhalt von Kapitel 4. Dabei zeigt sich, dass geeignete Ansätze für die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit  $r_i(z)$  über  $ROL(z)$  einen prinzipiell ähnlichen Verlauf wie die bisher diskutierten Umsatz/ $ROL_m$ -Verläufe besitzen müssen.

Zuvor wird aber diskutiert, wie sich dynamisch beeinträchtigte Nachkatsonden auf die Messung der Sauerstoffspeicherung auswirken.

### **3.4 Einfluss der Dynamik der Nachkatsonde auf die Vermessung der Sauerstoffspeicherfähigkeit**

In Abbildung 26 ist der Fall dargestellt, der sich bei einer dynamisch nicht beeinträchtigten, d. h. fehlerfreien Nachkatalysatorsonde einstellt. Die Magerperiode wird durch die Motorsteuerung beendet, sobald die Spannung der Nachkatsonde die Spannungsschwelle von 450 mV unterschreitet, d. h. der Nachkat-Wert unter  $\lambda = 1$  fällt. Für den Fall, dass die Nachkatalysatorlambdasonde einer dynamischen Beeinträchtigung in Form einer Signalfilterung (Filterung erster Ordnung) oder einer Signaltotzeit unterliegt, erhöht sich die Be-

rechnungsdauer des Sauerstoffeintrages. Der Fall einer Signalfilterung ist in Abbildung 32, der Fall einer Signaltotzeit in Abbildung 33 dargestellt. In beiden Fällen wird aufgrund der dynamischen Beeinträchtigung der Nachkatsonde ein zu hoher OSC-Wert ermittelt. Da die Magerperiode aufgrund der dynamischen Beeinträchtigung der Nachkatsonde verlängert wird, kommt es außerdem in beiden Fällen zu erhöhten  $\text{NO}_x$ -Emissionen. Wie im Folgenden näher beschrieben, kann das Fehlerbild der Signalfilterung anhand des Signalgradienten der Nachkatalysatorlambdasonde und das Fehlerbild der Signaltotzeit anhand des verzögerten Gradientenwechsels zum Zeitpunkt  $t_3$  erkannt werden. Der Gradientenwechsel stellt sich allerdings nur ein, wenn der Sauerstoffspeicher des Katalysators zum Zeitpunkt  $t_3$  komplett entleert war. Auf die Bestimmung einer Signaltotzeit wird in den Kapiteln 3.4.2 und 5.3 näher eingegangen.

### **3.4.1 Sauerstoffspeichervermessung bei einer fehlerhaften Nachkatsonde mit Signalfilterung**

In Abbildung 32 sind die Signalverläufe einer dynamisch nicht beeinträchtigten und einer mittels Signalfilterung dynamisch beeinträchtigten Nachkatsonde dargestellt. Die beiden Signalverläufe wurden in der Art dargestellt, dass die Spannungsschwelle von 0,8 V gleichzeitig zum Zeitpunkt  $t_3$  überschritten wird.

Das nicht beeinträchtigte Signal unterschreitet die Spannungsschwelle von 0,45 V zum Zeitpunkt  $t_4$ , somit wird zu diesem Zeitpunkt die Berechnung der Sauerstoffspeicherkapazität beendet.

Wegen der Gaslaufzeit erfolgt der Lambda-Wechsel wie in Abbildung 28 erst zum Zeitpunkt  $t_5$ . Der gemessene OSC-Wert entspricht somit der Länge des durchgezogenen Pfeils. Das mittels Signalfilterung dynamisch beeinträchtigte Signal unterschreitet die Spannungsschwelle von 0,45 V erst zum Zeitpunkt  $t_{4,1}$ , somit wird fälschlicherweise eine zu hohe Sauerstoffspeicherkapazität entsprechend der Länge des gestrichelten Pfeils ermittelt. Allerdings kann diese Fehlmessung korrigiert werden, wenn die Signalfilterung über die Signalgradienten beim Unterschreiten der 0,45V-Schwelle ermittelt wird. Wie Abbildung 32 (unten) zeigt, unterscheiden sich die Signalgradienten in beiden Fällen deutlich.

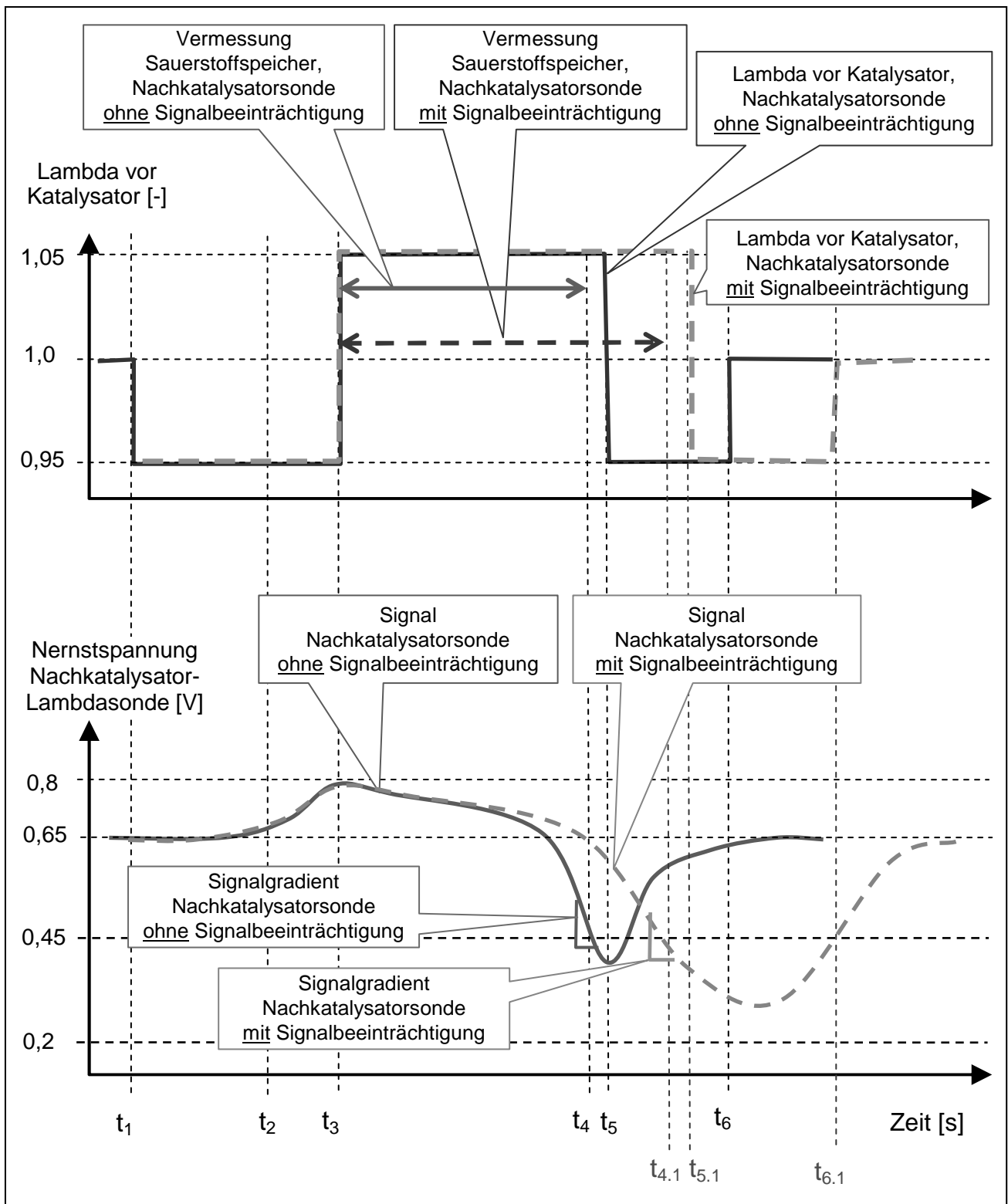


Abbildung 32: Sauerstoffspeichervermessung bei fehlerhaften Nachkatsonde mit Signalfilterung

### 3.4.2 Sauerstoffspeichervermessung bei einer fehlerhaften Nachkatsonde mit Signaltotzeit

In Abbildung 33 ist der Fall dargestellt, der sich bei einer Nachkatsonde mit einer Signaltotzeit einstellt. Aufgrund der Signaltotzeit erfolgt der Gradientenwechsel der Nernst-

spannung statt bei  $t_3$  erst zum Zeitpunkt  $t_{3.1}$ . Der Zeitraum von  $t_3$  bis  $t_{3.1}$  entspricht der Signaltotzeit. Die gleiche Totzeit liegt zwischen dem Zeitpunkt  $t_4$  und  $t_{4.1}$ .

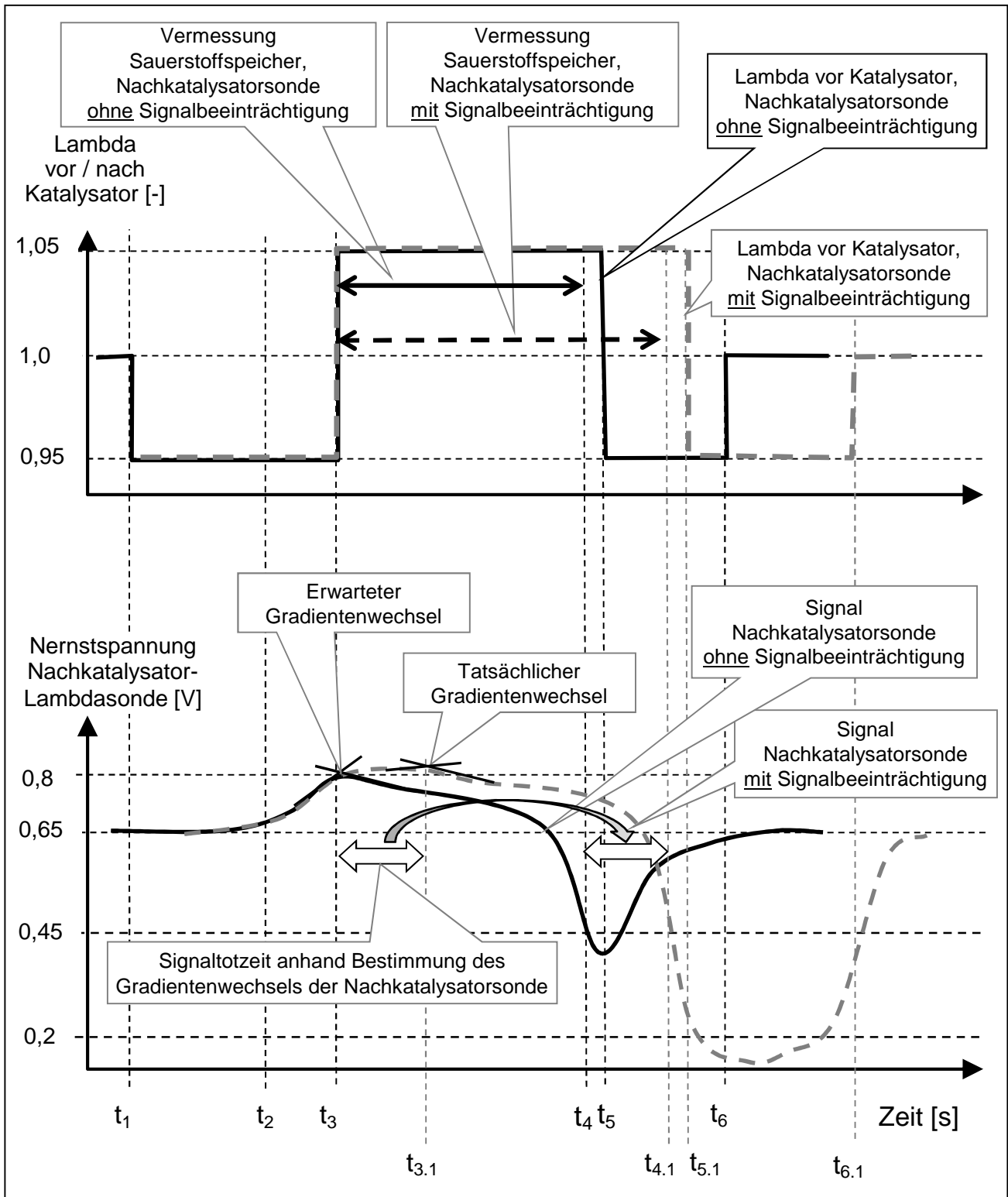


Abbildung 33: Sauerstoffspeichervermessung bei fehlerhaften Nachkatsonde mit Signaltotzeit

Das nicht beeinträchtigte Signal unterschreitet die Spannungsschwelle von 0,45 V wieder zum Zeitpunkt  $t_4$ . Das aufgrund der Signaltotzeit beeinträchtigte Signal unterschreitet die

Spannungsschwelle von 0,45 V zum Zeitpunkt  $t_{4,1}$ , somit wird auch bei dem Fehlerbild der Signaltotzeit fälschlicherweise eine zu hohe Sauerstoffspeicherkapazität ermittelt. Aufgrund von nicht vermeidbaren Signalstörungen (Rauschen) ist es nicht möglich, den in Abbildung 34 skizzierten Gradientenwechsel über eine Differenzierung des Signales hinreichend genau zu ermitteln. In der Praxis wird daher ab dem Zeitpunkt  $t_3$  des Lambdawechsels vor dem Katalysator das Nachkatalysatorsignal an einen Schleppzeiger übergeben. Wenn das aktuelle Signal den Wert im Schleppzeiger um mehr als typischerweise 10 mV unterschreitet, wird der Gradientenwechsel erkannt.

Auch in diesem Fall kann die OSC Fehlmessung aufgrund der Signaltotzeit durch die Motorsteuerung kompensiert werden, wenn die aktuelle Signaltotzeit in der beschriebenen Weise bestimmt wurde. Allerdings beeinflussen die Katalysatoreigenschaften auch die Vermessung der Nachkatalysatorsondendynamik. Dies gilt sowohl für die Bestimmung der Signalfilterung als auch für die Bestimmung der Signaltotzeit. Darauf wird im Kapitel 5.3 näher eingegangen.

Wie an Abbildung 34 zu erkennen ist, hat die Steilheit des Signalabfalls nach dem Zeitpunkt  $t_3$  einen Einfluss auf die ermittelte Signaltotzeit. Somit ist es für die Ermittlung der Totzeit von Vorteil, wenn sich nach der Lambdaumschaltung zum Zeitpunkt  $t_3$  ein betragsmäßig großer Signalgradient einstellt.

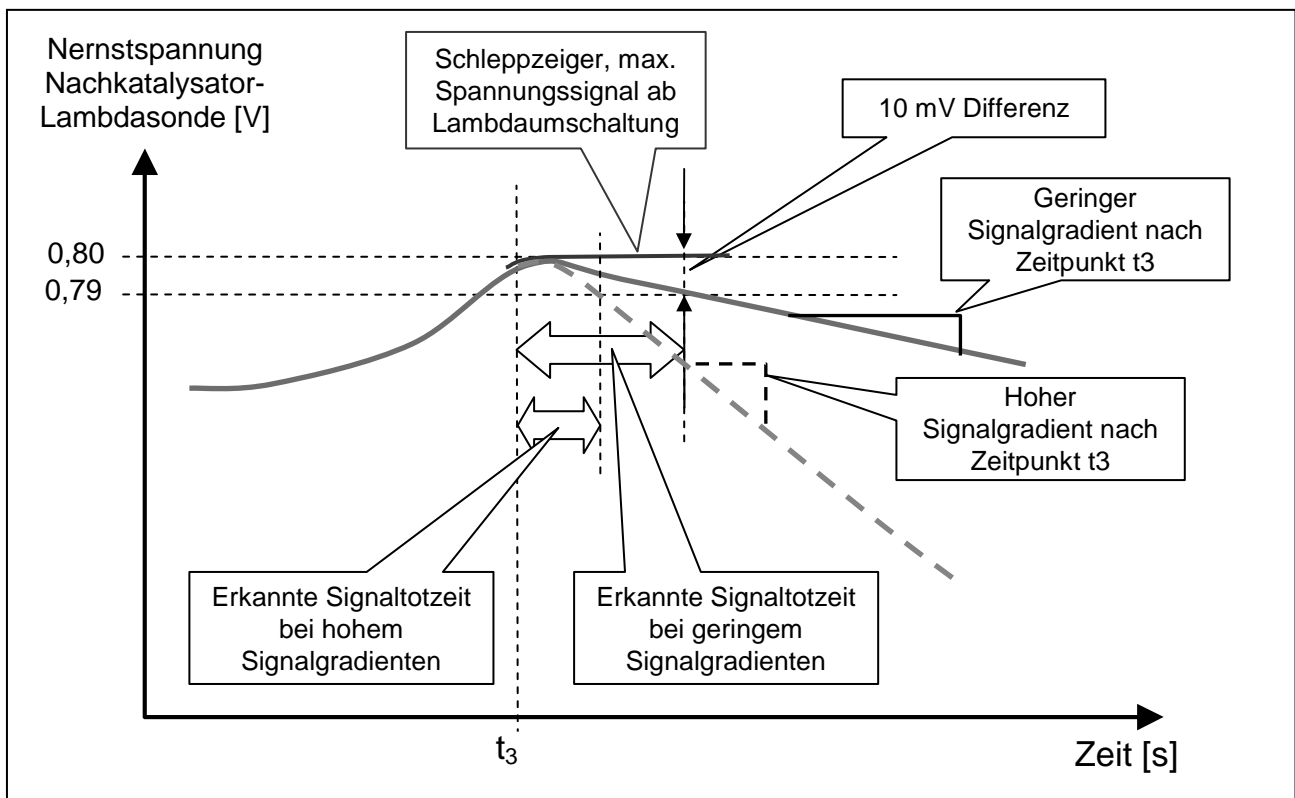


Abbildung 34: Vorgehen zur Erkennung des Gradientenwechsels

Mit diesen Ausführungen sollen die empirischen Betrachtungen zum Reaktionsverhalten des  $\lambda$ -geregelten Dreiwegekatalysators abgeschlossen werden. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden mathematische Modelle zur Beschreibung des Reaktionsverhaltens erstellt und anhand von Messungen validiert. Dabei wird die Bedeutung der einzelnen Reaktionen für das Systemverhalten und seine Diagnostizierbarkeit herausgearbeitet.

## 4 Mathematische Modellierung und Simulation des Dreiwege-Katalysators

Im Folgenden werden die in dieser Arbeit benutzten Modellgleichungen für die mathematische Beschreibung des Dreiwegekatalysators abgeleitet. Die Modellierung geht von einer örtlich eindimensionalen Beschreibung eines repräsentativen Strömungskanals des Abgasmonolithen gemäß Abbildung 35 unter Vernachlässigung von axialer Diffusion und Wärmeleitung aus. Dabei wird vorausgesetzt, dass die einzelnen Reaktionsschritte quasistationär und quasihomogen, d. h. mit den Gasraumkonzentrationen beschrieben werden können und sich nur die Beladung des Sauerstoffspeichers dynamisch ändert.

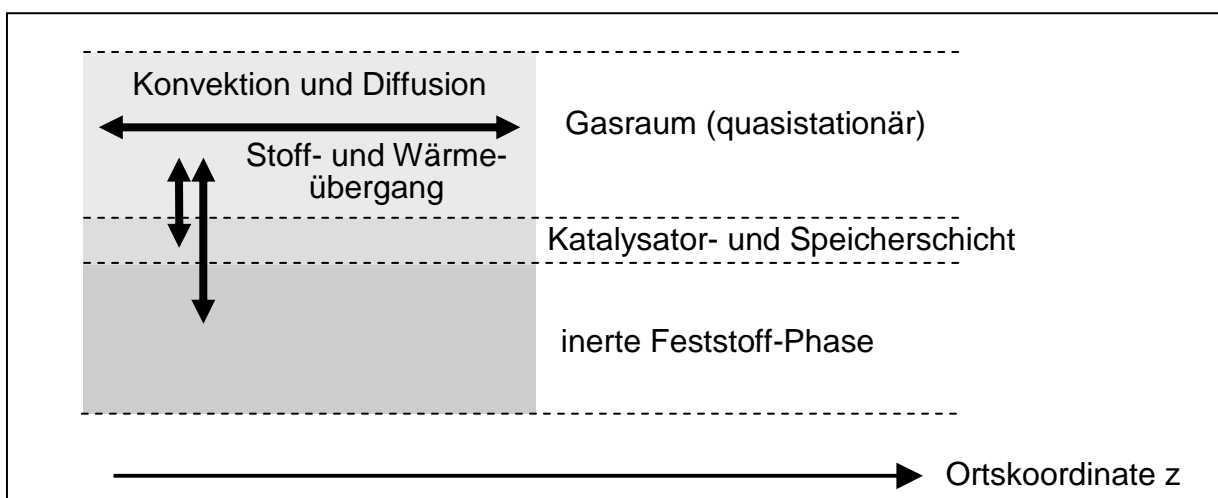


Abbildung 35: Schema des Modells eines Strömungskanals des Abgaskatalysators mit den drei Phasen: Gasraum, Katalysator- und Speicherschicht sowie inerte Feststoffphase

Im Gegensatz zu vielen literaturbekannten Modellen wird allerdings davon ausgegangen, dass die Abgasreaktionen nicht von der örtlichen Sauerstoffkonzentration der Gasphase sondern **ausschließlich** von der Höhe der aktuellen lokalen Sauerstoffbeladung des Cer-Sauerstoffspeichers abhängen. Der Sauerstoffspeicher selbst wird dabei hauptsächlich

durch Cer-Oxidation aus der Gasphase beladen und durch Ceroxid-Reduktion aufgrund der Oxidation der Schadstoffkomponenten entladen. Dabei wird von den für Motorabgas üblichen Voraussetzungen ausgegangen: Die Schadstoffkonzentrationen im Motorabgas sind so gering, dass während der Reaktion am Katalysator keine Änderung der Gesamt-molzahl eintritt, d. h. dass die Molenstromdichte  $\dot{n}_{ges}$  [mol ges/(m<sup>2</sup> s)] als konstant angesetzt werden kann und dass der Druck im Katalysator bei Umgebungsdruck liegt.

## 4.1 Bilanzgleichungen

### 4.1.1 Materialbilanzen

Wie bereits erwähnt, kann aufgrund der kurzen Verweilzeit des Abgases in den Monolithkanälen davon ausgegangen werden, dass die Konzentration der Gasphase im Vergleich zur Katalysatortemperatur und zur Sauerstoffbeladung quasistationär ist. Bezieht man die Reaktionsgeschwindigkeit jedes Reaktionsschritts  $i$ ,  $r_i$  [mol j in Schritt  $i$ /m<sup>3</sup><sub>Kat</sub>], auf das Gesamtvolumen des Monolithkatalysators, so lautet die stationäre, quasihomogene Materialbilanz längs der Ortskoordinate  $z$  des Katalysators unter den obigen Bedingungen:

$$\dot{n}_{ges} \frac{dy_j}{dz} = \sum_1^I v_{i,j} r_i \quad (18)$$

Dabei ist  $y_j$  [mol j/mol ges] der Molanteil der Komponente  $j$  im Abgas und  $v_{ij}$  der stöchiometrische Koeffizient der Abgaskomponente  $j$  im Reaktionsschritt  $i$  mit der Reaktionsgeschwindigkeit  $r_i$ . Dazu müssen für die Reaktionsgeschwindigkeiten  $r_i$  geeignete, von den Konzentrationen der Reaktionspartner und der Temperatur abhängige Ansätze formuliert werden. Darauf wird im Kapitel 4.2 eingegangen.

Für eine typische Abgaszusammensetzung von  $\lambda$ -geregelten Ottomotoren von 12 mol% CO<sub>2</sub>, 11 mol% H<sub>2</sub>O und 77 mol% N<sub>2</sub> ist das mittlere Molekulargewicht  $MW_{ges} = \sum y_j MW_j = 28,8$  kg<sub>ges</sub>/kmol<sub>ges</sub>. Damit kann die Molenstromdichte  $\dot{n}_{ges}$  [mol/(m<sup>2</sup> s)] aus der Massenstromdichte berechnet werden.

$$\dot{m}_{ges} \text{ kg/(m}^2 \text{ s)} = \dot{n}_{ges} MW_{ges} \quad (19)$$

Lediglich Sauerstoff wird am Katalysator in merkbaren Mengen gespeichert oder freigesetzt. Daher ist zusätzlich zu den stationären Gasphasenbilanzen (18) eine dynamische Materialbilanz für die zeitliche Änderung der lokalen Beladung des Sauerstoffspeichers erforderlich. Sie wird für die monomolekulare Sauerstoffbeladung  $O_{sp}$  [mol O gespeichert/m<sup>3</sup> Kat] formuliert und lautet:

$$\frac{\partial O_{sp}}{\partial t} = \sum_1^I v_{iO_{sp}} r_i \quad (20)$$

Darin kennzeichnet  $v_{iO_{sp}}$  den stöchiometrischen Koeffizienten des monomolekularen Sauerstoffs, der in der Reaktion  $i$  umgesetzt wird.

#### 4.1.2 Enthalpie-Bilanz

Auch die Enthalpiebilanz der Gasphase kann wegen der kurzen Gasverweilzeit als quasistationär angenommen werden. Vernachlässigt man die axiale Wärmeleitung, so lautet die Enthalpiebilanz für die Temperatur  $T_G$  der Gasphase [1]

$$\dot{n}_{ges} MW_{ges} c_{pG} \frac{\partial T_G}{\partial z} = -a_w \alpha_w (T_G - T_K) \quad (21)$$

Darin bezeichnet  $c_{pG}$  [kJ/(kg Gas K)] die Wärmekapazität des Abgases,  $a_w$  [m<sup>2</sup> Kat/m<sup>3</sup><sub>ges</sub>] die spezifische Oberfläche der Kanäle des Monolithkatalysators und  $\alpha_w$  [kJ/(m<sup>2</sup> K s)] den Wärmeübergangskoeffizient Gas-Katalysatorwand.

Für die Enthalpiebilanz der Feststoffphasen werden die Katalysator- und Sauerstoffspeicherschicht aus Abbildung 35 mit der darunter liegende inerten Feststoffphase zu einer gemeinsamen Katalysatorphase mit einheitlicher Temperatur zusammengefasst. Vernachlässigt man auch hier die axiale Wärmeleitung, so folgt für die Temperatur  $T_K$  dieser Katalysatorphase die ausschließlich zeitabhängige Gleichung.

$$(1 - \varepsilon_G) \rho_K c_K \frac{\partial T_K}{\partial t} = -a_w \alpha_w (T_K - T_G) + \sum_{i=1}^I (-\Delta h_{R,i}) r_i \quad (22)$$



Darin bezeichnen  $\varepsilon_G$  den Leerraumanteil des Abgaskatalysators und  $(1 - \varepsilon_G)$  folglich den Volumenanteil des gesamten Feststoffs,  $\rho_K c_K$  [kJ/(m<sup>3</sup> K)] die (volumenbezogene) spezifische Wärmekapazität des Feststoffs sowie  $\Delta h_{Ri}$  [kJ/kmol] die Reaktionsenthalpie von Schritt i.

## 4.2 Pauschale Reaktionsgleichungen mit Sauerstoffspeicher

Wie vorstehend erläutert, müssen Ansätze für die Reaktionsgeschwindigkeiten  $r_i$  formuliert werden, die die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der Reaktionspartner und der Temperatur zutreffend beschreiben. Bei homogenen Gasreaktionen wird nach der Stoßtheorie davon ausgegangen, dass sich die Edukte der Reaktion, A und B, in der Gasphase treffen und im stöchiometrischen Verhältnis das Produkt C bilden.



Somit ist die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  proportional zur Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  und dem Molanteil der Edukte.

$$r = k y_A y_B \quad (24)$$

Weil nur „energiereiche“ Stöße eine Reaktion auslösen können, hängt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante nach Arrhenius wie folgt nichtlinear von der Temperatur, und damit von der Bewegungsenergie der Moleküle ab.

$$k_j(T) = k_j(573\text{ K}) e^{-\frac{E_j}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{573} \right)} \quad (25)$$

Im Abgaskatalysator finden allerdings keine homogenen Gasreaktionen sondern heterogene Oberflächenreaktionen an den katalytisch aktiven Zentren unter Beteiligung des gespeicherten Sauerstoffs statt. Es ist ein Ziel dieser Arbeit, für diese Reaktionen möglichst

einfache Reaktionsgeschwindigkeitsansätze zu formulieren und für einen betriebswarmen Dreiwegekatalysator anhand von Messungen zu verifizieren.

Die einzelnen Reaktionsgeschwindigkeiten sollen dabei von den Konzentrationen der gasförmigen Edukte, von der Beladung des Sauerstoffspeichers sowie von der Katalysatortemperatur abhängen. Ein allgemeiner Ansatz lautet somit:

$$r_j = k_j(T) f_c(c_j) f_O(AOL) \quad (26)$$

Da die Reaktionsgeschwindigkeit bezüglich der Konzentration der Schadstoffkomponente  $j$  bei Betriebstemperatur des Katalysators in der Regel stofftransportkontrolliert ist, soll näherungsweise von einer linearen Konzentrationsabhängigkeit  $f_c(c_j) = c_j$  ausgegangen werden. Dabei ist die Konzentration  $c_j$  unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen proportional zum Molenbruch  $y_j$ . Da die maximale Sauerstoffbeladung MOL bei Betriebstemperatur konstant ist, ändert sich AOL gemäß Glg. (17) nur mit ROL. Dann kann Glg. (26) zu Glg. (27) vereinfacht werden:

$$r_j = k_j(T) y_j f_O(ROL) \quad (27)$$

Die Abhängigkeit von ROL sollte dabei so gewählt werden, dass sich die in Abbildung 24 gezeigten Schadstoffkonvertierungen ergeben. Dazu wird im Folgenden ein Mechanismus für die Reaktion der Schadstoffkomponente A mit dem Speichersauerstoff  $O_{sp}$  postuliert.

### 4.3 Eine mechanistische Deutung der ROL-Abhängigkeit

Im Kapitel 3 wurden die zugrunde gelegten Schadstoffumsätze nur qualitativ-heuristisch begründet. Im Folgenden soll eine mechanistische Begründung für die beiden dominierenden Oxidations- und Reduktionsreaktionen geliefert werden. Sie beruht auf der Annahme, dass die zu oxidierende Abgasspezies A auf den reaktiven Zentren des Katalysators jeweils zu aktiven Komplexen  $A^\#$  reagieren, und diese aktiven Komplexe durch Einbau des Speichersauerstoffs  $O_{sp}$  zu den Produkten weiter reagieren. Für die Oxidation von A wird der relative Belegungsgrad des Sauerstoffspeichers ROL als Triebkraft angesetzt. Für die Reduktion ist entsprechend  $(1 - ROL)$  als Triebkraft anzusetzen.

Für die Bildung des aktiven Komplexes von A gilt somit



Für seine Weiterreaktion mit der Sauerstoffspeicherkomponente  $O_{sp}$  wird nur die Hinreaktion betrachtet.



Damit folgt für die Veränderung der beteiligten Komponenten

$$\dot{n}_{ges} \frac{dy_A}{dt} = -r_1 + r_{-1} = -k_1 y_A + k_{-1} y^\# \quad (30)$$

$$\dot{n}_{ges} \frac{dy^\#}{dt} = r_1 - r_{-1} - r_2 = k_1 y_A - k_{-1} y^\# - k_2 y^\# \text{ROL} \quad (31)$$

$$\dot{n}_{ges} \frac{dy_C}{dt} = r_2 = k_2 y^\# \text{ROL} \quad (32)$$

Unter der Annahme, dass das Zwischenprodukt  $y^\#$  kurzlebig ist, und die Reaktionsgeschwindigkeiten  $r_1$ ,  $r_{-1}$  und  $r_2$  im Vergleich zur Änderungsgeschwindigkeit von  $dy^\#/dt$  groß sind, kann  $y^\#$  als quasistationär betrachtet werden.

$$\dot{n}_{ges} \frac{dy_C}{dt} = 0 \quad (33)$$

Damit folgt:

$$0 = r_1 - r_{-1} - r_2 = k_1 y_A - k_{-1} y^\# - k_2 y^\# \text{ROL} \quad (34)$$

bzw.

$$y^{\#} = \frac{k_1 y_A}{k_{-1} + k_2 \text{ROL}} \quad (35)$$

Für die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit der zu oxidierenden Abgaskomponenten ergibt sich damit:

$$r_{\text{gesOxidation}} = r_2 = k_2 y^{\#} \text{ROL} = \frac{k_1 k_2 y_A \text{ROL}}{k_{-1} + k_2 \text{ROL}} \quad (36)$$

Der Ablauf der Reaktion ist in Abbildung 36 schematisch dargestellt.

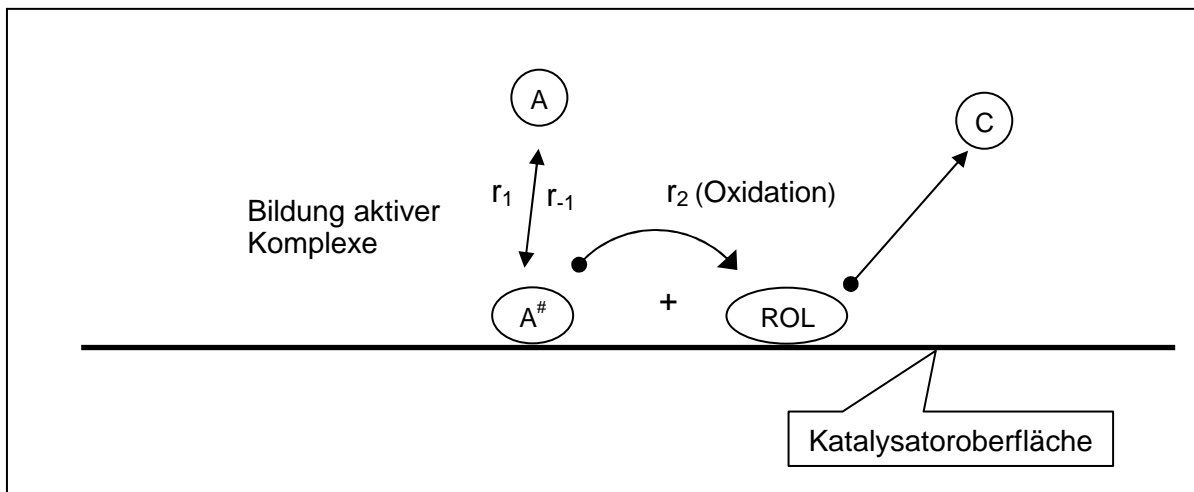


Abbildung 36: Bildung aktiver Komplexe A<sup>#</sup> und ihre Oxidationsreaktion mit ROL zum Oxidationsprodukt C

Für die im Folgenden benutzten Reaktionsgeschwindigkeitsansätze kann somit für die Oxidation eine Struktur entsprechend der Formel (36) benutzt werden.

Entsprechendes gilt für die Reduktion durch Substitution von (ROL) durch (1-ROL).

## 4.4 Maßgebende Abgasreaktionen

Wenn die Oxidations- und Reduktionsreaktionen ausschließlich mit gespeichertem Sauerstoff O<sub>sp</sub> ablaufen bzw. zu O<sub>sp</sub> führen, so lauten die betrachteten Reaktionen in Modifikation von Kapitel 2.4:



Die Reaktion (40) ist eine eindeutig reversible Reaktion. Nach Erkenntnissen der Arbeitsgruppe Guzzella [38] können aber auch H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> an einem leeren Sauerstoffspeicher reduziert werden, sodass auch diese Reaktionen reversibel anzusetzen sind. Anhand von Messungen zeigte sich jedoch, dass die Rückreaktion (-38) im Vergleich zur Rückreaktion (-37) weniger deutlich ausgeprägt ist. Die CO<sub>2</sub>-Reduktion (-38) wird daher im Folgenden vernachlässigt.

Bezüglich des Gasphasensauerstoffs wird angenommen, dass dieser ausschließlich dazu dient, den Sauerstoffspeicher aufzufüllen. Wie bereits gesagt wird bei dieser Reaktion auch die Rückreaktion (-42) berücksichtigt, in der Sauerstoff aus dem beladenen Speicher an eine sauerstoffarme Gasphase abgegeben wird.



Die postulierte Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten von der Sauerstoffbeladung wird im Folgenden durch empirische Formansätze beschrieben, die sich an Kapitel 4.3 orientieren. Dazu wird die bereits eingeführte relative Sauerstoffbeladung  $ROL$  [mol O gespeichert/mol O maximal speicherbar] benutzt, die sich auf die *maximale Sauerstoffbeladung*  $MOL$  [O maximal speicherbar] bezieht.

$MOL$  wird mit der Einheit [g] und  $Osp$  mit der Einheit [mol/m<sup>3</sup>] verwendet.

$$[Osp] = MOL / (Katalysatorvolumen * MW_0) ROL \quad (43)$$

Diese Aufspaltung hat sich als vorteilhaft erwiesen, weil sich im Abgasbetrieb  $ROL$  in Ort und Zeit schnell und deutlich ändert und die Reaktionsgeschwindigkeiten direkt beeinflusst, während sich  $MOL$  nur langsam mit der Katalysator Temperatur und der Katalysatoralterung ändert und daher gegenüber  $ROL$  als quasistationär angesetzt werden soll. Der Aufbau der Reaktionsgeschwindigkeitsansätze gemäß Glg. (27) sei am Beispiel der reversiblen Wasserstoffoxidation  $r_{37}$  erläutert:

$$r_{37} = k_{37}(T, MOL) y_{H_2} f_{37}(ROL) - k_{-37}(T, MOL) y_{H_2O} f_{-37}(ROL) \quad (44)$$

Dabei beschreibt die Geschwindigkeitskonstante  $k_{37}$  die Temperatur-Abhängigkeit nach Arrhenius gemäß Glg. (25) sowie zusätzlich die Abhängigkeit von  $MOL$  (siehe auch Glg. (62)). Die Abhängigkeit vom Molanteil  $y_{H_2}$  ist gemäß Glg. (27) linear und  $f_{37}(ROL)$  beschreibt die Abhängigkeit der Oxidationsreaktion von der relativen Sauerstoffbeladung. Es ist offensichtlich, dass die Geschwindigkeit der Oxidation mit steigender Sauerstoffbeladung  $ROL$  ansteigt.

Der Ansatz für die Rückreaktion ist analog aufgebaut, wobei diese erst bei sehr niedrigem  $ROL$  einsetzt und somit durch eine Abhängigkeit von  $(ROL)$  in  $f_{-37}(ROL)$  beschrieben werden kann.  $y_{H_2O}$ , die maßgebende Eduktkonzentration liegt im realen Motorbetrieb (siehe 4.1.1) nahezu konstant bei  $y_{H_2O} \sim 11$  Mol%. Daher wird  $y_{H_2O}$  im Folgenden als konstant angesetzt und in  $k'_{-37}$  berücksichtigt. Damit lautet  $r_{37}$

$$r_{37} = k_{37}(T, MOL) y_{H_2} f_{37}(ROL) - k'_{-37}(T, MOL) f_{-37}(ROL) \quad (45)$$

Nach dem gleichen Schema lauten die übrigen Reaktionsgeschwindigkeitsansätze

$$r_{38} = k_{38} (T, \text{MOL}) y_{\text{CO}} f_{38} (\text{ROL}) \quad (46)$$

$$r_{39} = k_{39} (T, \text{MOL}) y_{\text{HC}} f_{39} (\text{ROL}) \quad (47)$$

$$r_{40} = k_{40} (T, \text{MOL}) y_{\text{NO}_2} f_{40} (\text{ROL}) - k_{-40} (T, \text{MOL}) y_{\text{NO}} f_{-40} (\text{ROL}) \quad (48)$$

$$r_{41} = k_{41} (T, \text{MOL}) y_{\text{NO}} f_{41} (\text{ROL}) \quad (49)$$

$$r_{42} = k_{42} (T, \text{MOL}) y_{\text{O}_2} f_{42} (\text{ROL}) - k_{-42} (T, \text{MOL}) f_{-42} (\text{ROL}) \quad (50)$$

Plausibel für die meisten *Oxidationsreaktionen* ist der bereits in Abbildung 12 und Abbildung 24 beschriebene Umsatzverlauf, der einen schnellen Anstieg von  $f_j$  mit ROL impliziert, mit anschließender Sättigung für  $\text{ROL} \rightarrow 1$ , weil bei hoher Sauerstoffbeladung diese nicht mehr limitierend ist. Ein einfacher Formansatz, der die oben genannten Bedingungen erfüllt, lautet:

$$f_j(\text{ROL}) = \frac{k_{\text{ROL}j} * \text{ROL}}{1 + k_{\text{ROL}j} * \text{ROL}} \quad (51)$$

Er entspricht dem im Kapitel 4.3 abgeleiteten Ansatz (36) und ist in Abbildung 37 a dargestellt; er kommt für die Oxidationsreaktionen von  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{HC}$  zum Einsatz.

Die  $\text{NO}_x$ -Reduktionen gemäß (40) und (41) und die Einspeicherung von Gassauerstoff in den Sauerstoffspeicher des Katalysators (42) laufen am besten bei leerem Sauerstoffspeicher ab. Daher kommt ein Ansatz gemäß Abbildung 37 b in Frage:

$$f_j(\text{ROL}) = \frac{k_{\text{ROL}j} * (1 - \text{ROL})}{1 + k_{\text{ROL}j} * (1 - \text{ROL})} \quad (52)$$

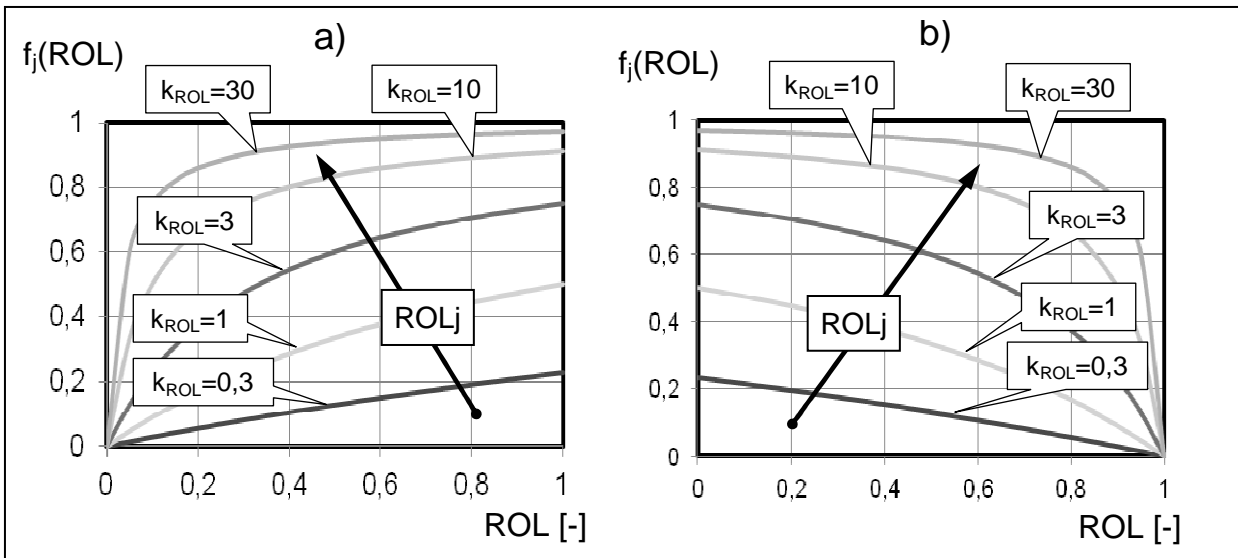


Abbildung 37: Formansatz für die Hinreaktionen als  $f(ROL)$

a) gemäß Glg. (51) für eine dominierende Oxidationsreaktion und

b) gemäß Glg. (52) für eine dominierende Reduktionsreaktion

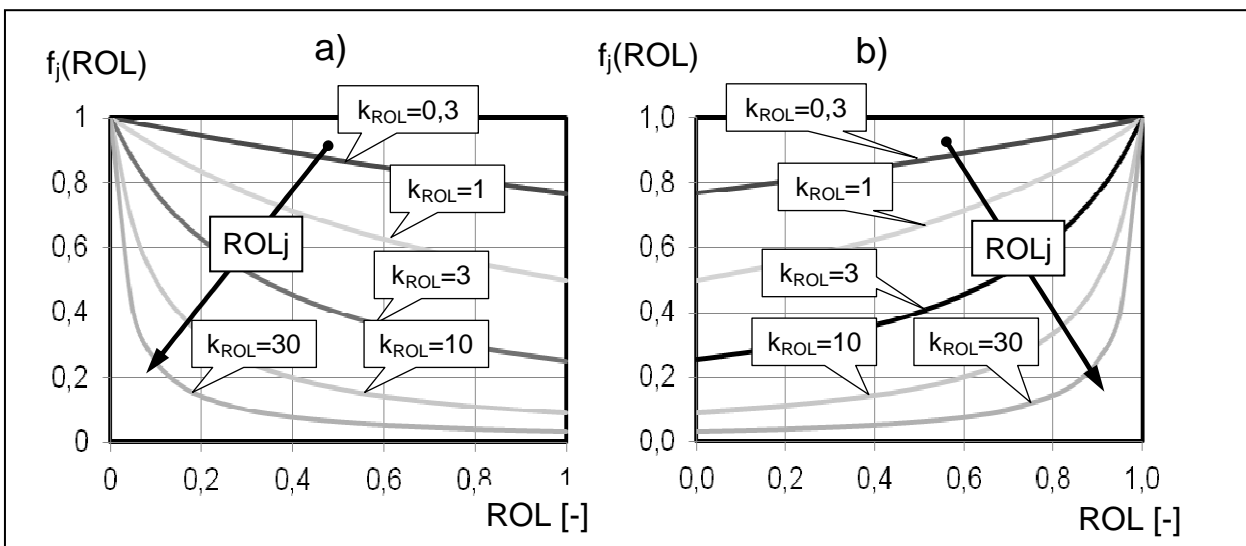


Abbildung 38: Formansatz für die Rückreaktionen als  $f(ROL)$

a) gemäß Glg. (53) für eine dominierende Oxidationsreaktion und

b) gemäß Glg. (54) für eine dominierende Reduktionsreaktion

Im Vergleich zu den bisher betrachteten Hinreaktionen der dominierenden Oxidation und Reduktion sind die jeweiligen Rückreaktionen wesentlich geringer ausgeprägt. Das gilt einerseits für die Rückreaktion der  $H_2$  Oxidation, die erst bei geringer Sauerstoffbeladung einsetzt.

$$f_{jinverse}(ROL) = \frac{1}{1 + k_{ROLj} * (ROL)} \quad (53)$$

Daher ist dafür ein Ansatz gemäß Abbildung 38 a) angebracht.



Und andererseits für die Rückreaktion der NO<sub>2</sub> Reduktion, der NO Oxidation, die nur bei hoher Sauerstoffbeladung abläuft. Somit wird ein zur Glg. (53) spiegelbildlicher Ansatz (54) gemäß Abbildung 38 b verwendet.

$$f_{jinverse}(ROL) = \frac{1}{1 + k_{ROLj} * (1 - ROL)} \quad (54)$$

Es ist zu beachten, dass im Gegensatz zu den Ansätzen (51) und (52) eine Vergrößerung des Formfaktors k<sub>ROLj</sub> zu einer Verkleinerung der Reaktionsgeschwindigkeit führt.

Damit lautet das im Folgenden benutzte Reaktionsmodell:

$$r_{37} = k_{37}(T, MOL) y_{H_2} \frac{k_{37_{ROL_{H_2}}} * ROL}{1 + k_{37_{ROL_{H_2}}} * ROL} - k_{-37}(T, MOL) \frac{1}{1 + k_{-37_{ROL_{H_2}}} * ROL} \quad (55)$$

$$r_{38} = k_{38}(T, MOL) y_{CO} \frac{k_{38_{ROL_{CO}}} * ROL}{1 + k_{38_{ROL_{CO}}} * ROL} \quad (56)$$

Für jeden der zu berücksichtigenden Kohlenwasserstoffe HC kann eine Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung angesetzt werden. Im Folgenden wird allerdings als einziger Kohlenwasserstoff nur C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> = HC berücksichtigt. Dann lautet die Reaktionsgleichung:



und der Reaktionsgeschwindigkeitsansatz:

$$r_{39} = k_{39}(T, MOL) y_{HC} \frac{k_{39_{ROL_{HC}}} * ROL}{1 + k_{39_{ROL_{HC}}} * ROL} \quad (58)$$

Für die Reaktionen 40, 41 und 42 lauten die Reaktionsgleichungen:

$$r_{40} = k_{40}(T, MOL) y_{NO_2} \frac{k_{40_{ROL_{NO_2}}} * (1 - ROL)}{1 + k_{40_{ROL_{NO_2}}} * (1 - ROL)} - k_{-40}(T, MOL) y_{NO} \frac{1}{1 + k_{-40_{ROL_{NO_2}}} * (1 - ROL)} \quad (59)$$

$$r_{41} = k_{41}(T, MOL) y_{NO} \frac{k_{41_{ROL_{NO}}} * (1 - ROL)}{1 + k_{41_{ROL_{NO}}} * (1 - ROL)} \quad (60)$$

$$r_{42} = k_{42}(T, \text{MOL}) y_{\text{O}_2} \frac{k_{42 \text{ROL}_{\text{O}_2}} * (1 - \text{ROL})}{1 + k_{42 \text{ROL}_{\text{O}_2}} * (1 - \text{ROL})} - k_{-42}(T, \text{MOL}) \frac{1}{1 + k_{-42 \text{ROL}_{\text{O}_2}} * (1 - \text{ROL})} \quad (61)$$

Damit besitzt das vorstehende Modell 9 temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstanten  $k_j(T)$  für die Hin- und Rückreaktionen sowie 9 Formfaktoren  $k_{\text{ROL}_j}$  zur Beschreibung des Einflusses der Sauerstoffbeladung. Für  $k_j(T, \text{MOL})$  wird eine Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius und eine lineare Abhängigkeit von der (im Allgemeinen temperatur- und alterungsabhängigen) maximalen Sauerstoffbeladung MOL gemäß Glg. (43) angesetzt. Demnach sind zusätzlich zu den 9 Stoßfaktoren  $k_j$  auch 9 Aktivierungsenergien  $E_j$  zu bestimmen:

$$k_j(T, \text{MOL}) = k_j(300^\circ\text{C}) \cdot \text{MOL} \cdot e^{-\frac{E_j}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{573.15\text{k}} \right)} \quad (62)$$

Somit sind für das Reaktionsmodell bei gegebenem MOL zusätzlich 27 Bedatungsgrößen erforderlich.

Eine Katalysatoralterung oder Katalysatorvergiftung wird sich bei den Reaktionen, die von Speichersauerstoff abhängen, gemäß Abbildung 30 auf die Größe MOL des maximalen Sauerstoffspeichers auswirken. Darüber hinaus kann aber auch gemäß Abbildung 31 eine Anpassung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_j$  und  $k_{\text{ROL}_j}$  erforderlich sein.

## 4.5 Modellgleichungen und numerische Lösung

Setzt man die vorstehend abgeleiteten Reaktionsgeschwindigkeitsansätze in die Materialbilanzen (18) ein so folgen die nachstehenden Gasphasenbilanzgleichungen für die Komponenten  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HC}=\text{C}_3\text{H}_6$  und  $\text{O}_2$ .

$$\dot{n}_{\text{ges}} \frac{d y_{\text{H}_2}}{d z} = - \underbrace{k_{37}(T_F, \text{MOL}) \frac{k_{37 \text{ROL}_{\text{H}_2}} \text{ROL}}{1 + k_{37 \text{ROL}_{\text{H}_2}} \text{ROL}}}_{A_{\text{H}_2} [\text{mol}_{\text{ges}} / (\text{m}^3 \text{Kat} \cdot \text{s})]} y_{\text{H}_2} + \underbrace{k_{-37}(T_F, \text{MOL}) \frac{1}{1 + k_{-37 \text{ROL}_{\text{H}_2}} \text{ROL}}}_{B_{\text{H}_2} [\text{mol}_{\text{H}_2} / (\text{m}^3 \text{Kat} \cdot \text{s})]} \quad (63)$$

$$= -A_{\text{H}_2} y_{\text{H}_2} + B_{\text{H}_2}$$

$$\dot{n}_{ges} \frac{d y_{CO}}{d z} = - \underbrace{k_{38}(T_F, MOL) \frac{k_{38 \text{ROL}_{CO}} \text{ROL}}{1 + k_{38 \text{ROL}_{CO}} \text{ROL}}}_{A_{CO}} y_{CO} = -A_{CO} y_{CO} \quad (64)$$

$$\dot{n}_{ges} \frac{d y_{HC}}{d z} = - \underbrace{k_{39}(T_F, MOL) \frac{k_{39 \text{ROL}_{HC}} (\text{ROL})}{1 + k_{39 \text{ROL}_{HC}} (\text{ROL})}}_{A_{HC}} y_{HC} = -A_{HC} y_{HC} \quad (65)$$

$$\begin{aligned} \dot{n}_{ges} \frac{d y_{NO_2}}{d z} &= - \underbrace{k_{40}(T_F, MOL) \frac{k_{40 \text{ROL}_{NO_2}} (1 - \text{ROL})}{1 + k_{40 \text{ROL}_{NO_2}} (1 - \text{ROL})}}_{A_{NO_2}} y_{NO_2} + \underbrace{k_{-40}(T_F, MOL) \frac{1}{1 + k_{-40 \text{ROL}_{NO_2}} (1 - \text{ROL})}}_{B_{NO_2}} y_{NO} \\ &= -A_{NO_2} y_{NO_2} + B_{NO_2} y_{NO} \end{aligned} \quad (66)$$

$$\begin{aligned} \dot{n}_{ges} \frac{d y_{NO}}{d z} &= - \underbrace{k_{41}(T_F, MOL) \frac{k_{41 \text{ROL}_{NO}} (1 - \text{ROL})}{1 + k_{41 \text{ROL}_{NO}} (1 - \text{ROL})}}_{A_{NO/NO_2}} y_{NO} - \underbrace{k_{-40}(T_F, MOL) \frac{1}{1 + k_{-40 \text{ROL}_{NO_2}} (1 - \text{ROL})}}_{A_{NO/NO_2}} y_{NO} \\ &\quad + \underbrace{k_{40}(T_F, MOL) \frac{k_{40 \text{ROL}_{NO_2}} (1 - \text{ROL})}{1 + k_{40 \text{ROL}_{NO_2}} (1 - \text{ROL})}}_{B_{NO/NO_2}} y_{NO_2} = -(A_{NO/NO_2} + A_{NO/NO_2}) y_{NO} + B_{NO/NO_2} y_{NO_2} \end{aligned} \quad (67)$$

$$\begin{aligned} \dot{n}_{ges} \frac{d y_{O_2}}{d z} &= - \underbrace{k_{42}(T_F, MOL) \frac{k_{42 \text{ROL}_{O_2}} (1 - \text{ROL})}{1 + k_{42 \text{ROL}_{O_2}} (1 - \text{ROL})}}_{A_{O_2}} y_{O_2} + \underbrace{k_{-42}(T_F, MOL) \frac{1}{1 + k_{-42 \text{ROL}_{O_2}} (1 - \text{ROL})}}_{B_{O_2}} \\ &= -A_{O_2} y_{O_2} + B_{O_2} \end{aligned} \quad (68)$$

Auch die Energiebilanz der Gasphase, Formel (21), stellt eine nur ortsabhängige Differentialgleichung erster Ordnung dar:

$$\dot{n}_{ges} MW_{ges} c_{p,G} \frac{\partial T_G}{\partial z} = -a_w \alpha_w (T_G - T_K) \quad (69)$$

Die oben stehenden **ortsabhängigen** Bilanzgleichungen sind gekoppelt mit zwei **zeitabhängigen** Anfangswertgleichungen für die Sauerstoffspeicherung, Formel (20), und für die Energiebilanz der Katalysatorphase, Formel (22). Wird in Formel (20) die relative Sauerstoffbeladung gemäß Formel (43) eingeführt, so lauten die beiden Gleichungen:

(70)

$$\frac{MOL}{V_{Kat} \cdot MW_O} \frac{\partial ROL}{\partial t} \left[ \frac{mol O}{m^3 Kat \cdot s} \right] = \sum_i^I v_{ij} r_i(y_j, ROL, T_F)$$

$$= -A_{H_2} y_{H_2} + B_{H_2} - A_{CO} y_{CO} - 9A_{HC} y_{HC} + (A_{NO/N_2} - A_{NO/NO_2}) y_{NO} + B_{NO/NO_2} y_{NO_2} + 2(A_{O_2} y_{O_2} - B_{O_2})$$

(71)

$$(1-\varepsilon) \rho_K c_K \frac{\partial T_K}{\partial t} \left[ \frac{kJ}{m^3 Kat \cdot s} \right] = -a_w \alpha_w (T_K - T_G) + \sum_{i=1}^n (-\Delta h_{R,i}) \cdot r_i(y_j, ROL, T_F) =$$

$$= -a_w \alpha_w (T_K - T_G) + (A_{H_2} y_{H_2} - B_{H_2})(-\Delta h_{RH_2}) + A_{CO} y_{CO} (-\Delta h_{RCO}) +$$

$$+ (A_{NO/NO_2} y_{NO} - B_{NO/NO_2} y_{NO_2})(-\Delta h_{RNO/NO_2}) + A_{HC} y_{HC} (-\Delta h_{RHC}) + A_{NO/N_2} y_{NO} (-\Delta h_{RNO/N_2})$$

Mangels Daten für die Reaktionsenthalpie der Sauerstoff-Ein-/Auspeicherung wurde die damit verbundene Enthalpieänderung vernachlässigt. In der obigen Enthalpiebilanz werden stattdessen die Reaktionsenthalpien der Gasphasenoxidationsreaktionen und Gasphasenreduktionsreaktionen für die Reaktionen zwischen Gaskomponenten und Speichersauerstoff angesetzt.

#### 4.5.1 Numerische Lösung

Aufgrund der Struktur der vorstehenden vereinfachten Modellgleichungen bietet sich für ihre numerische Lösung ein Zweischrittverfahren in Ort und Zeit gemäß Abbildung 39 an:

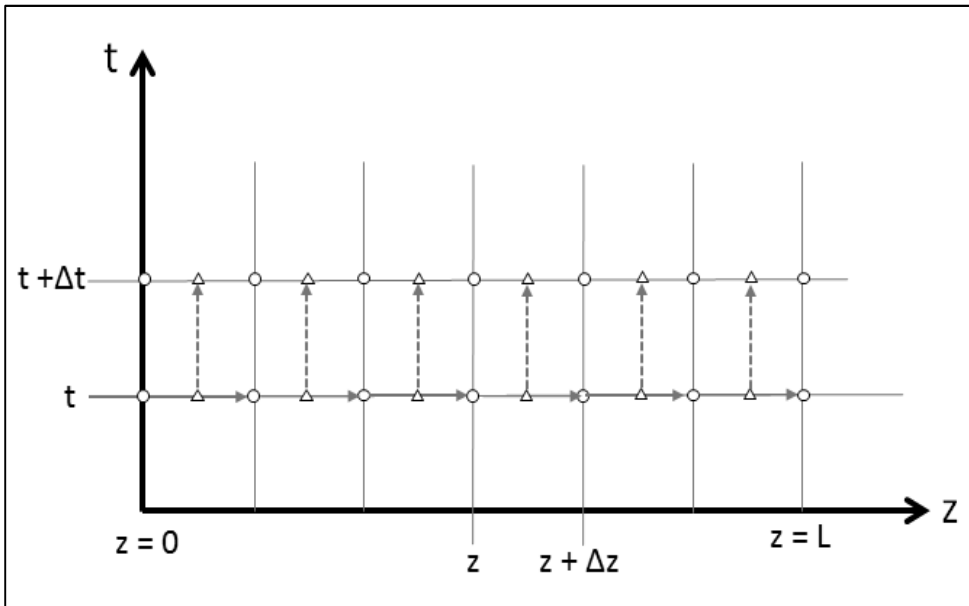


Abbildung 39: Schema des numerischen Zweischrittverfahrens.

Im ersten Schritt wird das System der örtlichen Anfangswertgleichungen (63) - (69) für ortsabhängige Ausgangswerte von  $T_K(z,t)$  und  $ROL(z,t)$  zwischen  $z = 0$  und  $L$  gelöst. Es liefert die neuen Ortsprofile für  $y_j(z,t)$  und  $T_G(z,t)$ . In einem zweiten Schritt werden mit den neuen Ortsprofilen die Gleichungen (70) und (71) für einen Zeitschritt  $\Delta t$  gelöst.

Sie liefern die neuen Ortsprofile  $ROL(z, t + \Delta t)$ ,  $T_K(z, t + \Delta t)$ . Wird der Zeitschritt  $\Delta t$  hinreichend klein gewählt, so ist keine mehrfache Iteration der beiden Schritte erforderlich, da die Kapazitätsterme  $MOL$  und  $(1-\varepsilon)\rho_K c_K$  hinreichend groß sind, sodass nur kleine Änderungen pro Zeitschritt auftreten.

Die Stützpunkte für die Ortsintegration der Formeln (63) - (69) sind in Abbildung 39 durch Kreise, die der Zeitintegration der Formeln (70), (71) sind durch Dreiecke markiert.

Da es sich unter diesen Voraussetzungen bei dem Gleichungssystem (63) - (69) um ein lineares Gleichungssystem handelt, kann es für jeden Ortsschritt  $\Delta z$  analytisch gelöst werden. Die Gleichungen (63), (64), (65) und (68) sind lineare Differentialgleichungen der Form:

$$\dot{n} \frac{dy_j}{dz} = -A_j y_j + B_j \quad (72)$$

Ihre Lösung lautet:

$$y_j(z_0 + \Delta z) = (y_j(z_0) - B_j / A_j) \exp(-\Delta z A_j / \dot{n}) + B_j / A_j \quad (73)$$

Die Gleichungen (67) und (66) sind zwei gekoppelte lineare Gleichungen der Form:

$$\frac{dy_1}{dz} = a_{11}y_1 + a_{12}y_2; \quad \frac{dy_2}{dz} = a_{21}y_1 + a_{22}y_2$$

die in der Vektorform dargestellt werden können

$$\underline{\dot{y}}(z) = \underline{A} \underline{y}(z) \quad (74)$$

$$\begin{pmatrix} \dot{y}_1(z) \\ \dot{y}_2(z) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y_1(z) \\ y_2(z) \end{pmatrix}$$

Das Gleichungssystem kann durch Bestimmung der Eigenwerte  $\lambda_i$  mit dem Entwicklungssatz von Sylvester [39] gelöst werden.

Bestimmung der Eigenwerte:

$$\det \begin{pmatrix} a_{11} - \lambda & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} - \lambda \end{pmatrix} = 0 \quad (75)$$

$$(a_{11} - \lambda)(a_{22} - \lambda) - a_{12} a_{21} = 0$$

$$a_{11} a_{22} + \lambda^2 - \lambda(a_{11} + a_{22}) - a_{12} a_{21} = 0$$

$$\lambda^2 - \lambda(a_{11} + a_{22}) - a_{12} a_{21} + a_{11} a_{22} = 0$$

$$\lambda_{1/2} = \frac{(a_{11} + a_{22})}{2} \pm \sqrt{\frac{(a_{11} + a_{22})^2}{4} + a_{12} a_{21} - a_{11} a_{22}}$$

Der Entwicklungssatz von Sylvester besagt, dass das Gleichungssystem über die Bestimmung der Fundamentalmatrix  $\phi$  gelöst werden kann.

Die Fundamentalmatrix  $\phi$  wird wie folgt gebildet:

$$\underline{\phi}(z) = \sum_{j=1}^n e^{\lambda_j z} \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^n \frac{\lambda_i I - A}{\lambda_i - \lambda_j} \quad (76)$$

Für  $n=2$  folgt:

$$\underline{\phi}(z) = e^{\lambda_1 z} \frac{\lambda_2 I - A}{\lambda_2 - \lambda_1} + e^{\lambda_2 z} \frac{\lambda_1 I - A}{\lambda_1 - \lambda_2} \quad (77)$$

Mit

$$\frac{\lambda_1 I - A}{\lambda_1 - \lambda_2} = \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} \begin{pmatrix} \lambda_1 - a_{11} & -a_{12} \\ -a_{21} & \lambda_1 - a_{22} \end{pmatrix} \quad (78)$$

$$\frac{\lambda_2 I - A}{\lambda_2 - \lambda_1} = \frac{-1}{\lambda_1 - \lambda_2} \begin{pmatrix} \lambda_2 - a_{11} & -a_{12} \\ -a_{21} & \lambda_2 - a_{22} \end{pmatrix}$$

kann die Fundamentalmatrix  $\phi$  berechnet werden.

$$\underline{\phi}(z) = e^{\lambda_1 z} \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} \begin{pmatrix} -(\lambda_2 - a_{11}) & + a_{12} \\ a_{21} & -(\lambda_2 - a_{22}) \end{pmatrix} + e^{\lambda_2 z} \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} \begin{pmatrix} \lambda_1 - a_{11} & - a_{12} \\ - a_{21} & \lambda_1 - a_{22} \end{pmatrix} \quad (79)$$

$$\begin{aligned} \phi_{11} &= \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} \left( -e^{\lambda_1 z} (\lambda_2 - a_{11}) + e^{\lambda_2 z} (\lambda_1 - a_{11}) \right) & \phi_{12} &= \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} \left( e^{\lambda_1 z} a_{12} - e^{\lambda_2 z} a_{12} \right) \\ \phi_{21} &= \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} \left( e^{\lambda_1 z} a_{21} - e^{\lambda_2 z} a_{21} \right) & \phi_{22} &= \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} \left( -e^{\lambda_1 z} (\lambda_2 - a_{22}) + e^{\lambda_2 z} (\lambda_1 - a_{22}) \right) \end{aligned} \quad (80)$$

Für die Lösung der Gleichung (74) ergibt sich damit:

$$y_1(z) = e^{\lambda_1 z} \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} \left( -(\lambda_2 - a_{11})y_1(0) + a_{12}y_2(0) \right) + e^{\lambda_2 z} \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} \left( (\lambda_1 - a_{11})y_1(0) - a_{12}y_2(0) \right) \quad (81)$$

$$y_2(z) = e^{\lambda_1 z} \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} \left( a_{21}y_1(0) - (\lambda_2 - a_{22})y_2(0) \right) + e^{\lambda_2 z} \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} \left( -a_{21}y_1(0) + (\lambda_1 - a_{22})y_2(0) \right) \quad (82)$$

Um die Rechenzeit im Hinblick auf eine Implementierung in on-board-Systemen weiter zu verkürzen, wurde für die Anfangswertgleichung (18) eine grobe Ortsdiskretisierung in 5 Ortsschritten  $\Delta z$  gewählt. Der Einfluss der Ortsdiskretisierung auf die Rechengenauigkeit ist im Kapitel 5.1.9 dargestellt. Aufgrund der obigen analytischen Lösung stellen große Ortsschritte kein Problem dar. Für die Zeitintegration wird eine einfache explizite Lösung gewählt. Die Simulation kann daher in einem einfachen Rechenprogramm wie Excel durchgeführt werden.

## 5 Simulationsergebnisse

### 5.1 Prinzipielles Konvertierungsverhalten am Beispiel der H<sub>2</sub>-Oxidation

Um das prinzipielle Konvertierungsverhalten an einem möglichst einfachen Beispiel zu erläutern wird zunächst Wasserstoff als einziger oxidierbarer „Schadstoff“ betrachtet. Das entsprechende Motorabgas soll aus 11 mol% Wasserdampf und 12 mol% CO<sub>2</sub> in Stickstoff mit geringen Mengen H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> bestehen. Gemäß Kapitel 4.4 lauten die beiden maßgebenden Reaktionsschritte:



Die maßgebenden quasistationären Materialbilanzgleichungen für die Gasphase lauten gemäß Formel (63) und (68) aus Kapitel 4.5

$$\begin{aligned} \dot{n}_{\text{ges}} \frac{d y_{\text{H}_2}}{d z} &= - \underbrace{k_{37}(T_F, \text{MOL}) \frac{k_{37 \text{ROL}_{\text{H}_2}} \text{ROL}}{1 + k_{37 \text{ROL}_{\text{H}_2}} \text{ROL}}}_{A_{\text{H}_2} [\text{mol}_{\text{ges}} / (\text{m}^3 \text{Kat} \cdot \text{s})]} y_{\text{H}_2} + \underbrace{k_{-37}(T_F, \text{MOL}) \frac{1}{1 + k_{-37 \text{ROL}_{\text{H}_2}} \text{ROL}}}_{B_{\text{H}_2} [\text{mol}_{\text{H}_2} / (\text{m}^3 \text{Kat} \cdot \text{s})]} \\ &= -A_{\text{H}_2} y_{\text{H}_2} + B_{\text{H}_2} \end{aligned} \quad (63)$$

$$\begin{aligned} \dot{n}_{\text{ges}} \frac{d y_{\text{O}_2}}{d z} &= - \underbrace{k_{42}(T_F, \text{MOL}) \frac{k_{42 \text{ROL}_{\text{O}_2}} (1 - \text{ROL})}{1 + k_{42 \text{ROL}_{\text{O}_2}} (1 - \text{ROL})}}_{A_{\text{O}_2}} y_{\text{O}_2} + \underbrace{k_{-42}(T_F, \text{MOL}) \frac{1}{1 + k_{-42 \text{ROL}_{\text{O}_2}} (1 - \text{ROL})}}_{B_{\text{O}_2}} \\ &= -A_{\text{O}_2} y_{\text{O}_2} + B_{\text{O}_2} \end{aligned} \quad (68)$$

Die Sauerstoffspeicherbilanz (70) lautet unter den obigen Voraussetzungen

$$\frac{\text{MOL}}{V_{\text{Kat}} \cdot \text{MW}_O} \frac{\partial \text{ROL}}{\partial t} \left[ \frac{\text{mol O}}{\text{m}^3 \text{Kat} \cdot \text{s}} \right] = -A_{\text{H}_2} y_{\text{H}_2} + B_{\text{H}_2} + 2(A_{\text{O}_2} y_{\text{O}_2} - B_{\text{O}_2}) \quad (83)$$

Die Materialbilanzen (63) und (68) haben gemäß Formel (73) die analytischen Lösungen:

$$y_{\text{H}_2}(z + \Delta z) = (y_{\text{H}_2}(z) - B_{\text{H}_2} / A_{\text{H}_2}) \exp(-A_{\text{H}_2} \Delta z / \dot{n}_{\text{ges}}) + B_{\text{H}_2} / A_{\text{H}_2} \quad (84)$$

$$y_{\text{O}_2}(z + \Delta z) = (y_{\text{O}_2}(z) - B_{\text{O}_2} / A_{\text{O}_2}) \exp(-A_{\text{O}_2} \Delta z / \dot{n}_{\text{ges}}) + B_{\text{O}_2} / A_{\text{O}_2} \quad (85)$$

Die Sauerstoffspeicherbilanz (83) hat für einen (kleinen) Zeitschritt  $\Delta t$  die explizite Lösung

$$\text{ROL}(t + \Delta t) = \text{ROL}(t) + (-A_{\text{H}_2} y_{\text{H}_2} + B_{\text{H}_2} + 2(A_{\text{O}_2} y_{\text{O}_2} - B_{\text{O}_2})) \Delta t \frac{V_{\text{Kat}} \cdot \text{MW}_O}{\text{MOL}} \quad (86)$$



### 5.1.1 Einfluss unterschiedlicher Reaktionsschritte bei periodischem Lambda-Betrieb

Im Folgenden soll exemplarisch gezeigt werden, wie sich unterschiedliche Reaktionsannahmen auf die berechneten Konzentrations- und Lambda-Verläufe auswirken. Für den  $\lambda$ -Wert gilt in diesem Fall gemäß Formel (2).

$$\lambda = \frac{2y_{O_2} + 2y_{CO_2} + y_{H_2O}}{y_{H_2} + 2y_{CO_2} + y_{H_2O}} = \frac{2y_{O_2} + 0,35}{y_{H_2} + 0,35} \quad (87)$$

Dabei wurde von einem typischen Motorabgas mit 11 mol% H<sub>2</sub>O und 12 mol% CO<sub>2</sub> ausgegangen. Außerdem wird vorausgesetzt, dass der Wasserstoffgehalt des Abgases bei  $y_{H_2} = 1\%$  konstant bleibt und sich der Sauerstoffgehalt periodisch zwischen  $y_{O_2} = 0,85\%$  und  $0,15\%$  ändert. Das entspricht gemäß Formel (87) einer  $\lambda$ -Änderung zwischen 0,98 und 1,02. Die folgenden Ergebnisse beziehen sich somit auf einen  $\lambda$ -geregelten Betrieb, bei dem sich das Motorabgas periodisch und sprunghaft zwischen diesen beiden Werten ändert.

Die folgenden Simulationen wurden mit den nachstehenden Parametern durchgeführt. Sie orientieren sich an den Parametern, die bei der im Kapitel 6 beschriebenen Anpassung von Simulationsrechnungen an Messungen ermittelt wurden.

Temperatur [°K]	Abgasmolstrom [mol/(m <sup>2</sup> s)]	Katalysatorlänge [mm]	Zulaufmolbrüche $y_j$ in N <sub>2</sub> jeweils fett / mager	MOL [mg]
720	95	80	O <sub>2</sub> : 0,0085 / 0,0015 H <sub>2</sub> : 0,01 / 0,01	1,5

Tabelle 2: Betriebsparameter für das Beispiel der Wasserstoffoxidation

	$k_j(573K)$ [mol/m <sup>3</sup> /s]	Aktivierungstemperatur $E_j/R$ [K]	$k_{ROLj}$ [-]
H <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O: Hinreaktion (37)	800	8000	2
H <sub>2</sub> O → H <sub>2</sub> + OSP: Rückreaktion (-37)	0,53	8000	2
O <sub>2</sub> → OSP: Hinreaktion (42)	666	8000	6
OSP → O <sub>2</sub> : Rückreaktion (-42)	0,26	8000	2

Tabelle 3: Reaktionsparameter für das Beispiel der Wasserstoffoxidation

## 5.1.2 Reaktionsumsatz als Funktion von ROL und Temperatur

Geht man in jedem Katalysatorabschnitt  $\Delta z$  von einem darüber gemittelten ROL-Wert und einer konstanten Temperatur aus, so sind  $A_j$  und  $B_j$  abschnittsweise konstant und die resultierenden linearen Materialbilanzen (63), (68) lassen sich mittels Glg. (73) analytisch lösen. Somit kann auch der abschnittsweise Konzentrationsverlauf von Wasserstoff und Sauerstoff,  $y_{H_2}(z)$  und  $y_{O_2}(z)$  explizit berechnet werden. Es wurden die  $k_{ROLj}$ -Werte entsprechend der Tabelle 3 verwendet.

$$A_{H_2}/k_{37} = \frac{k_{37ROL_{H_2}} \cdot ROL}{1 + k_{37ROL_{H_2}} \cdot ROL} \text{ und } A_{O_2}/k_{42} = \frac{k_{42ROL_{O_2}} (1 - ROL)}{1 + k_{42ROL_{O_2}} (1 - ROL)}$$

und

$$B_{H_2}/k_{-37} = \frac{1}{1 + k_{-37ROL_{H_2}} \cdot ROL} \text{ und } B_{O_2}/k_{-42} = \frac{1}{1 + k_{-42ROL_{O_2}} (1 - ROL)}$$

sind exemplarisch in Abbildung 40 und Abbildung 41 dargestellt. Wie sich ihr Verlauf bei einer Veränderung der  $k_{ROL}$  Werte ändert, wurde in der Abbildung 37 und der Abbildung 38 dargestellt. Es wird vorausgesetzt, dass  $k_{37ROL_{H_2}}$  und  $k_{42ROL_{O_2}}$  nicht von der Temperatur abhängen. Eine Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius gemäß Glg. (62) mit den in Tabelle 3 vermerkten Werten von  $E/R$  und  $k_j(300^\circ C)$  wird nur in den Geschwindigkeitskonstanten  $k_{37}$  und  $k_{42}$  berücksichtigt.

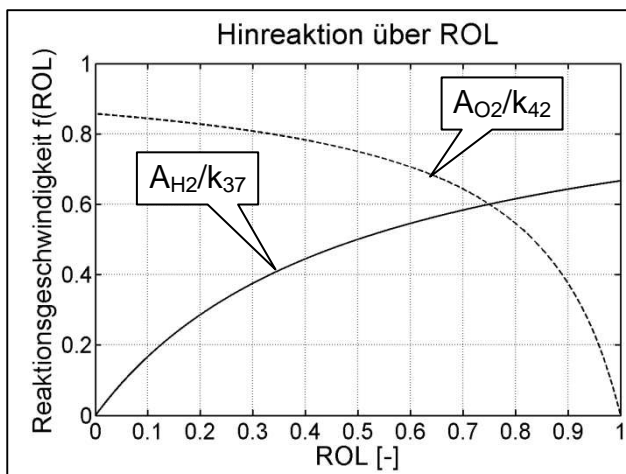


Abbildung 40: Verlauf der Terme  $A_{H_2}/k_{37}$  und  $A_{O_2}/k_{42}$  über ROL

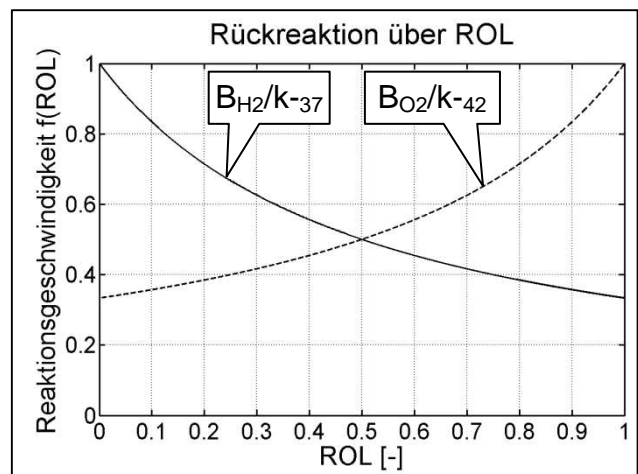


Abbildung 41: Verlauf der Terme  $B_{H_2}/k_{-37}$  und  $B_{O_2}/k_{-42}$  über ROL

Wäre ROL wie bei der qualitativen Betrachtung im Kapitel 3 über  $z$  konstant, so würde die Lösung der Materialbilanzgleichungen (63), (68) mit den Parameterwerten von Tabelle 3 und unter Vernachlässigung von Rückreaktionen ( $k_{-37}=k_{-42}=0$ ) zu Umsatzverläufen gemäß Abbildung 42 führen.

Dabei ist der Reaktionsumsatz  $X_j$  (oder die Konvertierung) der Komponente  $j$  definiert als:

$$X_j = (y_j(z=0) - y_j(z=L)) / y_j(z=0) \quad (88)$$

Die Ergebnisse zeigen, dass ein Temperaturniveau über 700K erforderlich ist, um in einem ausreichend breiten Bereich von ROL-Werten nahezu Vollumsatz ( $X_j = 1$ ) für beide Reaktionen zu erreichen. Das deckt sich mit den Aussagen des qualitativen Modells von Kapitel 3.

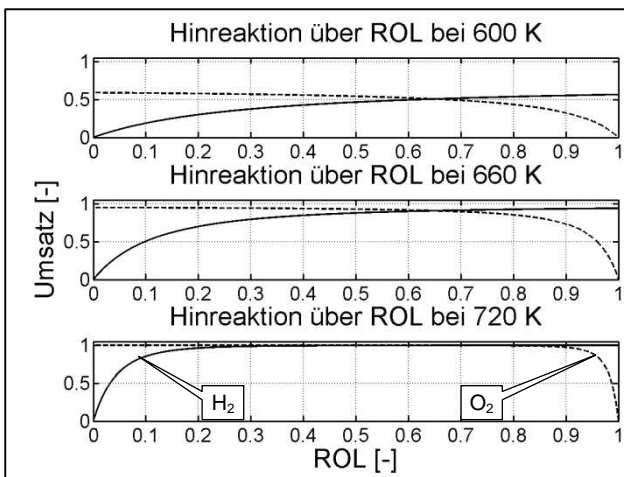


Abbildung 42: Umsatzverläufe der Hinreaktion von  $H_2$  (durchgezogen) und  $O_2$  (gestrichelt) in einem Katalysator gemäß Tabelle 3 in Abhängigkeit von Temperatur und einem ortskonstanten ROL-Wert

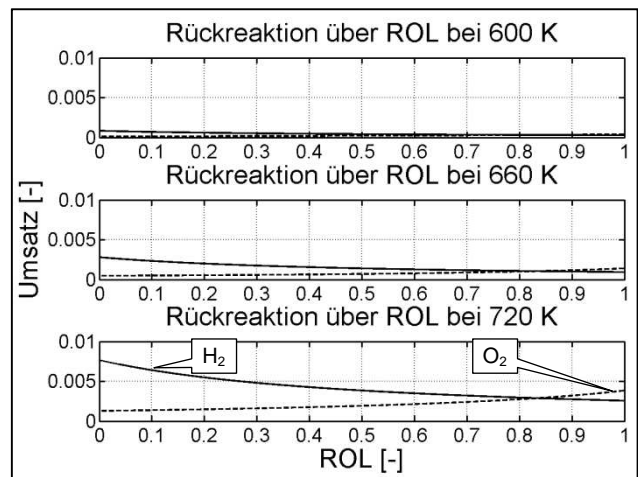


Abbildung 43: Umsatzverläufe der Rückreaktion von  $H_2$  (durchgezogen) und  $O_2$  (gestrichelt) in einem Katalysator gemäß Tabelle 3 in Abhängigkeit von Temperatur und einem ortskonstanten ROL-Wert.

Wie bereits erwähnt, stellt sich aber in der Realität ein mit Zeit und Ort veränderliches  $ROL(z,t)$ -Profil ein, wenn der Katalysator mit einem periodisch veränderlichen  $\lambda$ -Wert betrieben wird. Dazu muss zusätzlich zu den beiden Gasbilanzen über  $z$  auch die Sauerstoffspeicherbilanz (83) über  $t$  gelöst werden. Die nachfolgenden Simulationsergebnisse wurden mit dem Zweischnittverfahren von Abbildung 39 ermittelt. Dabei wird nacheinander der Einfluss der Sauerstoffspeichkapazität  $MOL$  sowie der Beitrag der beiden Rückreaktionen auf das Reaktionsverhalten untersucht. Dazu wird der Katalysator in fünf aufeinander folgende Scheiben unterteilt und die Konzentrations-/ Zeitverläufe in jeder Scheibe werden berechnet. Die Veränderung der Ortsprofile über allen fünf Scheiben wird zu verschiedenen Zeitpunkten dargestellt.

### 5.1.3 Reaktionsverhalten ohne Sauerstoffspeicher bei 720 K

Setzt man im Reaktionsmodell Glg. (63) - (83) die Sauerstoffspeicherkapazität auf den sehr kleinen Wert von  $MOL = 0,001 \text{ mg}$  so kann man Glg. (83) als quasistationär ansehen. Das heißt, dass ROL sehr schnell der sich sprunghaft ändernden Sauerstoffzulaufkonzentration folgt und sich gemäß Abbildung 45 bei  $\lambda > 1$  nur in den ersten Kat-Elementen geringfügig unter 1 und bei  $\lambda < 1$  geringfügig über 0 einstellt.

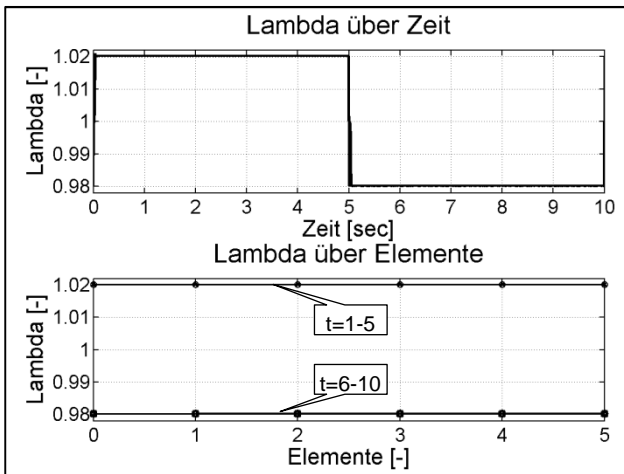


Abbildung 44: Lambda über Ort und Zeit bei vernachlässigbarem Sauerstoffspeicher bei 720K

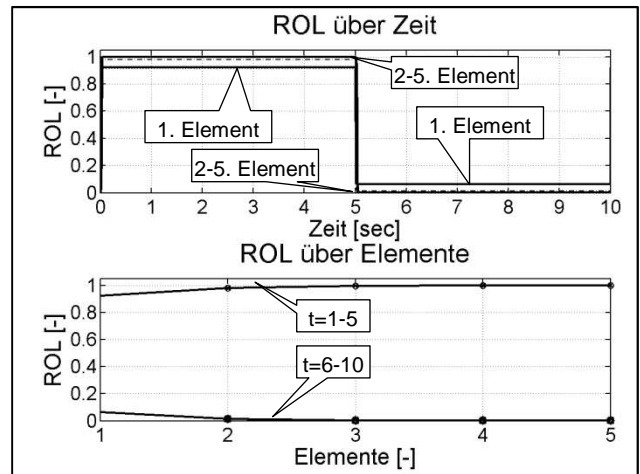


Abbildung 45: ROL über Ort und Zeit bei vernachlässigbarem Sauerstoffspeicher bei 720K

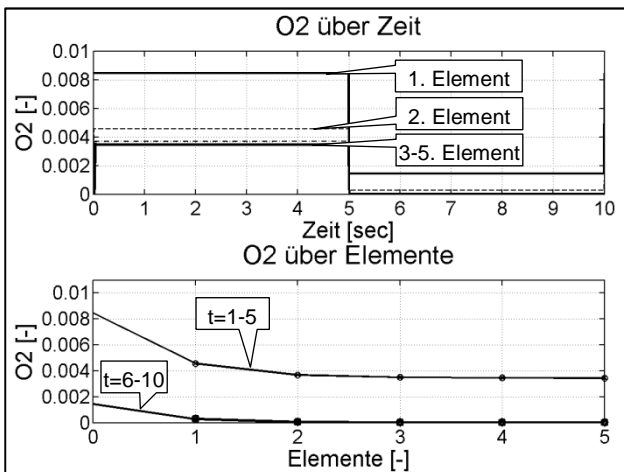


Abbildung 46: Molenbruch von Sauerstoff über Ort und Zeit bei vernachlässigbarem Sauerstoffspeicher bei 720K

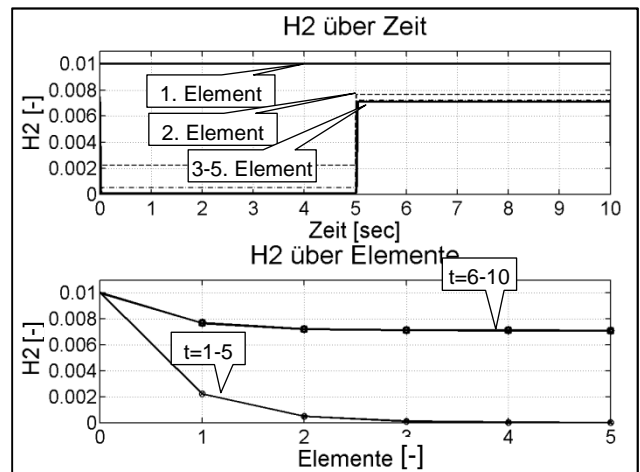


Abbildung 47: Molenbruch von Wasserstoff über Ort und Zeit bei vernachlässigbarem Sauerstoffspeicher bei 720K

Dann folgen die Konzentrationsprofile von  $H_2$  und  $O_2$  der geänderten  $O_2$ -Zulaufkonzentration gemäß Abbildung 46 und Abbildung 47 sprunghaft, so dass Was-

serstoff bereits mit Beginn der Fettphase und Sauerstoff mit Beginn der Magerphase durchbricht. Dies entspricht dem Verhalten eines Edelmetallkatalysators ohne wirksamen Sauerstoffspeicher.

### 5.1.4 Reaktionsverhalten mit Sauerstoffspeicher ohne Rückreaktionen bei 720 K

Berücksichtigt man als nächstes den Sauerstoffspeicher unter Vernachlässigung der Rückreaktionen (-37) und (-42), so sind alle Terme  $B_i$  in Glg. (63) bis (68) gleich Null.

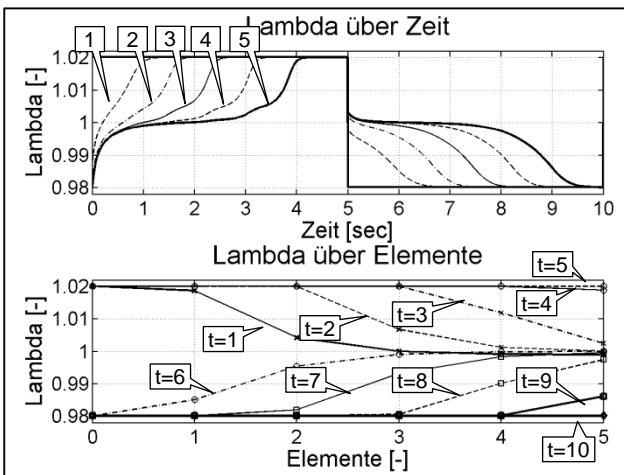


Abbildung 48: Lambda über Ort und Zeit ohne Rückreaktionen bei 720K

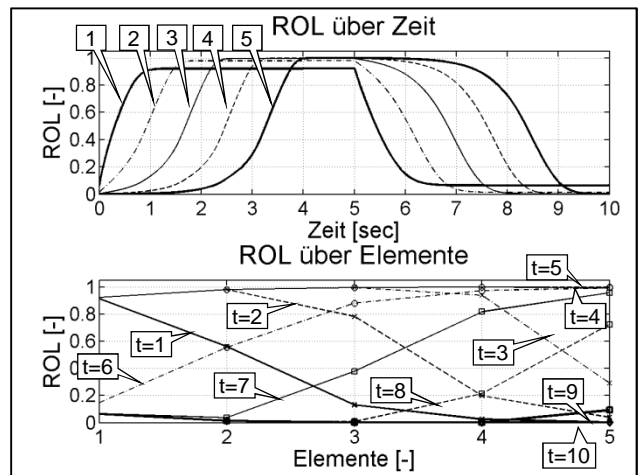


Abbildung 49: ROL über Ort und Zeit ohne Rückreaktionen bei 720K

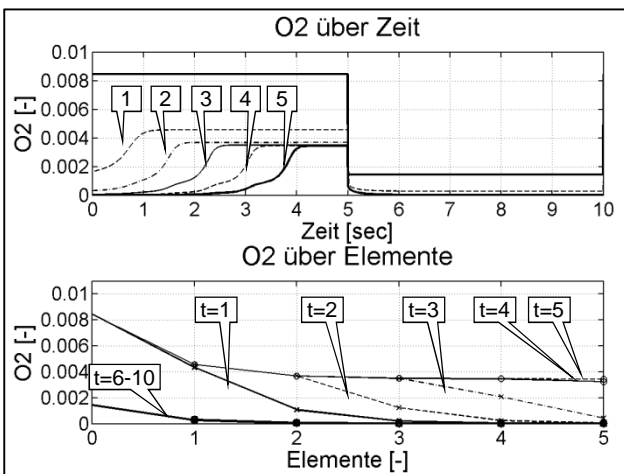


Abbildung 50: Molenbrüche von Sauerstoff über Ort und Zeit ohne Rückreaktion bei 720K

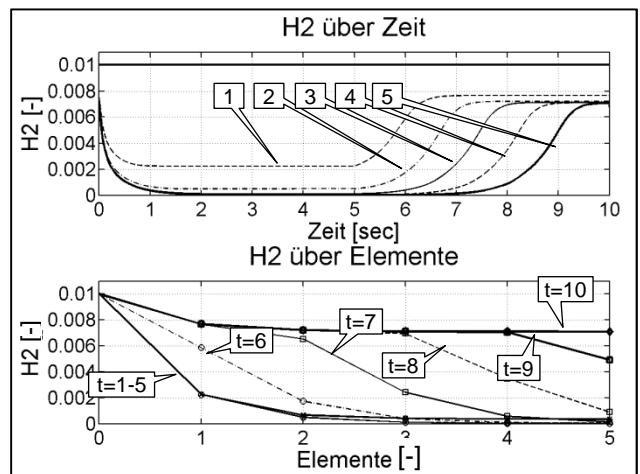


Abbildung 51: Molenbrüche von Wasserstoff über Ort und Zeit ohne Rückreaktion bei 720K

Jetzt springt das ROL-Profil nicht mehr mit jedem  $\lambda$ -Wechsel auf einen neuen Wert, vielmehr läuft mit jedem  $\lambda$ -Wechsel gemäß Abbildung 49 eine ROL-Front durch den Katalysa-

tor, in der die relative Sauerstoffbeladung des Katalysators auf einen Wert nahe 1 ansteigt oder auf nahe 0 abfällt. Im Gegensatz zu Abbildung 44 nimmt jetzt der Sauerstoffspeicher bei  $\lambda > 1$  den überschüssigen Sauerstoff auf und gibt ihn bei  $\lambda < 1$  wieder ab, sodass der  $\lambda$ -Wert (87) nach Kat in Abbildung 48 lange auf dem Wert  $\lambda = 1$  verbleibt und nur mit dem Frontdurchbruch am Ende der Periode auf den jeweiligen Zulaufwert ansteigt bzw. abfällt. Dieses Verhalten entspricht dem bereits im Kapitel 3.1 qualitativ diskutierten Verlauf. Parallel zu der Wanderung der ROL-Front verändern sich auch die Profile der  $O_2$ - und  $H_2$ -Konzentrationen in Abbildung 50 und Abbildung 51, da die Wasserstoffoxidation nur mit dem als ROL gespeicherten Sauerstoff abläuft. Dabei bricht Wasserstoff bzw. Sauerstoff erst am Ende der jeweiligen Halbperiode (nach 4 bzw. 9 sec) durch. Nach dem Durchbruch stellen sich die gleichen Konzentrationsprofile wie in Abbildung 46 und Abbildung 47 ein.

### **5.1.5 Reaktionsverhalten mit Sauerstoffspeicher und $H_2$ -Rückreaktion bei 720 K**

Im nächsten Schritt soll zusätzlich die Rückreaktion der Wasserstoffoxidation (-37), d. h. die Wasserspaltung bei weitgehend entleertem Sauerstoffspeicher, berücksichtigt werden. Das bedeutet, dass im Modell  $B_{H_2}$  gemäß Glg. (63) mitberücksichtigt wird, während in Glg. (68) weiterhin  $B_{O_2} = 0$  bleibt.

Würde die Wasserspaltung als katalysierte Gasphasenreaktion ablaufen, so hätte sie keinen Einfluss auf den  $\lambda$ -Wert, denn es würden äquivalente Mengen an  $O_2$  und  $H_2$  erzeugt. Weil der Sauerstoffspeicher aber den Sauerstoff gemäß der Rückreaktion (-37) einlagert, wird er der Gasphase entzogen. Dieses Sauerstoffdefizit in der Gasphase führt im Vergleich zur Abbildung 48 in der Abbildung 52 zu einem deutlich verzögerten  $\lambda$ -Anstieg in den hinteren Elementen (4), (5) zwischen 1 bis 3 sec. Gleichzeitig ist eine schnellere Aufladung des ROL Speichers zu beobachten. Das heißt, dass der Katalysator trotz mageren Zulaufbedingungen weiterhin ein fettes (wasserstoffreiches) Abgas emittiert. Das ist an dem  $H_2$ -Ortsprofil ( $t = 1$  sec) in Abbildung 55 gut zu erkennen.

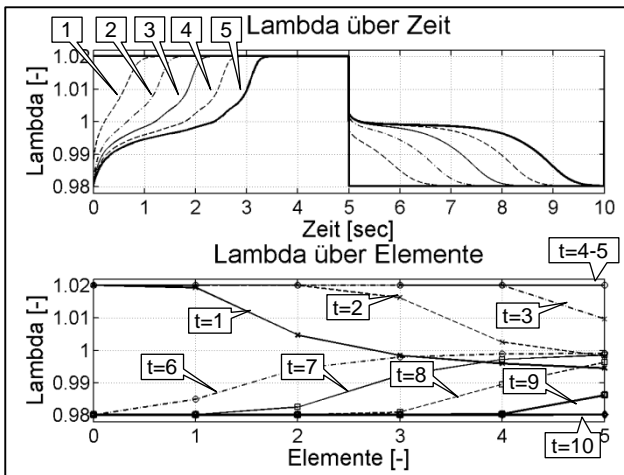


Abbildung 52: Lambda über Ort und Zeit mit Berücksichtigung der Wasserspaltung bei 720K

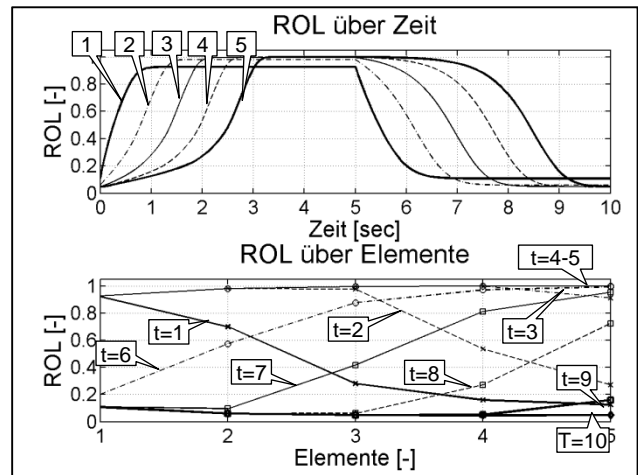


Abbildung 53: ROL über Ort und Zeit mit Berücksichtigung der Wasserspaltung bei 720K

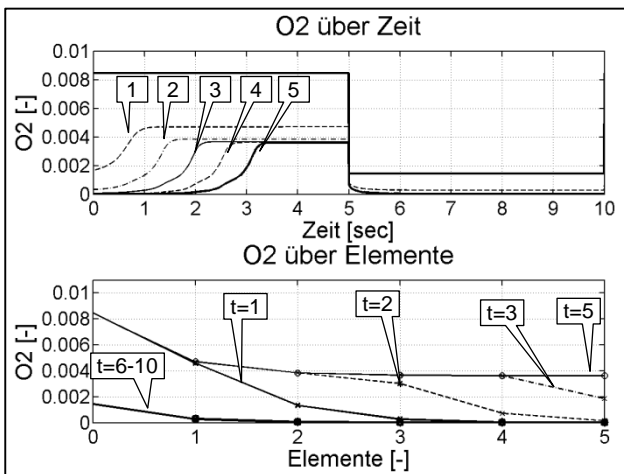


Abbildung 54: Molenbrüche von Sauerstoff über Ort und Zeit mit Berücksichtigung der Wasserspaltung bei 720K

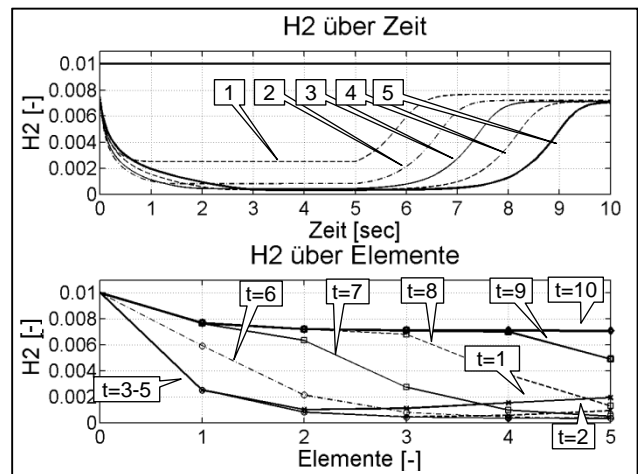


Abbildung 55: Molenbrüche von Wasserstoff über Ort und Zeit mit Berücksichtigung der Wasserspaltung bei 720K

### 5.1.6 Reaktionsverhalten mit zusätzlicher Berücksichtigung der Abgabe von Speichersauerstoff bei 720 K

Wird in den Modellgleichungen auch die Rückreaktion der Sauerstoffspeicherung ( $B_{O_2}$ ) aktiviert, so findet gemäß Abbildung 38 b mit Annäherung an  $ROL \rightarrow 1$  eine Abgabe von Speichersauerstoff an die Gasphase statt. Dadurch sinkt die maximale Sauerstoffbeladung in der Magerphase etwas ab. Zu Beginn der Fettphase dagegen verbleibt der  $\lambda$ -Wert (87) zunächst noch etwas länger im Magerbereich, d. h. trotz fetten Zulaufbedingungen emittiert der Katalysator noch Magergas. Ursache ist die Rückreaktion der

Sauerstoffspeicherung bei der zunächst noch hohen ROL-Beladung am Katalysatortende und der dort sehr niedrigen Sauerstoffkonzentration in der Gasphase. Sie liefert Sauerstoff und verzögert damit ein Absinken auf  $\lambda_{TP} = 1$ . Dieser Effekt ist nicht besonders ausgeprägt. Er ist aber anhand des Vergleiches der Sauerstoffablaufkonzentrationen nach 5 sec von Abbildung 54 und Abbildung 58 zu erkennen.

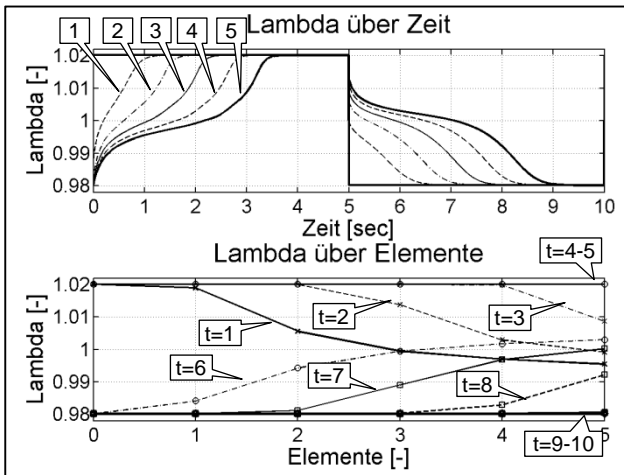


Abbildung 56: Lambda über Ort und Zeit mit zusätzlicher Berücksichtigung der Abgabe von Speichersauerstoff bei 720K

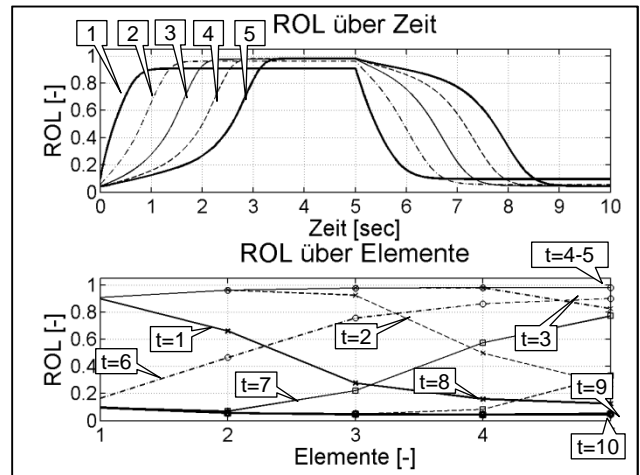


Abbildung 57: ROL über Ort und Zeit mit zusätzlicher Berücksichtigung der Abgabe von Speichersauerstoff bei 720K

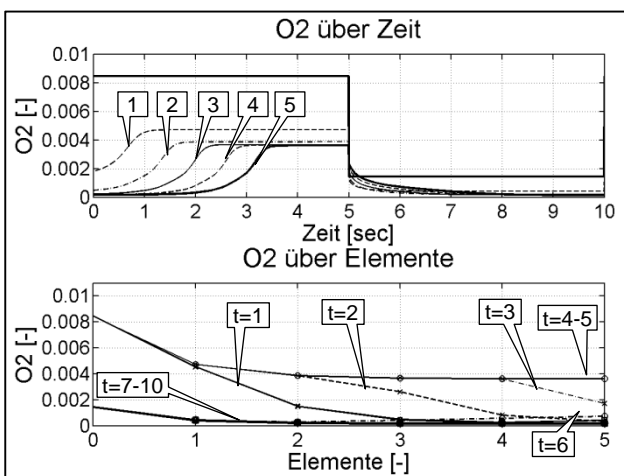


Abbildung 58: Molenbrüche von Sauerstoff über Ort und Zeit mit zusätzlicher Berücksichtigung der Abgabe von Speichersauerstoff bei 720K

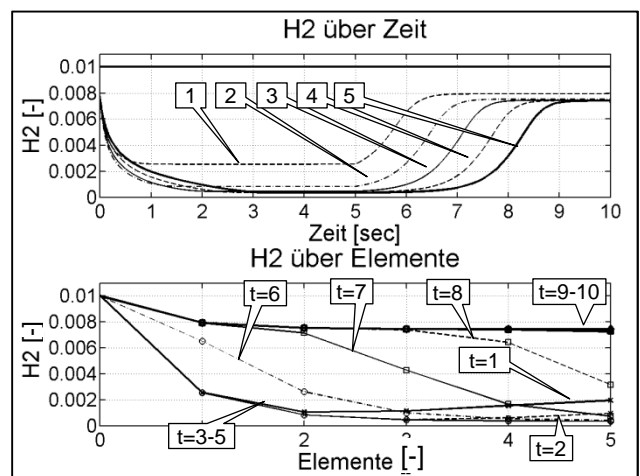


Abbildung 59: Molenbrüche von Wasserstoff über Ort und Zeit mit zusätzlicher Berücksichtigung der Abgabe von Speichersauerstoff bei 720K

### 5.1.7 Einfluss einer Temperaturabsenkung

Bei der bisher betrachteten Temperatur von 720K laufen alle betrachteten Reaktionen mit ausreichender Geschwindigkeit ab. In den folgenden Simulationen werden die Auswirkungen



gen einer zunehmenden Temperaturabsenkung dargestellt. Wie bereits anhand der vereinfachten Betrachtung von Abbildung 42 gezeigt, wirkt sich eine Temperaturabsenkung deutlich auf den Umsatz der Wasserstoffoxidation und der Sauerstoffeinspeicherung aus. In gleicher Weise sind aber auch die Wasserspaltung und die Sauerstoffabgabe betroffen. Eine deutliche Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeiten ist bereits bei einer Absenkung auf 660K zu beobachten, so dass weniger Sauerstoff und weniger Wasserstoff umgesetzt werden. Der Effekt, dass der Katalysator mit einem überstöchiometrischen (fetten) Gemisch beaufschlagt wird, jedoch ein understöchiometrisches (mageres) Gemisch emittiert, ist an dem  $\lambda$ -Profilen  $t=1$  sec von Abbildung 60 noch deutlich zu erkennen.

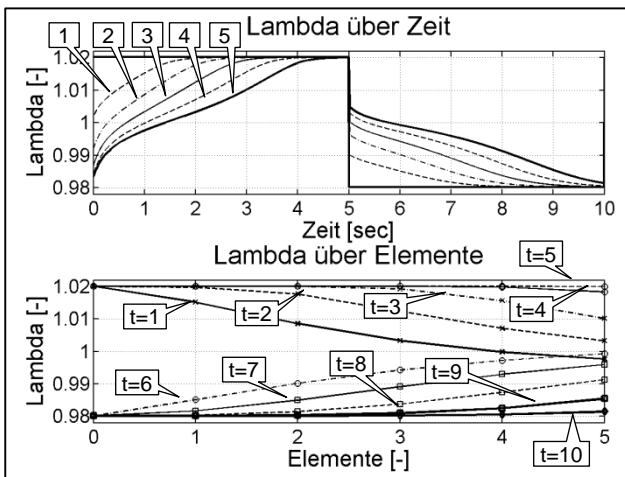


Abbildung 60: Lambda über Ort und Zeit des vollständigen Modells bei 660K

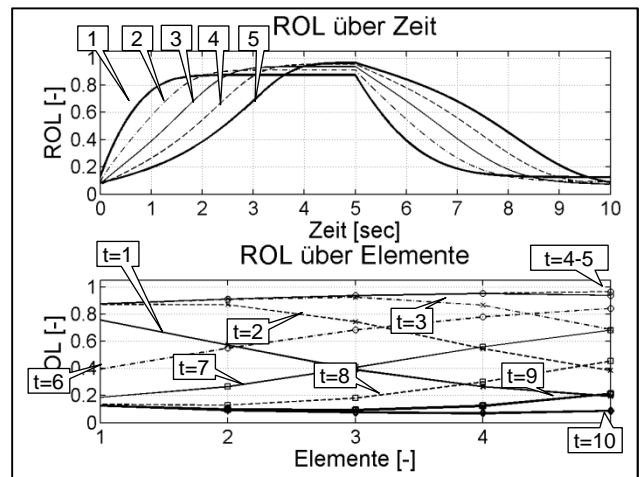


Abbildung 61: ROL über Ort und Zeit des vollständigen Modells bei 660K

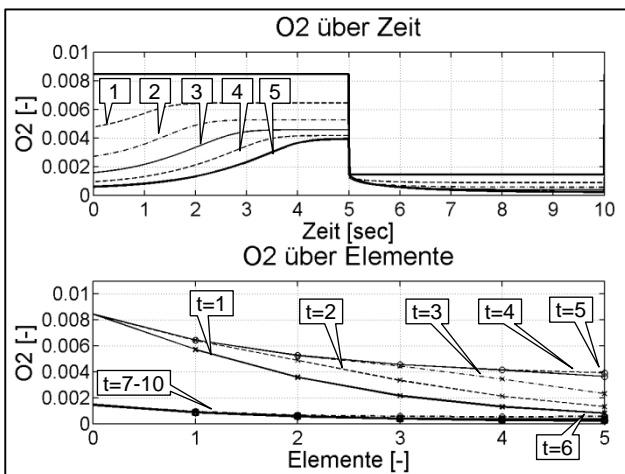


Abbildung 62: Molenbrüche von Sauerstoff über Ort und Zeit des vollständigen Modells bei 660K

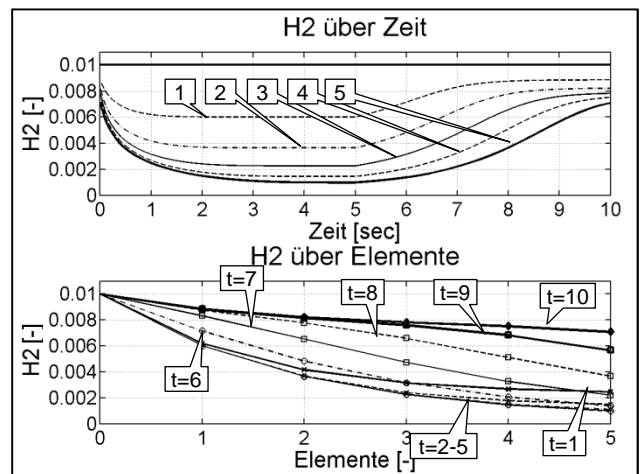


Abbildung 63: Molenbrüche von Wasserstoff über Ort und Zeit des vollständigen Modells bei 660K

Der umgekehrte Vorgang, die Beaufschlagung mit einem understöchiometrischen Gemisch, und die Emittierung eines überstöchiometrischen Gemischs, ist bei  $t=6$  sec nur

noch sehr schwach sichtbar. Die Sauerstoffeinspeicherung gemäß Abbildung 62 und die Wasserstoff-Abreaktion gemäß Abbildung 63 laufen im Vergleich zu 720K bereits deutlich verzögert ab, führen in den Magerperioden aber immer noch zu deutlichen H<sub>2</sub> Umsätzen. Bei 600 K sind Sauerstoffeinspeicherung und Wasserstoffoxidation gemäß Abbildung 66 und Abbildung 67 weiter reduziert. Wie Abbildung 64 zeigt, sind die Effekte der Rückreaktionen nicht mehr zu beobachten, so dass der  $\lambda_{TP}$ -Wert (87) mit jedem Wechsel des Zulaufwertes direkt ins Fette und Magere springt. Dieses temperaturabhängige Verhalten ist für die Katalysatordiagnose von Bedeutung. Im Fahrzeug wird der Lambdaverlauf nach dem Katalysator nur mit einer binären Lambdasonde erfasst. Auf den Verlauf der binären Sondenspannung nach dem Katalysator wird im Folgenden eingegangen.

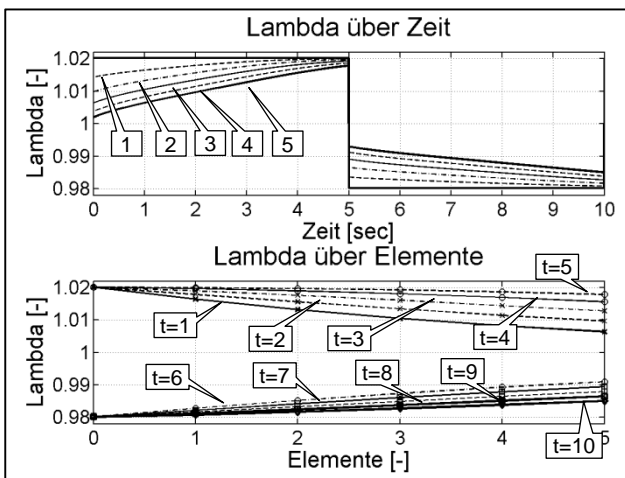


Abbildung 64: Lambda über Ort und Zeit des vollständigen Modells bei 600K

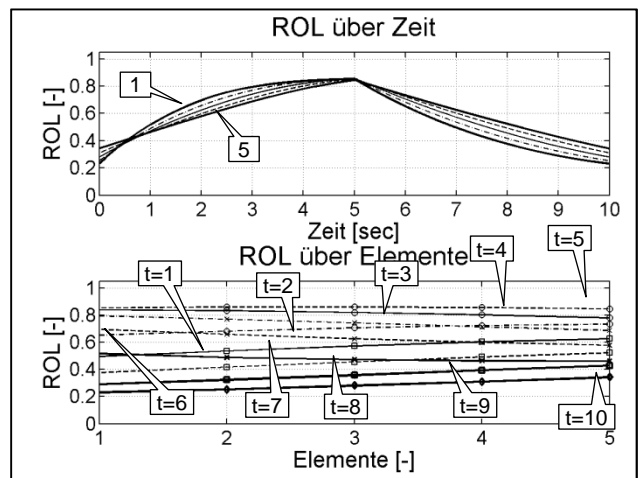


Abbildung 65: ROL über Ort und Zeit des vollständigen Modells bei 600K

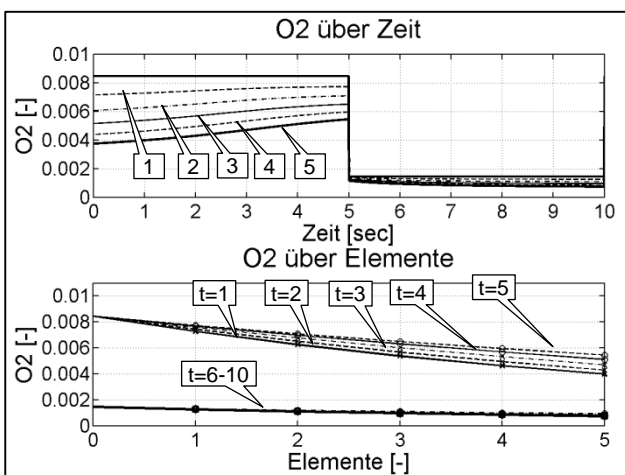


Abbildung 66: Molenbrüche von Sauerstoff über Ort und Zeit des vollständigen Modells bei 600K

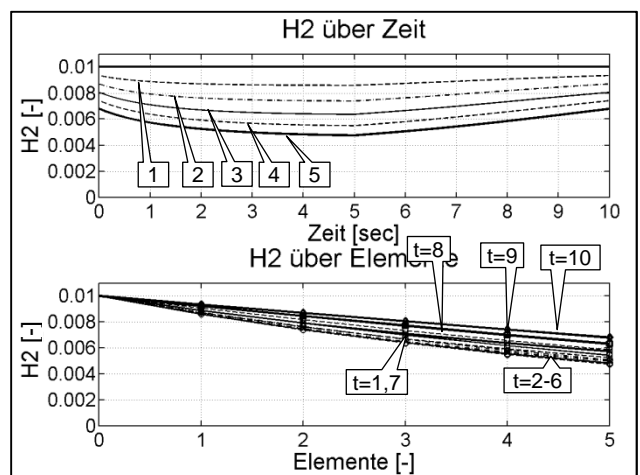


Abbildung 67: Molenbrüche von Wasserstoff über Ort und Zeit des vollständigen Modells bei 600K

## 5.1.8 Einfluss von Temperatur und Rückreaktionen auf die OSC-Messung

Im Kapitel 3.3 wurde bereits auf die On-Line-Bestimmung der Sauerstoffspeicherkapazität im Motorbetrieb eingegangen. Dazu wird folgend die dort abgeleitete Glg. (16) benutzt::

$$M_{O_2} [g] \approx 0,23 \int_{t_3}^{t_4} \frac{(\lambda_{ein} - 1)}{\lambda_{ein}} \dot{M}_{Luft zu} dt$$

Bei den diesen Berechnungsbeispielen zugrunde liegenden Katalysatorabmessungen, einem Abgasmolstrom von 95 mol/(m<sup>2</sup> sec) und einem Lambdahub von ± 2 %, ergibt sich ein Sauerstoffmassenfluss M<sub>O<sub>2</sub></sub> von ca. 0,5 mg/sec. Da in den Berechnungen gemäß Kapitel 5.1.1 ein MOL-Wert von 1.5 mg verwendet wurde, folgt für die Befüllung des Sauerstoffspeichers mit einem Lambdahub von 2 % eine Zeit von ca. 4 Sekunden, die auch dem Zeitpunkt des λ- oder ROL-Durchbruchs in Abbildung 48 (ohne Rückreaktionen) entspricht. Das Verfahren der OSC-Messung wurde bereits im Kapitel 3.3.1 erläutert. Erfolgt die Messung der Sauerstoffspeicherkapazität in der mageren Halbperiode, so ist die untere Integrationsgrenze t<sub>3</sub> in Glg. (16) gleich dem Zeitpunkt des Beginns der Magerphase, die obere Integrationsgrenze t<sub>4</sub> entspricht dem Zeitpunkt, an dem die Spannung der Nachkatsonde unter eine Grenze von z. Bsp. 450 mV abgefallen ist.

Wie in Abbildung 68 erkennbar, vergehen bei T = 720K bis zum Sondensprung unter 450 mV ca. 2,4 Sekunden, woraus sich nach Formel (16) ein errechneter OSC- Wert von ca. 0,9 mg ergeben würde. Das deckt sich mit der Aussage von Kapitel 3.3.1. Dort wurde herausgestellt, dass der gemessene OSC-Wert stets niedriger als der MOL Wert ist.

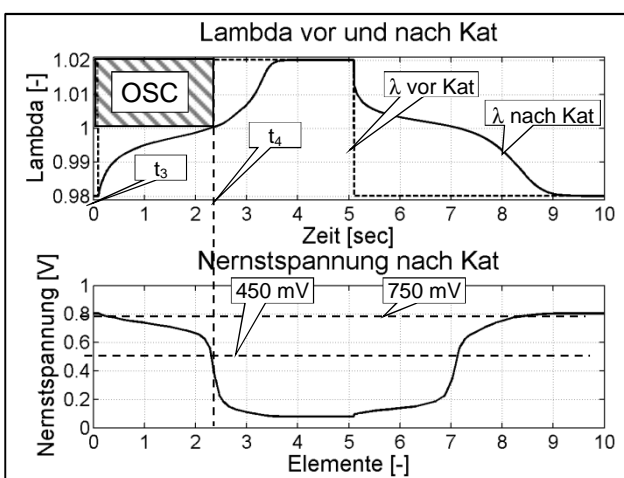


Abbildung 68: Verlauf von Lambda und Sondenspannung gemäß Abbildung 56 zur Bestimmung des OSC-Wertes bei 720 K

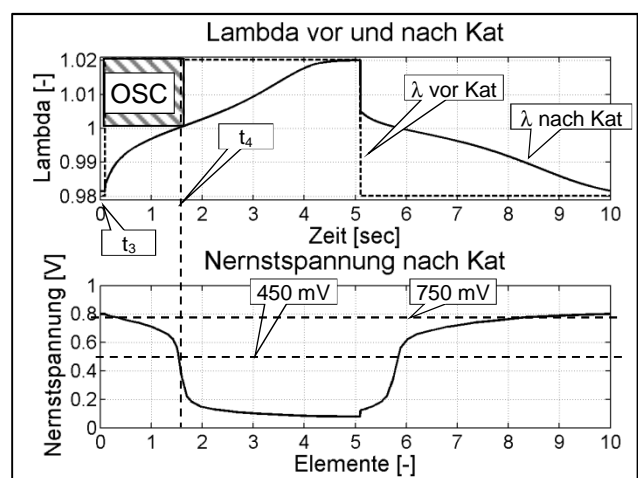


Abbildung 69: Verlauf von Lambda und Sondenspannung gemäß Abbildung 60 zur Bestimmung des OSC-Wertes bei 660 K

Allerdings hängt der gemessene OSC-Wert auch von der Messtemperatur ab. Wie Abbildung 69 zeigt, vergeht bei der Absenkung der Temperatur auf 660 K zum Sondensprung nur ein Zeitraum ca. 1,7 Sekunden, woraus sich eine Sauerstoffspeicherkapazität von ca.  $OSC=0,64$  mg berechnen würde. Und wie Abbildung 70 zeigt, ist bei einer weiteren Temperatursenkung auf 600 K kein Sauerstoffspeicher messbar. Daraus folgt, dass eine OSC-Messung nur bei ausreichend hohen Temperaturen

(> 700K) sinnvoll ist. Da die Rückreaktionen (-37) und (-42) je nach Katalysatorformulierung und Alterung des Katalysators unterschiedlich stark ausfallen, können auch sie das Ergebnis der OSC-Messung beeinflussen. Dazu sind in Abbildung 71 und Abbildung 72 die entsprechenden Flächen mit Rückreaktion gemäß Glg. (15) und unter Vernachlässigung der Rückreaktion gemäß Glg. (16) aufgetragen. Dabei sind drei Aspekte zu berücksichtigen:

**Erstens:** Durch die Rückreaktionen wird der Lambdaverlauf nach dem Katalysator beeinflusst. Dies ist direkt nach der Lambdaumschaltung besonders deutlich zu erkennen. Welcher Einfluss sich dadurch für die OSC Messung ergibt, ist anhand der schraffierten Flächen zu sehen. Im Fahrzeug ist mangels einer Breitbandsonde die Lambdamessung nach dem Katalysator nicht möglich, somit wird bei der OSC Bestimmung die Fläche unterhalb von  $\lambda=1$  von  $t_3$  bis  $t_4$  in Abbildung 71 und Abbildung 72 vernachlässigt. Diese Fläche ist in Abbildung 71 (mit Rückreaktion) stärker ausgeprägt als in Abbildung 72 (ohne Rückreaktion).

**Zweitens:** Die den MOL Werten proportionalen Flächen entsprechen den gesamten fett umrandeten Flächen zwischen dem Lambdawert vor dem Katalysator und dem Lambdawert nach dem Katalysator. Da beide Fälle (Abbildung 71 mit und Abbildung 72 ohne Rückreaktionen) mit dem gleichen MOL-Wert berechnet wurden, müssen die beiden Flächen trotz des unterschiedlichen Kurvenverlaufs gleich sein. Die Rückreaktionen beeinflussen also den MOL-Wert nicht.

**Drittens:** Die Rückreaktionen beeinflussen aber den Zeitpunkt und den Gradienten des  $\lambda=1$ - Durchgangs nach Katalysator. Dieser Effekt ist während der Magerperiode weniger stark als während der Fettperiode ausgeprägt.

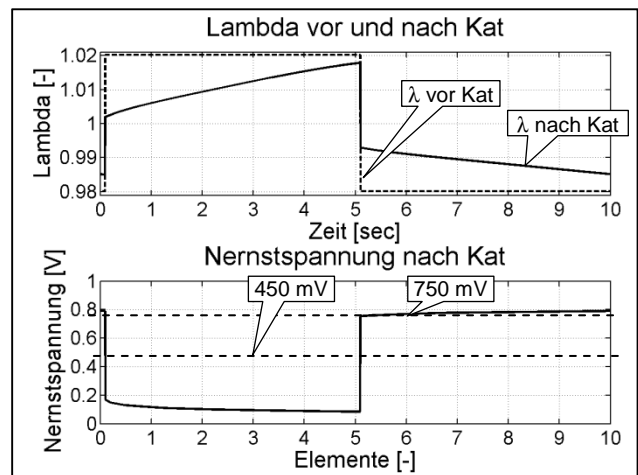


Abbildung 70: Verlauf von Lambda und Sondenspannung gemäß Abbildung 64 zur Bestimmung des OSC-Wertes bei 600 K

Deshalb wird im Fahrzeug die Sauerstoffeinspeicherkapazität und nicht die Sauerstoffauspeicherkapazität gemessen. Sowohl in Abbildung 71 als auch in Abbildung 72 unterschreitet die Nernstspannung während der Magerperiode annähernd zum gleichen Zeitpunkt die Spannungsschwelle von 450 mV, jedoch mit einem anderen Signalgradienten. Auf diesen Effekt wird noch näher im Kapitel 5.3 eingegangen.

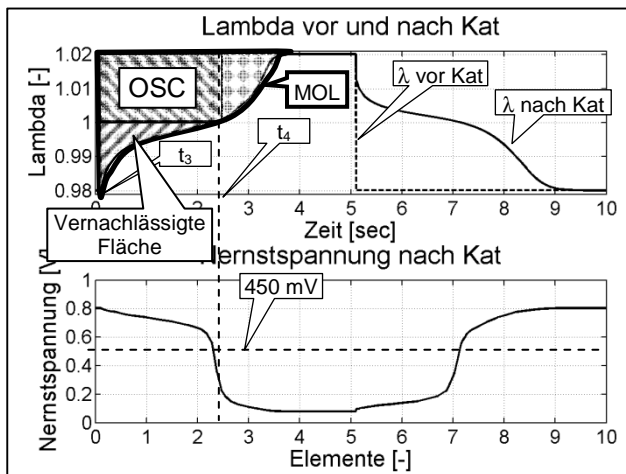


Abbildung 71: Bestimmung des OSC- und des MOL-Wertes mit Rückreaktionen (720K)

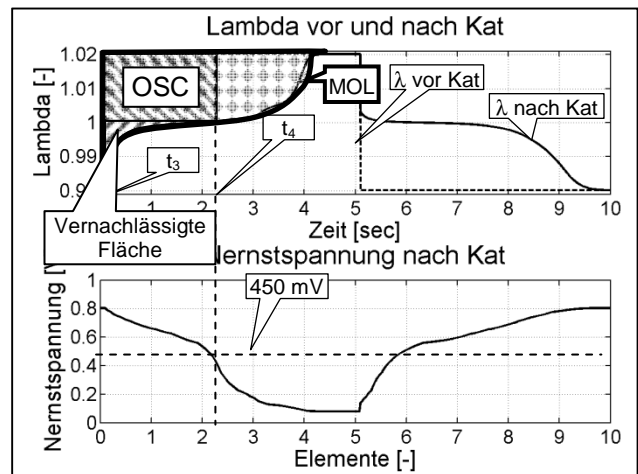


Abbildung 72: Bestimmung des OSC- und des MOL-Wertes ohne Rückreaktionen (720K)

### 5.1.9 Variation der Zellenanzahl der axialen Ortsdiskretisierung

Die bisherigen Simulationsergebnisse wurden mit einer vergleichsweise groben Ortsdiskretisierung von 5 Zellen durchgeführt. Die Konzentrationsänderungen der Gaskomponenten werden unter der Annahme von mittleren ROL-Werten in jeder Zelle mittels der Gleichungen (84) und (85) analytisch bestimmt. Die erforderliche Anzahl der axialen Zellen soll im Folgenden überprüft werden. Da für die Modellanwendung zur Katalysatordiagnose der Verlauf der binären Lambdasondenspannung nach Katalysator entscheidend ist, wird dieses Signal für die Beurteilung verwendet.

In Abbildung 73 wird die Simulation mit nur einer Zelle durchgeführt. Somit können die Effekte einer räumlichen Differenzierung der Sauerstoffbeladung in den vorderen und hinteren Bereichen nicht abgebildet werden. Folglich stellt sich ein untypischer Verlauf der Nachkatsondenspannung ein, der für die Entwicklung von Diagnosefunktionen nicht geeignet ist. In Abbildung 74 wird mit zwei Zellen gerechnet. Trotz der geringen Anzahl der Zellen kann schon ein annähernd praxisrelevanter Verlauf der Nachkatsondenspannung dargestellt werden. Ab der Verwendung von 5 Zellen (Abbildung 75) ist durch eine weitere

Anhebung der Anzahl der Zellen (siehe Abbildung 76) keine weitere Verbesserung der Simulationsgüte zu erreichen. Daher werden die folgenden Berechnungen immer mit 5 Zellen durchgeführt.

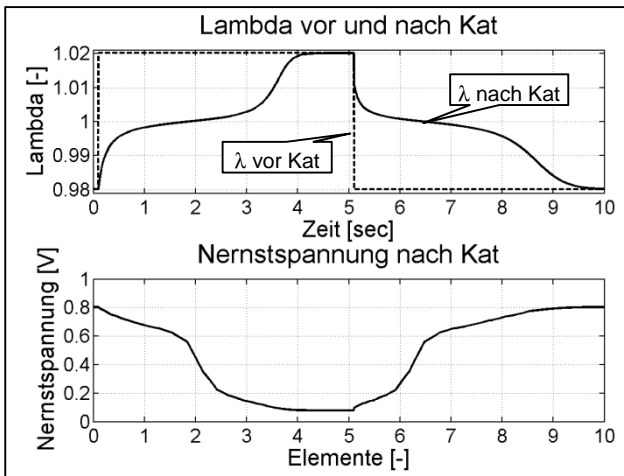


Abbildung 73: Simulation mit einer axialen Zelle

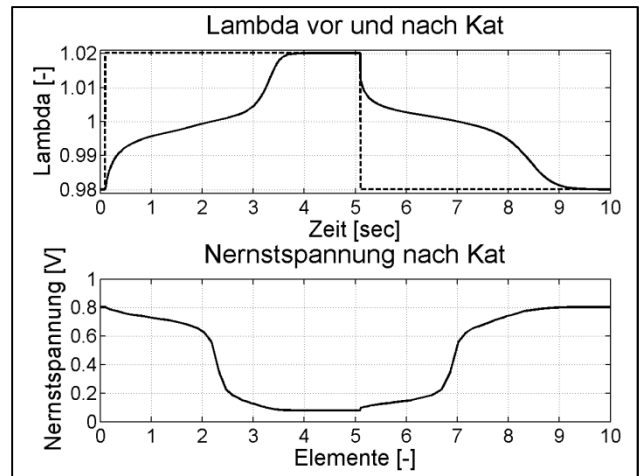


Abbildung 74: Simulation mit zwei axialen Zellen

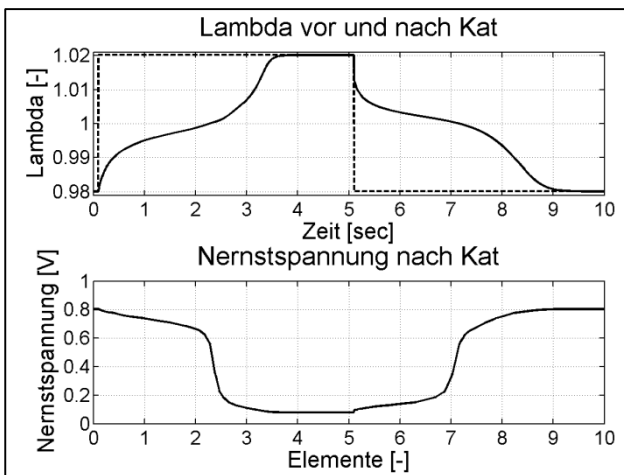


Abbildung 75: Simulation mit fünf axialen Zellen

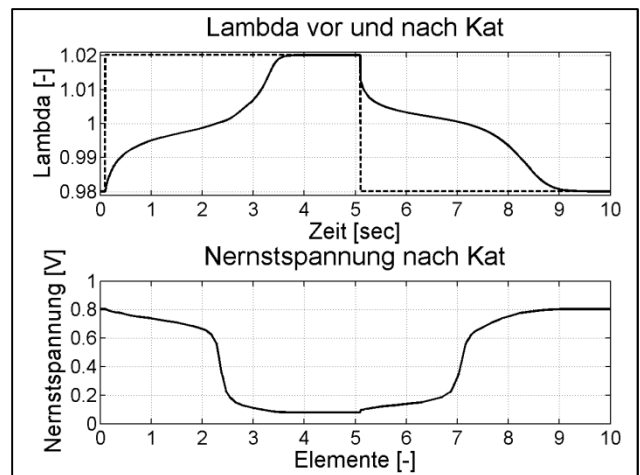


Abbildung 76: Simulation mit zehn axialen Zellen

### 5.1.10 Zusammenfassung der Effekte am Beispiel der vereinfachten Reaktion

Im Kapitel 5.1 wurde das Verhalten des aufgestellten Katalysatormodells nur unter Berücksichtigung der Abgaskomponenten  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  untersucht.

Wasserstoff war die einzige Schadstoffkomponente, die am Speicherkatalysator umgewandelt wurde. Der Sauerstoffspeicher, der je nach Gas-Sauerstoff-Überschuss oder Mangel vorübergehend Speichersauerstoff zur Verfügung stellt, stabilisiert  $\lambda_{\text{TP}}$  über einen

gewissen Zeitraum auf den Wert 1. Wird allerdings berücksichtigt, dass ein entleerter Sauerstoffspeicher Wasser spaltet, so ergibt sich in der Fettphase eine Wasserstoff- und Sauerstoff-Entwicklung, die auch nach Beginn der Magerphase nur verzögert abklingt. Da der Sauerstoff aber nicht in der Gasphase sondern im Speicher freigesetzt wird, verbleibt der  $\lambda_{TP}$  –Wert auch in der Magerphase länger im fetten Bereich. Wird weiterhin berücksichtigt, dass ein voll beladener Sauerstoffspeicher Sauerstoff an eine sauerstoffarme Gasphase abgibt, so sinkt auch der  $\lambda_{TP}$  –Wert nach Ende der Magerphase nur allmählich ab, weil infolge der hohen Sauerstoffbeladung am Katalysatorende zunächst weiterhin Sauerstoff an die Gasphase abgegeben wird. Dieses Verhalten ist allerdings nur bei ausreichend hoher Katalysatortemperatur ( $T > 700\text{K}$ ) zu beobachten. Bei niedrigerer Temperatur nehmen sowohl der Gasumsatz wie die Sauerstoffspeicherfähigkeit rasch ab. Das hat insbesondere auch Auswirkungen auf die Ermittlung des OSC-Wertes, der für die Katalysatorregelung und die On-Board-Diagnose eine wichtige Rolle spielt.

Wie sich dieses Verhalten ändert, wenn statt dem hier betrachteten Fall der Wasserstoffoxidation ein reales Abgas mit vielen Abgasbestandteilen betrachtet wird, ist der Inhalt des nächsten Abschnitts.

## 5.2 Konvertierungsverhalten aller Abgaskomponenten bei periodischer sprungförmiger Lambda-Variation

Die folgenden Simulationen wurden mit den in Tabelle 4 aufgeführten Konzentrationen aller Abgaskomponenten durchgeführt. Dabei wurde wiederum angenommen, dass sich nur der Sauerstoffgehalt zwischen der Mager- und Fettphase sprungförmig ändert. Die Parameter des vollständigen Modells sind in Tabelle 5 enthalten.

Temperatur [°K]	Abgasmolstrom [mol/(m <sup>2</sup> s)]	Katalysatorlänge [mm]	Zulaufmolbrüche $y_j$ in N <sub>2</sub> jeweils fett / mager	MOL [mg]
720	95	80	O <sub>2</sub> : 0,011 / 0,0036 CO: 0,008 / 0,008 HC: 0,00062 / 0,00062 H <sub>2</sub> : 0,001 / 0,001 NO: 0,001 / 0,001 NO <sub>2</sub> : 0,00001 / 0,00001	1,5

Tabelle 4: Betriebsparameter Lambdasprung Neukatalysator

Sie orientieren sich an die Parameter, die im Kapitel 6 an Messungen angepasst wurden. Die Bedingungen der sprungförmigen Lambda-Variation werden wiederum so gewählt, dass der Sauerstoffspeicher am Ende einer Halbperiode jeweils ganz gefüllt oder ganz geleert ist. Dazu wird die Simulation mit einer Sauerstoffspeicherkapazität von  $MOL = 1,5 \text{ mg}$  durchgeführt.

		$k_j(573K)$ [kmol/(m <sup>3</sup> s)]	Aktivierungs- Temperatur $E_j/R$ [K]	$k_{ROLj}$
Hin- Reaktion	H <sub>2</sub>	800	8000	4
	CO	666	8000	4
	HC	800	8000	20
	NO→N <sub>2</sub>	800	8000	2
	NO <sub>2</sub> →NO	0,27	8000	2
	O <sub>2</sub>	666	8000	8
Rück- Reaktion	H <sub>2</sub> ←	0,66	8000	2
	NO <sub>2</sub> ←NO	1	8000	2
	O <sub>2</sub> ←	0,25	8000	2

Tabelle 5: Reaktionsparameter für die Simulation des vollständigen Reaktormodells

Wie Abbildung 77 und Abbildung 78 zeigen, ist auch bei Berücksichtigung aller Teilreaktionen der Verlauf des Sauerstoffmolenbruchs und der Verlauf von ROL über der Reaktorlänge und über der Zeit ähnlich wie im Beispiel von Kapitel 5.1.5 (Abbildung 53, Abbildung 54). Wie dort ändert sich der Sauerstoffzulaufwert nach jeweils 5 sec sprungförmig zwischen  $y_{O_2}(z=0) = 0,011$  ( $\lambda^0 = 1,02$ ) und  $0,0036$  ( $\lambda^0 = 0,98$ ).

Bei der niedrigen Sauerstoffzulaufkonzentration (bei  $t = 6$  bis  $10 \text{ sec}$ ) reagiert der zugeführte Sauerstoff während der gesamten Halbperiode bereits innerhalb des ersten Elements nahezu vollständig ab. Der für die Oxidationsreaktionen benötigte zusätzliche Sauerstoff wird jetzt aus dem Speicher entnommen, sodass ROL mit einer aus dem Katalysator herauslaufenden Front abnimmt. Mit dem Umschalten auf  $y_{O_2}(z=0) = 0,011$  (bei  $t = 0 \text{ sec}$ ) reagiert im ersten Element nur so viel Sauerstoff ab, wie für die Oxidation der Schadstoffkomponenten benötigt wird ( $0$  bis  $5 \text{ sec}$ ). Dabei sinkt im betrachteten Beispiel die Sauerstoffkonzentration im Ablauf auf  $y_{O_2} \approx 0,0035$  ab.



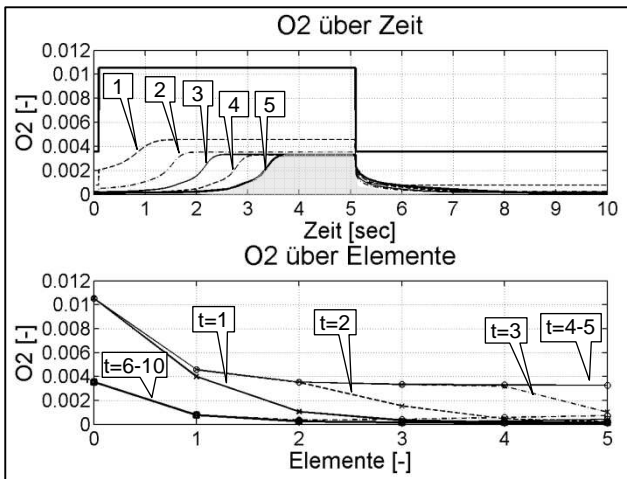


Abbildung 77: Sauerstoffverlauf über Zeit und Ort bei periodischer  $\lambda$ -Variation

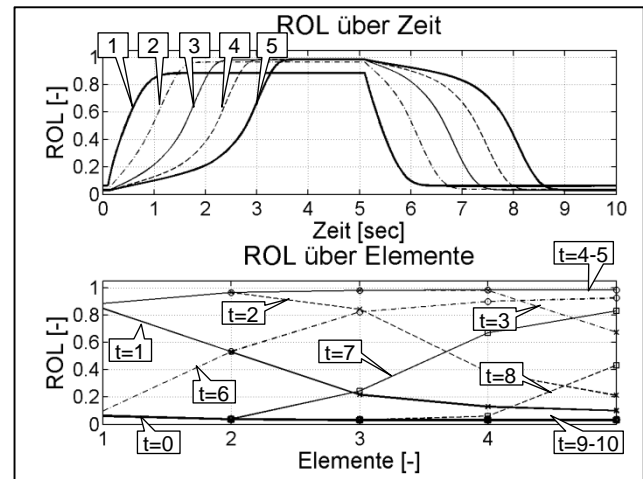


Abbildung 78: ROL-Verlauf über Zeit und Ort bei periodischer  $\lambda$ -Variation

Mit dieser Konzentration wird der stromab liegende Sauerstoffspeicher wieder aufgeladen, sodass mit der (abnehmenden) Sauerstoff-Front eine (zunehmende) ROL-Front stromab läuft. Nach  $t = 5$  sec ist der Sauerstoffspeicher somit wieder nahezu vollständig beladen. Die Veränderung des  $\lambda$ -Profils (Abbildung 79) ist eng mit dem ROL-Profil (Abbildung 78) verbunden. Wie im Kapitel 5.1.4 erläutert, kann sich  $\lambda$  über der Katalysatorlänge nur ändern, wenn Sauerstoff ein- oder ausgespeichert wird, d. h. wenn sich ROL ändert. Mit der Erniedrigung der Sauerstoffzulaufkonzentration fällt  $ROL(z=0)$  schnell ab und der  $\lambda(z=0)$ -Wert springt auf  $\lambda^0 = 0,98$ . Durch die Verbrennung der Schadstoffe mit Speichersauerstoff steigt  $\lambda$  in einer herauslaufenden Front anschließend auf den Neutralwert  $\lambda=1$  an. Nach Umschalten auf  $\lambda^0 = 1,02$  fällt der  $\lambda$ -Wert umgekehrt in einer herauslaufenden Front auf den Neutralwert 1 ab, weil der Speicher den überschüssigen Sauerstoff aufnimmt. Dadurch bleibt der  $\lambda$ -Wert (87) am Katalysatorende eine längere Zeit nahe bei  $\lambda = 1$  und steigt/fällt nur vor dem Umschalten auf den jeweiligen Zulaufwert an/ab. Allerdings sind diesem Wechselspiel zwischen dem Beladen des Sauerstoffspeichers durch Gasphasensauerstoff und seinem Entladen durch Oxidationsreaktionen noch die Einflüsse der Rückreaktion des Sauerstoffspeichers (-42) und der Wasserspaltung (-37) überlagert. Wie bereits unter Kapitel 5.1.4 und 5.1.5 beschrieben, ist auch am Ende der Magerphase (4 – 5 sec) der Sauerstoffspeicher nicht komplett gefüllt. Am Beginn der Fettphase gibt er zudem am Katalysatorende weiterhin Sauerstoff ab, sodass der Lambda Wert nach dem Katalysator,  $\lambda_{TP}$ , nur verzögert auf  $\lambda=1$  abfällt. Umgekehrt wird der entleerte hintere Speicherbereich auch noch nach dem Umschalten auf den mageren Zulauf durch  $O_2$  aus der Wasserspaltung weiter beladen, sodass  $\lambda_{TP}$  aufgrund des freigesetzten Wasserstoffs nur verzögert auf  $\lambda=1$  ansteigt.

Gemäß seiner Kennlinie (Abbildung 6) wird der  $\lambda$ -Umschlag um  $\lambda=1$  besonders genau von der Sprungsonde am Katalysatorausgang erfasst. Daher hat die Sondenspannung einer Sprungsonde an den einzelnen Elementen das in Abbildung 80 gezeigte Verhalten.

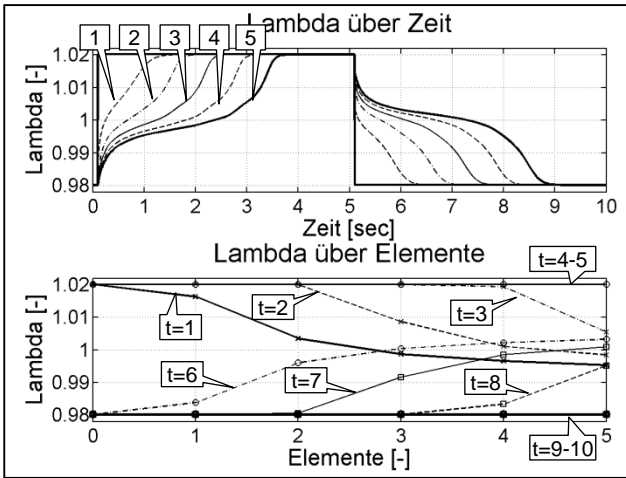


Abbildung 79: Lambda-Verlauf über Zeit und Ort bei periodischer  $\lambda$ -Variation

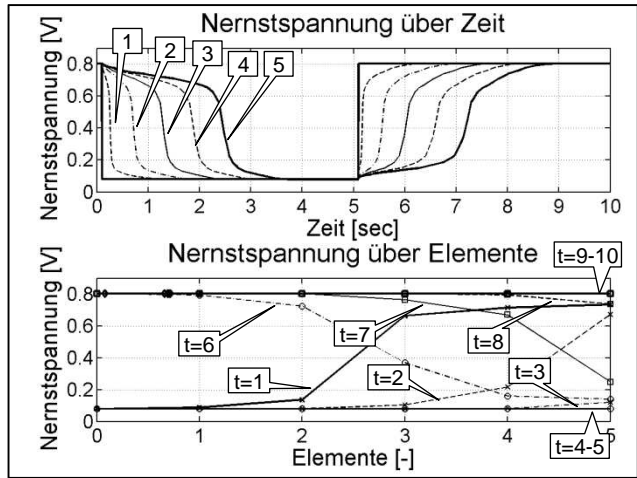


Abbildung 80: Nernst-Spannung der Sprungsonde über Zeit und Ort bei periodischer  $\lambda$ -Variation

Die beiden Schadstoffe HC und CO werden in magerem Abgas ( $\lambda^0 = 1,02$  während  $t = 1 - 5$  sec) bereits im ersten Element nahezu vollständig oxidiert (Abbildung 81 und Abbildung 82). Solange der Sauerstoffspeicher ausreichend gefüllt ist, werden HC und CO anschließend auch bei fettem Abgas ( $\lambda^0 = 0.98$ ) schnell oxidiert. In dem Maße wie ROL abnimmt, bricht CO allerdings zunehmend weiter durch, während HC nach wie vor bereits im ersten Element weitgehend umgesetzt wird.

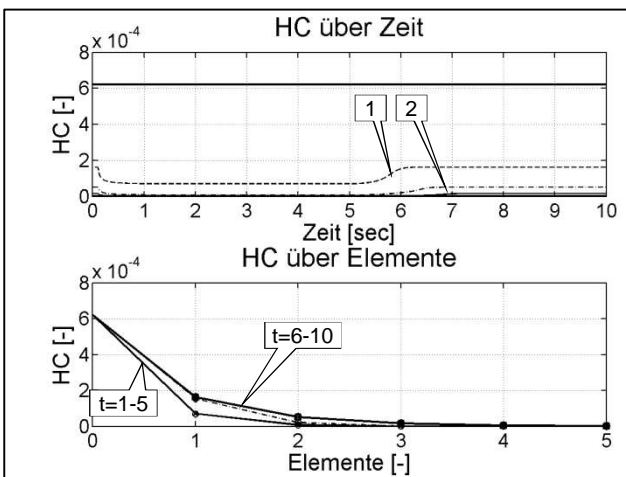


Abbildung 81: HC-Verlauf über Zeit und Ort bei periodischer  $\lambda$ -Variation

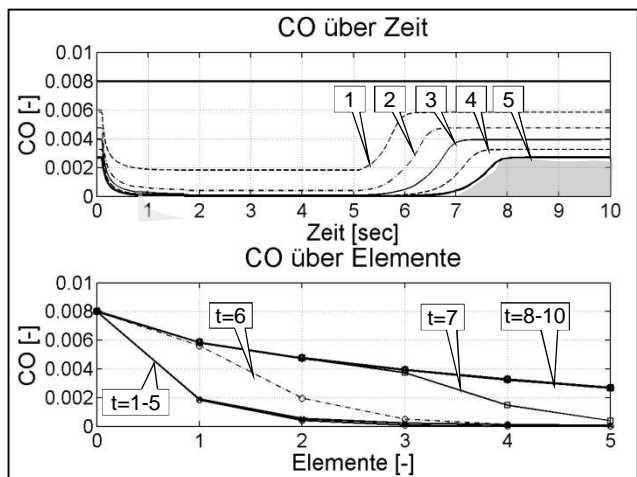


Abbildung 82: CO-Verlauf über Zeit und Ort bei periodischer  $\lambda$ -Variation

Eigentlich wäre in Abbildung 82 zu erwarten, dass  $y_{CO}(z)$  konstant bleibt, sobald der Zulauf-Sauerstoff verbraucht und ROL auf nahe Null abgesunken ist. Dass  $y_{CO}$  trotzdem weiter absinkt, liegt an dem Sauerstoff, der in der Rückreaktion von Formel (-37) durch Wasserspaltung erzeugt wird. Wie am Rückreaktionsteil von Glg. (55) erkennbar, findet die Wasserspaltung statt, sobald ROL auf einen niedrigen Wert abgesunken ist. Dabei wird Speicher-Sauerstoff freigesetzt, so dass der Sauerstoffspeicher des Katalysators auch am Ende der Fettphase,  $t=10$ , nicht komplett entladen wird,  $ROL > 0$ .

Wie an der Abbildung 81 zu erkennen ist, liegt auch während der Fettphase im Zeitraum von Sekunde 6-10 ein nahezu vollständiger HC Umsatz vor. Dies ist ebenfalls damit zu begründen, dass aufgrund der Rückreaktion (-37) dem Speicher Sauerstoff zugeführt wird. Dieser Sauerstoff wird aufgrund des größeren  $k_{ROL-HC}$ -Wertes in Glg. (58) (siehe Tabelle 5) bevorzugt zur HC-Oxidation genutzt.

In Abbildung 78 und Abbildung 83 ist gut zu erkennen, wie bei  $t = 6$  bis  $10$  sec mit der abnehmenden ROL-Front eine zunehmende Wasserstoff-Front in den Katalysator hinein läuft, in der die  $H_2$ -Konzentration deutlich über den Zulaufwert ansteigt. Der gleichzeitig freigesetzte Sauerstoff wird vom Sauerstoffspeicher aufgenommen und für die CO- und HC-Oxidation verwendet, sodass ROL auf einem niedrigen Niveau verbleibt. Unter oxidierenden Bedingungen (0-5 sec) hingegen wird Wasserstoff bereits im ersten Element weitgehend abgebaut. Allerdings liegt direkt nach dem Umschalten ( $t > 0$ ) der ROL-Wert in den letzten Elementen zunächst noch so niedrig, dass dort weiterhin die Wasserspaltung stattfindet und  $y_{H_2}$  daher zum Ablauf hin ansteigt. Wie der Konzentrationsverlauf von Element 5 in Abbildung 83 zeigt, nimmt  $y_{H_2}$  am Reaktorende in der folgenden Magerphase nur verzögert ab. Wie bereits im Kapitel 5.1.5 diskutiert, ist dieser nachlassende Wasserstoff-Durchbruch zu Beginn der Magerphase für den deutlich verzögerten Anstieg von  $\lambda_{TP}$  auf den Wert 1 verantwortlich.

Wie ebenfalls bereits im Kapitel 3.2 diskutiert, beruht der verzögerte Abfall von  $\lambda_{TP}$  auf den Wert 1 nach Umschalten auf  $\lambda^0 = 0,98$  auf der Rückreaktion der Sauerstoffspeicherung gemäß Formel (61), die bei sauerstoffarmem Gas einsetzt, solange ROL noch nahe 1 ist.

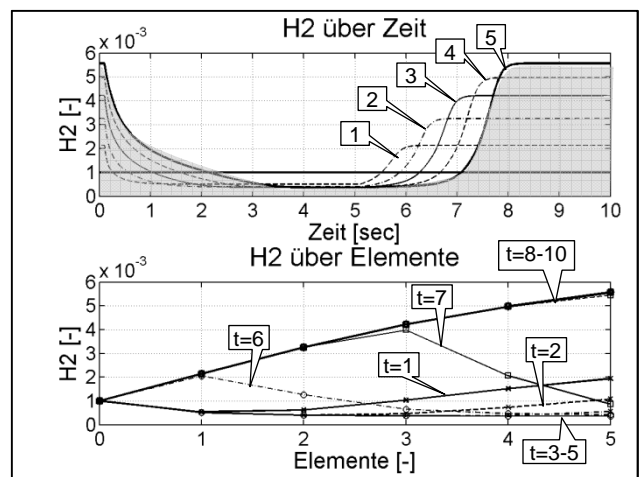


Abbildung 83:  $H_2$ -Verlauf über Zeit und Ort bei periodischer  $\lambda$ -Variation

Die verzögerte Reaktion des  $\lambda_{TP}$ -Wertes auf die geänderten Zulaufbedingungen ist besonders deutlich am Signal der  $\lambda$ -Sprungsonde nach Katalysator (Element 5 in Abbildung 80) zu beobachten. Wie schon erwähnt, hat dieses Verhalten für die Katalysatordiagnose eine wichtige Bedeutung. Darauf wird im Kapitel 5.3 näher eingegangen.

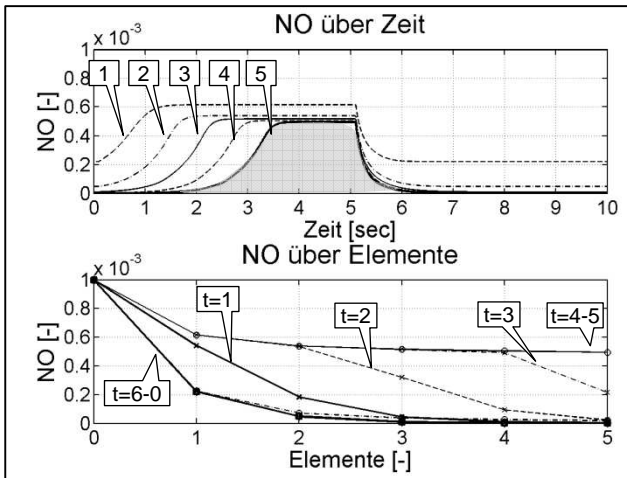


Abbildung 84: NO-Verlauf über Zeit und Ort bei periodischer  $\lambda$ -Variation

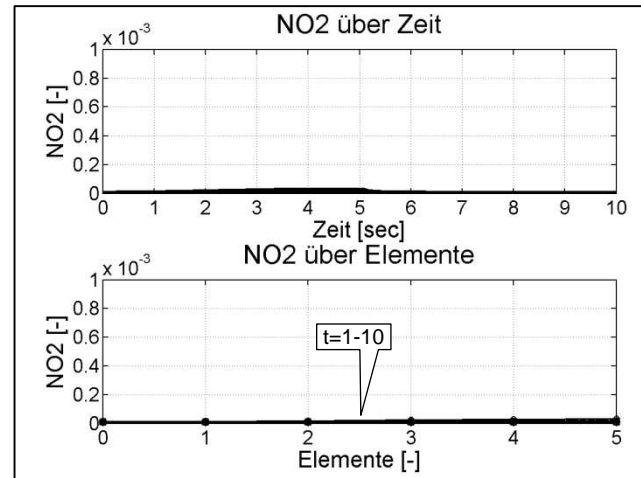


Abbildung 85:  $\text{NO}_2$ -Verlauf über Zeit und Ort bei periodischer  $\lambda$ -Variation

Abbildung 84 und Abbildung 85 zeigen die Verläufe der NO- und  $\text{NO}_2$ -Molenbrüche über der gesamten Periodendauer. Unter fetten Zulaufbedingungen ( $\lambda^0 = 0,98$ ) wird NO gemäß Formel (41) und Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung (60) bereits in den ersten beiden Elementen nahezu vollständig umgewandelt (Abbildung 84). Unter mageren Bedingungen ist nach der Befüllung des Sauerstoffspeichers gemäß Glg. (61) nur noch ein deutlich geringerer NO Umsatz festzustellen. Eine  $\text{NO}_2$ -Bildung gemäß Formel (40) und Reaktionsgleichung (59) kann nur bei mageren Bedingungen auftreten, ist aber bei den gewählten Parametrisierungen vernachlässigbar (Abbildung 85).

Das Ausmaß der Freisetzung von Schadstoffen ist in den vorstehenden Abbildungen anhand der grau getönten Fläche unter dem Verlauf von  $y_j(t)$  im Element 5 erkennbar. Man erkennt, dass unter den betrachteten Bedingungen lediglich CO, NO und in besonderem Maße  $\text{H}_2$  emittiert werden. Die  $\text{H}_2$ -Emissionen sind allerdings unproblematisch, da diese Abgaskomponente nicht schädlich und daher nicht limitiert ist. Wie im Kapitel 7 gezeigt wird, werden die CO- und NO-Emissionen im geregelten Betrieb durch Verkürzen der Periodendauer deutlich reduziert.

### 5.3 Bedeutung der Rückreaktion (-37) im Katalysator für OSC Bestimmung und die Diagnose der Nachkatalysatorsonde

In diesem Unterkapitel wird anhand von Simulationsrechnungen aufgezeigt, welchen Einfluss die Rückreaktion (-37) -die Wasserspaltung-, für die Bestimmung der Sauerstoffspeicherkapazität und für die Bestimmung der dynamischen Eigenschaften der Nachkatsonde (Signalfilterung und Signaltotzeit) hat.

Das prinzipielle Vorgehen zur Bestimmung der Sauerstoffspeicherkapazität OSC von neuwertigen und gealterten Katalysatoren wurde bereits im Kapitel 3.3.1 Abbildung 26 und Abbildung 28 erläutert. Es beruht auf der sprungförmigen Änderung des Lambda-Vorkatwertes und der Messung der Zeit, bis sich diese Änderung auf die Nachkatsondenspannung deutlich auswirkt. Voraussetzung dafür ist, dass der Sauerstoffspeicher am Beginn der Messung vollständig entleert wurde. Um das sicher zu stellen, kann der Motor nach dem Zeitpunkt  $t_1$  für eine definierte „Spülzeit“ mit einem fetten Gemisch betrieben werden, bevor er bei  $t_3$  auf die magere Abgaszusammensetzung umgeschaltet wird. Während des Zeitraums von  $t_3$  bis  $t_4$  bleibt die Nernstspannung, wie an Abbildung 25 und Abbildung 26 gezeigt, bei einem neuwertigen Katalysator noch eine längere Zeit im fetten Bereich, bevor sie schließlich ziemlich abrupt unter eine Spannungsgrenze von typischerweise 450 mV abfällt. Damit wird die Messung beendet und OSC mittels Glg. (16) bestimmt. Die Methode zur Bestimmung der Signalfilterung wurde bereits anhand der Abbildung 32, und die Methode zur Bestimmung einer Signaltotzeit anhand der Abbildung 33 sowie der Abbildung 34 erläutert. Demnach ist für die Bestimmung einer möglichen Signalfilterung entsprechend der Abbildung 32 der Gradient der Nachkatsonde zum Zeitpunkt  $t_4$  des Lambda=1 Durchgangs entscheidend. Für die Bestimmung einer möglichen Signaltotzeit ist entsprechend der Abbildung 34 der Gradient der Nachkatsonde nach dem Zeitpunkt  $t_3$  ausschlaggebend. Wie im Folgenden gezeigt wird, hat die Rückreaktion (-37) sowohl auf den Gradienten beim Lambda=1 - Durchgang (Zeitpunkt  $t_4$ ) als auch auf den Gradienten nach dem Lambdawechsel (Zeitpunkt  $t_3$ ) einen dominierenden Einfluss.

In der folgenden Abbildung 86 wird, ausgehend von der Parametrisierung des Katalysators entsprechend Tabelle 5, der Einfluss der Rückreaktion (-37) dargestellt. Es wurden drei Simulationen durchgeführt, wobei im ersten Fall die Rückreaktionsgeschwindigkeit (-37) des neuwertigen Katalysators, im zweiten Fall nur 25% der Rückreaktionsgeschwindigkeit (-37) und im dritten Fall keine Rückreaktion (-37) in der Simulation berücksichtigt wurde.

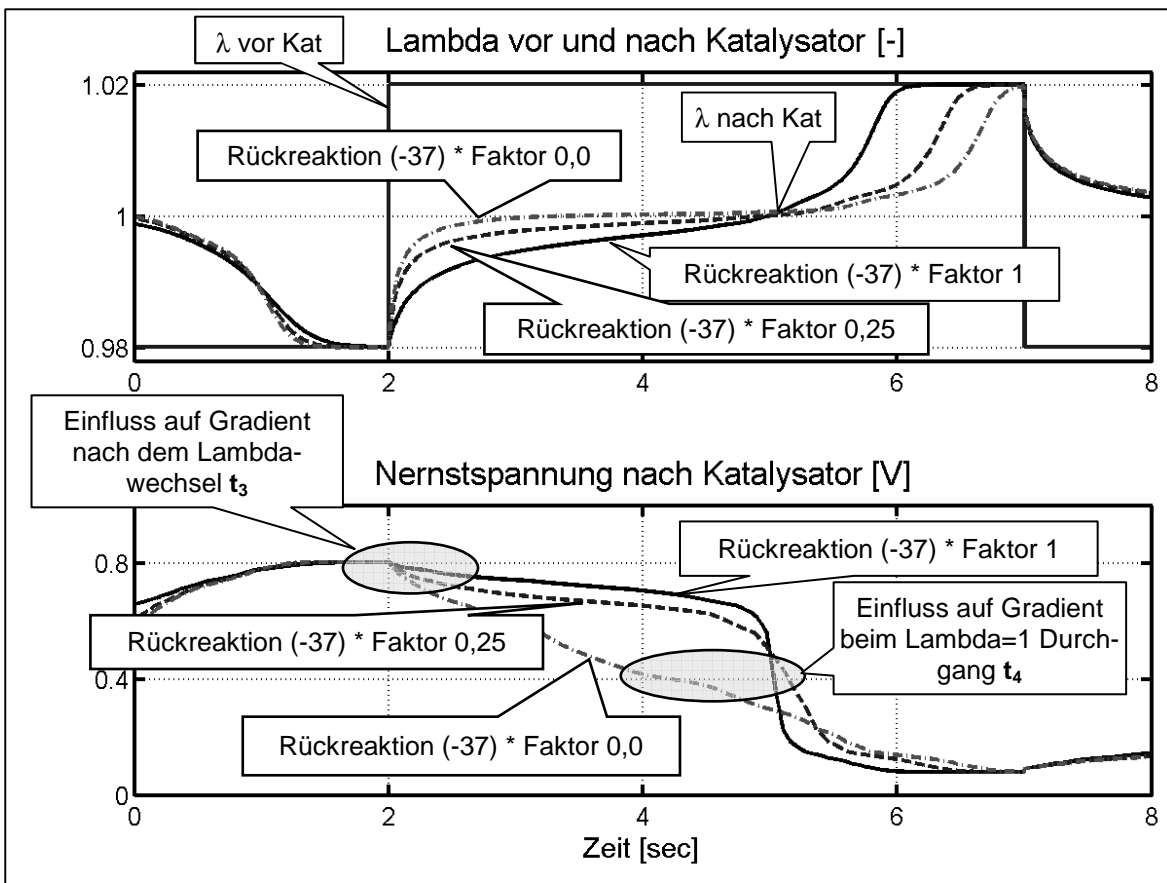


Abbildung 86: Einfluss Rückreaktion (-37) auf Lambda- und Nernstspannungsverlauf nach Katalysator

Bei allen drei Simulationen wurde der gleiche MOL Wert verwendet. Es ist jedoch deutlich zu erkennen, dass sich durch die Variation der Rückreaktion (-37) ein deutlicher Einfluss auf den Verlauf der Nernstspannung des Nachkatsondensignales ergibt. Die Veränderung zeigt sich nicht nur am Signalgradient des 450 mV-Durchgangs (entspricht Zeitpunkt  $t_4$ ), sondern ebenfalls am Signalgradienten nach dem Lambdawechsel zur Sekunde 2 (entspricht Zeitpunkt  $t_3$  in Abbildung 26). Wie bereits im Kapitel 3.4 beschrieben, wirkt sich der Gradient beim 450 mV Durchgang auf die Bestimmung einer möglichen Signalfilterung, und der Gradient nach dem Lambdawechsel auf die Bestimmung einer möglichen Signaltotzeit der binären Nachkatsonde aus.

In den folgenden Unterkapiteln wird dargestellt, wie sich der Einfluss der Rückreaktion (-37) auf die Schadstoffemissionen auswirkt. Weiterhin wird gezeigt, welcher Einfluss sich aus der Variation der Umschaltswelle zum Zeitpunkt  $t_3$  entsprechend der Abbildung 26 ergibt.

### 5.3.1 Vollständiges Verhalten mit Rückreaktion

In diesem Berechnungsfall werden die vollständigen Reaktionen gemäß Tabelle 5 berücksichtigt.

Dazu wurden die Rohemissionen entsprechend der Tabelle 4 verwendet, d.h. es wurde nur die Sauerstoffkonzentration moduliert. Die in Abbildung 87 gezeigten Ergebnisse entsprechen somit einem handelsüblichen, neuwertigen Katalysator.

Bei der zugrunde gelegten langen Periodendauer kommt es jeweils zum Ende einer Halbperiode zu einem deutlichen Sauerstoff- bzw. Wasserstoff-Durchbruch.

Wie in Abbildung 87 zu erkennen ist, zeigt der Nernstspannungsverlauf sowohl auf der Magerseite bei 0,1 – 0,2 V als auch auf der Fettseite bei 0,6 – 0,8 V eine deutliche Plateaubildung. Nach einem Fett-Mager-Wechsel verweilt die Nernstspannung für ca. 3 Sekunden auf einem hohen Spannungsniveau oberhalb 450 mV, und bei einem Mager-Fett-Wechsel verweilt die Nernstspannung für ca. 3 Sekunden auf einem niedrigen Spannungsniveau unterhalb 450 mV. Somit ist eine genaue Vermessung der Sauerstoffspeicherfähigkeit des Katalysators nach beiden Lambdawechseln möglich. Weiterhin erlaubt der steile Gradient des Abfalls der Nernstspannung unter 450 mV einen guten Rückschluss auf das Maß einer möglichen Signalfilterung der binären Lambdasonde nach dem Katalysator. Der geringe Gradient der Nernstspannung nach der Sekunde 1 (nach den Fett-Mager-Wechsel) erschwert jedoch die Bestimmung der Signaltotzeit.

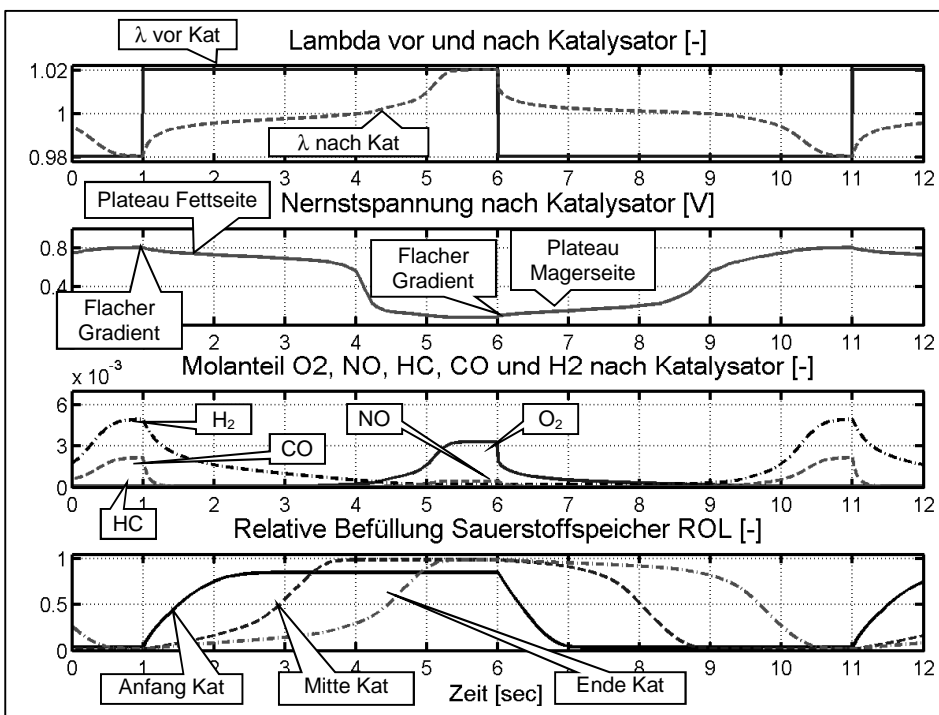


Abbildung 87 Simulationsergebnisse mit Berücksichtigung von Hin- und Rückreaktionen.

Am ROL-Verlauf (Mitte und Ende Kat) ist zu erkennen, dass erst nach einer nahezu kompletten Befüllung des Sauerstoffspeichers O<sub>2</sub>-Emissionen, und erst nach einer weitgehenden Entleerung des Sauerstoffspeichers CO- und H<sub>2</sub>-Emissionen zu beobachten sind. Aufgrund der Rückreaktionen klingen die H<sub>2</sub>-Emissionen nach dem Lambdawechsel jedoch nur verzögert ab.

### 5.3.2 Vernachlässigung der Rückreaktion (-37)

In diesem Unterkapitel soll die Bedeutung der Rückreaktion (-37), der Wasserspaltung, sowohl für die Bestimmung der Sauerstoffspeicherfähigkeit als auch für die Bestimmung des dynamischen Verhaltens der Nachkatsonde (Signalfilterung und Signaltotzeit) dargestellt werden.

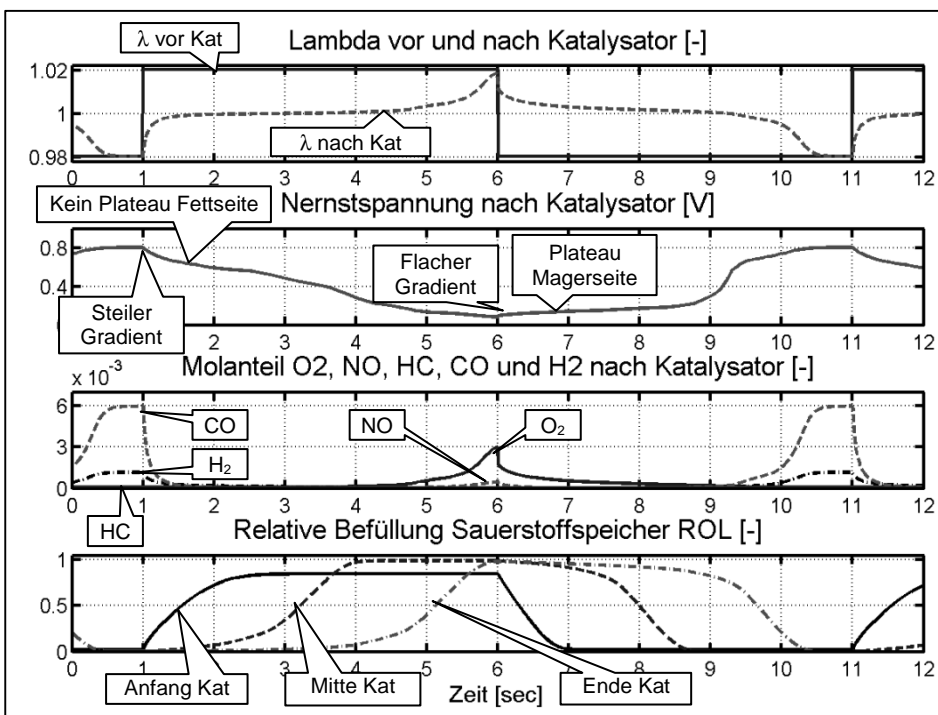


Abbildung 88: Simulationsergebnisse ohne Wasserspaltung (-37), mit Berücksichtigung der Rückreaktion Sauerstoff-Freisetzung (-42).

Der Unterschied zwischen der Abbildung 87 und der Abbildung 88 ist beim Fett-Mager-Lambda-Wechsel zur Sekunde 1 zu beobachten. Vor dem Lambdawechsel liegen im Vergleich zur Abbildung 87, aufgrund der fehlenden Wasserspaltung, deutlich höhere CO- und geringere H<sub>2</sub>-Emissionen vor. Nach dem Lambdawechsel ist aufgrund des schnellen Abfalls der H<sub>2</sub>- und CO-Emissionen keine Plateaubildung des Nernstspannungssignales der Nachkatalysatorsonde zu beobachten. Deshalb unterschreitet die Nachkatsonde die Spannungsschwelle von 450 mV ca. 2,5 Sekunden nach dem Lambdawechsel.



In Abbildung 87 wurde die Spannungsschwelle dagegen erst nach ca. 3 Sekunden unterschritten. Somit würde sich bei einem Katalysator ohne Wasserspaltung ein um ca. 16% kleinerer Messwert des OSC Wertes einstellen.

Ohne Wasserspaltung kann dagegen aufgrund des geringen Gradienten der Nernstspannung beim ( $\lambda=1$ )-Durchgang zur Sekunde 3,5 fälschlicherweise auf eine Signalfilterung geschlossen werden. Dagegen kann aufgrund des steileren Gradienten zur Sekunde 1 (Fett-Mager-Wechsel) eine Signaltotzeit der Nachkatsonde mit einer hohen Genauigkeit ausgeschlossen werden.

## 5.4 Konvertierungsverhalten über der mittleren Sauerstoffbeladung

Im realen Fahrbetrieb stehen als einzige Informationen der  $\lambda$ -Wert der Breitbandsonde vor Katalysator,  $\lambda_{EO}$ , und das Spannungssignal der Sprungsonde nach Katalysator zur Verfügung. Daraus lässt sich im Fahrbetrieb mit periodischer  $\lambda$ -Variation mittels Glg. (16) ein aktueller, über dem Katalysator **gemittelter** ROL-Wert,  $ROL_m$ , abschätzen. Das Diagramm, welches die zeitliche Veränderung von  $\lambda_{TP}$  über  $ROL_m$  zeigt, hat sich als wichtiges Instrument für die Katalysator-Regelung und –Diagnose erwiesen. Daher werden im Anschluss auch diese Diagramme diskutiert, wie sie sich aus den Simulationsrechnungen mit periodisch sprungförmiger  $\lambda$ -Variation ergeben.

In der Abbildung 89 sind die  $\lambda$ -Werte und die entsprechenden Sondenspannungen einer Sprungsonde an drei axialen Katalysatorpositionen (1: nach 1. Element, 3: nach 3. Element und 5: nach 5. Element) über dem mittleren Sauerstoff-Befüllungsgrad  $ROL_m$  dargestellt. Die jeweils durchgezogene Linie beschreibt den Verlauf während der Befüllung des Sauerstoffspeichers, d.h. während der Magerphase, die gestrichelte Linie die Entleerung während der Fettphase. Man erkennt an der Breite der  $ROL_m$ -Änderungen, dass alle Elemente während einer Periode nahezu vollständig be- und entladen werden. Deutlich erkennbar ist die ausgeprägte  $\lambda$ -Hysterese zwischen Be- und Entladung. Wie bereits anhand Abbildung 29 erläutert, beruht sie darauf, dass sich bei Be- und Entladung jeweils unterschiedliche örtliche  $ROL(z)$ -Profile und damit unterschiedliche Schadstoffumsätze einstellen. Wie bereits aus den  $\lambda(t)$ - Verläufen (Abbildung 79) erkennbar, steigt bei sprungförmiger  $\lambda$ -Variation der  $\lambda$ -Wert der vorderen Elemente (1 und 3 in Abbildung 89) in der mageren Halbperiode zunächst zügig an, verweilt dann etwas bei  $\lambda \sim 1$ , um schließlich den erhöhten Zulaufwert  $\lambda_{EO}$  zu erreichen. Dabei nimmt  $ROL_m$  gemäß Abbildung 78 stetig zu, sodass der Sauerstoffspeicher am Ende der Halbperiode weitgehend beladen ist. Umgekehrt fällt der  $\lambda$ -Wert dieses Elements nach der sprungförmigen  $\lambda$ -Absenkung zunächst

zügig auf  $\lambda \sim 1$  und erst später auf den neuen Zulaufwert ab, wobei es wiederum bis zum Ende der Halbperiode dauert, bis  $ROL_m$  weitgehend entladen ist. Durch den unterschiedlichen Verlauf von  $\lambda$  und  $ROL_m$  bei Be- und Entladung ergeben sich für die Elemente 1 und 3 breite Hystereseschleifen. Bei den Positionen 1 und 3 ist eine positive Hysterese zu erkennen, d.h. der gemessene Lambdawert liegt auf der Seite des eingespeisten Lambdawertes. Bei der Position 5 ist eine negative Hysterese zu beobachten, d.h. während der Befüllung des Sauerstoffspeichers liegt an der Position 5 ein fetterer Lambdawert als während der Entleerung des Sauerstoffspeichers vor. Bei der Befüllung des Sauerstoffspeichers mit einem mageren Gemisch verbleibt  $\lambda_5$  bis zu einem  $ROL_m$ -Wert von  $\sim 70\%$  im fetten Bereich. Erst bei einem  $ROL_m$ -Wert  $>70\%$  liegt  $\lambda_5$  auf der mageren Seite. In der fetten Halbperiode verbleibt  $\lambda_5$  bis zu einem  $ROL_m$  von  $\sim 30\%$  im mageren Bereich. Erst danach fällt es auf den Zulaufwert ab. Diese (im Vergleich zu den Elementen 1 und 3) umgekehrte Hysterese von Element 5 ist noch deutlicher am Verlauf der Sondenspannungen der Elemente zu erkennen. Gemäß der Kennlinie der Sprungsonde (Abbildung 6) wird das Verhalten um  $\lambda \sim 1$  hier besonders verstärkt abgebildet. Die umgekehrte Hysterese beruht auf den bereits diskutierten Rückreaktionen, nach denen auch in der mageren Halbperiode im 5ten Element zunächst noch Wasserspaltung stattfindet, wodurch der  $\lambda$ -Wert länger unterhalb  $\lambda=1$  verharrt, während in der fetten Halbperiode zunächst noch Speichersauerstoff freigesetzt wird, wodurch der  $\lambda$ -Wert länger oberhalb  $\lambda=1$  verharrt. Die Hysterese-kennlinie der Sprungsondenspannung über der mittleren Sauerstoffbeladung  $ROL_m$  bildet somit wichtige Details der Sauerstoffeinspeicherung und Sauerstoffausspeicherung des Katalysators im periodischen Betrieb besonders deutlich ab. Die umgekehrte Hysterese ist ein Merkmal für einen katalytisch aktiven Speicher-katalysator. Bei höheren Raumgeschwindigkeiten, geringeren Temperaturen oder intensiver Alterung verliert der Katalysator das „Merkmal der „negativen“ Hysterese“. Das „Merkmal der negativen Hysterese“ bildet die Grundlage der Diagnostizierbarkeit des Katalysators. Ohne diese „negative Hysterese“ würde die OSC Messung einen Wert von „Null Gramm Sauerstoff“ ergeben und somit den Katalysator als defekt diagnostizieren.

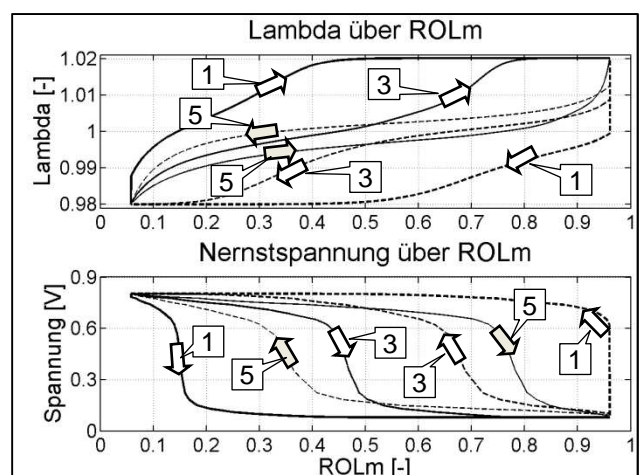


Abbildung 89: Hystereseschleifen bei sprungförmiger  $\lambda$ -Änderung (MOL=1,5 mg)

## 6 Vergleich Messung - Simulation

Entscheidend für die Güte eines Modells ist sein Vergleich mit dem Experiment. Im Fall des Dreiwegekatalysators muss das Experiment unter reproduzierbaren, den realen Fahrzeugbetrieb möglichst nahe kommenden Bedingungen durchgeführt werden. Dabei kann das Motorabgas aus dem Betrieb von realen Verbrennungsmotoren in Motor- oder Rollenprüfstandstests mit normierten Fahrprofilen stammen. Diese Experimente sind aber besonders kostenaufwendig und wegen der meist gleichzeitigen Änderung von Abgaszusammensetzung, Abgastemperatur und Abgasmassenstrom häufig nur schwer auszuwerten. Daher werden Experimente mit simuliertem Motorabgas bei konstant einstellbaren Werten von Zulauftemperatur und Gasdurchsatz für eine erste, allgemeine Modellanpassung in der Regel vorgezogen. Das im Kapitel 4 beschriebene und im Kapitel 5 benutzte Modell wurde an entsprechende Versuche in einem sog. isothermen Flachbettreaktor angepasst und auch anhand von Motorprüfstandsversuchen validiert.

### 6.1 Katalysatorrest im Flachbettreaktor

In dem am Institut für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT) entwickelten Flachbettreaktor [40] werden dünne Katalysatorscheiben mit ein oder mehreren Kanalreihen aus kommerziellen Abgasmonolithen heraus präpariert und gemäß Abbildung 90 hintereinander und gasdicht im Spalt eines Strömungskanals verankert, sodass die Gesamtlänge aller Scheiben der Länge des realen Katalysators entspricht. Der flache, rechteckige Strömungskanal mit Zu- und Ablauf wird durch eine Ausfräsung in einer metallischen Deck- oder Bodenplatte gebildet. Deck- und Bodenplatten werden zusammengespannt und jeweils über Heizpatronen elektrisch beheizt, wobei eine in der Regel konstante Wandtemperatur eingeregelt wird. Über Thermoelemente, die über seitliche Zuführungen in einzelne Kanäle der Monolithscheibchen geführt sind, lässt sich die Katalysatortemperatur messen und regeln.

Das künstliche Motorabgas wird über Massendurchflussmesser aus Gasflaschen und einem Wasserverdampfer gemischt und dem Flachbettreaktor zugeführt. Für eine sprunghörmige oder rampenförmige  $\lambda$ -Änderung kann die Zusammensetzung in der Regel durch Veränderung der Sauerstoffzufuhr computergesteuert verändert werden.

Die Abgaszusammensetzung vor und hinter dem Katalysator und zwischen jedem Katalysatorscheibchen kann über eine schnelle on-line-Messtechnik weitgehend verzögerungsfrei bestimmt werden. Details der eingesetzten Messtechnik finden sich in [1] und [40]. Bei den im Folgenden beschriebenen Versuchen wurde der in Tabelle 6 spezifizierte kommerzielle Dreiwegekatalysator in 2 Segmente unterteilt und mit der in Tabelle 7 spezifizierten Abgaszusammensetzung, Temperatur und Durchsatz beaufschlagt.

Für die Messungen konnten aus den zur Verfügung stehenden Katalysatoren aufgrund der Baulänge nur zwei Elemente mit einer Länge von je 40 mm entnommen werden. Somit standen bei den Abgasmessungen die Emissionen an drei Positionen, Zulauf, Mitte (zwischen den Scheiben) und Ablauf zur Verfügung.

Wie im Kapitel 5.1.9 beschrieben, ist es ausreichend, jede Katalysatorscheibe bei der Simulation in 5 Elemente zu unterteilen. Somit werden die zwei Scheiben des Katalysators bei der Simulation durch insgesamt 10 Simulationselemente abgebildet, siehe Abbildung 91. Verglichen werden jeweils die gemessenen und die simulierten Emissionen nach dem ersten und nach dem zweiten Element.

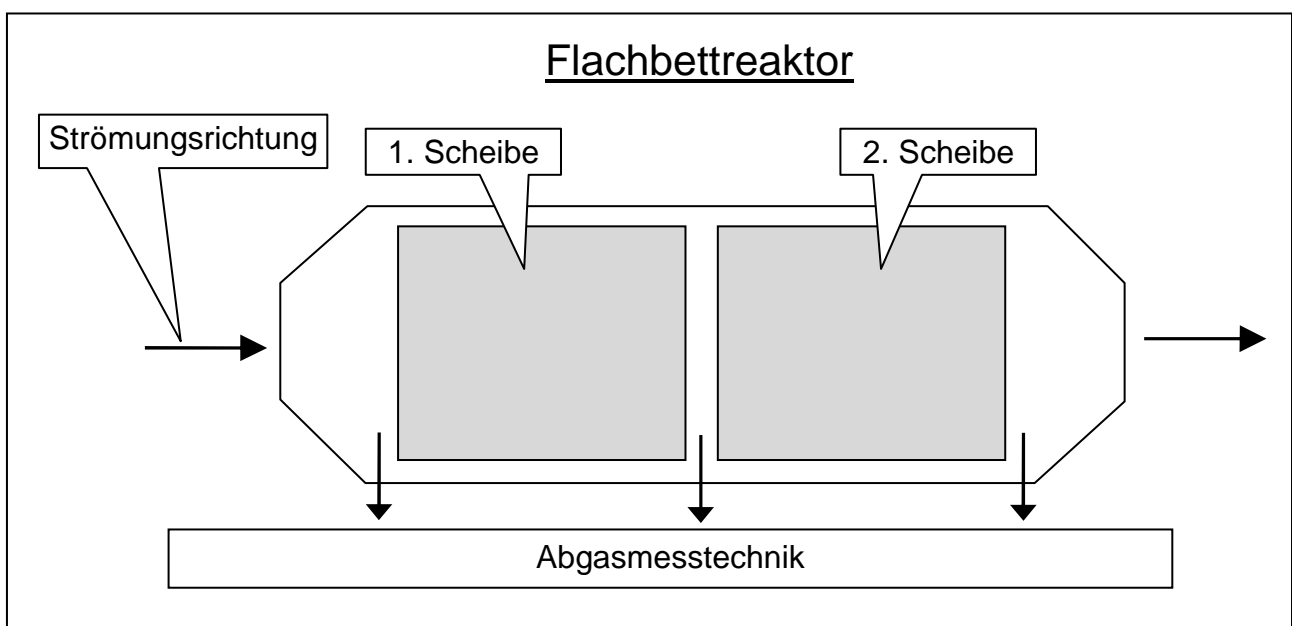


Abbildung 90: Flachbettreaktor

Für die Simulation wurde jedes Element durch fünf Berechnungselemente abgebildet. Die folgenden Messungen wurden mit einem fabrikneuen Katalysator gemäß Tabelle 6 und anschließend mit einem Katalysator gleichen Typs, der jedoch einer verschärften Fahrzeugdauerlaufalterung unterzogen wurde, durchgeführt.

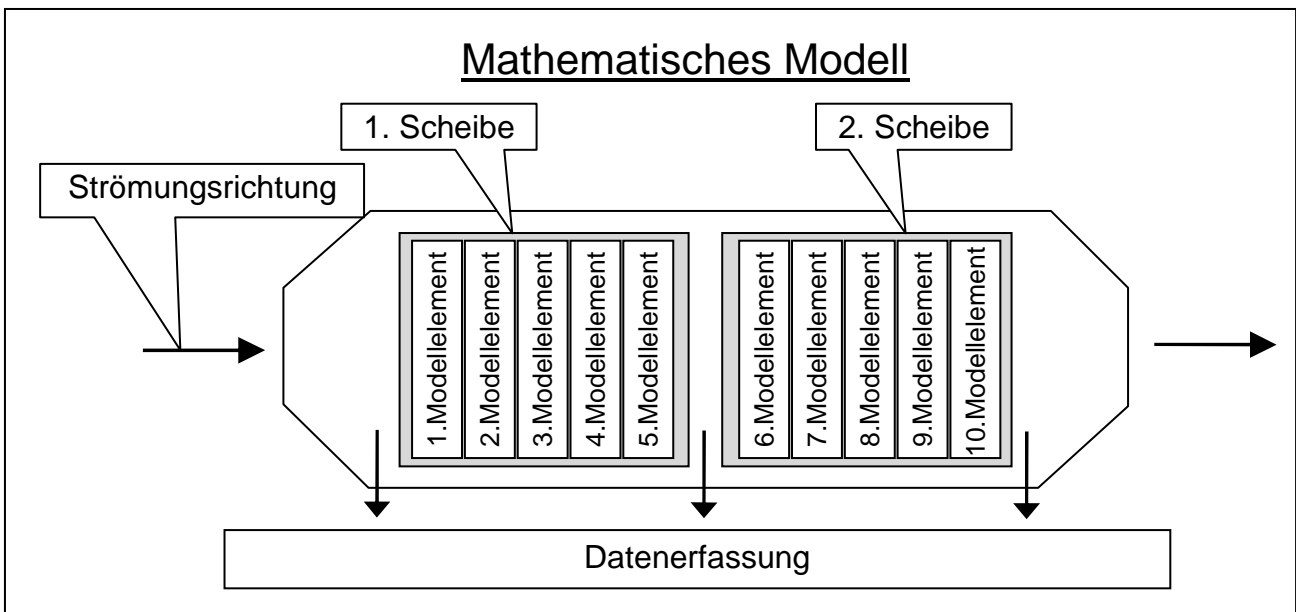


Abbildung 91: Modellierung des Katalysators

Die Katalysatoren wurden im Flachbettreaktor mit einem künstlichen Abgas gemäß der Tabelle 7 beaufschlagt. Die Abgaszusammensetzung entspricht dem Gemisch, das ein Ottomotor während einer Katalysatordiagnose emittiert. Dabei wird in kurzen Halbperioden sprunghaft zwischen magerem ( $\lambda=1,06$ ) und fettem ( $\lambda=0,92$ ) Abgas umgeschaltet. Wie in den Beispielen im Kapitel 5 hängt der Schadstoffumsatz dann maßgeblich von dem sich dynamisch verändernden ROL(z,t)-Profil ab.

## 6.2 Vergleich Messung-Simulation Neukatalysator

Die Messungen wurden mit dem entsprechend Tabelle 6 spezifizierten Katalysator durchgeführt:

Zelldichte / Wandstärke	Scheibenanzahl und Länge	Edelmetallbeladung Pt/Pd/Rh	Alterung	MOL [mg]
600 cps / 2,5 mil	2 Scheiben je 40 mm Gesamtlänge 80 mm	MLK X9 0 / 1 / 0 117,8 g/ft <sup>3</sup>	keine	1,5

Tabelle 6: Kenngrößen Neukatalysator

Die anschließenden Messungen und Simulationen wurden unter den nachstehenden Betriebsbedingungen durchgeführt:

Temperatur [°K]	Abgasstrom [mol/(m <sup>2</sup> s)]	Zulaufmolbrüche y <sub>j</sub> in N <sub>2</sub> jeweils fett / mager
720	95	O <sub>2</sub> : 0,005 / 0,022 NO: 0,001 / 0,001 NO <sub>2</sub> : 0,000 / 0,000 HC: 0,001 / 0,001 CO: 0,009 / 0,025 H <sub>2</sub> : 0,003 / 0,008

Tabelle 7: Betriebsparameter Neukatalysator

## 6.2.1 Parametrisierung der Reaktionsparameter

Die Parametrisierung der Reaktionsparameter wurde nach der folgend beschriebenen Methodik durchgeführt:

### Aktivierungstemperatur:

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit nicht explizit untersucht werden, deshalb wird für alle Abgasspezies bzgl. der Aktivierungstemperatur  $E_j/R$  ein Wert von 8000 [K] verwendet.

### Reaktionsgeschwindigkeit:

Für die zu oxidierenden Abgaskomponenten wird die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_j$  in den Magerperioden, und für die zu reduzierenden Abgaskomponenten wird der  $k_j$ -Wert in den Perioden mit einer fetten Abgaszusammensetzung ermittelt. Die Simulationsparameter sind in der Art zu bestimmen, dass sich eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen der Messung und Simulation einstellt.

### Formfaktor $k_{ROLj}$ :

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von dem relativen Befüllungsgrad des Sauerstoffspeichers ist durch den Formfaktor  $k_{ROLj}$  für jede Abgaskomponente  $j$  zu parametrieren. Die Parametrierung führt in Abhängigkeit von  $k_{ROLj}$  zu Formfaktoren entsprechend der Abbildung 37 und Abbildung 38. Bei der Komponente HC liegen z.B. bei geringen ROL Werten noch hohe Umsatzraten vor; somit erhält der  $k_{ROL\text{HC}}$ -Parameter einen relativ hohen Wert. Für die Komponente CO liegen bei geringen ROL Werten geringere Umsatzraten vor, somit ist der entsprechende  $k_{ROL\text{CO}}$  Wert mit einem kleineren Wert zu parametrieren. Die Parameter des Reaktormodells von Kapitel 4.5 wurden in manuellen Anpassungsrechnungen jeweils so verändert, bis sich eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation ergab. Das führte auf die Reaktionsparameter von Tabelle 8.

		$k_j(573K)$ [kmol/(m <sup>3</sup> s)]	Aktivierungs- Temperatur $E_j/R$ [K]	$k_{ROLj}$
Hin- Reaktion	H <sub>2</sub>	800	8000	4
	CO	666	8000	4
	HC	800	8000	20
	NO→N <sub>2</sub>	800	8000	2
	NO <sub>2</sub> →NO	0,27	8000	2
	O <sub>2</sub>	666	8000	8
Rück- Reaktion	H <sub>2</sub> ←	0,66	8000	2
	NO <sub>2</sub> ←NO	1	8000	2
	O <sub>2</sub> ←	0.25	8000	2

Tabelle 8: Reaktionsparameter für die Simulation des vollständigen Reaktormodells Neukatalysator

Abbildung 92 und Abbildung 93 zeigen den Vergleich zwischen Messung und Simulation für Lambda und Nernstspannung jeweils vor Katalysator und nach dem ersten und zweiten Katalysatorelement. Im Gegensatz zu den Simulationsergebnissen von Kapitel 5 lassen sich die Sauerstoffzulaufkonzentration und damit der Lambda-Zulaufwert nicht sprunghaft verändern, sondern folgen gemäß Abbildung 92 und Abbildung 93 mit einer gewissen Verzögerung. Für die Simulation werden daher die jeweils gemessenen Zulaufwerte als Zulaufbedingungen benutzt. Sowohl in der Messung als auch in der Simulation schwingen die Lambda-Werte nach Element 1 und 2 nur verzögert auf  $\lambda=1$  ein. Daran ist der Einfluss der H<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>- Rückreaktionen deutlich zu erkennen. Die H<sub>2</sub>-Rückreaktion zeigt sich z. Bsp. am Lambdaverlauf nach 2tem Element von Sekunde 226 bis 227. Obwohl der Katalysator mit einem mageren Gemisch beaufschlagt wird, ist nach dem Katalysator ein fettes Gemisch zu beobachten. Entsprechend ist die O<sub>2</sub> Rückreaktion in dem Zeitraum von Sekunde 227,5 bis 228,5 zu erkennen. In diesem Zeitbereich wird der Katalysator mit einem fetten Gemisch beaufschlagt, am Ende des Katalysators liegt jedoch eine magere Gemischzusammensetzung vor.

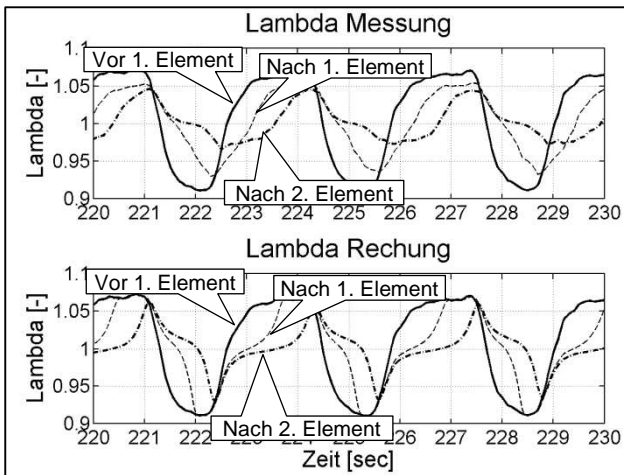


Abbildung 92: Vergleich Messung-Rechnung Neukatalysator, Lambda

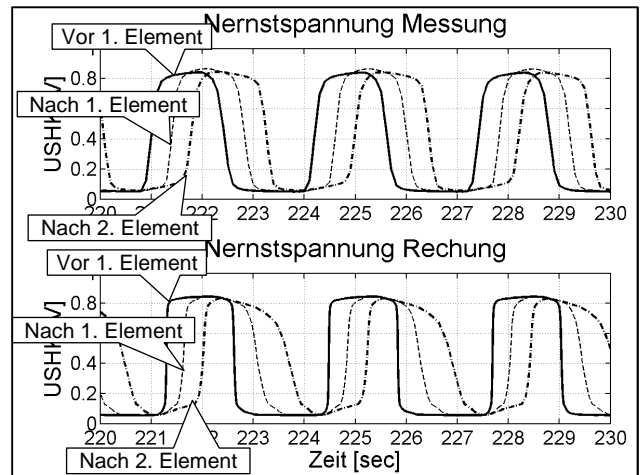


Abbildung 93: Vergleich Messung-Rechnung Neukat, Nernstspannung

Eine ebenfalls gute Übereinstimmung ist zwischen den Messungen und Simulationsergebnissen hinsichtlich der  $O_2$ - und  $NO$ -Emissionen in Abbildung 94 und Abbildung 95 zu erkennen. Anhand der zeitversetzten  $O_2$ - Emissionen der aufeinander folgenden Scheiben wird die durch den Katalysator hindurch laufende Sauerstofffront deutlich.

Eine vergleichbar gute Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation zeigt sich auch bei der Betrachtung der  $NO$ - Emissionen in Abbildung 95.

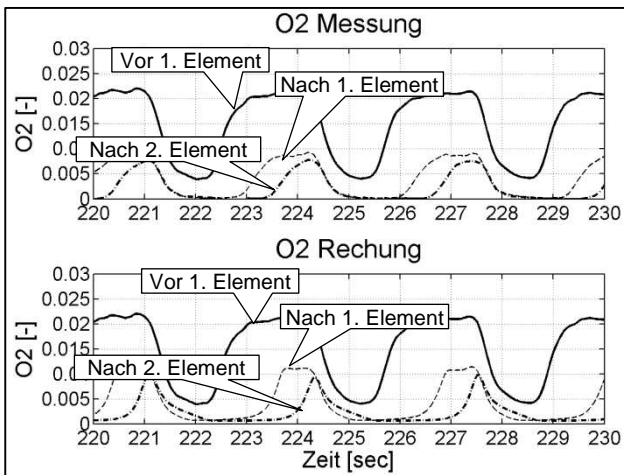


Abbildung 94: Vergleich Messung-Rechnung Neukatalysator,  $O_2$

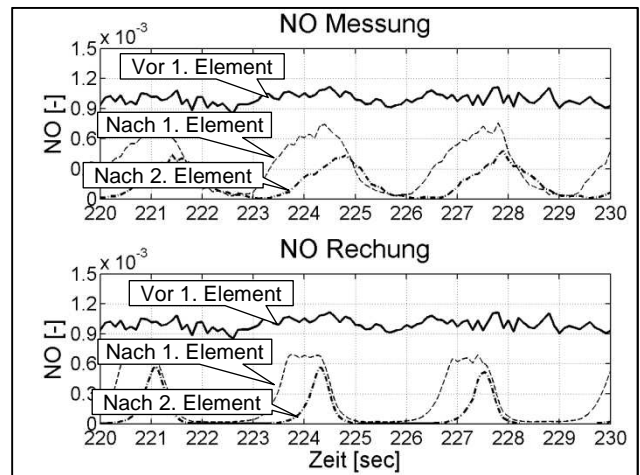


Abbildung 95: Vergleich Messung-Rechnung Neukatalysator,  $NO$

Erst nachdem der Sauerstoffspeicher des jeweiligen Elementes befüllt wurde, kommt es aufgrund der daraus folgenden Hemmung der  $NO$ -Reduktion gemäß Glg. (60) zu einer Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit, und folglich zu einem Anstieg der  $NO$  Emissionen.



Hinsichtlich  $\text{NO}_2$ - und HC sind über dem gesamten Zeitbereich nahezu keine Emissionen zu beobachten (Abbildung 96 und Abbildung 97). Bezüglich der  $\text{NO}_2$ -Emission liegt das an der Tatsache, dass auch unter mageren Zulaufbedingungen noch ein Teil der zweiten Katscheibe einen niedrigen ROL-Wert besitzt. Und die gute HC Konvertierung ist wie bereits erwähnt mit den hohen  $k_{\text{ROLj}}$  Werten für die HC Oxidation zu erklären. D.h. bei niedrigen ROL-Werten ist im Katalysator bevorzugt die HC Oxidation zu beobachten.

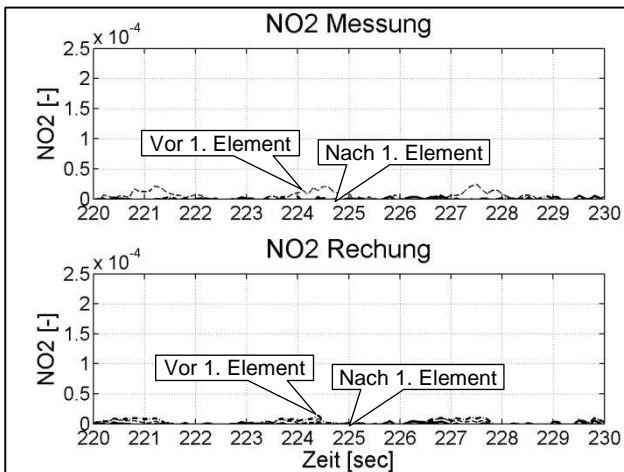


Abbildung 96: Vergleich Messung-  
Rechnung Neukatalysator,  $\text{NO}_2$

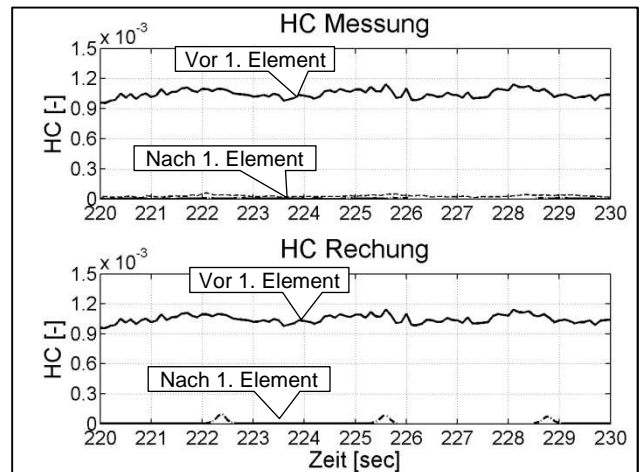


Abbildung 97: Vergleich Messung-  
Rechnung Neukatalysator, HC

Ebenfalls eine recht gute Übereinstimmung ist hinsichtlich der  $\text{CO}$ - und  $\text{H}_2$ - Emissionen in Abbildung 98 und Abbildung 99 festzustellen. Wie schon bei den Sauerstoff- und  $\text{NO}$ -Verläufen erwähnt, beruht das Verhalten auf dem Durchlauf einer Entladungsfrent des Sauerstoffspeichers durch den Katalysator, sodass die Emissionen ansteigen, wenn der Speicher der jeweiligen Scheibe entladen ist.

An den  $\text{H}_2$ - Emissionen zeigt sich deutlich das Einsetzen der Wasserspaltung bei einem niedrigen Befüllungsgrad des Sauerstoffspeichers, d.h. immer gegen Ende der Fettphase. Aufgrund der Wasserspaltung übersteigt die  $\text{H}_2$ - Konzentration nach Scheibe 1 und 2 die Zulaufkonzentration. Sowohl bei der Messung als auch bei der Simulation ist der verschleppte Abfall der  $\text{H}_2$  Emissionen von z.B. Sekunde 222,5 bis 224 zu erkennen.

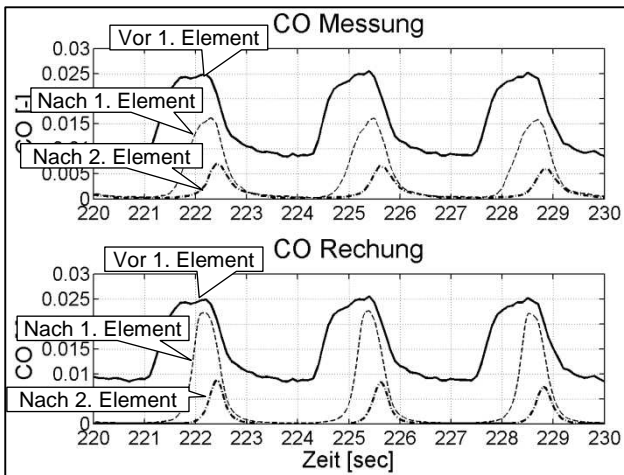


Abbildung 98: Vergleich Messung-Rechnung Neukatalysator, CO

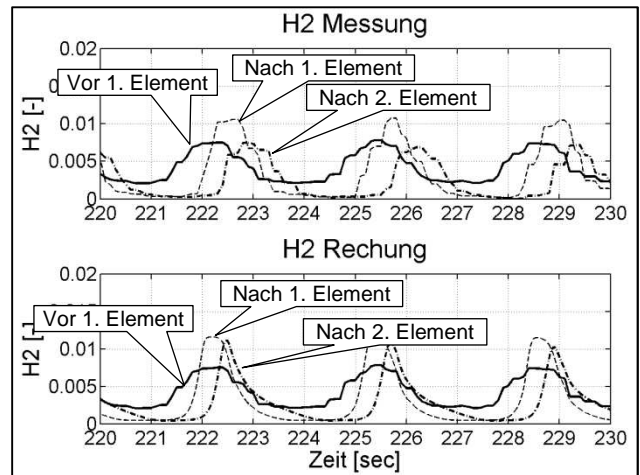


Abbildung 99: Vergleich Messung-Rechnung Neukatalysator, H<sub>2</sub>

### 6.3 Vergleich Messung-Simulation Altkatalysator

Um zu prüfen, wie das Katalysatormodell verändert werden muss, um auch das Verhalten eines gealterten Katalysators wiederzugeben, wurden entsprechende Versuche mit dem gleichen Katalysator wie im Kapitel 6.2, jedoch nach einer verschärften Fahrzeug-Alterung durchgeführt.

Zelldichte / Wandstärke	Scheibenzahl und Länge	Edelmetallbeladung Pt/Pd/Rh	Alterung	MOL [mg]	% vom Neuwert
600 cpsi / 2,5 mil	2 Scheiben je 40 mm Gesamtlänge 80 mm	MLK X9 0 / 1 / 0 117,8 g/ft <sup>3</sup>	Verschärfte Fahrzeug-Alterung	0,75	50

Tabelle 9: Kenngrößen alt-Katalysator

Es wurden die gleichen Betriebsparameter wie beim Neukatalysator verwendet.

Temperatur [°K]	Abgasstrom [mol/(m <sup>2</sup> s)]	Zulaufmolbrüche y <sub>j</sub> in N <sub>2</sub> jeweils fett / mager
720	95	O <sub>2</sub> : 0,005 / 0,022 NO: 0,001 / 0,001 NO <sub>2</sub> : 0,000 / 0,000 HC: 0,001 / 0,001 CO: 0,009 / 0,025 H <sub>2</sub> : 0,003 / 0,008

Tabelle 10: Betriebsparameter Lambdaprüfung Altkatalysator

Die Reaktionsparameter wurden wie in der Tabelle 11 dargestellt angepasst.

		$k_j(573K)$ [kmol/(m <sup>3</sup> s)]	[%] vom Neuwert	Aktivierungs- Temperatur $E_j/R$ [K]	[%] vom Neuwert	$k_{ROLj}$	[%] vom Neuwert
Hin- Reaktion	H <sub>2</sub>	800	100	8000	100	4	100
	CO	666	100	8000	100	0,32	8
	HC	800	100	8000	100	4	20
	NO→N <sub>2</sub>	800	100	8000	100	0,24	12
	NO <sub>2</sub> →NO	0,27	100	8000	100	2	100
	O <sub>2</sub>	666	100	8000	100	2,4	30
Rück- Reaktion	H <sub>2</sub> ←	0	0	-	-	-	-
	NO <sub>2</sub> ←NO	1	100	8000	100	2	100
	O <sub>2</sub> ←	0,1	25	8000	100	2	100

Tabelle 11: Reaktionsparameter für die Simulation des vollständigen Reaktormodells Altkatalysator

Der Einfluss der Katalysatoralterung ist schon anhand des gemessenen Lambdaverlaufes in Abbildung 100 zu erkennen. Die Fläche zwischen dem Lambda-Verlauf vor Kat und nach den jeweiligen Kat-Elementen ist jetzt deutlich kleiner als in Abbildung 92. Das zeigt sich auch deutlich am reduzierten Versatz der Sprünge der Nernst-Spannung in Abbildung 101. Da die  $\lambda$ -Fläche vor dem 1. und nach dem 2. Element gemäß Abbildung 25 dem MOL-Wert entspricht, ist die deutliche Reduzierung des MOL Wertes von 1,5 mg auf 0,75 mg gut zu erkennen. Als weiterer deutlicher Unterschied fällt auf, dass in Abbildung 107 die Wasserstoff-Freisetzung fehlt. Die Wasserspaltung als Rückreaktion der Wasserstoff-oxidation tritt jetzt offensichtlich nicht mehr auf. Die entsprechende Geschwindigkeitskonstante wird daher in Tabelle 11 zu „0“ gesetzt. Damit fehlt auch die mit der Wasserspaltung verbundene Sauerstoff-Freisetzung. In Verbindung mit dem reduzierten MOL-Wert hat das deutliche Auswirkungen auf die gespeicherte Sauerstoffmenge und damit auf die Oxidationsreaktionen in der Fettphase. So kommt es in der Fettphase in Abbildung 105 im Gegensatz zu Abbildung 97 zu einem deutlichen HC-Durchbruch. Der  $k_{ROL}$ -Wert für die HC-Oxidation wird daher in Tabelle 11 auf 20% reduziert.

Nachdem ein Großteil des reduzierten Angebots an Speichersauerstoff für die HC- sowie die H<sub>2</sub>-Oxidation (Abbildung 107) verbraucht wird, fehlt Speichersauerstoff für die CO-Oxidation. Deshalb bricht CO nach der Hälfte der Fettphase nahezu unverändert durch (Abbildung 106). In Tabelle 11 wird das durch einen auf 8% reduzierte  $k_{ROL}$ -Wert berücksichtig-

sichtigt. Demgegenüber musste der  $k_{\text{ROL}}$ -Wert der Sauerstoffeinspeicherung nur auf 30% gesenkt werden, weil die Haupteinflüsse für die beobachteten  $\text{O}_2$  Emissionen mit dem reduzierten MOL-Wert und dem fehlenden Beitrag der Wasserspaltung zu begründen sind. In ähnlicher Weise wurden die Geschwindigkeitskonstanten und  $k_{\text{ROL}}$ -Werte der übrigen Reaktionen in Tabelle 11 angepasst. Damit ergeben sich die in Abbildung 100 bis Abbildung 107 gezeigten Übereinstimmungen zwischen Messung und Simulation. Wie an den Simulationsergebnissen gezeigt wird, ist eine Parametrisierung des Altkatalysators alleine durch eine Anpassung der  $k_{\text{ROL}}$  Werte und des MOL-Wertes des Sauerstoffspeichers möglich. Somit liegt eine Kombination der Alterungen aus Abbildung 30 und Abbildung 31 vor.

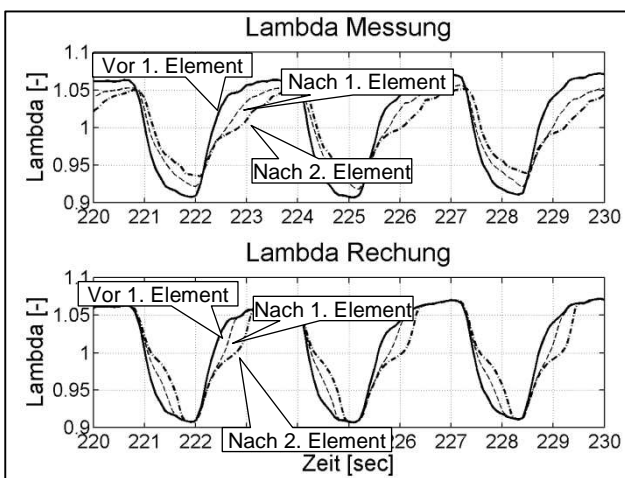


Abbildung 100: Vergleich Messung-Rechnung Altkatalysator, Lambda

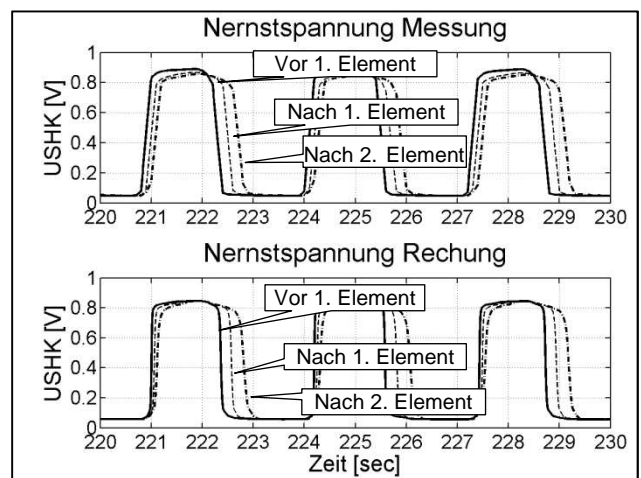


Abbildung 101: Vergleich Messung-Rechnung Altkatalysator, Nernstspannung

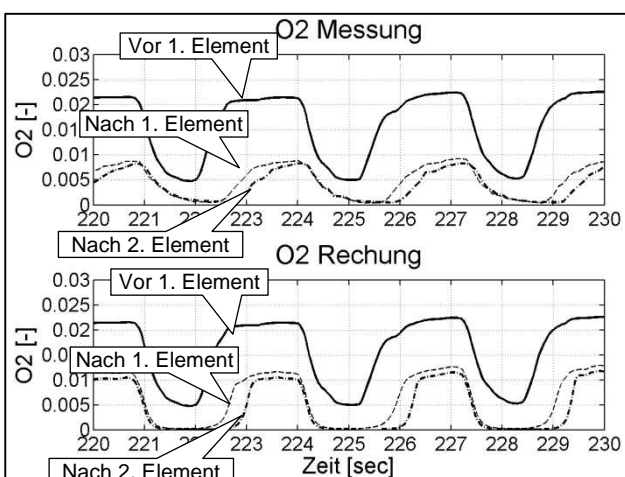


Abbildung 102: Vergleich Messung-Rechnung Altkatalysator,  $\text{O}_2$

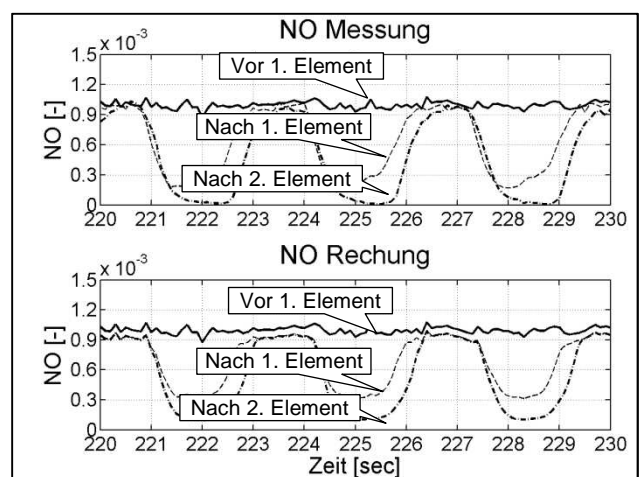


Abbildung 103: Vergleich Messung-Rechnung Altkatalysator, NO

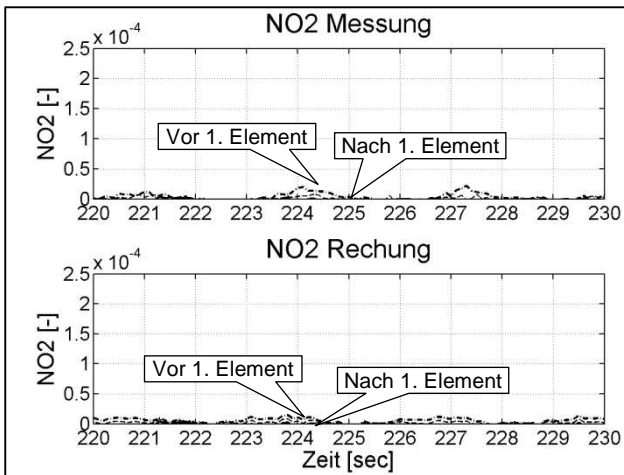


Abbildung 104: Vergleich Messung-Rechnung Altkatalysator, NO<sub>2</sub>

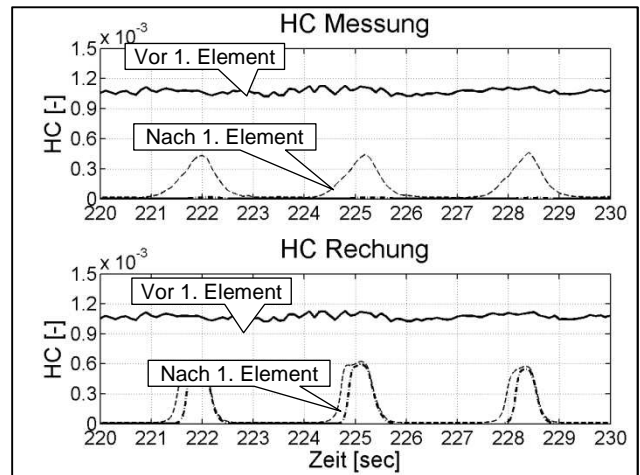


Abbildung 105: Vergleich Messung-Rechnung Altkatalysator, HC

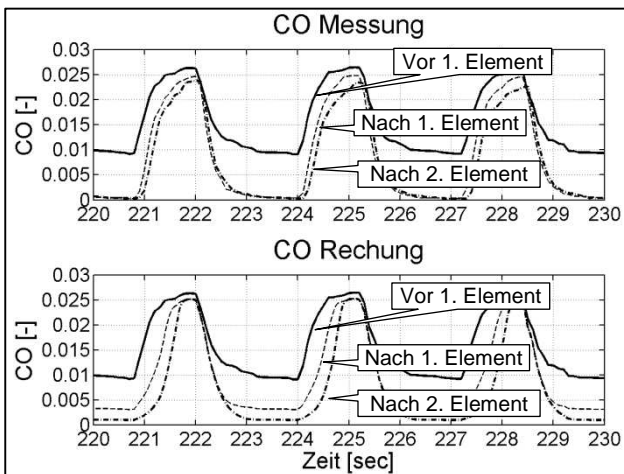


Abbildung 106: Vergleich Messung-Rechnung Altkatalysator, CO

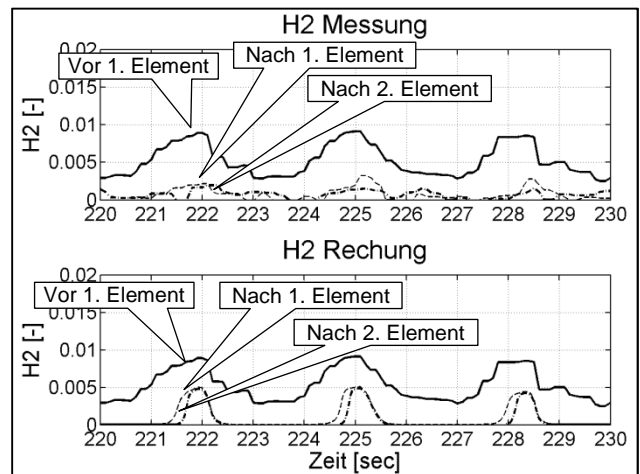


Abbildung 107: Vergleich Messung-Rechnung Altkatalysator, H<sub>2</sub>

## 6.4 Einfluss einer hohen oder niedrigen ROL-Beladung auf den Verlauf der Nernstspannung nach dem Katalysator

Auf den beiden folgenden Abbildungen ist das Verhalten des Katalysators bei einer hohen und niedrigen mittleren Sauerstoffbeladung dargestellt.

Auf der Abbildung 108 wird der Katalysator im Mittel mit einem mageren Gemisch beaufschlagt. Über den dargestellten Zeitraum von Sekunde 280 bis 290 wird der mittlere Lambdawert zudem leicht angehoben. Damit ist zu erklären, dass die gemessene und ebenfalls die berechnete Nernstspannung der binären Nachkatsonde über dem Beobachtungszeitraum geringere Fettamplituden anzeigen, d.h. geringere Spannungsspitzen zu beobachten sind. Zur Sekunde 283 wechselt der Lambdawert vor dem Katalysator von einer fetten zu einer mageren Gemischzusammensetzung. Aufgrund dieses Lambda-

wechsels sollte sich nach dem Katalysator unverzüglich ein geringer Abfall der Sonden-  
spannung einstellen. Aber obwohl das Sondensignal weder mit einer Signalfilterung noch  
mit einer Signaltotzeit dynamisch beeinträchtigt wurde, steigt die Sonden-  
spannung zur Sekunde 283 sowohl bei der Messung als auch bei der Rechnung weiter an (d. h. der  
Nachkat-Lambda-Wert fällt weiter ab). Erst mit einer  
zeitlichen Verzögerung von ca. 0,5 sec reagiert die  
Sondenspannung auf dem  
Lambdawechsel vor dem  
Katalysator. In Abbildung  
109 ist der entsprechende  
Verlauf bei einer niedrigen  
mittleren Sauerstoffbeladung  
abgebildet, d.h. der  
Katalysator wird im Mittel  
mit einer fetten Abgaszu-  
sammensetzung beauf-  
schlagt. In diesem Fall er-  
folgt der erwartete sofortige  
Anstieg der Sonden-  
spannung nach dem Mager Fett-  
Wechsel ebenfalls deutlich  
verzögert. Die verzögerten  
Nachkatsondenreaktionen  
sind mit der axialen Vertei-  
lung des Befüllungsgrades  
des Sauerstoffspeichers zu  
begründen. Dieses Verhal-  
ten wird im Kapitel 7.2.1.5  
und 7.2.1.6 (Abbildung 114  
und Abbildung 115) genau-  
er analysiert.

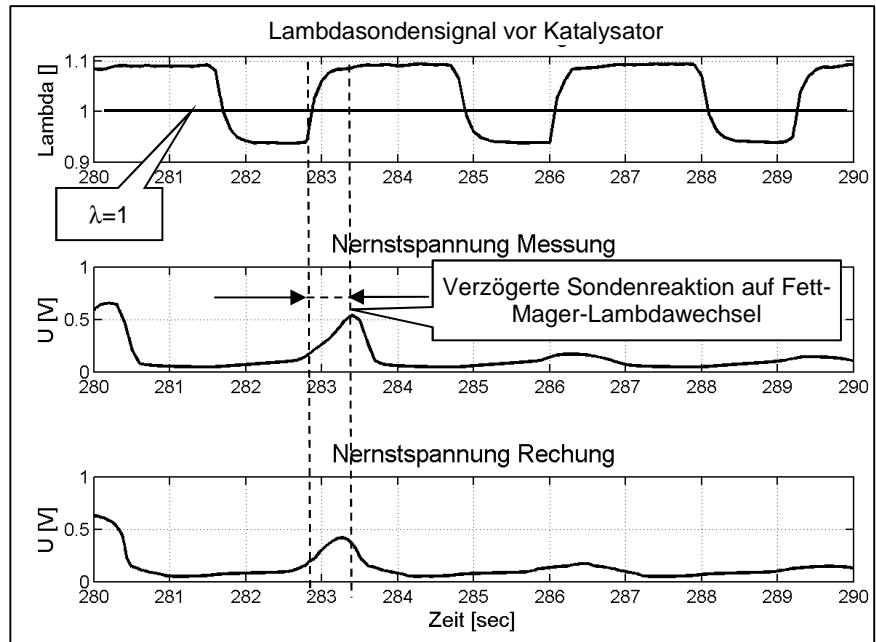


Abbildung 108: Vergleich Messung-Rechnung Neukat Lambdawechsel bei vollem Sauerstoffspeicher

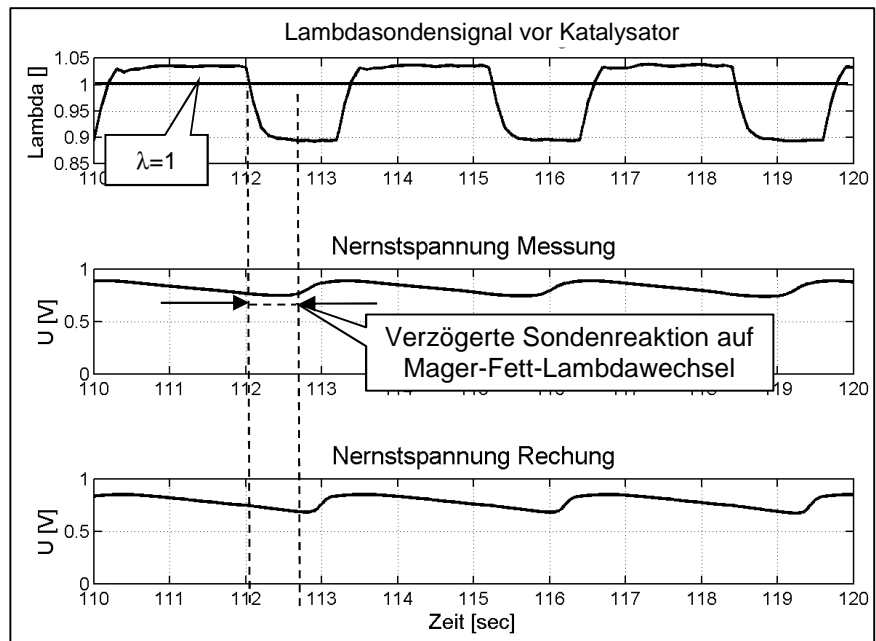


Abbildung 109: Vergleich Messung-Rechnung Neukat Lambdawechsel bei leerem Sauerstoffspeicher

Die vorstehenden Beispiele zeigten, dass das abgeleitete Reaktormodell nach entsprechender Anpassung in der Lage ist, das gemessene Verhalten des Dreiwegekatalysators zutreffend wiederzugeben. Das gilt insbesondere für die im Lambda-geregelten Fahrtrieb herrschenden Bedingungen mit schneller periodischer Lambda-Variation. Damit kann es insbesondere für die Entwicklung von verbesserten Regel-, Steuer- und Überwachungsfunktionen der Lambda-Regelung genutzt werden und dabei langwierige und kostspielige Motorprüfstandsversuche ersetzen. Entsprechende Ansätze sind Inhalt der nächsten Kapitel.

## **7 Einsatz des Katalysatormodells für die Abgasregelung**

Wie schon betont liegt ein Ziel der Arbeit darin, geeignete mathematische Modelle von den Streckengliedern der Abgasanlage zu entwerfen, so dass diese Modelle für den Entwurf und die Parametrisierung von Diagnose- und Regelalgorithmen verwendet werden können. Aufgrund der kontinuierlich steigenden Anforderungen an das Emissionsverhalten eines Fahrzeugs kommt der Entwicklung der entsprechenden Regel- und Diagnosealgorithmen eine zunehmende Bedeutung zu. Am realen Bauteil des Verbrennungsmotors auf dem Prüfstand ist diese Entwicklung allerdings sehr kosten- und zeitaufwendig. Die Gründe dafür sind folgende:

- In der Entwicklungsphase steht nur eine begrenzte Anzahl von Versuchsträgern zur Verfügung.
- Messungen am Fahrzeug auf Rollenprüfständen sind sehr teuer.
- Für die Abgasmesstechnik wird hochauflösende und damit sehr kostenintensive Sondermesstechnik benötigt.
- Die Beschaffung von Grenzmusterbauteilen für die Funktionsabsicherung ist sehr aufwendig.
- Bei allen möglichen Kombinationen von unterschiedlichen Bauteilen und von unterschiedlichen Umgebungsbedingungen ergibt sich ein sehr hoher Absicherungsaufwand.

Somit besteht ein großer Bedarf darin, möglichst viele dieser Entwicklungsschritte durch ein simulationsunterstütztes Verfahren zu vereinfachen. Dazu ist es erforderlich, die relevanten Regelkreise aus der Fahrzeugumgebung incl. der Streckenmodellierung in die Simulationsumgebung zu übertragen.

## 7.1 Streckenglieder

In Tabelle 12 sind die Übertragungsglieder der einzelnen Komponenten der Motorabgasregelung zusammen mit ihren OBD-relevanten Fehlerparametern aufgeführt.

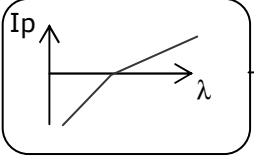
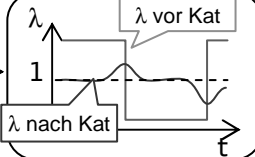
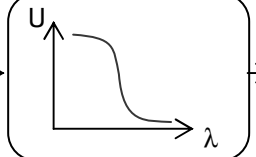
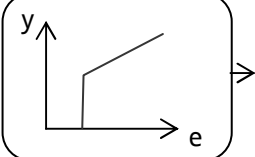
Breitbandsonde	Katalysator	Binärsonde	PI Regler
			
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Filter</li> <li>• Totzeit</li> <li>• Offset</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reaktions-Geschwindigkeit als <math>f(T, RG, MOL)</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Filter</li> <li>• Totzeit</li> <li>• Offset</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• keine Fehlerbilder</li> </ul>

Tabelle 12: Übertragungsverhalten der Streckenglieder und ihre OBD-relevanten Fehlerparameter

Für die Lambdasonden liegen die Fehlerbilder der Signalfilterung, der Signaltotzeit und des Signaloffsets vor. Auf Möglichkeiten zur Quantifizierung der Fehler der Sprungsonde wurde im vorigen Kapitel eingegangen. Der Offset der Breitbandsonde wird, wie bereits im Kapitel 2.5.1.3 erläutert, über die Trimmregelung kompensiert.

Beim Katalysator ist die Veränderung des Schadstoffumsatzes als Funktion von Temperatur, Raumgeschwindigkeit, Sauerstoffbeladung und der Sauerstoffspeicherfähigkeit zu beachten. Dabei kommt der Erfassung der maximalen Sauerstoffspeicherkapazität MOL und der örtlichen ROL-Verteilung die wichtigste Bedeutung zu. Darauf wurde in den vorangegangenen Kapiteln ausführlich eingegangen.

Die für die Abgasreinigung eingesetzten Regelkreise wurden bereits im Kapitel 2.5.1 vorgestellt. Sie unterliegen zwar prinzipiell keiner Alterung, ihre Funktion hängt aber entscheidend von den eingestellten Parametern ab. Daher soll das Regelkreisverhalten im Folgenden anhand von Simulationsrechnungen genauer analysiert werden.

## 7.2 Regelkreise

In den vorangegangenen Abschnitten wurde das Verhalten des Abgaskatalysators stets unter den Bedingungen eines periodischen Lambda-Wechsels betrachtet, wobei die Periodendauer in der Regel konstant und so lang gewählt wurde, dass es zu deutlichen Schadstoffdurchbrüchen kam. In diesem Kapitel wird dargestellt, welchen Einfluss die



einzelnen Regelkreise bei konstanten Lastpunkten und bei einem typischen MVEG - Abgastest haben. Dazu sollen Simulationsrechnungen mit dem Katalysatormodell aus den vorangegangenen Kapiteln durchgeführt werden.

### 7.2.1 Zwei Punkt Lambdaregelung über die Nachkatsondenspannung

Die einfachste Art der Lambda-Regelung ist eine sog. zwei-Punkt Regelung. Bei dieser Regelung wird der Fett-Mager-Lambda-Wechsel beim Überschreiten einer ersten Spannungsschwelle der Nachkatsonde, und der Mager-Fett-Wechsel beim Unterschreiten einer zweiten Spannungsschwelle der Nachkatsonde ausgelöst. Trotz dieses einfachen Regelkonzeptes lässt sich daran der Einfluss der Lambda Regelung auf die Schadstoffreaktionen sehr gut darstellen. Das soll im Folgenden an Simulationsbeispielen gezeigt werden. Für die folgenden Berechnungen wurden die Emissionen, Modelle und die Modellparameter in Anlehnung an Kapitel 5.2, Tabelle 4 und Tabelle 5, verwendet. Damit werden nacheinander die in Tabelle 13 aufgeführten Parametervariationen durchgeführt.

Rück-Reaktion H <sub>2</sub>	Rück-Reaktion O <sub>2</sub>	Verminderung Reaktionsgeschwindigkeit	Umschalt-schwelle Fett-Mager [V]	Umschalt-schwelle Mager-Fett [V]
nein	nein	nein	0,8	0,1
ja	nein	nein	0,8	0,1
ja	ja	nein	0,8	0,1
ja	ja	Alle Reaktionsgeschwindigkeiten auf 50 % reduziert	0,8	0,1
ja	ja	nein	0,8	0,7
ja	ja	nein	0,2	0,1

Tabelle 13: Liste der durchgeführten Parametervariation

#### 7.2.1.1 Keine H<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Rückreaktion

Werden die Rückreaktionen (-37), d. h. die Wasserspaltung und die Rückreaktion (-42) der Sauerstoffspeicherung zunächst vernachlässigt, so ergibt sich ein Verhalten gemäß Abbildung 110. Wie in Tabelle 13 angegeben, erfolgt der Wechsel zu magerem Abgas sobald die Spannung der Sprungsonde 0,8V überschreitet und zu fettem Abgas sobald 0,1V unterschritten werden. Die zeitliche Veränderung von ROL am Anfang, in der Mitte und am

Ende des Katalysators zeigt die wellenartig fortschreitende Verschiebung der Sauerstoffbeladung im Katalysator während der mageren und fetten Halbperiode. Wie bereits im Kapitel 5 steigt ROL am Anfang des Katalysators auf einen niedrigeren Maximalwert als in der Mitte des Katalysators, weil am Anfang die Konzentration der Abgaskomponenten am höchsten ist, d.h. Sauerstoff aus dem Speicher verbraucht wird. Der ROL-Maximalwert am Ende des Katalysators wird durch die Regelung begrenzt, welche die Magerphase bereits nach 6,5 sec beendet. Trotzdem steigt der ROL-Wert am Ende des Katalysators aufgrund des axial durchbrechenden Sauerstoffs nach der Lambdaumschaltung noch geringfügig weiter an. Wie in den früheren Beispielen ist der Sauerstoffspeicher am Ende der fetten Halbperiode (nach 2 und 11,5 sec) jeweils über der ganzen Länge entladen und es kommt zum Abfall des Lambda-Nachkatwertes sowie zu einem CO- und geringen H<sub>2</sub>-Durchbruch. Ein Durchbruch von HC ist nicht zu beobachten. Umgekehrt ist der Sauerstoffspeicher am Ende der mageren Halbperiode (nach 6,5 sec) über der ganzen Länge gut beladen, so dass der Lambda-Nachkatwert über 1 ansteigt und es zu einem Sauerstoff- und NO<sub>x</sub>-Durchbruch kommt. Da die Abgasgrenzwerte für HC und NO<sub>x</sub> gemäß Tabelle 1 um mehr als den Faktor 10 niedriger liegen als für CO, sind ihre Konzentrationsverläufe hier und in den folgenden Abbildungen um den Faktor 10 vergrößert dargestellt.

(Auf den folgenden Abbildungen wird NO und NO<sub>2</sub> zu NO<sub>x</sub> zusammengefasst).

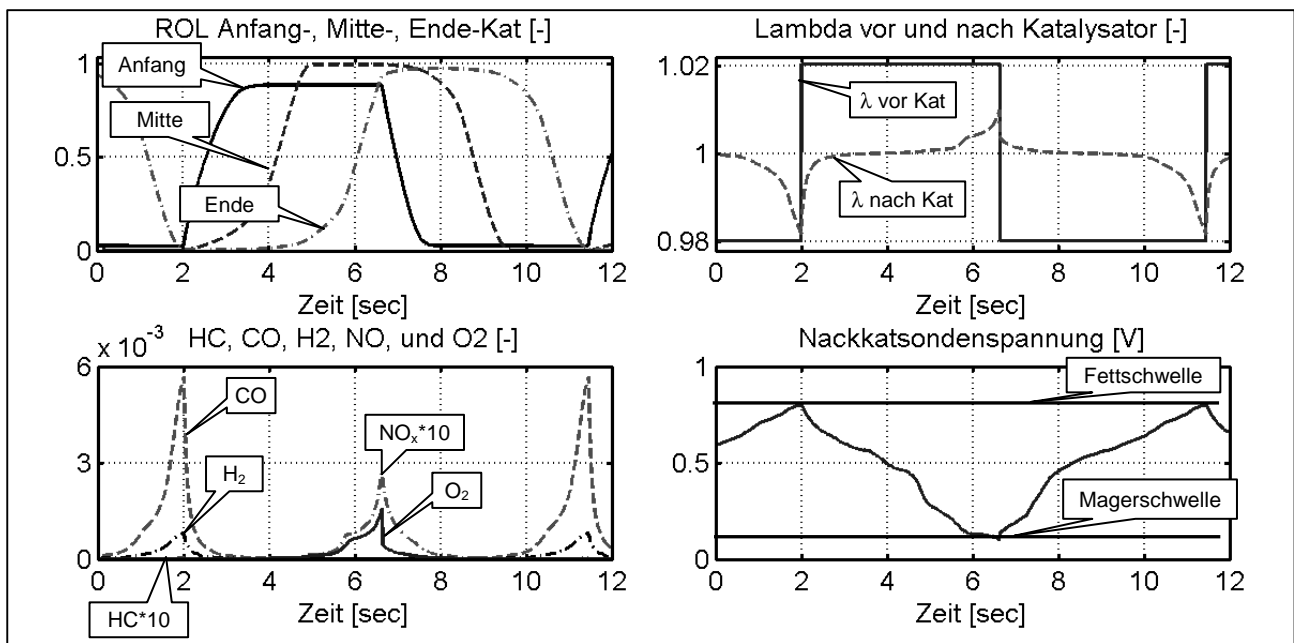


Abbildung 110: Verhalten des Lambda-geregelten Katalysators ohne Rückreaktionen, Fettschwelle 0,8 V, Magerschwelle 0,1 V

### 7.2.1.2 Berücksichtigung der H<sub>2</sub>-Rückreaktion (Wasserspaltung)

In Abbildung 111 ist dargestellt wie sich das Verhalten verändert, wenn zusätzlich die Rückreaktion (-37), die Wasserspaltung, berücksichtigt wird. Wie erwähnt führt diese Reaktion dazu, dass am Katalysator bei geringer Sauerstoffbeladung und sauerstoff-freier Gasphase Wasserdampf aus dem Abgas zu H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> gespalten wird. Der Wasserstoff wird in die Gasphase emittiert und erzeugt den im Vergleich zu Abbildung 110 viel höheren Wasserstoff-Peak, während der Sauerstoff im Sauerstoffspeicher eingelagert wird. Dadurch steigt die Sauerstoffbeladung schneller an und die magere Halbperiode wird verkürzt, weil die Schaltschwelle der Sprungsonde von 0,1 V früher erreicht wird. Die Wasserstoffabgabe des Katalysators führt zu dem verzögerten Anstieg des Lambda-verlaufes nach dem Katalysator, d.h. der Lambdawert nach dem Katalysator bewegt sich wie im Kapitel 5 nach dem Fett-Mager-Wechsel nur verzögert in den stöchiometrischen Bereich. Wie bereits im Kapitel 5.3 (Abbildung 86) beschrieben, führt das zu einem deutlich steileren Gradienten des Nernstspannungsverlaufs beim Durchgang durch den Neutralwert von 450 mV und erlaubt eine bessere Diagnostizierbarkeit einer möglichen Signalfilterung.

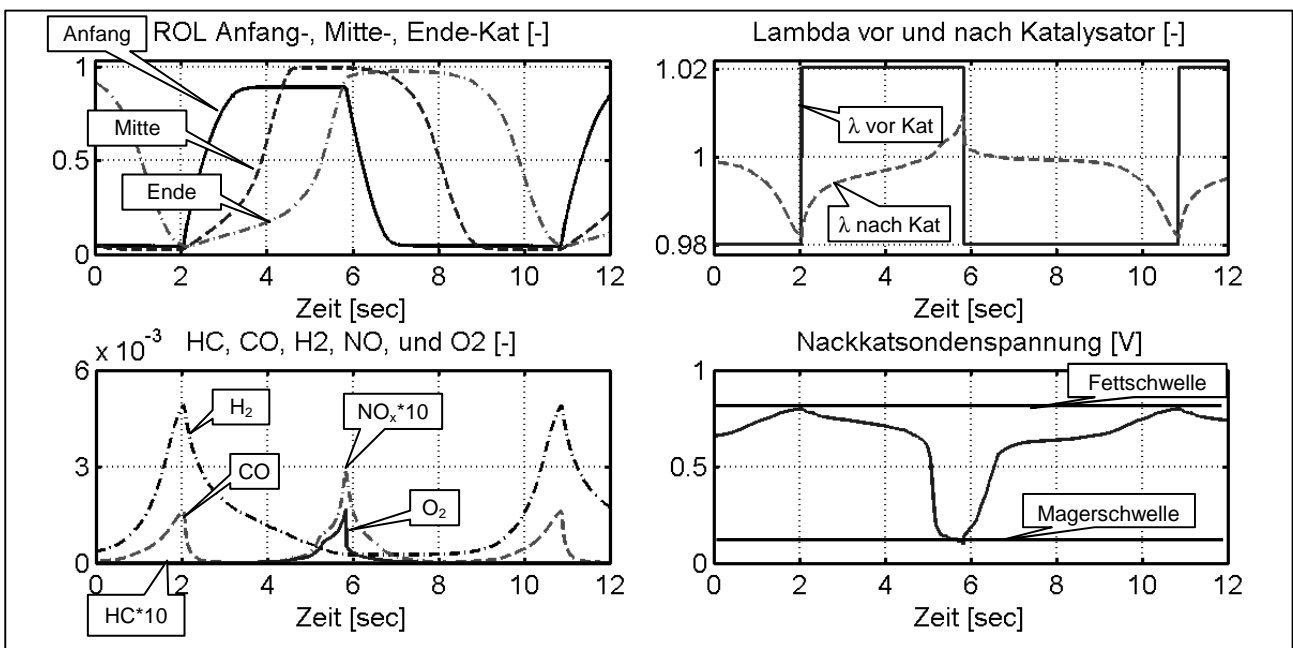


Abbildung 111: Verhalten des Lambda-geregelten Katalysators mit H<sub>2</sub> Rückreaktion, Fettschwelle 0,8 V, Magerschwelle 0,1 V

### 7.2.1.3 Berücksichtigung von Wasserspaltung und O<sub>2</sub>-Rückreaktion

Wird zusätzlich die Rückreaktion der Sauerstoffspeicherung, (-42), berücksichtigt, so stellt sich ein Verhalten gemäß Abbildung 112 ein. Wie bereits beschrieben, gibt der voll beladene Sauerstoffspeicher am Kat-Ende jetzt einen Teil des Sauerstoffs zum Beginn der Fett-Phase wieder ab, weil dann die Gasphase dort nahezu frei von Sauerstoff ist. Deshalb verharrt der Lambda-Wert nach Kat auch in der Fettphase zunächst auf einem Wert größer 1 und sinkt nur langsam auf den Neutralwert ( $\lambda = 1$ ) ab. Die Schadstoffdurchbrüche sind jetzt zwar etwas zeitvershoben, aber in der Höhe nahezu unverändert. Allerdings ändert sich jetzt der Verlauf des Spannungssignals der Sprungsonde deutlich. Am Beginn der Magerphase verharrt die Sonde zunächst auf einem hohen Spannungsniveau (im Fettbereich), um dann steil auf das niedrige Spannungsniveau des Magerbereichs abzufallen. Auch hier verweilt die Sondenspannung zunächst nach der Fett-Umschaltung, um schließlich mit einem steilen Gradienten auf das hohe Niveau zurückzukehren. Dieser Spannungsverlauf ist typisch für einen neuwertigen Katalysator. Wie im Kapitel 5.3 beschrieben, erlaubt er eine gute Diagnose der Sondendynamik hinsichtlich des Fehlerfalls der Signalfilterung.

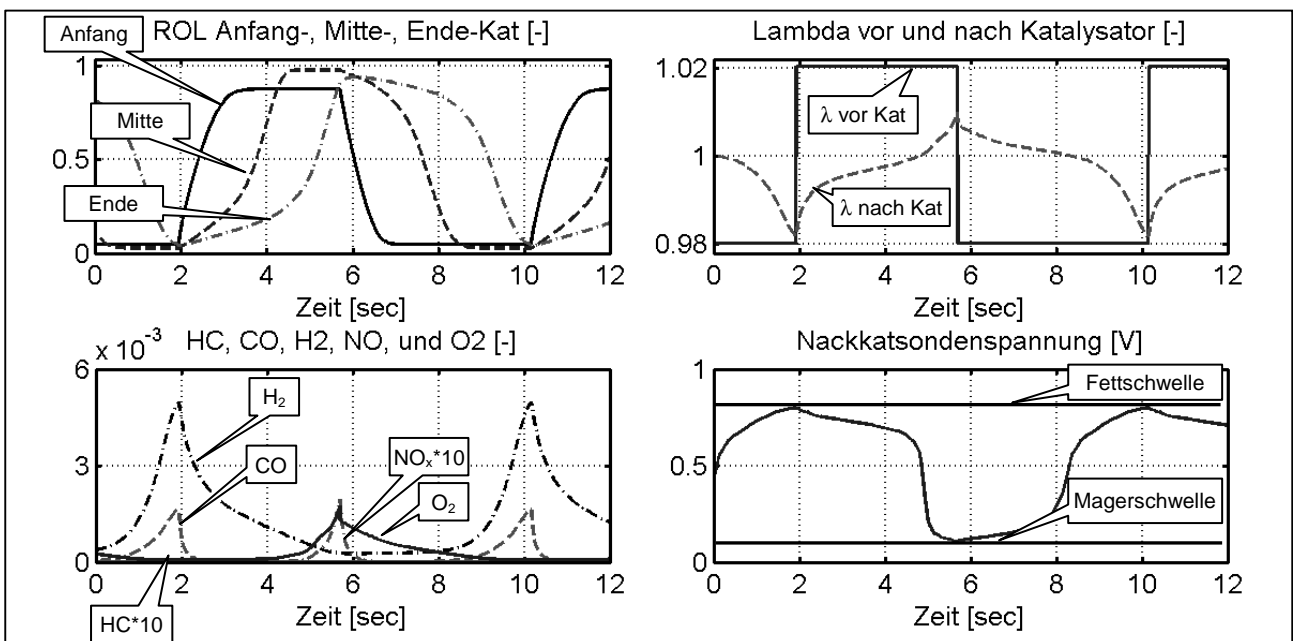


Abbildung 112: Verhalten des Lambda-geregelten Katalysators mit allen Rückreaktionen, Fettschwelle 0,8 V, Magerschwelle 0,1 V

### 7.2.1.4 Reduzierung der Reaktionsgeschwindigkeit aller Reaktionen auf 50%

Bei diesem Berechnungsbeispiel wurden alle Reaktionsgeschwindigkeiten im Vergleich zu Tabelle 5 um 50 % reduziert. Damit soll eine entsprechend starke Alterung des Katalysators simuliert werden, die sich in diesem Beispiel allerdings auf alle Reaktionsschritte in gleichem Maße auswirkt. Das dann resultierende Verhalten ist in Abbildung 113 dargestellt. Anhand der ROL-Verläufe zeigt sich im Vergleich zu Abbildung 112 eine deutlich geringere Modulation der Sauerstoffbeladung. Daher werden die Schaltschwellen der Sprungsondenspannung früher erreicht und sowohl die Fett- als auch die Magerperiode werden verkürzt. Obwohl der Sauerstoffspeicher weniger stark entleert bzw. befüllt wird, kann die Verkürzung der Periodendauer nicht verhindern, dass die CO- und NO<sub>x</sub>-Emissionen aufgrund der halbierten Reaktionsraten früher und deutlicher durchbrechen. Die geringere Wasserstoffemission liegt einerseits an der ebenfalls halbierten Geschwindigkeit der Wasserspaltung und andererseits an der geringeren Entladungstiefe des Sauerstoffspeichers.

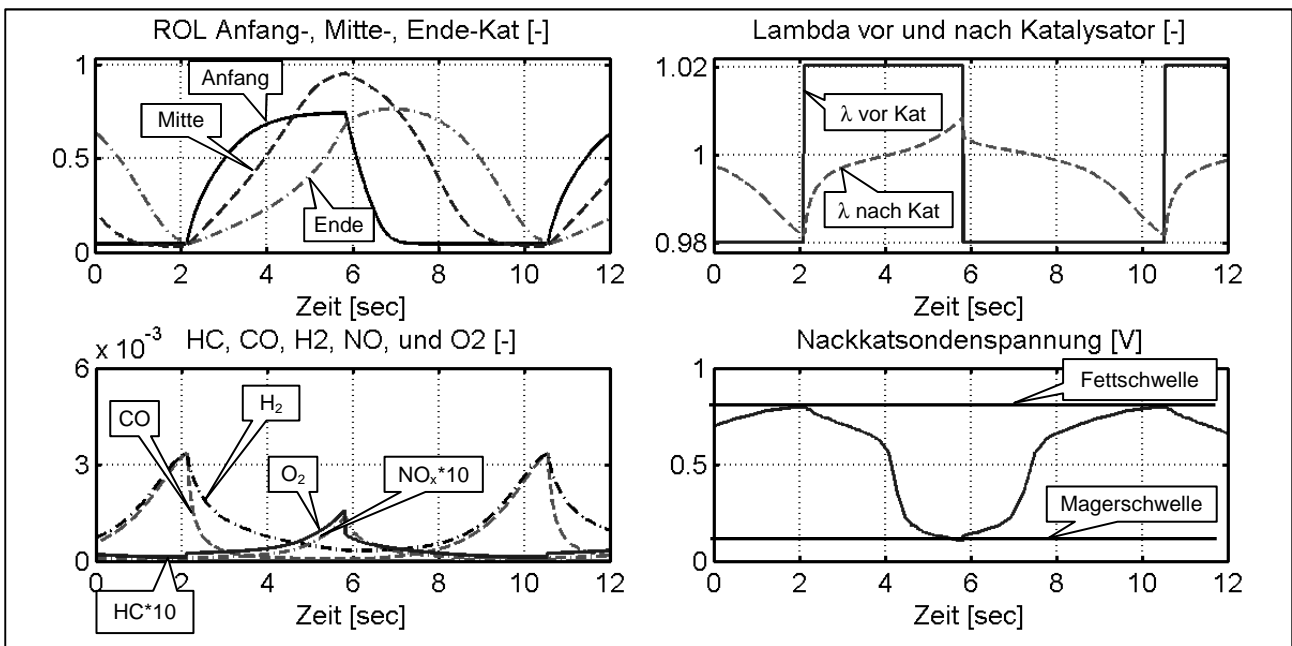


Abbildung 113: Verhalten des Lambda-geregelten Katalysators mit allen Rückreaktionen, Verringerung Reaktionsgeschwindigkeiten, Fettschwelle 0,8 V, Magerschwelle 0,1 V

### 7.2.1.5 Absenkung der Fett-Mager-Umschaltswelle auf 0,2V

Wird die Fett-Magerschwelle auf den niedrigen Wert von 0,2V abgesenkt und die Mager-Fettschwelle bei 0,1V beibehalten, so ergibt sich eine Verkürzung der Fett-Periode und die Sauerstoffbeladung steigt insbesondere im mittleren und hinteren Katalysatorteil stark an. Das ist an den entsprechenden ROL-Verläufen deutlich zu erkennen. Wie auch am Mittelwert der Nernstspannung und des Lambda-Nachkat-Wertes erkennbar, liegt dann ein im Mittel nach mager verschobenes Abgas vor. Das bedeutet, dass die Oxidationsreaktionen begünstigt werden. Entsprechend verschwinden die CO- und HC-Emissionen nahezu vollständig und auch die Wasserstoffemissionen sind drastisch reduziert. Hinsichtlich der max. Durchbrüche der O<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> Emissionen sind keine Verschlechterungen zu erkennen. Jedoch treten die Mager-Durchbrüche aufgrund der Verkürzung der Periodendauer zeitlich öfter auf, so dass im zeitlichen Mittel eine Verschlechterung der NO<sub>x</sub> Konvertierung zu beobachten ist. Wegen der Pufferwirkung des komplett gefüllten Sauerstoffspeichers würde die Auswertung der Sondenspannungsänderung beim Fett-Magerwechsel ca. zur Sekunde 6,8 irrtümlicherweise zu der Erkennung einer Signaltotzeit führen. Dies ist in Abbildung 114 unten rechts dargestellt. Daher kann in diesem Fall einer geringen Sondenspannung die Signaltotzeit nur beim Mager-Fettwechsel ermittelt werden.

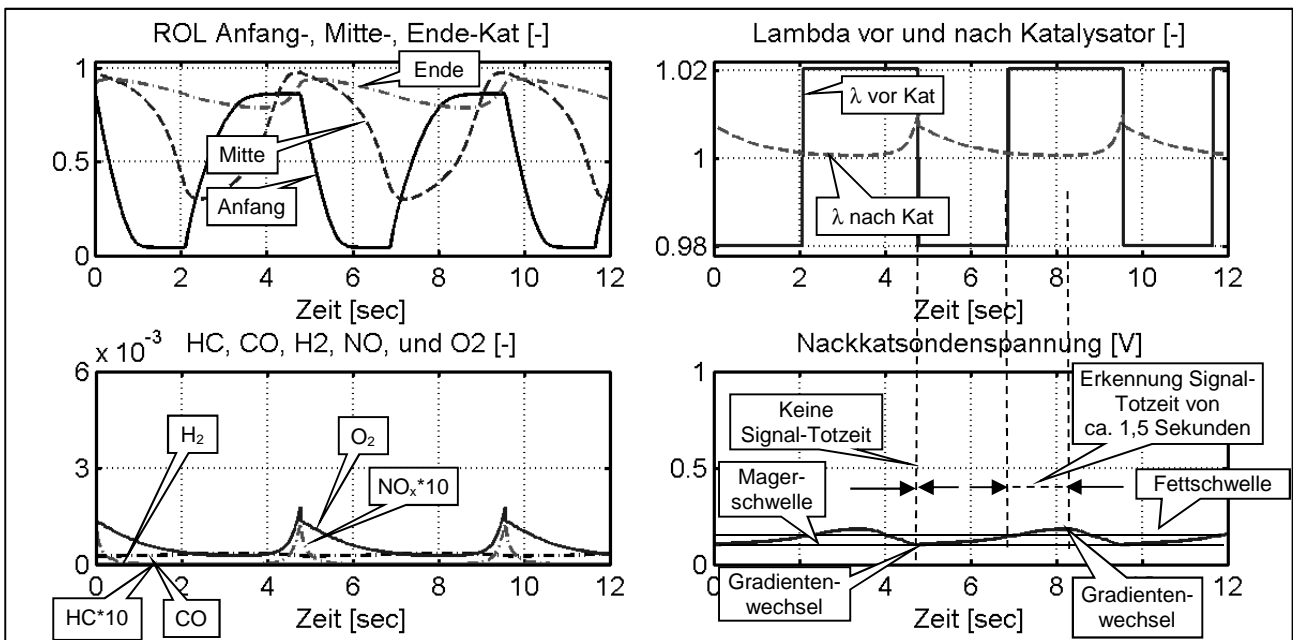


Abbildung 114: Verhalten des Lambda-geregelten Katalysators mit allen Rückreaktionen, veränderter Fettschwelle 0,2 V, Magerschwelle 0,1 V

### 7.2.1.6 Anhebung der Mager-Fett-Umschaltswelle auf 0,7V

Wie Abbildung 115 zeigt, wird durch die Anhebung der Mager-Fett-Umschaltswelle auf 0,7 V die Magerperiode früher beendet. Dadurch wird der Sauerstoffspeicher in der verkürzten Magerperiode im mittleren und hinteren Teil des Katalysators nicht mehr so stark beladen. Das ist an den ROL-Verläufen in der Mitte und am Ende des Katalysators deutlich zu erkennen und zeigt sich auch an den Mittelwerten der Sondenspannung und des Nachkat-Lambdas, die im Vergleich zu Abbildung 112 stärker im fetten Bereich liegen. Die geringere Sauerstoffbeladung wirkt sich günstig auf die O<sub>2</sub>- und NO<sub>x</sub>-Emissionen aus, die im Vergleich zu Abbildung 112 deutlich reduziert wurden. Bei den H<sub>2</sub> und CO Emissionen sind im Vergleich zur Abbildung 112 vergleichbare max. Durchbruchpeaks zu beobachten. Aufgrund der sich einstellenden geringeren Periodendauer treten diese Emissionspeaks jedoch häufiger auf, so dass die mittleren H<sub>2</sub> und CO Konvertierungsraten abfallen. Wie bereits im Kapitel 6.4, Abbildung 109 gezeigt, reagiert die Sprungsonde beim Mager-Fettwechsel verzögert, wenn die Sondenspannung wie hier im fetten Bereich liegt. Daher würde der Nachkatsondenspannungsverlauf beim Mager-Fett-Wechsel ca. zur Sekunde 3,9 in Abbildung 115 unten rechts fälschlicherweise als eine Signaltotzeit der Sonde von ca. 1,5 sec interpretiert werden. Diese Verzögerung tritt beim Fett-Magerwechsel zur Sekunde 2 nicht auf. Deshalb darf bei einer hohen Sondenspannung nur der Fett-Magerwechsel für die Diagnose der Signaltotzeit ausgewertet werden.

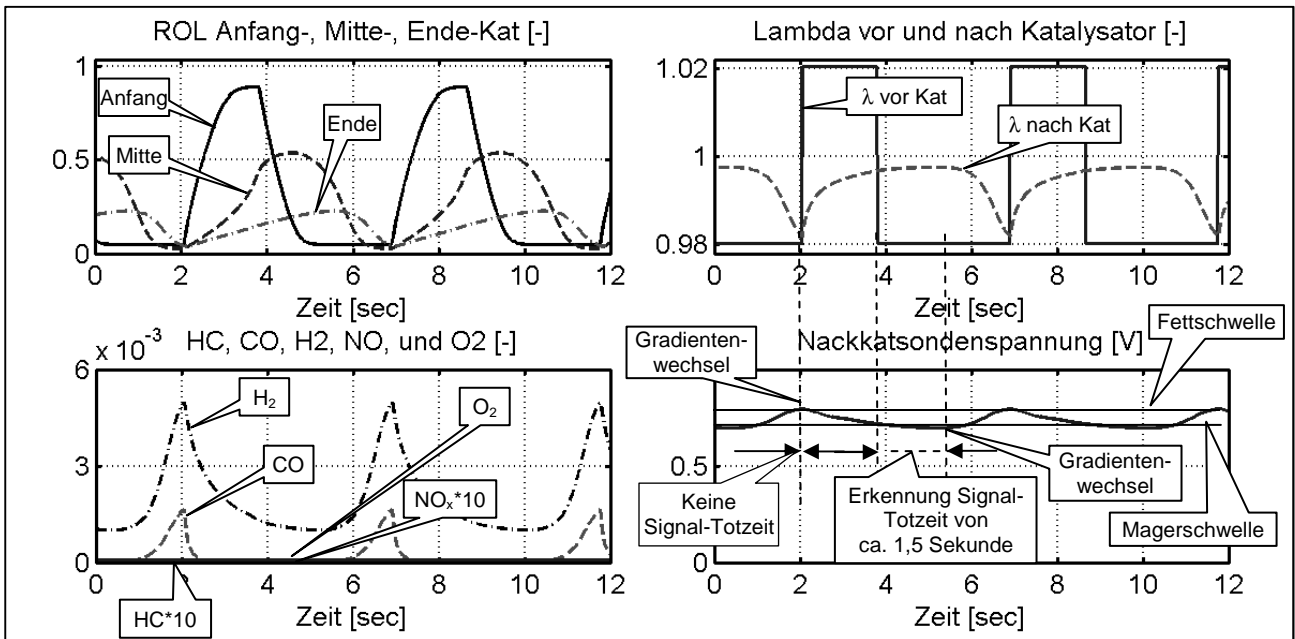


Abbildung 115: Verhalten des Lambda-geregelten Katalysators mit allen Rückreaktionen, Fettschwelle 0,8 V und veränderter Magerschwelle 0,7 V

## 7.2.2 Systemverhalten kontinuierlicher Regler auf Lambda-Störungen

In den Abbildungen des Kapitels 7.2.1 wurde der Einfluss unterschiedlicher Umschalt-schwellen und Katalysatoreigenschaften auf die Emissionen vorgestellt. Der 2-Punkt-Lambda-regler kann jedoch nur zwischen zwei Lambdazuständen, im Beispiel  $\lambda=1,02$  oder  $\lambda=0,98$ , umschalten. Zudem wurde das System nicht mit Lambdastörungen beaufschlagt. Auf den folgenden Abbildungen wird das typische Verhalten der einzelnen im Kapitel 2.5.1 vorgestellten kontinuierlichen Regelkreise anhand einer gezielten periodischen Störung dargestellt. Als Störgröße wird eine Lambdastörung mit einer Periodendauer von 20 Sekunden und einer Amplitude von  $\pm 5\%$  Lambda angenommen. Damit soll gezeigt werden, wie die verschiedenen Regelkreise auf ein zu mageres oder zu fettes Motorabgas reagieren. Auf den Abbildungen sind wiederum die simulierten Lambdaverläufe vor und nach dem Katalysator, der Spannungsverlauf der Nachkat-Sprungsonde, die ROL Werte an drei Stellen im Katalysator und die Emissionen nach dem Katalysator dargestellt. Die Simulationsrechnungen wurden mit dem vollständigen Katalysatormodell von Kapitel 6.2 durchgeführt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird nur der  $\text{NO}_x$ -Verlauf (als die in der Regel kritischste Komponente) abgebildet.

Weil nur das typische Verhalten der jeweiligen Regelkreise dargestellt werden soll, wird auf spezielle Einflüsse wie z. Bsp. Lastpunkt oder Katalysatoralterung nicht eingegangen.

### 7.2.2.1 Verhalten ohne Regler

Der Abbildung 116 ist das Verhalten ohne Reglereingriffe zu entnehmen.

Nach der entsprechenden Umbefüllung des Sauerstoffspeichers des Katalysators gleicht sich der Lambdawert nach dem Katalysator an den Lambdawert vor dem Katalysator an. Während der Phasen des „Mager-Durchbruchs“ (Nernstspannung  $< 450\text{mV}$ ) ist jeweils ein großer Anstieg der  $\text{NO}_x$  Emissionen zu beobachten.



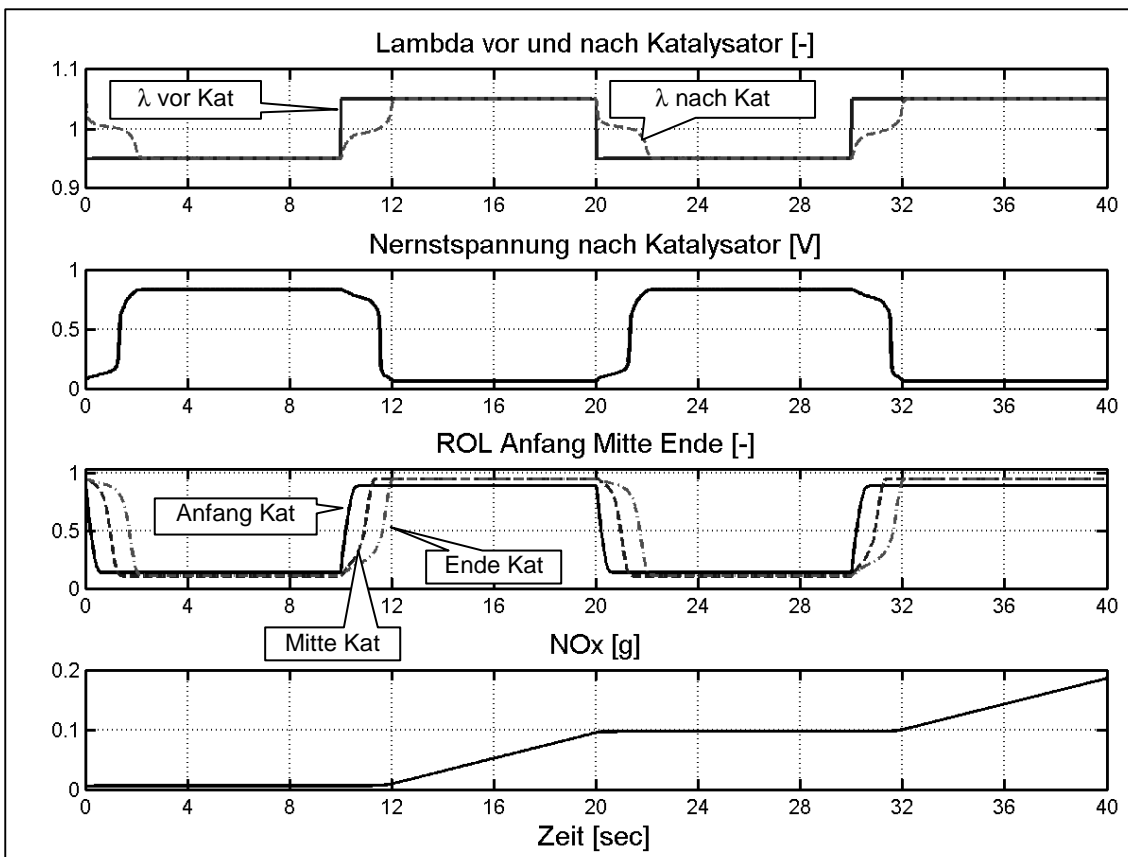


Abbildung 116: Simulationsergebnisse ohne Regler

### 7.2.2.2 Lambdaregler

In Abbildung 117 wurde die gleiche Simulation, jetzt jedoch mit einem aktiven Lambdareglerkreis durchgeführt. Wie bereits im Kapitel 2.5.1 ausgeführt, handelt es sich bei dem Lambdaregler um den „innersten“ und somit schnellsten Regelkreis. Seine Aufgabe liegt darin, die aufgeprägte Lambdastörung möglichst schnell wieder auszuregulieren und somit den Katalysator wieder mit dem gewünschten Soll-Lambdawert  $\lambda = 1$  zu beaufschlagen. In der Simulation wird dazu das vorgestellte Modell des Abgas-Regelkreises mit einem Modell der Motor-Gemischregelung gekoppelt, um die Rückwirkung der Lambda-Regelung auf die Motorsteuerung realitätsnah abzubilden, d.h. das Verhalten des Lambdareglers wurde in der Simulation ebenfalls abgebildet.

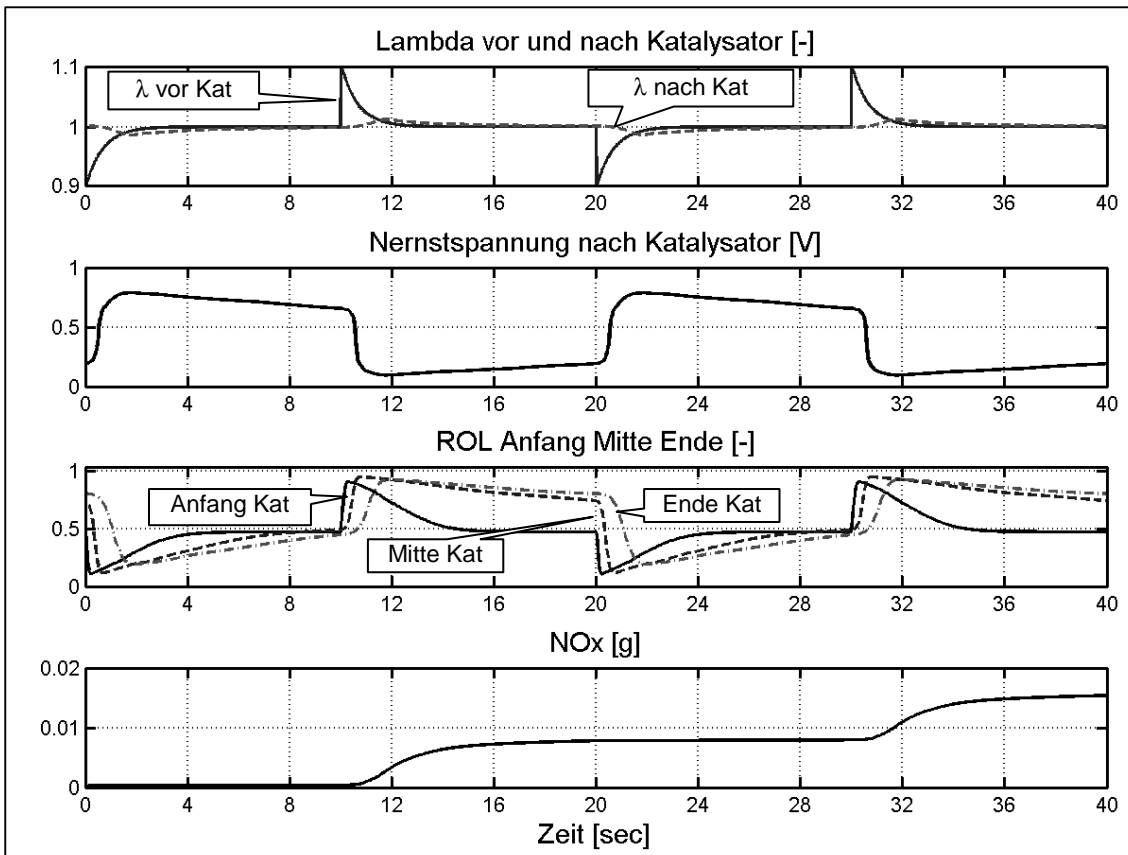


Abbildung 117: Simulationsergebnisse mit Lambdaregler

Wie anhand der Abbildung 117 zu erkennen ist, wird der Lambdaverlauf vor dem Katalysator auf diese Weise relativ schnell wieder auf den Sollwert „gezogen“. Die temporäre Regelabweichung führt trotz des folgenden Reglereingriffs dazu, dass der Sauerstoffspeicher zu stark befüllt bzw. entleert wird und die Nachkatsonde nach mager bzw. fett durchbricht. Die Regelung führt jedoch dazu, dass sich in der Magerphase bereits deutlich geringere  $\text{NO}_x$ -Emissionen einstellen. Man beachte die Änderung der Skalierung um den Faktor 10. Dabei treten die Emissionen dominierend nur noch während der kurzen Zeiten der Lambdaabweichungen auf.

### 7.2.2.3 Trimmregler

Der äußerste und langsamste Regelkreis wird durch den sogenannten Trimmregler dargestellt. Wie bereits im Kapitel 2.5.1 erwähnt, hat er die Aufgabe langfristig eine stöchiometrische Abgaszusammensetzung nach dem Katalysator zu gewährleisten. Dazu korrigiert er den Sollwert des Lambdareglers in der Art, dass sich eine Sprungsondennspannung im Bereich von ca. 0,6 – 0,7 V einstellt. Bei einem optimal arbeitenden inneren Regelkreis wäre dieser äußere Regelkreis überflüssig, jedoch kann aufgrund von

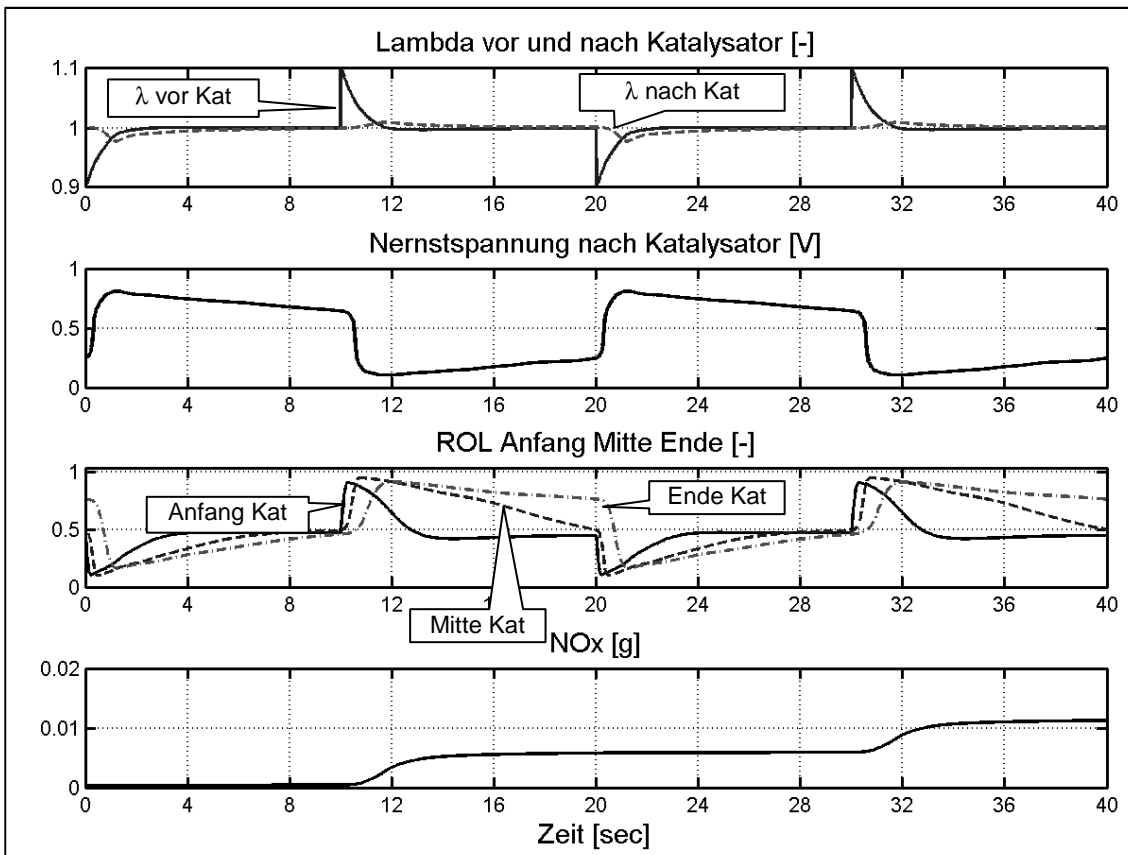


Abbildung 118: Simulationsergebnisse mit Lambdaregler und Trimmregler

Produktionstoleranzen der Effekt auftreten, dass eine Breitbandlambdasonde mit einem Offset behaftet ist. Die Kompensation dieses Offsets ist die primäre Aufgabe des Trimmreglers (vgl. Abbildung 16). Nachdem dieser Regelkreis eingeschwungen ist, findet man den Offsetfehler der Breitbandlambdasonde im I-Anteil dieses äußeren Regelkreises. Die entsprechenden Simulationsergebnisse sind in Abbildung 118 dargestellt. Wie anhand des Vergleiches der Abbildung 117 und Abbildung 118 zu erkennen ist, führt der Einsatz des Trimmreglers dazu, dass der ROL Werte in der Mitte des Katalysators etwas früher in den Bereich des Sollwertes von 0,5 einschwingt und die Emissionen leicht reduziert werden. Allerdings ist durch den Trimmregler kurzfristig nur ein recht begrenzter Reglereingriff möglich. Aufgrund des Totzeitverhaltens der Strecke des Katalysators könnte das System

bei einer zu großen Reglerverstärkung instabil werden und somit schwingen. Die Hauptaufgabe des Trimmreglers besteht daher weniger in der Ausregelung kurzzeitiger Störungen, wie im vorliegenden Beispiel aufgezeigt, sondern in der Vermeidung langfristiger Regelabweichungen infolge von Offset-Fehlern der Vorkatlamdasonde.

#### 7.2.2.4 OSC Bilanzregler

Der OSC Bilanzregler hat gegenüber dem Trimmregler den Vorteil, dass er Informationen über den aktuellen Befüllungsgrad des Sauerstoffspeichers nutzt. Dazu führt er mittels der Signale der Vorkat-Breitbandsonde (und ggf. der Nachkat-Sprungsonde) eine Bilanzierung über Lage und Höhe der momentanen ROL-Verteilung durch. Diese Bilanzierung kann auf weitgehend heuristischen Ansätzen beruhen oder zu einem Zustandsbeobachter für die momentane ROL-Verteilung ausgebaut werden. Somit kann der Regler auf Änderungen des lokalen und/oder mittleren Befüllungsgrades des Sauerstoffspeichers reagieren, ohne auf das verzögerte Signal der nach dem Katalysator platzierten binären Sprungsonde angewiesen zu sein. Wie bereits erwähnt, neigt die Trimm-Regelung, die auf das Signal der Nachkatsonde regelt, aufgrund der großen Systemtotzeit bei einer zu großen Verstärkung zur Instabilität. Dieser Nachteil ist bei einer vorgesteuerten OSC Bilanzierung nicht vorhanden. Wie bereits im Kapitel 2.5.1.2 betont, ist eine Bilanzierung der Sauerstoffspeicherbefüllung über einen Zeitraum von mehr als 20 Sekunden nicht sinnvoll. Weiterhin ist zu Beginn der Bilanzierung eine Information über den Startwert der Sauerstoffbefüllung erforderlich. Wie ebenfalls bereits im Kapitel 2.5.1.2 erwähnt wurde, kann in besonderen Fällen anhand des Nachkatalysatorsondensignales auf den Befüllungsgrad des Sauerstoffspeichers geschlossen werden. Dies ist z.B. möglich, wenn nach einem längeren Magerbetrieb des Motors die Nachkatalysatorsondenspannung unterhalb 0,15 V liegt, oder wenn sich nach einem längeren Fettbetrieb des Motors die Nachkatalysatorspannung oberhalb von 0,8 V befindet. Diese beiden Fälle sind in Abbildung 119 kurz nach der Sekunde 10 bzw. kurz nach der Sekunde 20 vorzufinden. Ausgehend von diesen Startwerten der Sauerstoffspeicherbefüllung ist es mit der Sauerstoffspeicherbilanzierung möglich, den gewünschten Soll-Sauerstoffspeicherbefüllungsgrad einzuregeln. Abbildung 119 zeigt die Simulationsergebnisse für den Fall der zusätzlichen Bilanzregelung. In der Simulation tritt zum Zeitpunkt  $t=10s$  eine Lambdastörung nach „mager“ auf, so dass in den Katalysator vorübergehend zu viel Sauerstoff eingetragen wird. Dieser Sauerstoffeintrag führt dazu, dass das Signal der Nachkatsonde nach „mager“ durchbricht. Der Magerdurchbruch wird im betrachteten Beispiel wie folgt ausgeregelt: Der Bilanzregler senkt den Motor-

Lambdawert proportional zur Differenz des Soll-Befüllungsgrades und des im Modell bilanzierten Befüllungsgrades des Sauerstoffspeichers ab, sodass der Motor vorübergehend mit einem fetten Lambda betrieben wird. Der Lambdawert vor Katalysator liegt daher von ca.  $t=11\text{s}$  bis  $t=14\text{s}$  unterhalb von  $\lambda=1$ . Sobald das interne Modell des Bilanzreglers den Abbau der überschüssigen Sauerstoffbeladung signalisiert ( $t\sim 14\text{s}$ ), sodass der Mittelwert der Sauerstoffbefüllung des Katalysators wieder auf dem Sollwert liegt, wird der Motor-Lambdawert wieder auf 1 angehoben.

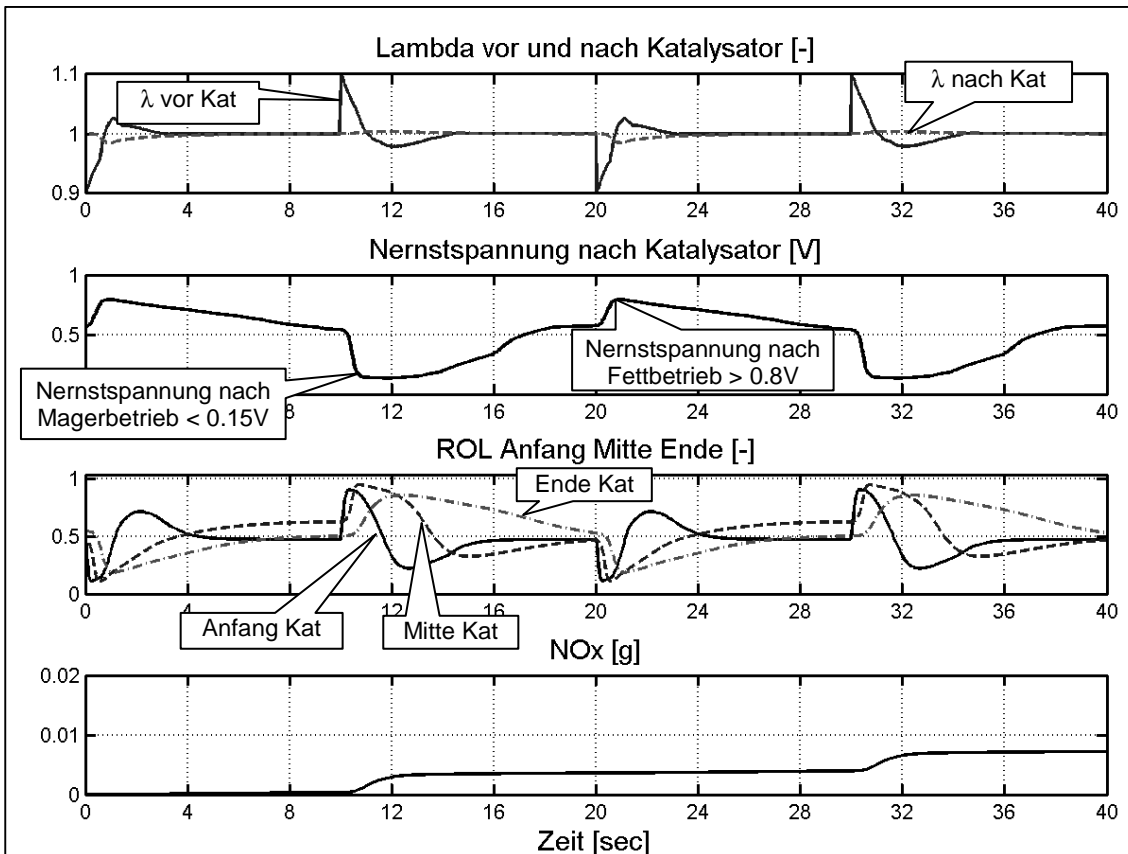


Abbildung 119: Lambda und Emissionen mit Lambda-regler und OSC Bilanzregler

Zu dem Zeitpunkt befindet sich die SONDENSspannung nach Katalysator allerdings immer noch im mageren Bereich. Die Begründung dafür liegt darin, dass sich die eingetragene Fettgasmenge bevorzugt im vorderen Bereich des Katalysators befindet, und am Ende noch ein mageres Gemisch vorliegt. Somit würde in diesem Fall eine Trimmregelung, die auf das Signal nach dem Katalysator regelt, noch weiterhin Fettgas eintragen, und deshalb einen Überschwinger provozieren. Daher kann ein Trimmregler eine Störung nie so schnell ausregeln, wie eine Sauerstoffbilanzregelung. Allerdings ist, wie schon im Kapitel 2.5.1.2 betont, eine langfristige Bilanzierung über Zeiten von mehr als 20 Sekunden nicht sinnvoll. Wie Abbildung 119 zeigt, stellen sich bei der kurzfristigen OSC Bilanzregelung zum Ausregeln von Störungen die geringsten Emissionen nach dem Katalysator ein.

### 7.2.3 Regelkreise im MVEG Abgastest

Im MVEG Zyklus wird ein Fahrprofil entsprechend der Abbildung 2 vorgegeben. Es ist nachstehend nochmals dargestellt. Dieses Fahrprofil stellt den Zulassungszyklus für die derzeitige europäische Abgasgesetzgebung dar.

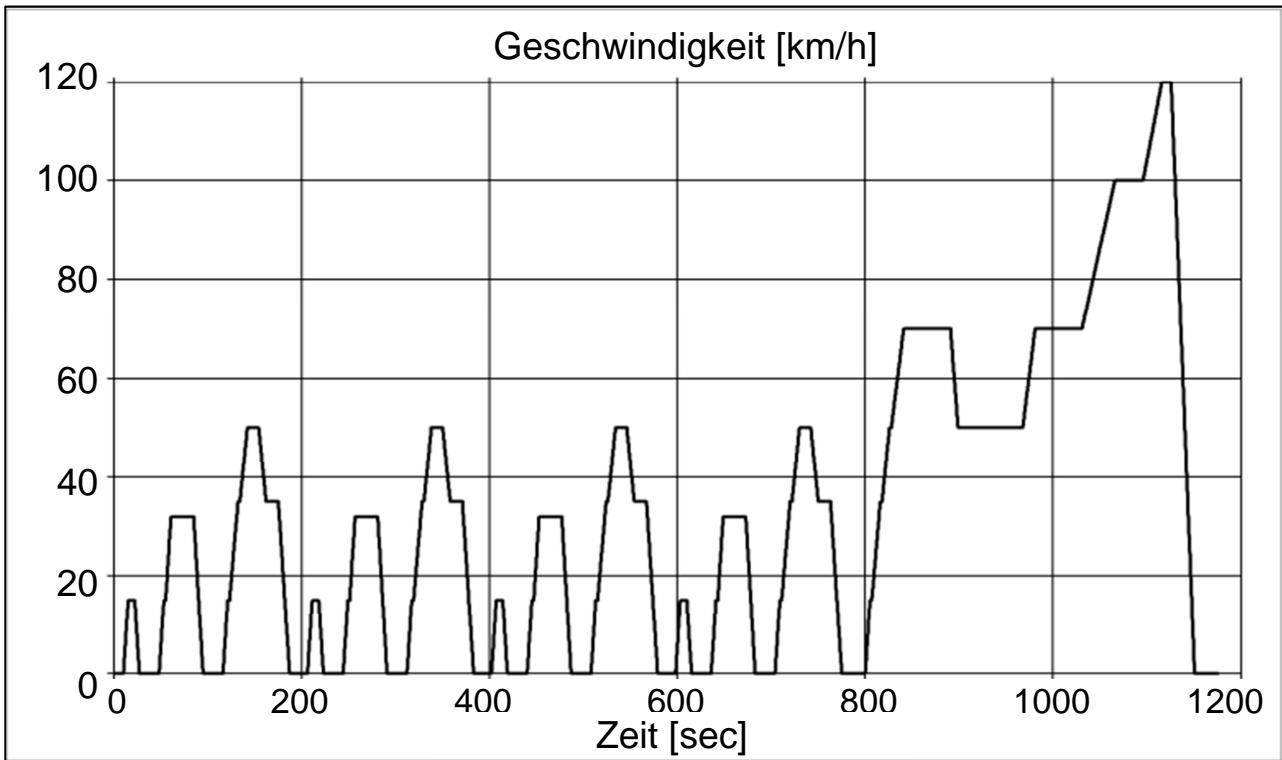


Abbildung 2: Geschwindigkeitsverlauf im MVEG Zyklus

Eine schlechte Gemischregelung zeigt sich besonders deutlich anhand des Anstiegs der Endrohr –  $\text{NO}_x$ - und CO- Emissionen. Deshalb werden bei den folgenden Simulationen ebenfalls nur diese Emissionen für die Beurteilung der Regelgüte herangezogen. Die für die Simulation verwendeten Rohemissionen kumulieren sich über dem Test auf 20 g  $\text{NO}_x$  und 100 g CO. Für die Einhaltung des EU6 Abgasgrenzwertes ( $60 \text{ mg NO}_x/\text{km} \cdot 12 \text{ km - Testlänge} = 720 \text{ mg NO}_x$  und  $1000 \text{ mg/km CO} \cdot 12 \text{ km} = 12000 \text{ mg CO}$ ) ist somit für  $\text{NO}_x$  eine mittlere Konvertierungsrate von 96,4% und für CO eine mittlere Konvertierungsrate von 88 % erforderlich. Speziell bei der erforderlichen mittleren Konvertierungsrate für  $\text{NO}_x$  ist es offensichtlich, dass dafür eine sehr genaue Lambdaregelung erforderlich ist.

Wenn der Lambdamittelwert auch nur 0,5% zu mager wäre, läge die  $\text{NO}_x$ -Konvertierungsrate entsprechend der Abbildung 11 nur noch bei ca. 75 %. Wie mehrfach betont, ist es daher nur mittels des Sauerstoffspeichers im Katalysator möglich, unvermeidliche Lambdaabweichungen der einzelnen Zylinder auszugleichen und die Grenzwerte einzuhalten. Da die motorische Gemisch-Vorsteuerung mittels der Lambda-Regelung

den stöchiometrischen Sollwert nur mit einer Genauigkeit von ca.  $\pm 5\%$  „trifft“, sind die diskutierten Regelkreise für die Einhaltung der gesetzlichen Grenzwerte entscheidend. Im dynamischen Fahrbetrieb ist weiterhin zu beachten, dass je nach Motor und Getriebe-kombination in den Verzögerungsphasen ab ca. 30 km/h eine sog. Schubabschaltung einsetzt. In dieser wird in den Brennraum des Motors kein Kraftstoff eingespritzt, und es kommt zu keiner Verbrennung. Somit wird das Abgassystem mit Umgebungsluft beaufschlagt und der Sauerstoffspeicher des Katalysators wird gefüllt. Folglich wäre in der auf den Schub folgenden befeuerten Phase des Motors ein schlechter  $\text{NO}_x$  Umsatz zu beobachten. Die Aufgabe einer entsprechend parametrierter Sauerstoffbilanzregler liegt somit in der Minimierung der  $\text{NO}_x$ -Emissionen direkt nach Schubabschaltungen. Somit wird der Motor mittels der Sauerstoffbilanzierung solange fett betrieben, bis sich der gewünschte Befüllungsgrad des Sauerstoffspeichers eingestellt hat. Ein vergleichbarer Zustand lag bei den stationären Betrachtungen des vorherigen Kapitels in der Abbildung 119 z.B. zur Sekunde 10 vor.

In den folgenden Abbildungen wird wiederum anhand von Simulationsrechnungen dargestellt, wie sich die unterschiedlichen Regelungen auf die CO und  $\text{NO}_x$  Emissionen nach dem Kaltstart in einem MVEG Test auswirken. Wie bei den vorangegangenen Berechnungsbeispielen wird dazu das vorgestellte Modell des Abgas-Regelkreises mit einem Modell der Motor-Gemischregelung gekoppelt. Somit ist es möglich den Einfluss der Regelkreise auf die Abgasemissionen quantitativ darzustellen. Im Gegensatz zu den vorherigen Beispielen werden die folgenden Simulationen auch mit Energiebilanzgleichungen durchgeführt. Damit kann der sich ändernde Verlauf der Katalysatortemperatur realitätsnah abgebildet werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden im Folgenden nur die Lambdaverläufe vor dem Katalysator und die mittlere ROL Beladung des Katalysators dargestellt. Die Bewertung der Regelgüte des Gesamtsystems wird wie bereits erwähnt anhand der CO und  $\text{NO}_x$  Emissionen durchgeführt. Es ist jedoch zu erkennen, dass die CO Emissionen nur im Kaltstart ansteigen. Im Abgastest wird der Motor abgesehen von den Reglereingriffen nicht mit einem fetten Gemisch betrieben, so dass für die CO-Oxidation immer ausreichend Sauerstoff im Sauerstoffspeicher des Katalysators vorhanden ist. Da bei den Reglereingriffen nach den Schubphasen nur 50 % des Sauerstoffspeichers entladen werden, ist während dieser Phasen im Katalysator ausreichend Sauerstoff für die CO Oxidation vorhanden. Der erste Anstieg der  $\text{NO}_x$  Emissionen auf ca. 0,2 g in den ersten ca. 20 sec ist mit dem Aufheizen des Katalysators im Kaltstart zu begründen.

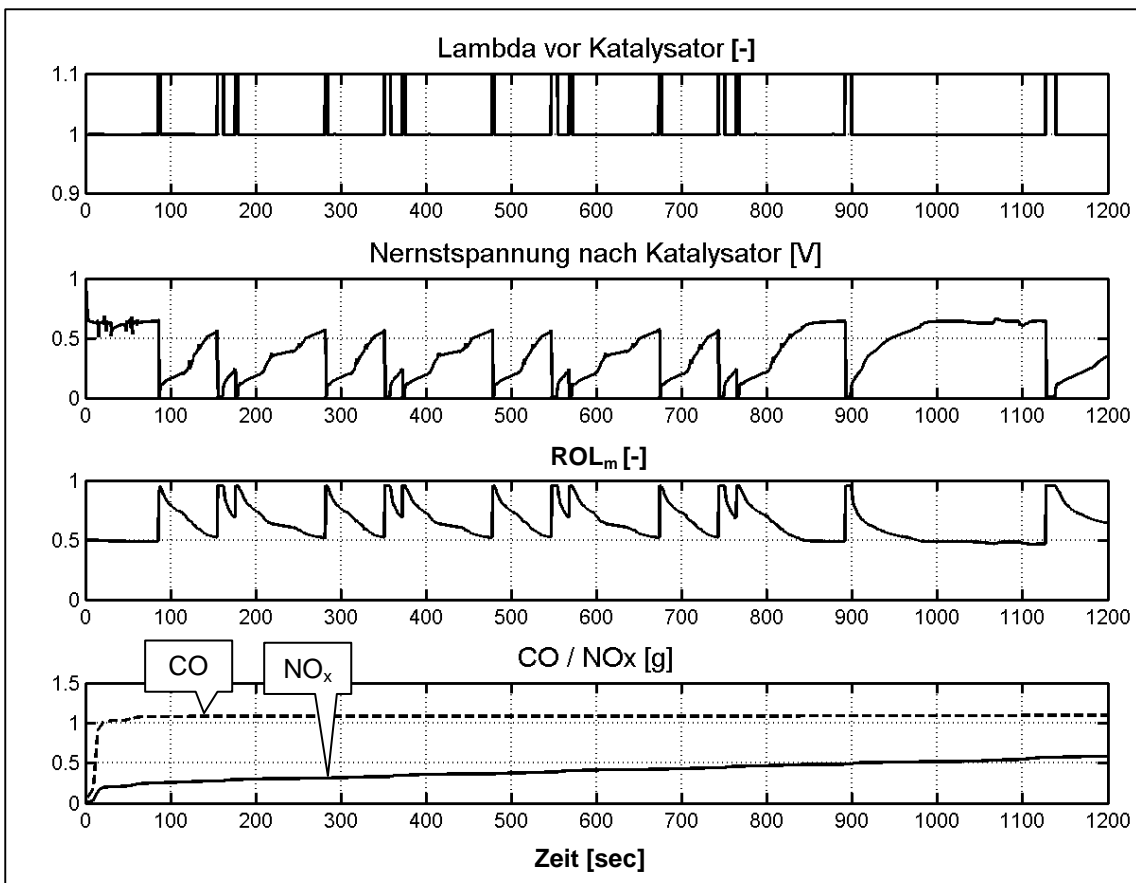


Abbildung 120: Lambda und Emissionen im MVEG-Test nur mit Lambdaregler

Er ist unvermeidlich und bleibt auch beim Abgastest bzgl. der Optimierung der Regelschleifen deshalb unberücksichtigt, weil die Vorkatsonde erst nach ca. 20 sec und die Nachkatsonde nach ca. 200 sec hinreichend aufgeheizt und damit betriebsbereit sind. Vor diesem Zeitpunkt kann sich noch Kondensat in der Abgasanlage befinden, so dass ein sicherer Betrieb der Sonde nicht möglich ist. Falls ein Kondensattropfen auf die beheizte Sondenkeramik trifft, könnte es zu einem Spannungsriß und somit zur Zerstörung der Sonde kommen.

In den Simulationsergebnissen von Abbildung 120 ist nur der Lambdaregler aktiv, d.h. nach Lambdastörungen wird „nur“ wieder auf  $\lambda=1$  geregelt. Wie zu erkennen ist, bricht die Nachkatsonde jeweils bei den Schubereignissen nach mager durch und der (gemittelte) ROL-Wert steigt auf einen Wert von nahezu 1 an. Dabei liegt die Sprungsondennspannung nach diesen Störungen noch für einen relativ langen Zeitraum innerhalb eines „NO<sub>x</sub> kritischen“ Spannungsniveaus von  $< 450$  mV. Daher ist in den folgenden „befeuerten“ Phasen, in denen der Motor wieder Leistung abgibt, ein stetiger Anstieg der kumulativen NO<sub>x</sub> Emissionen nach Katalysator zu beobachten.



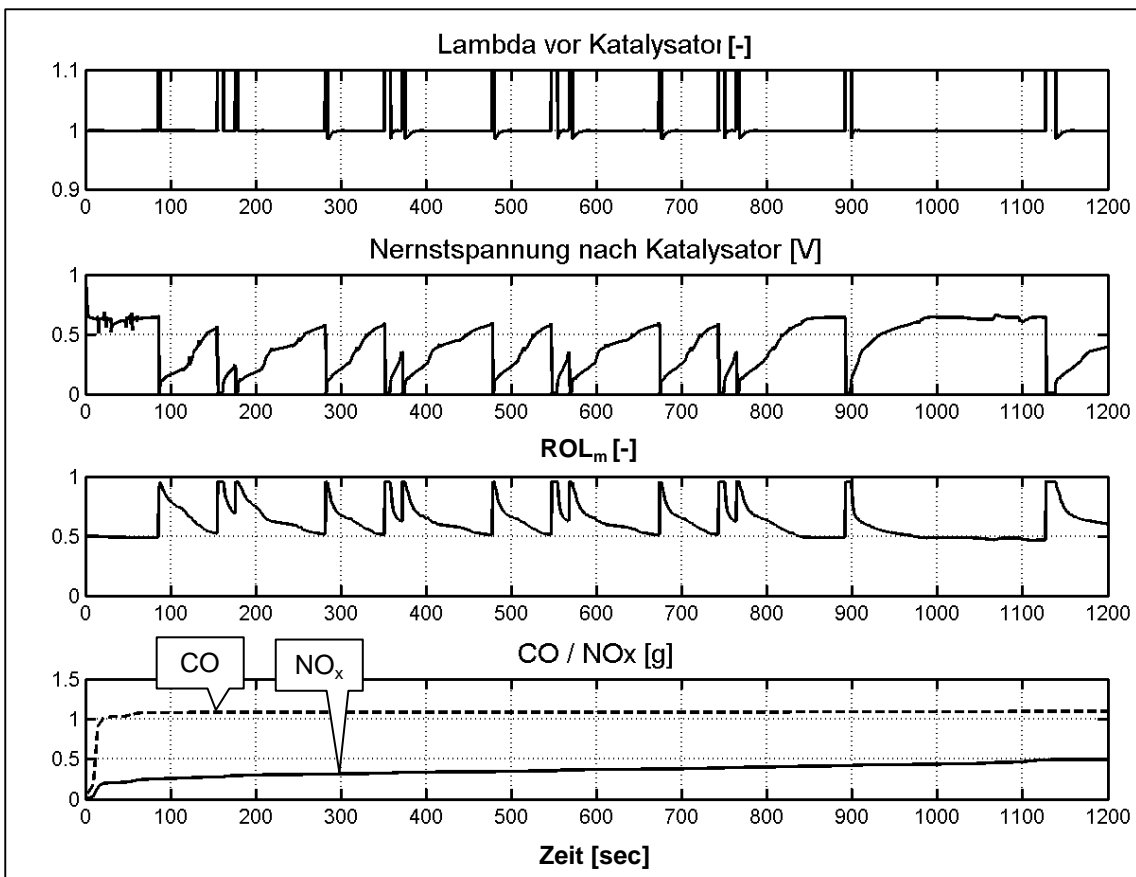


Abbildung 121: Lambda und Emissionen MVEG Test mit Lambda- und Trimmregler

Auf der Abbildung 121 ist das Verhalten bei der zusätzlichen Verwendung des Trimmreglers dargestellt. Wie schon auf der Abbildung 118 gezeigt, hat der Trimmregler nur einen sehr begrenzten Regeleingriff. Der geringe Regeleingriff des Trimmreglers ist anhand der geringfügig understöchiometrischen Lambdaverstellung nach den Schubphasen zu beobachten. Diese sind anhand des genauen Vergleiches der Lambdawerte der Abbildung 120 mit der Abbildung 121 zu erkennen. Entsprechend der geringen Lambdaverstellung stellt sich auch nur eine minimale Verbesserung der NO<sub>x</sub> Emissionen ein.

In Abbildung 122 ist schließlich das Verhalten mit einer zusätzlichen Sauerstoffbilanzregelung abgebildet. Wie erwähnt, basiert die Sauerstoffbilanzierung auf dem Vorkatsondensignal. Weil die Kondensatbildung vor dem Katalysator früher als nach dem Katalysator abgeschlossen ist, kann diese Sonde früher eingeschaltet werden, und steht somit auch früher für die Sauerstoffbilanzierung zur Verfügung. Dieser Regelkreis kann wie im Kapitel 2.5.1.2 erläutert, mit einer größeren Verstärkung ausgeführt werden.

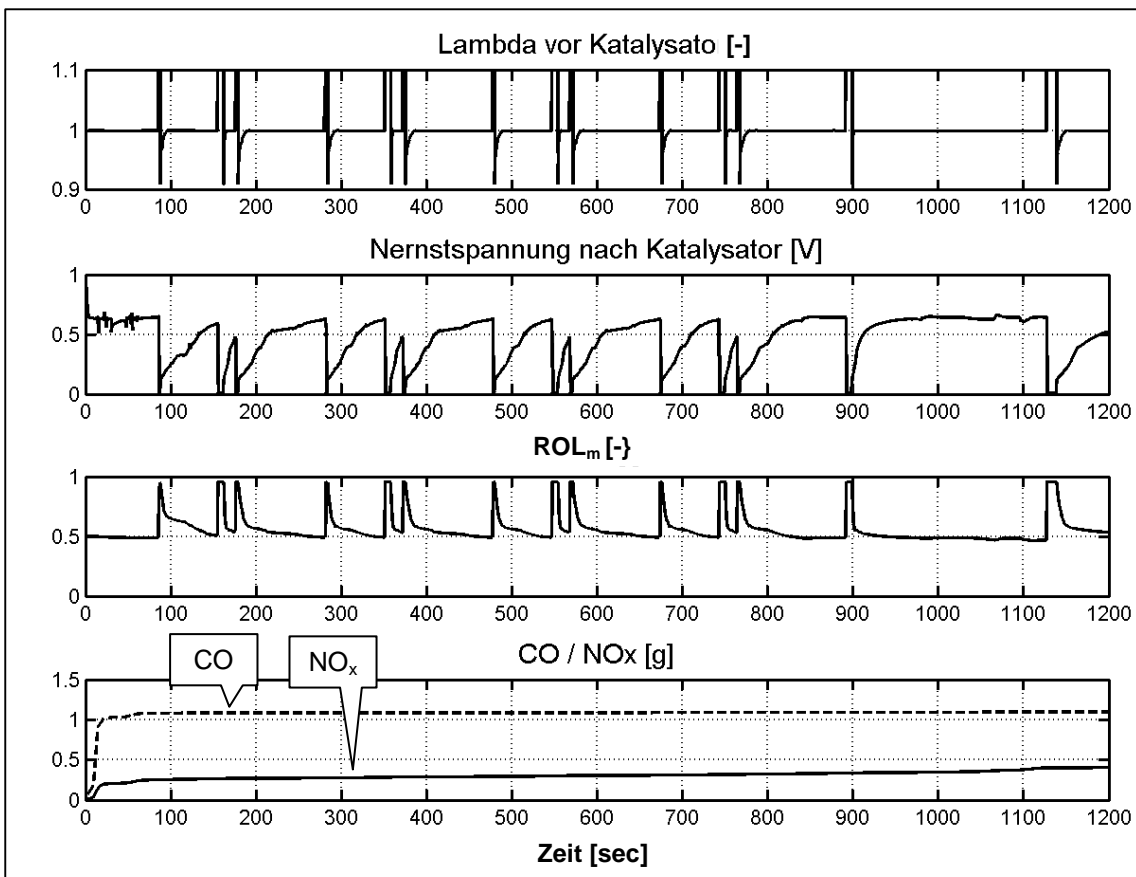


Abbildung 122: Lambda und Emissionen MVEG Test mit Lambda- und Bilanzregler

Der auf der Abbildung 122 im Vergleich zur Abbildung 121 deutlich größere Regeleingriff ist anhand der größeren Lambdaverstellung nach Fett zu erkennen. Im Vergleich zu Abbildung 120 konnten somit die  $\text{NO}_x$ -Emissionen in der Warmphase mittels des Beobachtergestützten Regelkonzepts halbiert werden. Mit einer einfacheren Regelstrategie entsprechend der Abbildung 120 wäre diese Emissionsminderung alleine durch eine Optimierung des Katalysators nicht möglich gewesen.

Wie diese Berechnungsbeispiele zeigen, eröffnen sich durch die Modellierung der Streckglieder und der Regelkreise zahlreiche Möglichkeiten hinsichtlich der Systemoptimierung. Weiterhin kann in der Modellumgebung eine Entwicklung der Regleralgorithmen und eine Bedatung der Reglerkenngrößen durchgeführt werden. In abschließenden Prüfstandsversuchen sowie im realen Fahrbetrieb müssen die entwickelten Konzepte validiert werden.

Die simulationsgestützten Vorarbeiten bieten aber sehr große Potenziale hinsichtlich einer Kosteneinsparung und der Beschleunigung des Entwicklungsprozesses.

## 8 Literaturverzeichnis:

- [1] C. Brinkmeier. Automotive Three-Way Exhaust Aftertreatment under Transient Conditions- Measurement, Modeling and Simulation. Dissertation, Institut für Chemische Verfahrenstechnik, 2006.
- [2] Th.S. Auckenthaler. Modelling and Control of Three-Way Catalytic Converters. Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 2005  
ISBN 3-906483-08-8
- [3] J.R. Theis, W. J. LaBarge, G.B. Fisher. The Effects of Catalyst Volume and Ceria Content on the Emission Performance and Oxygen Storage Capacity of Automotive Catalysts. SAE paper 932666, 1993.
- [4] A. Frennet and J.M. Bastin. Catalysis and Automotive Pollution Control III, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 96: 887-895, 1995
- [5] J.R. Theis. An Engine Test to Measure the Oxygen Storage Capacity of a Catalyst. SAE paper 961900: 23-32, 1996
- [6] C. Brinkmeier, G. Eigenberger, S. Büchner und A. Donnerstag. Transient Emissions of a SULEV Catalytic Converter System, Dynamic Simulation vs. Dynamometer Measurements. SAE paper 2003-01-1001: 177-188, 2003
- [7] K. Ohsawa, N. Baba, S. Kojima und S. Matsunaga. Numerical Prediction of transient conversion characteristics in an Three-Way Catalytic Converter. SAE paper 982556: 67-76, 1998.
- [8] J.C. Peyton Jones and K.R. Muske. Model-based OBD for Three-Way Catalyst Systems. SAE paper 2004-01-0639: 171-182, 2004.
- [9] M. Balenovic, A. C.P.M. Backx and J.H.B.J. Hoebink. On a Model-Based Control of a Three-Way Catalytic Converter. SAE paper 2001-01-0937: 7-18, 2001.

- [10] F. Lacin and M. Zhuang. Modeling and Simulation of Transient Thermal Conversion Characteristics for Catalytic Converters. SAE paper 200-01-0209: 53-63, 2000
- [11] C.R. Morgan, D.W. Carlson and S.E. Voltz. Thermal Response and Emission Break-through of Platinum Monolithic Catalytic Converters. SAE paper 730569, 1973.
- [12] J.C. Peyton Jones, R.A. Jackson and J.B. Roberts. The Importance of Reversible Deactivation Dynamics for On-Board Catalyst Control and OBD Systems. SAE paper 2002-01-0067: 89-97, 2002.
- [13] J.C. Peyton Jones, R.A. Jackson J.B. Roberts and P. Bernard. A Simplified Model for the Dynamics of a Three-,Way Catalytic Converter. SAE paper 200-01-0652: 143-152, 2000.
- [14] R.A. Jackson, J.C. Peyton Jones, J. Pan, J.B. Roberts and P.R.N. Childs. Chemical Aspects of the Dynamic Performance of a Three-Way Catalyst. SAE paper 1999-01-0312: 31-38, 1999.
- [15] B. Campbell, R. Farrington, G. Inman, S. Dinsdale, D. Gregory, D. Eade and J. Kisenyi. Improved Three-Way Catalyst Performance Using an Active Bias Control Regeneration System. SAE paper 200-01-0499: 125-131, 2000.
- [16] H. Germann, S. Tagliaferri and H.P. Geering. Differences in Pre- and Post-Converters Lambda Sensor Characteristics. SAE paper 960335: 143-147, 1996
- [17] K.N. Pattas, A.M. Stamatelos, P.K. Pistikopoulos, G.C. Koltsakis, P.A. Konstandinidis, E. Volpi and E. Leveroni. Transient Modeling of 3-Way Catalytic Converters. SAE paper 940934: 289-302.
- [18] E. Jobson, M. Laurell, E. Högberg, H. Bernler, S. Lundgren, G. Wirmark and G. Smedler. Deterioration of Three-Way Automotive Catalysts, Part I- Steady State and Transient Emissions of Aged Catalyst. SAE paper 930937: 153-166.

- [19] G. Smedler, S. Eriksson, M. Lindblad, H. Bernler, S. Lundgren and E. Jobson. Deterioration of Three-Way Automotive Catalysts, Part II- Oxygen Storage Capacity at Exhaust Conditions. SAE paper 930944: 221-232
- [20] L. Mußmann, D. Lindner, E.S. Lox, R. van Yperen, T.P. Kreuzer, I. Mitsushima, S. Taniguchi and G. Garr. The Role of Zirconium in Novel Three-Way Catalysts. SAE paper 970465, 1997.
- [21] J.S. Hepburn and H.S. Gandhi. The Relationship Between Catalyst Hydrocarbon Conversion Efficiency and Oxygen Storage Capacity. SAE paper 920831, 1992
- [22] G.C. Koltsakis and A.M. Stamatelos. Modeling Dynamic Phenomena in Three –Way Catalytic Converters. Chemical Engineering Science 45: 4567-4578, 1999.
- [23] G. Fiengo, J.W. Grizzle and J.A. Cook. Experimental Results on a Dual-UEGO Active Catalyst Control. IFAC Symposium on Advances in Automotive Control, ISBN: 0080442501: 343-348, 2005
- [24] E. Jobson, O. Hjortsberg, S.L. Andersson and I. Gottberg. Reactions Over a Double Layer Tri-Metal Three-Way Catalyst. SAE paper 960801, 1996.
- [25] E.P. Brandt, Y. Wang and J.W. Grizzle. Dynamic Modeling of a Three-Way Catalyst for SI Engine Exhaust Emission Control. IEEE transactions on Control Systems Technology, ISSN 10636536: 767-776, 2000
- [26] S. Büchner, S. Santos Lardies, A. Degen, A. Donnerstag and W. Held. A Modular Numerical Simulation Tool Predicting Catalytic converter Light-Off by Improved Modeling of Thermal Management and Conversion Characteristics. SAE paper 2001-01-0940, 2001.
- [27] K.N. Pattas, A.M. Stamatelos, P.K. Pistikopoulos, G.C. Koltsakis, P.A. Konstandinidis, E. Volpi and E. Leveroni. Transient Modeling of 3-Way Catalytic Converters. SAE paper 940934.

- [28] S. Bedrane, C. Descorme and D. Duprez. Towards the comprehension of oxygen storage processes on model three-way catalysts. *Catalysis Today*, 73: 233-238, 2002.
- [29] K. Miyamoto, H. Takebayashi, T. Ishihara, H. Kido and K. Hatamura. Measurement of Oxygen Storage Capacity of Three-Way Catalyst and Optimization of A/F Perturbation Control to its Characteristics. SAE paper 2002-01-1094, 2002.
- [30] S. Sriramulu, P.D. Moore, J.P. Mello and R.S. Weber. Microkinetics Modeling of Catalytic Converters. SAE paper 2001-01-0936, 2001.
- [31] H. Permana, D.N. Belton, K.M. Rahmoeller, S.J. Schmiegl, C.E. Hori and A. Brenner. Reactor Evaluation of Ceria- Zirconia as an Oxygen Storage Material for Automotive Catalysts. SAE paper 970462, 1997.
- [32] S. Klett, M. Piesche, H. Weyl, H.-M. Wiedenmann, U.E. Schneider and H. Neumann. Numerical and Experimental Analysis of the 3D Flow-Pattern in Exhaust Gas Sensors. SAE paper 2004-01-1118, 2004
- [33] E. Shafai, C. Roduner and H.P. Geering. Indirect Adaptive Control of a Three-Way Catalyst. SAE paper 961038, 1996.
- [34] G.A. Ingram and S. Gopichandra. On-line Oxygen Storage Capacity Estimation of a Catalyst. SAE paper 2003-01-1000, 2003.
- [35] R. Wanker, H. Raupenstrauch and G. Staudinger. Numerische Simulation eines monolithischen Katalysators zur Abgasreinigung mit einem heterogenen Modell. *Chemie Ingenieur Technik* (71) 10199: 1186-1191, 1999.
- [36] P. Eastwood. *Critical Topics in Exhaust Gas Aftertreatment*. ISBN 0863802427, 2000.

- [37] A. Nievergeld. Automotive Exhaust Gas Conversion, Reaction Kinetics, Reactor Modelling and Control. ISBN 90-386-0728-8, 1998.
- [38] R. Möller, C. Onder, L. Guzzella, M. Votsmeier, and J. Giesho. Analysis of a kinetic model describing the dynamic operation of a three-way catalyst. Applied Catalysis B: Environmental, 70:269\_275, 2007.
- [39] H. Unbehauen. Regelungstechnik II  
ISBN 3-528-43348-5
- [40] C. Brinkmeier, F. Opferkuch, U. Tuttlies, V. Schmeißer, J. Bernnat und G. Eigenberger. Chemie Ingenieur Technik 2005, 77, No. 9
- [41] R. Möller, M. Votsmeier, C. Onder, L. Guzzella, J. Gieshoff.  
Applied Catalysis B: Environmental 91 (2009) 30–38
- [42] G. Koltsakis, P. Konstantinidis, and A. Stamatelos. Development and application range of mathematical models for 3-way catalytic converters. Applied Catalysis B: Environmental, 12(2-3):161–191, 1997. ISSN 0926-3373. doi:  
[http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373\(96\)00073-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373(96)00073-2)
- [43] G. Konstantas and A.M. Stamatelos. Modelling three-way catalytic converters: An effort to predict the effect of precious metal loading. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering, 221(3):355–373, 2007. doi: 10.1243/09544070JAUTO329
- [44] P. Kumar, I. Makki, J. Kerns, K. Grigoriadis, M. Franchek, and V. Balakotaiah. A low-dimensional model for describing the oxygen storage capacity and transient behavior of a three-way catalytic converter. Chemical Engineering Science, 73(0):373 – 387, 2012. ISSN 0009-2509. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2011.12.001>.
- [45] K. Ramanathan and C.S. Sharma. Kinetic parameters estimation for three way catalyst modeling. Industrial & Engineering Chemistry Research, 50(17):9960–9979, 2011. doi: 10.1021/ie200726j.

- [46] S.K. Rao, R. Imam, K. Ramanathan and S. Pushpavanam. Sensitivity analysis and kinetic parameter estimation in a three way catalytic converter. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(8): 3779–3790, 2009. doi: 10.1021/ie801244w
- [47] D.N. Tsinoglou and M. Weilenmann. A simplified three-way catalyst model for transient hot-mode driving cycles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(4):1772–1785, 2009. doi: <http://dx.doi.org/10.1021/ie8010325>
- [48] D.N. Tsinoglou, G.C. Koltsakis, and J.C.P. Jones. Oxygen storage modeling in three-way catalytic converters. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(5):1152–1165, 2002. doi: 10.1021/ie010576c
- [49] R. Moos. Catalysts as Sensors - A Promising Novel Approach in Automotive Exhaust Gas Aftertreatment, *Sensors*, Vol. 10, S. 6773-6787, 2010.
- [50] B. Odendall. Verfahren zur Regelung des einer Brennkraftmaschine zugeführten Luft/Kraftstoffverhältnisses. Patentschrift DE 10 2004 038 481