

Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie

Forschungsbericht/Abschlußbericht

Förderkennzeichen 13N6430

Förderschwerpunkt

Plasmatechnik

Verbundprojekt

Plasmareinigung für den mobilen Einsatz

Teilvorhaben

Abgasreinigung in Stillen Entladungen – Entwicklung und Erprobung technisch einsetzbarer Reaktoren

R. Birckigt, S. Bröer, Dr. Th. Hammer, Dr. T. Kishimoto
Siemens AG, Zentralabteilung Technik – ZT EN3
Paul-Gossen-Str. 100, 91052 Erlangen

mit den F&E-Aufträgen

Abgasreinigung in Stillen Entladungen – Einfluß auf die Abgaszusammensetzung, ins- besondere Partikelemission

Univ.-Prof. Dr. techn. F. Pischinger
Lehrstuhl für Angewandte Thermodynamik der RWTH Aachen
Schinkelstr. 8, 52056 Aachen

und

Modellierung des Einflusses von Entladungsparametern auf die Kinetik der NO_x- Zersetzung bei Barrierenentladungen

Prof. Dr. M. Neiger
Lichtechnisches Institut der Universität Karlsruhe
Kaiserstr. 12, 76128 Karlsruhe

Projektleiter: Dr. Th. Hammer

Berichtszeitraum: 1. Juni 1994 bis 31. Mai 1997

November 1997

1 EINLEITUNG	3
2 EXPERIMENTELLER AUFBAU	6
2.1 GASVERSORGUNG	6
2.2 ABGASANALYTIK	7
2.3 ELEKTRISCHE VERSORGUNG UND MEßTECHNIK.....	8
2.4 REAKTOREN.....	10
3 EXPERIMENTELLE ARBEITEN.....	11
3.1 UNTERSUCHUNGEN MIT SYNTHETISCHEN ABGASEN	11
3.1.1 <i>Einfluß der elektrischen Anregung</i>	11
3.1.2 <i>Einfluß von Reaktorgeometrie und Materialien</i>	13
3.1.3 <i>Einfluß des Abgases</i>	14
3.1.4 <i>Zusammenfassung</i>	16
3.2 KONZEPTION UND CHARAKTERISIERUNG EINES KOMPAKTEN REAKTORS FÜR GROBE ABGASVOLUMENSTRÖME.....	16
3.2.1 <i>Reaktorkonzept</i>	16
3.2.2 <i>Untersuchungen an synthetischen Gasgemischen</i>	19
3.2.3 <i>Einfluß von Additiven</i>	19
3.3 UNTERSUCHUNGEN MIT DIESELABGAS.....	22
3.3.1 <i>Experimente mit sinusförmiger elektrischer Anregung</i>	22
3.3.2 <i>Experimente mit gepulster elektrischer Anregung</i>	23
4 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	29
5 LITERATUR	29
6 VORTRÄGE UND VERÖFFENTLICHUNGEN	32
7 ABSCHLUßBERICHT DES F&E-PARTNERS LAT DER RWTH AACHEN	32
8 ABSCHLUßBERICHT DES F&E-PARTNERS LTI DER UNIVERSITÄT KARLSRUHE.....	32

1 Einleitung

Die sich rapide verschärfenden Grenzwerte für Stickoxide, Kohlenwasserstoffe und Partikel und die Forderung nach reduzierter CO₂-Emission werden bald durch motorische Maßnahmen allein nicht mehr einzuhalten sein: Wegen der Forderung nach reduzierter CO₂-Emission und damit verbunden reduziertem Flottenverbrauch bei den Neufahrzeugen werden die Diesel- und direkteinspritzenden Ottomotoren an Bedeutung gewinnen [1]. Diese mit Luftüberschuß arbeitenden Motoren bereiten jedoch wegen ihrer Schadstoffemissionen bei zukünftigen Grenzwerten (z.B. EURO IV im Jahre 2005) Probleme: Wegen des hohen Sauerstoffgehaltes lassen sich zwar Kohlenmonoxid und unverbrannte Kohlenwasserstoffe mit Oxidationskatalysatoren weitgehend aus dem Abgas entfernen, eine dem beim Ottomotor mit stöchiometrischer Verbrennung eingesetzten 3-Wege-Katalysator vergleichbare Technik zur Reduktion der Stickoxide konnte jedoch bisher nicht entwickelt werden [2]. Zusätzlich hat man es beim Dieselmotor noch mit einem Partikelproblem zu tun: Es gibt Hinweise aus Tierversuchen, daß die Rußkerne, weniger die daran gebundenen polizyklischen Kohlenwasserstoffe, krebserregend sind [3]. Partikel- und NO-Emission sind außerdem nicht unabhängig voneinander – motorische Maßnahmen zur Minderung einer der Emissionen führen i.a. zur Erhöhung der jeweils anderen Emission [4]. Deshalb werden in einigen Jahren die Anbieter fortgeschrittener Abgasreinigungssysteme für Diesel- und Magermotoren auf breite Akzeptanz in der Automobilindustrie stoßen.

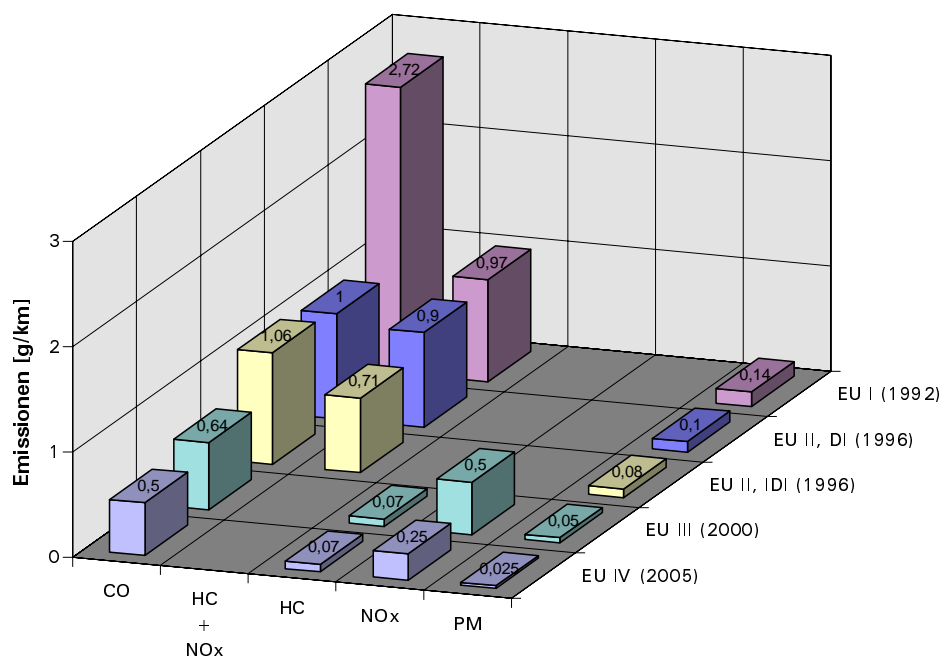


Abbildung 1: Europäische Abgasgrenzwerte für Dieselfahrzeuge (EU III und EU IV noch in Planung)

Bisher gibt es für die Stickoxid-(NO_x)-Reduktion kein in der Automobilindustrie allgemein akzeptiertes Verfahren. Als technisch aussichtsreich für den Nutzfahrzeugbereich kann bisher nur das mit Harnstoff als Reduktionsmittel arbeitende SCR-Verfahren angesehen werden [5]: Hier bereitet die Mitführung eines zusätzlichen Betriebsstoffes weniger Probleme als im Pkw-Bereich, und die zukünftig in der EG vorgesehenen Abgasgrenzwerte können schon mit heutigen Prototyp-Systemen eingehalten werden, da dem typischen Betrieb von Nutzfahrzeugen entsprechend die vorgesehenen Testprozeduren durch Meßpunkte bzw. Zy-

klen mit Abgastemperaturen von über 200 °C dominiert werden [6]. Diese Temperatur ist aber für einen erfolgreichen katalytischen NO_x -Abbau mindestens erforderlich. Im Pkw-Bereich hingegen ist absehbar, daß die Testvorschriften – auch mit Harnstoff-SCR-Verfahren oder Zeolith-Katalysatoren zur Abgasreinigung – zunehmend schwerer erfüllbar sein werden: Ab EURO III im Jahre 2000 wird die Kaltstartphase voll im Test berücksichtigt, mit der Einführung von EURO IV im Jahre 2005 werden für die mit dieser Prozedur gemessenen Emissionen noch einmal drastisch verschärfte Grenzwerte angesetzt [7] (**Abbildung 1**).

Benötigt wird also vor allem für den Einsatz in PKW ein Verfahren, das bereits bei niedriger Abgastemperatur die Stickoxide und die unverbrannten Kohlenwasserstoffe im Dieselabgas zersetzt und auch bei den höchsten auftretenden Abgastemperaturen noch zuverlässig arbeitet. Prinzipiell geeignet dafür sind nichtthermische Plasmen, da die zum Schadstoffabbau führenden Reaktionen hier weitgehend unabhängig von der Abgastemperatur durch energiereiche Elektronen ausgelöst werden [8]. Diese erzeugen im Abgas chemisch aktive Radikale, ohne daß nennenswert Energie für eine Aufheizung des Abgases aufgewendet werden muß. Bevorzugt werden die Radikale durch Dissoziation der Abgashauptkomponenten Stickstoff, Sauerstoff und Wasser gebildet. Atomarer Stickstoff (N) reduziert nachgewiesenermaßen NO, während atomarer Sauerstoff (O) und das Hydroxyl-Radikal (OH) Kohlenwasserstoffe und Ruß, aber auch NO oxidieren. Inzwischen gibt es umfangreiche Literatur zum Einsatz nichtthermischer Plasmen für den Umweltschutz [9,10]. Eine Reihe von Anwendungen befaßt sich mit der Rauchgasreinigung [11-13], bei der zum plasmainduzierten Abbau der Schadstoffe SO_2 und NO Ammoniak (NH_3) als Reduktionsmittel eingesetzt wird. Die Abbauprodukte Ammoniumsulfat und Ammoniumnitrat fallen als Aerosol an, müssen dann also mit Filtern aus dem Rauchgas entfernt werden. Diese Möglichkeit ist für den mobilen Einsatz nichtthermischer Plasmen zur Abgasreinigung natürlich nicht akzeptabel. Erste Untersuchungen gibt es auch zur Reinigung von Dieselabgasen mit nichtthermischen Plasmen [14].

Eine Möglichkeit zur Erzeugung nichtthermischer Plasmen besteht in dielektrisch behinderten Entladungen (DBE; auch Stille Entladung oder Barrierenentladung genannt), deren Beobachtung bereits 1857 in der Literatur erwähnt wird [15]. Die physikalischen Grundlagen der DBE sind weitgehend verstanden und ausführlich in der Literatur beschrieben [16-18].

Ziel des Teilvorhabens *Abgasreinigung in Stillen Entladungen – Entwicklung und Erprobung technisch einsetzbarer Reaktoren* war es, die Eignung dielektrisch behinderter Entladungen für die Dieselabgasreinigung unter praxisrelevanten Bedingungen, d.h. bei hohen Abgasvolumenströmen und Temperaturen, zu untersuchen. Zu diesem Zweck waren geeignete Reaktorkonzepte zu erarbeiten, Demonstratoren zu bauen und mit synthetischen Gasgemischen oder realen Abgasen zu erproben. Folgende Fragestellungen standen in Vorversuchen und bei der Erprobung von Demonstratoren im Vordergrund:

- Sind die verwendeten Materialien für die Dieselabgasreinigung geeignet (chemische Beständigkeit, thermische Stabilität, dielektrische Eigenschaften)?
- Sind Reaktorgeometrien und Maße für den praktischen Einsatz geeignet (geringer Strömungswiderstand bei kompaktem Aufbau)?
- Wird die gewünschte chemische Wirkung erzielt (chemischer Wirkungsgrad), also ausreichender Schadstoffabbau ohne Bildung unerwünschter Nebenprodukte?
- Wieviel Energie ist zum Erreichen der gewünschten chemischen Wirkung erforderlich (energetischer Wirkungsgrad)?

Zur Bearbeitung dieser Fragen wurde ein Experimentierstand eingerichtet, der den Betrieb von DBE-Reaktoren unterschiedlicher Geometrie und Spannungsversorgung sowohl mit

synthetischen Abgasgemischen als auch mit realem Dieselaabgas erlaubt. Zur Beurteilung der Wirksamkeit des Verfahrens wurden Techniken zur Ermittlung der in der Gasentladung umgesetzten elektrischen Leistung und der Schadstoffkonzentrationen im behandelten Abgas implementiert. Dabei konnte teilweise auf Vorarbeiten aufgebaut werden [19].

Zur detaillierten Behandlung der Kinetik der Abgasreinigung wurden im Rahmen dieses Teilvorhabens zwei F&E-Aufträge vergeben, deren Ergebnisse in den Anhängen 1 und 2 dargestellt sind:

Der Lehrstuhl für Angewandte Thermodynamik der RWTH Aachen (LAT) befaßte sich mit dem *Einfluß auf die Abgaszusammensetzung, insbesondere Partikelemission*. Hier ging es vor allem darum, Anhand detaillierter Abgas- und Partikelanalysen zu klären, ob durch die Einwirkung dielektrisch behinderter Entladungen neue, unerwünschte Komponenten gebildet werden und inwieweit sie zum Abbau von Kohlenwasserstoffen, speziell aromatischer Kohlenwasserstoffe, und von Partikeln geeignet sind. Da die Analyse Off-Line erfolgte, waren Kernpunkte dieser Arbeit der Aufbau einer Anlage zur Probenaufbereitung und -Entnahme, die Analyse der in mehreren Meßkampagnen in Erlangen entnommenen Proben und die Interpretation der Ergebnisse unter Berücksichtigung der On-Line gemessenen Daten.

Das Lichttechnische Institut der Universität Karlsruhe (**LTI**) befaßte sich mit der *Modellierung des Einflusses von Entladungsparametern auf die Kinetik der NO_x-Zersetzung bei Barrierenentladungen*. Diese Modellrechnungen hatten das Ziel, die äußerst komplexen Vorgänge bei der zeitlichen und räumlichen Ausbildung der Entladungsfilamente der DBE und der durch die Gasentladungen ausgelösten plasmachemischen Prozesse nachzuvollziehen und anschaulich zu machen. Auf der Grundlage dieses verbesserten Verständnisses war dann der Einfluß von Entladungsparametern auf die Kinetik des NO_x-Abbaus herauszuarbeiten.

Parallel zu diesem Teilvorhaben wurden im Rahmen des Verbundes *Plasmareinigung für den mobilen Einsatz* von der Dasa/Dornier GmbH die Reinigung von Dieselaabgasen mit Hilfe mikrowellenangeregter Plasmajets und von der FEV Motorentchnik die Reinigung der Abgase mager betriebener Ottomotoren mit dielektrisch behinderten Entladungen untersucht. Weiterhin wurde es begleitet von Grundlagenarbeiten in einem parallel laufenden, BMBF-geförderten Forscherverbund *Dielektrisch Behinderte Entladungen* mit Teilnehmern vom INP Greifswald, der TU Braunschweig, der Universität GH Essen, der Ruhr-Universität Bochum, der Universität Karlsruhe und der Universität Düsseldorf, in dem vor allen Fragen zur Gasentladungsphysik und zur chemischen Kinetik experimentell und theoretisch behandelt wurden. Die Ergebnisse der Arbeiten wurden anhand von Zwischenberichten und auf Statusseminaren ausgetauscht.

2 Experimenteller Aufbau

2.1 Gasversorgung

Der experimentelle Aufbau für die Untersuchung der Abgasreinigung hatte eine Reihe unterschiedlicher Anforderungen zu erfüllen:

Für aussagekräftige Untersuchungen sollte reales Dieselabgas zur Verfügung stehen, das in seiner Zusammensetzung so komplex ist [20], daß eine Synthese aus reinen Gasen

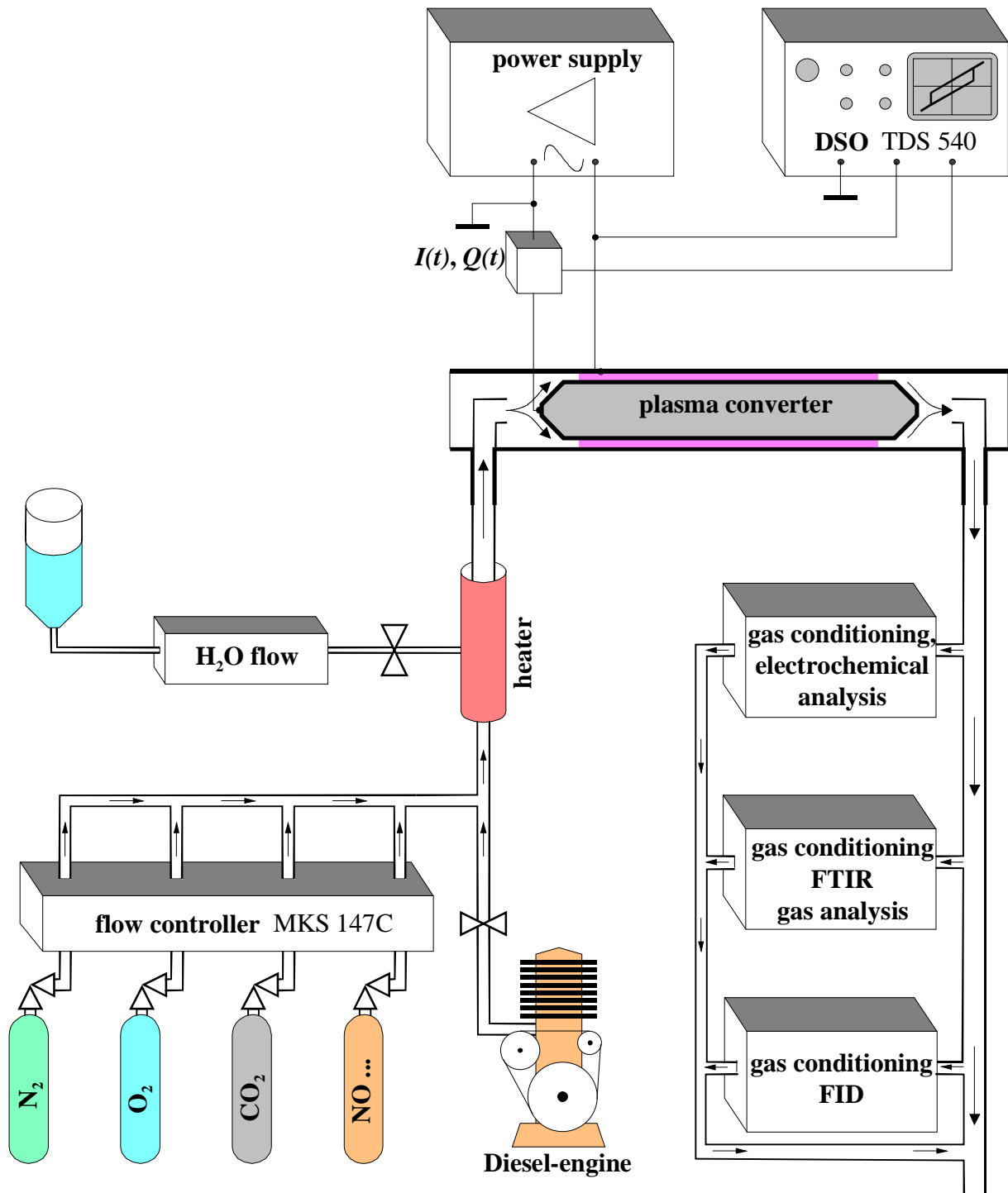


Abbildung 2: Schema des experimentellen Aufbaus.

praktisch nicht in Frage kommt. Andererseits sollten für systematische Untersuchungen die Abgasparameter wie Temperatur, Volumenstrom, Zusammensetzung in weiten Grenzen variabel sein. Solche Untersuchungen können nicht nur für das Verständnis der Grundlagen sondern auch für die Erarbeitung empirischer Gesetzmäßigkeiten für die Skalierung von Reaktoren erforderlich sein. Aus diesem Grund beinhaltet der Experimentierstand (**Abbildung 2**) reine Gase (N₂, O₂, CO₂, NO/N₂ sowie einige Kohlenwasserstoffe), destilliertes Wasser und Massenflußregler zur Synthese einfacher Abgase mit Modellcharakter und einen Kleindieselmotor, der einen 220 V 1-Phasen-AC-Generator als Last treibt (Hatz 1 D 30 C, 1-Zylinder 4-Takt, Hubraum 377 ccm, Leistung 4,7 kW, mit elektrischem Aggregat 220 V AC 4 kW bei 3000 UpM). Durch entsprechende Heizleitungen und beheizte Reaktoren können alle Untersuchungen thermisch kontrolliert ablaufen. Die wichtigsten Abgasdaten des Motors sind in **Tabelle 1** zusammengefaßt. Alle Abgase wurden nach der Behandlung und der Analyse einem Abzug zugeführt.

Elektrische Last [W]	[O ₂] [%]	[CO ₂] [%]	[H ₂ O] [%]	[NO] [ppm]	[NO ₂] [ppm]	[CO] [ppm]	Bosch Zahl
0	16,5	2,9	3,8	199	1	357	1,6
972	14,7	4,0	4,8	289	13	374	1,7
1898	13,3	5,0	5,7	420	14	360	1,9
2895	11,0	6,4	7,0	560	9	347	2,8
3631	8,6	8,0	8,4	759	10	528	4,0

Tabelle 1: Abgasgrunddaten des Hatz 1 D 30 C Dieselmotors bei 2900 UpM. Die Konzentrationen für O₂, NO, NO₂, CO wurden mit elektrochemischen Sensoren gemessen, H₂O und CO₂ aus O₂ und Angaben zum C/H-Verhältnis von Dieselkraftstoff berechnet [20]. Die Rußkonzentration wurde mit einer Bosch-Sonde ermittelt.

Um den Einfluß von Partikeln auf die Abgasreinigung untersuchen zu können, wurde im Verlaufe des Projektes vom LAT ein regenerierbarer Partikelfilter für den Hatz-Motor konzipiert und vermessen [24]. Der Einfluß dieses Filters besteht hauptsächlich in der Reduzierung des nichtlöslichen organischen Anteils der Partikelemission, ohne daß das Kohlenwasserstoffspektrum oder der Anteil hochsiedender oder löslicher Kohlenwasserstoffe an der Partikelemission davon betroffen sind. Die Daten des Filterelementes sind in **Tabelle 2** zusammengefaßt.

Filterhersteller	Corning
Filtermaterial	EX 80
Dimensionen	∅ = 5,66 ", L = 6 "
Volumen	ca. 2,44 ltr. (brutto)

Tabelle 2: Rußfilter für die Abgaskonditionierung

2.2 Abgasanalytik

Für die Analyse der Komponenten O₂, NO, NO₂, SO₂, H₂S, CO können Konzentrationsmeßgeräte mit elektrochemischen Sensoren (ECS, wahlweise IMR 3000 P mit Permeationstrockner IMR 500 P oder Testo 360-1 mit einem Kondensationstrockner) eingesetzt werden, die jedoch das Abgas vor der Messung trocknen müssen und nicht korrigierte Querempfindlichkeiten auf nicht erfaßte Komponenten aufweisen können. Mit einem Flammenionisationsdetektor (FID, Siemens FIDAMAT 5E-A) kann die Gesamtkonzentration unverbrannter Kohlenwasserstoffe gemessen werden, und ein Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer

(FTIR, Perkin Elmer System 2000 ausgestattet mit einer auf 185 °C heizbaren 1 m Zelle) kann für die Konzentrationsmessung sonstiger Komponenten wie H₂O, CO₂, N₂O, HNO₂, HNO₃, O₃, CH₄, C₂H₄, HCN, H₂CO aber auch für die unabhängige Erfassung von Komponenten wie NO, NO₂, CO eingesetzt werden. Der Vorteil der FTIR-Diagnostik liegt darin, daß das Abgas nicht getrocknet werden muß und Querempfindlichkeiten durch überlappende Molekülbanden zwar auftreten können, anhand statistischer Angaben bei der allerdings aufwendigeren Auswertung der Messungen aber sofort auffallen und korrigiert werden können. Für detaillierte Untersuchungen der Kohlenwasserstoff- und der Partikelemission am LAT wurden die erforderlichen Probenaufbereitungs- und Entnahmevorrichtungen installiert (Verdünnungstunnel, Filter, Abfüllvorrichtungen für Aldehydkartuschen und Abgas [21-23]).

2.3 Elektrische Versorgung und Meßtechnik

Die Infrastruktur zum Betrieb nichtthermischer Plasmen umfaßt unterschiedliche Reaktoren zur Erzeugung dielektrisch behinderter Entladungen, deren elektrische Versorgung mit sinusförmiger oder gepulster Hochspannung und die Kurzzeitmeßtechnik für die Bestimmung der mittleren Plasmaleistung.

Für die elektrische Anregung der Reaktoren wurden insgesamt vier Möglichkeiten realisiert:

- Im Frequenzbereich zwischen etwa 50 Hz und 2 kHz wurde die sinusförmige Wechselspannung eines Funktionsgenerators in einer Audio-Leistungsendstufe (TOA Electronics, Modell P-300 D) verstärkt und anschließend einem als Hochspannungstransformator dienenden Spannungswandler (Siemens, Typ 4MQ66, 35000 V/100 V, 180 VA) zugeführt.
- Für den Bereich zwischen 25 und 125 kHz steht ein NF-Generator (ENI, Typ Plasma-loc1, 0 - 1000 W) mit Anpaß-Netzwerk aus NF-Trafo und Serienresonanzkreis zur Verfügung. Bedingt durch die Anpassung konnten Anregungsfrequenzen in zwei schmalen Frequenzbändern um 35 kHz und 70 kHz realisiert werden.
- Ein Hochspannungs-Pulsgenerator (COBER, Typ 605P, 50 - 2200 V, Tastverhältnis: max. 0,015) erzeugt steilflankige Pulse mit einer Repetitionsrate zwischen 10 Hz und 1 MHz. Aufgrund der Streu-Induktivitäten und Eigenkapazitäten der für die Erzeugung von Spannungen über 10 kV erforderlichen Transformatoren mit Übertragungsverhältnissen 1:5 und 1:10 konnten an den DBE-Reaktoren jedoch nur Spannungsanstiegszeiten τ_{rise} von 1 μs bis 10 μs erreicht werden. Dadurch lagen die kürzesten Pulsdauern τ_{pulse} bei rund 3 μs und die höchsten Pulswiederholraten bei 5 kHz. Außerdem erwies sich das Gerät als sehr empfindlich, und Ersatz für die als Schaltelemente eingesetzten Röhren war nur schwer zu beschaffen. Deshalb wurde damit nur eine begrenzte Zahl von Experimenten zu Beginn der Projektlaufzeit durchgeführt.
- Während des letzten Halbjahres der Projektlaufzeit stand ein Hochspannungs-Pulsgenerator zur Erzeugung sehr kurzer Pulse mit hohen Wiederholraten zur Verfügung (Modell BNE-30, Integrated Applied Physics Inc., maximale Spannung 30 kV, Polarität negativ, Impedanz $Z_{\text{supply}} = 400 \text{ Ohm}$, $\tau_{\text{pulse}} = 100 \text{ ns}$ (FWHM), $\tau_{\text{rise}} = 50 \text{ ns}$, Pulswiederholraten bis 10 kHz). Da DBE-Reaktoren keine rein Ohm'sche Last sondern eine Mischung aus kapazitiver und zeitveränderlicher Ohm'scher Last darstellen, gibt es stets eine Fehlanpassung, die zu verlängerten Spannungsanstiegszeiten und zu Nachschwingungen führt (**Abbildung 3**).

Die an den Reaktoren abfallenden Spannungen $U(t)$ wurde mit einem Tastkopf (Tektronix, Typ P6015A, 1000:1) gemessen und auf einem digitalen Speicher-Oszilloskop

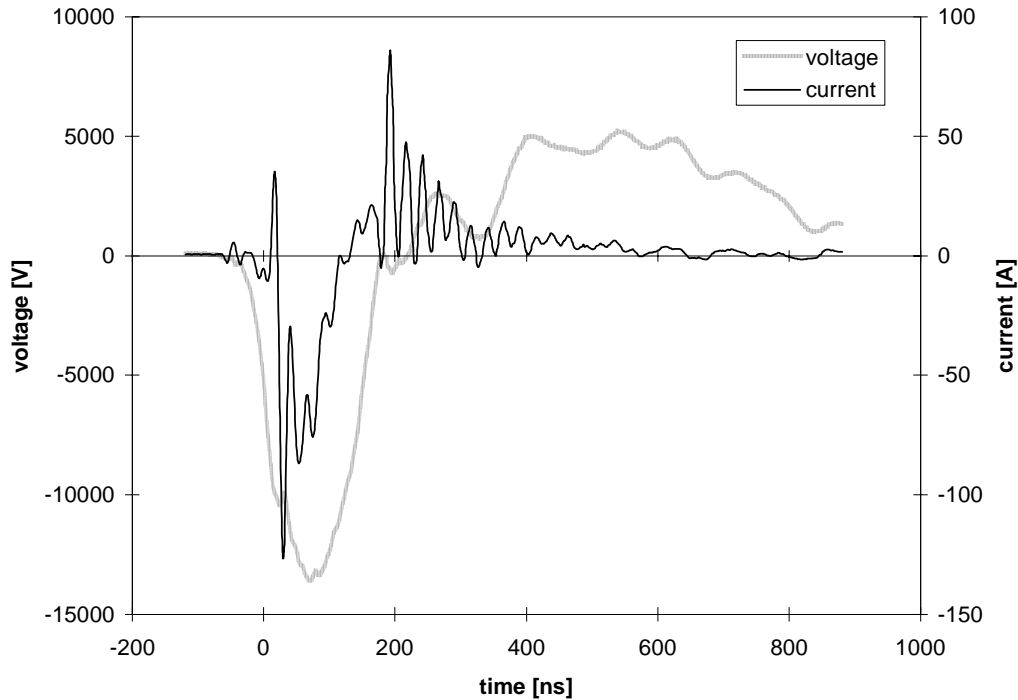


Abbildung 3: Strom und Spannung dielektrisch behinderter Entladungen in Dieselabgas bei 200 °C (Reaktorkapazität 56 pF).

(Tektronix, Typ TDS 540) aufgezeichnet. Die in die Entladung fließende Ladung $Q(t)$ folgt aus der an einer Serienkapazität von $C_s = 665$ nF abfallenden Spannung, die über einen potentialtrennenden Teiler (200:1) einem weiteren Kanal des Oszilloskops zugeführt wurde. Die in der Entladung verbrauchte Leistung wurde aus der Fläche der von Spannungs- und Ladungsmesswerten gebildeten Lissajous-Figur mit Hilfe eines PCs berechnet:

$$P_{reactor} = f \cdot \int_{periode} U(t) dQ(t) \quad (1)$$

Hier ist f die Frequenz der anregenden sinusförmigen Wechselspannung oder die Puls wiederholrate. Es muß auf jeden Fall beachtet werden, daß die Integration entweder über ein Periode oder bei Pulsanregung bis zum Abklingen aller elektrischen Signale durchgeführt wird, da sonst Blindleistungsanteile nicht kompensiert werden. Für die Anregung mit Pulsdauern im sub- μ s-Bereich konnte wegen der Grenzfrequenz des aktiven Teilers von 700 kHz die Ladungsmessung nicht mehr eingesetzt werden. Statt dessen wurde für diesen Fall eine Strommessung mit einem Pearson-Transformator (Model 0.5-0.1 von Stangeness Industries) durchgeführt und die Leistung gemäß

$$P_{reactor} = f_{rep} \cdot \int_{pulse} I(t) \cdot U(t) dt \quad (2)$$

berechnet [24]. Auch hier muß die Integration bis zum vollständigen Abklingen des Pulses durchgeführt werden, um Blindleistungsanteile auszuschließen. Die Leistung inklusive Netzteilverlusten konnte aus Ladespannung U_{load} und Ladestrom I_{load} gemäß

$$P_{av} = U_{load} \cdot I_{load} \quad (3)$$

berechnet werden.

2.4 Reaktoren

Für die DBE-Reaktoren wurden insgesamt vier verschiedene Geometrien untersucht – zwei planare und zwei koaxiale Elektrodenanordnungen. Die Entladungsqualität konnte bei einem Teil der Reaktoren visuell durch an den Reaktorenden angebrachte Quarzfenster beurteilt werden.

Die Koaxialreaktoren bestehen aus einer radialsymmetrischen, im konventionellen Fall zylindrischen Innenelektrode aus Edelstahl (Durchmesser im Entladungsbereich unterschiedlich, je nach gewünschter Schlagweite der Entladung), einem zylindrischen Al_2O_3 -Rohr (Länge 50 cm, Innendurchmesser ca. 45 mm, Wandstärke 4 mm) als Barriere und einer auf das Al_2O_3 -Rohr durch Plasmaspritzen oder Flammbeschichtung aufgetragenen Nickelschicht mit einer Länge zwischen 20 cm und 40 cm als Außenelektrode (**Abbildung 4**). Sie wurden soweit erforderlich mit einer Strahlungsheizung auf die gewünschte Temperatur gebracht. Für die Dieselaabgasreinigung bei hohen Abgasvolumenströmen wurde die Innenelektrode mit speziellen Strukturen versehen (siehe Kap. 3).

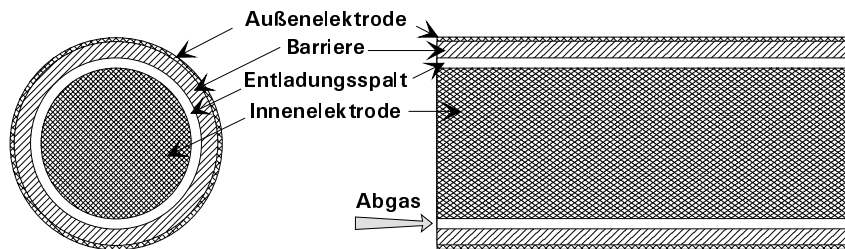


Abbildung 4: Schema eines DBE-Reaktors in koaxialer Geometrie

Die planaren Reaktorgeometrien wurden in einem mit Heizbändern temperierten Edelstahlgehäuse mit quadratischem Querschnitt der Kantenlänge 10 cm aufgebaut. Als Elektroden wurden galvanisch mit Nickel beschichtete Glasplatten oder ebenfalls mit Nickel beschichtete Al_2O_3 -Keramikplatten unterschiedlicher Dicke und Länge eingesetzt, die je nach untersuchtem Temperaturbereich seitlich mit Teflon oder mit Al_2O_3 -Keramik gehalten und gegen die Reaktorwand isoliert wurden. Vor allem bei Keramik als Halterungsmaterial und Isolator ergaben sich jedoch Probleme mit parasitären Entladungen an den seitlichen Rändern der Elektroden. Ursache dafür ist die im Vergleich zu Teflon ($\epsilon_r = 2,1$) hohe relative Permittivität von Al_2O_3 ($\epsilon_r = 9,2$), die bei gleichen Abmessungen zu stark erhöhter Feldstärke an den seitlichen Rändern der Elektroden führte [25]. Diese Probleme lassen sich nur durch einen deutlich vergrößerten Aufbau oder bei vorgegebener äußerer Abmessung durch schmalere Elektroden vermeiden. Deshalb wurde soweit möglich mit Teflon als Isolator gearbeitet.

3 Experimentelle Arbeiten

3.1 Untersuchungen mit synthetischen Abgasen

Die meisten Arbeiten mit synthetischen Gasgemischen wurden zur Untersuchung des Einflusses von Parametern wie Reaktorgeometrie, Gaszusammensetzung, Gastemperatur, Volumenstrom und elektrischer Anregung durchgeführt. Da die Abgasanalyse erst im Verlauf des Projektes zu dem in Kapitel 2 geschilderten Stand entwickelt wurde, fehlen hier meistens die FTIR-spektroskopischen Messungen der Konzentrationen von HNO_2 , HNO_3 und N_2O , d.h. die Ergebnisse geben nur den Abbau von NO und NO_2 an, der mit Hilfe der elektrochemischen Sensoren bestimmt wurde. Wie aus Modellergebnissen [22, 25 und Anhang LTI] hervorgeht, geben diese Messungen zwar keine Informationen über die chemische Reduktion des NO , aber sie geben Informationen über den durch Oxidation dominierten Abbau von NO und NO_2 (im folgenden als NO_x abgekürzt) insgesamt. Da dieser aber durch die Radikalbildung in der Entladung und deren nachfolgende Nutzung bestimmt ist, lassen sich auch aus diesen Messungen Hinweise auf die Optimierung von DBE-Reaktoren für die Abgasbehandlung gewinnen.

Sämtliche in diesem Abschnitt dargestellten Ergebnisse wurden mit konventionellen DBE-Reaktoren erzielt, bei denen im Fall koaxialer Geometrie die innere Elektrode ebenso wie die äußere zylindrisch ist und der Entladungsspalt standardmäßig 1,5 mm beträgt. Im Fall planarer Geometrie sind beide Elektroden eben, der Entladungsspalt beträgt 1 mm.

3.1.1 Einfluß der elektrischen Anregung

Parameter der elektrischen Anregung sind Spannungsform (AC oder Puls mit variabler

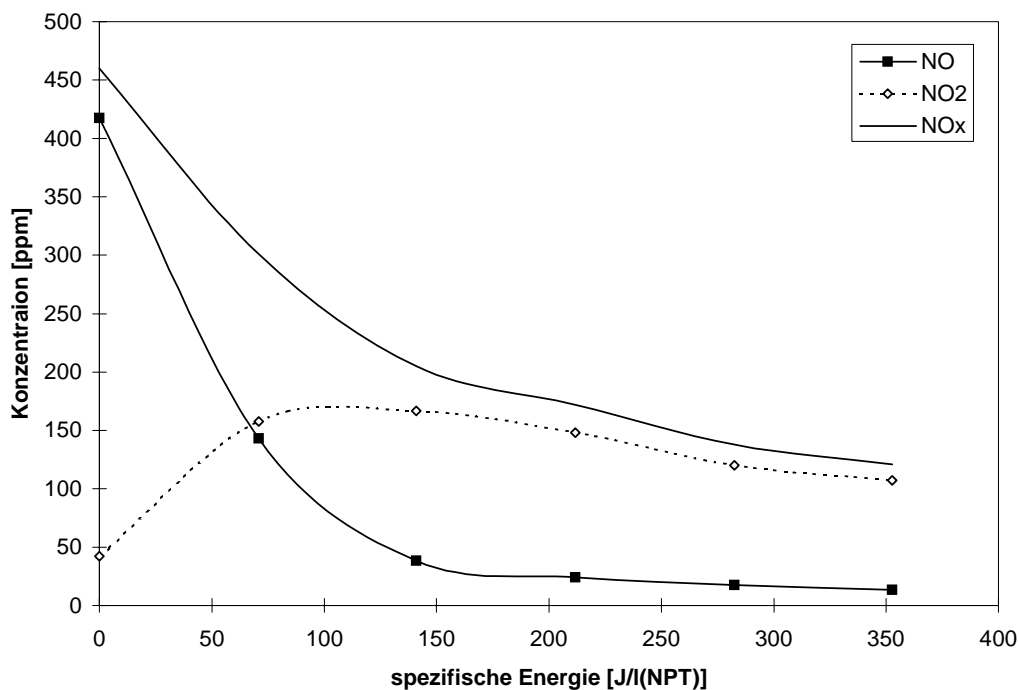


Abbildung 5: Abbau von Stickoxiden in einem gepulst angeregten koaxialen DBE-Reaktor. Gasgemisch $[\text{N}_2]/[\text{O}_2]/[\text{H}_2\text{O}] = 0,64/0,16/0,20$, Temperatur 100 °C, Volumenstrom 6,57 l(NPT)/min (Verweilzeit des Abgases im Reaktor 200 ms). Die spezifische Energie wurde anhand der Spannungsamplitude variiert.

Pulsdauer und Anstiegszeit), Amplitude und Frequenz bzw. Pulswiederholrate. Die durchschnittlich in die Entladung eingekoppelte Leistung hängt nach (1-3) von allen drei Parametern ab. Dividiert man die elektrische Leistung durch den Abgasvolumenstrom Q_V in Liter bezogen auf Normaldruck und -Temperatur (NPT), dann erhält man eine spezifische Energie, für die hier die Einheit $J/l(NPT)$ verwendet wird.

Typisch für den NO -Abbau in Gemischen aus N_2 , O_2 , H_2O und NO ist, daß bei Frequenzen im kHz-Bereich und darunter die NO -Konzentration als Funktion der spezifischen Energie stetig sinkt, während die NO_2 -Konzentration zuerst ansteigt, dann aber ein Maximum durchläuft und ebenfalls sinkt. Die NO_x -Konzentration sinkt dabei stetig. Ein Beispiel für die Variation der Leistung im koaxialen DBE-Reaktor anhand der Amplitude langer Spannungspulse ($f_{rep} = 1 \text{ kHz}$, $\tau_{pulse} > 10 \mu\text{s}$, $\tau_{rise} > 5 \mu\text{s}$) ist in **Abbildung 5** gegeben.

Ähnliche Ergebnisse wurden mit sinusförmiger Anregung erzielt, d.h. zwischen langsamen Pulsen und sinusförmiger Anregung besteht kein wesentlicher Unterschied. Mit kurzen Pulsen wurden keine Untersuchungen an synthetischen Abgasen durchgeführt, aber aus Messungen an Dieselabgasen geht hervor, daß Pulse mit Anstiegszeiten im sub- μs -Bereich die Effizienz für den NO_x -Abbau erheblich verbessern.

Der Einfluß der Pulswiederholrate bei langen Pulsen auf den NO_x -Abbau ist in **Abbildung 6** gezeigt. Die Leistung wurde hier ebenso wie in Abb. 5 anhand der Spannungsamplitude variiert. Mit steigendem NO_x -Anfangsgehalt sinkt der Einfluß der Anregungsfrequenz. Eine Abnahme der Effizienz des NO_x -Abbaus mit steigender Frequenz wurde auch bei sinusförmigen Spannungen beobachtet. Visuelle Beobachtungen zeigten bei hohen Anregungsfrequenzen (35 kHz und 70 kHz) helle Einzelfilamente auf einem nur schwach filamentierten Entladungshintergrund.

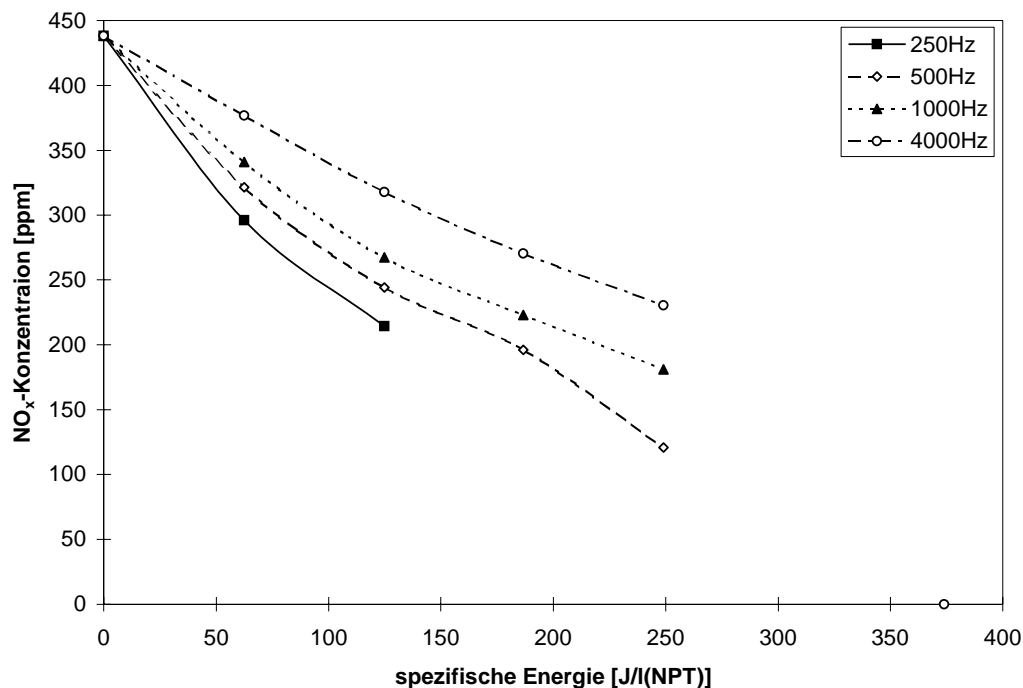


Abbildung 6: Abhängigkeit des NO_x -Abbaus in einem gepulst angeregten koaxialen DBE-Reaktor von der Frequenz als Parameter. Gasmisch, Volumenstrom und Temperatur wie in Abb. 5.

3.1.2 Einfluß von Reaktorgeometrie und Materialien

Abgesehen von den bei planarer Geometrie beobachteten Randeffekten gab es keine substantiellen Unterschiede zwischen koaxialer und planarer Geometrie. Bei gleichen Werten für Entladungsspalt, Elektrodenfläche, Barrierendicke und relative Permittivität des Barrierenmaterials ergeben sich nahezu identische Konzentrationsverläufe für den NO_x -Abbau als Funktion der spezifischen Energie [22]. Dies trifft nicht nur bei konventionellen Elektrodengeometrien sondern auch bei vergleichbar strukturierten Elektroden zu [25]. Deshalb konnten die Untersuchungen je nach Fragestellung mit dem dafür geeigneten Reaktortyp durchgeführt werden, ohne daß die Vergleichbarkeit der Ergebnisse verlorengeht.

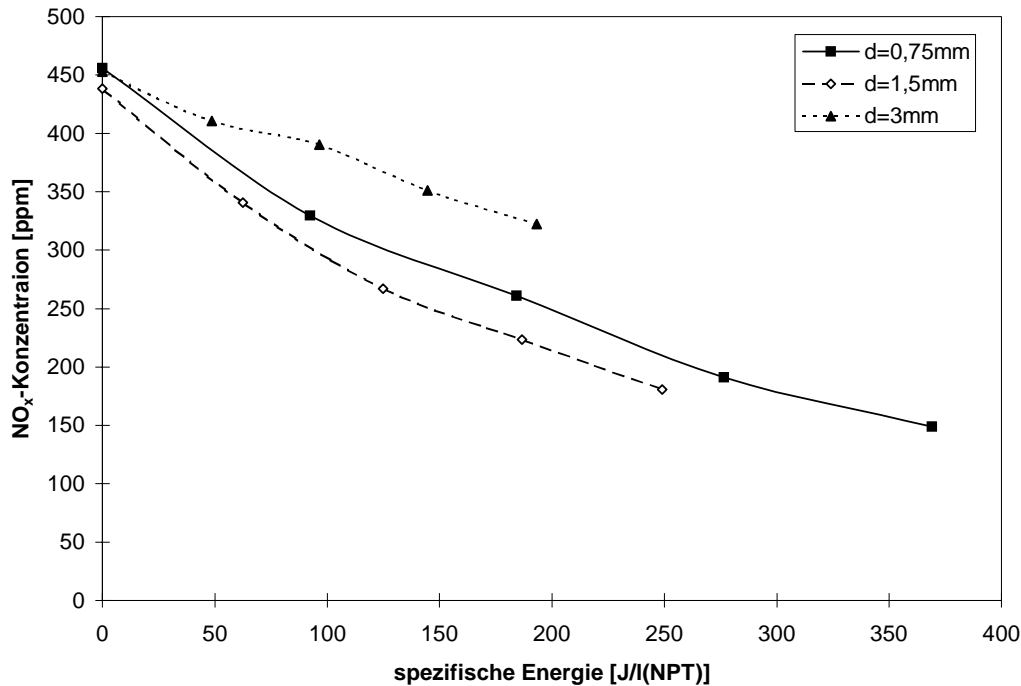


Abbildung 7: Abhängigkeit des NO_x -Abbaus in einem koaxialen DBE-Reaktor vom Entladungsspalt. Gasgemisch und Temperatur wie in Abb. 5, Verweilzeit des Gases im Reaktor 200 ms bei $d_{\text{gap}} = 1,5$ mm und $d_{\text{gap}} = 3,0$ mm, 150 ms bei $d_{\text{gap}} = 0,75$ mm.

Ein wichtiger Parameter ist die Schlagweite der Entladung, da sie bei gegebenem Volumenstrom den Strömungswiderstand des Reaktors für das Abgas bestimmt: Mit zunehmendem Entladungsspalt wurde im koaxialen DBE-Reaktor abnehmende Effizienz für den NO_x -Abbau beobachtet (**Abbildung 7**). Gleichzeitig konnte ähnlich wie bei der Frequenzvariation visuell festgestellt werden, daß die Dichte der Filamente mit wachsendem Elektrodenabstand abnimmt, gleichzeitig aber die Helligkeit des einzelnen Filaments zunimmt. Beim kleinsten Entladungsspalt gab es Probleme mit Unrundheiten des als Barriere dienenden Keramikrohrs, die die Effizienz für den NO_x -Abbau verschlechterten (die Entladungen traten nicht gleichmäßig verteilt über den Strömungsquerschnitt des Reaktors auf und führten so zu ungleichmäßiger Behandlung).

Am planaren DBE-Reaktor wurden Untersuchungen zum Einfluß von Barrierendicke d_b und zum Material durchgeführt. Hierbei erwies sich, daß die Effizienz des NO_x -Abbaus mit steigender Barrierendicke zunimmt, mit steigender Permittivität des Barrierenmaterials jedoch abnimmt. Substantielle Unterschiede zwischen einseitig und beidseitig dielektrisch behinderter Entladung konnten nicht festgestellt werden. Diese Effekte können dahingehend interpretiert werden, daß vor allem die von den Fußpunkten der Entladungsfilamente A_{fp} , der Barriere

und der äußeren Elektrode gebildeten lokalen Kapazitäten ausschlaggebend für den NO_x -Abbau sind. In grober Näherung ist diese Kapazität

$$C_{fp} \propto \epsilon_r \cdot \frac{A_{fp}}{d_b} \quad (4)$$

Da sich ein ausgedehnter Fußpunkt jedoch nur auf dem kathodenseitigen Dielektrikum ausbildet, gibt es keine deutlichen Änderungen bei beidseitiger dielektrischer Behinderung der Entladung.

Kritisch für die praktische Anwendung sind die thermischen Eigenschaften der Barrierenmaterialien. In einem planaren DBE-Reaktor mit einer strukturierten Edelstahlelektrode wurde für drei Gläser und Al_2O_3 -Keramik die zeitliche Stabilität der Entladungsleistung getestet. Das Ergebnis ist in **Tabelle 3** festgehalten. Die mangelnde Konstanz der Entladungsleistung war auf zeitliches Absinken der Reaktorspannung und daraus resultierend auch der pro Halbwelle transferierten Ladung zurückzuführen, das um so stärker auftrat je höher die Temperatur war. Im schlimmsten Fall wurden lokale Durchschläge beobachtet, die zur Zerstörung der Barriere führten.

Glas	relative Permittivität	Dicke [mm]	Leistungskonstanz	Bemerkungen
Fensterglas	7,8	5,0	gut	
Robax	8,7	5,0	mangelhaft	lokale Durchschläge
Tempax	5,2	5,0	befriedigend	
Al_2O_3 -Keramik	9,2	5,0	sehr gut	

Tabelle 3: Vergleich verschiedener Barrierenmaterialien beim Betrieb von DBE in Luft mit erhöhter Temperatur (100 °C bis 250 °C).

3.1.3 Einfluß des Abgases

Sowohl die Abgaszusammensetzung als auch die Abgastemperatur hatten Einfluß auf die Effizienz des NO_x -Abbaus. Für den Volumenstrom traten nur geringe Einflüsse auf. Da zu den meisten Abhängigkeiten bereits ausführlich in [26] berichtet wurde, soll hier nur eine kurze Zusammenfassung der am koaxialen DBE-Reaktor gewonnenen Ergebnisse gegeben werden:

Die Effizienz des NO_x -Abbaus steigt mit steigendem Wassergehalt im Abgas und mit steigender NO_x -Anfangskonzentration (**Abbildung 8**). Um Messungen mit unterschiedlicher NO_x -Anfangskonzentration vergleichen zu können, wurde hier der Energieaufwand für die Beseitigung eines NO_x -Moleküls (NO oder NO_2) in eV aufgetragen als Funktion des Abbaus bezogen auf die Anfangskonzentration. Der relative Abbau wiederum wurde durch die Reaktorspannung beeinflusst.

Die Temperatur übt großen Einfluß auf die Effizienz des NO_x -Abbaus aus. Die experimentell beobachtete Abnahme mit steigender Temperatur (**Abbildung 9**) konnte in eigenen Modellrechnungen bisher nicht reproduziert werden (Modellbeschreibung siehe [19, 26] und Anhänge des LTI zu den Zwischenberichten), obwohl die verwendeten Ratenkoeffizienten Temperaturabhängigkeiten aufweisen, die sich wenigstens von der Tendenz her in der beobachteten Art auswirken sollten. Damit stellt sich die Frage, ob der Temperatureinfluß gasentladungsphysikalischer oder plasmachemischer Art ist. In anderen Modellrechnungen konnten Temperaturabhängigkeiten festgestellt werden [27-29].

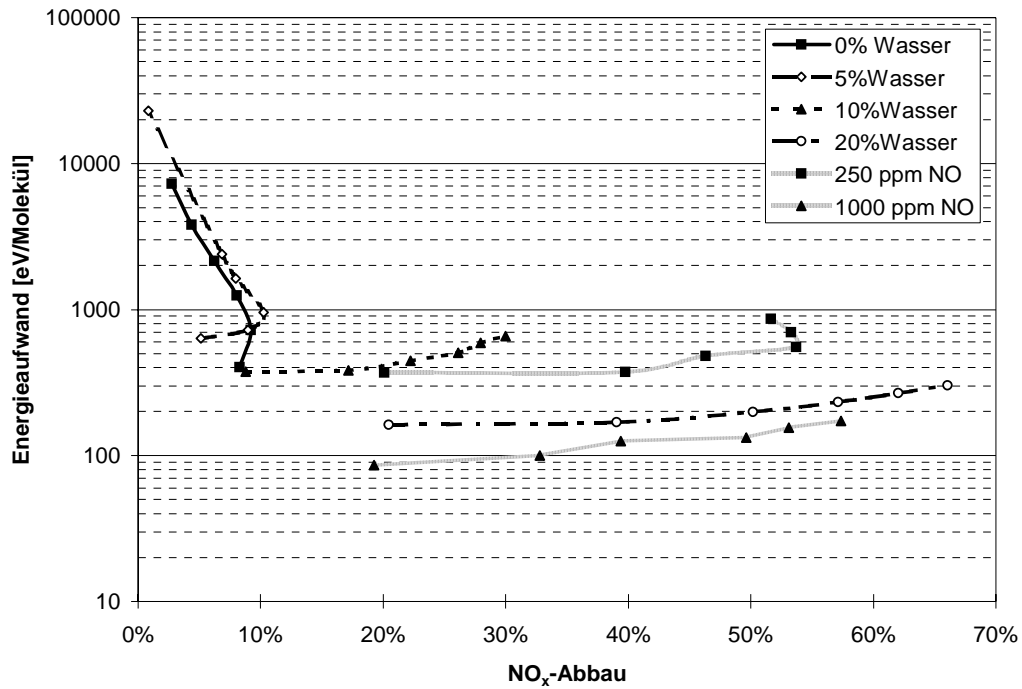


Abbildung 8: Einfluß von Wassergehalt und NO_x-Anfangskonzentration auf den Energieaufwand für den Abbau eines NO_x-Moleküls (NO oder NO₂) als Funktion des relativen Abbaus in %. Koaxialer Reaktor angeregt mit langen Pulsen, Wiederholrate 2 kHz, [NO]₀ = 500 ppm bei Variation des Wassergehaltes, Volumenstrom 6,57 l(NPT)/min, Temperatur 100 °C.

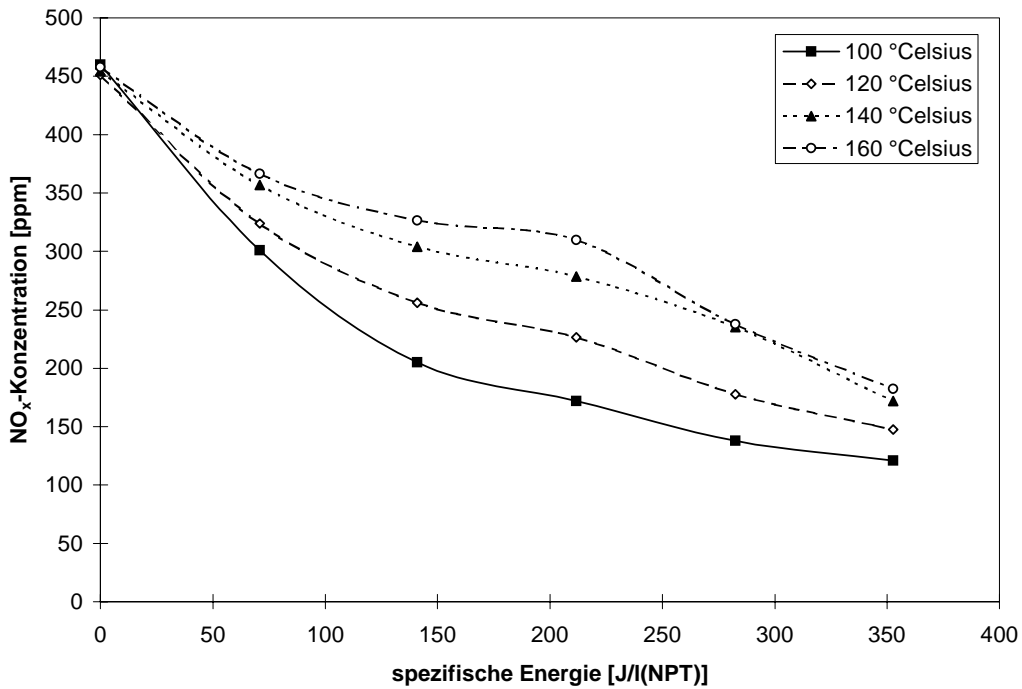


Abbildung 9: Temperaturabhängigkeit des NO_x-Abbaus in einem gepulst angeregten koaxialen DBE-Reaktor. Gasmischung [N₂]/[O₂]/[H₂O] = 0,64/0,16/0,20, Volumenstrom 6,57 l(NPT)/min.

3.1.4 Zusammenfassung

Aus den Untersuchungen mit synthetischen Abgasen geht hervor, daß ein kompaktes Abgasreinigungselement für Dieselfahrzeuge auf der Grundlage eines konventionellen, koaxial aufgebauten DBE-Reaktors mit zylindrischen Elektroden nicht realisierbar ist: Für effizienten NO_x -Abbau sind unrealistisch kleine Entladungsspalte und Anregung mit niedrigen Frequenzen erforderlich. Dadurch können hinreichend große Reaktorvolumina und niedriger Strömungswiderstand bei kompaktem Aufbau nicht erreicht werden. Außerdem zeigt sich, daß der NO_x -Abbau dramatisch zurückgeht, wenn der Wassergehalt im Abgas auf Werte sinkt, die für Dieselasgas typisch sind. Das in Modellrechnungen und experimentellen Arbeiten des LTI und in späteren Messungen mit verbesserter Diagnostik aufgezeigte Problem der HNO_3 -Bildung ist dabei noch gar nicht berücksichtigt. Aus diesem Grunde wurde ein verbesserter Reaktor konzipiert (Kap. 3.2), mit dem dann auch systematische Untersuchungen zum Einfluß von Additiven durchgeführt wurden. Für die Dieselasgasmessungen schließlich wurde mit dem bereits in Kap. 2 erwähnten BNE-30-Netzteil die Kurzpulsanregung von DBE-Reaktoren untersucht (Kap. 3.3).

3.2 Konzeption und Charakterisierung eines kompakten Reaktors für große Abgasvolumenströme

3.2.1 Reaktorkonzept

Für die Konzeption eines kompakten Reaktors wurden drei Eigenschaften gefordert: Großer Strömungsquerschnitt, Betriebsspannung unter 30 kV und Betriebsfrequenzen im 10 kHz-Bereich. Diese Eigenschaften werden durch einen koaxialen Reaktor mit strukturierter Innenelektrode erreicht (**Abbildung 10**), bei dem der Entladungsspalt so klein gehalten wurde,

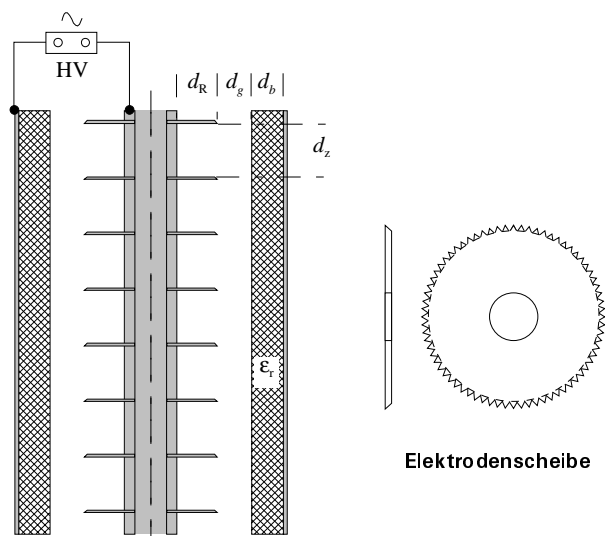


Abbildung 10: Koaxialer DBD-Reaktor mit strukturierter Innenelektrode.

daß die Zündspannung von Mikroentladungen unter 10 kV bleibt und die Ansammlung von Oberflächenladungen auf der dielektrischen Barriere immer noch die Dauer der einzelnen Mikroentladungen begrenzt. Das unterscheidet unser Konzept von Corona-Entladungen, bei denen die Ausbildung von Raumladungszonen die Ausdehnung und die Dauer der Streamer begrenzende Faktor ist. Die Strukturen bewirken eine Unterteilung des Volumens in Entladungszonen und entladungsfreie Zonen, die das Abgas nacheinander durchläuft. In Versuchen mit N_2/NO -Gemischen, in denen nur Reduktion des NO durch N -Radikale auftritt, wurden Ergebnisse erzielt, die mit denen gepulst angeregter Corona-Reaktoren vergleichbar und besser als die sinusförmig angeregter DBE-Reaktoren sind [30].

Die obere Grenze für die Betriebsfrequenz der DBE ist jetzt nicht mehr durch die Zeit bestimmt, die für den Verbrauch der in der DBE gebildeten Radikale erforderlich ist, sondern durch die Zeit, die das Abgas in einer Entladungszone verbringt. Entsprechend wurde bei Anregung der DBE mit langen Pulsen beobachtet, daß der Energieaufwand für den NO_x -Abbau jetzt nicht mehr mit der Pulswiederholrate steigt (**Abbildung 11**). Statt dessen zeigte sich, daß

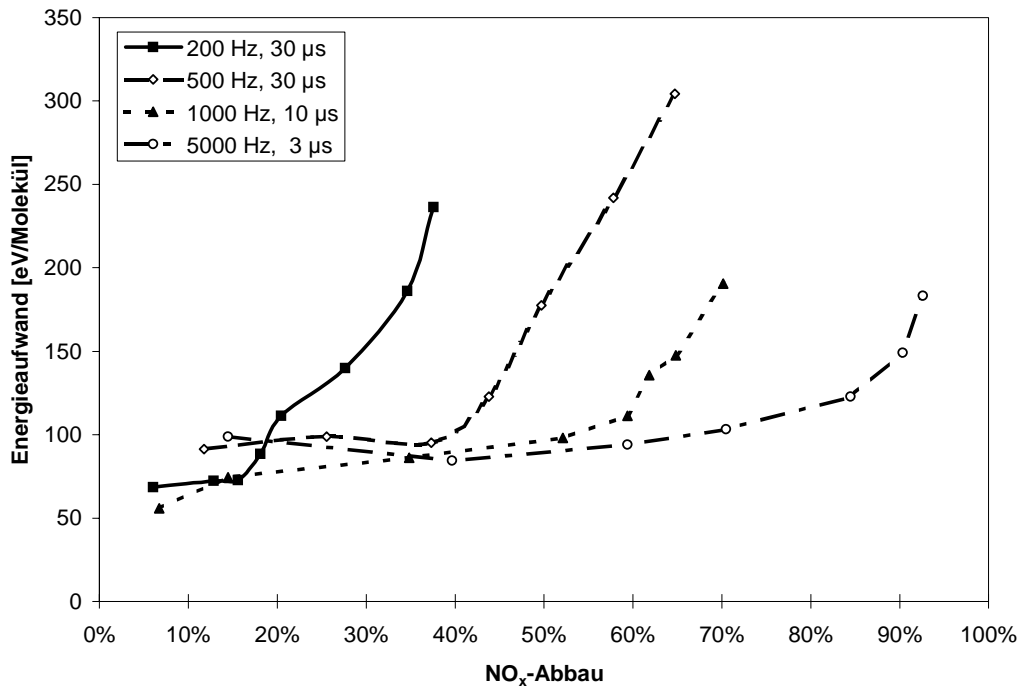


Abbildung 11: Abhängigkeit des Energieaufwandes für den NO_x-Abbau von der Wiederholrate langer Pulse. Koaxialer DBE-Reaktor mit strukturierter Innenelektrode, Entladungsspalt 4mm. Synthetisches Gasmischung [N₂]/[O₂]/[H₂O] = 0,64/0,16/0,20, [NO]₀ = 500 ppm, Temperatur 100 °C, Volumenstrom 6,57 l(NPT)/min.

mit steigender Pulswiederholrate höhere Umsätze erzielt werden können, ohne daß der Energieaufwand dafür wie bisher steigt.

Der Entladungsspalt konnte deutlich größer als in DBE-Reaktoren mit zylindrischen Elektroden gewählt werden, ohne daß eine deutliche Zunahme des Energieaufwandes für den NO_x-Abbaus auftrat (**Abbildung 12**). Es konnte allerdings beobachtet werden, daß bei Entladungsspalten von 4 mm und größer die von der Entladung verursachten Leuchterscheinungen den Entladungsspalt nicht bis zur Barriere ausfüllten, wenn die Spannungsamplitude zu klein gewählt wurde. Dies könnte eine Erklärung dafür sein, daß bei niedrigen Abbauwerten der Energieaufwand bei 4 mm Entladungsspalt über denen für 1 mm und 2 mm liegt.

Bedingt durch die Vergrößerung des Entladungsspaltess konnte der Strömungswiderstand des kompakten DBE-Reaktors so klein gehalten werden, daß ein Einsatz im vollen Abgasstrom des Dieselaggregates möglich war. Der Staudruck bei einem Abgasvolumenstrom von 540 l(NPT)/min betrug bei 170 °C gerade ungefähr 10 mbar (**Abbildung 13**). Für den Einsatz an Pkw-Dieselmotoren könnte damit ein einzelnes Reaktormodul mit noch einmal vergrößertem Strömungsquerschnitt ausreichen.

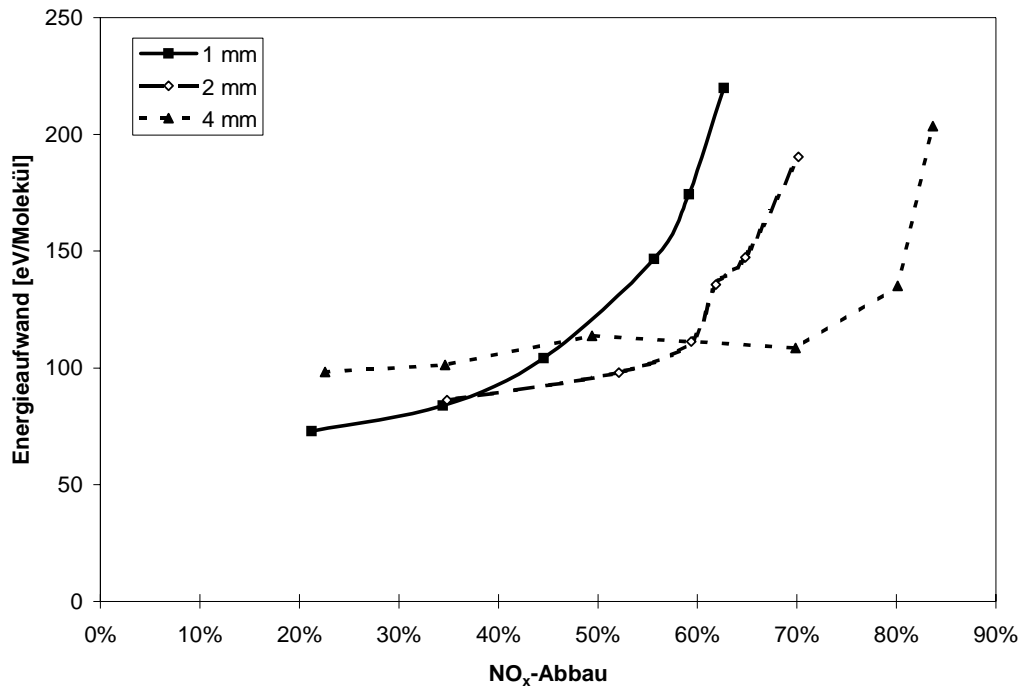


Abbildung 12: Abhängigkeit des Energieaufwandes für den NO_x-Abbau von der Dicke des Entladungsspalt. Koaxialer DBE-Reaktor mit strukturierter Innenelektrode, Anregung mit langen Pulsen, Wiederholrate 1 kHz. Synthetisches Gasmisch [N₂]/[O₂]/[H₂O] = 0,64/0,16/0,20, [NO]₀ = 500 ppm, Temperatur 100 °C, Volumenstrom 6,57 l(NPT)/min.

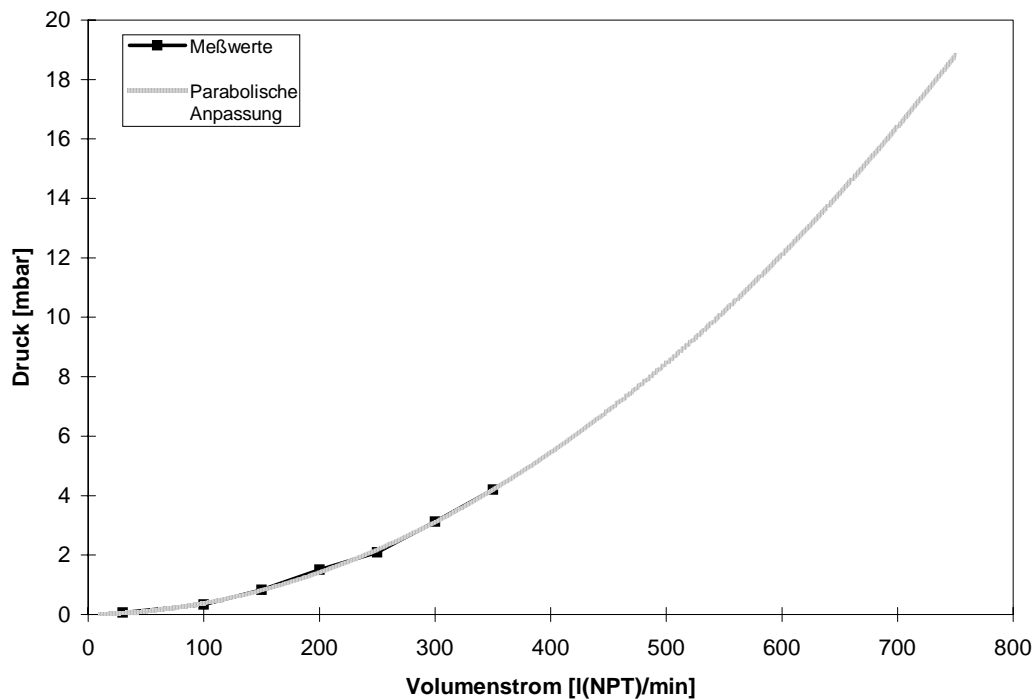


Abbildung 13: Staudruck des kompakten DBE-Reaktors als Funktion des Volumenstromes gemessen mit synthetischer Luft bei 170 °C. Die Meßwerte werden mit hoher Genauigkeit durch einen parabolischen Fit wiedergegeben.

3.2.2 Untersuchungen an synthetischen Gasgemischen

Mit dem kompakten DBE-Reaktor wurden ähnliche Untersuchungen wie mit dem konventionellen, zylindrischen Reaktor durchgeführt. Im Vergleich mit dem konventionellen DBE-Reaktor fällt auf, daß der Energieaufwand für den Abbau von NO_x auf die Hälfte reduziert ist (**Abbildung 14**). Zusätzlich wurde bei einem Wassergehalt von 10 % ein wesentlich verbesserter Abbaugrad beobachtet. Diese Ergebnisse wurden bei vergleichbarer elektrischer Anregung erzielt (lange Pulse mit einer maximalen Entladungsleistung von 36 W).

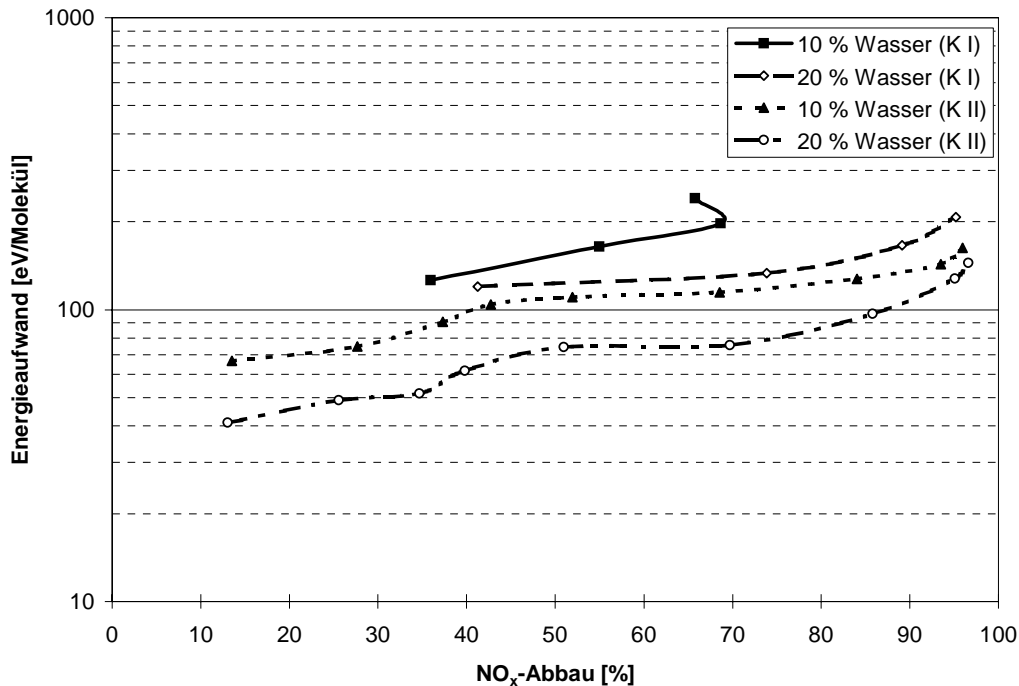


Abbildung 14: Abhängigkeit des Energieaufwandes für den NO_x -Abbau von der Reaktorbauf orm. langer Pulse. KI – konventionelle DBE-Reaktor mit zylindrischer Elektrode, Entladungsspalt 1,5 mm; KII – koaxialer DBE-Reaktor mit strukturierter Innenelektrode, Entladungsspalt 4mm. Synthetisches Gasgemisch $[\text{N}_2]/[\text{O}_2] = 4$, $[\text{NO}]_0 = 500$ ppm, Temperatur 100 °C, Volumenstrom 6,57 l(NPT)/min.

Ebenso wie beim konventionellen DBE-Reaktor wurde auch beim kompakten DBE-Reaktor ein deutlicher Einfluß der Spannungsform auf die Effizienz des NO_x -Abbaus festgestellt: Durch puls förmige elektrische Anregung mit langen Pulsen ließ sich gegenüber sinus förmiger elektrischer Anregung der spezifische Energiebedarf pro abgebautem NO_x -Molekül mehr als halbieren. Dies wurde zum einen durch verbesserten NO -Abbau erreicht, zum anderen aber auch durch einen wesentlich effizienteren NO_2 -Abbau bei hohen spezifischen Energien pro Abgasvolumenelement.

3.2.3 Einfluß von Additiven

Trotz der durch eine neuartige Elektrodenstruktur und elektrische Anregung mit (langen) Pulsen erreichten energetischen Effizienz beim NO_x -Abbau bleibt das Problem, daß immer noch Oxidation der Stickoxide überwiegt und die Reduktion nur eine vernachlässigbare Rolle spielt (**Abbildung 15**). Im Rahmen mit den Dieselabgasmessungen (Kap. 3.3) tauchte die Frage auf, wieso hier die energetische Effizienz noch einmal verbessert ist und gleichzeitig die Reduktion einen höheren Anteil am NO -Abbau hat. Wesentlicher Unterschied zwischen Dieselabgas und den bisher verwendeten synthetischen Gasgemischen sind die unverbrannten

Kohlenwasserstoffe, Ruß und CO₂ im Dieselabgas. CO₂ ist nach unserem derzeitigen Kenntnisstand nicht dafür verantwortlich [31]. Der Zusatz von Ruß als Reduktionsmittel ist wegen seiner gesundheitsgefährdenden Eigenschaften als äußerst kritisch einzustufen, und tatsächlich konnte in Realgasmessungen nachgewiesen werden, daß Ruß im Abgas für den NO_x-Abbau nicht förderlich ist (s. Kap. 3.3). Daher wurden Versuche mit den leichten Kohlenwasserstoffen Methan und Ethen als Modell für unverbrannte Kohlenwasserstoffe durchgeführt, mit denen geklärt werden sollte, welche Reaktionen in Dieselabgas zum verbesserten NO-Abbau führen und ob Kohlenwasserstoffe gezielt als Reduktionsmittel zugesetzt werden können.

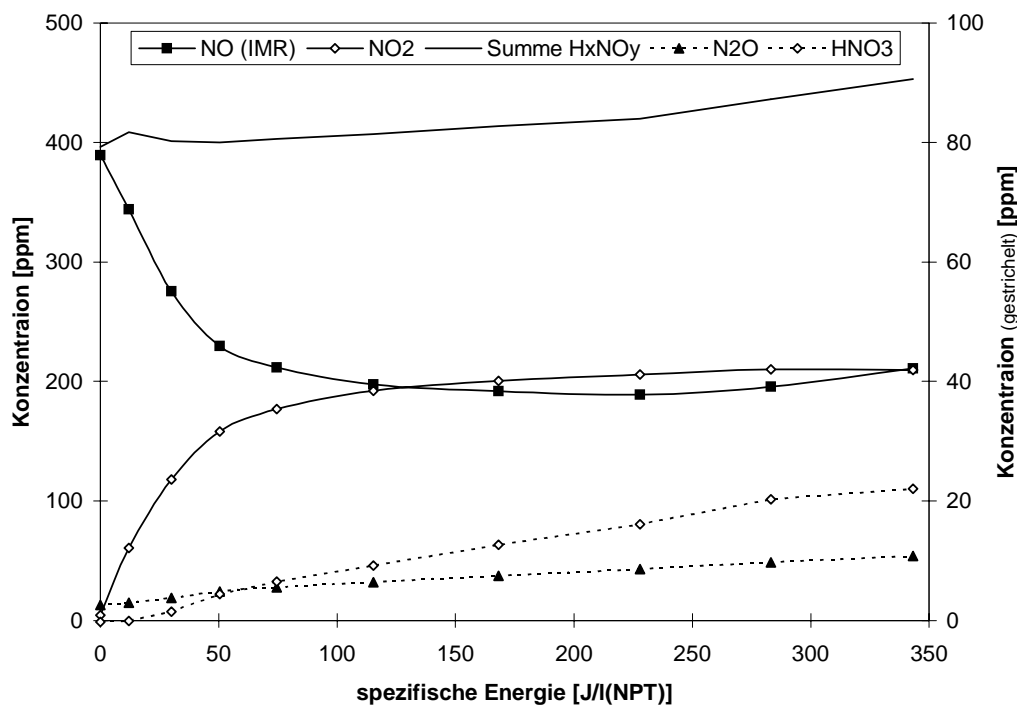


Abbildung 15: Detaillierte Analyse der Produkte bei der DBE-Behandlung eines synthetischen Abgases ($[N_2]/[O_2]/[H_2O] = 0,79/0,16/0,05$, Temperatur 100 °C, Volumenstrom 10 l(NPT)/min; koaxialer DBE-Reaktor mit strukturierter Innenelektrode, Entladungsspalt 4mm, sinusförmige Anregung mit 1 kHz).

Mit Methan als Additiv konnte keine wesentliche Verbesserung der NO abbauenden Eigenschaften des Plasmas festgestellt werden [22]. Methan wurde zwar oxidiert, aber die Oxidation war – wie die Produkte Formaldehyd und Kohlenmonoxid belegen – zu einem Teil unvollständig. Außerdem war der Energieaufwand dafür hoch. Eine drastische Verbesserung des NO-Abbaus konnte jedoch durch Zusatz von Ethen erzielt werden (**Abbildung 16**). Diese Verbesserung geht einher mit einer effizienten Oxidation des C₂H₄, die vermutlich Auslöser einer raschen Oxidation des NO zu NO₂ unter Bildung neuer oxidierender Radikale ist, teilweise aber auch Reduktionsreaktionen auslöst [25, 33, 34].

Den Energieaufwand für NO- und den NO_x-Abbau durch Oxidation oder Reduktion sowie für den Stickoxidabbau allein durch Reduktion (H_xN_yO_z) zeigt **Abbildung 17**. Die erzielten Werte liegen nahe bei denen, die auch in Dieselabgas beobachtet wurden, obwohl das Kohlenwasserstoffspektrum von Dieselabgas wesentlich durch Aromate und Aliphate mit 9 C-Atomen und mehr bestimmt wird. Weitere systematische experimentelle und theoretische Untersuchungen finden sich innerhalb der Arbeiten des Forscherverbundes, speziell beim LTI.

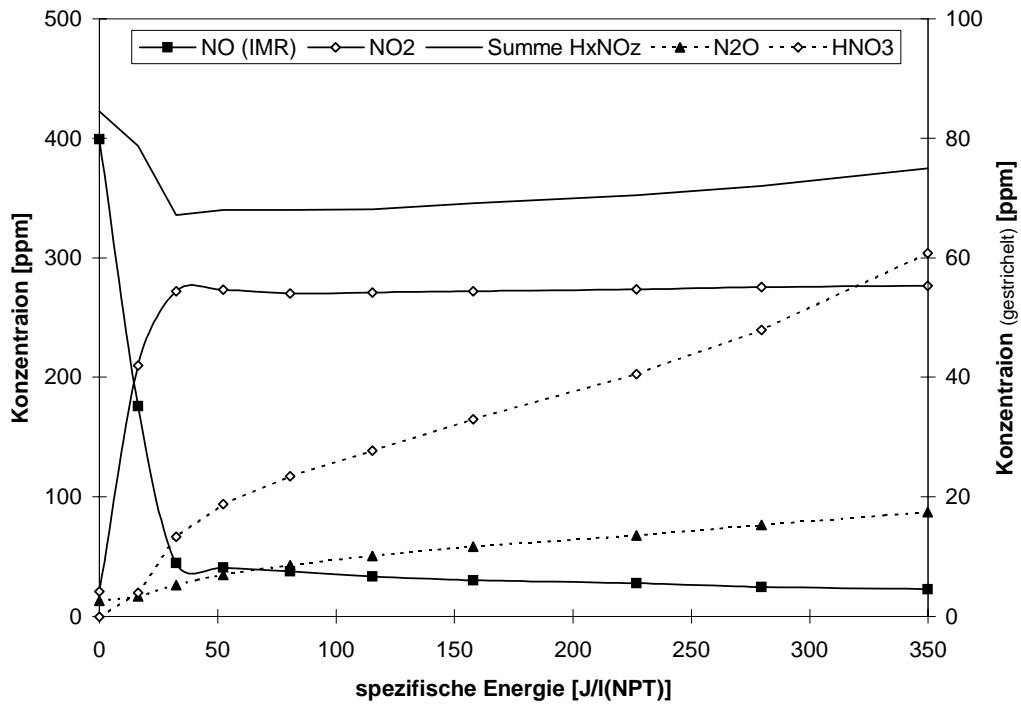


Abbildung 16: Unterstützung der Oxidation und der Reduktion von NO in einem synthetischen Abgas durch Zusatz von C_2H_4 ($[N_2]/[O_2]/[H_2O] = 0,79/0,16/0,05$, $[C_2H_4]_0 = 700$ ppm, Temperatur $100\text{ }^\circ\text{C}$, Volumenstrom 10 l(NPT)/min ; koaxialer DBE-Reaktor mit strukturierter Innenelektrode, Entladungsspalt 4 mm , sinusförmige Anregung mit 1 kHz).

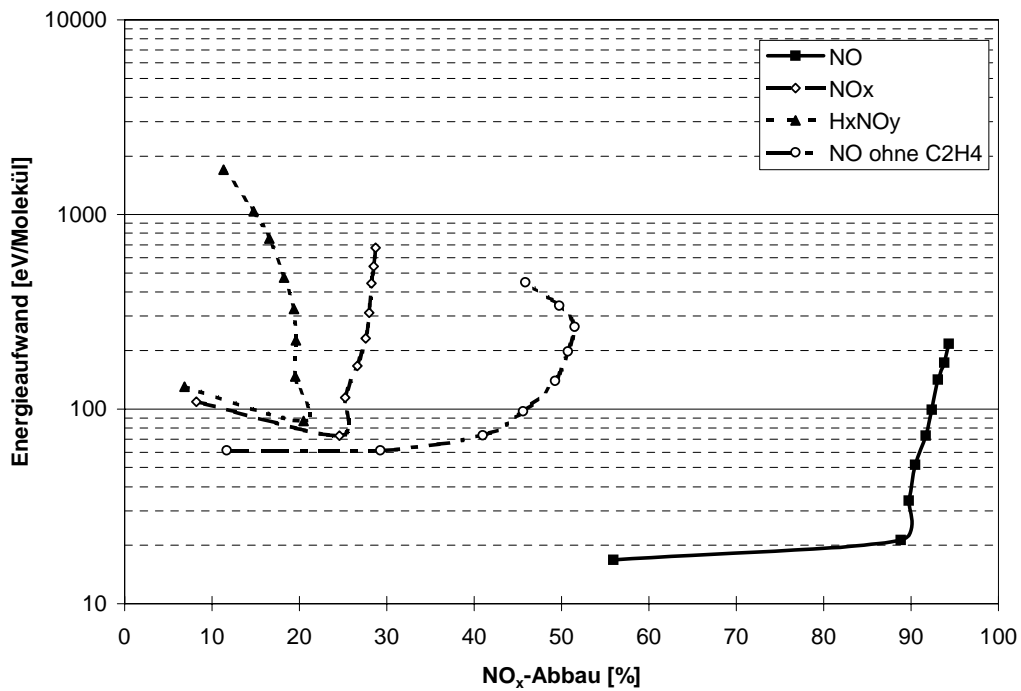


Abbildung 17: Einfluß von Ethen auf den Energieaufwand für NO_x -Abbau (Bedingungen siehe Abb. 15 und 16)

3.3 Untersuchungen mit Dieselabgas

Zur Untersuchung des NO-Abbaus in realen Dieselabgasen wurden anfänglich Teilstromexperimente mit Abgasvolumenströmen von ungefähr 40 l(NPT)/min durchgeführt, um zu den Experimenten mit synthetischen Abgasen vergleichbare Ergebnisse zu erhalten [25]. Diese Experimente waren jedoch gerade wegen der geringen Volumenströme der detaillierten Analyse des LAT nicht zugänglich (siehe **Anhang 1**). Deshalb wurde, nachdem die Ähnlichkeit der Ergebnisse mit den Additivmessungen klar war, auf weitere Teilstromexperimente verzichtet. Im folgenden wird nur von Experimenten im Vollstrom berichtet. Die Temperaturen bei diesen Experimenten betragen durchweg um 200 °C. Bei hohen Motorlasten wurden nahe am Motor auch bis zu 370 °C erreicht, die Abgastemperaturen im Reaktor lagen jedoch schon deutlich darunter. Alle Experimente wurden mit dem kompakten DBE-Reaktor mit strukturierter Innenelektrode und einem Entladungsspalt von 4 mm durchgeführt.

3.3.1 Experimente mit sinusförmiger elektrischer Anregung

Die Abgasbehandlung bei sinusförmiger elektrischer Anregung erfolgte in einem Aufbau, bei dem zwischen Motor und DBE-Reaktor eine auf 190 °C temperierte Abgasleitung mit einem Durchmesser von 8 cm und einer Länge von rund 8 m lag. Aufgrund nicht vollständig dichtender Schieber reichte der Staudruck des Reaktors und der Anschlußleitungen, um mehr als 50 % des Abgasvolumenstroms in den Abzug entweichen zu lassen. Deshalb wurde in den Experimenten ohne Rußfilter nur ein Abgasvolumenstrom von schätzungsweise 200 - 300 l(NPT)/min behandelt. In [25] wurde als ungünstiger Fall ein Volumenstrom von 180 l(NPT)/min angenommen. Dort sind auch detaillierte Ergebnisse gezeigt. Eine Zusammenfassung der Meßergebnisse für den NO-Abbau und den Kohlenwasserstoffabbau ohne und mit Rußfilter geben die **Abbildung 18** und **19**.

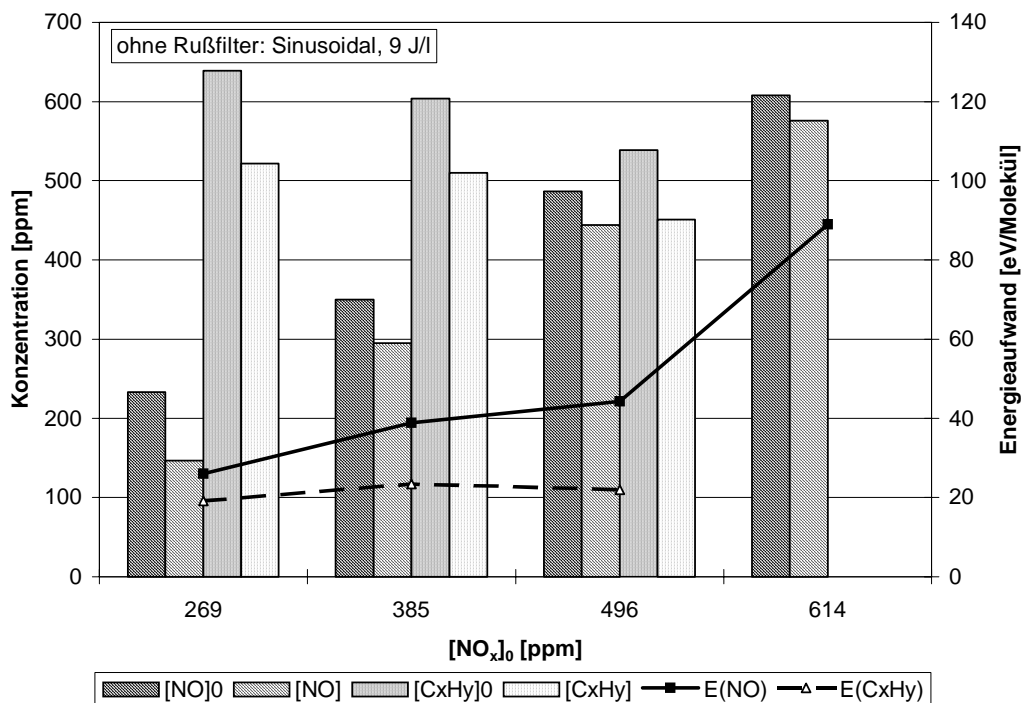


Abbildung 18: Einfluß der Motorlast auf den Abbau von NO und Kohlenwasserstoffen (gemessen mit dem FID). Abgasvolumenstrom ca. 200 l(NPT)/min, Temperatur 190 °C

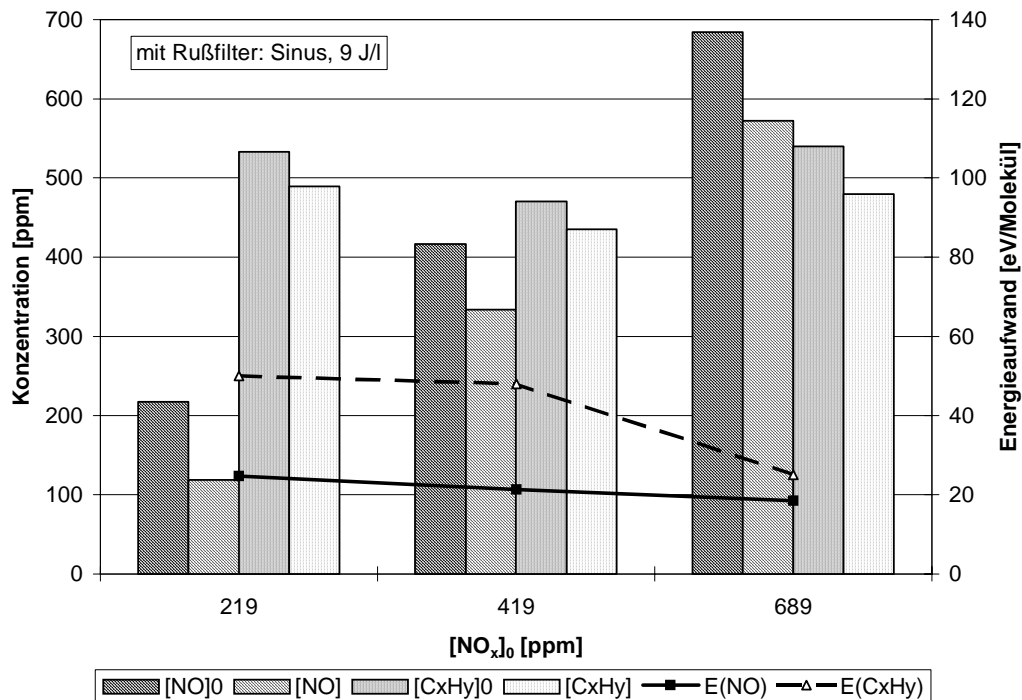


Abbildung 19: Einfluß der Motorlast auf den Abbau von NO und Kohlenwasserstoffen (gemessen mit dem FID). Abgaskonditionierung mit Rußfilter, Abgasvolumenstrom ca. 520 l(NPT)/min, Temperatur 190 °C

Der Vergleich zwischen den Messungen ohne und mit Rußfilter zeigt, daß der Anstieg des Energieaufwandes für den NO-Abbau mit steigender Motorlast allein auf die damit gleichzeitig wachsende Rußkonzentration zurückzuführen ist. Eine mögliche Erklärung sind die mit steigender Rußkonzentration verstärkt auftretenden Filamente erhöhter Helligkeit und veränderter Farbe, die bei voller Last zu einem funkelnden Entladungsbild führten und keinen reproduzierbaren NO-Abbau mehr erlaubten.

3.3.2 Experimente mit gepulster elektrischer Anregung

Für die Anregung mit kurzen elektrischen Impulsen wurde auf der Grundlage des in Kapitel 3.2 beschriebenen Reaktorkonzeptes ein Demonstrator aufgebaut, der in seinen äußeren Abmessungen besonders kompakt ist und durch koaxialen elektrischen Anschluß mit außen liegender Masse-Elektrode gute EMV-Eigenschaften aufweist. Dieser Demonstrator wurde motornah eingesetzt, d.h. entweder direkt am Auspuff oder hinter dem Rußfilter. Auf eine Beheizung wurde aus Gründen des kompakten Aufbaus ebenso verzichtet wie auf Sichtfenster. Die elektrische Leistung wurde nach einigen Vorversuchen zur Ermittlung einer günstigen Pulsenergie meistens durch Variation der Pulswiederholrate bei fester Pulsenergie von z.B. 50 mJ eingestellt.

Die Anregung mit kurzen elektrischen Impulsen führte unter sonst gleichen Bedingungen zu einem deutlich effizienterem Abbau von NO und Kohlenwasserstoffen (**Abbildung 20** und – aus Messungen des LAT – **Abbildung 21**) als sinusförmige Anregung. Auffällig war, daß sich bei Messungen ohne Rußfilter ab spezifischen Energien von 10 J/l(NPT) die NO-Konzentration durch weitere Erhöhung der eingekoppelten Leistung nicht weiter senken ließ. Dieses Verhalten korrelierte mit Stromsignalen, die deutlich von den in **Abbildung 3** gezeigten abwichen. Es wurde im Vergleich zu sinusförmiger Anregung deutliche chemische Reduktion des NO beobachtet (indirekt über H_xN_yO_z), die ebenfalls bei spezifischen Energien größer 10 J/l(NPT) stagnierte.

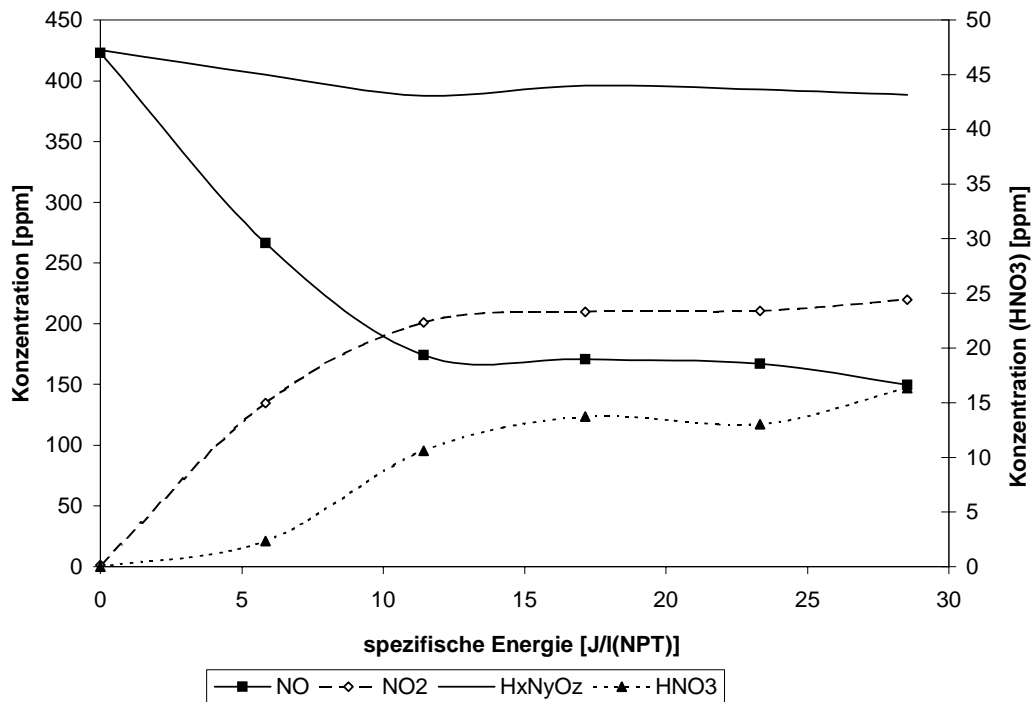


Abbildung 20: Abbau von Stickoxiden mit gepulster elektrischer Anregung. Die Entladungsenergie pro Puls beträgt 50 mJ, die spezifische Energie wurde durch Variation der Pulswiederholrate eingestellt. Dieselabgas bei mittlerer Motorlast, Abgasvolumenstrom ca. 520 l(NPT)/min, Temperatur ca. 230 °C.

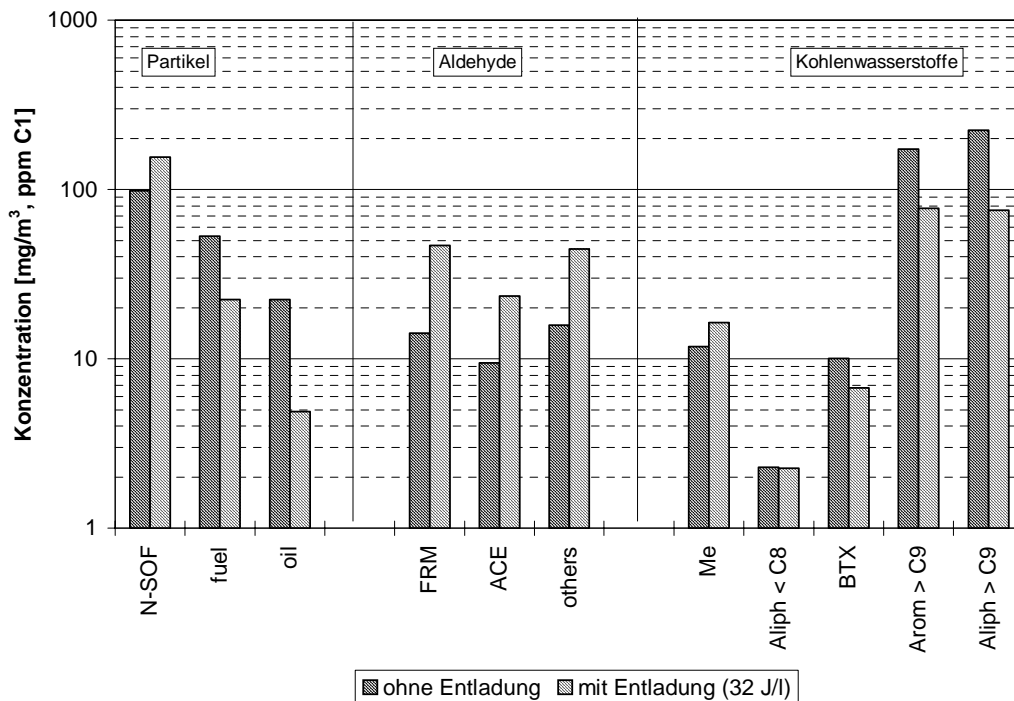


Abbildung 21: Abbau von Kohlenwasserstoffen und Partikeln mit gepulster elektrischer Anregung. Die Entladungsenergie pro Puls beträgt 50 mJ, die spezifische Energie wurde durch Variation der Pulswiederholrate eingestellt. Dieselabgas bei mittlerer Motorlast, Abgasvolumenstrom ca. 520 l(NPT)/min, Temperatur ca. 230 °C.

Ergebnis der Off-Line am LAT durchgeführten Analysen ist, daß die Einwirkung der gepulsten Entladung besonders zu einem effizienten Abbau der schweren Kohlenwasserstoffe (*Arom* > C9: aromatische Kohlenwasserstoffe mit 9 oder mehr C-Atomen pro Molekül; *Aliph* > C9: aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 9 oder mehr C-Atomen pro Molekül; *BTX*: Benzol, Toluol, Xylol und Äthylbenzol) und der hochsiedenden sowie der löslichen, auf den Partikeln abgelagerten Komponente (*fuel* und *oil*) führte. Gleichzeitig wurde eine Zunahme der Aldehydkonzentration (*FRM*: Formaldehyd; *ACE*: Azetaldehyd; *others*: höhere Aldehyde), der Kohlenmonoxidkonzentration und der Massenkonzentration der festen Partikel durch die Entladungseinwirkung beobachtet. Eine detaillierte Interpretation des Kohlenwasserstoffabbaus findet sich im **Anhang 1**. Zusammenfassend kann aus den Messungen zu Kohlenwasserstoffen und Partikeln geschlossen werden, daß der Abbau nicht durch vollständige Oxidation sondern durch

- teilweise Oxidation zu Aldehyden und CO
- Fragmentierung
- und Partikelbildung oder Anlagerung an bestehende Partikel

erfolgt. Aufgrund der hohen CO₂-Konzentration im Abgas konnte kein direkter Nachweis für vollständige Oxidation von Kohlenwasserstoffen und Partikeln geführt werden, jedoch deuten C-Bilanzen auf Bausteinebene sowohl aus den Off-Line Analysen als auch aus den On-Line Analysen darauf hin, daß der Anteil vollständiger Oxidation unter 20 % liegen muß. Die Ergebnisse ohne Rußfilterung lassen sich wie in **Abbildung 22** gezeigt zusammenfassen: Genauso wie bei sinusförmiger Anregung wirkt sich steigende Motorlast wegen der zunehmenden Rußkonzentration negativ auf den NO-Abbau und insbesondere auch auf die NO-Reduktion aus. Der Kohlenwasserstoffabbau (Messungen mit FID) hingegen scheint durch die Motorlast nicht beeinflusst zu werden.

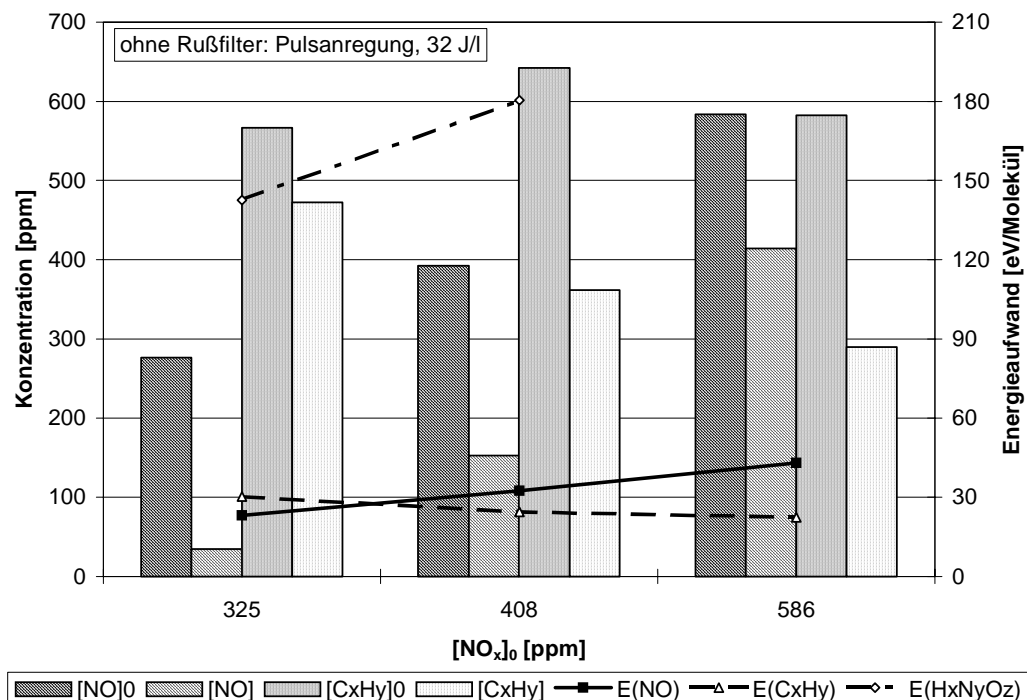


Abbildung 22: Einfluß der Motorlast auf den Abbau von NO und Kohlenwasserstoffen (gemessen mit dem FID). Die Entladungsenergie pro Puls beträgt 50 mJ, die spezifische Energie wurde durch Variation der Puls wiederholrate eingestellt. Abgasvolumen-

strom ca. 500 l(NPT)/min, Temperaturen (mit zunehmender Last) 204 °C, 228 °C, 276 °C.

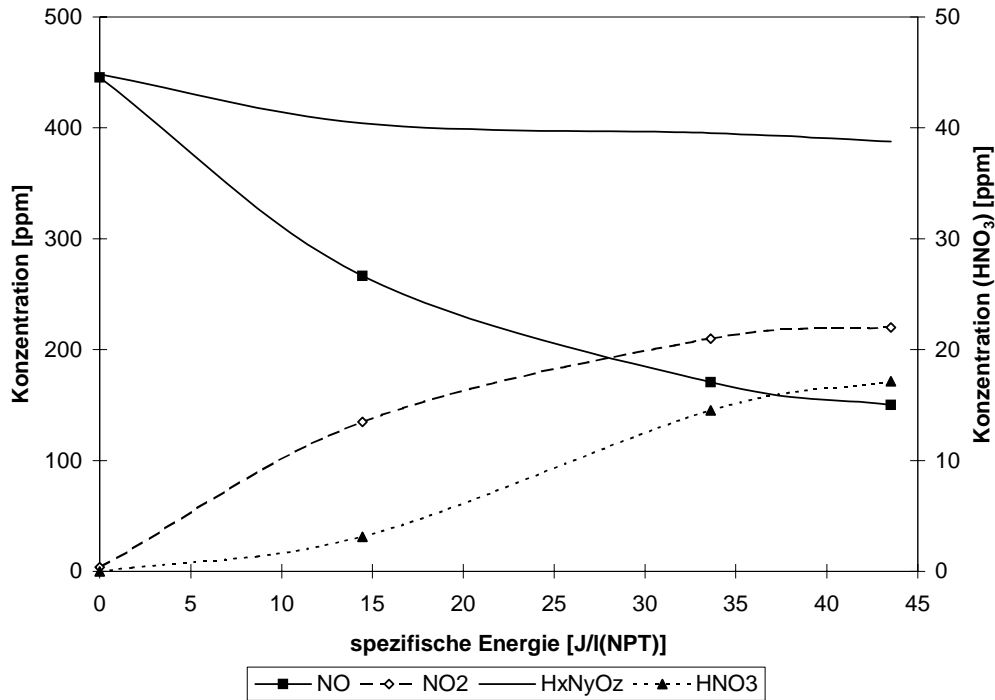


Abbildung 23: Abbau von Stickoxiden mit gepulster elektrischer Anregung. Die Entladungsenergie pro Puls beträgt 50 mJ, die spezifische Energie wurde durch Variation der Pulswiederholrate eingestellt. Rußgefiltertes Dieselabgas bei mittlerer Motorlast, Abgasvolumenstrom ca. 520 l(NPT)/min, Temperatur ca. 230 °C.

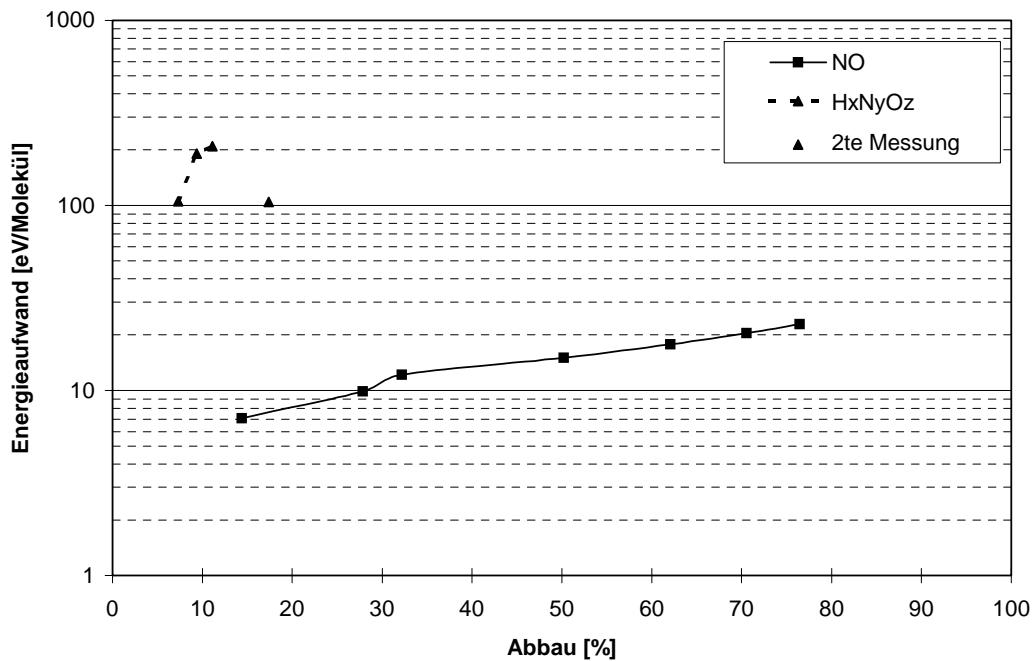


Abbildung 24: Energieaufwand für den Abbau von Stickoxiden mit gepulster elektrischer Anregung. Meßbedingungen siehe Abbildung 23.

Mit Rußfilterung wurde ein mit steigender spezifischer Energie zunehmender NO-Abbau beobachtet (**Abbildung 23**), der zudem einen deutlich niedrigeren Energieaufwand als beim ungefilterten Abgas erforderte (**Abbildung 24**). Hierbei ist anzumerken, daß für die Berechnung des Energieaufwandes beim NO die mit ECS direkt am Ausgang des Demonstrators gemessenen Konzentrationen herangezogen wurden, für die Reduktion (HxNyOz) hingegen ausschließlich FTIR-Daten. Der Grund für dieses Vorgehen ist, daß Verzögerungen zwischen Behandlung und Analyse im Sekundenbereich nach Arbeiten des LTI UNI Karlsruhe im Forscherverbund *Dielektrisch Behinderte Entladungen* das Analysenergebnis wesentlich hinsichtlich der Verteilung der Oxidationsprodukte des NO beeinflussen, nicht jedoch hinsichtlich der Reduktion. Nun ist diese Verzögerung bei den ECS wesentlich kürzer ist als beim FTIR, so daß nur die ECS zuverlässig Auskunft über die Oxidation von NO zu NO₂ geben. Das FTIR hingegen wird gebraucht, um anhand einer vollständigen Bilanz Aussagen über die Reduktion zu gewinnen. Dabei müssen systematische Fehler durch Kombination von Meßtechniken mit unterschiedlichen Verzögerungen zwischen Behandlung und Analyse vermieden werden. Die mit *2te Messung* gekennzeichneten Ergebnisse wurden nach einer Reinigung der dielektrischen Barriere von Ruß und bräunlichen Belägen erzielt, die bei sinusförmiger Anregung wegen Selbstreinigung der Barriere durch Gasentladungen nicht erforderlich war.

Die Ergebnisse für die Reinigung von rußgefiltertem Dieselabgas mit gepulst angelegten Entladungen sind in **Abbildung 25** zusammengefaßt: Weder der Kohlenwasserstoff- noch der NO-Abbau wurde durch die Abgaszusammensetzung wesentlich beeinflusst. Für die NO-Reduktion hingegen wurde ein mit steigender Last abnehmender Energieaufwand beobachtet, der nach unseren Ergebnissen in Experimenten mit synthetischen Abgasen z.B. durch die erhöhte NO_x-Anfangskonzentration erklärt werden kann.

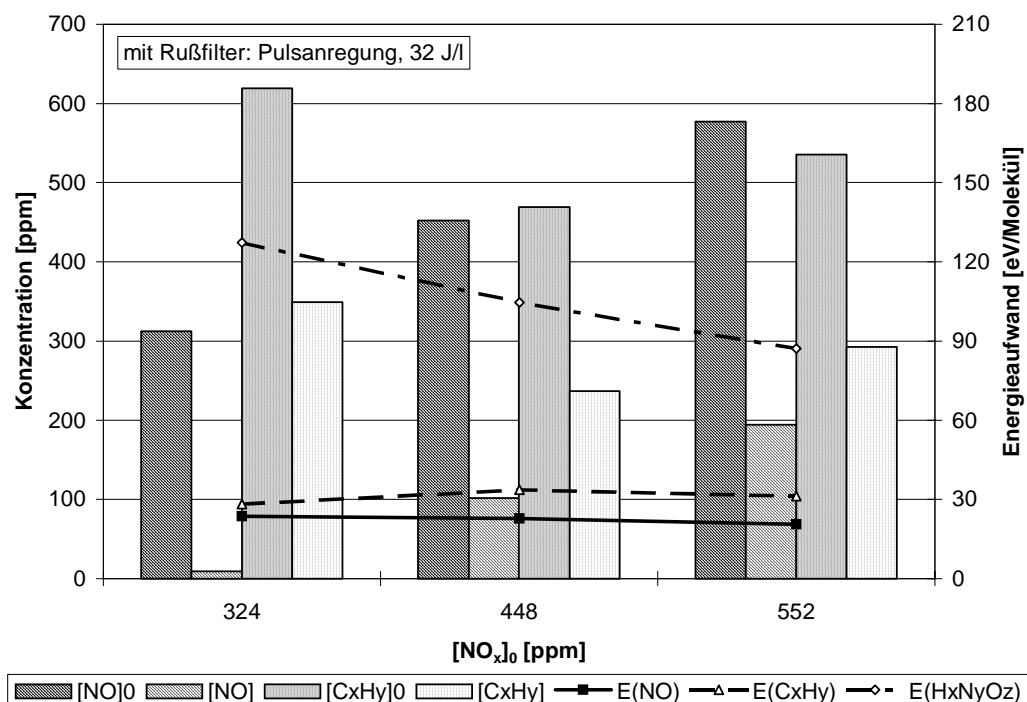


Abbildung 25: Einfluß der Motorlast auf den Abbau von NO und Kohlenwasserstoffen (gemessen mit dem FID). Die Entladungsenergie pro Puls beträgt 50 mJ, die spezifische Energie wurde durch Variation der Pulswiederholrate eingestellt. Abgaskonditionierung mit Rußfilter, Abgasvolumenstrom ca. 450 l(NPT)/min, Temperaturen (mit zunehmender Last) 200 °C, 220 °C, 260 °C.

In weiteren Versuchen mit einer zusätzlichen Aufheizung des Abgases konnte nachgewiesen werden, daß der Reaktor thermisch und elektrisch stabil arbeitet bis zu Temperaturen von 450 °C. Die Effizienz des NO-Abbaus scheint dabei zurückzugehen, während die Effizienz für den Kohlenwasserstoffabbau (gemessen mit dem FID) steigt. Diese Ergebnisse müssen jedoch in weiteren Messungen validiert und durch detaillierte Analysen zum Abbau der Kohlenwasserstoffe und Partikel ergänzt werden, bevor daraus weitere Folgerungen gezogen werden können.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Ein kompakter Reaktor zum Betrieb dielektrisch behinderter Entladungen für die Diesellabgasreinigung wurde entwickelt, der folgenden Anforderungen genügt:

- niedriger Strömungswiderstand durch großen Entladungsspalt
- durch strukturierte Innenelektrode und gepulste Anregung effizienter Betrieb
 - bei großem Entladungsspalt
 - bei hoher Pulswiederholrate
- thermisch und elektrisch stabil bei Temperaturen von 25 °C bis 450 °C
- gute EMV-Eigenschaften durch coaxialen Aufbau und Anschluß

Diese Eigenschaften wurden in einer Reihe von Experimenten mit Diesellabgas bei unterschiedlichen Temperaturen nachgewiesen. Dabei wurden folgende Ergebnisse zur Abgasreinigung erzielt:

- Der NO-Abbau durch Oxidation zu NO₂ erfolgt effizient bei Temperaturen bis 250 °C
- Maximal 25 % des NO-Abbaus erfolgen durch chemische Reduktion, und der Energieaufwand dafür ist unvertretbar hoch
- Unverbrannte Kohlenwasserstoffe werden effizient oxidiert, und die Effizienz steigt mit zunehmender Temperatur. Die Oxidation ist jedoch nicht vollständig: Als Produkte tauchen Aldehyde und CO auf.

Damit ist die Plasmareinigung als eigenständiges System nicht für die Diesellabgasreinigung geeignet.

Vorstellbar und nach Ergebnissen 2-dimensionaler Modellrechnungen vom LTI der Universität Karlsruhe zu erwarten ist, daß die Effizienz für NO-Reduktion durch positive Spannungspulse wesentlich gesteigert werden kann (siehe **Anhang 2**): Die für positive Polarität auf dem Dielektrikum zu erwartenden Gleitentladungen führt zu wesentlich erhöhten N-Radikalendichten. Gleichzeitig steigen jedoch, wenn auch in geringerem Maße, die O-Radikalendichten, so daß sich die NO-Oxidation als Konkurrenzreaktion zur Reduktion nicht unterdrücken läßt. Damit sind positive Pulse zwar sinnvoll, aber allein angewendet nicht zielführend.

Als zusätzliche Maßnahme kommt die Kombination dielektrisch behinderter Entladungen mit katalytischen Materialien oder festen Reduktionsmitteln in Frage. Versuche dazu sind Gegenstand eines jetzt angelaufenen BMBF-geförderten Projektes.

5 Literatur

- [1] Pischinger: *Diesel- und Ottomotoren für zukünftige Personenkraftwagen*. In Proc. of the Int. Seminar on *The Diesel Engine – Energy Stake and Environment Constraints*. Köln, 22.-23. Mai 1991. Ed. H. Quadflieg et al., TÜV Rheinland, S. 67 (1991)
- [2] Kreuzer et al.: *Advanced exhaust gas aftertreatment systems for gasoline and diesel fuelled vehicles*. *Catalysis Today* **29**, 17-27 (1996)

- [3] U. Heinrich: *Das kanzerogene Potential von Diesel- und Ottomotorabgasen*. In Proc. of the Int. Seminar on *The Diesel Engine – Energy Stake and Environment Constraints*. Köln, 22.-23. Mai 1991. Ed. H. Quadflieg et al., TÜV Rheinland, S. 105 (1991); U. Heinrich et al.: *Tierexperimentelle Inhalationsstudien zur Frage der tumorinduzierenden Wirkung von Dieselmotorabgasen und zwei Teststäuben*. In *Auswirkungen von Dieselabgasen auf die Gesundheit*. Hrsg. GSF-Forschungszentrum f. Umwelt und Gesundheit mbH, S. 21, München (1992)
- [4] John P.A. Neeft et al.: *Diesel particulate emission control*. Fuel Processing Technology **47**, 1-69 (1996)
- [5] Pressemitteilungen
- [6] G. Fränkle, C. Havenith, F. Chmela: *Zur Entwicklung des Prüfzyklus EURO 3 für Motoren zum Antrieb von Fahrzeugen über 3,5 t Gesamtgewicht*. in Proc. 5. Aachener Kolloquium *Fahrzeug und Motorentechnik '95*, 223-248 (1995)
- [7] derzeitige in der Diskussion befindliche Grenzwerte und Testprozeduren finden sich z.B. in Bernd Lange (Rapporteur): *Report on the proposal for a European Parliament and Council Directive relating to measures to be taken against air pollution by emissions from motor vehicles and amending Council Directives 70/156/EEC and 70/220/EEC*. <http://www.europarl.eu.int/dg1/a4/en/a4-97/a4-0116.htm> (1997)
- [8] B. Eliasson, U. Kogelschatz: *Nonequilibrium Volume Plasma Chemical Processing*. IEEE Trans. Plasma Sci. **19**, 6, 1063-1077 (1991)
- [9] B. Penetrante, S.E. Schultheis (Eds.): *Non-thermal Plasma Techniques for Pollution Control: Part B – Electron Beam and Electrical Discharge Processing*. Springer-Verlag, Heidelberg (1993)
- [10] B. Penetrante, S.E. Schultheis (Eds.): *Non-thermal Plasma Techniques for Pollution Control: Part A – Overview, Fundamentals and Supporting Technologies*. Springer-Verlag, Heidelberg (1993)
- [11] H. Mätzing: *Chemical Kinetics of Flue Gas Cleaning by Irradiation with Electrons*. In I. Prigogine, S.A. Rice (Eds.): *Advances in Chemical Physics Volume LXXX*. ISBN 0-471-53281-9, John Wiley & Sons (1991)
- [12] E.M. van Veldhuisen, W.R. Rutger, V.A. Bityurin: *Energy Efficiency of NO Removal by Pulsed Corona Discharges*. Plasma Chemistry and Plasma Processing **16**, 2, 227-247 (1995)
- [13] A.G. Chmielewski: *New Developments in Electron Beam Applications for Industrial Off-Gas Purification*. In Hussain Al-Ekabi (Ed.) *Book of Abstracts of the 4th Int. Conf. on Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation (AOTs-4)*, Orlando, FL, September 23-26, 1997
- [14] M. Higashi et al.: *Soot elimination and NO_x and SO_x reduction in Diesel engine exhaust by a combination of discharge plasma and oil dynamics*. IEEE Trans. Plasma Sci. **20**, 1 (1992)
- [15] W. Siemens: *Ueber die electrostatische Induction und die Verzögerung des Stroms in Flaschendrahten*. Poggendorffsche Annalen **102**, 66 (1857)
- [16] B. Eliasson et al.: *Modeling and applications of silent discharge plasmas*. IEEE Trans. Plasma Sci. **19**, 309 (1991)
- [17] D. Braun et al.: *Microdischarges in air-fed ozonizers*. J Phys. D. - Appl. Phys. **24**, 564 (1991)
- [18] V.G. Samoilovich, Gibalov, Kozlov: *Physical chemistry of the barrier discharge*. 2nd Ed, DVS-Verlag, ISBN 3-87 155-744-7, Düsseldorf (1997)
- [19] M. Klein: *Barrierentladungen zur Entstickung motorischer Abgase*. Dissertation, Fakultät für Elektrotechnik der Universität Karlsruhe, 171 S. (1995)

- [20] R.H. Hammerle et al.: *Emissions from Current Diesel Vehicles*. SAE Paper No. 942043, 18 p. (1994)
- [21] G. Lepperhoff et al.: *Methods to Analyze Non-Regulated Emissions from Diesel Engines*. SAE Paper No. 941952, 15 S. (1994)
- [22] M. Römheld, Th. Hammer, S. Bröer: *Abgasreinigung in Stillen Entladungen – Entwicklung und Erprobung technisch einsetzbarer Reaktoren*. Teilvorhaben im BMBF-Verbundprojekt *Plasmareinigung für den mobilen Einsatz*, FKZ 13 N 6430, 2. Zwischenbericht mit 1 Anhang (LTI – W. Nießen, , R. Schruft, M. Neiger) (1995)
- [23] S. Bröer, Th. Hammer, M. Römheld, T. Kishimoto: *Abgasreinigung in Stillen Entladungen – Entwicklung und Erprobung technisch einsetzbarer Reaktoren*. Teilvorhaben im BMBF-Verbundprojekt *Plasmareinigung für den mobilen Einsatz*, FKZ 13 N 6430, 3. Zwischenbericht mit 1 Anhang (LTI – W. Nießen, , R. Schruft, M. Neiger) (1996)
- [24] R. Birckigt, S. Bröer, Th. Hammer, T. Kishimoto: *Abgasreinigung in Stillen Entladungen – Entwicklung und Erprobung technisch einsetzbarer Reaktoren*. Teilvorhaben im BMBF-Verbundprojekt *Plasmareinigung für den mobilen Einsatz*, FKZ 13 N 6430, 5. Zwischenbericht mit 2 Anhängen (LTI – H. Russ, W. Nießen, R. Schruft, M. Neiger; LAT) (1997)
- [25] S. Bröer, Th. Hammer, T. Kishimoto: *Abgasreinigung in Stillen Entladungen – Entwicklung und Erprobung technisch einsetzbarer Reaktoren*. Teilvorhaben im BMBF-Verbundprojekt *Plasmareinigung für den mobilen Einsatz*, FKZ 13 N 6430, 4. Zwischenbericht mit 2 Anhängen (LTI – W. Nießen, H. Russ, R. Schruft, M. Neiger; LAT) (1996)
- [26] M. Römheld, R. Seeböck, Th. Hammer, M. Klein: *Abgasreinigung in Stillen Entladungen – Entwicklung und Erprobung technisch einsetzbarer Reaktoren*. Teilvorhaben im BMBF-Verbundprojekt *Plasmareinigung für den mobilen Einsatz*, FKZ 13 N 6430, 1. Zwischenbericht (1995)
- [27] Wanming Sun et al.: *Non-thermal plasma remediation of SO₂/NO using a dielectric barrier discharge*. J. Appl. Phys. **79** (7), 3438-3444 (1996)
- [28] J.J. Lowke, R. Morrow: *Theoretical Analysis of Removal of Oxides of Sulfur and Nitrogen in Pulsed Operation of Electrostatic Precipitators*. IEEE Trans. Plasma Sci. **23**, 4, 661-671 (1995)
- [29] Ann C. Gentile, Mark J. Kushner: *Microstreamer dynamics during plasma remediation of NO using atmospheric pressure dielectric barrier discharges*. J. Appl. Phys. **79** (8), 3877-3885 (1996)
- [30] B.M. Penetrante et al.: *Pulsed corona and dielectric-barrier discharge processing of NO in N₂*. Appl. Phys. Lett. **68** (26), 3719-3721 (1996)
- [31] Ann C. Gentile, Mark J. Kushner: *The effect of CO₂ on the plasma remediation of N_xO_y*. Appl. Phys. Lett. **68** (15), 2064-2068 (1996)
- [32] S. Bröer, Th. Hammer, T. Kishimoto: *NO-Removal in Hydrocarbon Containing Gas Mixtures Induced by Dielectric Barrier Discharges*. In Proc. 12th Int. Conf. Gas Discharges and their Applications, 188-191 (1997)
- [33] A. Mizuno et al.: *NO_x-removal process using pulsed discharge plasma*. IEEE Trans. Ind. Applicat. **31**(5), 957-963 (1995)

6 Vorträge und Veröffentlichungen

- *2nd Int. Conf. Advanced Oxidation Technologies* im Rahmen des *World Environmental Congress*, London, Ontario, Canada, 17. - 22. September 1995. Postervortrag: S. Bröer, Th. Hammer, M. Römheld: *Treatment of Diesel-Engine Exhaust by Silent Discharge Plasma*.
- *1st Workshop on Plasma Based Environmental Technologies*, Berlin, 5. - 6. Dezember 1995. Vortrag. S. Bröer, Th. Hammer, M. Römheld: *Treatment of Diesel-Engine Exhaust by Silent Discharge Plasma*.
- *7. Bundesdeutsche Fachtagung Plasmatechnologie*, Bochum, 13.-14. März 1996. Vortrag. S. Bröer, Th. Hammer, M. Römheld: *Stickoxid-Zersetzung in Dieselabgas induziert durch Stille Entladungen*.
- *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, Rostock, 18.-21. März 1996. Vortrag. S. Bröer, Th. Hammer, M. Römheld: *Behandlung von Dieselabgasen durch dielektrisch behinderte Entladungen*.
- *Neue Technologien für die Kreislaufwirtschaft*. Symposium, Karlsruhe, 21.-22. Mai 1996. Postervortrag. Th. Hammer, J. Kieser, J. Höschele, T. Staneff, G. Lepperhoff, G. Lütkemeyer, W. Neff, K. Pochner: *Plasmainduzierter Abbau der Kohlenwasserstoffe und Stickoxide in Verbrennungsmotor-Abgasen*.
- *Laser- und Plasmaanwendungen in der Automobilindustrie*. Workshop des VDI TZ Physikalische Technologien, Düsseldorf, 3.7.1996. Vortrag. J. Kieser, G. Lepperhoff, T. Staneff: *Plasmaverfahren zum Abbau von Schadstoffen aus motorischen Verbrennungsprozessen*.
- B. M. Penetrante et al.: *Pulsed corona and dielectric barrier discharge processing of NO in N₂*. Appl. Phys. Lett. **68** (26), 3719-3721 (1996)
- S. Bröer, Th. Hammer: *Silent Discharge Plasma Induced Removal of NO_x and Hydrocarbons from Diesel Engine Exhaust*. Eingeladener Vortrag auf der *3rd Int. Conference on Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation* in Cincinnati, Ohio, 26. - 29. Oktober 1996
- *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, Mainz, 3.-6. März 1997. Vortrag. Th. Hammer, St. Bröer, T. Kishimoto: *Anwendung Stiller Entladungen zum Abbau von Kohlenwasserstoffen und Stickoxiden in Dieselabgas*.
- *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, Rostock, 18.-21. März 1996. Vortrag. St. Bröer, Th. Hammer, T. Kishimoto: *Einfluß einfacher Kohlenwasserstoffe auf den plasmainduzierten NO-Abbau in abgasähnlichen Gasgemischen*.
- *Motorische Verbrennung: Aktuelle Probleme und moderne Lösungsansätze (III. Tagung)*. Haus der Technik, Essen, 18.-19. März 1997. Vortrag: Th. Hammer et al.: *Plasmainduzierter Abbau der Kohlenwasserstoffe und Stickoxide in Verbrennungsmotor-Abgasen*.

7 Abschlußbericht des F&E-Partners LAT der RWTH Aachen

siehe Anhang 1.

8 Abschlußbericht des F&E-Partners LTI der Universität Karlsruhe

siehe Anhang 2.

Verbundprojekt

Plasmareinigung für den mobilen Einsatz

Teilvorhaben

Abgasreinigung in Stillen Entladungen-

Entwicklung und Erprobung technisch einsetzbarer Reaktoren

Förderkennzeichen: 13 N 6430

Laufzeit des Vorhabens 1.6.1994 - 31.5.1997

1 Einleitung

Mit der im Dezember 1995 bei Siemens installierten Abgasverdünnungsanlage mit entsprechender Probenentnahmetechnik (s. 3. Zwischenbericht) wurden insgesamt 7 Meß- und Probenentnahmekampagnen mit dem Ziel durchgeführt, in den Labors des Lehrstuhls für Angewandte Thermodynamik (LAT) der RWTH Aachen eine differenzierte Analyse des Abgases aus dem Versuchsreaktor durchzuführen.

Zu diesem Zweck wurde von Mitarbeitern des LAT im Siemenslabor eine transportable Abgasverdünnungsanlage aufgebaut und in Betrieb genommen, die die Verdünnung des vom Motor durch den Versuchsreaktor strömenden Abgases unter exakt festgelegten Randbedingungen ermöglicht (**Bild 1**). Diese Abgasverdünnungsanlage ist neben den üblichen, standardisierten Filterpapierträgern zur gravimetrischen Bestimmung der Gesamtpartikelmasse mit zusätzlichen Probenentnahmeanschlüssen ausgerüstet, die die Entnahme von Abgasproben sowie die Beladung sogenannter Probenkartuschen für die entsprechend am LAT durchzuführenden Analysen ermöglichen.

Hintergrund dieser relativ aufwendigen Vorgehensweise ist die Tatsache, daß bei Nicht-Gleichgewichtsdissoziationsreaktionen bei nicht-thermischer Energiezufuhr im Plasma des eingesetzten Versuchsreaktors Radikale entstehen können, die weiter reagieren. Dabei ist nicht auszuschließen, daß bei der Dissoziation von Stickoxiden und Schwefeldioxyden sowie bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen und Ruß neben harmlosen Produkten wie N_2 , O_2 , und H_2O weitere Produkte entstehen, die der Gruppe der Schadstoffe zuzurechnen sind. Aus diesem Grund ist es notwendig, in ausgewählten Meßpunkten und unter festgelegten Randbedingungen detaillierte Abgasanalysen durchzuführen.

Am LAT wurden Techniken entwickelt, die eine entsprechende Probenentnahme unter standardisierten Abgasbedingungen sowie die entsprechende Analytik verfügbar machen.

Die gesammelten Abgasproben werden aufbereitet und einer differenzierten Analyse im Hinblick auf Kohlenwasserstoffverbindungen ($C_1 - C_{12}$) und Aldehyde unterzogen. Weiterhin wird die Zusammensetzung der Partikelproben analysiert. In den Labors des LAT stehen hierzu entsprechende Systeme wie z.B. GC und HPLC zur Verfügung.

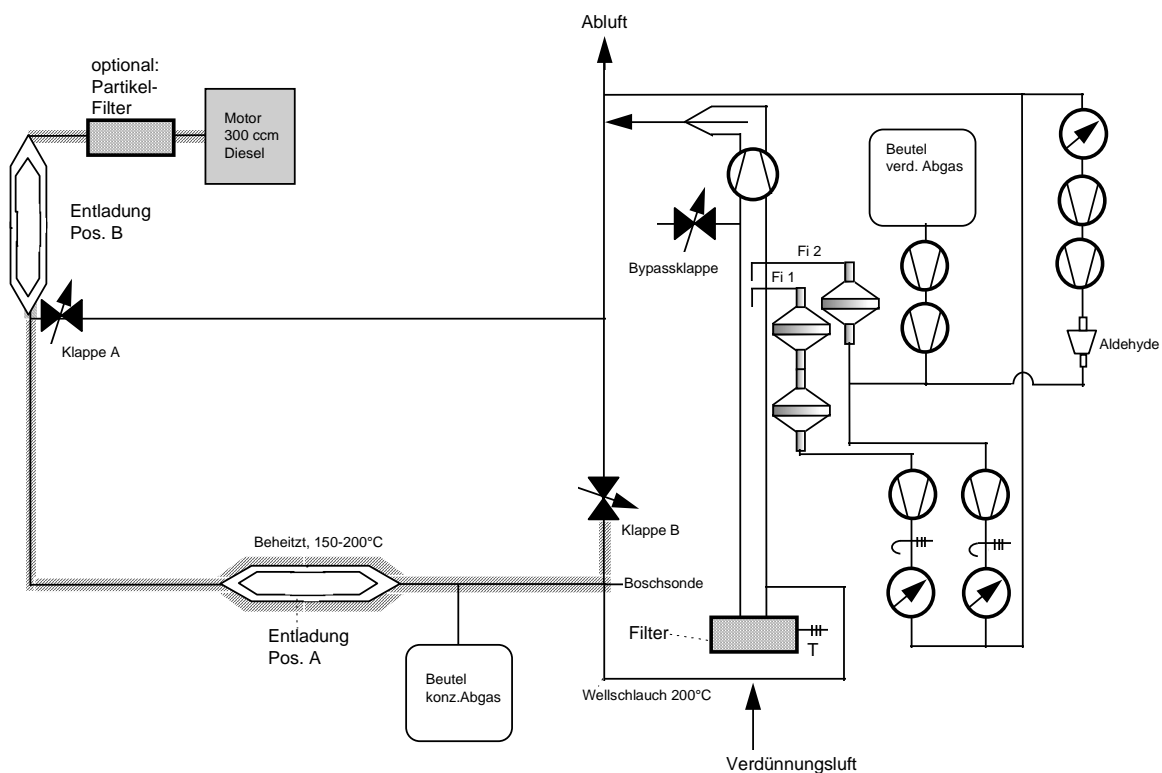


Bild 1: Prüfstands Aufbau mit Verdünnungstunnel

Der Prüfstands Aufbau wurde für drei 1997 durchgeführte Meßkampagnen aufgrund der im 4. Zwischenbericht geschilderten Messungen verändert:

Die Entladung wurde von Pos. A an Pos. B verlegt. Der gesamte Abgasstrom des Motors geht an dieser Position durch die Entladung. Die Temperatur in der Entladung wird an Pos. B nicht durch die Beheizung sondern durch den Betriebspunkt des Motors bestimmt.

Zur Klärung der Frage, ob die von den Rußpartikeln zur Verfügung gestellte Oberfläche die Wirkung der Entladung beeinflusst, wurde das motorische Abgas vor der Entladung durch einen keramischen Partikelfilter geleitet. Zur Vergleichsmessung wurde dieser Partikelfilter wieder entfernt.

2 Zusammensetzung und Analyse dieselmotorischer Abgasemissionen

Die Abgase von Dieselmotoren bestehen schon ohne Abgasnachbehandlung zu mehr als 99,7 % aus den Komponenten einer vollständigen Verbrennung, dem unweigerlich in der Luft vorhandenen Stickstoff, dem unverbrauchten Sauerstoff sowie CO_2 und H_2O aus der Verbrennung des Kraftstoffs, **Bild 2**. Nur ein geringer Anteil des Kraftstoffs wird nicht vollständig oxidiert und emittiert. Hierbei bilden sich CO und eine Vielzahl von Kohlenwasserstoffverbindungen.

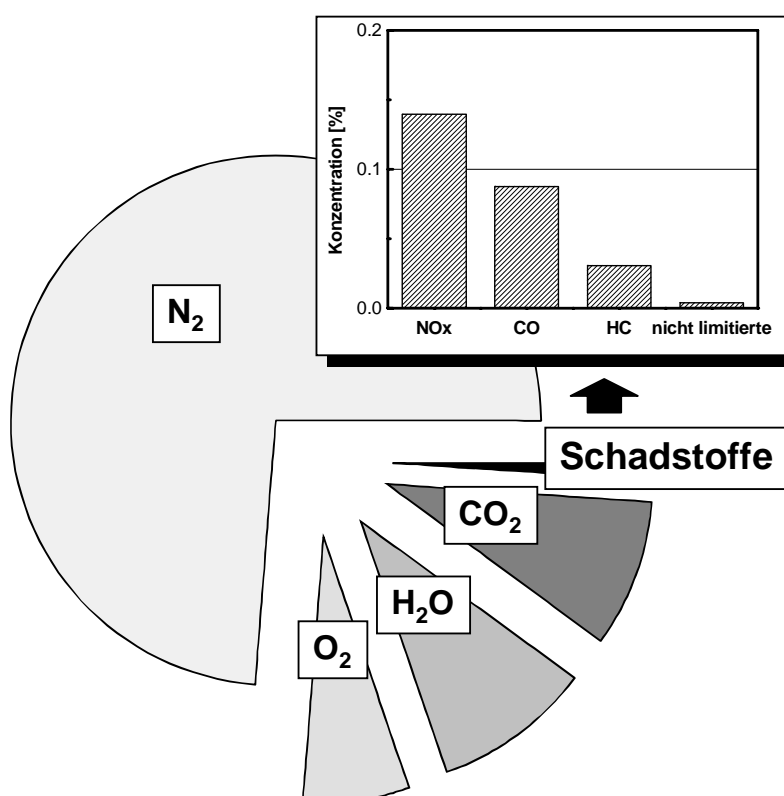


Bild 2: Zusammensetzung der gasförmigen Abgasemissionen bei einem modernem DI-Dieselmotor

Weiterhin werden überwiegend durch Oxidation des Luftstickstoffs Stickoxide NO_x gebildet. Dies ist überwiegend NO , ein deutlich geringerer Anteil NO_2 . Da das NO ohnehin in der Umgebungsluft weiter zu NO_2 aufoxidiert, wird zwischen diesen Komponenten vom Gesetzgeber nicht unterschieden; die NO_x -Massenemission wird als NO_2 gerechnet. Im ppm Bereich werden weiterhin Distickoxide (N_2O - Lachgas) gebildet. Lachgas ist inert und ungiftig. Es wird im medizinischen Bereich zur Narkose mit Konzentrationen im Bereich von 50 % eingesetzt. Nachteilig ist die Wirkung als

Treibhausgas, die jedoch bei geringen N_2O Konzentrationen im ppm Bereich gegenüber der deutlich höheren CO_2 -Emission vernachlässigt werden kann.

Während der Verbrennung werden zudem Rußteilchen im nm-Bereich gebildet, an denen sich höher siedende Kohlenwasserstoffe aus dem Schmieröl und dem Kraftstoff anlagern. Die Rußteilchen wachsen durch Agglomeration und werden in einem Größenspektrum zwischen etwa 10 und 10000 nm emittiert.

Der Kraftstoff enthält weiterhin Schwefel, der im Motor überwiegend zu SO_2 oxidiert und gasförmig emittiert wird. Ein kleiner Anteil des SO_2 wird schon im Motor zu SO_3 oxidiert, das bei Abkühlung mit dem Verbrennungswasser Schwefelsäure bildet (Sulfate). Die Schwefelsäure wird als Partikelemission gemessen. Die $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ Emission des Fahrzeugs kann nur über den Schwefelgehalt im Kraftstoff sowie den Kraftstoffverbrauch selbst beeinflusst werden.

Für die Messung dieselmotorischer Abgasemissionen sieht die einschlägige Gesetzgebung innerhalb der EU für Personenkraftwagen den sogenannten MVEG (Motor Vehicle Emission Group) Fahrzyklus vor. Zwar wird dieser Motor in Konstantfahrzyklen betrieben, trotzdem wurde sich bei der Abgasprobenentnahme nach der innerhalb der EU geltenden Norm (70220 EWG) für dieselmotorische Personenkraftwagen gerichtet. Dabei werden die Abgase über dem Fahrzyklus durch eine Verdünnungsanlage geleitet, in dem sie mit gefilterter Luft vermischt werden. Verdünnungsluft und Abgas werden durch ein Gebläse mit Venturidüse oder ein Rootsgebläse gefördert, wobei der Volumenstrom und die Temperatur konstant gehalten werden.

Die Volumenströme in der Verdünnungsanlage (Verdünnungstunnel) sind so einzustellen, daß die Temperatur am Ende des Tunnels an der Probenentnahmestelle für die Partikeln 52 °C nicht überschreitet [1]. Der Probenstrom zur Analyse des Kohlenwasserstoffgehalts wird hier mit einem konstanten Volumenstrom abgezweigt. Es wird eine beheizte Sonde und ein auf 180 °C beheiztes Filter verwendet. Die Probenleitung und der FID sind auf 180 °C beheizt. Der FID wird z.B. mit Propan C_3H_8 kalibriert. Als HC-Emission werden alle Komponenten erfaßt, die nicht in dem Vorfilter adsorbiert werden und das Gerät erreichen. Weiterhin kann nicht zwischen den unterschiedlichen Empfindlichkeiten des Gerätes hinsichtlich der einzelnen HC-Spezies unterschieden werden; alle HC werden als C_3H_8 gerechnet.

Die Messung der gravimetrischen Gesamt-Partikelemission erfolgt an gleicher Stelle über eine separate unbeheizte Sonde. Ermittelt wird das Gewicht aller Komponenten, die sich auf einem teflonbeschichteten Glasfaserfilter bei $T < 52\text{ °C}$ niederschlagen. Hierbei

werden Kohlenwasserstoffe, die einerseits den FID erreichen, sich andererseits auch auf der Partikelprobe niederschlagen, doppelt erfaßt [2,3].

Der Aufbau der Abgasverdünnungs- und Probenentnahmeanlage im Siemenslabor entspricht weitgehend den gesetzgeberischen Randbedingungen, so daß die Voraussetzungen zur Durchführung der Messung und Analytik gewährleistet sind.

Im folgenden werden die Verfahren zur zusätzlichen Analyse der HC und Partikelemission betrachtet. Bei der Entwicklung der Meßmethoden zur Erfassung der nicht limitierten Komponenten wurde großer Wert darauf gelegt, Doppelbestimmungen von Komponenten auszuschließen. Aus diesem Grund erfolgt die Entnahme aller Proben zur Differenzierung der HC sowie zur Messung der Aldehyde unterhalb eines zusätzlichen teflonbeschichteten Partikelprobenfilters, **Bild 1**. Alle Komponenten, die dieses Filter nicht durchdringen können, werden der Partikelemission des Motors bzw. des Abgasreaktors zugeschlagen und sind über eine entsprechende Analytik hier nachzuweisen. Komponenten, die das Filter durchdringen, werden als gasförmige Schadstoffemissionen gewertet. Es wird dabei davon ausgegangen, daß Sorptionsvorgänge von einzelnen Komponenten an dem Probenfilter bzw. den Partikeln auch in der Natur ablaufen werden, so daß mit diesem Probenentnahmeverfahren auch nur die immissionsrelevanten Komponenten erfaßt werden. Es wurden Analyseverfahren für die in **Tabelle I** dargestellten Komponenten entwickelt [2, 3, 4, 5, 6].

Komponente	Probenentnahme	Analyse
HC [C ₁ - C ₁₂]	CVS Beutel nach Teflon-Filter	Gas Chromatograph (2 Säulen GC)
Aldehyde	DNPH Kartuschen nach Teflon-Filter	Hochdruck Flüssigkeitschromatograph (HPLC)
Partikelmasse	45 mm Teflon-Filter	gravimetrisch
SOF-Anteil der Partikeln	45 mm Teflon-Filter	Kaltextraktion nach FEV/Büchner
Aufspaltung der SOF in Öl und Kraftstoffanteil		GC-Analyse des Extrakts der SOF
Analyse des Sulfatanteils	Probenfilter nach FEV/Bücher Extraktion	Ionenchromatographie
Analyse des Wasseranteils		rechnerisch aus dem Sulfatanteil und der Luftfeuchte im Konditionierraum
Analyse des flüchtigen Anteils der Partikeln	47 mm Glasfaserfilter	Thermogravimetrie
Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	300 mm Teflon-Membranfilter	GC nach Flüssigkeitschromatographie

Tabelle 1: Methoden zur Messung nicht limitierter Abgaskomponenten

Zur Analyse der gasförmigen Kohlenwasserstoffe wird die verdünnte Abgasprobe hinter einem teflonbeschichteten, unbeheizten Filter in einem Teflonbeutel gesammelt. Die Probenuntersuchung erfolgt gaschromatographisch nach der Zwei-Säulen-Methode getrennt für C₁ - C₃ und C₃ - C₁₂ (**Bild 3**). Der Gaschromatograph (GC) wird mit einem Gemisch aus 20 Eichsubstanzen kalibriert. Die Auswertung ist automatisiert, zur Zeit ist eine Identifizierung von 160 Komponenten möglich. Die Konzentrationen der Einzel-HC in dem verdünnten Abgas werden parallel in einem separaten Beutel gemessen. Die Beutel werden schnellstmöglich nach der Probenentnahme analysiert.

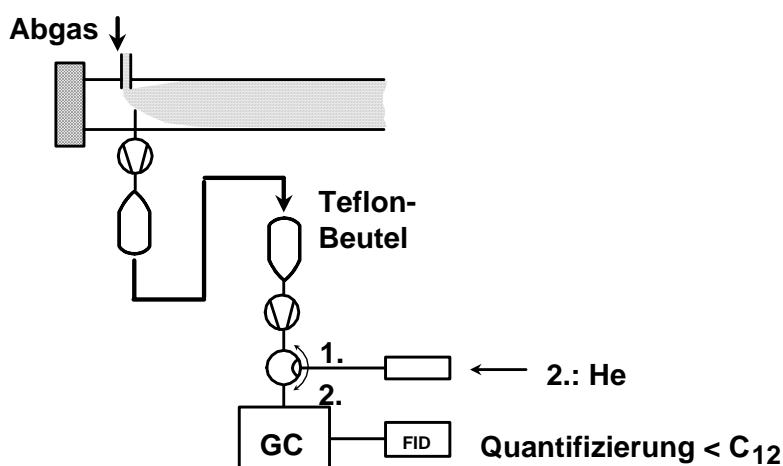


Bild 3: Analyse der gasförmigen Kohlenwasserstoffe

Zur Aldehydmessung ist es erforderlich, eine Probe verdünnten Abgases (ebenfalls nach einem Teflon Filter) über DNPH (Dinitrophenetylhydrazin) beschichtete Kartuschen zu ziehen. Die Kartuschen werden im Labor mit Acetonitril extrahiert und hinsichtlich der Einzelaldehyde durch HPLC (High Pressure Liquid Chromatographie) mit einem UV Detektor bei 360 nm analysiert [3, 6] (**Bild 4**).

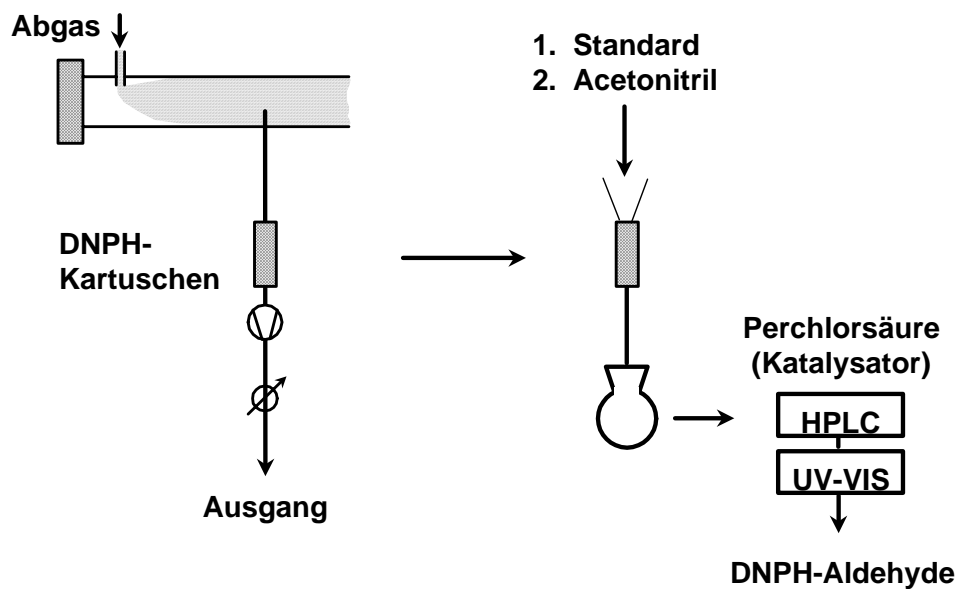


Bild 4: Aldehydanalyse

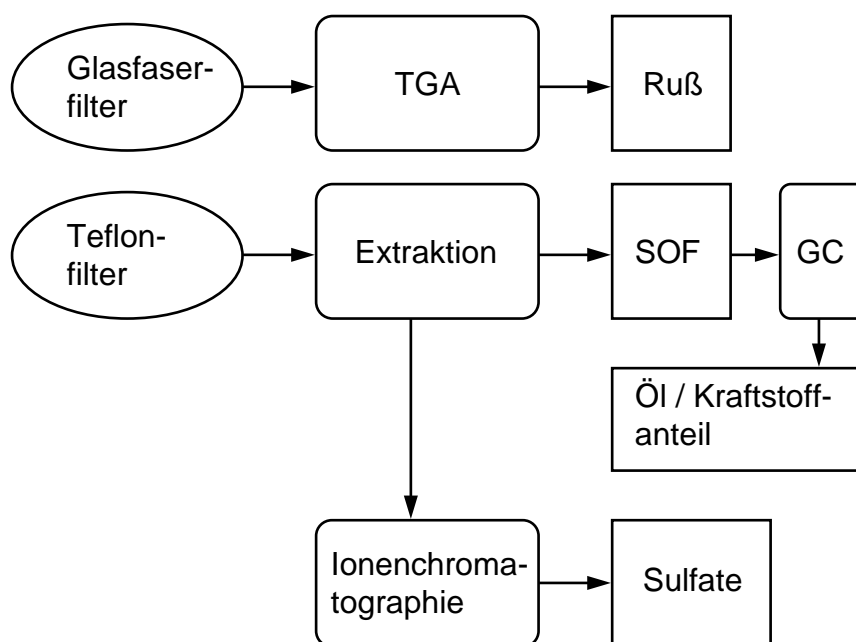


Bild 5: Zwei-Filter-Verfahren

Für die Partikelanalyse wird das sogenannte FEV Zwei-Filter-Verfahren verwendet [2, 3]. Die Partikelprobenentnahme erfolgt aus dem verdünnten Abgas auf ein teflonbeschichtetes Filter (Pallflex TX 40 HI 20 WW) und ein unbeschichtetes Glasfaserfilter (Gelman A/E 61631). Der nicht flüchtige Anteil (überwiegend Ruß) ist durch Thermogravimetrie des Glasfaserfilters zu ermitteln; angelagerte Kohlenwasserstoffe sowie Sulfate werden aus den am Teflonfilter abgeschiedenen Partikeln bestimmt. Bei der kompletten Analyse durchlaufen die beiden Filter die in *Bild 5* gezeigten Verfahrensschritte.

Das teflonbeschichtete Glasfaserfilter wird mit Dichlormethan, dann mit einer Isopropanol-Wasser-Mischung extrahiert. Aus der Dichlormethanphase wird mit dem Gaschromatographen (FID-Detektor) die Kraftstoff- und die Ölfraction auf dem Filter bestimmt (**Bild 6**) [2, 3, 7, 8, 9]. Aus der wäßrigen Phase wird die Sulfatmenge auf den Partikelfiltern durch Ionenchromatographie ermittelt.

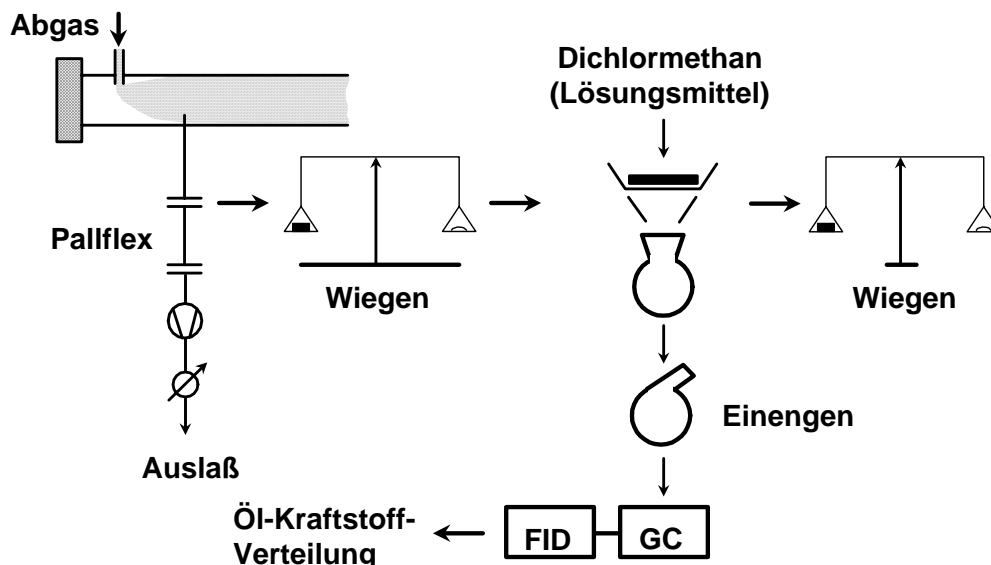


Bild 6: Partikelanalyse

3 Meßkampagnen bei Siemens

3.1 Vorbereitung und Durchführung Probenentnahme in Einzelmeßkampagnen

Aufgrund des, im Vergleich zur Abgasanlage eines konventionellen Fahrzeugmotors, deutlich niedrigeren Druckniveaus hinter dem Reaktor mußte der Verdünnungstunnel an diese vorgegebenen Randbedingungen angepaßt werden. Die Menge der an den Filtern abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe wird durch das niedrige Druckniveau nur geringfügig beeinflusst.

Die zur Partikelmessung benötigten Filter müssen vor den Messungen unter exakt vorgegeben Randbedingungen bezüglich Temperatur und Luftfeuchte (Konditionierung) gewogen werden. Die Probenbeutel für die gasförmigen Komponenten müssen ausreichend mit Stickstoff gespült werden.

Die befüllten Probenbeutel werden nach dem Rücktransport schnellstmöglich analysiert, um mögliche Verfälschungen durch Nachreaktionen, Auskondensieren, etc. zu minimieren. Vorversuche zu dieser Problematik ließen erkennen, daß die hieraus resultierenden Änderungen der stofflichen Zusammensetzung der Probenbeutel tolerabel sind. Hierzu wurden die Rohemissionen des Versuchsmotor online gemessen. Parallel dazu befüllte Beutel wurden unmittelbar nach dem Test mit guter Übereinstimmung analysiert. Nach 13 Stunden wurde der Beutel nochmals analysiert. Die Abweichungen

für HC, CO, und CO₂ lagen innerhalb der statischen Fehler. NO_x konnte nach der Transportzeit nicht mehr zuverlässig bestimmt werden, da sich das NO zu einem erheblichen Anteil in NO₂ umwandelt und das NO₂ irreversibel in der Wand der Tedlarbeutel angelagert wird. In der Regel erfolgt die Analyse der gasförmigen Komponenten innerhalb von 18 Stunden nach der Probenentnahme.

Im Rahmen der bisherigen Meßkampagnen wurden die in **Tabelle 2: Meßprogramm** dargestellten Betriebspunkte mit Entladung untersucht. Da die Motoremission eine starke Abhängigkeit zum Versuchstag aufwies wurde zu jedem der hier vorgestellten Betriebspunkte auch die Rohemission des Motors ohne Entladung gemessen. Die Motorlast wurde mittels der elektrischen Leistung des Generators verändert: Last 0 bedeutet, daß der Generator mitläuft ohne Leistung abzugeben. Last 4 ist Vollast (3 kW elektrisch abgegebene Leistung). Die Drehzahl ist für alle Betriebspunkte (auch Last 0) gleich 2900 U/min.

Entladungsleistung je Abgasvolumen		ca. 10 J/l		ca. 22 J/l		ca. 30 J/l	ca. 55 J/l
Form und Frequenz der Entladung		sin 1 kHz	Puls 5 kHz	sin 1 kHz	sin 35 kHz	Puls 5 kHz	sin 35 kHz
	Motor Last						
ohne Partikel Filter	0			5.3.96	26.3.96		2.8.96
	1		29.4.97				
	2			5.3.96	2.8.96	29.4.97	26.3.96
	3					29.4.97	
mit Partikel Filter	0	7.3.97					
	1					13.3.97	
	2	7.3.97					
	3					13.3.97	
	4	7.3.97					

Tabelle 2: Meßprogramm

3.2 Ergebnisse

3.2.1 Basisemissionen des Motors (ohne Entladung)

Der Motor zeigte eine starke Abhängigkeit der Basisemission vom Versuchstag (vgl. 4. Zwischenbericht). Zusammenfassend ergab sich eine kontinuierliche Verschlechterung der Partikelemission des Motors über die Versuchszeit (**Bild 7**).

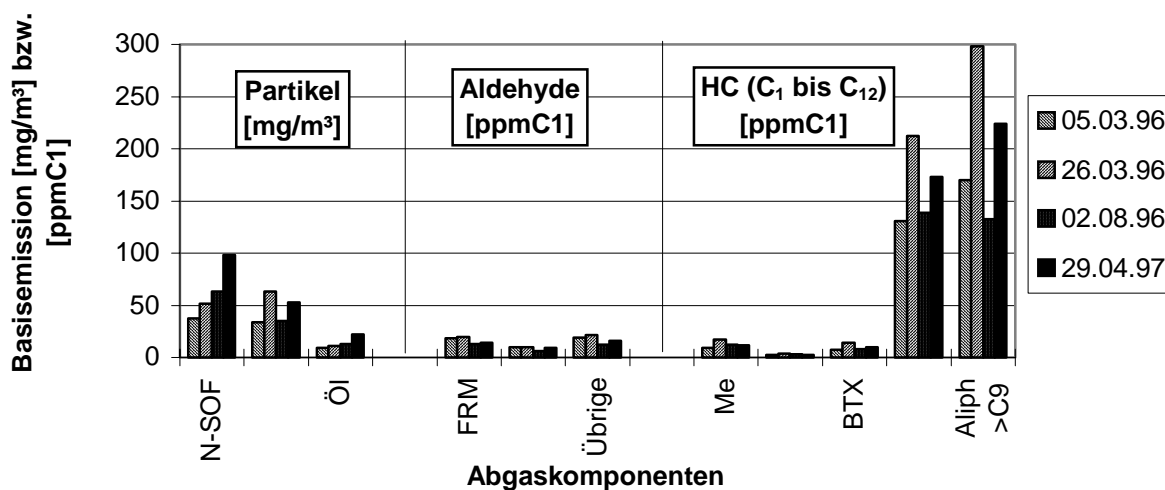


Bild 7: Basisemissionen Last_2 ohne Partikelfilter

Aus diesem Grunde wurden die Basisemissionen zu jedem Betriebspunkt separat gemessen. Da das Verhalten des Motors hier jedoch nicht von Interesse ist, werden im folgenden die durch die elektr. Entladung verursachten Änderungen der Emission dargestellt. Als Bezugsgröße sind die Mittelwerte der Basisemissionen in **Bild A1** (ohne Partikelfilter) und in **Bild A2** (mit Partikelfilter) dargestellt.

Auffällig an der Basisemission ist die hohe Emission hochsiedender Kohlenwasserstoffe (>C₈) aus dem Kraftstoff über den gesamten Lastbereich. Die Steigerung der Partikelemission mit zunehmender Last resultiert wie erwartet aus einer Steigerung der nichtlöslichen Fraktion (N-SOF). Die Wirksamkeit des Partikelfilters für diese nichtlösliche Fraktion beträgt etwa 90%. Sie erhöht sich mit steigender Last. Die Wirksamkeit des Partikelfilters für Kraftstoff beträgt etwa 50% und für Öl etwas mehr als 50%. Für Öl und Kraftstoff wurden im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Unterschiede der Wirksamkeit des Partikelfilters mit der Last festgestellt.

Die Emissionen aller übrigen Komponenten (Aldehyde und flüchtige Kohlenwasserstoffe) wurden durch den Partikelfilter nicht meßbar beeinflusst.

3.2.2 Veränderung der Basisemission durch die Entladung

Aldehyde

Es wurden insgesamt 13 Carbonyle analysiert. Dargestellt werden die wichtigsten Komponenten:

- Formaldehyd (FRM)
- Acetaldehyd (ACE)
- Summe der übrigen Carbonyle: Aceton (ACT), Acrolein (ACR), Propionaldehyd (PRP), Crotonaldehyd (CRO), Benzaldehyd (BNZ), Butyraldehyd (BUT), Methyl-Ethylketon (MEK), Methacrolein (M-ACR), Valeraldehyd (VAL), m-Tolylaldehyd (m-TOL), Hexanaldehyd (HEX)

Für die im 4. Zwischenbericht dargestellten Messungen wurde eine Zunahme der Aldehydemission mit der Entladungsleistung festgestellt. Diese Ergebnisse bestätigten sich durch die neueren Messungen. Allerdings wurde hierbei eine deutlich stärkere Abhängigkeit der Aldehydemissionen von der Entladungsform gefunden. **Bild A3** zeigt die durch die Entladung gebildete Aldehydemission beispielhaft für Last 2 ohne Partikelfilter: Die Emission für die pulsförmige Entladung mit 29,4 J/l ist höher als die Emission der sinusförmigen (35 kHz) Entladung mit 64,1 J/l.

Einen Überblick zeigen die Abbildungen **A4** und **A5**:

Kurve **A** in **Bild A4** (Messungen ohne Partikelfilter) zeigt, wie sich die Formaldehydemission mit der Entladungsleistung für sinusförmige Entladung verändert. Kurve **B** zeigt, wie die Veränderung mit der Entladungsleistung für pulsförmige Entladung aussehen könnte. Es ergibt sich, daß die Entladungswirkung für Pulsentladung deutlich größer als die Wirkung der sinusförmigen Entladung auf die Formaldehydbildung ist.

Dieselben Kurven **A** und **B** wurden in die Darstellung der Wirkung der Entladungsleistung auf die Formaldehydemission für die Messungen mit Partikelfilter (**Bild A5**) gelegt. Auch wenn die Auswahl der Meßpunkte die Abhängigkeit der Formaldehydbildung von der Entladungsleistung in diesem Plot nicht erlaubt, läßt die Übereinstimmung der Meßpunkte mit den Kurven aus Abbildung **A4** den Schluß zu, daß sich die Aldehydemission nach Partikelfilter ähnlich verhält wie ohne Partikelfilter. Auch hier liegen die gebildeten Aldehydmengen bei pulsförmiger Entladung deutlich über den bei sinusförmiger Entladung gebildeten Mengen.

Für die Menge des gebildeten Acetaldehyds und die Menge der übrigen durch die Entladung gebildeten Aldehyde ergibt sich bis auf geringe Abweichungen die gleiche Tendenz.

Analyse der flüchtigen Kohlenwasserstoffe C₁ bis C₁₂

Beispielhaft zeigt **Bild A6** die Abnahme der Kohlenwasserstoffemission für Last 2 ohne Partikelfilter neben den gebildeten Aldehyden (vgl. **Bild A3**). Es zeigt sich, daß der Kohlenwasserstoffabbau die Aldehydbildung deutlich überwiegt. Die leichte Zunahme der Methanemission mit steigender Entladungsleistung ist auf die Entstehung von Bruchstücken beim Kohlenwasserstoffabbau zurückzuführen. Der Vergleich der Gaschromatogramme aus dem verdünnten Abgas mit dem Kraftstoffspektrum und mit Spektren anderer dieselmotorischer Emissionen zeigt keinerlei Spuren neuer, für dieselmotorisches Abgas untypischer Substanzen. Oben postulierte Bruchstücke besitzen nur eine geringe Lebensdauer und polymerisieren entweder schnell oder reagieren zu stabilen bekannten Verbindungen (vgl. S. 15: Partikelanalyse).

Noch klarer als bei der Darstellung der Aldehydbildung ist bei den Kohlenwasserstoffen die Abhängigkeit der Emissionsminderung von der Entladungsform. Diese der Aldehydbildung entgegengesetzte Abhängigkeit der Emissionsbeeinflussung durch die Entladungsform wird durch alle Meßpunkte bestätigt. Gezeigt wird dies durch die Bilder **A7** und **A8**, in denen die durch die Entladung gebildete Aldehydmenge gegen die Abnahme der Kohlenwasserstoffemission aufgetragen ist.

In erster Näherung nimmt die Aldehydbildung mit der Menge der abgebauten Kohlenwasserstoffe zu. Kurve **C** in **Bild A7** (ohne Partikelfilter) zeigt diesen Trend. Sie ist identisch mit der in **Bild A8** (mit Partikelfilter) gezeigten Kurve **C**.

Anhand dieser Kurve **C** wird eine „Wirksamkeit“ der Entladung definiert, die den durch die Entladung verursachten Stoffmengenumsatz beschreibt. In diesem Sinne wird in **Tabelle 3** **Wirksamkeit** die Reihenfolge der Wirksamkeit der Entladung für die untersuchten Betriebspunkte gezeigt:

Analyse des Öls detektiert werden (Vgl. 4 Zwischenbericht). Anders stellt sich das Ergebnis nach pulsformiger Entladung dar: Anstelle der Ölfraktion nimmt nach Pulsentladung die nicht lösliche Fraktion (N-SOF) zu. Gleichzeitig wird sowohl die Kraftstoff- wie auch die Ölemission reduziert.

Die Vermutung liegt nahe, dass die Zunahme der nicht löslichen Fraktion aus der weiterführenden Polymerisation von Bruchstücken aus der wirksamen Pulsentladung resultiert. Anstelle der bei der Sinusentladung gebildeten hochsiedenden Kohlenwasserstoffe (Ölfraktion) wurden bei der Pulsentladung noch größere nicht lösliche Kohlenwasserstoffe (N-SOF) gebildet. Dieser Trend zu größeren Molekülen bei wirksamerer Entladung zeigt sich klarer bei der Darstellung aller Partikelemissionen in Reihenfolge der Wirksamkeit (**Bild A10** : ohne Partikelfilter; **Bild A11** : mit Partikelfilter). Während bei den wenig wirksamen Entladungen eine Abnahme aller Partikelemissionen auftritt (Abnahme des Kraftstoffanteils), führt eine mittlere Wirksamkeit im allgemeinen zu einer Zunahme der Ölfraktion. Die Abweichung von diesem Trend der Ölfraktion für den Meßwerte für sinusförmige Entladung bei 35 kHz 22,1 J/l;L0 in **Bild A10** darf nicht überbewertet werden: Die Ölfraktion wurde als Differenz zu der schwankenden Basisemission neben einem großen Kraftstoffüberschuß auf den Partikelfiltern gemessen. Für diese Bedingungen ist die Meßgenauigkeit begrenzt. Bei hoher Wirksamkeit zeigt sich eine signifikante Zunahme der nicht löslichen Komponenten (N-SOF) bei gleichzeitiger Abnahme aller löslichen Komponenten (Öl und Kraftstoff). Nach Partikelfilter zeigen die N-SOF-Anteile (**Bild A11**) den gleichen Trend. Die Öl- und Kraftstoffanteile wurden aufgrund ihres hohen relativen Meßfehlers bei der geringen Probenbeladung nicht dargestellt.

Die höheren N-SOF-Anteile bei den pulsformigen Entladungen bedeuten nicht, daß die gebildete nichtlösliche Menge schwarz ist. Die nach Partikelfilter gezogenen Partikelproben wiesen keine Abhängigkeit ihrer Farbe von der Wirksamkeit der Entladung auf. Wahrscheinlich werden durch die Entladung Kraftstoff bzw. Öl-Anteile angeregt, die dann miteinander kombinieren können. Die daraus resultierenden hochmolekularen Verbindungen sind in Abhängigkeit von ihrer Molmasse zunehmend schwerer löslich. Sie haben nicht unbedingt die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Rußes.

4 Zusammenfassung

Die Wirkung eines von der Fa. Siemens entwickelten Reaktors zur Reduzierung von Stickoxiden aus dieselmotorischem Abgas auf die nicht limitierten Schadstoffemissionen wurde durch detaillierte Analysen zur Partikelzusammensetzung, Kohlenwasserstoffe und Aldehyde bestimmt.

Die Emission der Aldehyde nimmt für alle Spezies mit steigender Entladungsleistung zu.

Die Emission der leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe im Bereich C_8 bis C_{12} nimmt mit steigender Entladungsleistung ab. Diese Abnahme überwiegt die Bildung der Aldehyde.

Es zeigt sich, daß der Kraftstoffanteil auf den Partikeln bei höherer Entladungsleistung abnimmt. Eine geringe Menge schwerlöslicher Verbindungen wird gebildet.

Die Pulsform erhöht die Wirksamkeit der Entladung bei gleicher Entladungsleistung beträchtlich gegenüber der sinusförmigen Entladung.

Die Wirkung der Entladung auf flüchtige Kohlenwasserstoffe und Aldehyde unterscheidet sich nicht für die Versuche mit und ohne Partikelfilter. Für die Wirkung auf die nicht lösliche Partikelfraktion wurde der gleiche Trend mit und ohne Partikelfilter festgestellt.

Es wurden im gesamten Spektrum der Kohlenwasserstoffe keine Substanzen gefunden, die nicht dem üblichen Spektrum von Abgasen aus Verbrennungsmotoren entstammen. (Die Erfassungsgrenze für solche Substanzen liegt bei 0,1 ppm C_1 im unverdünnten Abgas.)

5 Anhang

- Bild A1** Mittelwerte der Basisemission ohne Partikelfilter
- Bild A2** Mittelwerte der Basisemission mit Partikelfilter
- Bild A3** Ohne Partikelfilter: Durch die Entladung bei Last 2 gebildete Aldehyde
- Bild A4** Ohne Partikelfilter: Durch die Entladung zusätzlich zur Basisemission gebildetes Formaldehyd
- Bild A5** Mit Partikelfilter: Durch die Entladung zusätzlich zur Basisemission gebildetes Formaldehyd
- Bild A6** Ohne Partikelfilter: Abnahme der Kohlenwasserstoffemission durch die Entladung bei Last 2
- Bild A7** Ohne Partikelfilter: Vergleich der gebildeten Aldehydemission mit der Verringerung der HC Emission durch die Entladung
- Bild A8** Ohne Partikelfilter: Vergleich der gebildeten Aldehydemission mit der Verringerung der HC Emission durch die Entladung
- Bild A9** Ohne Partikelfilter: Wirkung der Entladung auf die Partikelzusammensetzung bei Last 2
- Bild A10** Ohne Partikelfilter: Partikelemission in Abhängigkeit von der Wirksamkeit der Entladung
- Bild A11** Mit Partikelfilter: Partikelemission in Abhängigkeit von der Wirksamkeit der Entladung
- 6** Literaturverzeichnis

Abgasreinigung durch stille elektr. Entladung

Mittelwerte der Basisemission ohne Partikelfilter

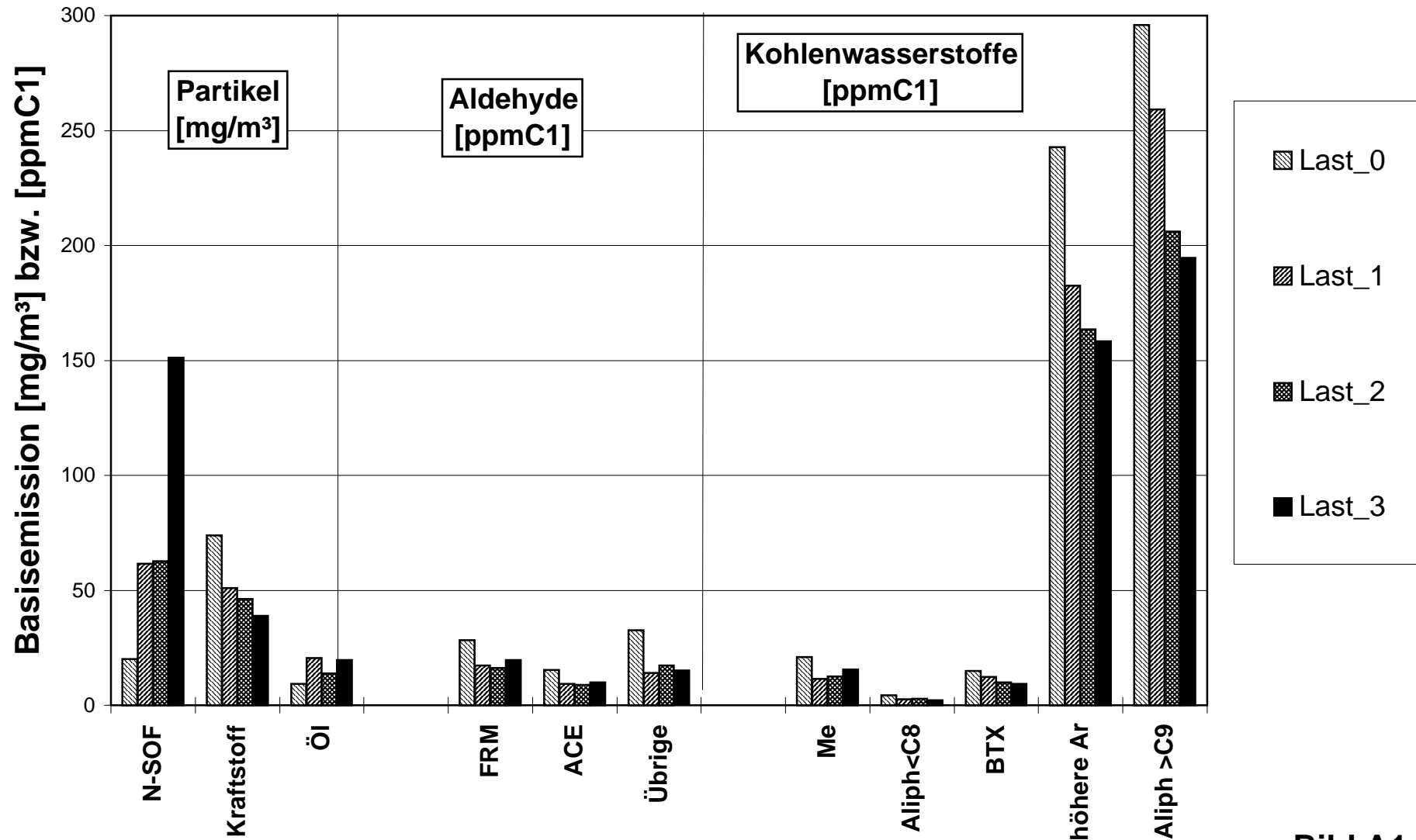
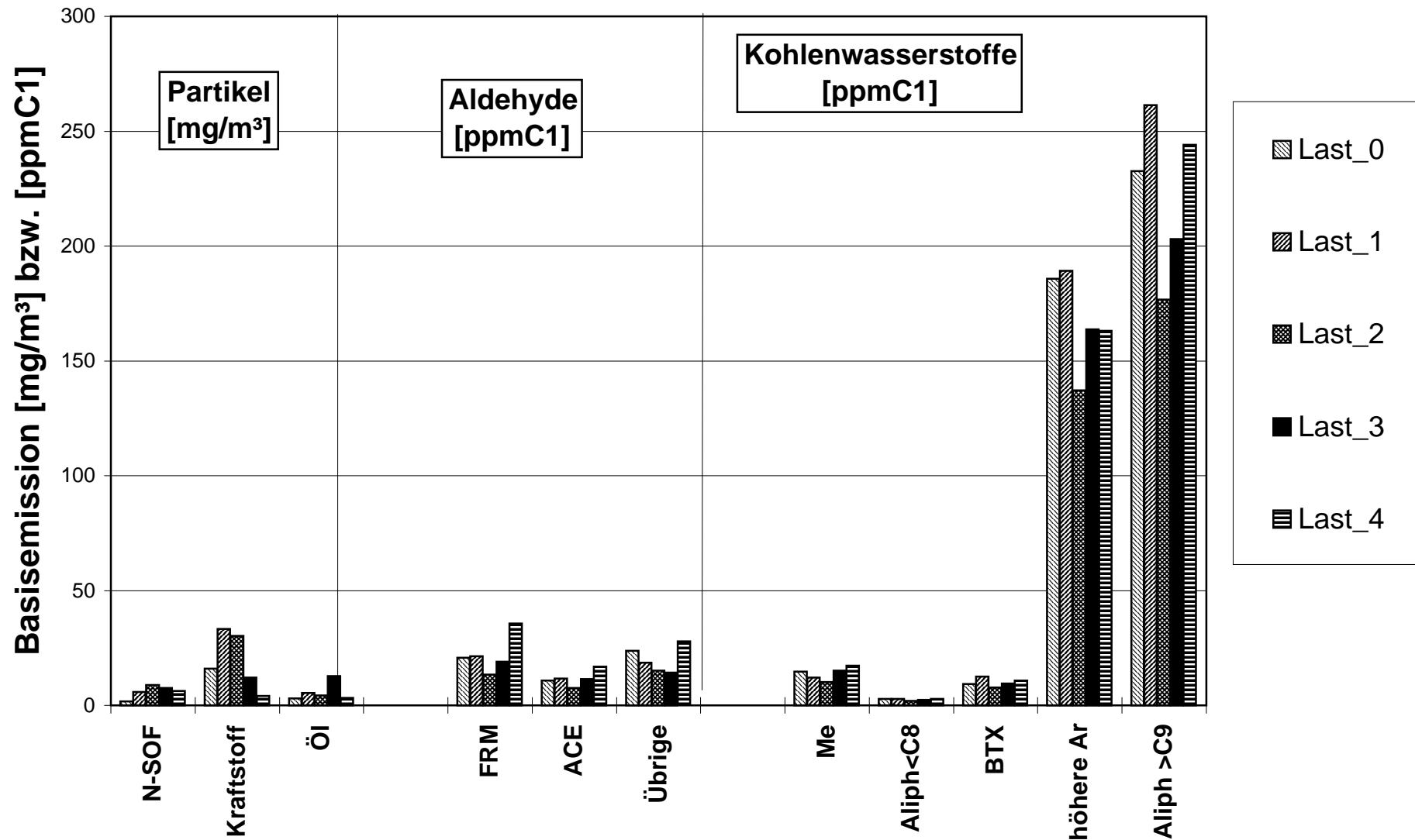


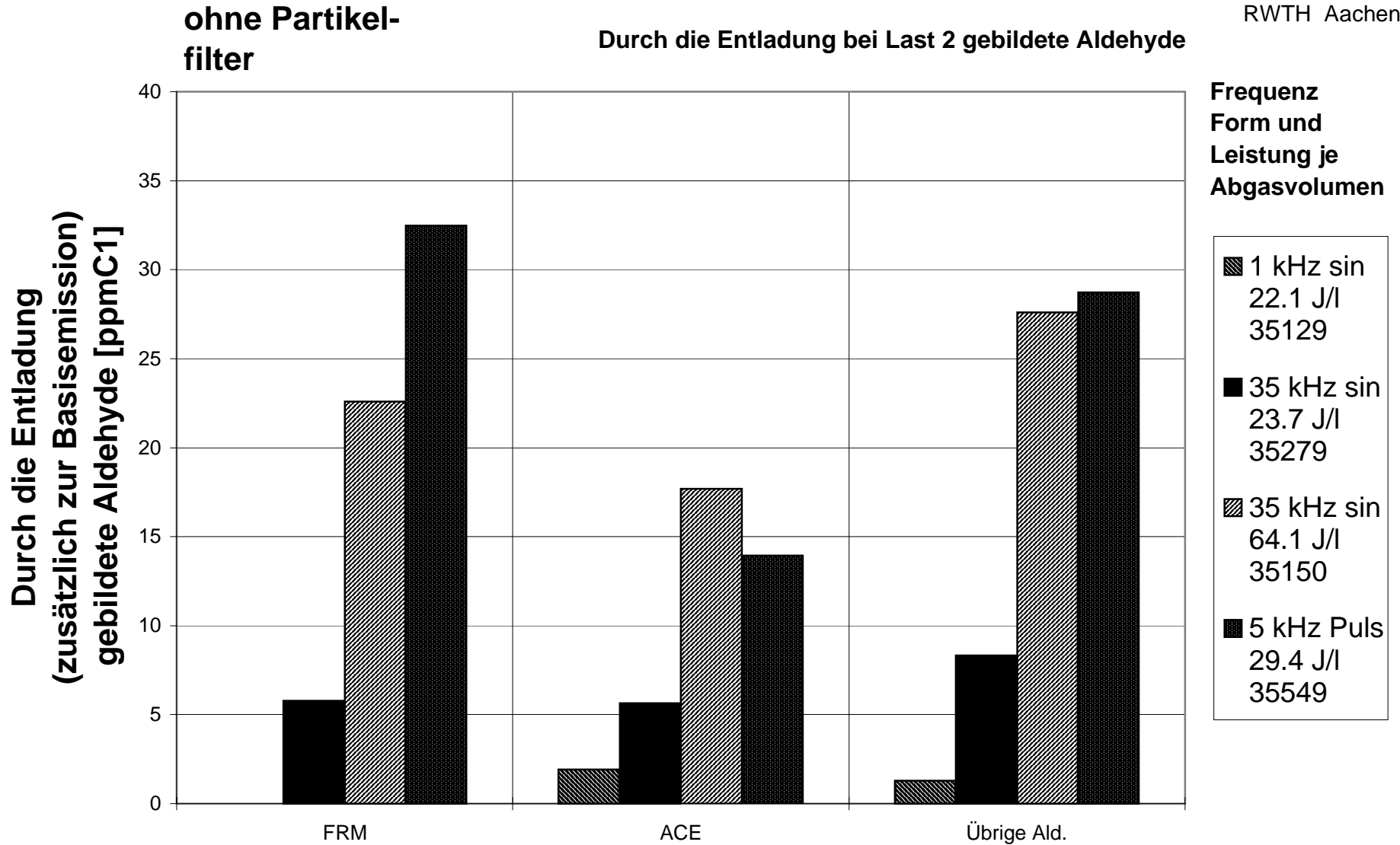
Bild A1

Abgasreinigung durch stille elektr. Entladung

Mittelwerte der Basisemission mit Partikelfilter



Abgasreinigung durch stille elektr. Entladung



Abgasreinigung durch stille elektr. Entladung

**Ohne Partikel-
filter**

**Durch die Entladung zusätzlich zur Basisemission
gebildetes Formaldehyd**

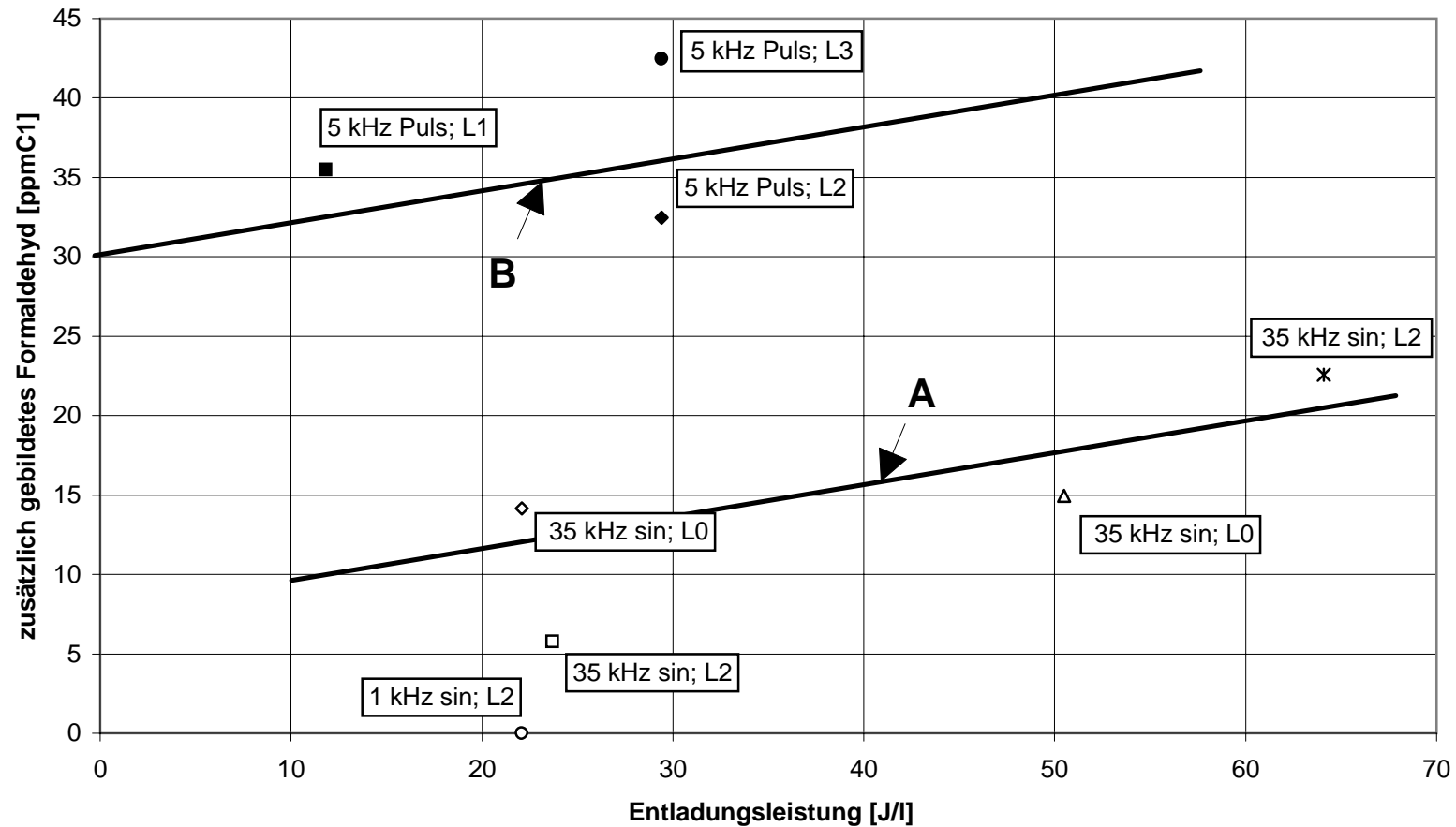


Bild A4

Abgasreinigung durch stille elektr. Entladung

**Mit Partikel-
filter**

**Durch die Entladung zusätzlich zur Basisemission
gebildetes Formaldehyd**

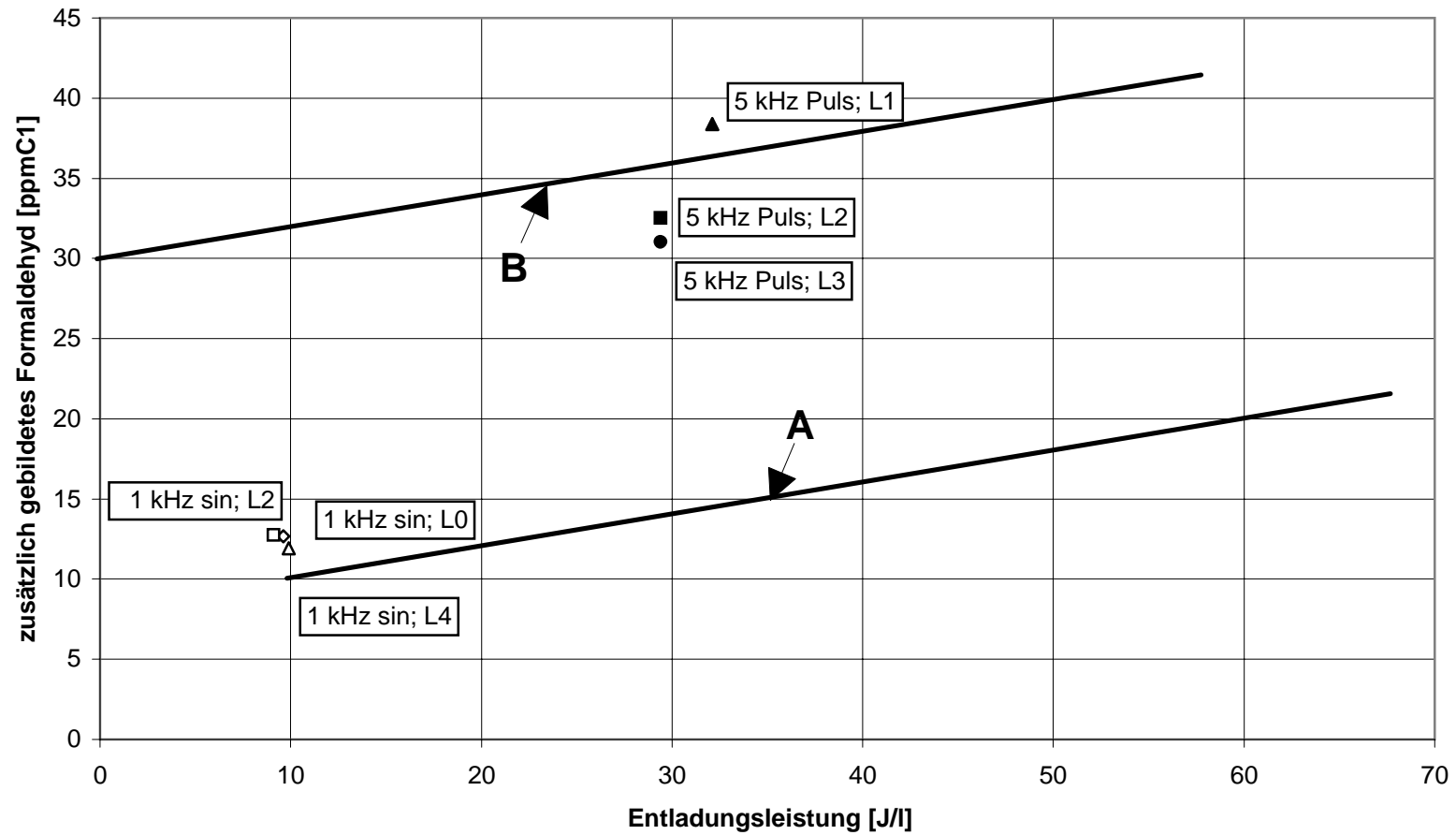


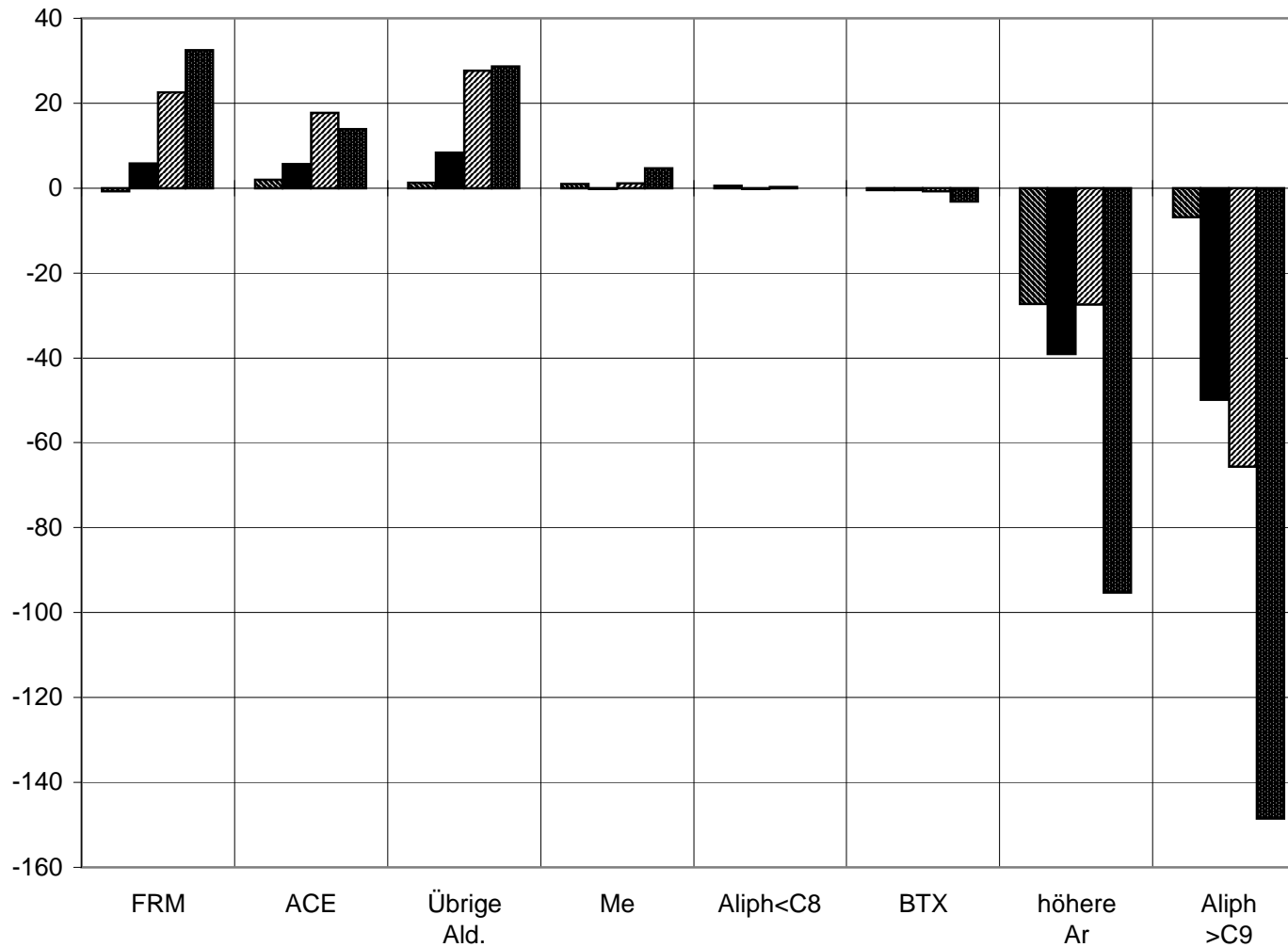
Bild A5

Abgasreinigung durch stille elektr. Entladung

ohne Partikel-
filter

Abnahme der Kohlenwasserstoffemission
durch die Entladung bei Last 2

Abnahme der Kohlenwasserstoffemission
durch die Entladung im Vergleich
zu den gebildeten Aldehyden [ppmC1]



Frequenz
Form und
Leistung je
Abgasvolumen

- ▨ 1 kHz sin
22.1 J/l
35129
- 35 kHz sin
23.7 J/l
35279
- ▨ 35 kHz sin
64.1 J/l
35150
- 5 kHz Puls
29.4 J/l
35549

Abgasreinigung durch stille elektr. Entladung

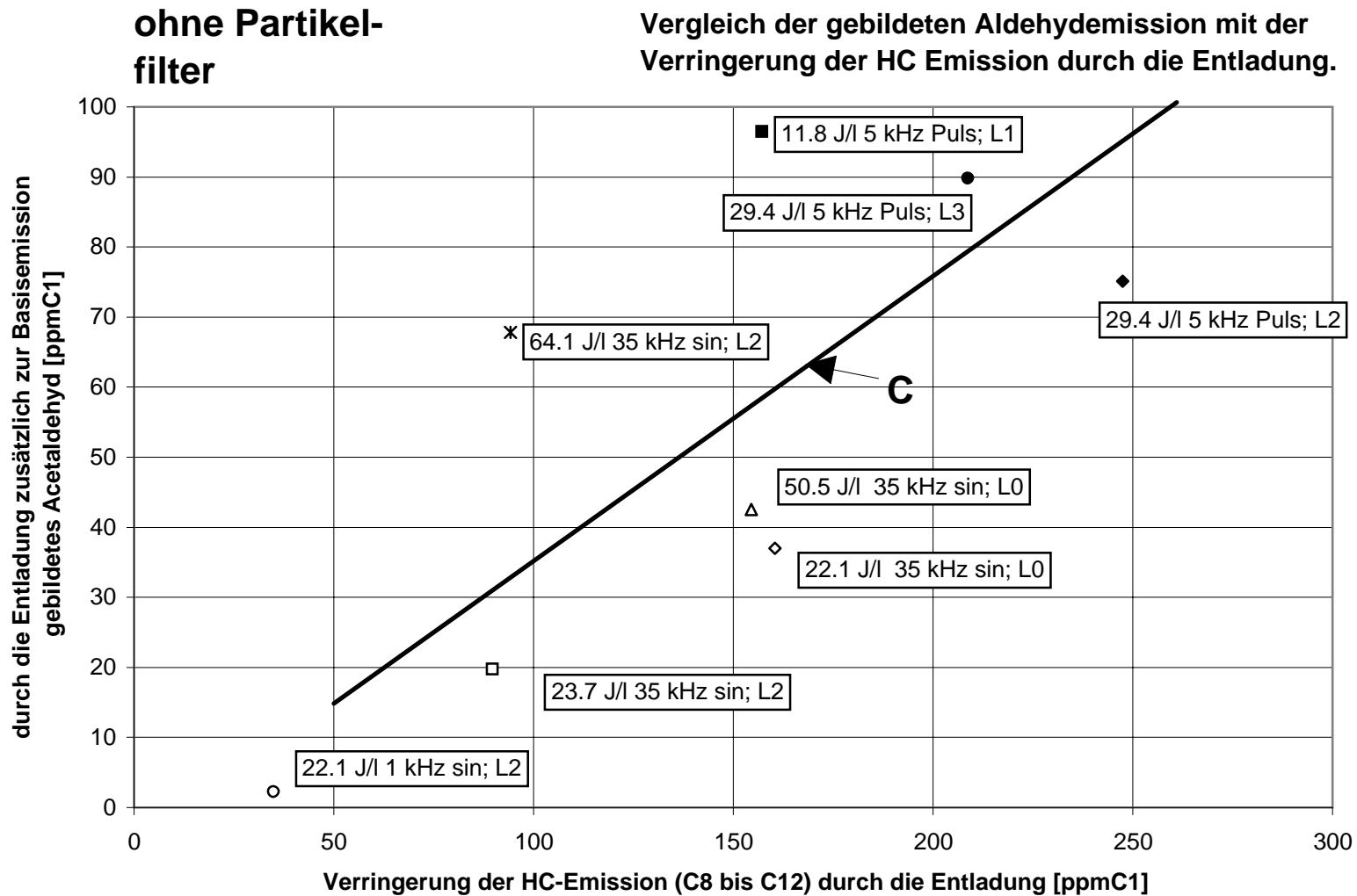


Bild A7

Abgasreinigung durch stille elektr. Entladung

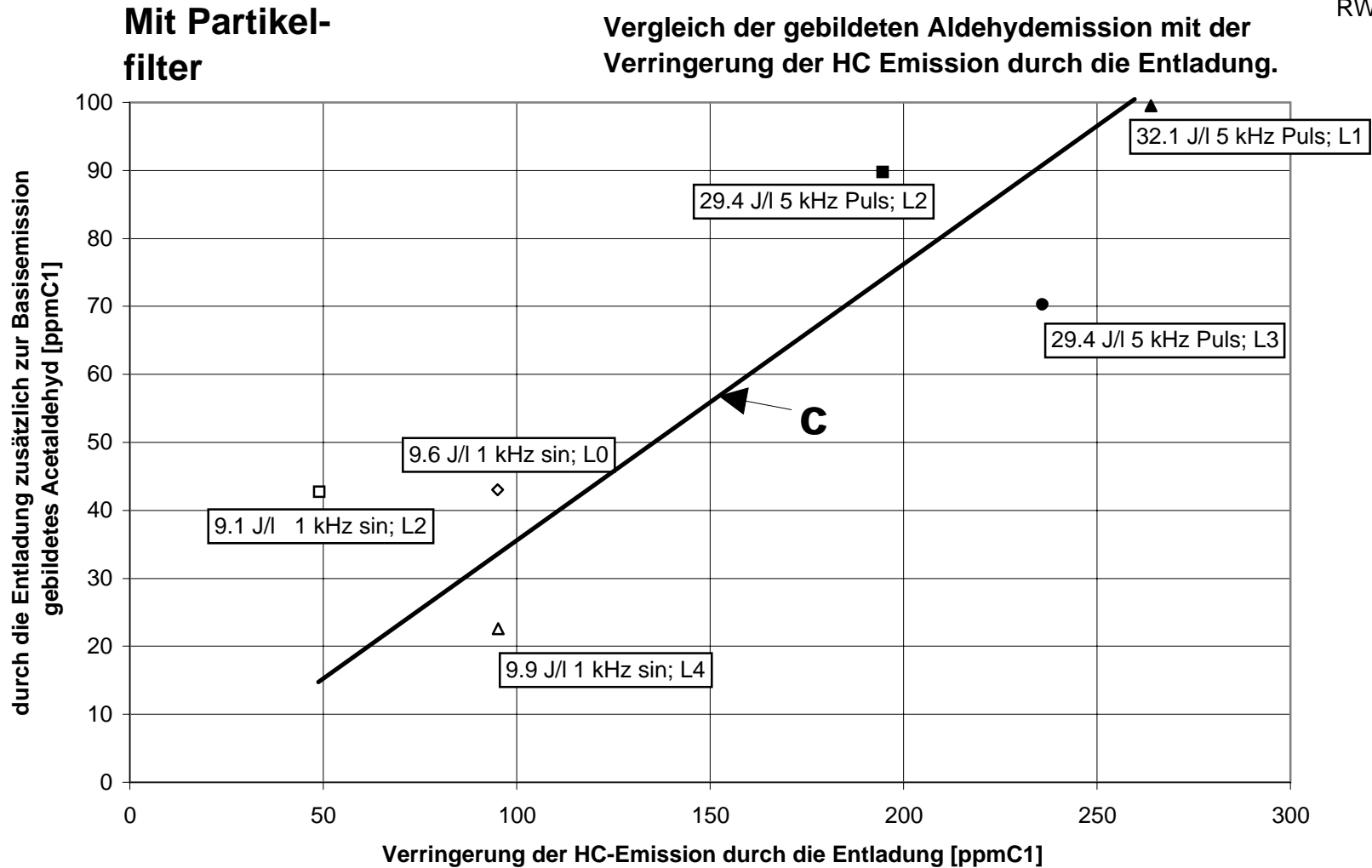
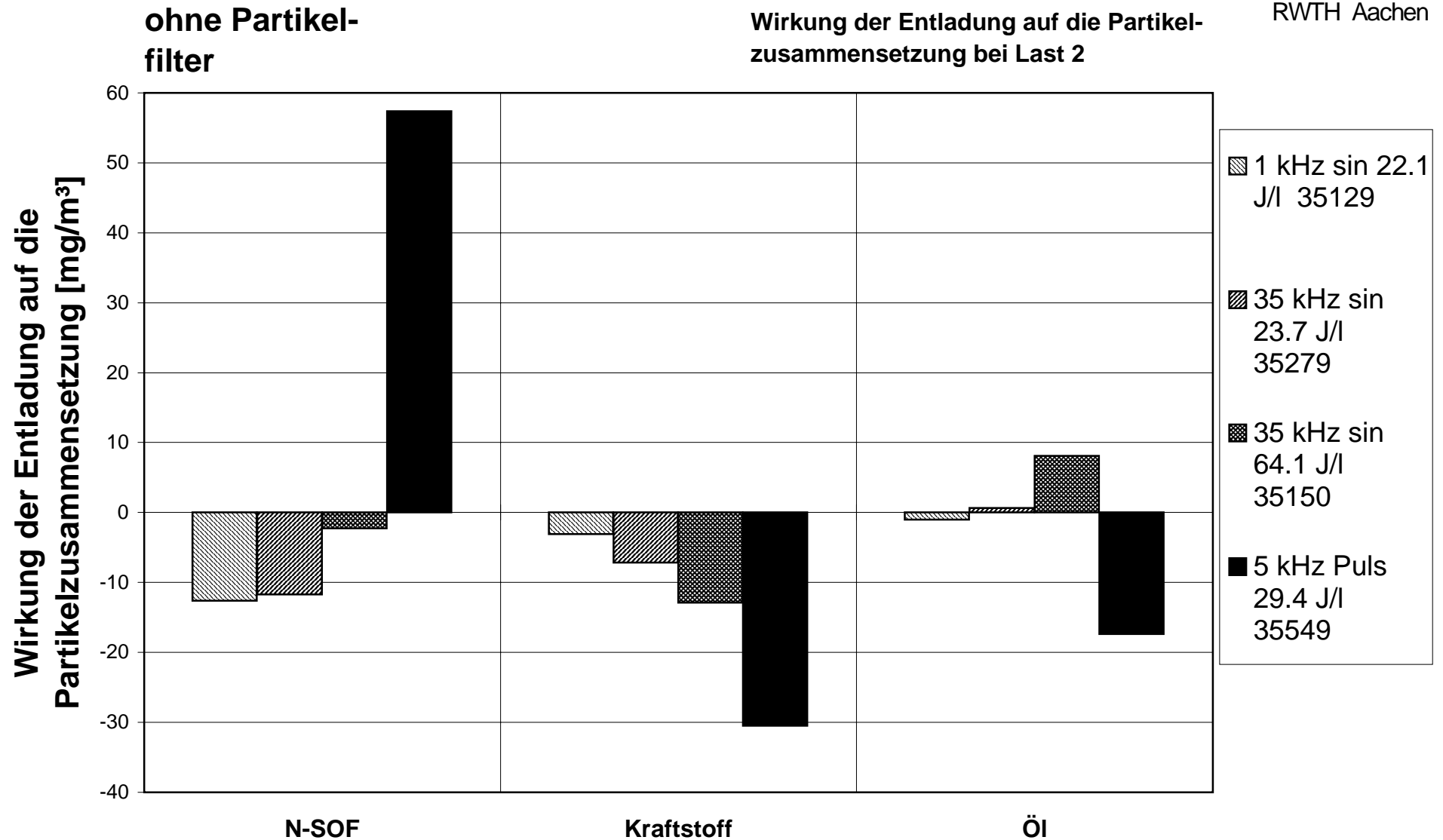


Bild A8

Abgasreinigung durch stille elektr. Entladung



Abgasreinigung durch stille elektr. Entladung

**Ohne Partikel-
filter**

Partikelemission in Abhängigkeit von der Wirksamkeit der Entladung. (Die Reihenfolge der Wirksamkeit wurde aus Bild A 7 entnommen.)

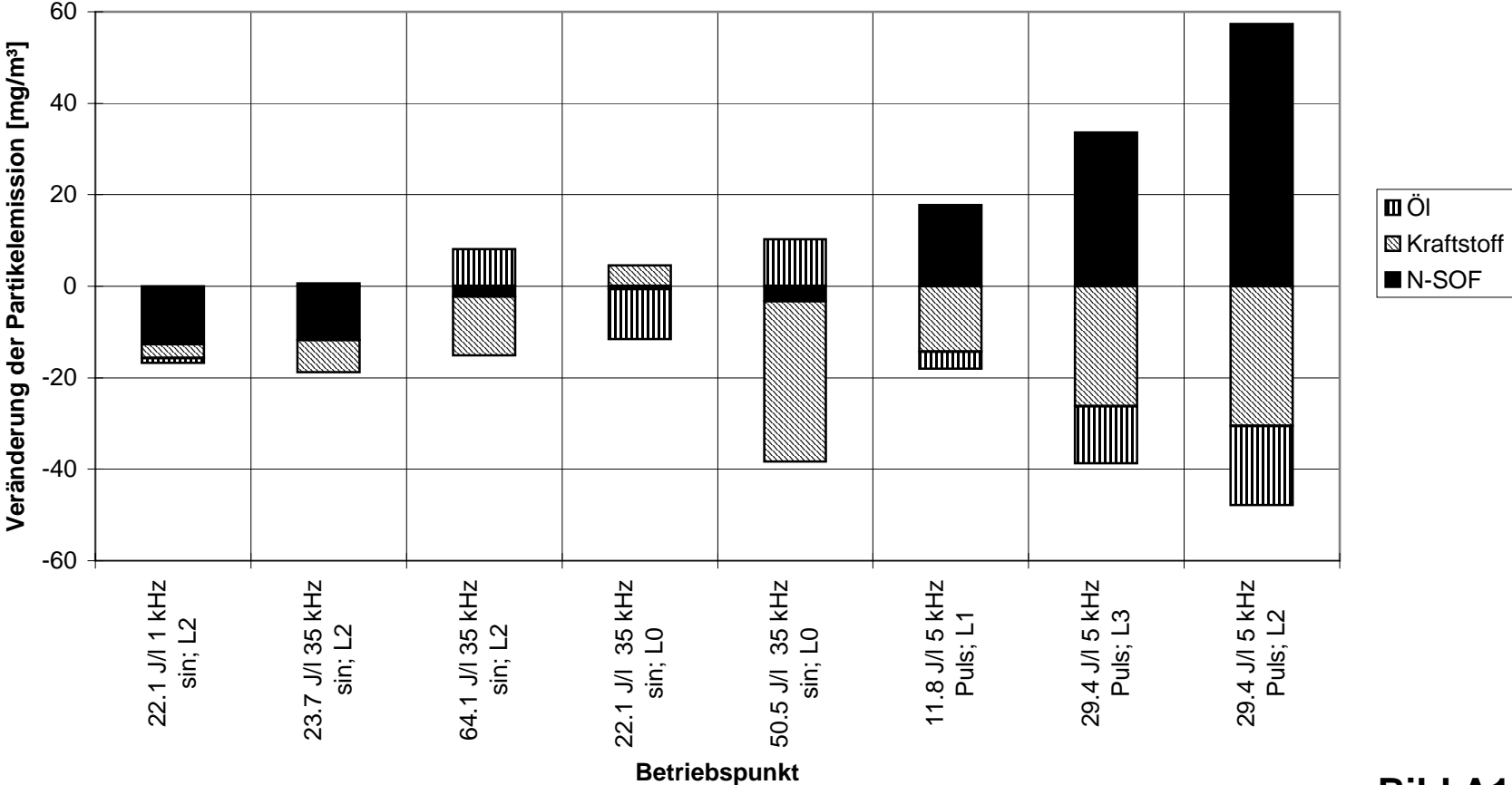


Bild A10

Abgasreinigung durch stille elektr. Entladung

**Mit Partikel-
filter**

Partikelemission in Abhängigkeit von der Wirksamkeit der Entladung. (Die Reihenfolge der Wirksamkeit wurde aus Bild A 8 entnommen.)

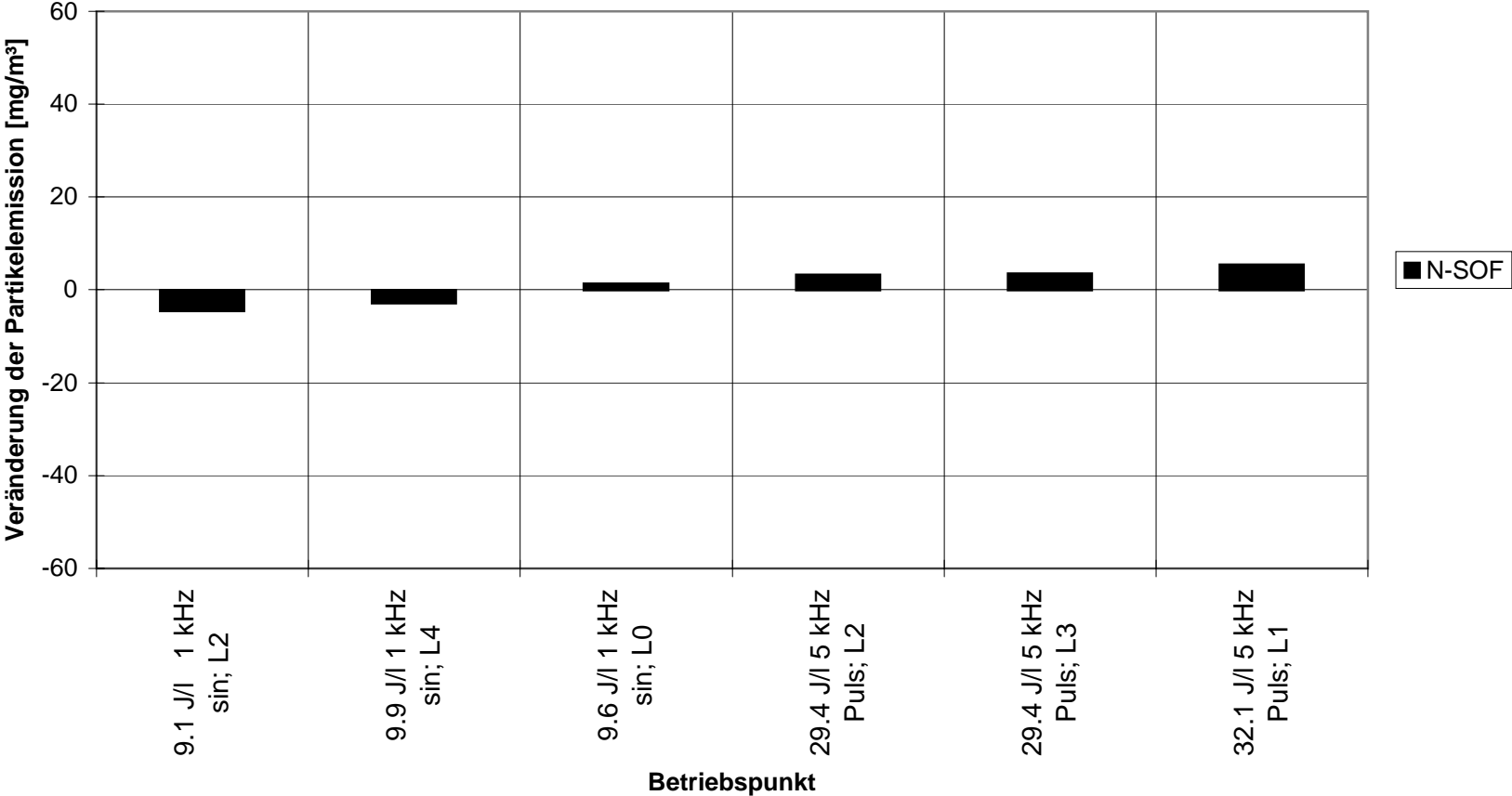


Bild A11

6 Literaturverzeichnis

1. S. Reichel, G. Lepperhoff, F. Pischinger
Influence on Particles in Diluted Diesel Engine Exhaust Gas
SAE Paper 831333
2. G. Lepperhoff, G. Hühwohl, B. Lüers-Jongen
Detaillierte Analyse nicht limitierter Komponenten im motorischen Abgas
Motortechnische Zeitschrift MTZ 55 (1994) 4
3. G. Hühwohl, B. Lüers-Jongen, G. Lepperhoff, B. Hammerle
Methods to Analyse Non-Regulated Emissions from Diesel Engines
Society of Automotive Engineers - SAE-Paper 941952 (1994)
4. T.E. Jensen, W.O. Siegel, J.F.O. Richert, F. Lipari, J.F. Loo, A. Prostack,
J.E. Sigsby
*Advanced Emission Speciation Methodologies for the Auto/Oil Air Quality
Improvement Research Program - I. Hydrocarbons and Ethers*
SAE Paper 920320
5. W.O. Siegl, J.F.O. Richert, T.E. Jensen, D. Schützle, S.J.Swarin, J.F. Loo,
A.Prostack, D.Nagy, A.M. Schlenker
*Improved Emission Speciation Methodology for Phase II of the Auto/Oil Air Quality
Improvement Research Program - Hydrocarbons and Oxygenates*
SAE Paper 930142
6. S.J.Swarin, J.F. Loo, E. Chladek, M.S. Drouillard, S.B.Tejada
*Advanced Emission Speciation Methodologies for the Auto/Oil Air Quality
Improvement Research Program - II. Aldehydes, Ketones and Alcohols*
SAE Paper 920321
7. M.Zimbo, L.M. Skewes, C.E. Hunter, D. Schützle
Thermogravimetry of Filter-Borne Diesel Particles
Thermochimica Acta 166, 267-275, 1990
8. E.F. Funkenbusch, D.G. Leddy, J.H. Johnson
The Characterisation of the Soluble Organic Fraction of Diesel Particulate Matter
SAE Paper 790418
9. W. Cartellieri, P. Tritthart
*Particulate Analysis of Light Duty Diesel Engines (IDI & DI) with Particular
Reference to the Lube Oil Particulate Fraction*
SAE Paper 840418