

# **Barrierentladungen zum Abbau von Schadstoffen in motorischen Verbrennungsabgasen**

Von der Fakultät für Maschinenwesen der  
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen  
zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Ingenieurwissenschaften**

genehmigte Dissertation

von

**Diplom-Physiker**

**Franz-Josef Trompeter**

aus Soest

Berichter: Univ.-Prof. Dr. rer.nat Reinhart Poprawe M.A.  
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Manfred Neiger

Tag der mündlichen Prüfung: 3. April 2001

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.



# **Barrierentladungen zum Abbau von Schadstoffen in motorischen Verbrennungsabgasen**

Dissertation von Franz-Josef Trompeter

## **Kurzfassung**

Um zukünftige Schadstoffemissionsgrenzwerte für Verbrennungsmotoren einhalten zu können, werden derzeit weltweit plasmachemische Methoden zur Abgasnachbehandlung in Betracht gezogen. Insbesondere nichtthermische Atmosphärendruck-Gasentladungen, wie die Barrierentladung, zeigen Chancen auf, die Grenzen gegenwärtiger katalytischer Methoden zu erweitern. In Barrierentladungen werden bei Atmosphärendruck und nur leicht erhöhter Umgebungstemperatur oxidative und reduktive Radikale durch Stöße von hochenergetischen Elektronen mit Gasmolekülen erzeugt. Die anschließende Radikalchemie baut Schadstoffe im Abgas ab. In der vorliegenden Arbeit werden Konzepte plasmachemischer Reaktoren dargestellt und Einflußgrößen auf den plasmachemischen Abbau von Stickoxiden sowie die plasmachemische Oxidation von Kohlenwasserstoffen untersucht. Als Ergebnis der Untersuchungen wird die Effizienz der Radikalerzeugung durch Anwendung steiler Spannungspulse nahezu verdoppelt. In synthetischen Gasgemischen mit Kohlenwasserstoffen konnte die Light-off-Temperatur eines nachgeschalteten Oxidationskatalysators abhängig vom Abstand zwischen plasmachemischen Reaktor und Katalysator um bis zu 90°C herabgesetzt werden. Während der Kaltstartphase (0-50 Sek) eines MVEG-III Zyklus, der mit einem Serien-PKW auf einem Rollenprüfstand der FEV-Motorentechnik, Aachen, durchgeführt wurde, konnten ohne Katalysator 43% der Kaltstartkohlenwasserstoffemission plasmachemisch oxidiert werden.

## **Abstract**

In order to meet future pollutant emission limits for internal combustion engines, plasmachemical methods for exhaust gas treatment are currently taken into consideration world-wide. Especially non-thermal atmospheric pressure gas discharges, such as barrier discharges, point towards possibilities of extending the limits of present catalytic methods. In barrier discharges at atmospheric pressure and at slightly raised ambient temperature oxidative and reductive radicals are produced by high energy electron collisions with gas molecules. The subsequent radical chemistry removes the pollutants contained in the exhaust gas. This thesis describes concepts of plasmachemical reactors and investigates parameters of the plasmachemical removal of nitric oxides as well as the plasmachemical oxidation of hydrocarbons. As a result the efficiency of the radical production had been increased by a factor two by applying fast rising voltage pulses. In synthetic gas mixtures including hydrocarbons the lightoff temperature of a down-stream catalyst had been reduced by 90°C depending on the distance between the plasmachemical reactor and the catalyst. During the cold start phase (0-50 sec.) of the european MVEG-III test cycle, carried out on a roll test bench of the FEV-Motorentechnik, Aachen, 43% of the cold start hydrocarbon-emission had been reduced by plasmachemical oxidation without a catalyst.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis.....</b>	<b>5</b>
<b>1 Einführung.....</b>	<b>7</b>
1.1 Hintergrund der Arbeit .....	7
1.2 Stand der Technik.....	8
1.3 Ziele der Arbeit.....	10
<b>2 Plasmachemie in der Barrierentladung .....</b>	<b>12</b>
2.1 Eigenschaften der Barrierentladung .....	13
2.1.1 Zünd-, Entladungs- und Löschverhalten von Filamenten .....	14
2.1.2 Einfluß der Spannungsteilheit auf die Zündfeldstärke und Filamentierung .....	19
2.1.3 Elektrisches Betriebsverhalten der Barrierentladung .....	24
2.2 Erzeugung von Radikalen.....	28
2.2.1 Dissoziation von Sauerstoffmolekülen .....	30
2.2.2 Dissoziation von Stickstoffmolekülen .....	32
2.2.3 Einfluß der Zündfeldstärke auf die Radikalbildung .....	34
2.3 Fazit.....	35
<b>3 Auslegung von Reaktoren.....</b>	<b>37</b>
3.1 Randbedingungen in motorischem Abgas .....	37
3.1.1 Temperaturbereich .....	38
3.1.2 Abgaszusammensetzung.....	38
3.1.3 Volumenstrom / Abgasgedruck .....	39
3.1.4 Anregungsflächenbezogene Leistungsdichte .....	40
3.2 Glatte Reaktoren .....	42
3.2.1 Koaxialer Aufbau.....	42
3.2.2 Planparalleler Aufbau .....	43
3.3 Strukturierte Reaktoren niedriger Kapazität .....	44
3.3.1 Reaktoren mit Scheibenelektroden.....	45
3.3.2 Gezielte Aussegmentierungen in Elektroden­scheiben .....	46
3.4 Reaktor und Anregungstechnik bei steilen Pulsspannungen .....	47
3.4.1 Einfluß von Induktivität, Widerstand und Kapazität .....	48
3.4.2 Niederohmiges und niederinduktives Reaktordesign / Skin-Effekt.....	49
3.5 Schlußbemerkung.....	53
<b>4 Abbau von Stickoxiden .....</b>	<b>54</b>
4.1 Stickoxidreduktion mit Stickstoffradikalen .....	54
4.1.1 Grundlegende Reaktionen .....	54
4.1.2 Einfluß der NO <sub>x</sub> -Eingangskonzentration .....	56
4.2 Einfluß von Temperatur und Gaszusammensetzung.....	58
4.2.1 Temperaturabhängige NO <sub>x</sub> -Grenzkonzentration.....	59
4.2.2 Einfluß von Sauerstoff in synthetischen Gasgemischen .....	60
4.2.3 NO <sub>x</sub> -Abbau im Abgas eines magerbetriebenen Ottomotors .....	61
4.3 Verbesserung der NO <sub>x</sub> -Reduktion mit steilen Spannungspulsen.....	64
4.3.1 Gemessener spezifischer Energiebedarf zur NO <sub>x</sub> -Reduktion .....	64
4.3.2 Vergleich mit theoretischen Vorhersagen .....	65
4.4 Fazit und Ausblick.....	66

<b>5 Plasmachemische Oxidation von Kohlenwasserstoffen</b>	<b>69</b>
5.1 Reaktionsmechanismen und Reaktionsprodukte	69
5.1.1 Grundlegende Reaktionen in synthetischen Gasgemischen	69
5.1.2 Haupt- und Nebenprodukte bei der Oxidation von C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	70
5.1.3 Temperaturabhängigkeit der plasmachemischen Kohlenwasserstoffoxidation	73
5.2 Einflüsse von Reaktorparametern	74
5.2.1 Wärmekapazität des Reaktors	74
5.2.2 Einfluß des Entladungsspaltabstandes	76
5.2.3 Geometrie der Scheibenelektroden	77
5.3 Wirkungsgradverbesserung mit steilen Spannungsanstiegen	79
5.3.1 Experimentelles Ergebnis	80
5.3.2 Vergleich mit theoretischen Vorhersagen	81
5.4 Einfluß der Gaszusammensetzung	81
5.4.1 Einfluß der Eingangskonzentration des Kohlenwasserstoffs	82
5.4.2 Kohlenwasserstoffoxidation bei variablem Sauerstoffanteil	84
5.4.3 Einflüsse von Kohlendioxid	88
5.4.4 Das Hydroxylradikal (OH) als Oxidationsmittel	90
5.4.5 Einfluß des Stickoxidanteils	92
5.5 Oxidation verschiedener Kohlenwasserstoffgruppen	93
5.5.1 Alkane am Beispiel Methan und Propan	94
5.5.2 Alkene am Beispiel Propen	95
5.5.3 Aromaten am Beispiel Toluol	96
5.6 Verringerung der Katalysatoranspringtemperatur	97
5.6.1 Experimentelle Anordnung	98
5.6.2 Erreichte Light-off-Temperaturabsenkung und Diskussion	98
5.7 Vergleich mit Messungen im Motorabgas	100
5.7.1 Stationärer Betrieb	101
5.7.2 Kaltstartbetrieb	102
5.8 Fazit	104
<b>6 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>107</b>
6.1 Zusammenfassung der Ergebnisse	107
6.2 Ausblick und Vorschläge für zukünftige Arbeiten	109
<b>Anhang A Gasanalytik und Meßtechnik</b>	<b>111</b>
Versuchsaufbau	111
FTIR-Spektroskopie	114
Massenspektroskopie	118
Erzeugung der Anregungsspannung	120
Elektrische Meßtechnik und Methoden zur Leistungsmessung	121
Gasanalytik am Motorenprüfstand	124
<b>Anhang B Ergänzungen zu Berechnungen</b>	<b>126</b>
Liste der Formelzeichen und Abkürzungen	126
Umrechnungsfaktoren	130
<b>Anhang C Literaturverzeichnis</b>	<b>132</b>

# 1 Einführung

## 1.1 Hintergrund der Arbeit

Mobilität ist seit jeher eines der größten Bedürfnisse des Menschen. Auch das wirtschaftliche Potential einer Volkswirtschaft ist eng mit seiner Mobilität verknüpft und ihre Bedeutung nimmt aufgrund der Globalisierung weiter zu [13]. Ein hohes Maß an Mobilität verursacht aber auch negative Folgen für die Umwelt und den Menschen. Durch die Emission von Schadstoffen aus motorischen Verbrennungsabgasen wird unsere Atemluft belastet und es gibt Hinweise, daß durch Kohlendioxid, das bei der Verbrennung von Primärenergieträgern immer entsteht, die Strahlungsbilanz der Erde und damit das globale Klima beeinflusst wird [39].

Eine der größten Herausforderungen für die Sicherung der zukünftigen Luftqualität und des globalen Klimas ist die Emissionsverminderung von schädlichen und klimarelevanten Gasen, wie flüchtige Kohlenwasserstoffverbindungen, Schwefel- und Stickoxide, Ozon und Kohlendioxid. Hierzu ist es erforderlich, die Prozesse zur Erzeugung der Antriebsenergie, die sich heute noch nahezu ausschließlich auf die Verbrennung von Primärenergieträgern in Verbrennungskraftmaschinen beschränken [105], zu verbessern und die Beseitigung der hierdurch entstehenden Schadstoffe mit größter Anstrengung weiter voranzutreiben.

Mit dem raschen Anstieg der Motorisierung wurde daher von der Europäischen Union (EU) im Jahre 1992 für Neufahrzeuge die erste Stufe von EU-Emissionsgrenzwerten für Kohlenmonoxid (CO), Kohlenwasserstoffe (engl. Hydrocarbons HC), Stickoxide (NO<sub>x</sub>) und Partikelmasse (PM) im standardisierten Fahrzyklus aufgestellt und seitdem fortlaufend verschärft. Die strengeren Grenzwerte müssen ab dem Jahr 2000 im MVEG-III Fahrzyklus erfüllt werden. Hierbei entfällt die bisherige Leerlauf-Wartezeit von 40 Sekunden nach dem Motorkaltstart bis zum Beginn der Abgasprobennahme [67]. In dieser frühen Startphase werden etwa 80 % [94] der HC-Emissionen im gesamten Testzyklus mit einer Dauer von 1180 Sekunden ausgestoßen. Bei dem vorgeschriebenen Kaltstart bei einer Umgebungstemperatur von  $-7^{\circ}\text{C}$  erhöhen sich die HC-Emissionen in der Kaltstartphase noch einmal drastisch um einen Faktor fünf bis sechs [94].

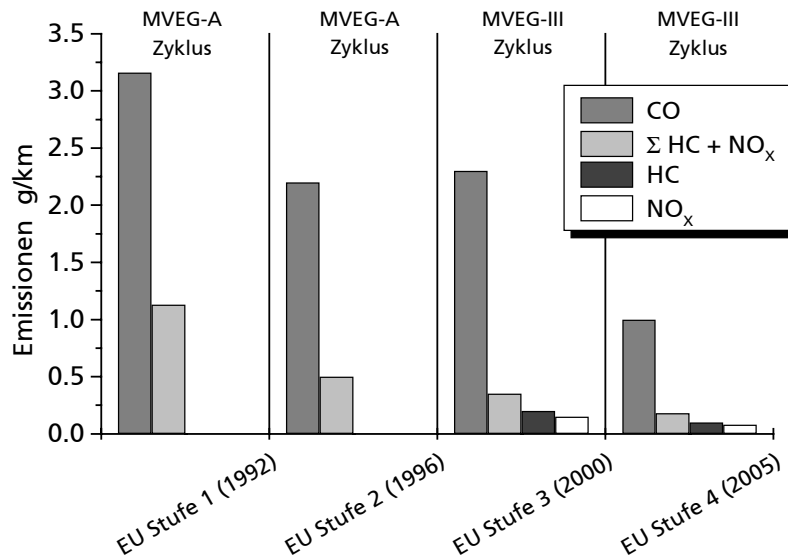


Abbildung 1: Entwicklung der EU-Abgasemissionsgrenzwerte für PKW mit Benzinmotoren [67].

## 1.2 Stand der Technik

Die fortlaufende Verschärfung der Emissionsgrenzwerte unter der Randbedingung verringerter CO<sub>2</sub>-Emissionen führt zu einer stetig wachsenden Bedeutung der Abgasnachbehandlung, insbesondere bei Magermotoren (<sup>1</sup> $\lambda < 1$ ), die in Teillastphasen, wie im Stadtverkehr, um ca. 15 % verbrauchsgünstiger sind als stöchiometrisch ( $\lambda = 1$ ) betriebene Motoren [111].

Die derzeit gültigen Schadstoffemissionsgrenzwerte der EU Stufe 3 wäre ohne den Einsatz der 3-Wege Katalysator-technik nicht erfüllbar. Da der 3-Wege-Katalysator jedoch nur oberhalb der Anspringtemperatur und bei einer festen nahezu sauerstofffreien Gaszusammensetzung ( $\lambda = 1$ ) effektiv arbeitet, kommen einerseits der Warmlaufphase, also den ersten Sekunden bis zum Erreichen der Katalysator-Anspringtemperatur und andererseits der NO<sub>x</sub>-Reduktion in sauerstoffhaltigen Abgasen, wie bei dem Abgas des verbrauchsgünstigen Magermotors, für das Erreichen zukünftiger Abgasgrenzwerte immer größere Bedeutung zu.

<sup>1</sup>  $\lambda$  : Luftverhältnis, bezeichnet das Verhältnis aus tatsächlicher Luftmasse und stöchiometrischer Luftmasse, die zur vollständigen Verbrennung des Kraftstoffes notwendig ist. ( $\lambda > 1$ : Luftüberschuß, mageres Gemisch; Nach der Verbrennung bleibt Sauerstoff im Abgas zurück. /  $\lambda < 1$  Luftmangel, fettes Gemisch; unverbrannte Kraftstoffkomponenten bleiben zurück.)



Aktuelle Katalysatorkonzepte erreichen Ihre Einsatztemperatur bereits ab 20 Sekunden nach dem Motorkaltstart [80], [107]. Es müssen dennoch zusätzliche Maßnahmen zur Verminderung des Kohlenwasserstoffausstoßes unternommen werden, um zukünftige europäische und amerikanische Abgasnormen zu erfüllen.

Der Einsatz eines elektrisch beheizten Katalysators auf einem Metallträger benötigt eine elektrische Leistung von gut 2 kW über 20 Sekunden [28]. Elektrisch beheizte Katalysatoren erreichen ihre Einsatztemperaturen ausgehend von einer Temperatur um 20°C nach etwa 15 Sekunden [96]. Unterhalb dieser Aufheizzeit ist bisher keine Abgasnachbehandlung möglich.

Zur NO<sub>x</sub>-Umsetzung in sauerstoffhaltigen ottomotorischen Abgasen sind derzeit SCR-Katalysatoren (selective catalytic reduction) in der Erforschung, wobei einerseits der enge Temperaturbereich und andererseits die Zumischung eines externen Reduktionsmittels für den Fahrzeugeinsatz problematisch sind.

Die zur Entstickung von Magermotorabgas favorisierten Speicherkatalysatoren müssen nach vollständiger Beladung minütlich im O<sub>2</sub>-freien Abgas und bei Temperaturen um 350 °C regeneriert werden [23]. Darüberhinaus verlangen sie aufgrund der Vergiftung der Oberfläche durch Schwefel extrem schwefelarmen Kraftstoff und periodische, geruchsbelastende Regenerationsphasen im 8 h-Takt im verbrauchsungünstigen Fettbetrieb ( $\lambda < 1$ ) bei Temperaturen über 600 °C [50].

Plasmachemische Abgasnachbehandlungsmaßnahmen mit nichtthermischen Gasentladungen wie der Barrierenentladung gewinnen derzeit weltweit zunehmend an Bedeutung [27], [32], [58], [81], [99]. Der Vorteil gegenüber einer katalytischen Methode ist, daß durch die instantane Radikalerzeugung in der Entladung die Wirkung zeitgleich mit dem Motorkaltstart zugeschaltet werden kann [33]. Daher werden plasmachemische oder plasmaunterstützte Abgasnachbehandlungsmaßnahmen in Betracht gezogen, die Kohlenwasserstoffemissionen in der Motorkaltstartphase zu verringern.

Zur plasmachemischen Reduktion von Stickoxidemissionen in sauerstoffhaltigen Abgasen ist derzeit ein spezifischer elektrischer Energiebedarf um 100 eV/NO<sub>x</sub> erforderlich. Ein noch tolerabler Kraftstoffmehrverbrauch von bis zu 10 % erfordert eine Verbesserung des spezifischen Energiebedarfes auf 25 eV/NO<sub>x</sub> [45].

### 1.3 Ziele der Arbeit

In dieser Arbeit wird das Potential der Barrierenentladung zur Abgasnachbehandlung insbesondere zur plasmachemischen Oxidation von Kohlenwasserstoffen während des Motorkaltstartes durch grundlegende Untersuchungen in unterschiedlichen abgasähnlichen Gasmischungen bewertet und mit plasmachemischen Experimenten im Abgas magerbetriebener Ottomotoren verglichen. Die Eigenschaft der Barrierenentladung, chemisch reaktive Radikale bei Umgebungsbedingungen zu erzeugen, ist aus zahlreichen Arbeiten zur Ozonerzeugung bekannt [9], [16], [51]. Aufbauend auf diesen Arbeiten müssen die besonderen Randbedingungen im Abgas von Verbrennungsmotoren sowohl bei der Auslegung von Reaktoren als auch bei der plasmachemischen Radikalchemie berücksichtigt werden.

Angelehnt an die elektrische Leistungsaufnahme eines elektrisch beheizten Katalysators (EHC engl.: Electrically heated catalyst) von etwa 1,5 kW, deren Entnahme aus der Batterie technisch beherrschbar ist [28], errechnet sich für eine plasmachemische Abgasnachbehandlung eine obere Grenze der elektrischen <sup>2</sup>Energiedichte in den ersten Sekunden des MVEG III Tests von ca. 300 J/l. Für eine Umsetzung von 50 % der Kohlenwasserstoffe im Kaltstart, die dem Erreichen der kommenden Abgasnorm im Jahre 2005 entspricht, werden daher maximal 300 J/l als vertretbar angesehen.

Neben der plasmachemischen Oxidation von Kohlenwasserstoffen wird die Barrierenentladung zur plasmachemischen Reduktion von Stickoxiden in sauerstoffhaltigen Gasmischungen im Hinblick auf die Abgaszusammensetzung von magerbetriebenen direkteinspritzenden Otto-Motoren untersucht und bewertet. Zur technischen Eignung ist der bisher erreichbare spezifische Energiebedarf um 100 eV/NO<sub>x</sub> für den Fahrzeugeinsatz noch zu hoch. Deshalb sollen physikalische und technische Möglichkeiten bei der Auslegung von Reaktoren zur weiteren Wirkungsgradoptimierung bei der Radikalenerzeugung für die plasmachemische NO<sub>x</sub>-Reduktion gefunden und entwickelt werden.

Abbildung 2 zeigt eine schematische Übersicht über den Stand des Wissens der plasmachemischen Abgasnachbehandlung und die Positionierung dieser Arbeit, wobei die dunkelen Felder weitgehend bekannte Bereiche, die helleren Felder noch weitgehend unbekanntes Wissensgebiete darstellen.

---

<sup>2</sup> Energiedichte bezeichnet die elektrische Leistung pro Gasnormvolumenstrom

Im Kapitel 2 werden die Grundlagen zur Radikalerzeugung in der Barrierenentladung und zum Entladungsmechanismus erarbeitet und mit eigenen neuen Erkenntnissen zu Eigenschaften der Barrierenentladung bei Anlegen steiler Spannungsanstiege ergänzt.

Das Kapitel 3 beschreibt die technische Auslegung von Elektrodensystemen und Reaktoren unter Randbedingungen, wie dem Einsatz im motorischen Abgas oder bei Anlegen sehr schneller Spannungsanstiege. Darüber hinaus werden die verschiedenen flexiblen Elektrodengeometrien der Barrierenentladung beispielhaft dargestellt.

Synergieeffekte mit Katalysatoren	bisher nicht bekannt	teilweise untersucht	bisher nicht bekannt (Kap. 5)
Experimentelle Umsetzung im Automobil	bisher kaum umgesetzt (Kap. 3)	bisher selten umgesetzt (Kap. 4)	bisher nicht umgesetzt (Kap. 5)
Geometrieinflüsse	experimentell und theoretisch bekannt	experimentell und theoretisch untersucht	geströmt kaum untersucht (Kap. 5)
Gaszusammensetzungen	für viele Gase bekannt	experimentell und theoretisch untersucht (Kap. 4)	anwendungsbezogen untersucht (Kap. 5)
Reaktionsmechanismen	/ / / / /	experimentell und theoretisch untersucht (Kap. 4)	teilweise untersucht (Kap. 5)
Experimentelle Umsetzung steiler Spannungsanstiege	anwendungsbezogen umgesetzt (Kap. 3)	bisher selten umgesetzt (Kap. 4)	bisher nicht umgesetzt (Kap. 5)
Einflüsse des Spannungsanstiegs	anwendungsbezogen untersucht (Kap. 2)	theor. und bis ca. 200V/ns exp. untersucht (Kap. 4)	theoretisch untersucht (Kap. 5)
Entladungsmechanismus	experimentell und theoretisch bekannt (Kap. 2)	/ / / / /	/ / / / /
	Barrierenentladung	plasmachemische NO <sub>x</sub> - Reduktion	plasmachemische HC - Oxidation

Abbildung 2: Schematische Übersicht des Standes der Technik bei der plasmachemischen Abgasbehandlung und die Positionierung dieser Arbeit;

In den Kapiteln 4 und 5 werden experimentelle Ergebnisse zum plasmachemischen Abbau von Stickoxiden und zur plasmachemischen Oxidation von Kohlenwasserstoffen mit Barrierenentladungen dargestellt und bewertet. Hierbei werden durch variable Zumischung unterschiedlicher Komponenten zum Gasgemisch Gasarteinflüsse auf die plasmachemischen Produkte selektiert sowie Einflüsse von Reaktorparametern und der Form der Anregungsspannung untersucht und diskutiert. Der plasmachemische Abbau der Schadstoffe in realen Abgasen wird jeweils vergleichend herangezogen.

Das Kapitel 6 faßt die Arbeit zusammen und gibt einen Ausblick auf zukünftige Arbeiten und mögliche aussichtsreiche Entwicklungsschritte.

## 2 Plasmachemie in der Barrierentladung

Die Plasmachemie nutzt reaktive Radikale zur chemischen Stoffwandlung, die durch den erhöhten Energiegehalt eines Gases im Plasmazustand durch Dissoziation und Anregung von Molekülen gebildet werden [14]. Hierbei wird zwischen der Chemie von Plasmen im thermischen Gleichgewicht und Nichtgleichgewichtsplasmen unterschieden.

- Die Chemie in **Gleichgewichtsplasmen** findet im thermischen Gleichgewicht statt. Mit zunehmendem Gasdruck gleichen sich aufgrund der häufigen Stöße zwischen sog Schwerteilchen (Moleküle, Atome und Ionen) und Elektronen deren mittlere kinetische Energien nach der Plasmageneration immer schneller an. Die zur Reaktionsaktivierung benötigte Energie wird in Form von Wärme durch das Plasma in das Gas eingebracht. Reaktive Radikale entstehen bei hohen Gastemperaturen durch Stöße zwischen den Schwerteilchen untereinander.
- Die Chemie in **Nichtgleichgewichtsplasmen** unterscheidet sich deutlich von der thermisch aktivierten Chemie in Gasen. Hier wird die zur Dissoziation von Molekülen notwendige Aktivierungsenergie in Form von Stößen mit Elektronen hoher kinetischer Energie eingebracht. Der Begriff „Nichtgleichgewicht“ bezeichnet den Temperaturunterschied zwischen Schwerteilchen niedriger und Elektronen hoher Temperatur [18]. Die außerhalb des thermischen Gleichgewichtes durch Elektronenstoß erzeugten reaktiven Radikale reagieren mit den Reaktionspartnern in Richtung des chemischen Gleichgewichtes. Nichtgleichgewichtsplasmen werden überwiegend in Form elektrischer Gasentladungen im Niederdruckbereich, d.h. bei Gasdrücken von  $10^{-2}$  bis  $10^2$  mbar, erzeugt und, wie z.B. in der Leuchtstoffröhre, zur Lichterzeugung technisch angewendet. Ein Nichtgleichgewichtsplasma auch bei Umgebungsdruck zu generieren gelingt nur, wenn einerseits die Gasentladung erlischt, bevor die <sup>3</sup>Thermalisierung zwischen Schwerteilchen und Elektronen im Plasma abgeschlossen ist und andererseits die elektrische Stromdichte im Plasma begrenzt bleibt.

Unter den gegebenen Randbedingungen beim plasmachemischen Abbau von Schadstoffen in Verbrennungsabgasen, wie der Betrieb nahe dem Umgebungsgasdruck, dem einfachen und

---

<sup>3</sup> Die Thermalisierungszeit unter Normalbedingungen beträgt etwa 300 ns, entsprechend 10 Molekülstößen bei einer mittleren Stoßzeit von 30 ns.

kompakten Aufbau sowie einer geringen Temperaturerhöhung des Gases durch den Abgasnachbehandlungsprozeß, eignet sich besonders der Einsatz eines Nichtgleichgewichtsplasmas bei Atmosphärendruck.

Die folgenden Abschnitte behandeln die Eigenschaften der Barrierentladung, ihre Wirkungsmechanismen sowie wichtige Zeitkonstanten, die bei der Dimensionierung von Abgasreaktoren bedeutend sind.

## 2.1 Eigenschaften der Barrierentladung

Die Barrierentladung, auch dielektrisch behinderte oder stille Entladung genannt, ist neben der Koronaentladung eine Variante von Gasentladungen, die bei dem Gasdruck der Atmosphäre während der Zündphase stark nichtthermische Plasmafilamente mit hohen Elektronentemperaturen hervorruft. Die Barrierentladung unterscheidet sich von der Koronaentladung im Löschmechanismus der Entladungsfilamente, der im Fall der Koronaentladung raumladungsdominiert und im Fall der Barrierentladung oberflächenladungsdominiert ist. Technisch erzeugt werden Koronaentladungen zwischen scharfen Kanten oder Spitzen an einer Hochspannungselektrode und einer weit entfernten Gegenelektrode. Die Filamente der Barrierentladung zünden dagegen auf ein Dielektrikum, das im Entladungsspalt angeordnet ist. Die sich hierauf ansammelnden Oberflächenladungen löschen die Entladungsfilamente.

Die technische Geschichte der Barrierentladung beginnt weit vor der letzten Jahrhundertwende mit Werner von Siemens und der Ozonerzeugung [98]. Die in den letzten Jahren oftmals zitierte Renaissance der Barrierentladung [49] hängt eng zusammen mit der Entwicklung kompakter Hochleistungschaltgeneratoren [43], welche der Barrierentladung viele neue Einsatzbereiche, wie die UV-Lampen- oder Plasmadisplays sowie die Oberflächenbeschichtungs- und nun eine leistungsfähigere plasmachemische Reinigungstechnologie in Gasen und auf Oberflächen eröffnen.

Im folgenden Abschnitt werden Zünd- und Löschverhalten eines einzelnen Entladungsfilamentes und die in dieser Arbeit gefundenen Einflußmöglichkeiten hierauf zusammenhängend dargestellt. Darauf aufbauend wird das elektrische Betriebsverhalten eines Abgasentladungsektors im äußeren Stromkreis als Ensemble vieler gleichartiger Entladungsfilamente, die sich gleichmäßig im Entladungsraum verteilen, erläutert.

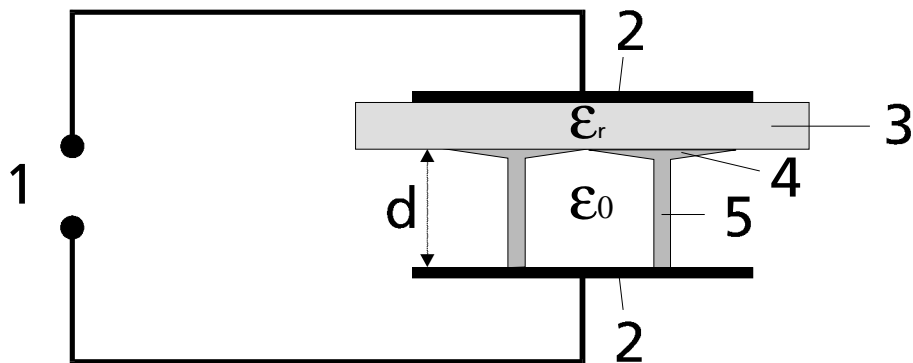


Abbildung 3: Schematische Darstellung einer Barrierentladung mit einem Dielektrikum (3) Die Anregungsspannung (1) liegt im Entladungsspalt der Weite ( $d$ ) zwischen den Metallelektroden (2) an. Die Entladungsfilamente (im Bild dunkelgrau dargestellt) (5) bilden auf dem Dielektrikum einen Fußpunkt (4) aus.

### 2.1.1 Zünd-, Entladungs- und Löschverhalten von Filamenten

#### Zündung

In kleinen elektrischen Feldern fließt zunächst ein schwacher Strom, der auf äußere natürliche Ionisierungsquellen zurückgeht. Mit ansteigender elektrischer Feldstärke vermehren sich die Ladungsträger durch Stoßionisation der Elektronen lawinenartig entlang der Entladungsstrecke:

$$N = N_0 \exp(\alpha x) \quad (1)$$

$N$  : Elektronenzahl

$\alpha$  : 1. Townsendscher Ionisierungskoeffizient, pro Längeneinheit erzeugte Elektronen

$x$  : Entladungsstrecke  $0 < x < d$

$d$  : Entladungsspaltabstand, auch Schlagweite genannt

Zu einem elektrischen Durchschlag in Gasen kommt es, wenn jeder Ladungsträger, der an den Elektroden oder durch Rekombination im Volumen verlorengeht, wieder ersetzt wird. Nach Townsend lautet diese Gleichgewichtsbedingung für das Zünden einer selbständigen Gasentladung:

$$\gamma(\exp(\alpha d) - 1) \geq 1 \quad (2)$$

$\gamma$  : 2. Townsend-Koeffizient; Erzeugung sekundärer Elektronen durch Photoionisation und Elektrodenemission ( $\gamma = 0.020$  in Luft bei Eisenelektroden)

Da der erste Townsend-Koeffizient für eine Gasart nur eine Funktion der reduzierten elektrischen Feldstärke ist  $\alpha(E/n)$ , hängt die Zündspannung  $U_z = E_z/d$  in einer planparallelen Elektrodenanordnung von dem Produkt aus Teilchendichte und Entladungsspaltabstand  $nd$ , oder bei konstanter Temperatur, vom Produkt aus Gasdruck und Spaltweite  $pd$  ab.

Die Verläufe der Zündspannungen verschiedener Gase über  $pd$  werden Paschenkurven genannt. Sie gelten für parallele und unendlich ausgedehnte, ebene Elektrodenanordnungen und für einen separaten Entladungspuls. Bei Atmosphärendruck und bei Spaltabständen im Bereich einiger Millimeter zeigen die Paschenkurven einen linearen Anstieg der Zündspannung vom Parameter  $pd$ .

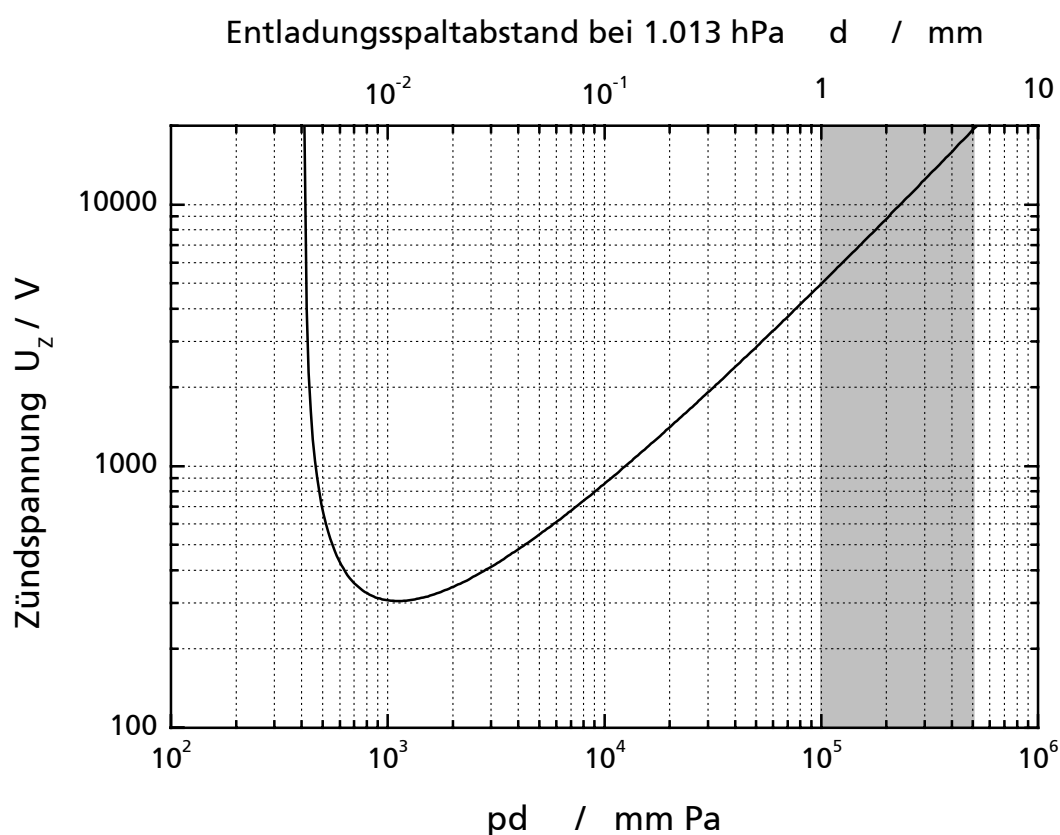


Abbildung 4: Beispiel einer Paschenkurve für Luft; Bei einem Druck von 1.013 hPa und Spaltabständen zwischen 1 und 5 mm ergibt sich ein nahezu linearer Anstieg der statischen Zündspannung über dem Produkt aus  $pd$  [35].

Eine durch künstliche Ionisierungsquellen über die natürliche Ionisierung von etwa  $10^2$ - $10^3 \text{ cm}^{-3}$  [42] hinausgehende Ionendichte, bewirkt eine Zündung bei geringerer Feldstärke [3].

Im Generationsmechanismus bei Atmosphärendruck schwillt die Zahl der Elektronen schnell auf über  $N = \exp(\alpha d) = 10^8$  an. In diesem Fall wird das äußere elektrische Feld durch Raumladungen,

die sich wegen der im Gegensatz zu Ionen höheren Elektronenbeweglichkeit ausbilden, in Richtung der äußeren Anode abgeschirmt und in Richtung der äußeren Kathode verstärkt. Der Generationsmechanismus entwickelt sich nach der kritischen Entladungslänge  $x_{cr} > 18/\alpha$  vom Townsend- zum Streamermechanismus [61]. Eine typische kritische Länge bei Umgebungsbedingungen beträgt etwa  $450 \mu\text{m}$ .

Der Kopf eines positiven Streamers bewegt sich wie eine Schockwelle als Maximum der elektrischen Feldstärke von etwa  $100 \text{ kV/cm}$  zur äußeren Kathode [52],[70]. Diese am Streamerkopf vorherrschende hohe lokale elektrische Feldstärke zündet, initiiert durch UV-Photonen, kleinere Tochterlawinen, die ihrerseits aber in Richtung Streamerkopf driften.

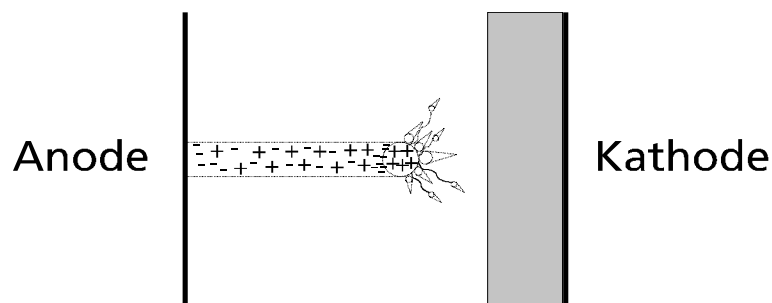


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Ausbreitungsmechanismus eines positiven Streamers. Der Streamerkopf driftet umgeben von Tochterlawinen in Richtung Kathode. Zur besseren Übersicht wurde der Streamer im Vergleich zum Spaltabstand vergrößert dargestellt.

## Entladung

Der elektrische Durchschlag erfolgt nach wenigen ns, wenn der Streamerkopf die äußere Kathode erreicht. Zu diesem Zeitpunkt entsteht ein leitfähiger Kanal [36], der als transiente Glimmentladung [15] mit einer Elektronendichte von ca.  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  [16] charakterisiert werden kann.

Nachdem der Durchschlag erfolgt ist, bildet sich der abschließende Verlauf der Filamententladung verschiedenartig an den beiden Polen und zusätzlich abhängig davon aus, welche der Elektroden dielektrisch behindert sind:

<sup>4</sup>  $\alpha = 3840 \text{ cm}^{-1}$  bei  $E_z/n = 3 \text{ kV} / (0,1 \text{ cm} \cdot 2,4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3})$ ; aus [3]



**Kathode**

- Handelt es sich kathodenseitig um eine freie Metallelektrode, kommt es zu einem Kathodenfallraum, der typischerweise in der Größenordnung der freien Weglänge liegt und bei Atmosphärendruck auf wenige  $\mu\text{m}$  begrenzt ist. Die Ladungsträger können aus der Elektrode aufgenommen werden und in den nun leitfähigen Kanal fließen.
- Bei kathodenseitigem Dielektrikum trifft der positive Streamer auf die Oberfläche. Da die schnell beweglichen Elektronen in Richtung Anode driften, bildet sich kreisförmig eine radial nach innen gerichtete Komponente des elektrischen Feldes aus, die nun kleine, sehr viele positive Streamer entlang der Oberfläche des Dielektrikums hervorruft. (vgl. Abbildung 6 rechts)

**Anode**

- Im Fall einer metallischen Anode können sich die im elektrischen Feld hinter dem Streamerkopf befindlichen Elektronen in Richtung Anode bewegen und ungehindert abfließen. Es bildet sich keine Kanalaufweitung in Form eines Fußpunktes aus.
- Bei anodischem Dielektrikum sammeln sich auf dem Dielektrikum Elektronen als Oberflächenladungen an, die das von außen angelegte elektrische Feld abschirmen. Die hierdurch entstandene radial nach außen gerichtete Komponente des elektrischen Feldes verursacht eine homogen erscheinende Gleitentladung auf der Oberfläche des Dielektrikums (vgl. Abbildung 6 links), so daß weitere Elektronen bis zur Feldabschirmung nachfließen können.

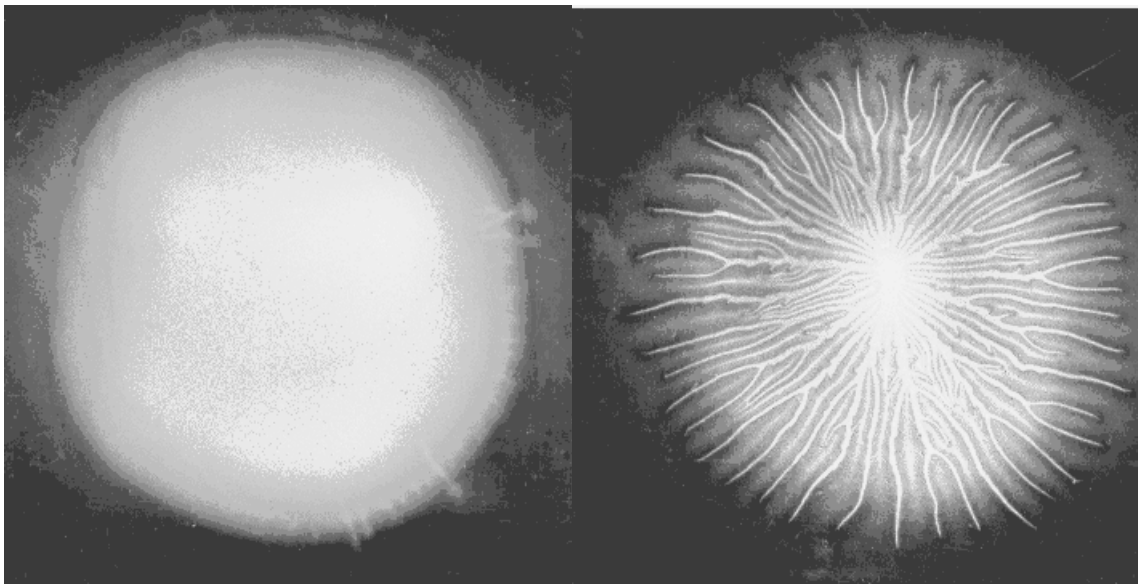


Abbildung 6: Oberflächenentladung eines Entladungsfilamentes auf dem Dielektrikum axial in Richtung Filament aufgenommen; (Perspektive von unten durch das Dielektrikum)  
**links:** Die auftreffenden Elektronen bilden auf anodischem Dielektrikum einen homogenen Fußpunkt aus. **rechts:** Positive Streamer, auch als Lichtenberg-Figuren bekannt, entwickeln sich auf der Oberfläche des kathodischen Dielektrikums [25].

### Löschung und Rekombination der Ladungsträger

Die Entladung erlischt, sobald das äußere elektrische Feld im Entladungskanal aufgrund der Oberflächenladungen, die sich während der Entladungsphase auf dem Dielektrikum ansammeln, bis unter die Löschfeldstärke abgeschirmt ist.

Der Ladungsübertrag im Filament ist dabei abhängig von der Gasart, der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_r$  des Dielektrikums und proportional zum Entladungsspalt. Die Größe der Fußpunktfläche ist ein Indiz für die übertragene Ladungsmenge [90], d.h. je kleiner die Fußpunktfläche bleibt, desto weniger Ladungen werden zur Feldabschirmung über dem Entladungsfilamentquerschnitt aufgewendet. Normalerweise liegt der Fußpunktradius in der Größenordnung der doppelten Entladungsspaltweite  $d$  [93]. Eine Abweichung von dieser Erfahrung wurde in dieser Arbeit durch Anwendung steiler Pulsspannungen gefunden (vgl. Abschnitt 2.1.2).

Die sog. Selbstterminierung eines Entladungsfilamentes bestimmt die für nichtthermische plasmachemische Prozesse erforderlichen Eigenschaften, einerseits aufgrund der kurzzeitigen Entladungsdauern von 5 ns bis zu 100 ns [2] und andererseits aufgrund der geringen Stromdichte in den Entladungsfilamenten, die durch den Verschiebungsstrom im Dielektrikum begrenzt ist [15].

Nach dem Verlöschen des Entladungsfilamentes rekombinieren zunächst die Ladungsträger im Gasvolumen. Die Elektronendichte sinkt dabei von  $n_e(0) = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  [16] in einer mittleren Rekombinationszeit  ${}^5\tau_R = (\alpha_0 n_e(0))^{-1}$  von etwa 10 ns. Bis die natürliche Elektronendichte von ca.  $10^2 - 10^3 \text{ cm}^{-3}$  wieder erreicht ist, dauert es in Luft aber bis zu einigen 100  $\mu\text{s}$ . Hierbei werden durch dissoziative Rekombination auch Radikale gebildet [14].

Oberflächenladungen, die sich innerhalb einer Spannungshalbwelle auf dem Dielektrikum ansammeln, klingen über Diffusionsprozesse ionisierter Moleküle langsamer ab, als Ladungsträger im Volumen. Bei Normalbedingungen dauert es etwa  ${}^650 \text{ ms}$  bis sich eine punktförmige Ladungsverteilung bis auf eine Fläche mit 1 mm Radius aufgeweitet hat. Da die Oberflächenladungen die Zündung neuer Filamente nach der Spannungsumkehr massiv begünstigen, zeigt die Barrierenentladung in ungeströmten Gasen häufig ein über viele Spannungsperioden selbstorganisiertes, festes Entladungsbild [71]. In geströmten Gasen wird im Plattenreaktor ein „Mitwandern“ von Filamenten beobachtet, was durch eine gezielte Strukturierung der Elektroden (vgl. Abschnitt 3.3) aber verhindert werden kann.

### 2.1.2 Einfluß der Spannungssteilheit auf die Zündfeldstärke und Filamentierung

Zur Aktivierung von plasmachemischen Reaktionen müssen zuvor kovalente Molekülbindungen mit Bindungsenergien von einigen eV aufgebrochen werden (vgl. Abschnitt 2.2). Für eine effiziente Plasmachemie ist häufig eine möglichst hohe mittlere Elektronenenergie vorteilhaft (Abbildung 15). Im folgenden Abschnitt werden zwei entladungsphysikalische Phänomene der Barrierenentladung dargestellt, welche durch die elektrische Anregung mit sehr steilen Spannungsanstiegen auftreten: Die Abhängigkeit der Zündspannung von der Spannungsanstiegszeit und den in dieser Arbeit durch Anregung mit steilen Spannungsanstiegen gefundenen Einfluß auf die Filamentierung und die Fußpunktausdehnung der Entladungsfilamente.

---

<sup>5</sup>  $\alpha_0 = 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{s}$  [91]

<sup>6</sup> gaskinetischer Diffusionskoeffizient von Stickstoff bei Umgebungsbedingungen:  $D = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$

## Zündfeldstärke

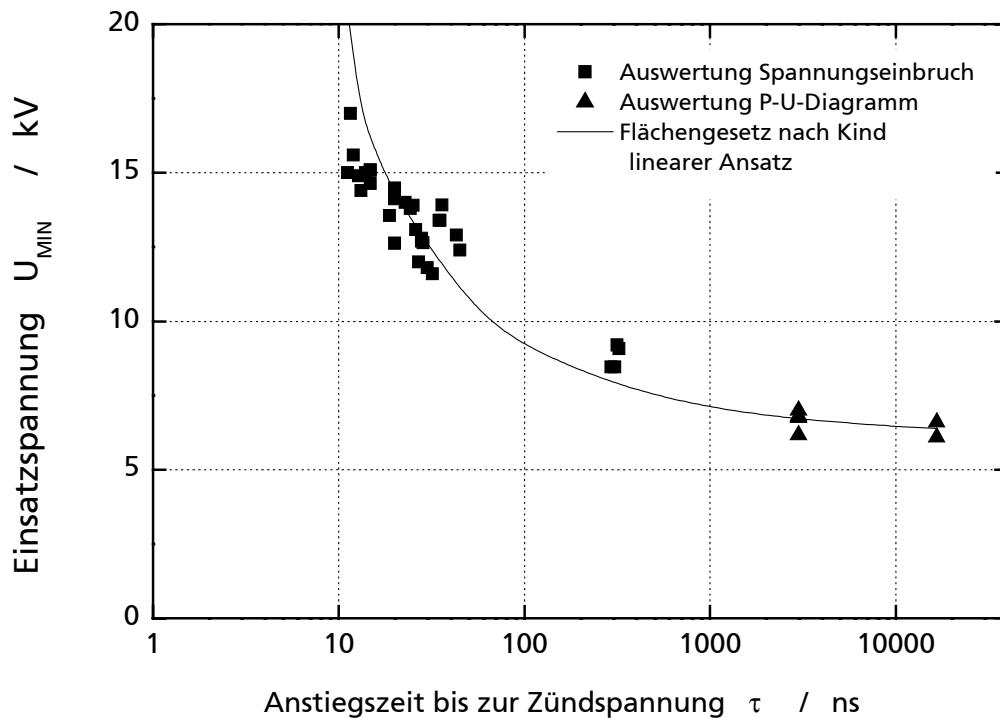


Abbildung 7: Verlauf der Einsatzspannung der Barrierentladung in ungeströmter Luft bei einer Schlagweite von 1,5 mm und einer Repetitionsfrequenz von 1 kHz in Abhängigkeit der Spannungsanstiegszeit. Im Vergleich: Der sich ergebende Zündspannungsverlauf mit dem Flächengesetz von Kind [42]. (Auswertemethoden und Flächengesetz vgl. Anhang B). Die Entladungsdauer einzelner Entladungsfilamente liegen im Bereich zwischen 10 ns und 100 ns.

Die Zündfeldstärke in den Filamenten einer Barrierentladung ist proportional zur mittleren Elektronenenergie [17]. Den Einfluß der Spannungsteilheit auf die Einsatzspannung, respektive Zündfeldstärke, zeigen Messungen mit unterschiedlichen Hochspannungsgeneratoren und Pulsspannungsquellen an einem Koaxialreaktor mit 1,5 mm Entladungsspaltabstand in ungeströmter Luft (Abbildung 7).

Bei einem Spaltabstand von 1,5 mm und einer Repetitionsfrequenz von 1 kHz wird mit kurzzeitigen Spannungsanstiegen die Zündspannung deutlich angehoben. Da die Zündung einer Gasentladung mit einem statistischen Prozeß nach der Entladeverzugszeit startet [3], steigt bei einem steilem Spannungsanstieg die Zündfeldstärke während der statistischen Zündverzögerung bis weit oberhalb der statischen Zündspannung an, die durch die Paschenkurve (Abbildung 4) beschrieben wird. Die

Entladeverzugszeit  $t_v$  setzt sich zusammen aus der statistischen Streuzeit  $t_s$  und der Aufbauzeit  $t_a$ ,  $t_v = t_s + t_a$ . Die Streuzeit (10 ns-20 ns) beschreibt die Zufälligkeit, mit der eine ausreichende Anfangselektronendichte zur Verfügung steht. Die Aufbauzeit umfaßt die zeitliche Entwicklung der Entladung von der Elektronenlawine bis zur transienten Glimmentladung und hängt von der Feldgeometrie, der Entladungsspaltweite und dem Anteil der Spannungsamplitude oberhalb der statischen Zündspannung ab [37].

Die durchgezogene Linie ergibt sich unter der vereinfachten Annahme eines linearen Spannungsanstieges mit dem empirischen Flächengesetz nach Kind (vgl. Anhang B).

### Filamentierung

In einem Entladungsfilament besitzen die wenigen ersten Elektronen, die während des Gasdurchbruchs im Streamerkopf starten, die höchsten Elektronenenergien [73]. Nachdem der elektrische Widerstand im Entladungskanal nach wenigen 10 ns beim Übergang zur transienten Glimmentladung stark abgefallen ist, sinkt auch die mittlere Elektronenenergie um etwa eine Größenordnung [93] und der nun folgende größte Anteil des Entladungsstromes wird von Elektronen niedrigerer kinetischer Energien getragen. Wegen ihrer hohen Dichte sind diese Elektronen in der Summe, wenn auch mit geringerem Wirkungsgrad, immer noch chemisch aktiv [9].

Gelingt es aber, die Fußpunktfläche (Abbildung 6) eines Entladungsfilamentes zu verkleinern, so ist dies ein Indiz für ein Erreichen der Löschfeldstärke bei verringertem Ladungsübertrag und damit ein verringerter Anteil niederenergetischer Elektronen. Diesem gedanklichen Ansatz folgend kann daher die mittlere Elektronenenergie bei gleicher eingesetzter elektrischer Energie erhöht werden. Für die Plasmachemie wäre demnach ein Entladungsbild mit dicht verteilten Filamenten und kleiner Fußpunktfläche vorteilhaft.

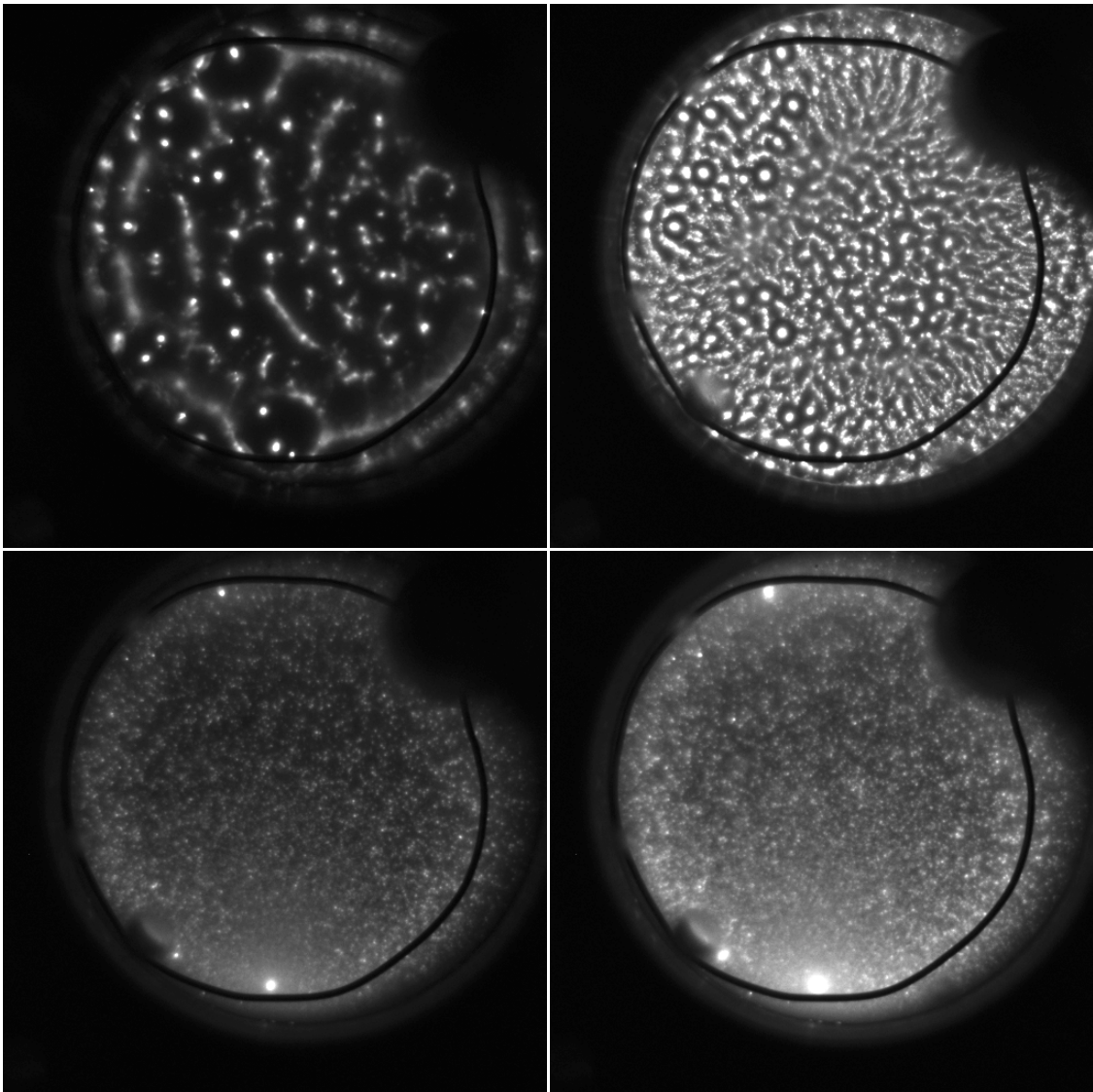


Abbildung 8: Aufnahmen von Entladungsfilamenten einer <sup>7</sup>Barrierentladung in ungeströmter Luft belichtet über ca. 40 Entladungspulse bei einer Frequenz von 400 Hz und 1,5 mm Entladungsspaltweite; Mit höherer Spannungsamplitude (rechts) verdichten sich die Filamente; **Oben:** Spannungsanstiege im Bereich einer  $\mu\text{s}$ ; **Unten:** Spannungsanstiege im Bereich von 5 ns; Durch die zeitgleiche, dichte Zündung der Filamente lassen sich die Fußpunktflächen deutlich verkleinern.

Die in Abbildung 8 dargestellte deutlich verkleinerte Fußpunktfläche der Entladungsfilamente bei Spannungsanstiegszeiten unterhalb der Filamentlebensdauer ergibt sich aufgrund zweier sich möglicherweise überlagernder Effekte.

---

<sup>7</sup>  $U_{\text{MAX}}$ : 12,9 kV oben links; 23,1 kV oben rechts; 23,3 kV unten links (wegen höherer Einsatzspannung größer als oben); 25,5 kV unten rechts / transparente HV Elektrode: Wasser / A = 28,27 cm<sup>2</sup>

- Aus der engen zeitlichen Kopplung der Zündung bei großer Zündspannungsüberhöhung resultiert, daß alle Filamente im Entladungsreaktor gezwungen werden, bei nahezu dreifacher Zündfeldstärke (Abbildung 7) sehr dicht und praktisch zeitgleich zu zünden. Radiale elektrische Feldkräfte dicht benachbarter Filamente begrenzen ein weiteres Ausbreiten der Fußpunkte und verringern damit netto den Ladungsübertrag pro Filament. Filamententladungen bei längeren Spannungsanstiegszeiten verteilen sich zeitlich auf den gesamten Spannungsanstieg oberhalb der Zündspannung (Abbildung 10). Die pro Zeiteinheit auf die Entladungsfläche bezogene Dichte der Filamente ist geringer als bei steilen Spannungsanstiegen. Jedem Filament steht demnach ein größerer Anteil der Kapazität des Dielektrikums zur Aufladung zur Verfügung. Dies hat schließlich zur Folge, daß die Dichte der Filamente im Reaktor insgesamt kleiner bleibt.
- Berechnete Streamergeschwindigkeiten im beidseitig dielektrischen Plattenreaktor mit einer Entladungsspaltweite von 1,65 mm zeigen einen Abfall von  $1.2 \cdot 10^6$  m/s auf  $1 \cdot 10^5$  m/s innerhalb weniger Nanosekunden beim Übergang zur Oberflächengleitentladung. Dieser Effekt wird mit zunehmender Zündfeldstärke noch verstärkt [93]. Das im Vergleich zur Volumenentladung langsamere Abfließen der Ladungen in den Filamentfußpunkt bewirkt einen Ladungsstau und damit ebenfalls ein Erreichen der Löschfeldstärke bei kleinerem Ladungsübertrag.

Bei separaten Einzelfilamenten ist die im Filament übertragene Ladungsmenge im numerischen Modell überraschenderweise unabhängig von der reduzierten Feldstärke [15], so daß davon ausgegangen werden kann, daß zur vollständigen Abschirmung des elektrischen Feldes im Filamentvolumen trotz höherer Zündfeldstärke keine größere Ladungsmenge notwendig ist. Dies hat wiederum unmittelbar zur Folge, daß sich die im Reaktor gespeicherte Energie in einer höheren Filamentdichte äußert.

Mit der Anregung der Barrierenentladung durch steile Spannungsanstiege steht zusammenfassend ein Instrument zur Verfügung, einerseits die Zündfeldstärke deutlich anzuheben und andererseits den Anteil niederenergetischer Elektronen, angezeigt durch die verkleinerte Filamentfußpunktfläche, zu verringern. Beide Eigenschaften erhöhen die mittlere Elektronenenergie. Der Einfluß von Zündspannung und mittlerer Energie der Elektronen auf die Radikalerzeugung wird im Abschnitt 2.2 dargestellt.

### 2.1.3 Elektrisches Betriebsverhalten der Barrierentladung

Aufbauend auf den Eigenschaften eines einzelnen Entladungsfilamentes, der Zündung bei Erreichen der Zündfeldstärke, der Selbstterminierung nach Abschirmung des außen angelegten elektrischen Feldes, und der lokalen Begrenzung, läßt sich nun das elektrische Betriebsverhalten eines gesamten plasmachemischen Reaktors als Ensemble vieler gleichartiger Einzelfilamente im äußeren Stromkreis herleiten.

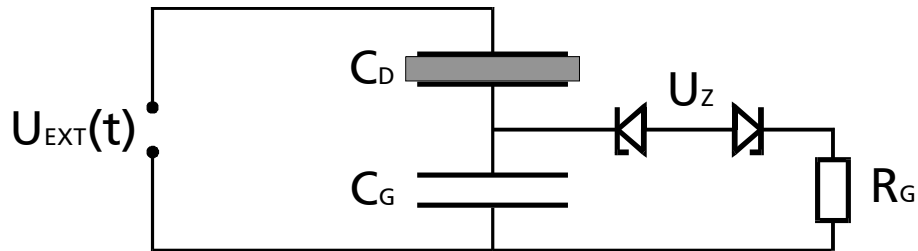


Abbildung 9: Ersatzschaltbild des Barrierentladungsreaktors im Anregungskreis. Die Barrierentladung ist eine Reihenschaltung der Kapazität des Dielektrikums  $C_D$  und des Entladungsspalt  $C_G$ . Nach Erreichen der Zündspannung  $U_Z$  steigt die Spannung im Entladungsspalt nicht weiter an. Dieser Zusammenhang wird schematisch durch Zenerdioden dargestellt. Entladungsfilamente kommen nur während der Spannungsanstiege vor.

### Zenerdiodenverhalten der Barrierentladung

Bei Anlegen einer ansteigenden Spannung an den Entladungsreaktor zündet zunächst, wie in Abschnitt 2.1.1 beschrieben, ein Filament an einer bevorzugten Stelle. Wenn die Anstiegszeit des elektrischen Feldes sehr viel länger als die Entladungsdauer ist, bricht das elektrische Feld über dem Filamentquerschnitt ein, und das Filament erlischt. Dabei wird eine kleine Ladungsportion von etwa  $Q_{FIL} = \pm 0,1$  nC (je nach Polarität, 1 mm Entladungsspaltabstand) durch den Spalt auf den Teil des Dielektrikums transportiert, der vom Filamentfußpunkt erfaßt wird ( $C_{FIL}$ ). Die Spannung  $U_{INT}$  nimmt um den Betrag  $\Delta U = Q_{FIL} / C_{FIL}$  ab. Wird die Zündspannung im Entladungsspalt hierdurch wieder unterschritten, kommen keine Entladungsfilamente mehr hinzu. Erst bei weiterer Erhöhung der Anregungsspannung um den Wert  $dU$  treten an anderen Stellen weitere gleichartige Filamente auf bis schließlich der gesamte Reaktor homogen verteilt mit Entladungsfilamenten belegt ist (vgl. Abbildung 8). Hierbei wird über die gesamte Reaktorfläche die Ladung  $dQ$  durch den Entladungsspalt transportiert. Aufgrund dieses Verhaltens läßt sich die näherungsweise gültige Annahme ableiten, daß die elektrische Spannung über dem Entladungsspalt die Zündspannung nicht übersteigen kann [48]. Ferner bedeutet dies, daß Entladungsfilamente nur im Spannungsanstieg einer beliebig geformten Spannungskurve oberhalb der Einsatzspannung auftreten können.



Im Fall einer sinusförmigen Anregungsspannung kommen daher pro Periode intermittierend zwei Entladungsphasen vor.

Im Fall des Pulsreaktors mit dem sehr steilen Spannungsanstieg von 5 kV/ns ist das Ersatzschaltbild in Abbildung 9 aufgrund der filamentären Entladung (Abbildung 8, unten) im Prinzip immer noch gültig, wenn auch die Zündspannung  $U_Z$  deutlich erhöht ist. Der schnelle Zusammenbruch der äußeren Spannung  $U_{EXT}$  und ein eingeschränkter Ladungsnachfluß nach der schnellen Zündung verhindern aber die reine Zenerdiodencharakteristik mit gleichbleibender interner Spannung  $U_{INT}$  der Entladung wie bei der Sinusanregung (Abbildung 10). Der gesamte Reaktor zündet hier nahezu zeitgleich.

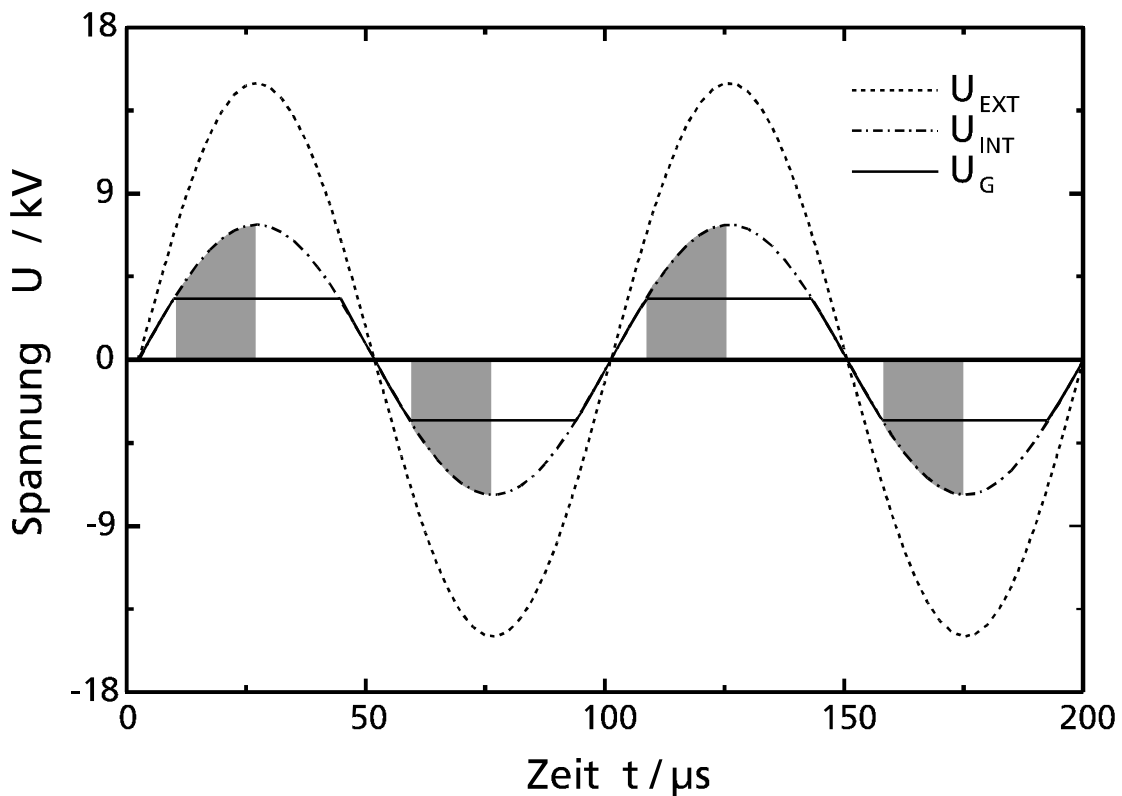


Abbildung 10: Simulierter Verlauf einer sinusförmigen Anregungsspannung:  $U_{EXT}$ , ein sich ohne Entladungen durch kapazitive Teilung ergebender Spannungsverlauf über dem Entladungsspalt  $U_{INT}$  und ein sich mit Entladungsfilamenten ergebender Spannungsverlauf im Entladungsspalt  $U_G$ . Phasen, in denen Entladungsfilamente auftreten, sind grau hinterlegt. Zündspannung  $U_Z = 3,3$  kV;

### Kenngrößen eines Entladungsreaktors

Die Maschenregel, angewendet auf den ungezündeten Reaktor (vgl. Abbildung 9), ergibt:

$$U_{EXT} + \frac{Q}{C_G} + \frac{Q}{C_D} = 0 \quad (3)$$

Durch die Zündung wird die Ladungsmenge  $dQ$  durch den gesamten Entladungsspalt auf das Dielektrikum transportiert:

$$U_{EXT} + \frac{Q - dQ}{C_G} + \frac{Q + dQ}{C_D} = 0 \quad (4)$$

Diese ist so groß, daß die Spannung über dem Entladungsspalt  $U_G$  insgesamt die Zündspannung  $U_Z$  nicht überschreitet.

$$U_Z \stackrel{!}{=} \frac{Q - dQ}{C_G} \quad (5)$$

Die im Entladungsspalt umgesetzte elektrische Energie ist demnach das Produkt aus der durch den Spalt transportierten Ladung  $dQ$  und der Zündspannung  $U_Z$  :

$$E = U_Z \, 2dQ \quad (6)$$

Da nach der vorherigen Halbwelle Oberflächenladungen auf dem Dielektrikum gespeichert sind, und diese Ladungen in der aktuellen Zündphase ebenfalls bei der Zündspannung durch den Entladungsspalt fließen, kommt noch ein Faktor zwei zur Gesamtenergie hinzu. Die im Entladungsspalt verbrauchte elektrische Leistung, die der Energie  $E$  zweimal pro Spannungsperiode entspricht, beträgt dann:

$$P_{BE} = 4fU_Z dQ \quad (7)$$

Die an der Hochspannungselektrode meßbare, äußere Einsatzspannung ist  $U_{MIN}$  :

$$U_{MIN} = \left(1 + \frac{C_G}{C_D}\right) U_Z \quad (8)$$

Hiermit ergibt sich die Leistungsformel:

$$P_{BE} = 4fC_D \frac{U_{MIN}}{1 + \frac{C_G}{C_D}} (U_{EXT} - U_{MIN}) \quad (9)$$

Dieser zuerst von Manley [64] gefundene, lineare Zusammenhang der elektrischen Leistung in der Barrierentladung mit der Amplitude der außen angelegten Anregungsspannung  $U_{EXT}$  folgt direkt aus der Annahme, daß die Spannung im Entladungskanal die Zündspannung nicht übersteigen kann. Eine weitere Erhöhung der Anregungsspannung äußert sich in einer höheren Filamentdichte im Entladungsspalt, die physikalisch einen höheren Stromfluß bei der konstanten Zündspannung  $U_Z$  darstellt. Die Leistungsformel stellt ein wichtiges Instrument zur Auslegung und Charakterisierung von Entladungsreaktoren dar.

Die Herleitung macht bis auf den Spannungsanstieg, der hierfür nicht zu steil sein darf, keine Annahmen über die Form der Anregungsspannung. Die Leistung ist demnach nur abhängig von der Anregungsfrequenz  $f$ , der äußeren Einsatzspannung  $U_{MIN}$  und von geometrischen Größen, wie der Kapazität des Entladungsspalt  $C_G$ , des Dielektrikums  $C_D$  sowie von der Amplitude der Anregungsspannung  $U_{EXT}$ . Im Fall steiler Spannungsanstiege findet der Ladungsübertrag aufgrund der Zündspannungsüberhöhung nicht zwingend bei einer konstanten Zündspannung  $U_Z$  statt. Dennoch ergibt sich auch hier eine Filamentierung und damit verbunden eine lineare Abhängigkeit der Wirkleistung von der Amplitude der Anregungsspannung.

Im elektrischen Betriebsverhalten der Barrierentladung äußert sich auch der prinzipielle Unterschied zur physikalisch verwandten Koronaentladung, die eine kubische Spannungsabhängigkeit von der Leistung aufweist  $P = \text{const } U_{EXT}^2 ( U_{EXT} - U_{MIN} )$  [91].

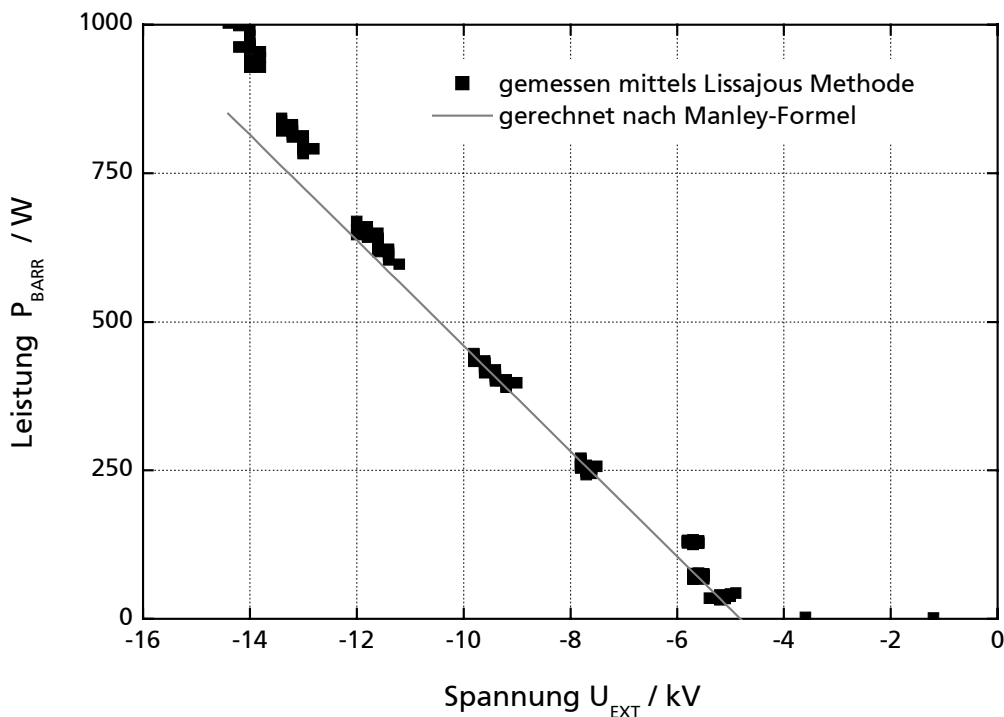


Abbildung 11: Vergleich gemessener elektrischer Leistung in der Barrierentladung mit der durch die Manley-Formel berechneten Leistung;  $U_{MIN} = 4.82$  kV,  $f = 22$  kHz,  $1+C_G/C_D = 2.316$ ,  $C_D = 487$  pF bei negativer Spannungsamplitude. Die Abweichungen bei hohen Spannungsamplituden werden durch zusätzliche Koronaentladungen am Elektrodenrand verursacht.

## 2.2 Erzeugung von Radikalen

Die Energie, die in der Entladung eines Einzelfilamentes freigesetzt wird (Abschnitt 2.1.1), wird zunächst fast ausschließlich in Form kinetischer Energie von Elektronen umgesetzt [45], da Teilchen mit stark unterschiedlichen Massen (z.B. das Elektron und das  $N_2$ -Molekül) beim elastischen Stoß nahezu keine Energie austauschen können.

Anders ist es beim inelastischen Stoß. Durch die hohe mittlere kinetische Energie der Elektronen im nichtthermischen Plasma der Barrierentladung, können diese sehr effizient Moleküle anregen, ionisieren und dissoziieren. Der Anteil des Energieübertrages an inelastischen Stößen nimmt mit ansteigender reduzierter Zündfeldstärke  $E/n$  zu (Abbildung 12).

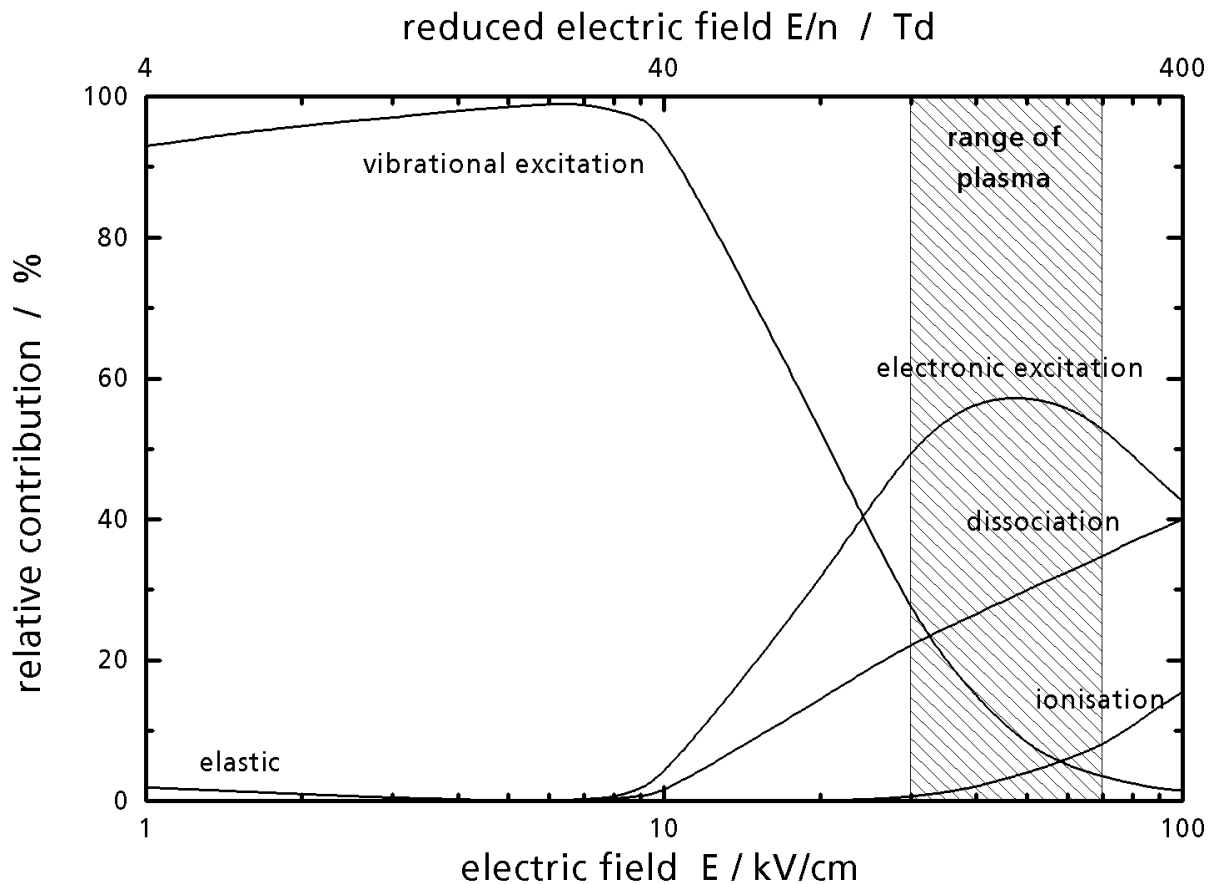


Abbildung 12: Energieübertrag der Elektronen bei Stoß mit Molekülen in Luft unter Normalbedingungen. Im Bereich niedriger Zündfeldstärken dominieren elastische Streuung und Vibrationsanregung. Im typischen Bereich für Barrierenentladungen nimmt der Anteil an Ionisation und Dissoziation von Molekülen mit ansteigenden Zündfeldstärken zu [76].

Die bei der Moleküldissoziation im Plasma entstehenden Bruchstücke werden Radikale genannt. Zum Radikalbegriff gibt es zwei Definitionen [89]:

1. *Radikale sind Atomgruppen mit ungepaarten Elektronen.* In physikalischer Nomenklatur besitzen Radikale also einen nichtverschwindenden Gesamtspin ( $S \neq 0$ ). Diese Definition schließt auch Moleküle wie  $O_2$ ,  $NO$  oder  $NO_2$  ein, die als nicht besonders reaktiv angesehen werden.
2. *Radikale sind (kurzlebige) Atomgruppen, welche die Rolle von Elementen spielen und sich wie Elemente untereinander verbinden können.*

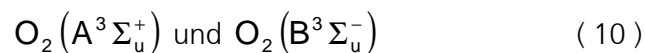
Die zweite Definition ist physikalisch weniger scharf, entspricht aber dem geläufigeren Radikalbegriff. Die direkten Dissoziationsprozesse und die zur Dissoziation führenden Anregungsprozesse von Molekülen werden in der Plasmachemie zur Radikalerzeugung ausgenutzt. In der Prozeßführung

der Plasmachemie wird elektrische Energie über Elektronenstoß zu chemischer Energie gewandelt, die kurzzeitig von Radikalen getragen wird, und schließlich die gewünschten chemischen Reaktionen auslöst.

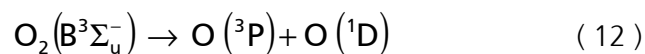
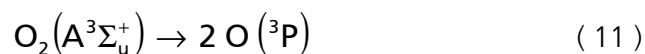
### 2.2.1 Dissoziation von Sauerstoffmolekülen

Zur Umsetzung von Kohlenwasserstoffen in unschädliche Produkte müssen diese oxidiert werden. Eine direkte Spaltung eines Kohlenwasserstoffmoleküls führt zwar zu einer höheren Reaktivität, nicht aber zur eigentlichen Verringerung der Summe der Kohlenwasserstoffe. Die gewünschten plasmachemisch zu erzeugenden reaktiven Radikale und Ionen sind Oxidationsmittel, wie atomarer Sauerstoff ( $O$ ,  $O^+$ ,  $O^-$ ) oder das Hydroxyl-Radikal ( $HO$ ,  $HO^+$ ,  $HO^-$ ). Diese sind die entscheidenden Ausgangsstoffe zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen bei niedrigen Gastemperaturen, wie sie im Nichtgleichgewichtsplasma der Barrierenentladung herrschen.

Die Dissoziation von Sauerstoff erfolgt durch Anregung in die elektronischen Zustände:



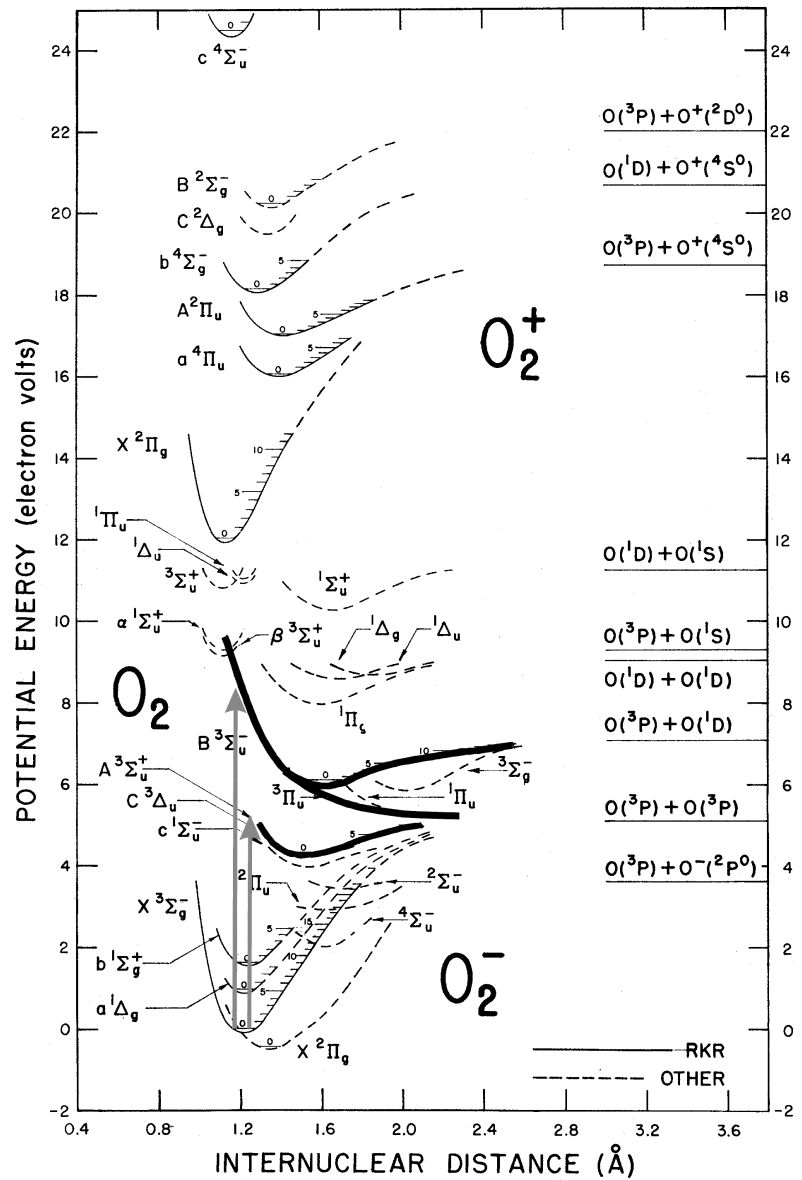
Das Molekül wird durch Elektronenstoß nach dem Franck-Condon-Prinzip [26] vertikal angeregt [38]. Dies bedeutet, daß sich der Atomkernabstand während des kurzzeitigen elektronischen Anregungsprozesses nicht ändern kann. Da sich der Atomkernabstand beider elektronischer Zustände aber unterscheidet, ist der angeregte elektronische Zustand daher zunächst hoch vibrationsangeregt, und das Molekül zerfällt:



Darüberhinaus sind auch Interbandübergänge in den antibindenden, repulsiven Zustand  $\Pi_u$  möglich. Die elektronische Anregung in einen bindenden Zustand mit anschließendem Interbandübergang in einen antibindenden Zustand wird als Prädissoziation bezeichnet [34].

Abbildung 13:

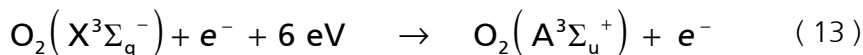
Termschema von molekularem Sauerstoff [53]; Die nichtbindenden Zustände von  $O_2$   $A^3\Sigma_u^+$  und  $B^3\Sigma_u^-$  können durch Elektronenstoß, durch Stöße mit metastabil angeregten Stickstoffmolekülen  $N_2$   $A^3\Sigma_u^+$  (6.16 eV) oder durch UV-Photonen angeregt werden.



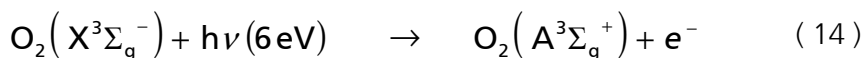
### Anregungsprozesse

Die erforderliche Energie zur Anregung von  $O_2$  in der Barrierenentladung wird größtenteils

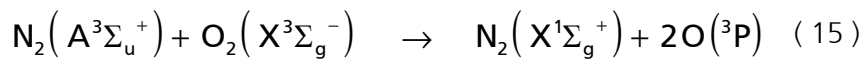
- durch Stöße mit Elektronen von mindesten 6 eV kinetischer Energie,



- durch UV-Photonen unterhalb 200 nm Wellenlänge

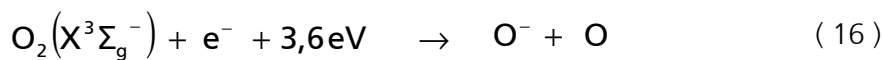


- und durch Stöße mit metastabil [62] angeregten Stickstoffmolekülen  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  übertragen.



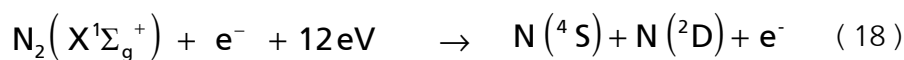
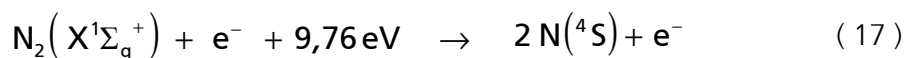
Es wird vermutet, daß noch vier weitere energetisch höhere Zustände des Stickstoffmoleküls nahezu vollständig in den metastabilen Zustand  $A^3\Sigma_u^+$  relaxieren [1],[87].

Neben der Sauerstoffdissoziation über angeregte Zustände ist das dissoziative Attachement [91], d.h. die Elektronenanlagerung an das elektronegative  $O_2$ -Molekül mit anschließender Spaltung ein weiterer möglicher Spaltungsprozeß. Das Sauerstoffmolekül wird zum Hyperoxid-Ion reduziert. Hierbei wird ein bindendes  $\pi^*$ -Orbital besetzt und die kovalente Bindung geschwächt, so daß nun ein deutlich kleinerer Energieübertrag zur Dissoziation ausreicht (Abbildung 13).



### 2.2.2 Dissoziation von Stickstoffmolekülen

Das primäre Ziel der plasmachemischen Umsetzung von Stickoxiden ist die Reduktion über Stickstoffradikale, also hochreaktiver atomarer Stickstoff  $N(^4S)$ ,  $N(^3P)$  oder  $N(^2D)$ , der durch Dissoziation von molekularem Stickstoff mittels Elektronenstoß im Abgas entsteht, wobei die angeregten N-Radikale, wie z.B.  $N(^2D)$  auch ungewollte Reaktionen auslösen können [109]. Zur  $N_2$ -Spaltung muß aber die im Vergleich zu Sauerstoff hohe Dissoziationsenergie von mindestens 9,79 eV aufgebracht werden. Durch die Dreifachbindung im Stickstoffmolekül ist molekularer Stickstoff selbst die beständigste Stickstoffverbindung [38].



Die Dissoziation von  $N_2$  beginnt wie bei  $O_2$  über die Elektronenstoßanregung in höhere, teilweise sehr schwach bindende ( $^5\Sigma_g^+$ ) oder bindende elektronische Zustände, wie beispielsweise  $C^3\Pi_u$ ,  $B^2\Pi_g$  oder den metastabilen Zustand  $A^3\Sigma_u^+$ , welcher sowohl direkt als auch über Kaskadenrelaxationen ausgehend von energetisch höheren Zuständen erreicht wird [8], [92].

Obwohl der Wirkungsquerschnitt für die Elektronenstoßdissoziation gut bekannt ist, sind nur wenig Informationen über die tatsächlich beteiligten angeregten Zustände von  $N_2$  erhältlich. Im Anschluß

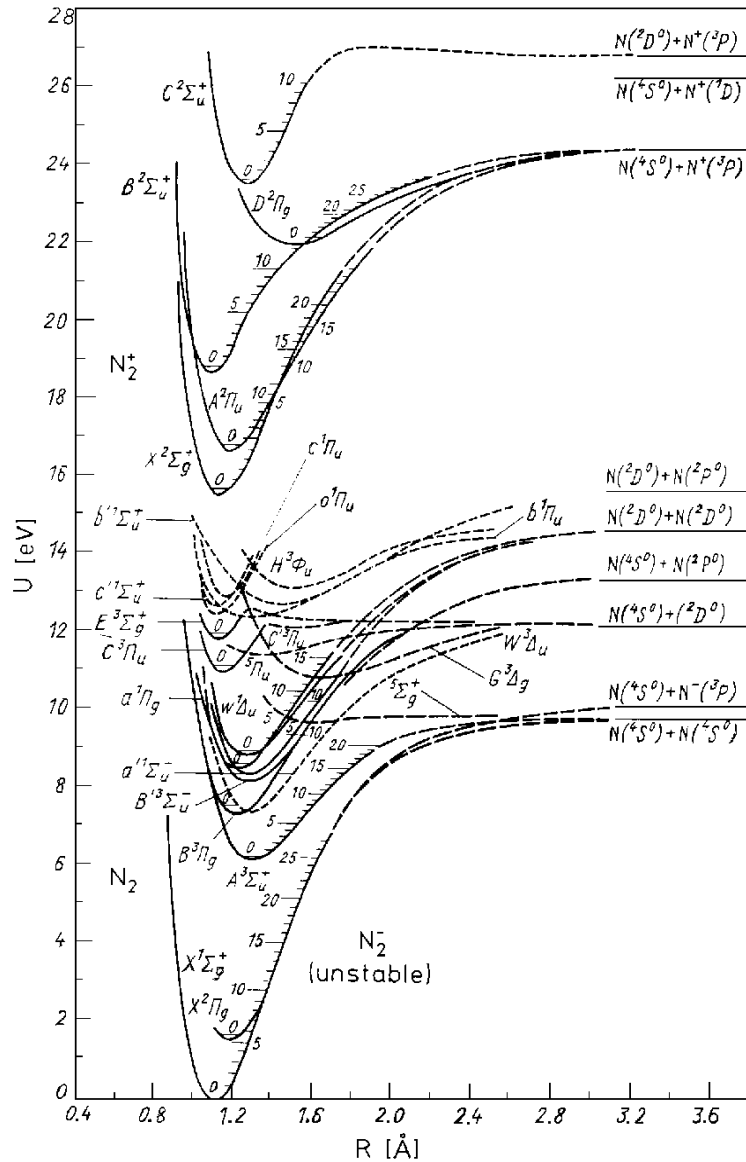


an die elektronische Anregung in einen der bindenden Zustände erfolgt die Dissoziation hauptsächlich über Prädissoziation [12].

Über metastabil angeregte Zustände als bereits erreichte Stufe ist die N<sub>2</sub>-Dissoziation auch mit Elektronen niedrigerer Energie als 9,79 eV möglich, wenn das Molekül innerhalb der Lebensdauer des angeregten Zustandes eine anschließende Vibrationsanregung erfährt, beispielsweise durch den Stoß zweier metastabil angeregter N<sub>2</sub> Moleküle.

Abbildung 14:

Termschema von N<sub>2</sub>; Die Dissoziation von N<sub>2</sub> erfolgt direkt über die Elektronenstoßanregung in hoch vibrationsangeregte elektronische Zustände oder eine Vibrationsanregung des N<sub>2</sub> Moleküls während der Lebensdauer angeregter Zustände.



### 2.2.3 Einfluß der Zündfeldstärke auf die Radikalbildung

Mit zunehmender Zündfeldstärke ( $E/n$ ) der Entladungsfilamente in der Barrierentladung steigt die mittlere Elektronenenergie nahezu linear an [83]. Da die Dissoziationswirkungsquerschnitte von  $N_2$  und  $O_2$  bei typischen reduzierten Zündfeldstärken von 50 bis 100 Td zunehmen, prognostizieren numerische Modellierungen eine vermehrte und effizientere Radikalbildung bei höheren Zündfeldstärken [82], [75].

Im Abschnitt 2.1.2 wurde bereits der Einfluß der Spannungssteilheit auf die Filamentierung und die Zündfeldstärke in der Barrierentladung dargestellt. Durch die effizientere Radikalerzeugung mit zunehmender mittlerer Elektronenenergie zeigt sich hier ein Potential zur Wirkungsgradverbesserung bei plasmachemischen Prozessen. Experimentelle Ergebnisse von plasmachemischen Reaktionen bei erhöhter Zündfeldstärke werden in den Abschnitten 4.3 und 5.3 dargestellt.

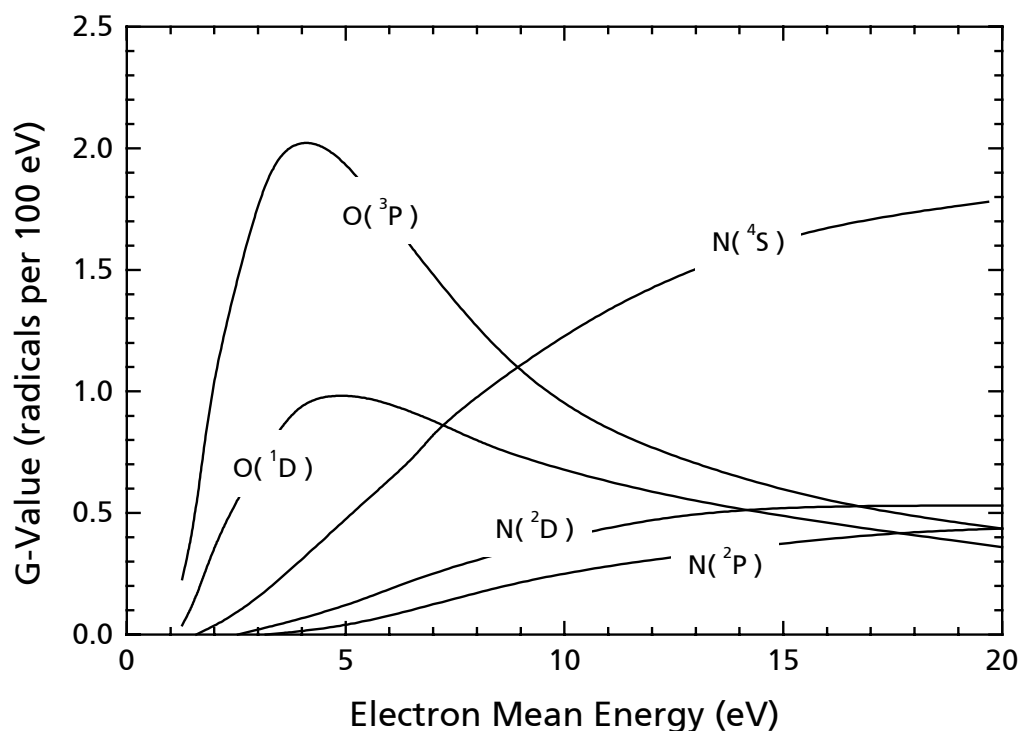


Abbildung 15: Anzahl Radikale pro 100 eV eingesetzter elektrischer Energie als Funktion der mittleren kinetischen Energie der Elektronen in der Barrierentladung im Gasgemisch 10%  $O_2$ , 10%  $CO_2$ , 5%  $H_2O$ , Rest  $N_2$ ; Bei typischen 3-4 eV werden vorwiegend O-Radikale, bei höheren Elektronenenergien zunehmend N-Radikale erzeugt [82]

## 2.3 Fazit

Die kurzzeitige Entladungsdauer einerseits und die Tatsache, daß Teilchen mit stark unterschiedlichen Massen beim elastischen Stoß nahezu keine Energie austauschen können, bewirken, daß die elektrische Energie in der Barrierenentladung zunächst zum überwiegenden Teil von Elektronen aufgenommen wird. Diese erreichen dabei in der frühen Durchbruchphase im Gas Temperaturen von einigen zehntausend Kelvin, was wiederum einer mittleren kinetischen Energie von typischerweise 3-4 eV entspricht. Die Moleküle und Ionen erwärmen sich dabei nur wenig über die Umgebungstemperatur [103]. In der Barrierenentladung bildet sich ein sog. nichtthermisches Plasma aus.

Die hochenergetischen Elektronen besonders im Streamerkopf können in Form inelastischer Stöße ihre Energie, die in der Größenordnung der kovalenten Bindungsenergien liegt, auf die Moleküle übertragen und auf diese Weise effizient ionisieren, elektronisch oder vibratorisch anregen und dissoziieren. Die so entstandenen Radikale, Ionen und angeregten Moleküle können mit den Schadstoffen im Abgas reagieren.

Aufgrund der gleichartigen Eigenschaften verschiedener Entladungsfilamente ergibt sich für das elektrische Betriebsverhalten des gesamten Entladungsreaktors eine lineare Abhängigkeit der elektrischen Leistung von der angelegten Spannungsamplitude, der Anregungsfrequenz und der Kapazität des Dielektrikums [64] (vgl. Abbildung 11). Hiermit steht ein Instrument zur elektrischen Auslegung von Entladungsreaktoren zur Verfügung, das insbesondere bei der Berücksichtigung der flächenbezogenen Leistungsdichte eines Reaktors (vgl. Abschnitt 3.1.4) von Bedeutung ist.

Durch die elektrische Anregung mit sehr steilen Spannungsanstiegen konnte gezeigt werden, daß

- die Filamentierung verdichtet,
- die Filamentfußpunktflächen als Indiz für den Ladungsübertrag niederenergetischer Elektronen verringert und
- die Zündfeldstärke mehr als verdoppelt wird.

Diese Beobachtungen weisen auf Effekte hin, die eine erhöhte mittlere Elektronenenergie zur Folge haben. Modellierungen verschiedener Gruppen prognostizieren eine höhere Effizienz der Radikalbildung mit zunehmender Zündfeldstärke bzw. mit zunehmender mittlerer Elektronenenergie, die an die Zündfeldstärke gekoppelt ist. Ergebnisse zu plasmachemischen Oxidations- und

Reduktionsexperimenten mit Pulsspannungen sowie eine Abschätzung der mittleren Elektronenenergie werden in den Kapiteln 4.3 und 5.3 präsentiert.

## 3 Auslegung von Reaktoren

Im vorigen Kapitel wurden die Entladungsphysik, die plasmachemische Reaktionen auslösende Radikalbildung, sowie Einflußgrößen auf die Effizienz der Barrierenentladung erarbeitet. Aufbauend auf den physikalischen Eigenschaften einer einzelnen Filamententladung wurde das elektrische Betriebsverhalten sowie die Kenngrößen eines gesamten Entladungsreaktors dargestellt.

Auf diesem Hintergrund werden nun Konzepte verschiedener Abgasreaktoren unter zusätzlichen Randbedingungen wie

- dem Einsatz in heißen und korrosiven Gasen,
- niederkapazitivem Design oder
- niederinduktivem Reaktoraufbau bei steilen Spannungspulsen

behandelt.

Die nun folgenden technischen Betrachtungen stützen sich auf Grundlagen aus Kapitel 2, indem bei der Auslegung von Abgasreaktoren auf die physikalischen Prozesse in der Barrierenentladung und deren typische Zeitkonstanten zurückgegriffen wird.

Dieses Kapitel spannt damit den Bogen von den zugrundeliegenden Entladungsprozessen über die technische Darstellung der Abgasreaktoren bis zu den erzielten experimentellen Ergebnissen in den Kapitel 4 und 5. Gleichzeitig hat dieses Kapitel die Aufgabe, unterschiedliche Reaktorgeometrien darzustellen und die zugehörigen Begriffe zu definieren.

### 3.1 Randbedingungen in motorischem Abgas

Reaktoren für den Abbau von Schadstoffen im motorischen Abgas unterliegen, wie der gesamte Auspuffstrang im Automobil, stark schwankenden Umgebungsbedingungen. Die sich hieraus ergebenden Randbedingungen bei der Auslegung und Konstruktion von Reaktoren für den Abgasvollstrom und die Auswahl geeigneter Materialien werden im folgenden dargestellt.

### 3.1.1 Temperaturbereich

Der Temperaturbereich im Abgas vom Kaltstart bis zur vollen Motorlast erstreckt sich von der Umgebungstemperatur bis zu ca. 1000°C (je nach Entfernung zum Motor). Sowohl die elektrischen Kontakte wie auch die verwendeten Dielektrika des Reaktors müssen im Reaktor aus Abbildung 17 in diesem Temperaturbereich eine absolute Spannungsfestigkeit bis 25 kV aufweisen. Hierüber werden die erforderlichen Materialeigenschaften und die Mindestdicken der verwendeten Dielektrika definiert (Tabelle 1).

Als temperaturfeste Isolationsmaterialien zur Führung der Hochspannung eignen sich porenfreie Oxidkeramiken, wie Aluminiumdioxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Geeignete dielektrische Barrieren bestehen entweder aus Quarzglas oder ebenfalls aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , einerseits wegen ihrer jeweils hohen elektrischen Durchschlagsfestigkeit andererseits wegen des geringen temperaturabhängigen dielektrischen Verlustfaktors. Bei einer Materialdicke von 5 mm erweist sich  $\text{Al}_2\text{O}_3$  für den Reaktor, der in Abbildung 17 dargestellt ist, als ausreichend durchschlagsfest.

Material	Quarz	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Dielektrizitätskonstante $\epsilon_r$	3.8	9
Maximale Gebrauchstemperatur $T_{\text{MAX}}$ [°C]	1100	1650
Durchschlagsfestigkeit bei 25°C [kV/mm]	25-40	30-40
Durchschlagsfestigkeit bei 500°C [kV/mm]	4-5	13-15
Dielektrischer Verlustfaktor $\delta$	0.0001	0.0002

Tabelle 1: Materialeigenschaften geeigneter Dielektrika für plasmachemische Abgasreaktoren im Auspuffstrang. Die Daten gelten für eine porenfreie und flußmittelarme Oxidkeramik ( $\text{Al}_2\text{O}_3 > 99,5\%$ ) [24],[86].

### 3.1.2 Abgaszusammensetzung

Das korrosive Abgas setzt den Einsatz chemisch beständiger Materialien voraus. Beim Dieselabgas oder bei direkteinspritzenden magerbetriebenen Ottomotoren mit wandgeführten Brennverfahren kommt es zur Partikelemission [108]. Durch den Ruß können elektrisch leitfähige Ablagerungen im Entladungsbereich auftreten. Nicht zuletzt kann es wegen des Wassers, das während der

Verbrennung entsteht, bei Betriebszuständen mit niedrigen Abgastemperaturen, wie zum Beispiel im Motorkaltstart, kurzzeitig zu Feuchtigkeit im Entladungsreaktor kommen.

Rußablagerungen werden, wie auch Kohlenwasserstoffe (Kapitel 5), im Entladungsbetrieb schon bei geringen Temperaturen plasmachemisch oxidiert, so daß hierdurch erzeugte leitfähige Schichten sehr schnell abgetragen werden. Bei der Auslegung und Konstruktion müssen dennoch ausreichende Abstände und die Vermeidung von Oberflächengleitentladungen im Inneren des Reaktors mit den Methoden der Hochspannungsisolieretechnik [42] berücksichtigt werden.

### 3.1.3 Volumenstrom / Abgasgegendruck

Eine wesentliche Randbedingung bei der Auslegung eines Abgasreaktors ist der stark variierende Abgasvolumenstrom, der sich als Richtwert aus  $I_e = 4,3 \text{ kg/kWh}$  [88] zu ca.  $55 \text{ }^{\circ}\text{sl}/(\text{kW min})$  bzw.  $55 \text{ }^{\circ}\text{slm}/\text{kW}$  berechnet. Ein typischer Volumenstrom bei 90 kW Motorleistung liegt daher bei 5000 slm. Aggregate zur Abgasreinigung im Auspuffrohr sollten immer einen möglichst geringen <sup>10</sup>Abgasgegendruck aufweisen, um Wirkungsgradeinbußen des Verbrennungsmotors zu vermeiden.

Für den Reaktor in Abbildung 17 wurde eine Querschnittfläche, die dem Auspuff entspricht, (hier ca.  $23 \text{ cm}^2$ ) gewählt. In allen Motorlastpunkten konnte mit diesem Reaktor anstelle des Serienend-schalldämpfers stets ein niedrigerer Abgasgegendruck gemessen werden als im Serienzustand des Fahrzeugs (vgl. Abbildung 43). Zur Realisierung dieser Querschnittflächen bei gleichzeitig begrenztem Bauvolumen des Reaktors wurden zunächst Entladungsspaltabstände von 3 mm ausgelegt.

Da mit ansteigendem Entladungsspalt ebenfalls die Zündspannung im Reaktor ansteigt, werden die Spannungsamplitude und die absolute Spannungsfestigkeit unter Berücksichtigung der gegebenen Temperaturen an den Entladungsspaltabstand für die jeweils benötigte elektrische Leistung angepaßt (Abbildung 16).

Eine Möglichkeit, sowohl eine große Querschnittfläche als auch kleine Entladungsspaltabstände zu realisieren, sind geeignete Aussparungen in den Elektrodenscheiben, die senkrecht zum Gasstrom angeordnet werden (vgl. Abschnitt 3.3.2, Seite 46).

---

<sup>8</sup> sl bezeichnet Standardliter unter den Normalbedingungenbedingungen  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 1,013 \text{ hPa}$

<sup>9</sup> slm bezeichnet den Gasfluß Standardliter pro Minute

<sup>10</sup>  $\Delta p_G < 500 \text{ mbar}$ , bei Vollast

Die Strömung im Reaktor ist bei einem Spaltabstand von 3 mm in allen motorischen Betriebspunkten <sup>11</sup>turbulent, so daß stets eine gute Mischung von Radikalen und Schadstoffen gegeben ist. Die Turbulenz im Reaktor wurde auch experimentell gezeigt [46].

### 3.1.4 Anregungsflächenbezogene Leistungsdichte

In den Untersuchungen zum plasmachemischen Stickoxidabbau in der Barrierenentladung [55] hat sich bei Überschreiten einer auf die Fläche der Hochspannungselektrode bezogenen Leistungsdichte von  $2,5 \text{ W/cm}^2$  eine abknickende Verschlechterung des Abbauwirkungsgrades herausgestellt. Dieser Effekt wurde bei Variation der elektrischen Anregungsfläche beobachtet. Bei Leistungsdichten über  $2,5 \text{ W/cm}^2$  treten Verluste vermutlich elektrischer Natur aufgrund von parasitären Koronaentladungen [7] auf, die wegen der hohen erforderlichen Spannungsamplituden an Feldspitzen vorkommen können. Ein plasmachemischer Reaktor, der für die Nachbehandlung von Abgas bei elektrischen Leistungen von bis zu 2 kW auszulegen ist, benötigt demnach zum optimalen Betrieb eine Hochspannungselektrodenfläche von  $800 \text{ cm}^2$ .

Ein Beispiel eines plasmachemischen koaxialen Abgasreaktors ist schematisch in Abbildung 17 dargestellt. Dieser dreiflutige Aufbau wurde unter den in den Abschnitten 3.1.1 bis 3.1.4 beschriebenen Randbedingungen für den Einsatz im realen Abgas zu Versuchszwecken konzipiert und anstelle des Endschalldämpfers in einen Serien-PKW eingebaut [58].

Er hat eine aktive Länge von 24 cm und eine Anregungsfläche von  $603 \text{ cm}^2$  pro Reaktorrohr. Als Entladungsspaltweite wurden 3 mm im Fall von Vollscheibenelektroden gewählt. Mit aussegmentierten Elektrodenscheiben ist ein niedriger Abgasgedruck bereits bei 1 mm Entladungsspaltweite erreicht worden.

Bei einer elektrischen Durchschlagsfestigkeit des porenfreien  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Dielektrikums von 13 kV/mm bei  $500^\circ\text{C}$ , einem Entladungsspaltabstand von 3 mm und den elektrischen Parametern aus Fußnote 12 ergibt sich bei einer gewünschten eingekoppelten elektrischen Leistung von beispielweise 1000 W eine Mindeststärke von etwa 1 mm für das Dielektrikum.

---

<sup>11</sup> Im Rohr ist eine Strömung bis zu einer Reynolds-Zahl von 2320 laminar [68]. Mit der dynamischen Viskosität von feuchten Rauchgasen bei einer Temperatur von  $0^\circ\text{C}$  von  $\nu = 12,2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  [68] und einer minimalen Strömungsgeschwindigkeit von ca. 4 m/s bei 500 slm Volumenstrom erfolgt der Umschlag in eine turbulente Strömung bereits nach einer Länge von 0,7 cm.



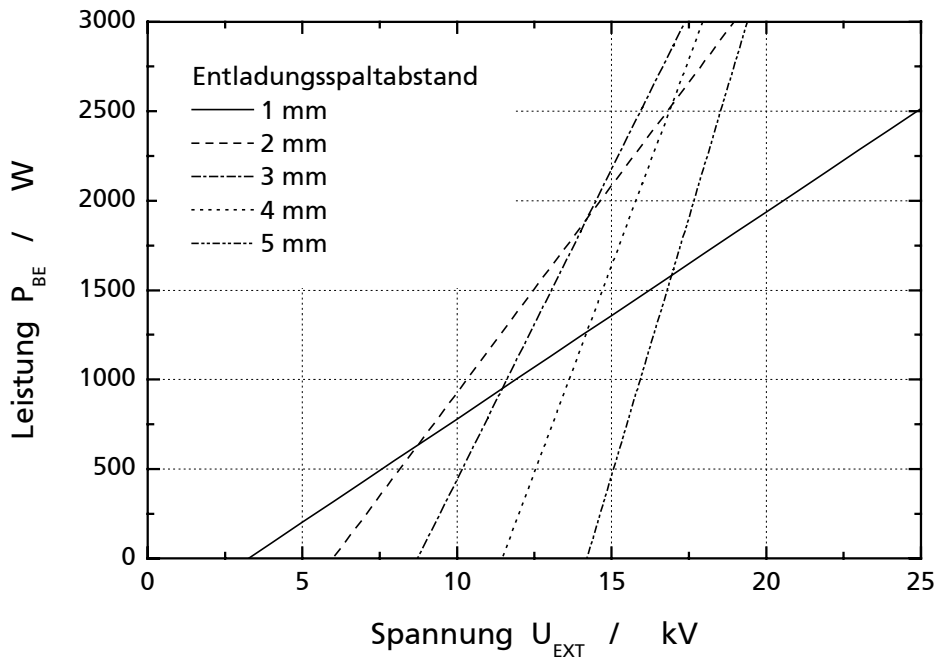


Abbildung 16: Mit Manleys Formel berechnete <sup>12</sup>Leistungen für verschiedene Entladungsspaltabstände in Abhängigkeit der Spannungsamplitude am Beispiel des koaxialen Reaktors in Abbildung 17. Die gewünschte elektrische Leistung läßt sich in Abhängigkeit des Spaltabstandes bei einer jeweils minimalen Spannungsamplitude  $U_{EXT}$  einstellen.

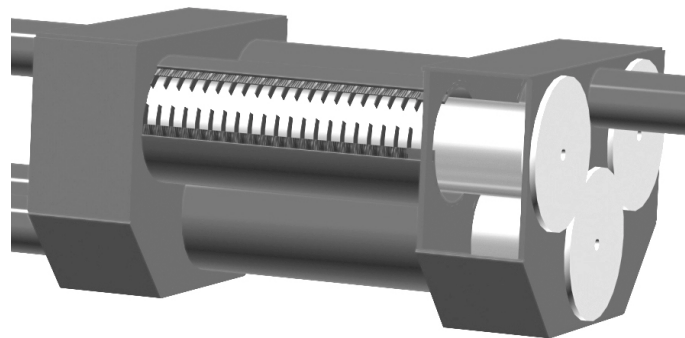


Abbildung 17: Schematische Darstellung eines dreiflutigen koaxialen plasmachemischen Abgasreaktors, der anstelle eines Endschalldämpfers in einen Serien-PKW eingebaut und auf einem Rollenprüfstand der Fa. FEV-Motorentechnik, Aachen untersucht wurde [58]. Ein entsprechender Reaktoraufbau in Abbildung 25 zeigt die Elektrodenanordnung im Querschnitt.

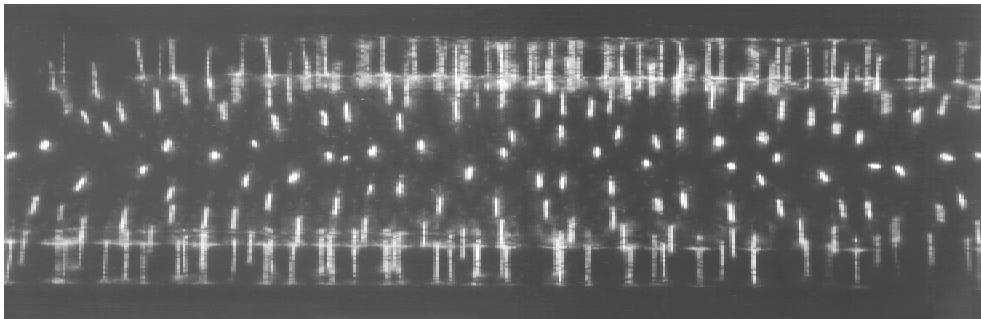
<sup>12</sup> Parameter:  $f = 22 \text{ kHz}$ ,  $U(d_D = 1\text{mm})_{MIN} = 3,25 \text{ kV}$ ,  $C_D = 480 \text{ pF}$ ,  $C_G \approx 92 \text{ pF}$ ,  $A = 603 \text{ cm}^2$ ,  $\epsilon_{Al_2O_3} = 9$ ,  $d_{Dielektrikum} = 5 \text{ mm}$ .

## 3.2 Glatte Reaktoren

Der einfachste Aufbau einer Barrierenentladung ist eine Anordnung von glatten Elektroden und mindestens einem Dielektrikum. Im Gegensatz zu stark strukturierten Elektroden (vgl. Abschnitt 3.3) weisen glatte Elektroden im Bereich der Ausdehnung eines Entladungsfilamentes nur eine geringe Feldverzerrung auf, so daß eine bevorzugte Zündung an Feldspitzen, wie in der Koronaentladung ausbleibt. Dies hat einerseits eine höhere Zündfeldstärke andererseits aber ein Mitlaufen von Entladungsfilamenten mit dem Gasstrom zur Folge (Abschnitt 3.3, Seite 44).

### 3.2.1 Koaxialer Aufbau

Die koaxiale Anordnung von glatten Elektroden und Dielektrika ist, bezogen auf die Orientierung der Entladungsfilamente, die strömungstechnisch geeignetste, da die Strömung hier nur an parallel zu den Elektroden orientierten Wänden anliegt. Ein Rohrreaktor eignet sich weiterhin wegen der geometrischen Symmetrie unter Fertigungs- und Kostenbetrachtungen in nahezu allen Reaktorelementen.



*Abbildung 18: Aufnahmen von Entladungsfilamenten in einem koaxialen Reaktor mit einer transparenten äußeren Hochspannungselektrode und ruhendem Gas.*

Einige Varianten von glatten, zylindrischen Reaktorgeometrien zeigt schematisch Abbildung 19.

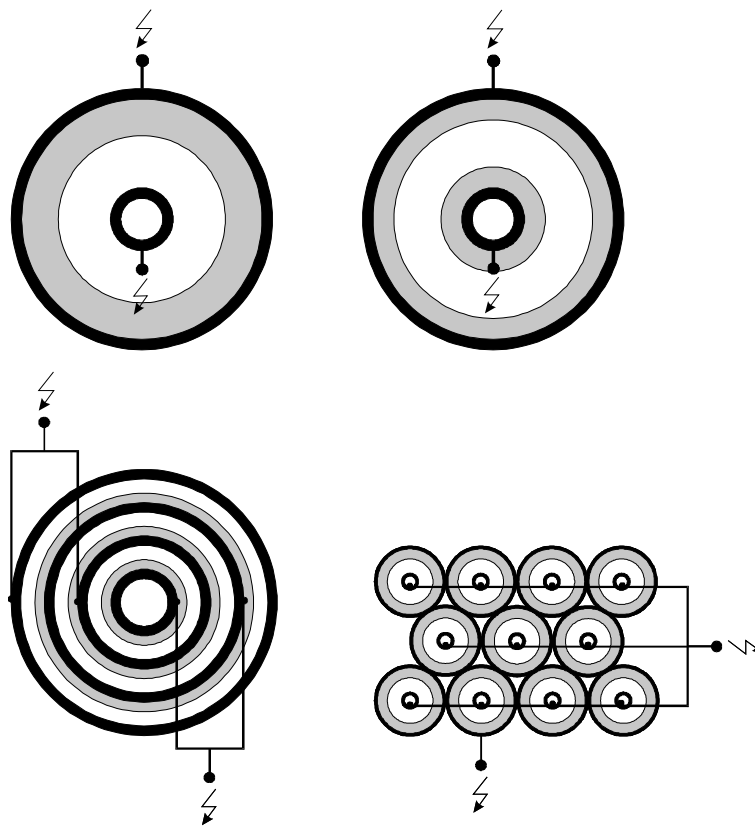


Abbildung 19: Varianten von glatten zylinderförmigen Abgasreaktoren in schematischer Darstellung; schwarz: Elektroden, grau: Dielektrikum. Oben links: einseitig dielektrisch, oben rechts: beidseitig dielektrisch, unten links „Zwiebelschalenanordnung“, unten rechts: beliebig formbare Stapelung kleiner koaxialer Reaktoren.

### 3.2.2 Planparalleler Aufbau

Der planparallele Aufbau von Reaktoren ist der koaxialen Elektrodenanordnung wegen der im Vergleich zum Reaktor kleinen Ausdehnung der Entladungsfilamente elektrisch nahezu identisch. Beispiele für planparallele Anordnungen von Elektroden und Dielektrikum sind in Abbildung 20 dargestellt. Bei begrenztem Bauraum in motornaher Position eignet sich im praktischen Einsatz besonders das Plattenstapelformat (unten links). Trotz kompakter Stapelung ist eine vergleichsweise einfache elektrische Kontaktierung, beispielsweise an den Seitenwänden, möglich.

Ein Packed-bed-Reaktor wird mit Material einer hohen Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_r$  aufgeschüttet. Das elektrische Feld wird so in den Gasraum außerhalb der Kugeln gedrängt, wo deshalb die elektrische Gasentladung stattfindet. Aufgrund der auf dem zusätzlichen Material entstehenden

großen Oberfläche im Entladungsraum lassen sich zusätzlich zu den elektrischen Funktionen noch katalytische Funktionen ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) realisieren [99]. Wegen des nachteiligen Gasgedrucks von Packed-bed Systemen bei tolerablem Bauvolumen wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht mit Packed-bed Reaktoren experimentiert.

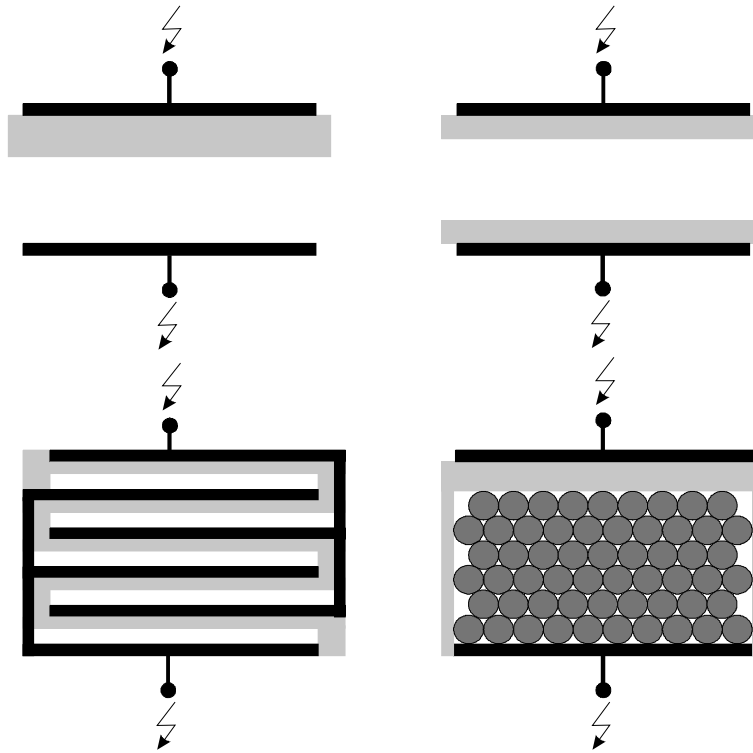


Abbildung 20: Beispiele planparalleler Barrierenentladungsreaktoren; schwarz: Elektroden, grau: Dielektrikum. Oben links: einseitig dielektrisch, oben rechts: beidseitig dielektrisch, unten links: Plattenstapel, unten rechts: der sog. Packed-bed-Reaktor [93].

### 3.3 Strukturierte Reaktoren niedriger Kapazität

Die Ausführung von Strukturen im Entladungsreaktor ist gegenüber flachen Reaktoren aus zwei Gründen vorteilhaft:

- Einerseits besitzen strukturierte Elektroden eine geringe Kapazität unterhalb der Einsatzspannung der Barrierenentladung, mitunter auch als „Leerlaufkapazität“ bezeichnet  $C_{Reak} = C_D / (C_D + C_G)$ . Zum Aufladen des Reaktors bis zur Einsatzspannung reicht eine geringere Ladungsmenge als bei einem unstrukturierten Reaktor gleicher Anregungsfläche aus. Das Aufladen bis zur Zündspannung verläuft mit einem verringerten Blindleistungsanteil bei gleicher Spannungsform schneller und weniger verlustbehaftet. (vgl. auch Abschnitt 3.4.2)

- Andererseits werden die Entladungsfilamente an den Elektrodenstrukturen gegenüber dem Gasstrom fixiert. Im Betrieb mit geströmten Gasen werden Filamente in glatten Reaktoren im Gasstrom mitgerissen. In bereits behandelten Gasvolumina ist aufgrund von Restionisation im Volumen aber vor allem auf der Oberfläche des Dielektrikums sowie aufgrund noch nicht abgeschlossener thermischer Relaxation und damit lokal erhöhter Temperatur die Zündfeldstärke für den nachfolgenden Spannungspuls abgesenkt. Diese Gasvolumina sind daher bevorzugte Orte für die Zündung eines neuen Entladungsfilamentes nach der Spannungsumkehr. Ein solcher Bereich im Gasvolumen wird mehrmals der Wirkung von Entladungsfilamenten ausgesetzt, während andere Bereiche mitunter gar nicht getroffen werden. Stark strukturierte Elektroden erzeugen Inhomogenitäten im anliegenden elektrischen Feld, an dessen Feldspitzen die Zündfeldstärke des Gases während des Spannungsanstieges zuerst erreicht ist.

### 3.3.1 Reaktoren mit Scheibenelektroden

Reaktoren mit deutlichen Strukturen im elektrischen Feld auszuführen, ist mit scheibenförmigen Elektroden in einem koaxialen Reaktor möglich [74]. Für die im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Reaktoren wurden verschiedene lasergeschnittene Edstahlscheiben senkrecht zur Gasströmung mit Distanzringen angeordnet. Um ein „Mitlaufen“ im Bereich zwischen zwei Scheiben und ein „Überhüpfen“ der Filamente von einer zur nächsten Scheibe zu verhindern, wurde der fünffache Entladungspaltabstand als Mindesthöhe der Scheiben gewählt. Darüber hinaus wurde ein Mindestabstand zwischen den Scheiben von 3 mm nicht unterschritten.

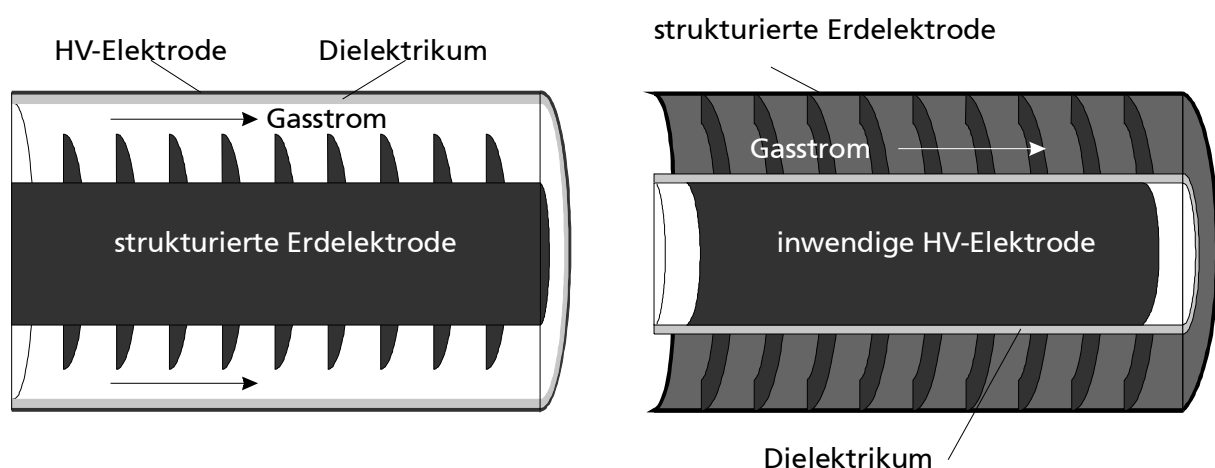


Abbildung 21: Koaxiale Reaktoren mit einer strukturierten Elektrode; Im linken Bild: Hochspannungselektrode außen; Im rechten Bild: Berührensicherer Aufbau mit inwendiger Hochspannungselektrode;

### 3.3.2 Gezielte Aussegmentierungen in Elektrodenscheiben

Prinzipiell ist ein möglichst kleiner Entladungsspaltabstand und damit eine niedrige Einsatz- und <sup>13</sup>Betriebsspannung zur Anregung der Barrierenentladung aus folgenden technischen und physikalischen Gründen von Vorteil:

- Es können kleinere und leichtere Transformatoren zur Erzeugung der Hochspannung gewählt werden,
- die Spannungsführung und die elektrischen Kontakte kommen mit einer weniger aufwendigen Isolation aus und
- die Dielektrika können dünner ausgelegt werden. Da ein kleinerer Entladungsspaltabstand einen geringeren Ladungsübertrag im Filament zur Folge hat [2], fällt über dem Dielektrikum eine niedrigere Spannung ab. Damit ist eine kleinere absolute elektrische Durchschlagsfestigkeit (Tabelle 1) oder gleichbedeutend eine geringere Dicke des Dielektrikums hinreichend. Darüber hinaus deuten numerische Berechnungen wegen des begrenzten Verschiebungsstromes im Dielektrikum auf einen verminderten Ladungsübertrag pro Filament und als Folge dessen auf einen verbesserten Wirkungsgrad bei der Radikalerzeugung allein aufgrund geringerer Dicken der Dielektrika hin [93].

Mit geeigneten Öffnungen in den Scheiben [74] können die genannten Vorteile kleiner Entladungsspaltweiten auch bei einem hinreichend großen Strömungsquerschnitt genutzt werden, wenn die chemischen Reaktionen langsam genug sind, daß sie nicht unmittelbar am Ort der Radikalerzeugung selbst stattfinden.

Da die eigentlichen Bruttoreaktionen häufig eine komplizierte Folge von vielen Elementarreaktionen sind, die durch die plasmachemisch erzeugten Radikale initiiert werden, wird die Dauer der sich an den Entladungsverlauf anschließenden Phase der chemischen Reaktionen in der Barrierenentladung häufig bis in den Bereich von Millisekunden bestimmt [15]. Bei einer unteren Grenze der Strömungsgeschwindigkeit im Abgasreaktor von ca. <sup>14</sup>4 m/s, legt das Gas in dieser Zeit eine Strecke von 4 mm zurück. Unter Berücksichtigung der vorhandenen Turbulenz (vgl. Fußnote 11 auf Seite 39) ist trotz des Bypass der Strömung durch Gebiete, die nicht durch Entladungsfilamente

---

<sup>13</sup> Um die benötigte elektrische Leistung in den Reaktor einzuführen, müssen Anregungsfrequenz oder Anregungsfläche des Reaktors ( $C_D$ ) bei kleinerem Spaltabstand entsprechend angepaßt werden (vgl. Abbildung 16).

<sup>14</sup> Abschätzung für untere Teillast: 500 slm Volumenstrom, 20 cm<sup>2</sup> Strömungsquerschnitt

getroffen werden, eine ausreichende Mischung von Abgas und Radikalen sowie reaktiver Reaktionszwischenprodukte möglich.

Experimentelle Ergebnisse mit Scheiben, die gezielt mit Öffnungen versehen sind, werden in Kapitel 5.2 auf Seite 74 dargestellt.

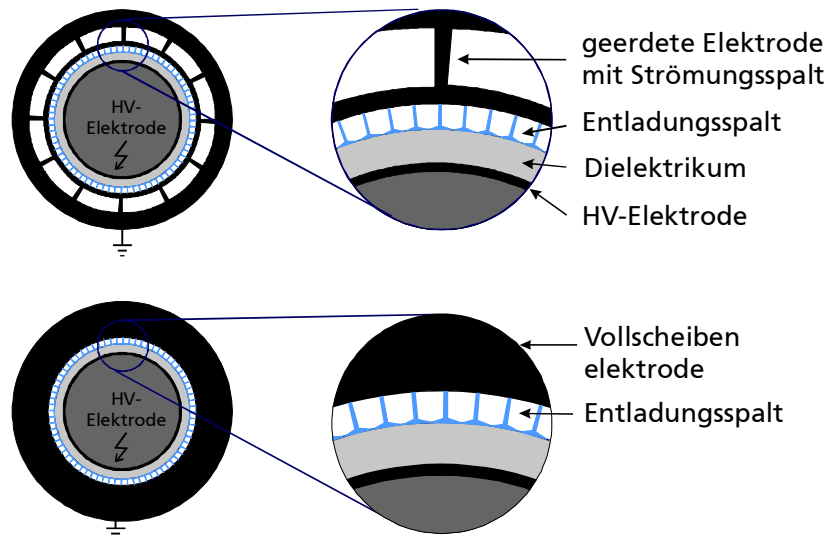


Abbildung 22: Schematische Darstellung von Scheibenelektroden; Oben: Das Gas strömt sowohl durch die Öffnungen in den Scheiben als auch durch den kleinen Entladungsspalt. Unten: Das Gas strömt nur durch den mit vollen Scheiben begrenzten großen Entladungsspaltabstand. Die Hochspannung wird von innen mit einer Metallbürste kontaktiert.

### 3.4 Reaktor und Anregungstechnik bei steilen Pulsspannungen

Bei Reaktoren für plasmachemische Prozesse in Barrierenentladungen mit sehr steilen Spannungsanstiegen müssen schnelle elektrische Leistungsschalter möglichst noch im Reaktorvolumen integriert werden. In dieser Arbeit wurde hierzu auf verschiedene Funkenstreckenschalter zurückgegriffen. Zusätzlich zu den bisher dargestellten elektrischen Eigenschaften von Abgasreaktoren müssen nun aufgrund des schnellen elektrischen Leistungsflusses bei der Reaktorauslegung noch hochfrequenztechnische Aspekte berücksichtigt werden.

Die den zeitlichen Anstieg der Spannungspulse am Reaktor bestimmenden Parameter werden in Abschnitt 3.4.2 dargestellt. In dieser Arbeit wurden Reaktor und Pulselektronik unter Berücksichtigung der dargestellten Einflußgrößen auf den Spannungsanstieg zu einer Einheit zusammengefaßt. Der Pulsreaktor wird in Abschnitt 3.4.2 dargestellt.

### 3.4.1 Einfluß von Induktivität, Widerstand und Kapazität

Zur Zündung des Funkenstreckenschalters wird zunächst ein Ladekondensator  $C_L$  bis zur Zündspannung der Funkenstrecke  $U_{ZF}$  aufgeladen. Nachdem dieser Schalter geschlossen hat, gilt nach dem Schaltbild in Abbildung 23 die Differentialgleichung ( 19 ) nach der Maschenregel:

$$L \frac{d^2}{dt^2} Q(t) + R \frac{d}{dt} Q(t) + \frac{Q(t)}{C_{Reak} + C_L} = 0 \quad ( 19 )$$

Zum Zeitpunkt  $t = 0$  s fließt noch kein Strom und der Ladekondensator ist bis auf die Spannung  $U_{ZF}$  aufgeladen. Hieraus ergeben sich die Randbedingungen  $Q(0) = U_{ZF} C_L$  und  $I(0) = dQ/dt = 0$ . Der zeitliche Spannungsanstieg am Reaktor ist:

$$\frac{dU_{EXT}}{dt} = - \frac{dQ}{dt} \frac{1}{C_{Reak}} \quad ( 20 )$$

Einer Taylorreihenentwicklung für  $dU_{EXT}/dt$  ergibt mit Hilfe der Differentialgleichung ( 19 ) unmittelbar nach der Zündung des Funkenstreckenschalters, also um  $t = 0$ , unabhängig, ob sich eine periodisch, kritische oder aperiodische Dämpfung einstellen wird jeweils:

$$\frac{dU_{EXT}}{dt} = \frac{U_{ZF} C_L}{L(C_{Reak} + C_L) C_{Reak}} \frac{1}{C_{Reak}} t - \frac{R}{2L} \frac{U_{ZF} C_L}{L(C_{Reak} + C_L) C_{Reak}} \frac{1}{C_{Reak}} t^2 + O(t^3) \quad ( 21 )$$

In abgekürzter Darstellung mit  $\omega_0 = (L(C_{Reak} + C_L))^{-1/2}$  und  $\tau = 2L/R$ , erhält man:

$$\frac{dU_{EXT}}{dt} = \frac{\omega_0^2 U_{ZF} C_L}{C_{Reak}} t - \frac{\omega_0^2 U_{ZF} C_L}{\tau C_{Reak}} t^2 \quad ( 22 )$$

Der Anstieg der Pulsspannung am Reaktor  $dU_{EXT}/dt$  ist demnach in erster Ordnung proportional zur anfangs gespeicherten Ladung  $U_{ZF} C_L$  und umgekehrt proportional zur Induktivität  $L$  sowie zur Reaktorkapazität  $C_{Reak}$ . Der Gesamtwiderstand der Schaltung  $R$  als Summe aus Leitungs- und Funkenstreckenwiderstand verringert den Spannungsanstieg in zweiter Ordnung.

Möglichkeiten zum niederkapazitiven Reaktordesign wurden bereits in Abschnitt 3.3 dargestellt. Im weiteren Verlauf dieses Abschnitts soll nun auf die Reaktorauslegung mit geringem elektrischen Widerstand und geringer Induktivität eingegangen werden.



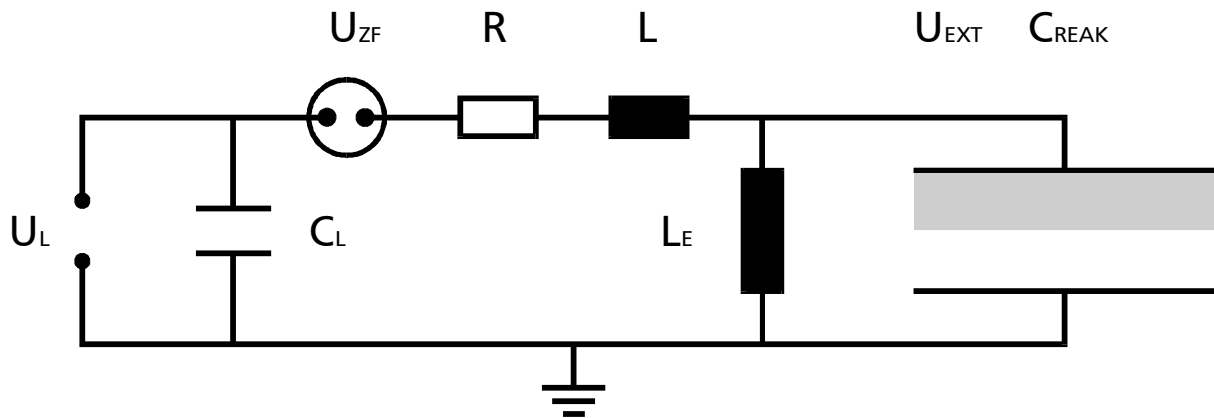


Abbildung 23: Schaltplan eines Pulsreaktors; Ein Ladekondensator  $C_L$  wird mit der Speisespannung  $U_L$  bis zur Zündspannung der Schaltfunkenstrecke  $U_{ZF}$  aufgeladen. Danach wird der Abgasreaktor zur Zündung der Barrierenentladung aufgeladen. Der Anstieg der Spannung wird in erster Ordnung durch die Induktivität  $L$  sowie die Kapazität  $C_{Reak}$  bestimmt. Der Widerstand  $R$  beeinflusst in zweiter Ordnung den Spannungsanstieg. Anschließend wird der Reaktor über eine Spule  $L_E$  im Vergleich zum Anstieg langsam entladen.

### 3.4.2 Niederohmiges und niederinduktives Reaktordesign / Skin-Effekt

#### Elektrischer Widerstand

Während Gleichstrom den gesamten verfügbaren Leitungsquerschnitt durchsetzt, fließen Wechselströme dagegen mit ansteigender Frequenz zunehmend an den Außenflächen der Leiterstruktur. Unterhalb der sog. Skin-Tiefe ist die Stromdichte bereits auf 1/e des an der Oberfläche vorhandenen Wertes abgesunken.

$$\delta = \sqrt{2 / (\omega_0 \mu_0 \mu_r \kappa)} \quad (23)$$

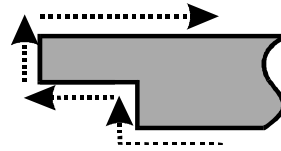
Bei einem typischen Spannungsanstieg von 5 kV/ns, der einer Anregungsfrequenzkomponente von 200 MHz entspricht, erhält man mit einer praxisnahen Faustformel [66] eine Skin-Tiefe von <sup>15</sup>43  $\mu\text{m}$ . Der elektrische Widerstand einer Leitungsstruktur nimmt daher allein aufgrund des Skin-Effektes mit zunehmendem Spannungsanstieg zu.

Da während der Zündung der Funkenstrecke typische Ströme im Bereich von kA fließen, muß der Skin-Effekt im Pulsreaktor mit entsprechenden Leitungsbreiten konstruktiv berücksichtigt werden,

<sup>15</sup>  $\delta_{\mu\text{m}} = 64 k (f / \text{MHz})^{-1/2}$  mit  $k = 6,7$  für rostfreien Stahl [66]

um einen ausreichenden effektiven Leitungsquerschnitt sicherzustellen. Da der elektrische Strom nur durch eine oberflächennahe Schicht (Abbildung 24) und nicht durch das Leitungsinnere fließt, verringern kurze Oberflächenwege sowohl den elektrischen Widerstand als auch die Induktivität.

Abbildung 24: Stromfluß entlang der Oberfläche eines Leiters beim Skin-Effekt; Kurze Oberflächenwege verringern den Widerstand.



Neben dem Skin-Effekt tritt der Funkenstreckenschalter als zusätzlicher elektrischer Widerstand im Stromkreis des Pulsreaktors auf. Quantitativ wird er durch das Toeplersche Funkengesetz beschrieben [95]:

$$R_F(t) = \frac{k_T a}{\int_0^t I_F(t') dt'} \quad (24)$$

Der Wert des Funkenstreckenwiderstandes ist proportional zum Elektrodenabstand  $a$ . Das Integral über den Strom  $I_F$  gibt die bis zum Zeitpunkt  $t$  übertragene Ladung an. Der Widerstand ist damit zeitabhängig. Die Toeplersche Funkenkonstante  $k_T$  wird mit einem wahrscheinlichen Mittelwert von  $1,2 \cdot 10^{-4}$  Vs/cm angegeben [95]. Für eine Ladespannung  $U_L$  von 25 kV ergibt sich bei einem Elektrodenabstand von 2 mm zum Zeitpunkt eines bis auf mittlere 10 kV aufgeladenen Reaktors mit einer Kapazität von 400 pF ein Widerstand von ca. 6 Ohm. Günstigerweise wird der Funkenstreckenschalter bei kleinen Elektrodenabständen, um 1 mm, und hohen Gasdrücken, beispielsweise um 5 bar, betrieben. Desweiteren wirkt sich ein hoher Gasdurchsatz positiv auf die erreichbare Repetitionsrate der Spannungspulse aus.

### Induktivität

Der Pulsreaktor ist im weitesten Sinne ein koaxialer Leiter mit dem Radius  $D$  des Außenleiters und dem Radius  $d$  des Innenleiters. Die elektrische Leitung hat einen längenbezogenen Induktivitätsbeleg [104] von:

$$L' = \frac{\mu_0}{2\pi} \ln\left(\frac{D}{d}\right) \quad (25)$$

Die niederinduktive Gestaltung des Pulsreaktors wird mit kurzen Leitungslängen und einem möglichst kleinen Verhältnis der Radien von Hin- und Rückleiter erreicht.

Ein Beispiel einer Realisierung des Pulsreaktors ist als niederkapazitiver coaxialer Scheibenreaktor in Abbildung 25 dargestellt. In das Innere des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Dielektrikums wird die niederinduktive, und niederohmige Pulselektronik integriert (in Abbildung 26 separat dargestellt). Der kurze Weg zwischen Funkenstrecke und Hochspannungselektrode sowie zwischen den Ladekondensatoren im linken Bereich und der geerdeten linken Reaktorwand gewährleisten die niedrige Induktivität. Der durch den Skin-Effekt verursachte elektrische Widerstand wurde in diesem Pulsreaktor über großflächige elektrische Kontakte auf dem gesamten coaxialen Leitungsquerschnitt begrenzt.

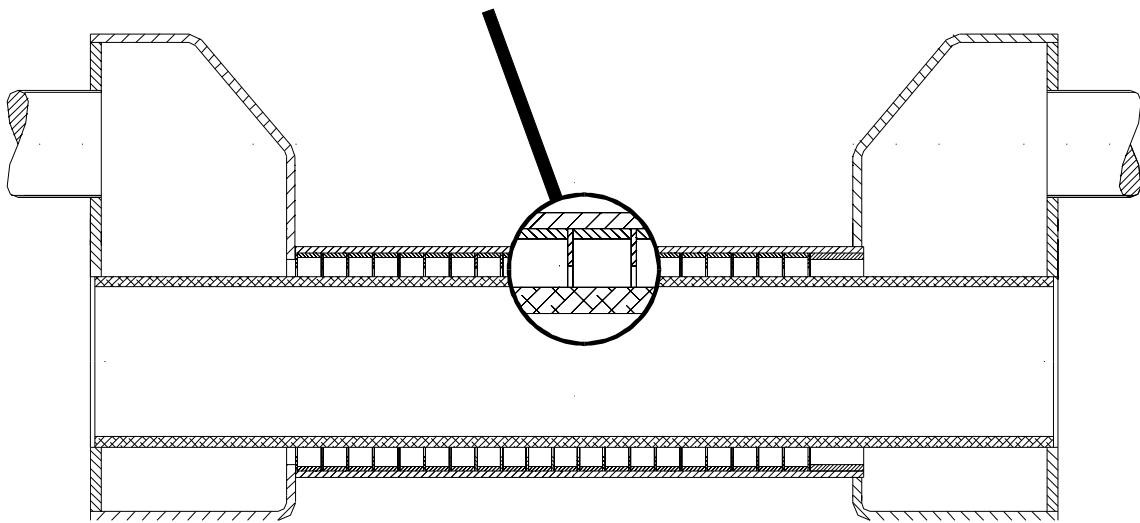


Abbildung 25: Coaxialer Scheibenreaktor mit niedriger „Leerlaufkapazität“; Die Scheibenelektroden (s. Lupe) sind über das äußere Edelstahlrohr geerdet. In das innere  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rohr (Kreuzschraffur), der dielektrischen Barriere, ist die Pulselektronik mit der Hochspannungselektrode (Abbildung 26) integriert. Die Polarität des Hochspannungspulses ist durch die Polarität der Ladespannung  $U_L$  bestimmt.

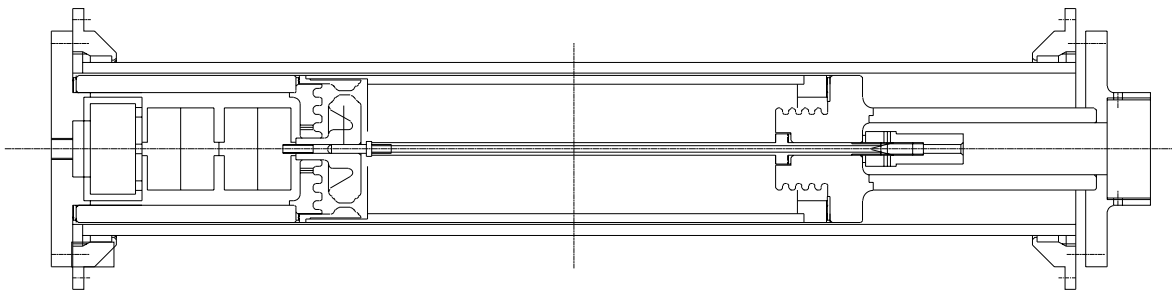


Abbildung 26: Niederinduktiver Aufbau des Funkenstreckenschalters zur Integration in das Innere des coaxialen Scheibenreaktors (Abbildung 25). Die Ladekondensatoren im linken Bereich sind in unmittelbarer Nähe zur Funkenstrecke angeordnet. Die Ladespannung wird über die mittlere Metallstange von rechts zugeführt. Erklärungen im Text auf Seite 51.

Mit diesem Beispiel eines Pulsreaktors werden Spannungsanstiegsraten von 5 kV/ns und Spannungsamplituden über 20 kV erreicht. Ein typischer Hochspannungspuls ist in Abbildung 27 dargestellt. Nach der Zündung der Barrierentladung wird die Hochspannungselektrode über eine Spule entladen. Nach der ersten Schwingungsperiode der Hochspannung erfolgt ein deutlicher Sprung in der Spannungsamplitude. Da die Hochspannung nach der ersten Schwingungsperiode rein exponentiell gedämpft ausschwingt (im kleinen Bild), ergeben sich ausschließlich während der ersten Schwingungsperiode Entladungsfilamente in der Barrierentladung.

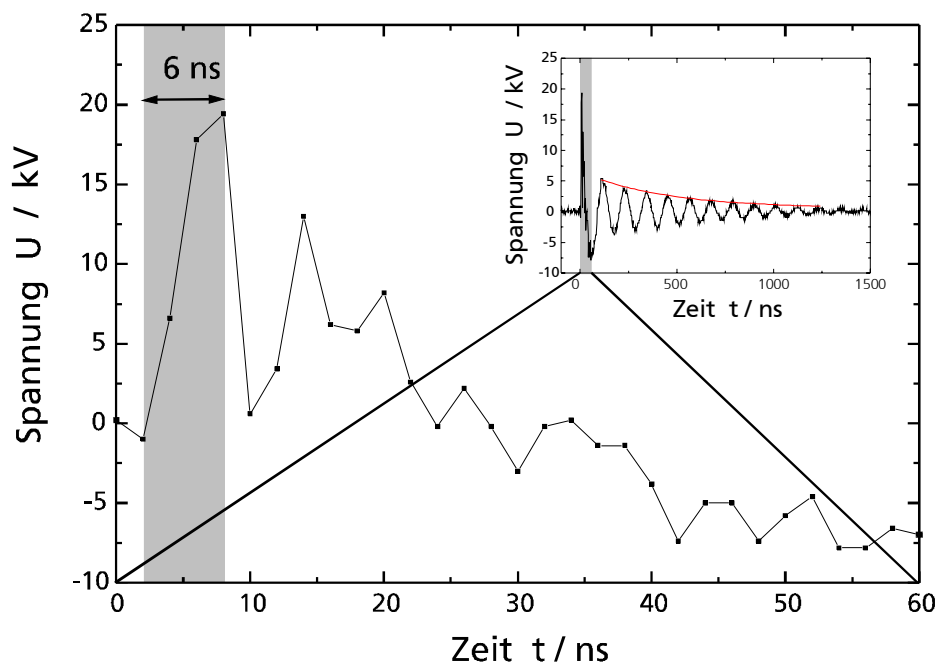


Abbildung 27: Spannungsform im Pulsreaktor; Es werden Spannungsanstiegsraten von 5 kV/ns und Spannungsamplituden über 20 kV erreicht. Nach der Zündung der Barrierentladung wird die Hochspannungselektrode über eine Spule entladen. Da die Hochspannung rein exponentiell gedämpft ausschwingt, ergibt sich ausschließlich im Spannungsanstieg der ersten Periode ein Entladungspuls für die Barrierentladung (im kleinen Bild).

Aus dem in Abbildung 27 dargestellten Spannungsanstieg von ca. 5 kV/ns folgt mit Gleichung ( 21 ) eine Induktivität des aufgebauten Gesamtsystems von ca.  $1680$  nH.

Mit dem dargestellten Pulsreaktor wurden Repetitionsfrequenzen bis 800 Hz realisiert. Ein koronastabiler [31],[30] Funkenstreckenschalter erlaubte Repetitionsfrequenzen bis etwa 2 kHz. Im Experiment zeigte sich aber, daß die Widerstandsverluste eines stabilisierten Funkenstrek-

<sup>16</sup> Parameter:  $U_{ZF} = 21,4$  kV,  $C_{Reak} = 230$  pF,  $C_L = 450$  pF,  $t = 5$  ns gemessene Werte,  $R = 10$  Ohm geschätzt.

kenschalters deutlich größer sind als beim herkömmlichen Funkenstreckenschalter. Mit koronastabilisierten Funkenstreckenschaltern läßt sich daher das Potential zur Verbesserung der Effizienz der Radikalerzeugung nicht ausschöpfen.

Im Vergleich zur Sinusanregung ist der Einsatz eines Funkenstreckenschalters sinnvoll, wenn die zusätzlichen elektrischen Widerstandsverluste durch einen besseren Wirkungsgrad bei der Radikalerzeugung mit steilen Pulsspannungen überkompensiert werden können.

Experimentelle Ergebnisse des Schadstoffabbaus mit steilen Pulsspannungen werden in den Abschnitten 4.3 und 5.3 dargestellt.

### 3.5 Schlußbemerkung

In diesem Kapitel wurden Auslegungskriterien für Reaktoren unter den Randbedingungen in motorischem Abgasen aufgezeigt. Die Gestaltungsfreiheit bei der Reaktorauslegung wurde an unterschiedlichen Aufbauvarianten der Barrierenentladung demonstriert, wobei jedoch darauf zu achten ist, die Fläche der Hochspannungselektroden so auszulegen, daß eine auf diese Elektrodenfläche bezogene Leistungsdichte den Grenzwert von  $2,5 \text{ W/cm}^2$  nicht überschreitet. Oberhalb dieses Grenzwertes treten zunehmend elektrische Verlustmechanismen in Form von Koronaentladungen am Elektrodenrand außerhalb des Abgases auf.

Strukturierte Elektrodengeometrien sind bei der Behandlung schnell strömender Gase vorteilhaft, da die zugrundeliegenden Entladungs- und Rekombinationsprozesse und deren typische Zeitkonstanten besser an die Strömung angepaßt werden können. Gezielte Aussegmentierungen in den Elektrodenstrukturen ermöglichen einen großen Strömungsquerschnitt bei kleiner Entladungsspaltweite.

Bei der Auslegung von Pulsgeneratoren mit dem Ziel eines möglichst steilen Spannungsanstieges sind hochfrequenztechnische Aspekte einzubeziehen. Die beeinflussenden Parameter, wie Reaktorkapazität, -induktivität sowie dem elektrischen Widerstand, wurden selektiert und in dem Pulsreaktor, der im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde, berücksichtigt.

In den nun folgenden Kapitel 4 und 5 wird der plasmachemische Abbau von Schadstoffen mit verschiedenen Reaktorkonzepten untersucht.

## 4 Abbau von Stickoxiden

Hohe Temperaturen und  $O_2$ -Überschuß in der Verbrennung begünstigen die Stickoxidbildung <sup>17</sup>(NO + NO<sub>2</sub>) gemäß dem Zeldovich-Mechanismus. Daneben entsteht NO<sub>x</sub> auch über Reaktionen mit Kohlenwasserstoffradikalen (Fenimore-NO) und aus Stickstoff, der im Brennstoff gebunden ist [108]. Die maximale Emission von Stickoxiden (NO<sub>x</sub>) bei der Verbrennung im Ottomotor erfolgt bei einem Luftverhältnis von ca.  $\lambda = 1,1$  [88]. Bei  $\lambda = 0,95$  im sog. fetten Brennstoffgemisch sind zwar die Verbrennungstemperaturen maximal, aber es fehlt an  $O_2$  zur N<sub>2</sub>-Oxidation. Bei der Verbrennung in magerbetriebenen Motoren steht genügend  $O_2$  zur Verfügung, doch die Verbrennungstemperaturen nehmen mit ansteigendem Luftverhältnis ab.

Solange der Ottomotor genau mit dem stöchiometrischen Luftbedarf ( $\lambda = 1$ ) betrieben wird, erreicht der Drei-Wege-Katalysator NO<sub>x</sub>-Umsatzraten von weit über 90 % [88]. Bei den verbrauchsgünstigen direkteinspritzenden Otto- oder Dieselmotoren werden allerdings magere Brennstoffgemische verwendet, so daß nach der Verbrennung noch 5-16%  $O_2$  im Abgas zurückbleiben. Unter diesen Bedingungen findet auf dem Edelmetallkatalysator eine rasche Oxidation von CO und HC mit Sauerstoff statt, so daß die Reduktion von NO<sub>x</sub> zu N<sub>2</sub> ausbleibt.

Im folgenden wird das Potential der plasmachemischen NO<sub>x</sub>-Reduktion über atomaren Stickstoff, also N-Radikale untersucht, die in der Barrierenentladung über Elektronenstoß erzeugt werden.

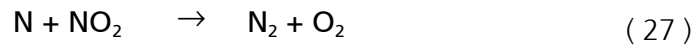
### 4.1 Stickoxidreduktion mit Stickstoffradikalen

#### 4.1.1 Grundlegende Reaktionen

Der einfachste Ansatz zum Abbau von Stickoxiden in der Barrierenentladung ist die Reduktion über N-Radikale, die in der Gasentladung durch Elektronenstoß erzeugt werden. Die Reaktionsprodukte sind hierbei molekularer Stickstoff und Sauerstoff oder atomarer Sauerstoff.

---

<sup>17</sup> Der NO<sub>2</sub>-Anteil liegt je nach Luftverhältnis zwischen 1 und 10 %



Mit der Reaktion ( 26 ) ergibt sich die Reaktionsrate:

$$\frac{d [\text{NO}]}{dt} = -k_1 [\text{N}] [\text{NO}] \quad (28)$$

Nimmt man an, daß die mittlere Anzahl der erzeugten N-Radikale mit dem Wirkungsgrad  $\alpha$  proportional zur eingesetzten elektrischen Energie  $E$  ist [83], so ist ihre Konzentration proportional zur <sup>18</sup>Energiedichte  $\varepsilon$ . Mit  $[\text{N}] \cong \alpha\varepsilon$  folgt:

$$\frac{d [\text{NO}]}{dt} \cong -k_1 \alpha \varepsilon [\text{NO}] \quad (29)$$

Unter der weiteren Annahme, daß der reduktive NO<sub>x</sub>-Abbau mit der Summe der Radikale einer Entladungsphase im Vergleich zur <sup>19</sup>Verweildauer kurzzeitig stattfindet, ergibt sich im zeitlichen Mittel über viele Entladungspulse eine Lösung der Form:

$$[\text{NO}](\varepsilon) = [\text{NO}](0) \exp(-\varepsilon/\beta) \quad (30)$$

Betrachtet man den NO<sub>x</sub>-Abbau bei hohen Eingangskonzentrationen und bei kleinen Energiedichten, so kann näherungsweise eine quantitative Ausnutzung der erzeugten N-Radikale durch die gewünschte Reaktion angenommen werden [65]. Eine Taylorentwicklung von Gleichung ( 30 ) um  $\varepsilon = 0$  ergibt:

$$[\text{NO}](\varepsilon) = [\text{NO}]_0 \left( 1 - \frac{\varepsilon}{\beta} + \text{O} \left( \frac{\varepsilon}{\beta} \right)^2 \right) \quad (31)$$

Mit dem <sup>20</sup>spezifischen Energiebedarf, der gerade für kleine Energiedichten, also um  $\varepsilon = 0$  geeignet die Effizienz eines plasmachemischen Prozesses beschreibt, ergibt sich mit ( 31 ) eine Beschreibung des Parameters  $\beta$  und damit schließlich eine veränderte Darstellung von Gleichung ( 30 ):

<sup>18</sup> *Energiedichte* bezeichnet die elektrische Leistung pro Normvolumenstrom des zu behandelnden Gases  $\varepsilon = P/(dVdt)$

<sup>19</sup> **Beispielrechnung:**  $P = 500$  W bei 20 kHz ergeben zweimal pro Periode 12,5 mJ. Mit 1 N-Radikal pro 100 eV [83] folgen  $7,8 \cdot 10^{14}$  N-Radikale pro Entladungsphase. Bei  $V_{\text{Reak}} = 33,5$  cm<sup>3</sup> beträgt die Konzentration der N-Radikale  $2,33 \cdot 10^{13}$  cm<sup>-3</sup>. Die Konzentration 1000 ppm NO entspricht  $[\text{NO}]_0 = 2,4 \cdot 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>. Pro Entladungsphase ändert sich daher  $[\text{NO}]$  nur wenig, so daß gilt:  $d[\text{N}]/dt = -k_1' [\text{N}]$ . Die N-Radikale sind mit  $k_1 = 3,11 \cdot 10^{-11}$  cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup> [5] in  $\tau = ([\text{NO}] k_1)^{-1} = 1,31$  µs auf 1/e der Ausgangskonzentration abgefallen. Zum Vergleich: Die Verweildauer bei 20 slm beträgt  $\tau = 100,5$  ms.

<sup>20</sup> Mit *spezifischem Energieaufwand* ist der Energiebedarf in eV zum Abbau eines Moleküls, hier NO<sub>x</sub>, gemeint.

$$[\text{NO}](\varepsilon) = [\text{NO}](0) \exp \left( - \frac{\varepsilon}{[\text{NO}]_0 \left\{ \frac{\text{eV}}{\text{Molekül}} \right\}} 232.16 \frac{\text{ln eV ppm}}{\text{J Molekül}} \right) \quad (32)$$

Auffällig an dieser Darstellung der Gleichung ( 30 ) ist die Abhängigkeit des Exponenten von der Eingangskonzentration  $[\text{NO}]_0$ . Falls der spezifische Energiebedarf  $\{eV / \text{Molekül}\}$  selbst von der Eingangskonzentration  $[\text{NO}]_0$  abhängt, verschwindet diese Abhängigkeit teilweise wieder. Ist der spezifische Energiebedarf aber nur schwach hiervon abhängig, so verläuft beispielsweise eine Konzentrationskurve ab 3000 ppm NO, die auf 1500 ppm abgebaut wurde, im weiteren Verlauf mit geringerer Steigung als ein Konzentrationsabbau, der bei 1500 ppm Eingangskonzentration startet.

#### 4.1.2 Einfluß der NO<sub>x</sub>-Eingangskonzentration

Die Experimente zum NO<sub>x</sub>-Abbau wurden mit verschiedenen Reaktorkonzepten (vgl. Kapitel 3) an einer Gasmischanlage sowie parallel am Motoren- und Rollenprüfstand der FEV-Motorentechnik, Aachen durchgeführt. Als Versuchsträger diente hier ein direkteinspritzender Mitsubishi Carisma 1,8 l - Motor mit einer maximalen Leistung von 92 kW, der im Homogenbetrieb bis  $\lambda = 1,5$  und im geschichteten Magerbetrieb im Bereich zwischen  $\lambda = 1,4 - 2,3$  arbeitet. Die Verbrennungstemperatur wird durch eine externe Abgasrückführung gezielt verringert. Im EU III Testzyklus ergab sich ohne Katalysator eine NO<sub>x</sub>-Konzentration bis zu 1500 ppm. In diesem Konzentrationsbereich wurde daher ebenfalls der plasmachemische NO<sub>x</sub>-Abbau in Gasmischungen untersucht.

In Abbildung 28 wird deutlich, daß der NO<sub>x</sub>-Abbau gemäß einer Reaktion erster Ordnung einem exponentiellen Abfall mit der Energiedichte folgt. In der Darstellung in Abbildung 28, rechts fallen die Meßpunkte zu Geraden mit kaum unterschiedlicher Steigung zusammen. Dies zeigt, daß die N-Radikale tatsächlich nahezu quantitativ ausgenutzt werden und nur geringe Rekombinationsverluste auftreten.



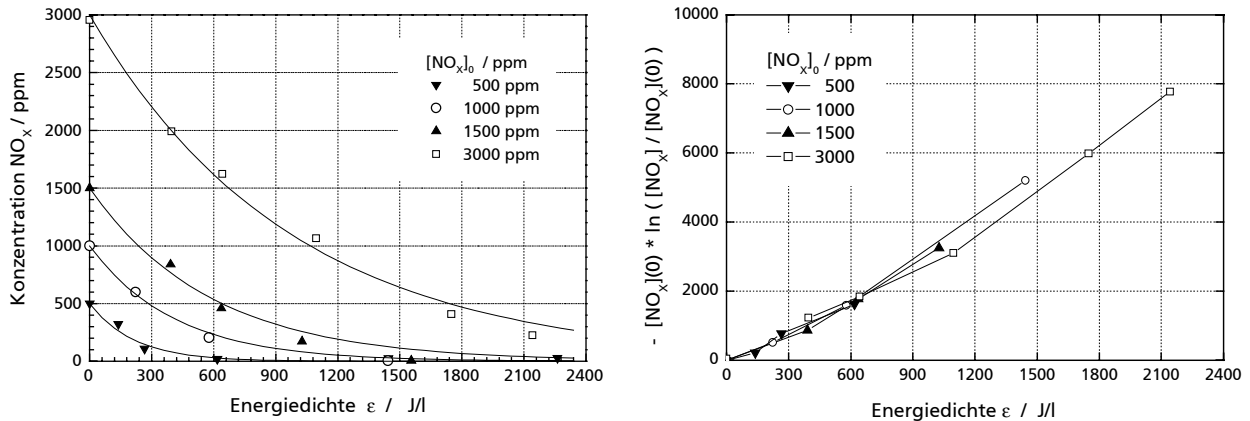


Abbildung 28: links: Stickoxidreduktion von NO<sub>x</sub> in N<sub>2</sub> in Abhängigkeit der NO<sub>x</sub>-Eingangskonzentration im Vergleich zum Konzentrationsverlauf aus Gleichung ( 32 ); rechts: Darstellung der Konzentrationsmeßdaten in einer Form, die aus Gleichung ( 32 ) hervorgeht;

Mit der Gleichung ( 32 ), die als Reaktorgleichung den Konzentrationsverlauf der Meßdaten in Abbildung 28 gut wiedergibt, steht bei dem vorhandenen Gasgemisch durch Anpassung des Konzentrationsverlaufes an die Meßdaten eine Methode zur Verfügung, die plasmachemischen Prozesse mit dem spezifischen Energiebedarf  $\{eV/NO_x\}$  als einzigen Parameter zu beschreiben (vgl. Abbildung 29).

Die Bindungsenergie von N<sub>2</sub> beträgt 9,76 eV [53]. Hieraus folgt sofort eine untere Grenze des spezifischen Energieeinsatzes zur Erzeugung eines N-Radikals von 4,88 eV. Da die elektrische Energie der Barrierenentladung nur zum Teil zur Spaltung von N<sub>2</sub> verwendet wird, muß der spezifische Energiebedarf zum Abbau eines NO<sub>x</sub>-Moleküls größer sein. Mit 0,5 N<sub>2</sub>-Spaltungen/100 eV [82] elektrischer Energie bei einer mittleren Elektronenenergie von 4 eV ergibt sich ein spezifischer Energiebedarf von ca. 100 eV/N-Radikal.

Unter Beachtung aller konkurrierenden Reaktionen von N-Radikalen werden in der Literatur [83] experimentelle spezifische Energien bei einer Eingangskonzentration von 500 ppm NO<sub>x</sub> bis zu 116 eV/NO<sub>x</sub>-Molekül für die Reduktion von NO in N<sub>2</sub> angegeben.

Da die N-Radikale in Reaktion ( 26 ) quantitativ verbraucht werden [65] wird in Abbildung 29 der theoretisch vorhergesagte spezifische Energiebedarf von ca. 100 eV/N-Radikal bei hohen NO<sub>x</sub>-Eingangskonzentrationen sogar leicht unterschritten.

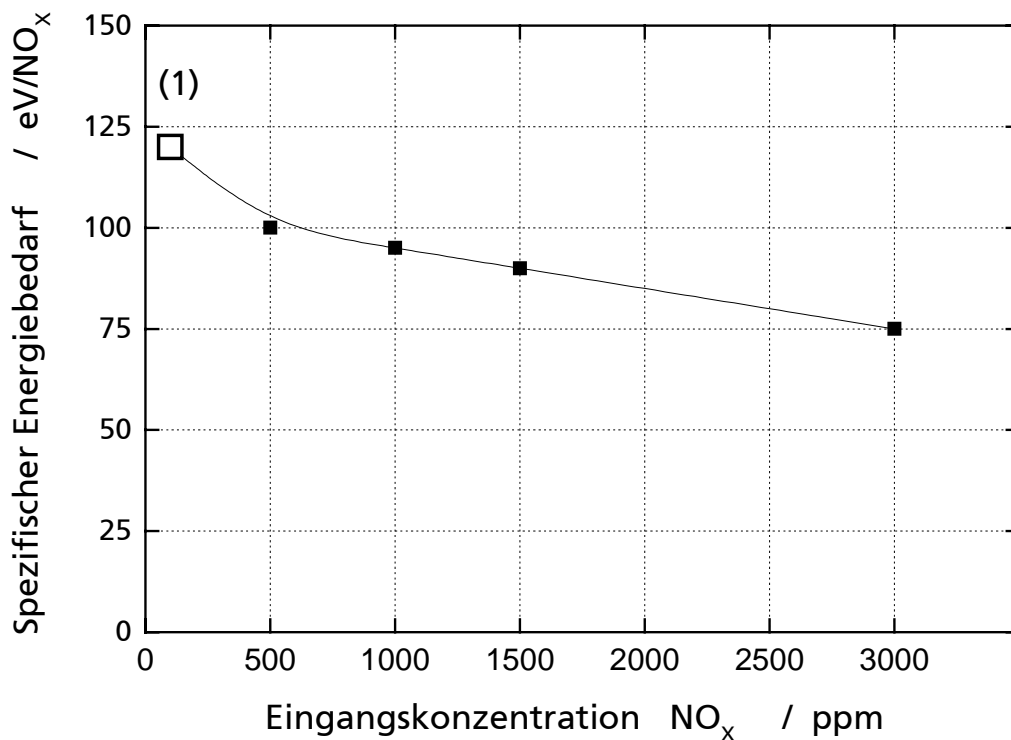


Abbildung 29: Der spezifische Energiebedarf sinkt mit zunehmender Eingangskonzentration. Der Verlauf des spezifischen Energieaufwandes zur  $\text{NO}_x$ -Reduktion schließt sich gut an experimentelle Literaturdaten [83] an (mit (1) bezeichnet).

## 4.2 Einfluß von Temperatur und Gaszusammensetzung

Die Untersuchung einfacher Gasgemische, wie beispielsweise  $\text{NO}$  in  $\text{N}_2$ , wie im vorherigen Abschnitt, sind zur Beantwortung grundsätzlicher Fragen zum Wirkungsgrad der N-Radikalbildung und zur Charakterisierung von Reaktoren geeignet. Zur Bewertung des plasmachemischen  $\text{NO}_x$ -Abbaus in motorischen Abgasen mit Barrierenentladungen müssen aber Untersuchungen unter und nahe an realen Bedingungen durchgeführt werden. Hierzu gehören Experimente bei Temperaturen und Untersuchungen in Gasgemischen, die den Bedingungen im Abgas magerbetriebener Ottomotoren entsprechen.

### 4.2.1 Temperaturabhängige NO<sub>x</sub>-Grenzkonzentration

In Gegenwart von plasmachemisch erzeugten N-Radikalen ist die Grenzkonzentration der Stickoxide bei typischen Abgastemperaturen zwischen 200 °C und 400 °C durch die Gleichgewichtsbedingung in Abbildung 30 bei einem O<sub>2</sub>-Anteil von 10 % auf bis zu 200 ppm begrenzt. Mit ansteigender Temperatur und zunehmendem O<sub>2</sub>-Anteil verschiebt sich dieses Gleichgewicht zu höheren NO-Konzentrationen, so daß die NO<sub>x</sub>-Reduktion bei Entladungsbedingungen mit möglichst niedriger Temperatur, wie beispielsweise einer kleinen Entladungsspaltweite [103] und einer Reaktorposition im hinteren Teil der Abgasanlage, verbessert werden kann.

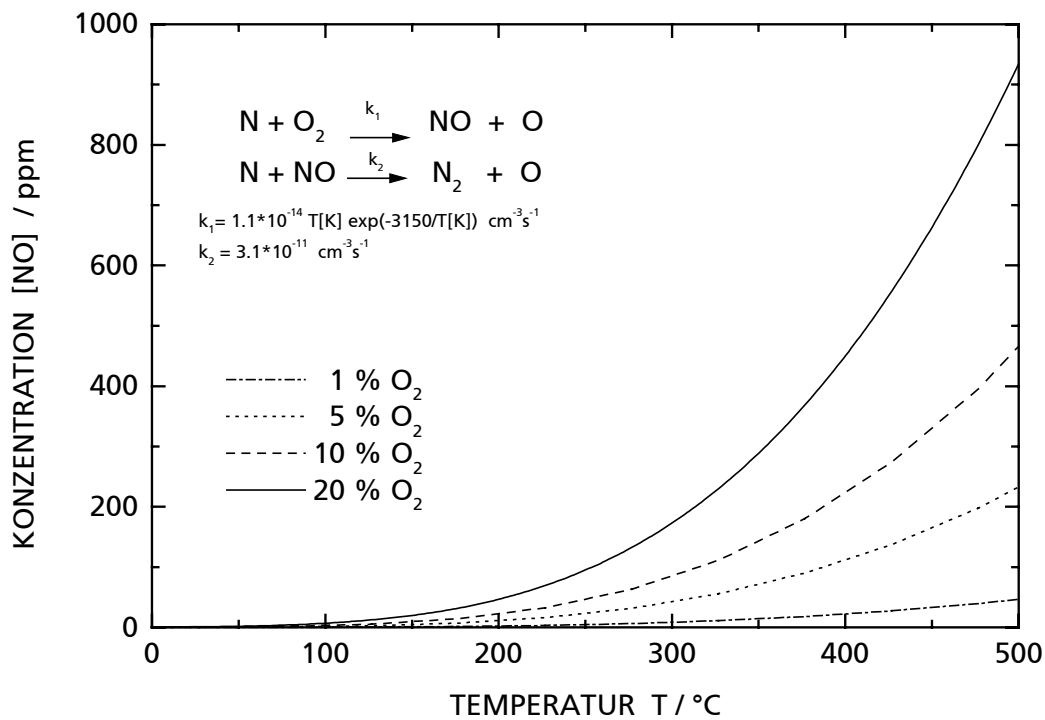


Abbildung 30: NO-Gleichgewichtskonzentration in Abhängigkeit der Temperatur bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen im Fall plasmachemisch erzeugter N-Radikale.

#### 4.2.2 Einfluß von Sauerstoff in synthetischen Gasmischungen

Da der Magermotor mit Luftüberschuß betrieben wird, sind im Verbrennungsabgas noch bis zu  $^{21}11\%_{\text{VOL}} \text{O}_2$  vorhanden. Den Einfluß von Sauerstoff auf die plasmachemische Reduktion von Stickoxiden mit N-Radikalen zeigt Abbildung 31.

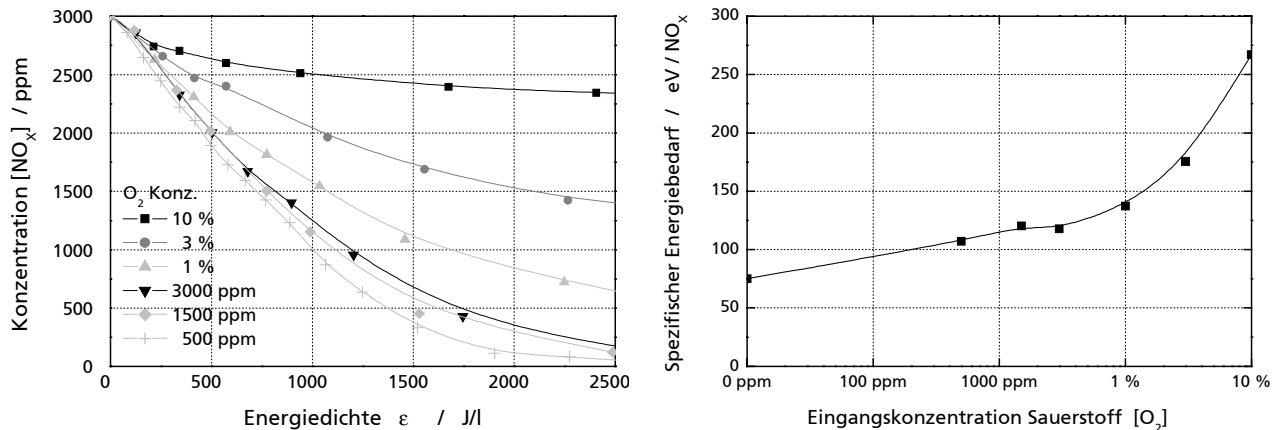


Abbildung 31: Einfluß von Sauerstoff auf die  $\text{NO}_x$ -Reduktion in der Barrierenentladung; Mit zunehmendem  $\text{O}_2$ -Gehalt im Gasmisch erhöht sich der spezifische Energiebedarf zur  $\text{NO}_x$ -Reduktion.

Während in reinem  $\text{N}_2$  bei einem guten spezifischen Energieaufwand zum  $\text{NO}_x$ -Abbau von ca.  $75 \text{ eV}/\text{NO}_x$  vornehmlich N-Radikale entstehen, steigt der spezifische Energiebedarf zur  $\text{NO}_x$ -Reduktion mittels N-Radikalen schon bei geringen Sauerstoffkonzentrationen von 1500 ppm an. Dieser Trend setzt sich mit zunehmendem  $\text{O}_2$ -Gehalt im Abgas weiter fort.

In Abbildung 15 und in anderen numerischen Untersuchungen [93], [73] konnte gezeigt werden, daß bei  $\text{O}_2$ -Gegenwart und einer mittleren Elektronenenergie von 4 eV die Bildung oxidativer Radikale einen knapp 10 mal kleineren spezifischen Energiebedarf aufweist als die Bildung von N-Radikalen. Hierbei spielt der metastabil angeregte Zustand des  $\text{N}_2$ -Moleküls  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma)$  (vgl. Abschnitt 2.2.1) eine entscheidende Rolle bei der  $\text{N}_2$ -Spaltung. Die  $\text{O}_2$ -Spaltung gemäß der Reaktion (15) entvölkert den Zustand  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma)$  effektiv [87], so daß diese Stufe für höhere Anregungen und zur Dissoziation von  $\text{N}_2$  entfällt.

<sup>21</sup>  $\text{O}_2$ -Gehalt im Abgas:  $[\text{O}_2] = 20\%_{\text{VOL}} - 20\%_{\text{VOL}}/\lambda$

Darüber hinaus ist die Zündfeldstärke in Gegenwart von  $O_2$  und  $H_2O$ -Gas niedriger als in reinem  $N_2$  [93]. Gemäß Abbildung 15 hat die Zündfeldstärke einen entscheidenden Einfluß auf die plasmachemische Effizienz der Barrierenentladung.

#### 4.2.3 $NO_x$ -Abbau im Abgas eines magerbetriebenen Ottomotors

Bei der plasmachemischen Behandlung von Stickoxiden im Abgas magerbetriebener Ottomotoren treten zusätzlich zu den ca. 7 %<sub>VOL</sub>  $O_2$  etwa 10 %<sub>VOL</sub>  $H_2O$ , 10 %<sub>VOL</sub>  $CO_2$  und geringere Mengen unterschiedlicher Kohlenwasserstoffe im Abgas auf. In der Barrierenentladung können nun neben den gewünschten N- Radikalen noch O-, OH- und  $O_2H$ -Radikale durch die Dissoziation von  $H_2O$  und durch die Oxidation der Kohlenwasserstoffe entstehen.

Bei einer heißen Gasprobennahme in der  $NO_x$ -Analyse gelangt auch  $HNO_2$  und  $HNO_3$  in den Chemolumineszenzdetektor (CLD vgl. Anhang). Dort werden beide Säuren katalytisch reduziert und im Gegensatz zu einer unbeheizten Probennahme als  $NO_2$  mitgemessen [55]. Die gemessene Konzentration  $NO_x$  beinhaltet oberhalb einer Gasprobentemperatur von 122 °C also die Summe aus  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $HNO_2$  und  $HNO_3$ .

Der Vergleich einer heißen mit einer kalten  $NO_x$  Analyse auf einem Motorenprüfstand der FEV-Motorentchnik in Abbildung 32 zeigt, daß der Abbau von etwa 43 %  $NO$  bei einer Energiedichte von ca. 56 J/l im wesentlichen zu einer Konversion zu höheren Oxiden von Stickstoff, wie Stickstoffdioxid ( $NO_2$ ) durch O-Radikale und Salpetersäure ( $HNO_3$ ) durch OH-Radikale führt.

Die  $NO_x$ -Reduktion hat im realen Abgas nur eine geringe Ausbeute. Aus dem  $NO$ -Umsatz von 150 ppm errechnet sich für die  $NO$ -Oxidation ein spezifischer Energiebedarf im Realabgas von 85 eV/ $NO$ .

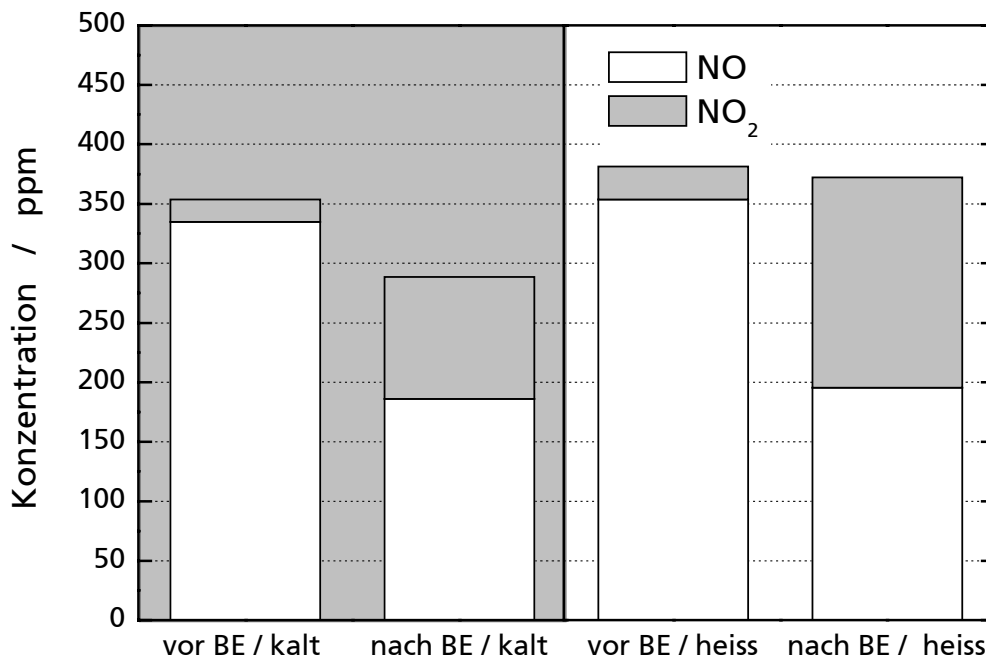


Abbildung 32: Vergleich einer kalten mit einer heißen  $\text{NO}_x$ -Analyse der Stickoxide bei der plasmachemischen Behandlung von realem Abgas eines magerbetriebenen ( $\lambda = 1,5$ ) Ottomotors; Das zu etwa 43 % abgebaute NO wird bei einer Energiedichte von 56 J/l im wesentlichen zu höheren Oxiden von Stickstoff ( $\text{NO}_2$  durch O-Radikale und  $\text{HNO}_3$  durch OH-Radikale) konvertiert [55].

Eine schrittweise Vergrößerung des Kohlenwasserstoffanteils durch Veränderung des Zündzeitpunktes zeigt in einer kalten  $\text{NO}_x$  Analyse eine Steigerung der  $\text{NO}_x$ -Konversion von 10 % auf 25 % (Abbildung 33). Dieser experimentelle Befund führt zu dem Schluß, daß die Kohlenwasserstoffe und deren Oxidationszwischen- und -endprodukte (OH,  $\text{HO}_2$ ) [84] bei der Oxidation der Stickoxide eine entscheidende Rolle spielen. In Gasmischungen wurde an anderer Stelle durch die Zugabe von  $\text{C}_2\text{H}_4$  der spezifische Energiebedarf zur NO-Oxidation von 50 eV/NO im Einklang mit Modellberechnungen auf 6 eV/NO herabgesetzt [77].

Neben der Oxidation ist die verbesserte Konversion in Abbildung 33 auch durch reduktive Reaktionen mit HC-Bruchstücken möglich. Die Radikale entstammen dabei hauptsächlich den Kohlenwasserstoffen im Abgas, da bei einer vollständigen Entfernung der Kohlenwasserstoffe mit einem vorgeschalteten Oxidationskatalysator die NO-Konversion deutlich abnimmt [55].

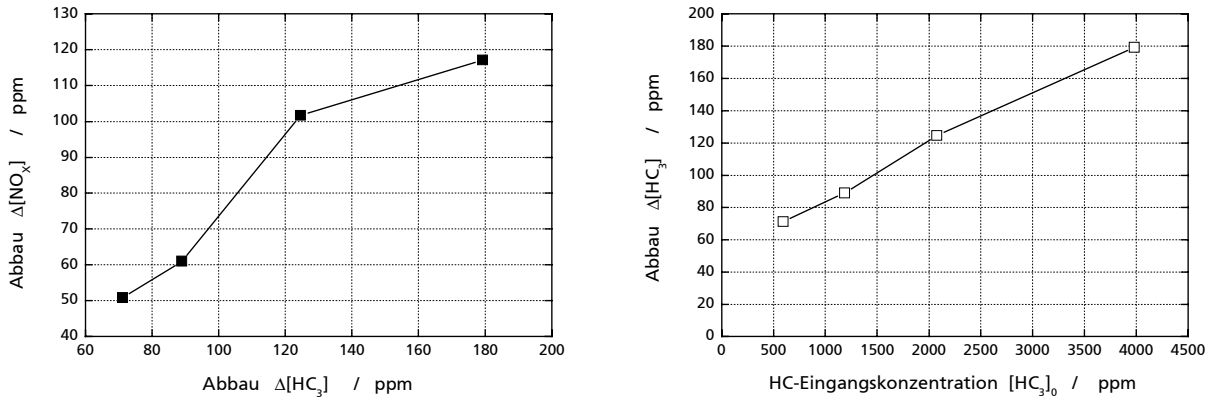


Abbildung 33: Einfluß der Konzentration abgebauter Kohlenwasserstoffe auf die NO<sub>x</sub>-Konversion im realen Abgas bei kalter NO<sub>x</sub>-Messung [55]. Die NO<sub>x</sub>-Oxidation wird durch Kohlenwasserstoffe massiv begünstigt. Parameter:  $n = 2000 \text{ min}^{-1}$ ;  $p_{me} = 2 \text{ bar}$ ;  $\lambda = 1,5$ ;  $P_{BE} = 500 \text{ W}$ .

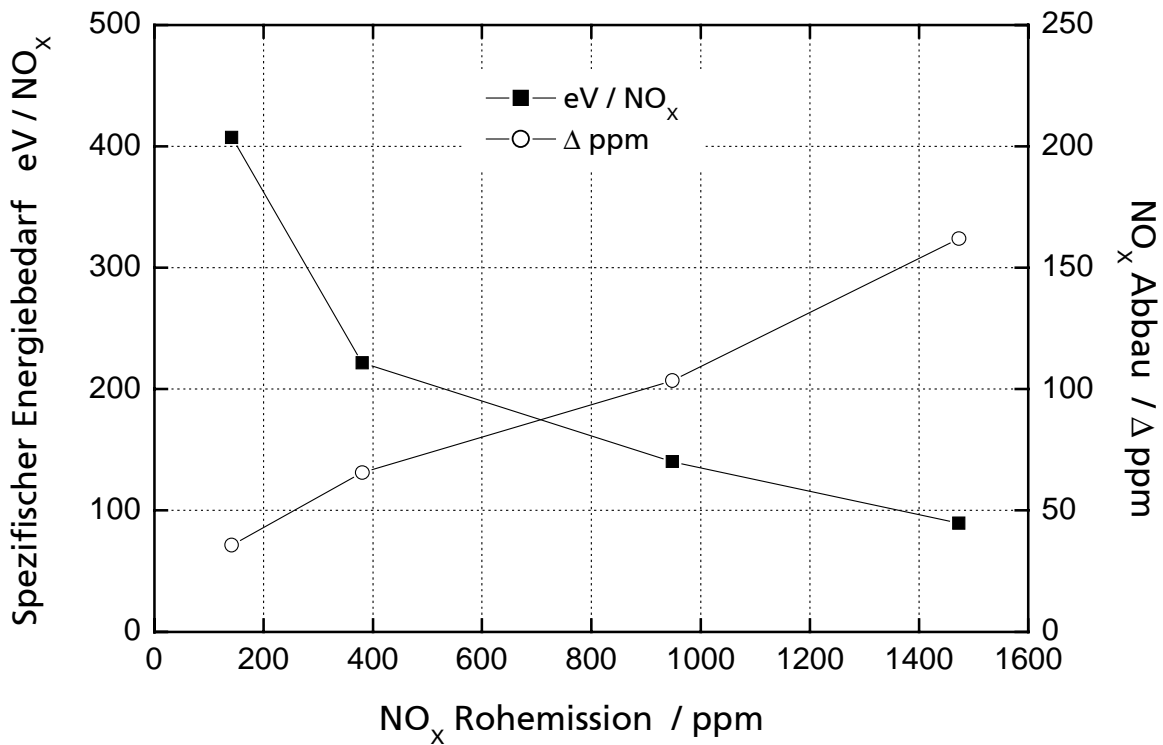


Abbildung 34: Einfluß der NO<sub>x</sub>-Rohemission auf den spezifischen Energiebedarf zur NO<sub>x</sub>-Konversion in realen Abgas bei kalter NO<sub>x</sub>-Analyse; Auswertung mit Meßdaten aus [55];

Der spezifische Energiebedarf zum  $\text{NO}_x$ -Abbau zeigt im Abgas des magerbetriebenen Otto-Motors eine ähnliche Abhängigkeit von der Rohemission, wie der rein reduktive  $\text{NO}_x$ -Abbau im synthetischen Gasgemisch  $\text{NO}$  in  $\text{N}_2$  in Abbildung 29. Da im Experiment in Abbildung 34 der  $\text{NO}$ -Konversion aber hauptsächlich oxidative Reaktionen nach  $\text{HNO}_2$  und  $\text{HNO}_3$  zugrunde liegen, wurde der Umsatz bei einer um den Faktor vier kleineren Energiedichte von ca. 60 J/l anstelle von 250 J/l ausgewertet. Die  $\text{NO}$ -Oxidation im realen Abgas verläuft demnach mit einer prinzipiell ähnlichen Kinetik wie die  $\text{NO}$ -Reduktion mit N-Radikalen, jedoch bei deutlich kleinerem spezifischem Energiebedarf als die reine  $\text{NO}_x$ -Reduktion im Gasgemisch  $\text{NO}$  in  $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$ .

### 4.3 Verbesserung der $\text{NO}_x$ -Reduktion mit steilen Spannungspulsen

Im Abschnitt 2.1.2 wurde die Steilheit des Spannungsanstieges im Hinblick auf die Entladungsphysik und auf die Effizienz der Radikalbildung diskutiert. Dabei hat sich gezeigt, daß einerseits die Zündspannung bei Spannungsanstiegen im ns-Bereich mehr als verdoppelt werden kann und sich andererseits das Filamentierungsbild zu deutlich kleineren Filamentfußpunkten entwickelt. Beide Effekte deuten auf Prozesse hin, die eine erhöhte mittlere Elektronenenergie in der Barrierenentladung zur Folge haben. In Abbildung 15 wurde gezeigt, daß die Effizienz der N-Radikalerzeugung mit ansteigender mittlerer Elektronenenergie in der Barrierenentladung zunimmt. Im folgenden Abschnitt 4.3.1 wird der spezifische Energiebedarf zur  $\text{NO}_x$ -Reduktion untersucht. Aus der gemessenen Verbesserung dieser Größe soll in Abschnitt 4.3.2 mit Hilfe eines Literaturvergleichs von Modellierungsergebnissen die erhöhte mittlere Elektronenenergie abgeschätzt werden.

#### 4.3.1 Gemessener spezifischer Energiebedarf zur $\text{NO}_x$ -Reduktion

In diesem Kapitel wurde bisher der  $\text{NO}_x$ -Abbau ausschließlich bei der Anregung mit sinusförmigen Spannungsverläufen bei einem Spannungsanstieg von ca. 1  $\mu\text{s}/\text{kV}$  vorgestellt. Die Bestwerte des spezifischen Energiebedarfes zur  $\text{NO}_x$ -Reduktion bei einer  $\text{NO}_x$ -Eingangskonzentration von 3000 ppm lagen ohne  $\text{O}_2$  bei ca. 75 eV/ $\text{NO}_x$ , bei 500 ppm  $\text{O}_2$  bereits bei 107 eV/ $\text{NO}_x$  und bei 10 %  $\text{O}_2$  bei ca. 260 eV/ $\text{NO}_x$ . In Abbildung 35 wird nun der spezifische Energiebedarf zur  $\text{NO}_x$ -Reduktion in der Barrierenentladung bei Anregung mit sinusförmigem Spannungsverlauf mit der Anregung bei schnellem Spannungsanstieg im Pulsreaktor verglichen.



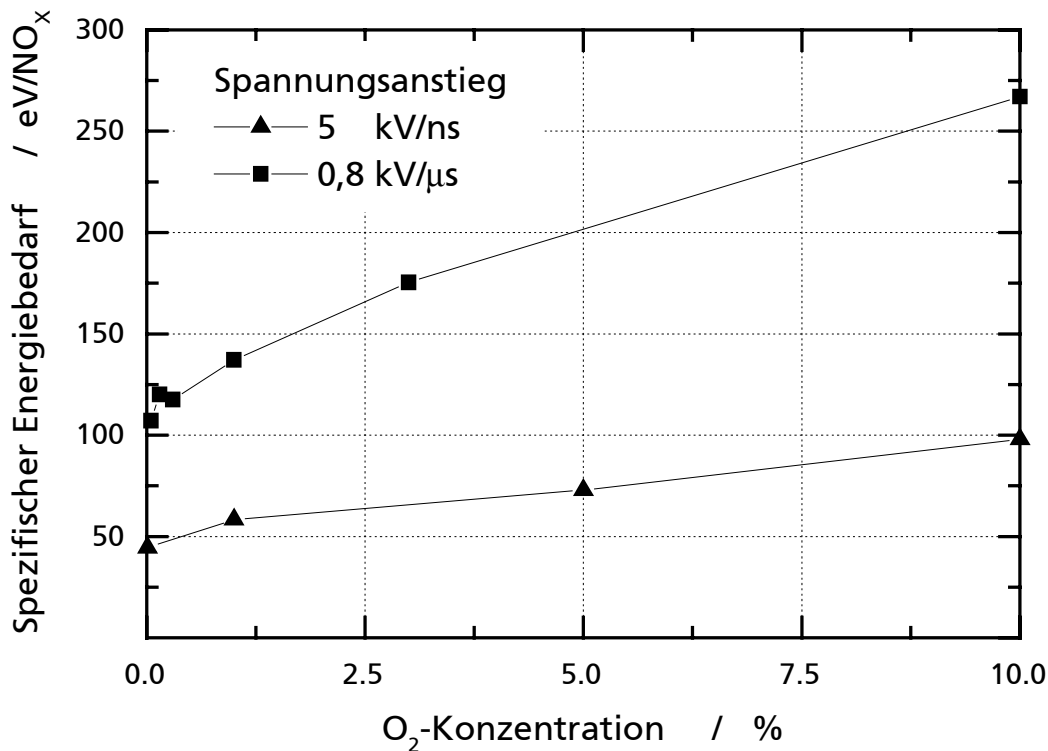


Abbildung 35: Vergleich des spezifischen Energiebedarfes zur NO<sub>x</sub>-Reduktion im Gasgemisch bestehend aus 3000 ppm NO<sub>x</sub>, O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> zwischen einem Spannungsanstieg von 5 kV/ns und 0,8 kV/μs

Ohne O<sub>2</sub>-Anteil im Gasgemisch zeigt sich etwa eine Halbierung des spezifischen Energiebedarfes zur NO<sub>x</sub>-Reduktion. Bei höheren Sauerstoffanteilen ist die Wirkungsgradverbesserung mit einem Faktor 2,5 noch deutlicher.

#### 4.3.2 Vergleich mit theoretischen Vorhersagen

Typischerweise findet man in numerischen Modellierungen der Barrierenentladung unter Normalbedingungen in Luft eine mittlere Elektronenenergie von etwa 4 eV. Bei Verdoppelung der mittleren Elektronenenergie auf ca. 8-9 eV durch die Erhöhung der Zündfeldstärke mit einem steilen Spannungsanstieg steigt der G-Wert zur N<sub>2</sub>-Dissoziation von 0,5 Reaktionen je 100 eV eingesetzter elektrischer Energie auf etwa 1 Reaktion an (vgl. Abbildung 36). Hiermit korrespondiert ein spezifischer Energiebedarf von 50 eV zur Erzeugung eines N-Radikals.

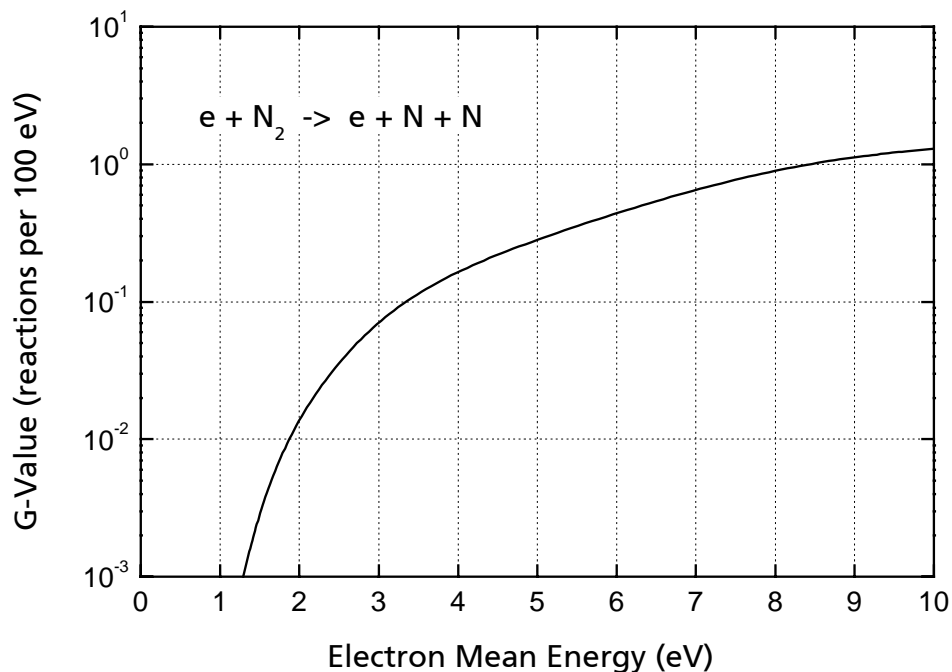


Abbildung 36: G-Wert zur Elektronenstoßdissoziation von  $N_2$  als Funktion der mittleren kinetischen Energie der Elektronen, aus [82]; Die theoretische Vorhersage stimmt gut mit der gemessenen Verbesserung des spezifischen Energiebedarfes zur  $NO_x$ -Reduktion überein.

Da der  $NO_x$ -Abbau im Vergleich zur Sinus-Anregung bei kleinen Energiedichten ausgewertet wurde, sind Rekombinationsverluste der N-Radikale vernachlässigbar. Daher kann von einer quantitativen  $NO_x$ -Reduktion ausgegangen werden. Der meßbare  $NO_x$ -Abbau ist also in diesem niedrigen Energiedichtebereich ein Maß für die erzeugten N-Radikale.

Der gemessene spezifische Energiebedarf in Abbildung 35 im Gasgemisch ohne  $O_2$ -Anteil stimmt daher sehr gut mit theoretischen Vorhersagen zur  $N_2$ -Dissoziation überein. Darüber hinaus kann die mittlere Elektronenenergie in der Barrierenentladung bei Anregung mit Spannungsanstiegen von 5 kV/ns zu 8-9 eV abgeschätzt werden.

#### 4.4 Fazit und Ausblick

Bei der Untersuchung der  $NO_x$ -Reduktion in  $N_2$  mit N-Radikalen zeigt sich im exponentiellen Abfall der  $NO_x$ -Konzentration mit der Energiedichte  $\epsilon$  eine plasmachemische Reaktion erster Ordnung mit

einem spezifischen Energiebedarf von ca. 75 eV/NO<sub>x</sub> bei sinusförmiger Anregungsspannung mit einer Frequenz von etwa 20 kHz.

Durch die Zumischung von O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O-Gas im Bereich von 10 %<sub>VOL</sub>, wie es auch etwa im Realabgas eines magerbetriebenen Ottomotors vorhanden ist, wird deutlich, daß

- oxidative Reaktionen in der Barrierenentladung die reduktiven Reaktionen in ihrer Ausbeute und Effektivität stark übertreffen
- und der spezifische Energieaufwand zur plasmachemischen NO<sub>x</sub>-Reduktion mit zunehmendem O<sub>2</sub>-Anteil ansteigt.

Bei der elektrischen Anregung mit steilen Spannungsanstiegen konnte im Rahmen dieser Arbeit der Reduktionswirkungsgrad im synthetischen Gasgemisch bei einem O<sub>2</sub>-Anteil von 10 % mit 100 eV/NO<sub>x</sub>, um mehr als einen Faktor zwei verbessert werden. Da dieser gemessene Wert des spezifischen Energiebedarfs mit theoretischen Vorhersagen zum Dissoziationswirkungsgrad von N<sub>2</sub> gut übereinstimmt, liegt die Vermutung nahe, an den technisch erreichbaren Grenzwirkungsgrad gestoßen zu sein. Der Wert ist allerdings noch so hoch, daß der Energiegewinn durch den verringerten Kraftstoffverbrauch beim mageren Betrieb des Ottomotors wieder kompensiert würde. Die gute Übereinstimmung mit dem theoretisch bestimmten Dissoziationswirkungsgrad von N<sub>2</sub> weist darauf hin, daß das Gesamtsystem, bestehend aus magerbetriebenem Otto-Motor und plasmachemischer NO<sub>x</sub>-Reduktion über N-Radikale, in der Energiebilanz nicht wirtschaftlich zu betreiben ist.

Die plasmachemische NO-Oxidation im Abgas des Magermotors, wie sie in Abbildung 32 dargestellt wurde, stellt sich als effizienter heraus. Es ist bekannt, daß NO<sub>2</sub> an Katalysatoren eine deutlich höhere Reaktivität aufweist als NO und daß die NO-Oxidation eine entscheidende Rolle [110] bei der selektiven katalytischen Reduktion (SCR selective catalytic reduction) spielt [81]. Die plasmachemische NO- und HC-Oxidation trägt daher in jüngsten Entwicklungen zur Erweiterung der Rand- und Betriebsbedingungen [11] einer katalytischen NO<sub>x</sub>-Reduktion bei.

Im synthetischen Gasgemisch aus 500 ppm NO, 1000 ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 10 % O<sub>2</sub>, 10 % CO<sub>2</sub>, 5 % H<sub>2</sub>O und N<sub>2</sub> wurden beispielsweise auf einem γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator mit 5 J/l bis zu 80 % der Stickoxide umgesetzt. Dies entspricht einem spezifischen Energiebedarf von 2,89 eV/NO<sub>x</sub> [4].

In Dieselabgas wurden bei Temperaturen von 100 °C mit 64 J/l gut 50 % NO<sub>x</sub>-Reduktion gezeigt [32]. Typischerweise weisen Zeolithe ohne die plasmachemische Vorbehandlung unterhalb 200 °C deutlich geringere Wirkungen auf. Die maximale NO<sub>x</sub>-Konversion liegt zwischen 200 °C und

300 °C. Oberhalb 400 °C nimmt die NO<sub>x</sub>-Reduktion bei der selektiven katalytischen Reduktion mit Kohlenwasserstoffen wieder ab. Hier werden die Kohlenwasserstoffe oxidiert, bevor die Reduktionsreaktion mit den Stickoxiden stattfindet [110]. Daher ist zu vermuten, daß die Senkung der Anspringtemperatur bei der plasmachemisch unterstützten selektiven katalytischen Reduktion neben der NO-Oxidation auch eng mit der plasmachemischen Oxidation von Kohlenwasserstoffen bei niedrigen Temperaturen zusammenhängt.

Auf der Basis der bisherigen Erkenntnisse ist ein kurzfristiger Einsatz der reinen plasmachemischen NO<sub>x</sub>-Reduktion für den Bereich der Personen-Kraftfahrzeuge nicht absehbar. Eine Kombination der plasmachemischen NO-Oxidation mit geeigneten nachgeschalteten Katalysatoren stellt jedoch ein Potential für die Erweiterung des Temperaturbereiches der selektiven katalytischen Reduktion dar.

Im nun folgenden Kapitel 5 wird ebenfalls die plasmachemische Oxidation jedoch von Kohlenwasserstoffen in der Barrierenentladung unterhalb der Einsatztemperatur von Katalysatoren anhand grundlegender Experimente in synthetischen Gasmischungen und im Realabgas untersucht und bewertet.

## 5 Plasmachemische Oxidation von Kohlenwasserstoffen

Kohlenwasserstoffe werden größtenteils während der Kaltstartphase des Otto-Motors emittiert. An den noch kalten Brennraumwänden schlägt sich ein Teil des Brennstoffs nieder und ist der Verbrennung nicht mehr zugänglich. Um diesen Verlust auszugleichen, wird das Brennstoff-Luft-Gemisch beim Motorkaltstart zusätzlich angefettet. Das sich an den Wänden abscheidende Benzin wird im Auspufftakt ausgestoßen. Da die Warmlaufphase der Katalysatoren einige 10 Sekunden dauert, werden im Motorkaltstart ca. 80 % der Kohlenwasserstoffe des gesamten MVEG III-Testzyklus emittiert [94].

Eine weitere Quelle von Kohlenwasserstoffen speziell beim Magermotor auch im betriebswarmen Zustand ist die Flammenlöschung durch Streckung der Flammenfront. Hierbei werden lokal die Flammbedingungen unterschritten, und der Brennstoff wird unverbrannt emittiert. Da die Kohlenwasserstoffemissionen im betriebswarmen Zustand durch Katalysatoren umgesetzt werden, bleiben aber die Kaltstartemissionen insbesondere im neuen europäischen Testzyklus und bei dem vorgeschriebenen Motorkaltstart bei einer Temperatur von  $-7\text{ °C}$  das Hauptproblem.

In diesem Kapitel werden sowohl grundlegende experimentelle Ergebnisse der plasmachemischen Oxidation von Kohlenwasserstoffen in Barrierenentladungen an synthetischen Gasgemischen, meistens mit  $\text{C}_3\text{H}_8$  als Modellkohlenwasserstoff, als auch Vergleiche mit Messungen am realen Motorabgas dargestellt. Auf der Grundlage dieser experimentellen Erkenntnisse soll im Abschnitt 5.7 die plasmachemische Oxidation von Kohlenwasserstoffen für die Kaltstartphase von Ottomotoren bewertet werden.

### 5.1 Reaktionsmechanismen und Reaktionsprodukte

#### 5.1.1 Grundlegende Reaktionen in synthetischen Gasgemischen

Bei Flammenbedingungen, d.h. bei Temperaturen über 1100 K, wird die Oxidation eines großen aliphatischen Kohlenwasserstoffs R-H durch Angriffe von H, O, oder OH-Radikale auf die C-H-Bindungen eingeleitet [5]. Durch diese H-Abstraktion entsteht zunächst ein Kohlenwasserstoffradi-

kal R, das anschließend entweder thermisch zu einem Alken und einem kleineren Radikal zerfällt, oder bei niedrigen Temperaturen  $O_2$  addiert. Weitere H-Abstraktionen durch oxidierende Radikale führen zu jeweils kleineren Kohlenwasserstoffradikalen. Am Ende dieser Kette stehen die vergleichsweise stabilen Methyl- ( $CH_3$ ) und Ethylradikale ( $C_2H_5$ ), die nun langsamer oxidiert werden. Aufgrund der geschwindigkeitsbestimmenden Weiterreaktion von  $CH_3$  und  $C_2H_5$  über Aldehyde nach  $CO$  und  $CO_2$  verläuft die Oxidation verschiedener aliphatischer Kohlenwasserstoffe allgemein ähnlich [108].



Die Bildung oxidierender Radikale, wie  $O$ ,  $OH$  oder  $HO_2$ , in der Barrierenentladung findet durch Elektronenstoßdissoziation nahezu bei Umgebungsbedingungen und damit bei deutlich niedrigeren Temperaturen als in Flammen statt. Daher ist zu erwarten, daß die Radikalangriffe in Gleichung (33) auf den Kohlenwasserstoff ähnlich wie in einer Verbrennung verläuft, sich der thermische Zerfall zu kleineren Kohlenwasserstoffbruchstücken bei plasmachemischen Prozessen in der Barrierenentladung jedoch anders entwickeln kann.

Die wesentlichen Ziele der folgenden Untersuchungen zur plasmachemischen Oxidation sind die Bestimmung der Reaktionsprodukte, des Energiebedarfes und der Prozeßoptimierung der plasmachemischen Oxidation von Kohlenwasserstoffen.

### 5.1.2 Haupt- und Nebenprodukte bei der Oxidation von $C_3H_8$

Abbildung 37 zeigt die hauptsächlichen Reaktionsprodukte der plasmachemischen  $C_3H_8$ -Oxidation in einem glatten Koaxialreaktor bei einem  $O_2$ -Anteil von 5 %. Der größte Teil des abgebauten  $C_3H_8$  wird zu  $H_2O$ ,  $CO_2$  und  $CO$  konvertiert. Nachdem das  $C_3H_8$  bei einer Energiedichte von etwa 600 J/l nahezu vollständig abgebaut ist, verringert sich bei weiterer Energiezufuhr die Konzentration von  $CO$  von ihrem Maximum um ca. 30 %.

In der Barrierenentladung wird  $CO_2$  durch Elektronenstoß und dissoziativem Attachement zu  $CO$  und einem  $O$ -Radikal gespalten (vgl. auch Abschnitt 5.4.3). Die Rekombination mit einem dritten Stoßpartner als Rückreaktion ist aber ebenso möglich. Die sich hierdurch einstellende Gleichgewichtskonzentration von  $CO$  liegt gemäß Abbildung 37 um etwa 30 % unterhalb der  $CO$ -Konzentration, die sich während der Kohlenwasserstoffoxidation einstellt.

In der FTIR-Analyse werden auch geringe Mengen teiloxidierter Kohlenwasserstoffe, wie Formaldehyd ( $CH_2O$ ) und Propylnitrat ( $C_3H_7NO_3$ ), im Maximum bei einer Energiedichte von 400 J/l,

gebildet. Der Nachweis geringer Mengen teiloxidierten Kohlenwasserstoffe stützt den in Abschnitt 5.1.1 angenommenen Reaktionsmechanismus in der Barrierenentladung.

Mit einem nachgeschaltetem Edelmetallkatalysator (Abschnitt 5.6) wird nahezu kein  $\text{CH}_2\text{O}$  mehr emittiert. Stickstoffverbindungen entstehen im geringen Maße aufgrund von Reaktionen der in der Gasentladung entstehenden N-Radikale und angeregter  $\text{N}_2$  Moleküle.

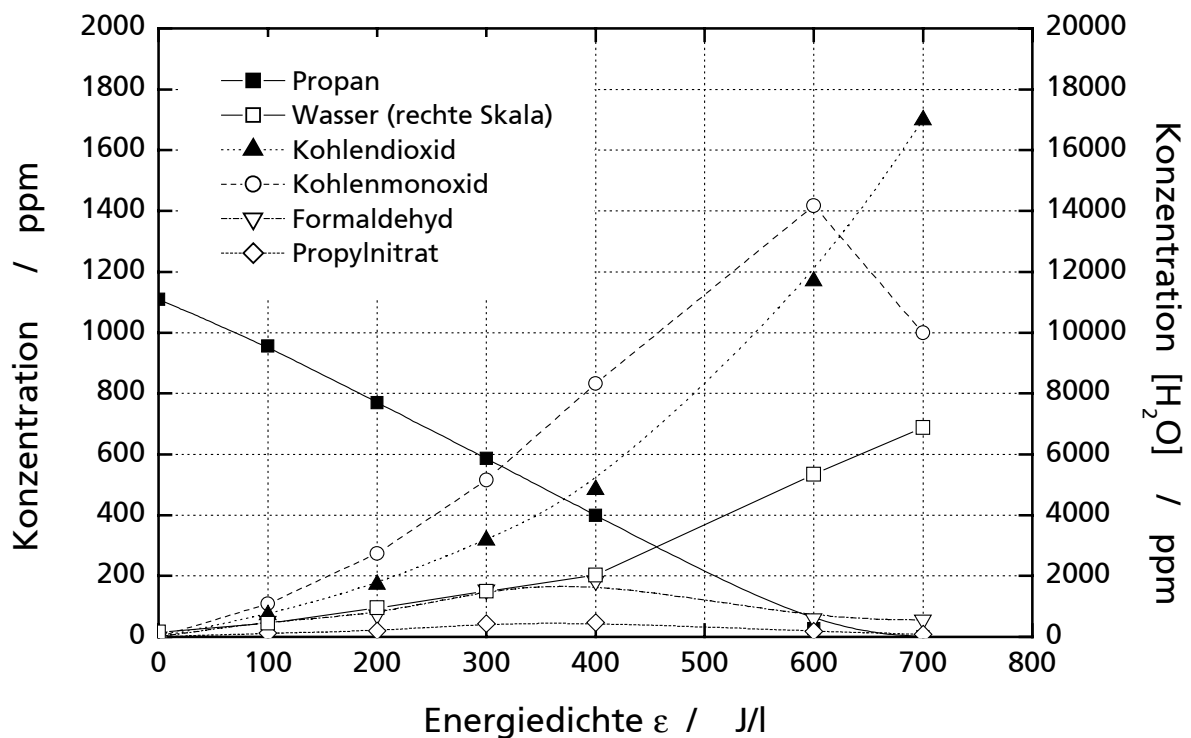


Abbildung 37: Produkte bei der Propanoxidation in der Barrierenentladung;  $\text{C}_3\text{H}_8$  wird hauptsächlich zu  ${}^{22}\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , und  $\text{CO}$  konvertiert. Außerdem werden in geringen Mengen  $\text{CH}_2\text{O}$  und  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_3$  gebildet. Die teiloxidierten Reaktionsprodukte von Propan haben bei etwa 400 J/l eine maximale Konzentration. Im vorhandenen Reaktor erwärmt sich das Gas bei 700 J/l um ca. 50 °C.

<sup>22</sup> Die Messung von Wasser im vorhandenen FTIR-Spektrographen ist mit großen quantitativen Unsicherheiten von ca. 40 % verbunden. Daher die scheinbare Verletzung der H-Bilanz in Abbildung 37. Die Meßunsicherheiten aller anderen Konzentrationen liegt unter 10 % im berichteten Meßbereich.

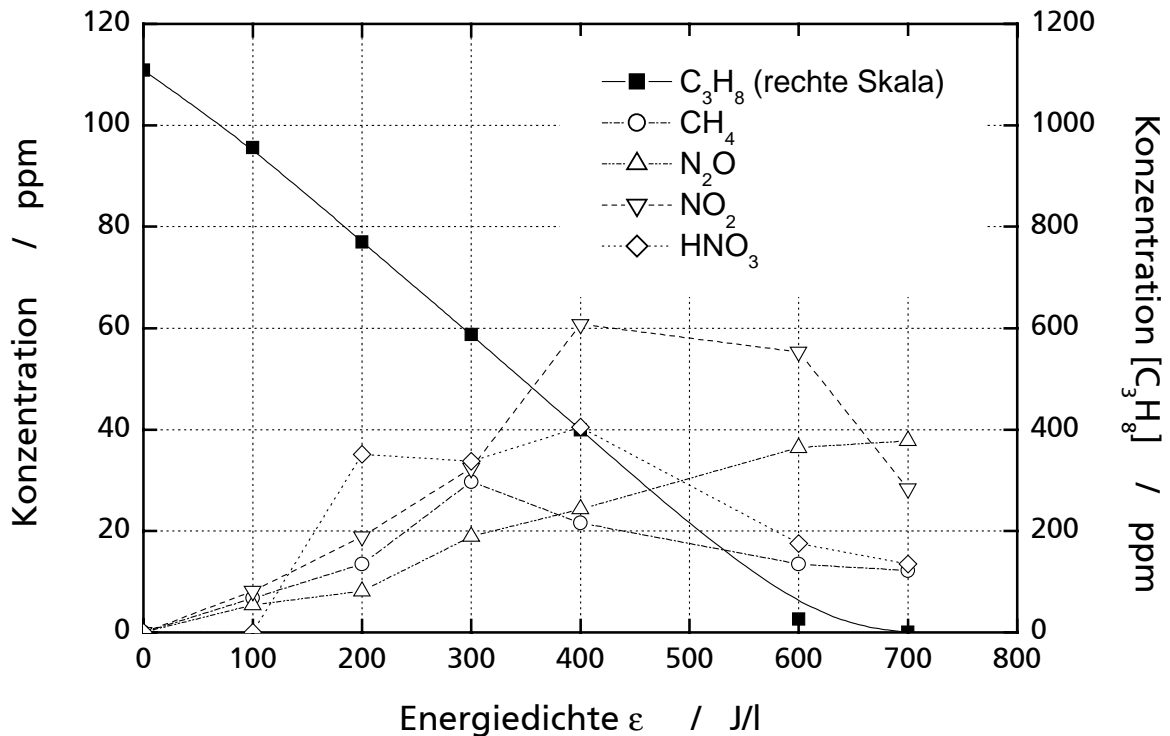


Abbildung 38: Produkte, die in geringen Mengen bei der Propanoxidation entstehen.

Die Auswertung des spezifischen Energiebedarfs zur  $C_3H_8$ -Oxidation aus Abbildung 37 ergibt ca.  $135 \text{ eV}/C_3H_8$ . Rein rechnerisch werden für die vollständige radikalische Propanoxidation zu  $H_2O$  und  $CO_2$  10 O-Radikale benötigt. Mit einem G-Wert von 3 O-Radikale pro 100 eV eingesetzter elektrischer Energie, der Abbildung 15 zu entnehmen ist, muß folglich zur Bildung eines O-Radikals eine Energie von ca. 33 eV aufgewendet werden. Zur vollständigen Propanoxidation mit 10 O-Radikalen unter der Annahme eines Ausschlusses von Rekombinationsverlusten und ungewollten Reaktionen würde hieraus ein spezifischer Energiebedarf von  $330 \text{ eV}/C_3H_8$  folgen.

Im experimentellen Ergebnis in Abbildung 37 werden im Vergleich zu dieser theoretischen Abschätzung nur 41 % des spezifischen Energiebedarfes zur HC-Oxidation benötigt. Dieser günstige Befund legt den Schluß nahe, daß Kohlenwasserstoffbruchstücke als Zwischenprodukte bei der plasmachemischen Oxidation auch bei niedrigen Temperaturen teilweise durch molekularen Sauerstoff oxidiert werden.



## 5.1.3 Temperaturabhängigkeit der plasmachemischen Kohlenwasserstoffoxidation

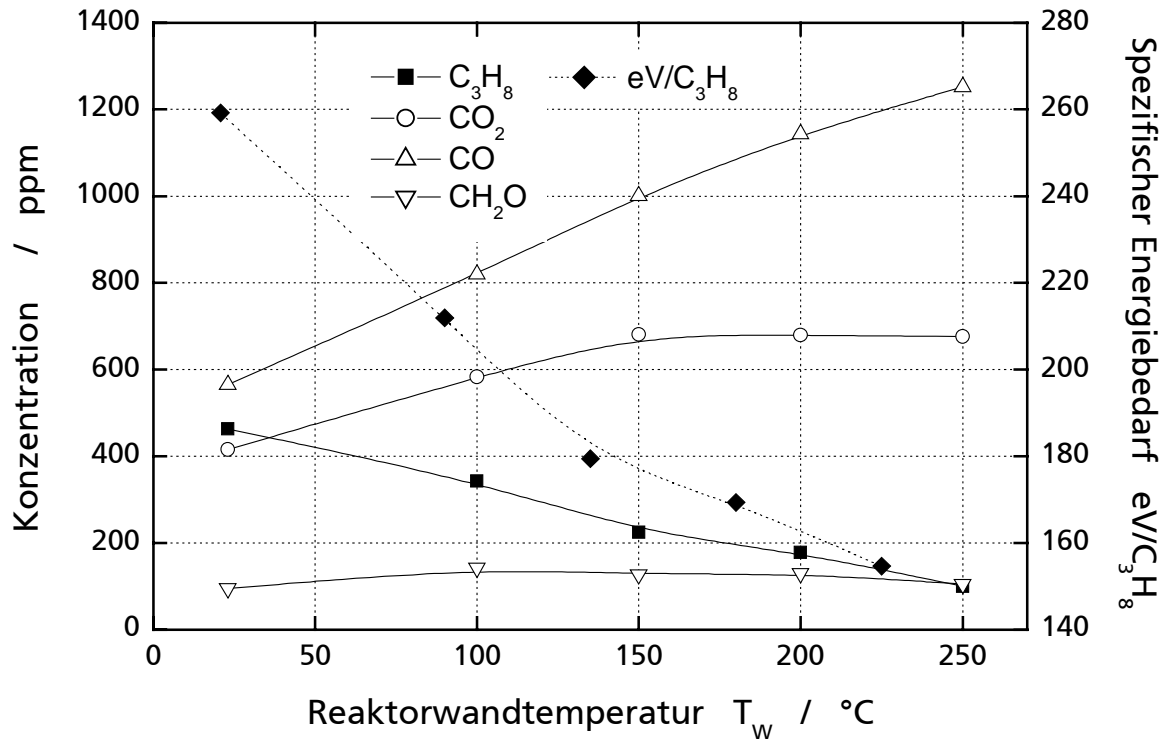


Abbildung 39: Plasmachemische  $C_3H_8$ -Oxidation in Abhängigkeit der Temperatur der extern beheizten Reaktorwand bei einer  $C_3H_8$  Ausgangskonzentration von 1000 ppm und einer Energiedichte von 600 J/l; Mit zunehmender Temperatur nimmt der spezifische Energiebedarf zur  $C_3H_8$ -Oxidation ab [40].

Die Radikalreaktionen von atomarem Sauerstoff mit Kohlenwasserstoffen haben allgemein stark temperaturabhängige Geschwindigkeitskoeffizienten [5]. Der Einfluß der Gastemperatur auf die plasmachemische Oxidation von  $C_3H_8$  wird in Abbildung 39 über die hier variierte Reaktorwandtemperatur im Gasgemisch 1000 ppm  $C_3H_8$ , 5 %  $O_2$  und dem Restanteil  $N_2$  bei einer konstanten Energiedichte von 600 J/l dargestellt.

Das experimentelle Ergebnis in Abbildung 39 zeigt anhand der Reaktorwandtemperatur den Einfluß der Gastemperatur auf die plasmachemische  $C_3H_8$ -Oxidation. Der spezifische Energiebedarf sinkt von fast 260  $eV/C_3H_8$ -Molekül bei Umgebungstemperatur auf ca. 150  $eV/C_3H_8$ -Molekül bei 250  $^{\circ}C$ . Die plasmachemische Oxidationseffizienz spiegelt sich demnach in den stark temperaturabhängigen Reaktionsratenkonstanten bei Reaktionen von Kohlenwasserstoffen mit O-Radikalen wieder.

Dies bedeutet, daß eine plasmachemische gegenüber einer rein katalytischen Kohlenwasserstoffoxidation bereits bei Umgebungstemperatur effizient arbeitet. Durch eine schnelle Temperaturerhöhung kann der spezifische Energiebedarf aber noch deutlich gesenkt werden. Dieser Temperatureinfluß kann durch eine Reaktorauslegung mit niedriger Wärmekapazität (Abschnitt 5.2.1) und mit einer möglichst motornahen Reaktorposition technisch genutzt werden.

## 5.2 Einflüsse von Reaktorparametern

Plasmachemische Reaktionen zeigen allgemein eine geringe Abhängigkeit von Reaktorparametern [19], so daß sich andererseits eine Vielzahl an Freiheitsgraden für technische Optimierungen nutzen lassen. In Kapitel 3 wurde daher die Auslegung plasmachemischer Reaktoren unter eher technischen Gesichtspunkten behandelt. Aufgrund der in Abschnitt 5.1.3 dargestellten Temperaturabhängigkeit der plasmachemischen Oxidation von Kohlenwasserstoffen, kann die Wärmekapazität eines Reaktors in Kombination mit der Gasströmung als Reaktorparameter durch die Auswahl und Auslegung geeigneter Materialien mit geringer Wärmekapazität auf die plasmachemische Umsetzung von Kohlenwasserstoffen ausgenutzt werden. Darüberhinaus werden die Einflüsse des Entladungsspaltabstandes und der Geometrie von Scheibenelektroden dargestellt.

### 5.2.1 Wärmekapazität des Reaktors

Da die Oxidationsreaktionen von Kohlenwasserstoffen mit O-Radikalen allgemein stark temperaturabhängig sind (vgl. Abschnitt 5.1.3) [5], ist die Gas- und die Reaktortemperatur während der nur wenige Sekunden andauernden Startphase des Ottomotors nur in begrenztem Maße ein Parameter zur Prozeßführung, der wegen des gefundenen Einflusses hier dennoch im thematischen Zusammenhang mit den Reaktorparametern betrachtet werden soll. Hierzu werden verschiedene Reaktoren unterschiedlicher Wärmekapazitäten untersucht.

In Abbildung 40 wird der Einfluß der Wärmekapazität auf den  $C_3H_8$ -Abbau dargestellt. Hierbei wird die Wärmekapazität grob abgeschätzt, indem nur Reaktorteile, die in direktem Gaskontakt stehen, einbezogen werden. Aufgrund der Integrationszeit der Messung im FTIR konnte eine Behandlungsdauer von 120 Sekunden nicht unterschritten werden. Das folgende Ergebnis kann daher nur tendentiell auf die Kohlenwasserstoffoxidation in der Kaltstartphase des Otto-Motors übertragen werden.

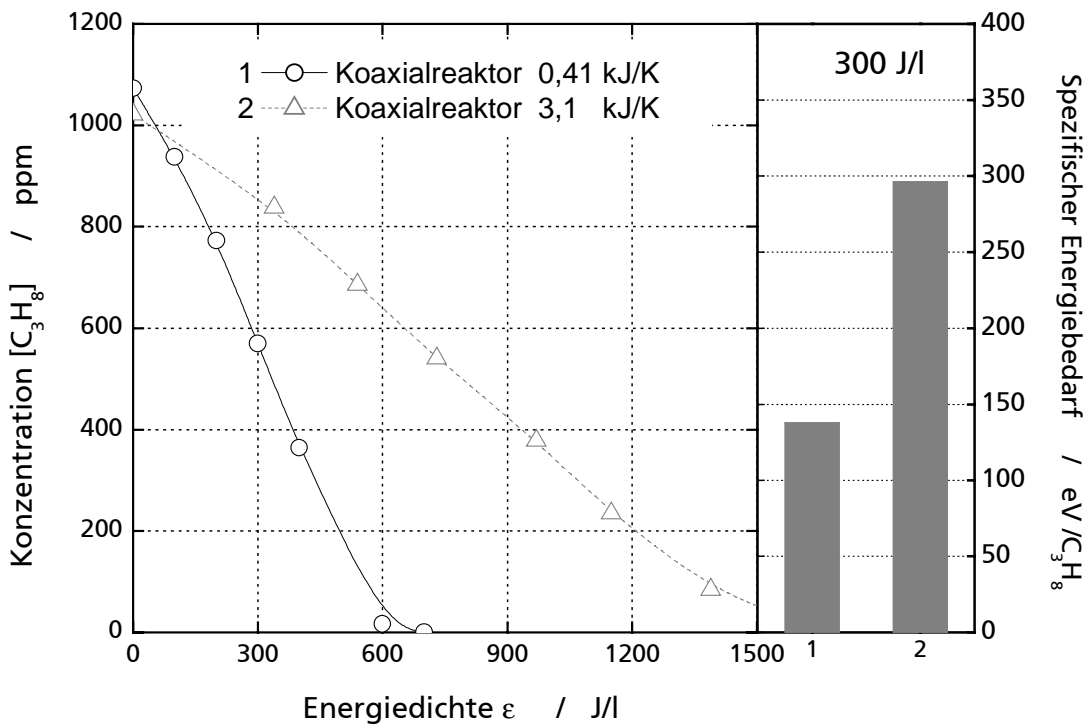


Abbildung 40: Vergleich des  $C_3H_8$ -Abbaus bei verschiedenen Reaktorwärmekapazitäten; Mit sinkender Wärmekapazität bzw. mit ansteigender Reaktortemperatur verringert sich der spezifische Energiebedarf zur Kohlenwasserstoffoxidation.

Beim Vergleich des  $C_3H_8$ -Abbaus in verschiedenen Reaktoren im Gasmisch aus ca. 1000 ppm  $C_3H_8$ , 5 %  $O_2$  und dem Restanteil  $N_2$  bei sinusförmiger Anregungsspannung zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit des spezifischen Energiebedarfes von der Wärmekapazität der Reaktoren aufgrund der temperaturabhängigen Oxidationsreaktionen der Kohlenwasserstoffe mit O-Radikalen [5].

Durch eine geeignete Reaktorauslegung mit möglichst kleiner Wärmekapazität läßt sich die elektrische Energie, die durch die Gasentladung in das Gasmisch eingebracht wird, zur Wirkungsgradverbesserung der plasmachemischen Kohlenwasserstoffoxidation ausnutzen. Die durch Elektronenstoß hervorgerufenen Molekülanregungen relaxieren letztendlich unter Erwärmung des zu behandelnden Gases.

Die optimale plasmachemische Oxidationseffizienz läßt sich darüber hinaus mit einer motornahen Reaktorposition möglichst vor dem Katalysator erzielen.

### 5.2.2 Einfluß des Entladungsspaltabstandes

Aufgrund des für die Verbrennung im Ottomotor nachteiligen Abgasgegendruckes sollte der Strömungsquerschnitt eines Abgasreaktors möglichst groß sein. (Kapitel 3). Der Entladungsspaltabstand bestimmt den Strömungsquerschnitt, wenn keine weiteren konstruktiven Maßnahmen, wie beispielsweise gezielte Aussparungen in Scheibenelektroden (vgl. Abschnitt 3.3.2), getroffen werden. Die Abhängigkeit der Entladungsspaltweite im Bereich von 1 mm bis 3 mm auf die plasmachemische Oxidation von  $C_3H_8$  wird in Abbildung 41 dargestellt.

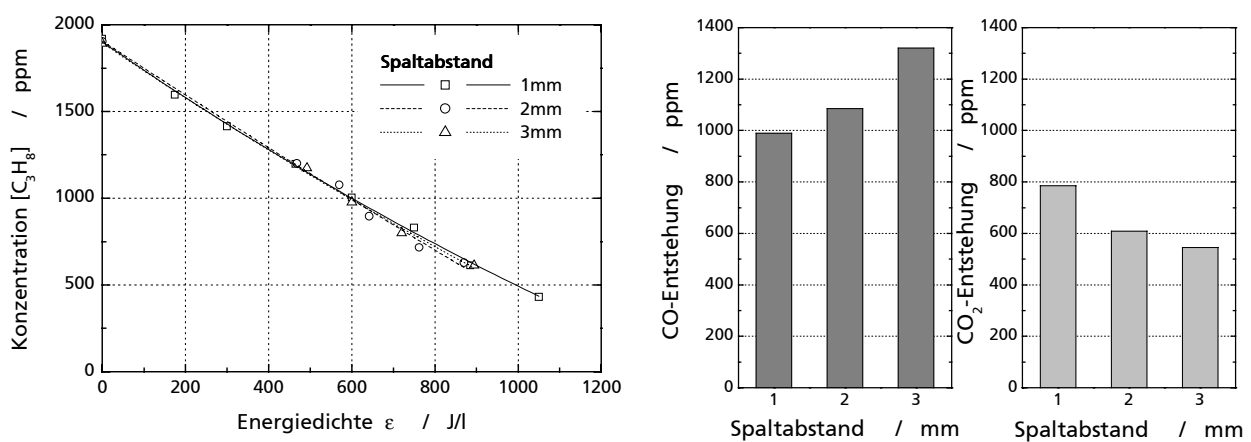


Abbildung 41: Oxidation von  $C_3H_8$  in Abhängigkeit des Entladungsspaltabstandes; Der  $C_3H_8$ -Abbau ist zwischen 1 mm und 3 mm unabhängig von der Schlagweite. Die Vollständigkeit der Oxidation, angezeigt durch die CO und  $CO_2$ -Bildung bei 600 J/l nimmt hingegen bei kleineren Entladungsspaltabständen zu.

Im Gasmisch aus 2000 ppm  $C_3H_8$ , 5 %  $O_2$  und  $N_2$  bei Anregung mit sinusförmiger Spannung und einem Gesamtvolumenstrom von 20 slm zeigt die Entladungsspaltweite überraschenderweise keinen Einfluß auf den Abbau von  $C_3H_8$ . Da die Gastemperatur in den Entladungsfilamenten mit ansteigendem Entladungsspaltabstand aber zunimmt [103], und gemäß Abschnitt 5.2.1 die plasmachemische Oxidation der Kohlenwasserstoffe mit der Gastemperatur ansteigt, verringert sich demnach die Bildung und die Konzentration der O-Radikale mit zunehmendem Entladungsspaltabstand.

Bei der Bildung der Reaktionsprodukte CO und  $CO_2$  in Abbildung 41 (rechts) findet bei kleineren Entladungsspaltabständen zunehmend eine Verschiebung zu einer vermehrten  $CO_2$  Bildung statt.

Diese Verschiebung wird aufgrund des <sup>23</sup>Dissoziationsgleichgewichtes von CO<sub>2</sub> [38] durch die niedrigere Temperatur in den kürzeren und kurzzeitigeren Entladungsfilamenten bei kleineren Entladungsspaltabständen bestimmt [103]. Beim Einsatz von Packed bed Reaktoren zeigt sich mit der deutlich größeren Oberfläche ebenfalls eine erhöhte CO<sub>2</sub>-Selektivität der plasmachemischen Kohlenwasserstoffoxidation [79].

Eine Elektrodengeometrie, die sowohl einen kleinen Entladungsspalt mit günstiger Radikalbildung als auch einen günstigen Strömungsquerschnitt in sich vereint, wurde bereits in Abschnitt 3.3.2 vorgestellt. Experimentelle Ergebnisse zur Kohlenwasserstoffoxidation mit einem Reaktor dieser Elektrodenform folgen nun im Abschnitt 5.2.3.

### 5.2.3 Geometrie der Scheibenelektroden

Im Abschnitt 3.3.2 (Seite 46) wurde ein coaxialer Reaktor mit Elektrodenscheiben vorgestellt, aus denen gezielt Kreissegmente ausgeschnitten wurden. Hiermit ist es möglich, einen großen Strömungsquerschnitt im Reaktor bei einem kleinen Spaltabstand von beispielsweise 1 mm zu realisieren. In diesem Abschnitt soll untersucht werden, inwieweit sich der durch die Aussparungen in den Elektrodenscheiben, in Abbildung 42 geschlitzte Scheiben genannt, entstandene Bypass der Gasströmung durch Volumina, die nicht von Entladungsfilamenten erfaßt werden, auf den plasmachemischen Abbau der Kohlenwasserstoffe auswirkt.

Hierbei wurde sowohl bei einem Gasvolumenstrom von 40 slm im synthetischen Gasgemisch aus 1000 ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 5% O<sub>2</sub> und dem Restanteil N<sub>2</sub> als auch mit realem Abgas auf dem Motorenprüfstand der Fa. FEV-Motorentchnik bei Abgasvolumenströmen bis zu 860 slm und verschiedenen Kohlenwasserstoffrohmissionen gearbeitet. Die elektrische Anregung erfolgte bei sinusförmiger Spannung mit einer Frequenz von etwa 20 kHz. Der Scheibenabstand beträgt 6 mm.

---

<sup>23</sup> 2,934 eV + CO<sub>2</sub> ⇌ CO + 1/2 O

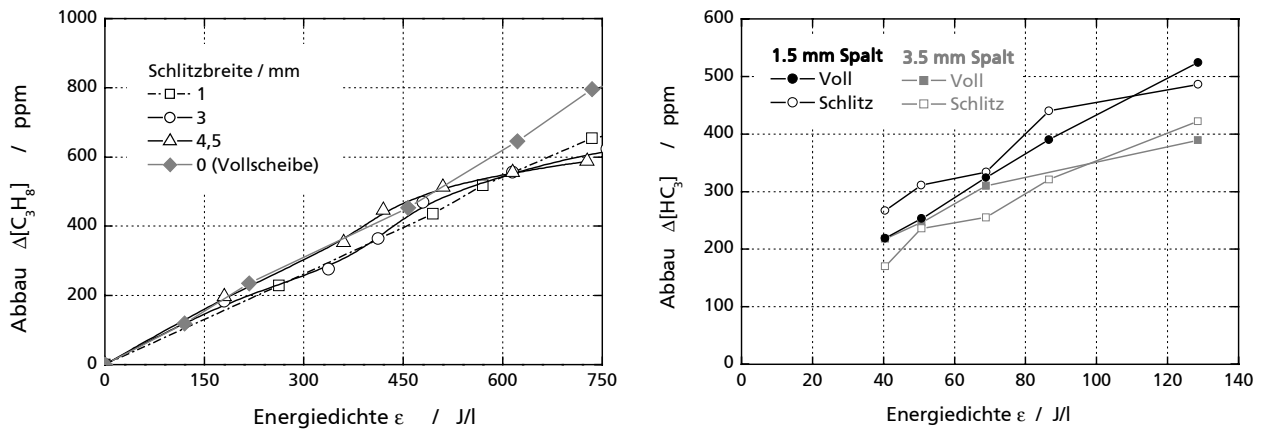


Abbildung 42: Einfluß der Geometrie von Scheibenelektroden auf die Kohlenwasserstoffoxidation; Bei einem Gasvolumenstrom von 40 slm im linken Bild zeigen sich im synthetischen Gasmisch unterhalb 600 J/l keine Wirkungsgradeinbußen durch den Bypass. Bei dem mit bis zu 1050 slm turbulent durch den Reaktor strömenden Realabgas läßt sich mit offenen Scheiben bei einer Entladungsspaltweite von 1,5 mm der HC-Abbau sogar etwas erhöhen.

Im synthetischen Gasmisch bei einem Volumenstrom von 40 slm und bei konstanter Entladungsspaltweite zeigen sich unterhalb einer Energiedichte von 600 J/l keine Wirkungsgradeinbußen bei unterschiedlicher Größe der aus den Elektroden Scheiben ausgeschnittenen Kreissegmentflächen (vgl. Abbildung 22 auf Seite 47, oben). Im experimentellen Ergebnis mit realem Abgas am Motorenprüfstand bei einem Gasvolumenstrom von bis zu 1050 slm erfolgt die plasmachemische Oxidation der Kohlenwasserstoffe bei Elektroden Scheiben mit ausgeschnittenen Kreissegmenten sogar mit leichten Wirkungsgradvorteilen bei deutlich verringertem Abgasgedruck vor dem Reaktor.

	Vollscheiben	Segmentierte Scheiben
Strömungsquerschnitt pro Reaktorrohr	3,46 cm <sup>2</sup>	9,05 cm <sup>2</sup>

Tabelle 2: Strömungsquerschnitt des verwendeten Scheibenreaktors bei vollen und teilweise aussegmentierten Elektroden Scheiben und einem Entladungsspaltabstand von 1,5 mm.

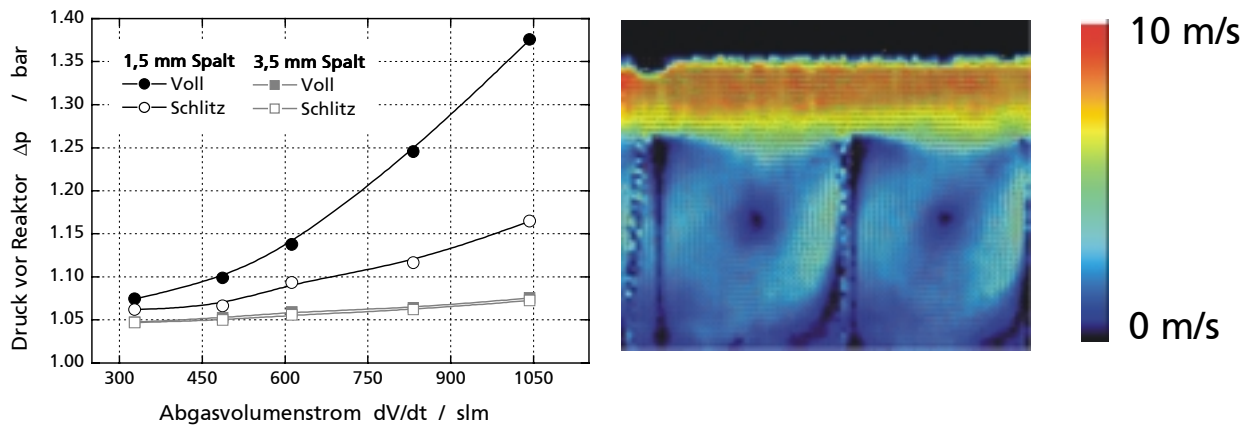


Abbildung 43. Abgasgegendruck vor dem coaxialen Scheibenreaktor (links) und Verteilung der Strömungsgeschwindigkeiten (rechts) (Strömungsrichtung: von links nach rechts); Aussegmentierte Elektroden (Schlitz) verringern bei einem Spaltabstand von 1,5 mm den Abgasgegendruck. In der Rezirkulationszone (im <sup>24</sup>PIV-Bild mit Vollscheiben [46]) mischen sich die reaktiven Radikale mit dem Abgas.

Aus Abschnitt 5.2.2 geht hervor, daß der Anteil an der  $\text{CO}_2$ -Bildung zu kleineren Entladungsspaltweiten hin effizienter wird. Daher ist eine mögliche Erklärung für die verbesserte Oxidationseffizienz mit den offenen Scheiben die verbesserte Durchmischung der nun effizienter erzeugten oxidierenden Radikale mit den Kohlenwasserstoffen in der turbulenten Strömung bei einem Gasvolumenstrom von bis zu 1050 slm.

Neben der effizienteren Oxidation (vgl. Abschnitt 5.2.2) werden durch gezielte Aussparungen in den Elektrodenzusätze Spielräume bei der Gestaltung von Reaktoren (vgl. Abschnitt 3.3.2, Seite 46) frei. Ein kleinerer Entladungsspaltabstand bei gleichem Strömungsquerschnitt bringt erhebliche technische Vereinfachungen durch verringerte Einsatzspannungen mit sich.

### 5.3 Wirkungsgradverbesserung mit steilen Spannungsanstiegen

Bei der Reduktion von Stickoxiden konnte im Rahmen dieser Arbeit bereits ein deutlicher Wirkungsgradvorteil gezeigt werden (vgl. Abschnitt 4.3). Aus Abbildung 15 geht allerdings hervor, daß die reine Erhöhung der mittleren Elektronenenergie über 4 eV hinaus in der theoretischen Vorhersage nicht zu einer weiteren Wirkungsgradverbesserung bei der O-Radikalbildung in der

<sup>24</sup> PIV = Particle Image Velocymetry, zeitgemittelte Aufnahme, 3 mm Entladungsspaltabstand, 6 mm Scheibendistanz, 1200 slm Gasfluß

Barrirentladung führen wird. In der Literatur wurde aber bereits experimentell ein bis zu 40 % verbesserter Prozeßwirkungsgrad bei der Ozonerzeugung über O-Radikale durch die Anwendung steiler Spannungsanstiege beschrieben [95] [78].

In diesem Abschnitt soll nun untersucht werden, ob sich auch bei der plasmachemischen Oxidation von Kohlenwasserstoffen im synthetischen Abgas Wirkungsgradverbesserungen bei der Anwendung von steilen Pulsspannungen erzielen lassen.

### 5.3.1 Experimentelles Ergebnis

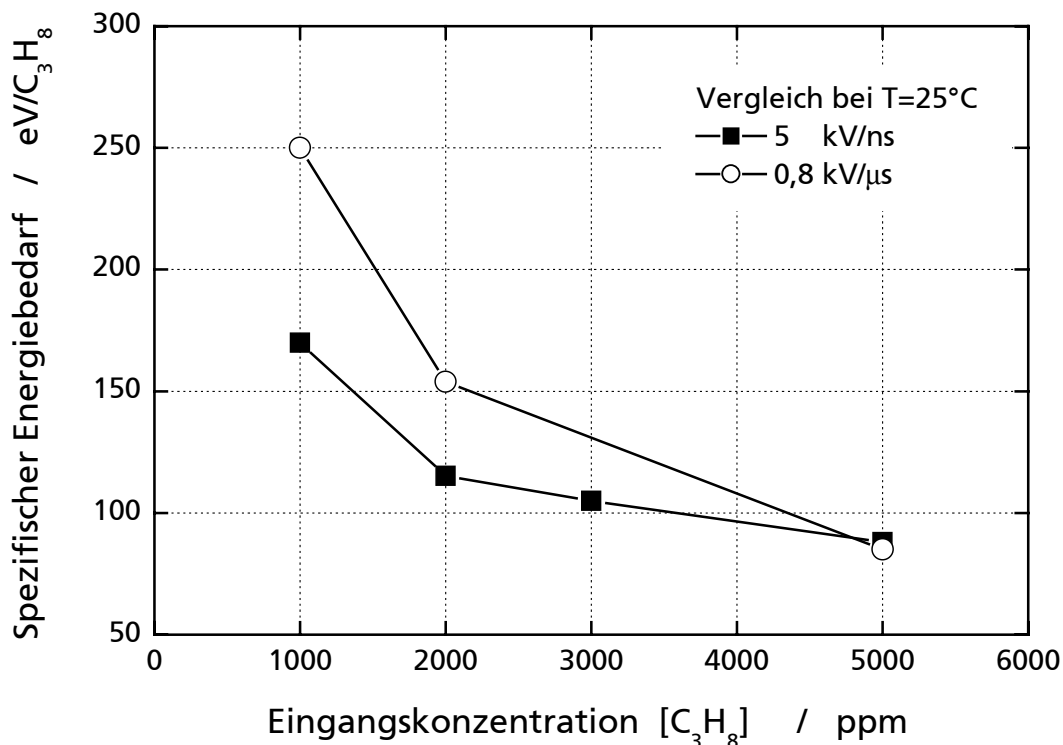


Abbildung 44: Verminderung des spezifischen Energiebedarfes zur plasmachemischen  $C_3H_8$ -Oxidation bei der Anwendung steiler Spannungsanstiege um 30 %

Abbildung 44 zeigt den Verlauf des spezifischen Energiebedarfes bei der plasmachemischen Oxidation von  $C_3H_8$  in Abhängigkeit der  $C_3H_8$ -Eingangskonzentration. Im Vergleich zum spezifischen Energiebedarf bei sinusförmiger Anregung ergibt sich bei einer Eingangskonzentration von 1000 ppm ein Wirkungsgradvorteil von etwa 30 %. Zu höheren Eingangskonzentrationen des Kohlenwasserstoffes gleicht sich der spezifische Energiebedarf zum  $C_3H_8$ -Abbau zunehmend an.



Da die erreichbare Energiedichte im Pulsspannungsbetrieb bisher noch deutlich kleiner ist als bei sinusförmiger Anregung mit Schaltgeneratoren, wurde beim Vergleich des spezifischen Energiebedarfes sichergestellt, daß im Experiment mit sinusförmiger Anregung und hoher Leistung in einem Reaktor großer Wärmekapazität eine deutliche Temperaturerhöhung, die ja ebenfalls zu einer Wirkungsgradverbesserung führt, ausgeschlossen werden kann.

### 5.3.2 Vergleich mit theoretischen Vorhersagen

Im Abschnitt 2.1.2 wurden zwei phänomenologische Einflüsse auf die Barrierenentladung durch das Anlegen steiler Spannungsanstiege gefunden. Einerseits wird die Zündfeldstärke mehr als verdoppelt, andererseits zeigt sich eine gleichmäßigere Verteilung im Filamentierungsbild. Da die G-Faktoren zur Erzeugung oxidativer Radikale bei mittleren Elektronenenergien oberhalb 5 eV im Gegensatz zu den G-Faktoren zur Erzeugung reduktiver Radikale nicht weiter ansteigen (vgl. Abbildung 15), erklärt sich die beobachtete Wirkungsgradverbesserung bei niedrigen  $C_3H_8$ -Eingangskonzentrationen ausschließlich durch das homogenere Filamentierungsbild. Selbst bei vergleichbarer Bildungseffizienz oxidativer Radikale ergibt sich nun eine gleichmäßigere räumliche Verteilung der Radikale und eine Verringerung von Rekombinationsverlusten. Mit zunehmender Eingangskonzentration des Kohlenwasserstoffes nimmt die Reaktionswahrscheinlichkeit mit den plasmachemisch erzeugten O-Radikalen zu, so daß der Vorteil durch die gleichmäßigere Verteilung der Radikale bei den niedrigeren Eingangskonzentrationen deutlicher ist.

## 5.4 Einfluß der Gaszusammensetzung

Die Abgaszusammensetzung eines Ottomotors hängt in der Kaltstartphase vom Motormanagement und vom Betriebspunkt ab. In der Regel konzentrieren sich die Kaltstartstrategien mit höchster Priorität auf eine möglichst kurze Warmlaufphase von Katalysator und Auspuff [94]. Die Warmlaufstrategie selbst wird häufig an den zu erfüllenden Testzyklus und dessen Emissionsgrenzwerte angepaßt. So ist beispielsweise die Methode der starken Anfettung als Katalysatorheizmaßnahme im neuen europäischen Stadtzyklus des EU III Tests nur noch bedingt anwendbar, da durch die Probennahme von Beginn des Motorkaltstartes an mit dieser Strategie die HC-Emissionsgrenzwerte häufig nicht einzuhalten sind<sup>25</sup>. Neben der Einstellung des Luftverhältnisses  $\lambda$

---

<sup>25</sup> Im EU II Testzyklus beginnt die Probennahme 40 Sekunden nach dem Kaltstart.

steht die Zumischung von Sekundärluft zum Verbrennungsabgas als Maßnahme zur Verfügung, die Abgaszusammensetzung zu beeinflussen.

Man hat es also in der Kaltstartphase verschiedener Verbrennungsmotoren mit einem Abgasgemisch unterschiedlicher und auch zeitlich variabler Gaszusammensetzungen zu tun. Je nach Warmlaufstrategie oder Sekundärluftzufuhr treten verschiedene Konzentrationen von Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff auf. In Abhängigkeit der Temperatur stellt sich der Dampfdruck des bei der Verbrennung entstandenen Wassers ein. Daneben kommen in der Kaltstartphase in der zu hohen Temperaturen hin optimierten Verbrennung Stickoxide hinzu.

In den folgenden Abschnitten sollen die Einflüsse dieser unterschiedlichen Gaskomponenten durch separates Zumischen in verschiedenen synthetischen Gasmischungen auf die Kohlenwasserstoffoxidation detailliert untersucht werden. Die elektrische Anregung erfolgt hier aufgrund der höheren einkoppelbaren Leistungen mit sinusförmiger Spannung bei ca. 20 kHz. Es wird ein Koaxialreaktor (Abschnitt 5.4.1 bis 5.4.3) und ein beheizbarer Flachreaktor für die Zumischung von H<sub>2</sub>O zum Gasgemisch verwendet. In beiden Fällen wurde mit einer glatten Elektrodengeometrie gearbeitet.

#### 5.4.1 Einfluß der Eingangskonzentration des Kohlenwasserstoffs

Um den Einfluß der Eingangskonzentration der Kohlenwasserstoffe auf ihre plasmachemische Oxidation in der Barrierenentladung zu bestimmen, wurden C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-Konzentrationen von 1000 ppm, 5000 ppm und 1 % C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> bei 5 % Sauerstoff und dem Restanteil N<sub>2</sub> untersucht. Abbildung 45 zeigt die Konzentration des abgebauten Propans, also  $\Delta[C_3H_8] = [C_3H_8](0) - [C_3H_8](\epsilon)$  im Vergleich zur Reaktorgleichung (32), die bereits bei der NO<sub>x</sub>-Reduktion mit N-Radikalen dargestellt wurde. Aus der normierten Darstellung der Meßdaten in Abbildung 46 geht der spezifische Energiebedarf zur Umsetzung eines C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-Moleküls mittels Anpassung einer Geradengleichung hervor. Die absolute umgesetzte Menge von C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> hängt stark von der aktuellen Konzentration des Kohlenwasserstoffs ab.

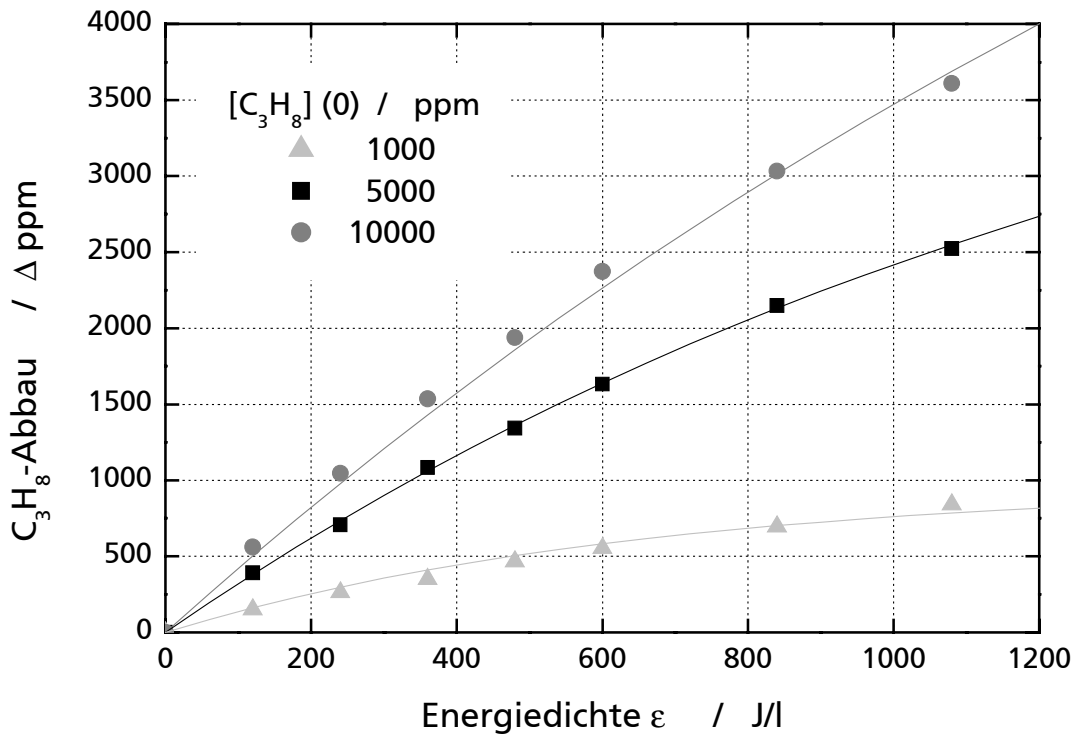


Abbildung 45: Kohlenwasserstoffabbau bei variabler HC-Eingangskonzentration

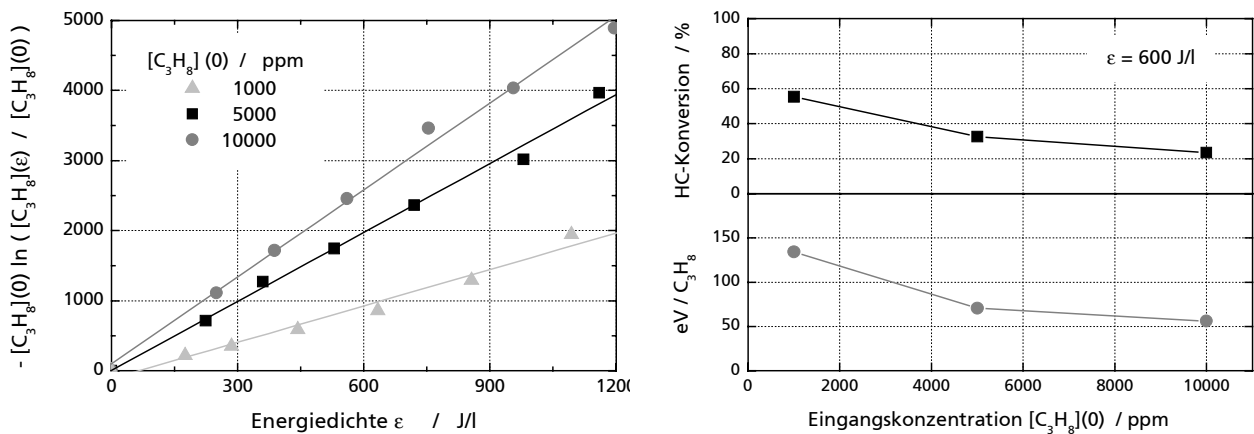


Abbildung 46: In normierter Darstellung (links) der Daten aus Abbildung 45 zeigt sich bei hohen HC-Eingangskonzentrationen eine Kinetik „pseudo“ erster Ordnung. Bei niedrigen Konzentrationen weicht der Konzentrationsverlauf hiervon ab. Die prozentuale HC-Konversion (rechts) bei einer Energiedichte von 600 J/l nimmt mit ansteigender Eingangskonzentration ab. Der spezifische Energiebedarf sinkt ebenfalls deutlich.

Die Konzentrationen der in Abbildung 45 zugrunde liegenden Daten zeigen in einer auf die Eingangskonzentration normierten logarithmischen Darstellung, ähnlich wie bei der  $\text{NO}_x$ -Reduktion mit N-Radikalen, eine Kinetik <sup>26</sup> erster Ordnung [19] bei hohen  $\text{C}_3\text{H}_8$ -Eingangskonzentrationen. Im Gegensatz zur  $\text{NO}_x$ -Reduktion fallen die Geraden in der logarithmischen Darstellung nicht so eng zusammen. Dies zeigt, daß die O-Radikale hier insbesondere bei kleinen HC-Eingangskonzentrationen nicht quantitativ durch die gewünschte Reaktion, sondern auch durch andere Reaktionskanäle verbraucht werden.

Die Konzentration der O-Radikale ist hier deutlich <sup>27</sup>niedriger als bei Reaktionen erster Ordnung gemäß der Definition aus Fußnote 26. Darüber hinaus verändert sich die O-Radikalkonzentration während der Reaktionszeit. Die mittlere Radikaldichte hängt aber im wesentlichen von der elektrischen Energiedichte in der Barrierenentladung ab, da die Radikale in jeder Halbwelle der elektrischen Anregungsspannung in den Entladungsfilamenten neu erzeugt werden. Im zeitlichen Mittel und im Volumenmittel über den gesamten Reaktor treten daher nur die HC-Konzentration und die elektrische Energiedichte als abhängige Größe des  $\text{C}_3\text{H}_8$ -Konzentrationsverlaufes auf.

#### 5.4.2 Kohlenwasserstoffoxidation bei variablem Sauerstoffanteil

Im Realabgas ist im fett betriebenen Kaltstart des Otto-Motors noch ein kleiner Sauerstoffanteil von ca. 0,5 % vorhanden. Im Magerbetrieb oder bei Sekundärluftzufuhr kann die  $\text{O}_2$ -Konzentration aber deutlich größer sein. Daher soll in diesem Abschnitt die plasmachemische Oxidation von Kohlenwasserstoffen in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils im Gasmisch untersucht werden.

Hierzu werden zunächst Gasmische bestehend aus 1000 ppm  $\text{C}_3\text{H}_8$ , einem variablen Sauerstoffanteil von 2 % bis 15 % und dem Restanteil  $\text{N}_2$  untersucht. Im weiteren Verlauf dieses Abschnittes werden Ergebnisse präsentiert, in denen die  $\text{O}_2$ -Konzentration weiter schrittweise bis auf 0 % herabgesetzt wird.

---

<sup>26</sup> Eine Reaktion wird erster Ordnung genannt, wenn ein Reaktant in so hoher Konzentration vorliegt, daß sich diese während der Reaktionszeit nahezu nicht verändert [41].

<sup>27</sup> Beispiel:  $G=33$  eV/O-Radikal und 300 J/l ergeben ohne Berücksichtigung von O-Radikalverlusten an andere Reaktionen eine mittlere O-Radikal-Konzentration von ca. 2600 ppm. Diese liegt hier also in der Größenordnung der Kohlenwasserstoffkonzentration.

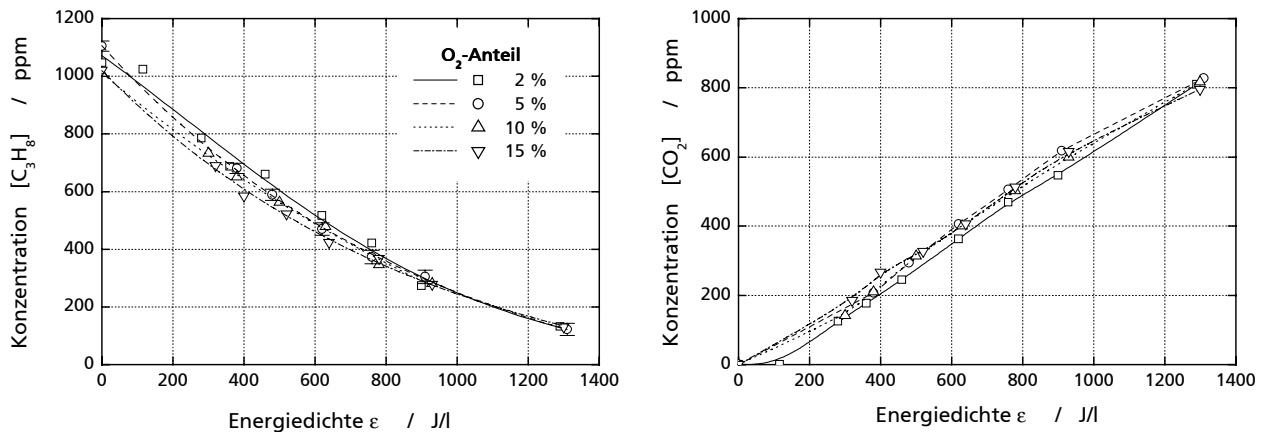


Abbildung 47: Abhängigkeit der  $C_3H_8$ -Oxidation und der  $CO_2$ -Bildung von der  $O_2$ -Eingangskonzentration; Bei einem  $O_2$ -Anteil im Bereich von 2-15 % ist die plasmachemische  $C_3H_8$ -Oxidation unabhängig von der  $O_2$ -Eingangskonzentration.

Die Oxidation von  $C_3H_8$  und die Bildung der Oxidationsprodukte bei konstanter Eingangskonzentration von ca. 1000  $C_3H_8$  in Abbildung 47 zeigt keine signifikante Abhängigkeit vom Sauerstoffanteil im Gasgemisch im Bereich zwischen 2 % - 15 %.

Die alleinige Abhängigkeit der plasmachemischen Oxidation von der Energiedichte im Plasma bei unterschiedlichen  $O_2$ -Konzentrationen zeigt, daß die initiiierenden H-Abstraktion durch Radikalangriffe auf die Kohlenwasserstoffmoleküle der entscheidende Schritt im Oxidationsprozeß ist und nachfolgende Reaktionen der Kohlenwasserstoffbruchstücke mit  $O_2$  als sekundäre Schritte auftreten. Diese benötigen aber keine elektrische Energie und beeinflussen den Wirkungsgrad der plasmachemischen Oxidation nicht. Dies erklärt, daß die  $O_2$ -Konzentration ebenfalls keinen Einfluß auf die  $CO_2$ -Bildung zeigt.

Diese Interpretation wird auch durch den  $O_2$ -Verbrauch bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen mit verschiedenen Eingangskonzentrationen gestützt (Abbildung 48). Hier zeigt sich, daß der  $O_2$ -Verbrauch nur von der Konzentration der zu oxidierenden Kohlenwasserstoffe abhängt, nicht aber vom  $O_2$ -Anteil selbst.

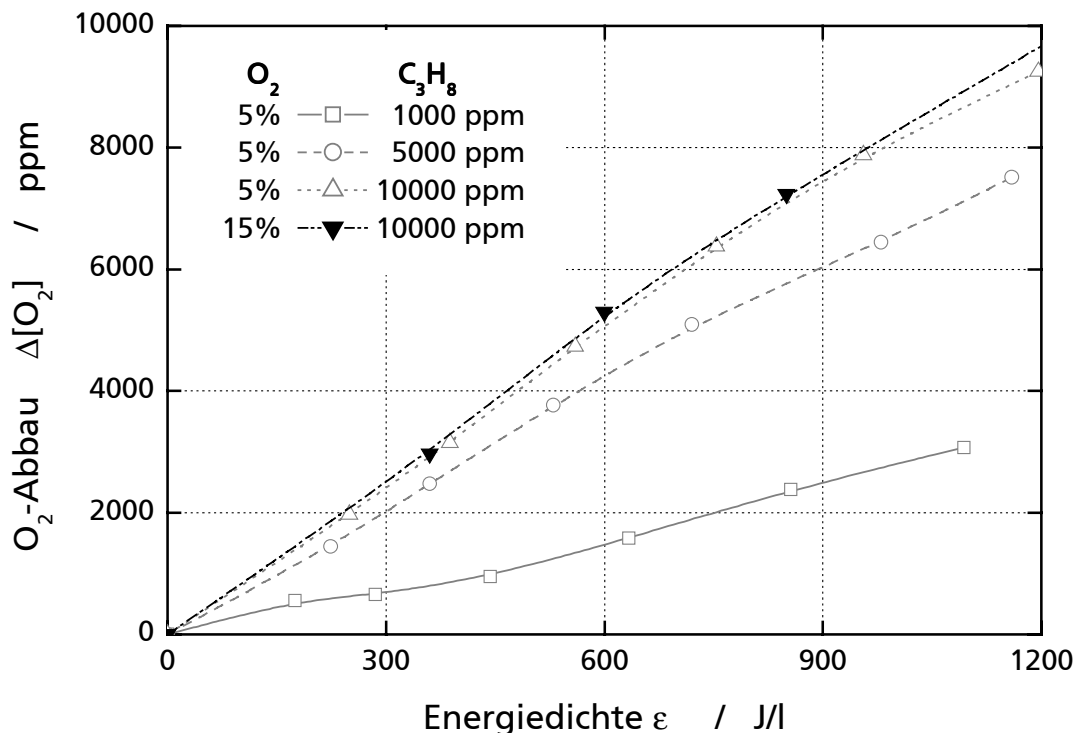


Abbildung 48: Sauerstoff ( $\text{O}_2$ )-Verbrauch bei der plasmachemischen Oxidation von  $\text{C}_3\text{H}_8$  mit verschiedenen  $\text{C}_3\text{H}_8$ -Eingangskonzentrationen bei 5 % und 15 %  $\text{O}_2$ -Anteil. Der  $\text{O}_2$  Verbrauch hängt von der  $\text{C}_3\text{H}_8$  Eingangskonzentration, nicht aber vom  $\text{O}_2$ -Anteil selbst ab.

Die Effizienz der initiierenden H-Abstraktionen durch O-Radikalangriffe ist durch die O-Radikalendichte und die Kohlenwasserstoffkonzentration bestimmt. Die O-Radikalbildung ist bei den untersuchten  $\text{O}_2$ -Konzentrationen unabhängig vom  $\text{O}_2$ -Anteil im Gasmisch.

Die mittlere Konzentration der durch Elektronenstoß erzeugten Radikale ist demnach eine Funktion der Energiedichte. Der spezifische Energiebedarf zur Oxidation der Kohlenwasserstoffe hängt damit zu einem großen Teil vom Wirkungsgrad der Radikalerzeugung in der Barrierenentladung ab.

In Abbildung 49 wird der  $\text{O}_2$ -Anteil weiter schrittweise von 4 % auf 0 % herabgesetzt. Bei einer konstanten Energiedichte von 300 J/l verringert sich der  $\text{C}_3\text{H}_8$ -Abbau erst unterhalb eines  $\text{O}_2$ -Anteils von 0,25 % deutlich. Dies ist genau die <sup>28</sup>stöchiometrische Sauerstoffmenge, die zur vollständigen Oxidation der zuvor abgebauten 500 ppm Propan notwendig ist.

<sup>28</sup>  $\text{C}_3\text{H}_8 + 5 \text{O}_2 \rightarrow 3 \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ , 500 ppm  $\text{C}_3\text{H}_8$  verbrauchen bei vollständiger Oxidation 0,25 %  $\text{O}_2$

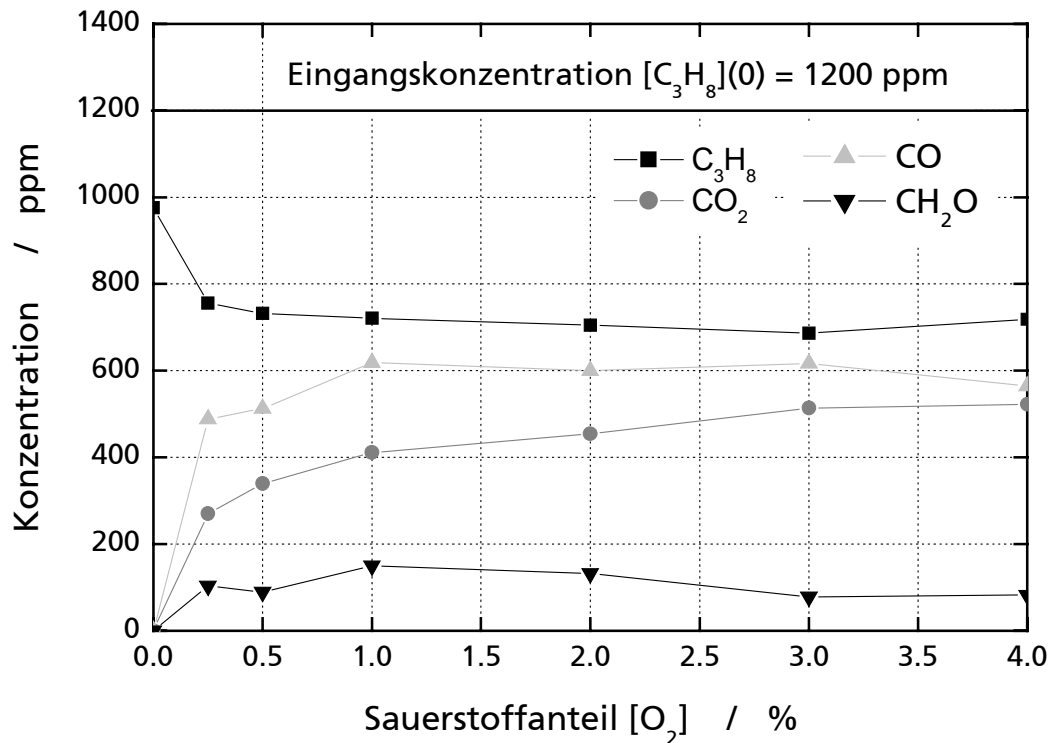


Abbildung 49:  $C_3H_8$ -Oxidation bei kleineren  $O_2$ -Anteilen von 0 - 4 % im Gasgemisch mit 1200 ppm  $C_3H_8$  und dem Restanteil  $N_2$  bei einer konstanten Energiedichte von 300 J/l. Erst unterhalb von 0,25 %  $O_2$  verschlechtert sich der Abbau von  $C_3H_8$  deutlich.

Dieses Ergebnis ist bemerkenswert, da die Barrierentladung bis zu sehr niedrigen  $O_2$ -Anteilen im Gasgemisch eine ausreichende Menge an O-Radikalen bereitstellt. Die Dissoziationswahrscheinlichkeit der  $O_2$ -Moleküle beim Elektronenstoß scheint nach Abbildung 48 und Abbildung 49 nur sehr schwach abhängig vom  $O_2$ -Anteil zu sein. Eine Erklärung hierfür könnte die  $O_2$ -Dissoziation über metastabil angeregte  $N_2$ -Moleküle sein. Die hohe Selektivität der  $O_2$ -Dissoziation macht damit die besondere Eignung der Barrierentladung zur plasmachemischen Oxidation in Verbrennungsabgasen deutlich.

### 5.4.3 Einflüsse von Kohlendioxid

CO<sub>2</sub> ist mit ca. 10 %<sub>VOL</sub> [88] einer der Hauptbestandteile des Automobilabgases. Daher soll nun sein Einfluß auf die Oxidation von C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> untersucht werden. Hierzu wird im Gasegemisch aus N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> der CO<sub>2</sub>-Anteil zwischen 5 % und 30 % variiert.

Durch Elektronenstoß werden in der Barrierenentladung neben O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und N<sub>2</sub> (vgl. Abschnitt 2.2) auch CO<sub>2</sub> zu CO und O-Radikalen gespalten. So können auch die Dissoziationsprodukte von CO<sub>2</sub> in der Barrierenentladung als Oxidationsmittel wirken. In Abbildung 50 ist die plasmachemische C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-Oxidation in Abhängigkeit der Energiedichte bei verschiedenen O<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>-Eingangskonzentrationen dargestellt.

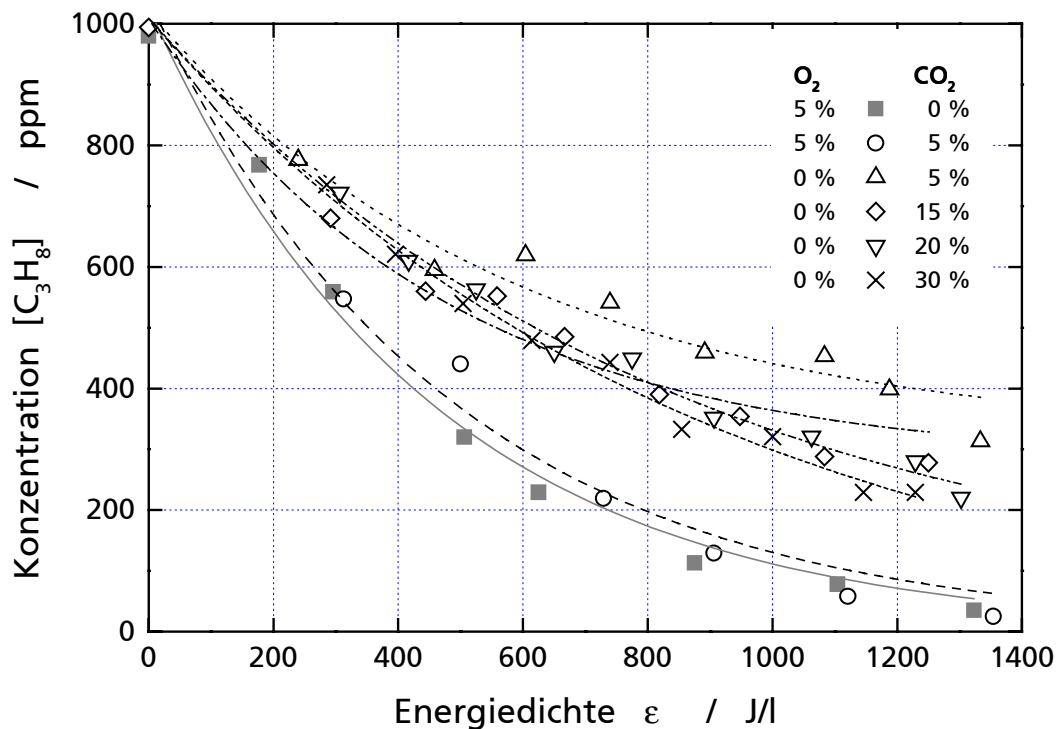


Abbildung 50: C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-Abbau in Abhängigkeit der CO<sub>2</sub>-Eingangskonzentration und im Vergleich zum Abbau in O<sub>2</sub>; Der plasmachemische C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-Abbau bei Anwesenheit von O<sub>2</sub> ist um etwa den Faktor 1,5 effizienter als nur in CO<sub>2</sub>. Im Gegensatz zur plasmachemischen Oxidation von C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> in Abhängigkeit des O<sub>2</sub>-Anteils ergibt sich eine signifikante Abhängigkeit von der CO<sub>2</sub>-Eingangskonzentration.



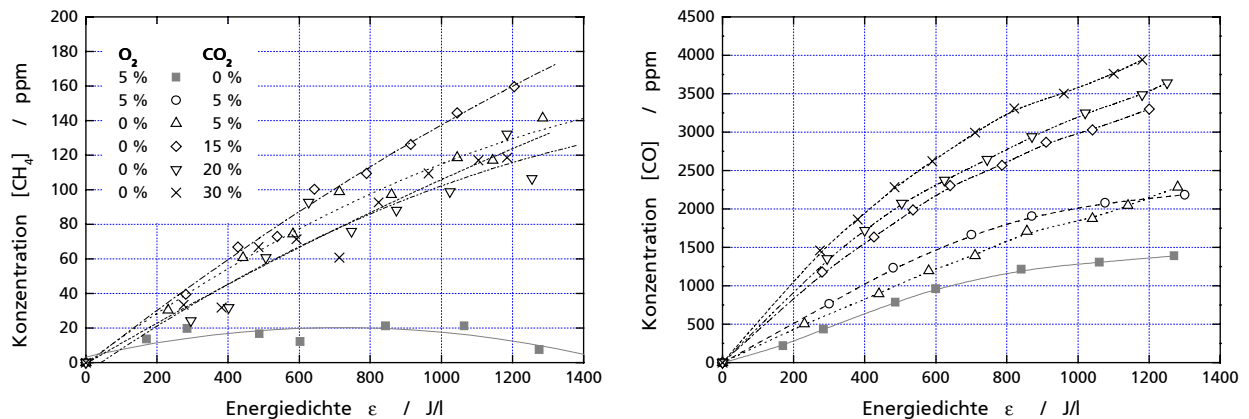


Abbildung 51: Entstehung von  $\text{CH}_4$  (links) und  $\text{CO}$  (rechts) beim Abbau von  $\text{C}_3\text{H}_8$  mit variablem  $\text{CO}_2$ -Anteil im Vergleich zum Abbau in  $\text{O}_2$ ; Mit den Dissoziationsprodukten von  $\text{CO}_2$  als Oxidationsmittel baut sich in geringen Mengen  $\text{CH}_4$  auf. Bei Anwesenheit von  $\text{O}_2$  wird dieser Aufbau stark vermindert. Die  $\text{CO}$ -Entwicklung hängt ebenso wie der  $\text{C}_3\text{H}_8$ -Abbau von der  $\text{CO}_2$ -Konzentration ab.

Bei der plasmachemischen Oxidation von  $\text{C}_3\text{H}_8$  mit  $\text{CO}_2$  anstelle von  $\text{O}_2$  im Gasgemisch erhöht sich der spezifische Energiebedarf für den  $\text{C}_3\text{H}_8$ -Abbau etwa um den Faktor 1,5 auf  $230 \text{ eV}/\text{C}_3\text{H}_8$ . Bei einem vergleichbaren Energiebedarf zur Molekülsplattung von  $\text{O}_2$  und  $\text{CO}_2$  [91] liefert die Dissoziation von  $\text{O}_2$  naturgemäß die doppelte Menge an O-Radikalen, so daß der günstigere spezifische Energiebedarf hierdurch erklärt werden kann. Darüber hinaus wurde in Abschnitt 5.1.2 festgestellt, daß auch molekularer Sauerstoff zu etwa 55 % zur Oxidation beiträgt. Die Abwesenheit von  $\text{O}_2$  könnte die Rekombination von Zwischenprodukten und die Bildung von  $\text{CH}_4$  bei der plasmachemischen  $\text{C}_3\text{H}_8$ -Oxidation fördern.

Im Gegensatz zur  $\text{C}_3\text{H}_8$ -Oxidation bei unterschiedlichen  $\text{O}_2$ -Konzentrationen ergibt sich hier eine signifikante Abhängigkeit von der  $\text{CO}_2$ -Konzentration. Bei Anwesenheit von 5 % Sauerstoff im untersuchten Gasgemisch aus  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$  findet die  $\text{C}_3\text{H}_8$ -Oxidation wieder mit dem günstigen spezifischen Energiebedarf von ca.  $150 \text{ eV}/\text{C}_3\text{H}_8$  statt, der bereits im Gasgemisch aus  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$  gefunden wurde. Der zusätzliche Anteil von 5 %  $\text{CO}_2$  beeinträchtigt bei Sauerstoffgegenwart demnach die  $\text{C}_3\text{H}_8$ -Oxidation nicht.

Die  $\text{CO}$ -Entwicklung ist allerdings im Gasgemisch mit hohem  $\text{CO}_2$ -Anteil signifikant stärker und abhängig von der  $\text{CO}_2$ -Konzentration. Hier mischen sich die Einflüsse der nun unvollkommeneren Kohlenwasserstoff-Oxidation, die auch durch den  $\text{CH}_4$ -Aufbau im Gasgemisch ohne  $\text{O}_2$  deutlich wird, mit der zusätzlichen  $\text{CO}$ -Bildung durch  $\text{CO}_2$ -Dissoziation.

#### 5.4.4 Das Hydroxylradikal (OH) als Oxidationsmittel

Wasserdampf ( $\text{H}_2\text{O}$ ) tritt im Verbrennungsabgas mit einer Konzentration von etwa 10 %<sub>VOL</sub> auf. In der Barrierenentladung wird  $\text{H}_2\text{O}$  durch Elektronenstoß zu OH- und H-Radikalen gespalten. In Abbildung 52 wird der  $\text{C}_3\text{H}_8$ -Abbau im Gasmisch bestehend aus  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{N}_2$  sowie aus  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$  bei sinusförmiger Anregungsspannung im planparallelen Flachreaktor untersucht, der auf eine Temperatur von 180 °C beheizt wurde.

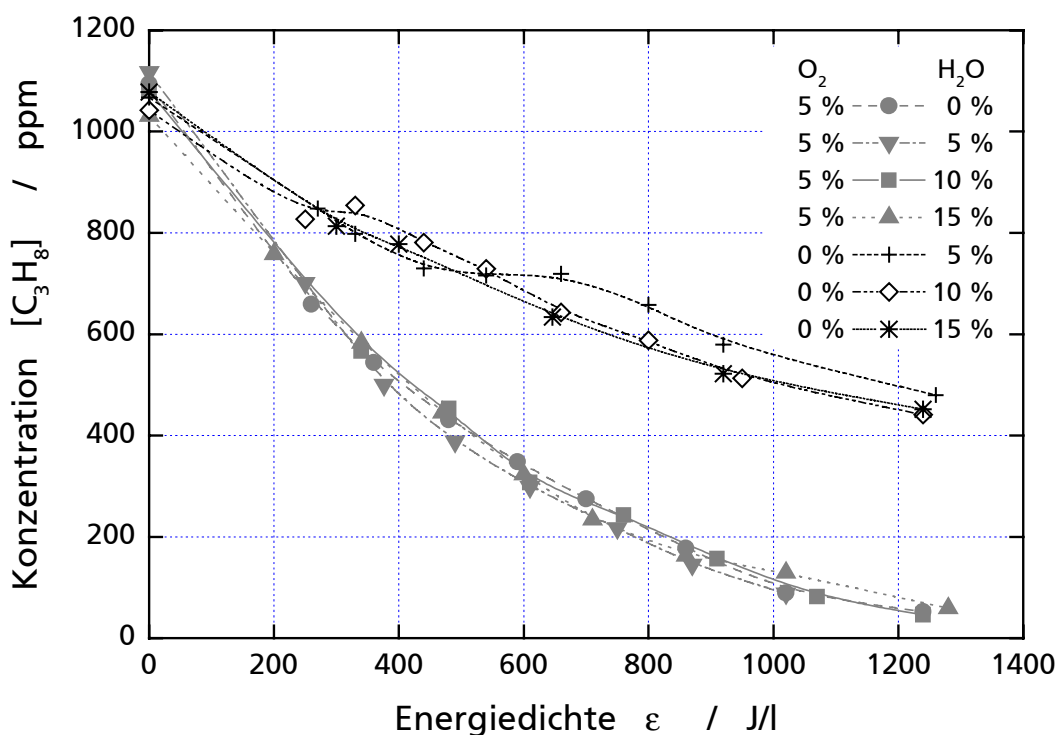


Abbildung 52:  $\text{C}_3\text{H}_8$ -Abbau in Abhängigkeit der  $\text{H}_2\text{O}$ -Eingangskonzentration und im Vergleich zum Abbau in  $\text{O}_2$ ; Die plasmachemische  $\text{C}_3\text{H}_8$ -Oxidation bei Anwesenheit von  $\text{O}_2$  ist ca. um den Faktor 2 effizienter als nur in  $\text{H}_2\text{O}$ . Eine Abhängigkeit der  $\text{H}_2\text{O}$ -Eingangskonzentration ist nicht zu erkennen.

Ähnlich wie bei der  $\text{C}_3\text{H}_8$ -Oxidation ausschließlich durch die Dissoziationsprodukte von  $\text{CO}_2$  ist auch mit den Dissoziationsprodukten von  $\text{H}_2\text{O}$  ein deutlich erhöhter spezifischer Energiebedarf zur  $\text{C}_3\text{H}_8$ -Oxidation im Gasmisch ohne  $\text{O}_2$  zu beobachten. Bei einer Energiedichte von 600 J/l ist dieser mit 350 eV/ $\text{C}_3\text{H}_8$  um etwa den Faktor zwei höher als bei Anwesenheit von  $\text{O}_2$ . Wie bei  $\text{CO}_2$  tritt hier pro Spaltungsreaktion im Vergleich zu  $\text{O}_2$  zwar nur ein oxidativ wirkendes Radikal auf. In der Regel bewirken H-Radikale am Kohlenwasserstoff aber ebenso eine H-Abstraktion wie das O-

Radikal [5] [6]. Als Erklärung für den erhöhten Energiebedarf bleibt der ausbleibende Wirkanteil durch die Reaktionen von molekularem Sauerstoff mit Zwischenprodukten der plasmachemischen Kohlenwasserstoffoxidation. Durch diese rasche Weiterreaktion kann die Rekombination von Kohlenwasserstoffbruchstücken vermindert und damit der Gesamtenergieaufwand verringert werden.

Im Gegensatz zur Beimischung von  $\text{CO}_2$  zeigt sich bei  $\text{H}_2\text{O}$  wie auch bei variiertem  $\text{O}_2$ -Konzentration keine Abhängigkeit der Oxidationseffizienz von der Ausgangskonzentration des  $\text{H}_2\text{O}$ .

Mit der Zugabe von  $\text{O}_2$  stellt sich auch im Gasgemisch mit  $\text{H}_2\text{O}$  wieder der günstige spezifische Energiebedarf von etwa  $170 \text{ eV}/\text{C}_3\text{H}_8$  ein, der auch ohne  $\text{H}_2\text{O}$  im Gasgemisch im verwendeten beheizten Flachreaktor auftritt. Dies bedeutet wiederum umgekehrt, daß  $\text{H}_2\text{O}$  im Gasgemisch mit  $\text{O}_2$  ebenso wie im  $\text{CO}_2$ - $\text{O}_2$  Gasgemisch die  $\text{C}_3\text{H}_8$ -Oxidation nicht beeinträchtigt.

Wie beim Zusatz von  $\text{CO}_2$  zeigt sich auch bei der Zumischung von  $\text{H}_2\text{O}$  die hohe Selektivität der  $\text{O}_2$ -Dissoziation in der Barrierenentladung vermutlich durch metastabil angeregte  $\text{N}_2$ -Moleküle. Mit gut 70 % ist  $\text{N}_2$  auch die Hauptgaskomponente im Realabgas.

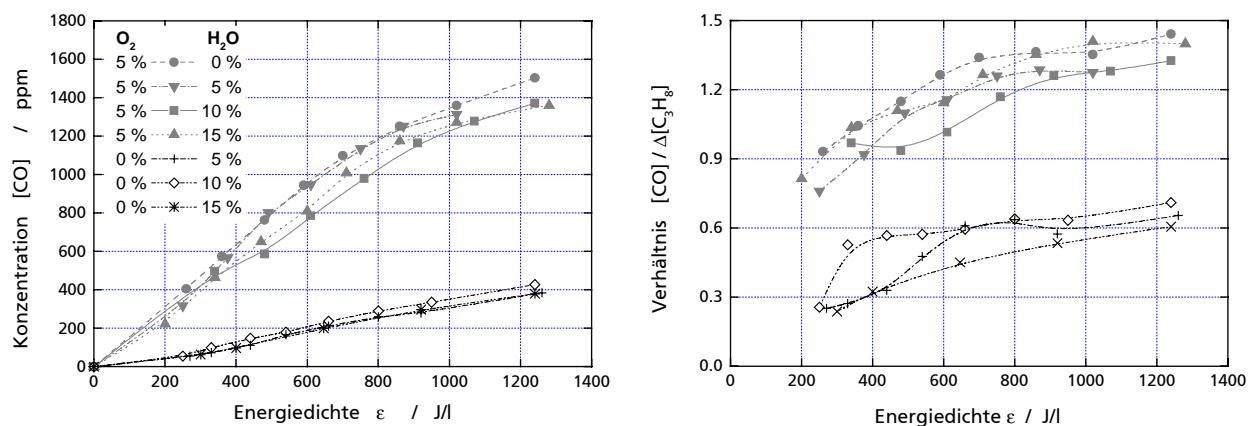


Abbildung 53: Bildung von CO (links) und das Verhältnis von CO zur Konzentration abgebauten Propans  $\Delta\text{C}_3\text{H}_8$ ; Bei Sauerstoffgegenwart ist knapp oberhalb von  $100^\circ\text{C}$  kein Einfluß der  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration auf die CO-Entstehung erkennbar. Im Verhältnis zur Konzentration des abgebauten  $\text{C}_3\text{H}_8$  ist die CO Entstehung ohne  $\text{O}_2$  im Gasgemisch deutlich geringer.

Die Bildung von CO hängt nicht erkennbar von der Konzentration von  $\text{H}_2\text{O}$  ab. Die exotherme Wassergas Shift-Reaktion  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  wird in Reformierungsprozessen auf einem Metallkatalysator bei Temperaturen um  $200^\circ\text{C}$  betrieben. Offensichtlich ist die vorhandene

Temperatur von knapp über 100°C im Reaktor noch zu gering, um die Aktivierungsenergie hierfür aufzubringen.

Es fällt jedoch auf, daß die CO-Konzentration im Gasgemisch ohne O<sub>2</sub> sehr niedrig ist. Normiert auf die Konzentration abgebauten Propans  $\Delta C_3H_8$  zeigt sich eine deutliche Verringerung von CO im Gasgemisch ohne O<sub>2</sub> (Abbildung 53 rechts).

#### 5.4.5 Einfluß des Stickoxidanteils

Im Gegensatz zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O, die Hauptkomponenten im Abgasgemisch darstellen, kommen Stickoxide in sehr viel kleineren Konzentrationen bis ca. 1500 ppm im Abgas vor. In Abschnitt 4.2.3 (Abbildung 32) wurde aber bereits die hohe Oxidationsneigung von NO in der Barrierenentladung dargestellt, so daß die Oxidation von Stickoxiden über O-Radikale als Konkurrenzreaktion zur Kohlenwasserstoffoxidation auftreten kann.

Der Einfluß des Stickoxidanteils auf den C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-Abbau wird im Gasgemisch aus 1000 ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 5 % O<sub>2</sub> und dem Restanteil N<sub>2</sub> untersucht. Hierbei wird in einem glatten Flachreaktor bei sinusförmiger Anregungsspannung die NO<sub>x</sub>-Konzentration schrittweise von 0 bis 2000 ppm variiert.

In Abbildung 54 ist die Konzentration des abgebauten C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> und die Reaktionsprodukte ohne H<sub>2</sub>O bei einer elektrischen Energiedichte von 600 J/l in Abhängigkeit des NO<sub>x</sub>-Anteils im Gasgemisch dargestellt. Mit ansteigendem NO<sub>x</sub>-Anteil verringert sich der C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-Umsatz und der spezifische Energiebedarf zur C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-Oxidation nimmt zu. Wie in Abbildung 54 (rechts) aus dem O<sub>2</sub>-Abbau hervorgeht, wird die O-Radikalbildung selbst nicht durch die Stickoxide im Gasgemisch beeinflusst. Die verringerte Oxidation des Kohlenwasserstoffes ist demnach ausschließlich auf die konkurrierende NO-Oxidation und dem damit verbundenen Verlust an oxidativen Radikalen verbunden.

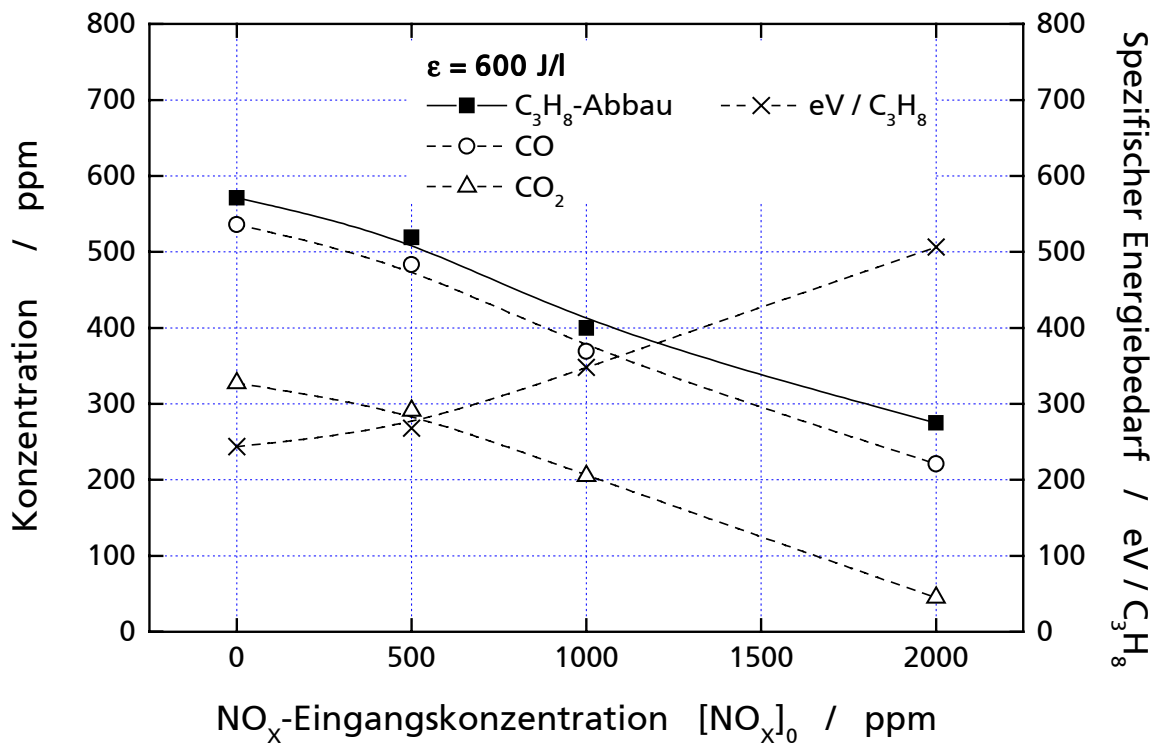


Abbildung 54: Die Konzentration von abgebautem  $C_3H_8$  bei einer konstanten Energiedichte von 600 J/l verringert sich mit zunehmender  $NO_x$ -Konzentration. In gleichem Maße erhöht sich der spezifische Energiebedarf zur  $C_3H_8$ -Oxidation. Die konkurrierende Oxidation von NO verbraucht O-Radikale, die nun für die  $C_3H_8$ -Oxidation fehlen.

## 5.5 Oxidation verschiedener Kohlenwasserstoffgruppen

Um den Oxidationsmechanismus mit den wesentlichen Reaktionsprodukten und den Einfluß der Gaszusammensetzung der plasmachemisch erzeugten oxidativen Radikale in der Barrierenentladung zu beleuchten, wurden bisher ausschließlich experimentelle Ergebnisse mit Propan als Modellkohlenwasserstoff dargestellt. Der spezifische Energiebedarf zur plasmachemischen  $C_3H_8$ -Oxidation beträgt dabei 150  $eV/C_3H_8$  bei Temperaturen um 250°C und Reaktoren mit geringen Wärmekapazitäten sowie ca. 250  $eV/C_3H_8$  bei Umgebungstemperatur.

Die Kohlenwasserstoffemissionen im Realabgas des Otto-Motors setzen sich hauptsächlich aus verschiedenen Alkanen, Alkenen, Aromaten und zu einem kleinen Anteil aus Aldehyden zusammen [88]. In diesem Abschnitt soll exemplarisch an einigen Beispielen für die hauptanteiligen

Kohlenwasserstoffgruppen die plasmachemische Oxidationseffizienz im Vergleich zu dem bisher betrachteten Alkan  $C_3H_8$  dargestellt werden. Der jeweils zu untersuchende Kohlenwasserstoff wird hierzu bei einer Eingangskonzentration normiert auf 1000 ppm  $C_3$ -Moleküle im Gasgemisch aus 5%  $O_2$  und dem Restanteil  $N_2$  in einem koaxialen Scheibenreaktor bei sinusförmiger Anregungsspannung mit einer Frequenz von ca. 20 kHz bei Umgebungstemperatur untersucht.

### 5.5.1 Alkane am Beispiel Methan und Propan

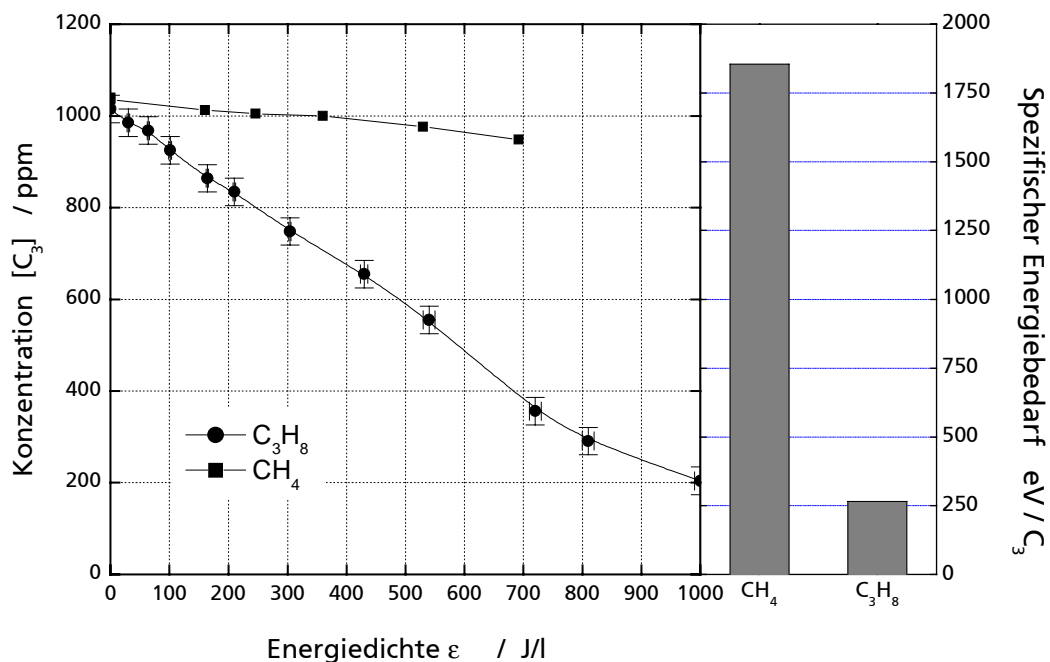


Abbildung 55: Vergleich der plasmachemischen Oxidation von  $C_3H_8$  mit Methan ( $CH_4$ ); Aufgrund der besseren Angriffsmöglichkeiten der oxidativen Radikale an das größere und gewinkelte  $C_3H_8$ -Molekül wird dies mit einem um den Faktor 7 geringeren spezifischen Energiebedarf im Plasma oxidiert.

In der auf  $C_3$  normierten Darstellung der experimentellen Daten zeigt sich ein um den Faktor 7 günstigerer spezifischer Energiebedarf bei der plasmachemischen  $C_3H_8$ -Oxidation.

Eine Erklärung für dieses Verhalten liefert die tetraedische Molekülgeometrie von  $CH_4$ , die im Gegensatz zur gewinkelten Kette des  $C_3H_8$ -Moleküls [106] nur wenig Angriffsmöglichkeiten der O-Radikale auf die gut abgeschirmten kovalenten Bindungen bietet. Darüber hinaus nimmt die C-H Bindungsdissoziationsenergie von  $CH_4$  zu  $C_3H_8$  von 4,56 eV auf 4,25 eV etwas ab [85].

Tendenz sind längere Alkanketten einfacher durch O-Radikale angreifbar und daher in der Barrierenentladung leichter plasmachemisch zu oxidieren.

### 5.5.2 Alkene am Beispiel Propen

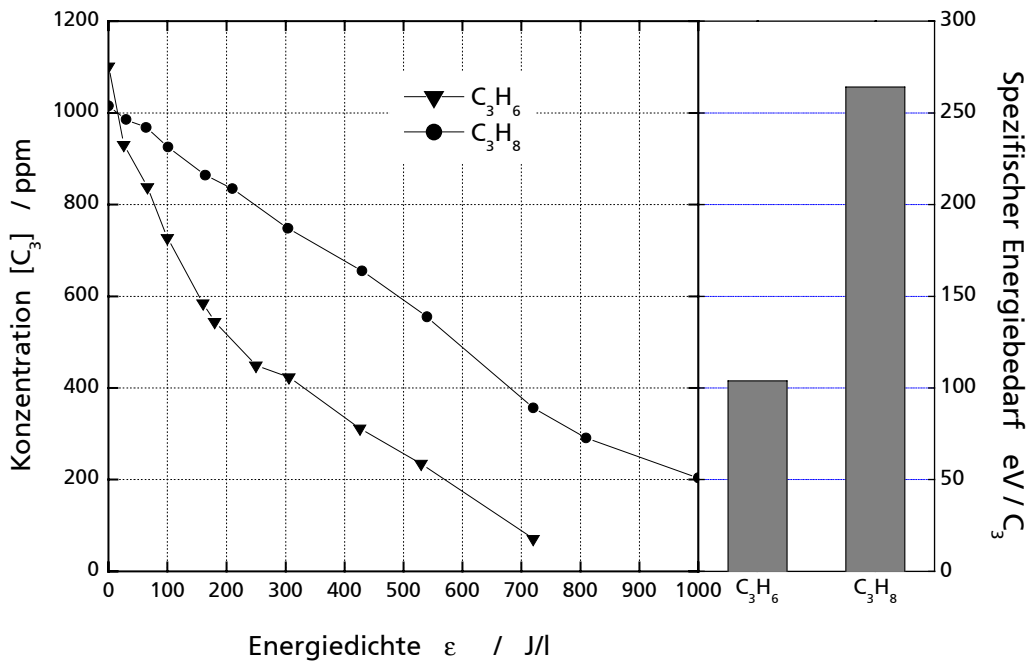


Abbildung 56: Vergleich der plasmachemischen Oxidation von  $C_3H_8$  mit Propen ( $C_3H_6$ ); Aufgrund der besseren Angriffsmöglichkeiten der oxidativen Radikale auf die C=C Doppelbindung im  $C_3H_6$ -Molekül wird dieses mit einem um etwa den Faktor 2,5 geringeren spezifischen Energiebedarf plasmachemisch oxidiert.

Im Vergleich der plasmachemischen Oxidation zwischen Propen ( $C_3H_6$ ) und  $C_3H_8$  zeigt sich eine Effizienzverbesserung um etwa den Faktor 2,5 des spezifischen Energiebedarfes zur  $C_3H_6$ -Oxidation.

Trotz der mit 6,2 eV deutlich höheren Bindungsenergie der C=C Doppelbindung von  $C_3H_6$  verglichen mit der Dissoziationsenergie der C-C Einfachbindungen von 3,6 eV, ergibt sich bei der Oxidation mit O-Radikalen beim  $C_3H_6$  im Experiment eine höhere Oxidationsneigung. Auch hier liegt die tiefere Ursache in der Molekülgeometrie. Die Verteilung der  $\pi$ -Elektronen ober- und unterhalb der Molekülebene stellen Bezirke mit hoher Elektronendichte dar. Diese ziehen elektronensuchende Reagenzien, wie Oxidationsmittel, stark an und bieten hervorragende Angriffspunkte für O-Radikale [100]. Darüber hinaus sind die Wasserstoffatome schwächer

gebunden und können dadurch leichter entfernt werden als bei dem Alkan Propan. Hierdurch ergibt sich die höhere Oxidationsneigung, die auch bei katalytischen Prozessen auftritt [112].

Die Zumischung von  $\text{H}_2\text{O}$  zum Gasgemisch mit  $\text{C}_3\text{H}_6$  zeigte keine weitere Verbesserung der plasmachemischen Oxidationseffizienz obwohl die OH-Addition bei Alkenen als primärer Oxidationschritt angenommen wird. Ein großer Teil der OH-Radikale wird über die Reaktion eines O-Radikals mit  $\text{H}_2\text{O}$  erzeugt [77].

### 5.5.3 Aromaten am Beispiel Toluol

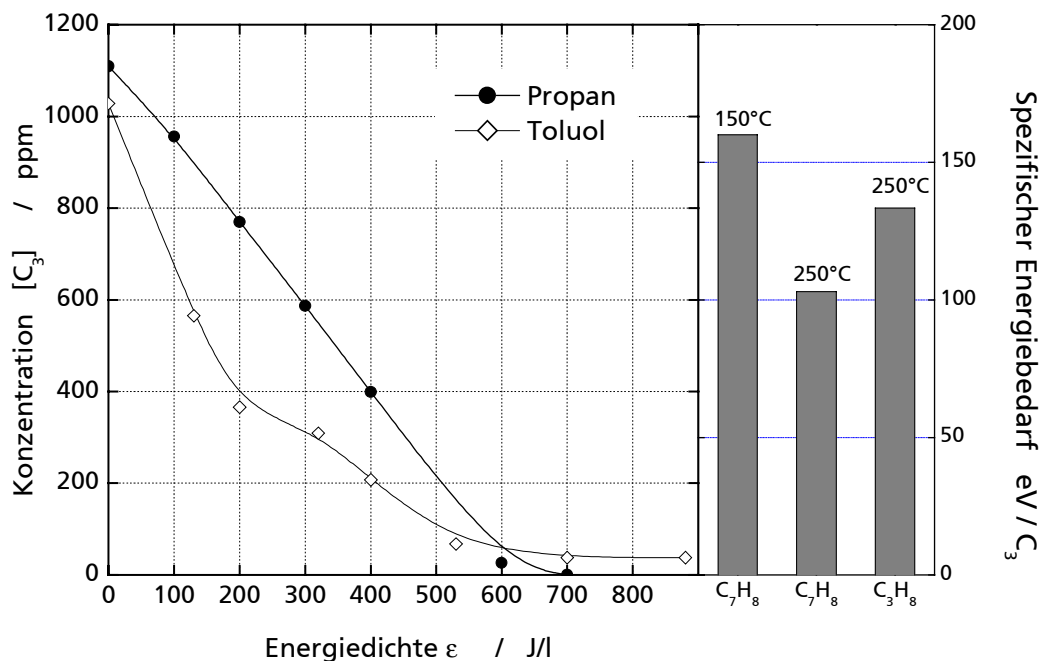


Abbildung 57: Vergleich der plasmachemischen Oxidation von  $\text{C}_3\text{H}_8$  mit Toluol ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ) als ein Beispiel eines Aromaten; Die für Aromaten charakteristische Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen bilden oberhalb und unterhalb der Molekülebene Wolken hoher Ladungsdichte und daher gute Angriffsflächen für Oxidationsmittel.

Wegen der Siedetemperatur von Toluol ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ) von  $111^\circ\text{C}$  wurden die Experimente zur plasmachemischen  $\text{C}_7\text{H}_8$ -Oxidation in einem beheizten, glatten Plattenreaktor bei  $150^\circ\text{C}$  und  $250^\circ\text{C}$  durchgeführt. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der  $\text{C}_3\text{H}_8$ -Oxidation werden die  $\text{C}_7\text{H}_8$ - mit der  $\text{C}_3\text{H}_8$ -Oxidation bei einer Temperatur von  $250^\circ\text{C}$  verglichen.



Der Vergleich der plasmachemischen Oxidation von  $C_3H_8$  mit  $C_7H_8$  in der auf  $C_3$  normierten Darstellung der experimentellen Daten zeigt trotz der höheren Stabilität durch den aromatischen Zustand einen um den Faktor 1.3 günstigeren spezifischer Energiebedarf bei der plasmachemischen Oxidation von  $C_7H_8$  bei 250 °C. Aromaten tragen wegen der  $\pi$ -Elektronen oberhalb und unterhalb der Molekülebene ringförmige Wolken mit einer hohen Dichte negativer Ladungen [100]. Diese  $\pi$ -Elektronen ziehen die im Plasma erzeugten oxidativen Radikale an und sind verantwortlich für die beobachtete höhere Oxidationseffizienz.

Die Untersuchung verschiedener Arten von Kohlenwasserstoffen zeigt zusammenfassend, daß neben der Erzeugung von O-Radikalen die Art und die Struktur des Kohlenwasserstoffes einen erheblichen Einfluß auf den spezifischen Energiebedarf zur plasmachemischen Oxidation aufweisen. Dabei eignen sich besonders längerkettige Kohlenwasserstoffe und Moleküle mit ausgeprägten  $\pi$ -Orbitalen für den Angriff durch O-Radikale. Es ist daher zu erwarten, daß die plasmachemische Oxidation von Kohlenwasserstoffen während des Motorkaltstartes im Realabgas mit hohen Anteilen an längerkettigen Kohlenwasserstoffen ( $C_4$ - $C_{12}$ ) und Alkenen mit einem günstigeren spezifischen Energiebedarf abläuft als mit  $C_3H_8$  in den dargestellten grundlegenden Untersuchungen.

Darüberhinaus wird aufgrund der stark unterschiedlichen Oxidationswirkungsgrade das Spektrum der Kohlenwasserstoffzusammensetzung verändert. Da die Anspringtemperaturen von Katalysatoren von der Art des Kohlenwasserstoffes abhängen [63], soll im folgenden das Potential der plasmachemischen Kohlenwasserstoffoxidation zur Verringerung der Katalysatoranspringtemperatur untersucht werden.

## 5.6 Verringerung der Katalysatoranspringtemperatur

Ein Hauptziel der Warmlaufstrategien im Kaltstart eines Verbrennungsmotors ist das möglichst frühzeitige Erreichen der Katalysatoranspringtemperatur (im folgenden mit *Light-off-Temperatur* bezeichnet). Hierzu werden große technische Anstrengung unternommen, einerseits den Katalysator durch möglichst heißes Verbrennungsabgas [94], [54], oder auch durch externe elektrische Energie [28] schnell aufzuheizen oder andererseits durch hohe Edelmetallbeladungen die Light-off-Temperatur von Katalysatoren selbst herabzusetzen [11]. Wegen der im Abschnitt 5.5 gefundenen unterschiedlichen plasmachemischen Oxidationseffizienzen von verschiedenen Kohlenwasserstoffen soll nun das Potential der plasmachemischen Kohlenwasserstoffoxidation zur

Beeinflussung der Light-off-Temperatur eines nachgeschalteten <sup>29</sup>Edelmetallkatalysators untersucht werden.

### 5.6.1 Experimentelle Anordnung

Der Einfluß der plasmachemischen C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-Oxidation auf die Light-off-Temperatur wurde in einem Gasmisch aus 3000 ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 5 % O<sub>2</sub> im Restanteil N<sub>2</sub> untersucht. Die gesamte Gasstrecke vor dem planparallelen Reaktor wurde auf 180 °C, der Reaktor selbst auf 250 °C beheizt. Die Gastemperatur wurde zentral unmittelbar vor dem Katalysator gemessen. Die Untersuchungen wurden bei Gasstrecken von 15 cm und 100 cm zwischen Reaktor und Katalysator durchgeführt. Diese Gasstrecken entsprechen bei den verwendeten Rohrdurchmessern Verweildauern des plasmachemisch behandelten Gases von 20 ms und 133 ms im Abgasrohr. Zur Bestimmung der Light-off-Temperatur bei der Gasstrecke von 100 cm wurde eine Heizstrecke mit einer Heizleistung von  $P_{\text{Heiz}} = 750 \text{ W}$  zwischen Reaktor und Katalysator geschaltet. In dieser Anordnung wurde auch die Light-off-Temperatur ohne Barrierenentladung ermittelt.

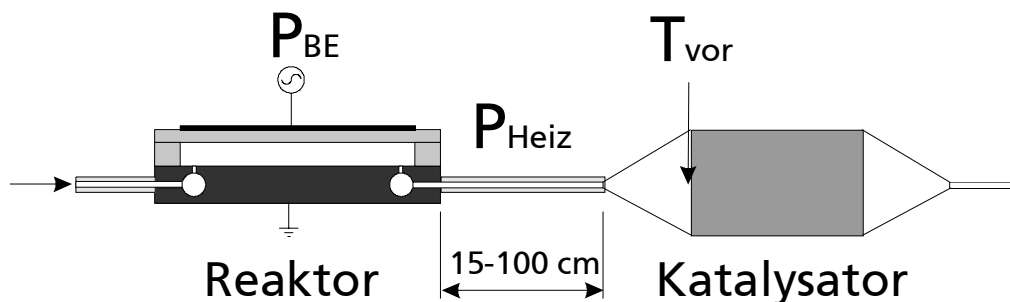


Abbildung 58: Anordnung zur Messung der Light-off-Temperatur; Dem plasmachemischen planparallelen Reaktor wird im Abstand von 15 cm und 100 cm ein Edelmetallkatalysator auf einem Metallträger nachgeschaltet. Dahinter befindet sich die Gasanalytik.

### 5.6.2 Erreichte Light-off-Temperaturabsenkung und Diskussion

Abbildung 59 zeigt die C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-Konzentration in Abhängigkeit der Temperatur, die unmittelbar vor dem Katalysator gemessen wurde. Ohne die plasmachemische Oxidation von etwa 50 % der

<sup>29</sup> Volumen 275 cm<sup>3</sup>, Edelmetallverhältnis Pt/RH = 5/1, Beladung 1,76 g/dm<sup>3</sup>, Zellenzahl 500 Cpsi, thermische Konditionierung: 48 h bei 800°C

Ausgangskonzentration des Kohlenwasserstoffes liegt die Light-off-Temperatur bei 307 °C. Bei Zuschaltung der Barrierenentladung mit einer Energiedichte von 800 J/l verringert sich diese zunächst um 19 °C auf 288 °C, wenn sich der Katalysator im Abstand 100 cm hinter dem Reaktor befindet. Im kürzeren Abstand von 15 cm verringert sich die Light-off-Temperatur nun aber deutlich um 95 °C auf 212 °C. Daß die  $C_3H_8$ -Konzentration mit plasmachemischer Vorbehandlung im kürzeren Abstand kontinuierlich mit ansteigender Gastemperatur absinkt, und sich kein Plateau ausbildet, weist bereits auf katalytische Aktivität bei 90 °C hin.

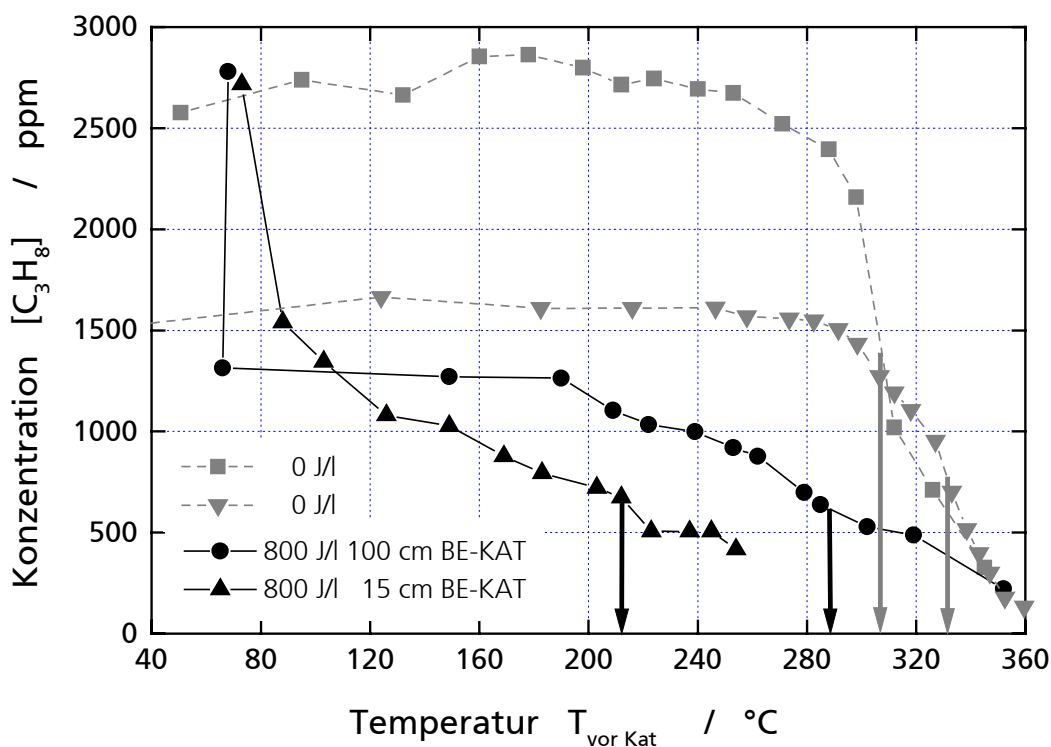


Abbildung 59: Konzentration von  $C_3H_8$  in Abhängigkeit der Gastemperatur bei nachgeschaltetem Edelmetallkatalysator. Die Light-off-Temperatur verringert sich von 307 °C auf 288 °C, wenn der Katalysator im Abstand 100 cm und auf 212 °C, wenn dieser im Abstand 15 cm zum Reaktor angeordnet wird. Die Verweildauer des plasmachemisch behandelten Gases zwischen Reaktor und Katalysator verkürzt sich dabei von 133 ms auf 20 ms.

Da die Barrierenentladung bereits ca. 50 % der Ausgangskonzentration des  $C_3H_8$  oxidiert, wurde die Light-off-Temperatur auf 50 % der Konzentration hinter dem plasmachemischen Reaktor bezogen.

Das im Realabgas enthaltene  $\text{H}_2\text{O}$  hat häufig zusätzliche Einflüsse auf die katalytische Umsetzung [97]. Deshalb wurde getestet, ob  $\text{H}_2\text{O}$  die gefundene Absenkung der Katalysator Light-off-Temperatur beeinflusst. Mit der Zumischung von 7 %  $\text{vol}$   $\text{H}_2\text{O}$  zum obigen Gasgemisch wurde die Verringerung der Light-off-Temperatur des Katalysators durch die plasmachemische  $\text{C}_3\text{H}_8$ -Oxidation jedoch exakt reproduziert.

Um festzustellen, ob die verringerte Eingangskonzentration von  $\text{C}_3\text{H}_8$  durch den plasmachemischen Abbau des Kohlenwasserstoffes die Light-off-Temperatur beeinflusst, wurde diese ohne plasmachemische Vorbehandlung mit einer Ausgangskonzentration von 1600 ppm bestimmt. Hier stellt sich jedoch wieder eine Light-off-Temperatur von über 300 °C ein.

Diese Ergebnisse zeigen, daß offensichtlich nicht nur die Verschiebung der Kohlenwasserstoffzusammensetzung zu teiloxidierten Spezies mit einer niedrigeren Light-off-Temperatur sondern auch Anregungszustände oder Radikale mit Lebensdauern im Bereich von 10 ms die erhöhte Aktivität auf dem Katalysator verursachen. Synergetische Effekte durch die Kombination plasmachemischer Prozesse mit nachgeschalteten Katalysatoren wurden kürzlich auch an anderer Stelle bei der Oxidation chlorierter Kohlenwasserstoffe beobachtet [21]. Dabei wurde die erhöhte Aktivität auf die plasmachemische Bildung und die Zersetzung von Ozon auf dem Katalysator zurückgeführt.

Neben der Absenkung der Light-off-Temperatur führen die frühere Exothermie der chemischen Reaktionen auf dem Katalysator und die elektrische Energie, die über die Barrierenentladung in das Abgas eingebracht wird, insgesamt auch zu einer zeitlichen Verkürzung des Katalysatorwarmlaufens.

Aufgrund der gefundenen empfindlichen Abhängigkeit der Light-off-Temperatur vom Abstand zwischen Reaktor und Katalysator werden geeigneterweise in zukünftigen Systemen ein Reaktor niedriger Wärmekapazität und der Katalysator unmittelbar hintereinander angebracht. Die plasmachemische Voroxidation kann bei Bedarf, insbesondere im Kaltstart, aber auch in niedrigeren Teillastphasen, in denen die Betriebstemperatur des Katalysators unterschritten werden kann, zugeschaltet werden.

## 5.7 Vergleich mit Messungen im Motorabgas

In diesem Abschnitt werden Ergebnisse der plasmachemischen Oxidation von Kohlenwasserstoffen aus dem Abgas von Ottomotoren bei stationärem Betrieb am Motorenprüfstand als auch Ergebnisse im Fahrzeug von Motorkaltstartexperimenten auf einem Rollenprüfstand der FEV-

Motorentchnik zum Vergleich mit den bisherigen grundlegenden Untersuchungen der plasmachemischen Oxidation von Kohlenwasserstoffen an synthetischen Gasgemischen dargestellt.

Am Motorenprüfstand wurden die Experimente sowohl mit einem Honda VTEC-E mit 1,4 l Hubraum mit einer Saugrohreinspritzung [33] als auch an einem direkteinspritzenden Mitsubishi-Carisma mit 1,8 l Hubraum durchgeführt. Am Rollenprüfstand wurde ausschließlich mit dem Mitsubishi-Carisma als Versuchsträger gearbeitet. Es wurden jeweils koaxiale Scheibenelektroden verwendet. Die Experimente wurden an dem dreiflutigen Koaxialreaktor (vgl. Abbildung 17) ohne nachgeschaltete Katalysatoren mit sinusförmiger Anregungsspannung bei Frequenzen zwischen 10 kHz und 20 kHz durchgeführt [58].

### 5.7.1 Stationärer Betrieb

In Abbildung 60 ist eine Zusammenstellung der Ergebnisse unterschiedlicher Experimente zur plasmachemischen Oxidation von Kohlenwasserstoffen dargestellt. Aufgrund der bisherigen experimentellen Erkenntnisse an synthetischen Gasgemischen, wie der verbesserte Wirkungsgrad bei der plasmachemischen Oxidation bei Alkenen und Aromaten, liegt der spezifische Energieaufwand mit 40-100 eV/C<sub>3</sub> im Realabgas erwartungsgemäß deutlich unterhalb der plasmachemischen Oxidation von C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> in synthetischen Gasgemischen (150-250 eV/C<sub>3</sub> vgl. Abbildung 39). Die Kohlenwasserstoffzusammensetzung im Realabgas eines Ottomotors besteht größtenteils aus Alkenen, Aromaten und zu einem kleineren Anteil aus Alkanen [88].

Die Experimente unterscheiden sich sowohl in der Vorgehensweise als auch im verwendeten Motor als Abgasquelle mit deutlich unterschiedlichen Rohemissionen von Kohlenwasserstoffen. Bei der Variation der plasmachemischen Energiedichte wurde sowohl die elektrische Leistung bei konstantem Abgasvolumenstrom als auch umgekehrt bei konstanter elektrischer Leistung der Abgasvolumenstrom variiert. Die hiermit verbundene Regelung der Lastpunkte des Ottomotors bringt ebenfalls eine erhebliche Veränderung der Kohlenwasserstoffrohmission mit sich. Die Unterschiede der Ergebnisse in der prozentualen Konversion ( $\eta_{\text{HC}}$ , Abbildung 60 links) sowie in der Konzentration abgebauter Kohlenwasserstoffe ( $\Delta[\text{HC}_3]$ , Abbildung 60 rechts) resultieren im wesentlichen aus den Unterschieden in der Rohmission der Kohlenwasserstoffe (vgl. Abschnitt 5.4.1) von 500-800 ppm beim saugrohreinspritzendem Ottomotor und bis zu 2700 ppm beim Otto-DI.

Aussegmentierten Elektroden scheiben, womit ohne Abgasgedrückeinschränkungen Entladungspaltabstände von 1,5 mm realisiert werden können, zeigen den höchsten absoluten HC-Umsatz (Abbildung 60 rechts,  $\Delta[\text{HC}_3]$  Otto-DI 1500-2400 ppm, offene Kreise).

Der geringe absolute HC-Abbau und der hohe spezifische Energiebedarf bei Dieselabgas (Abbildung 60 schraffierte Quadrate) wird hier nur vergleichsweise herangezogen [72]. Er begründet sich durch die konkurrierende Rußoxidation sowie durch die im Vergleich zum Ottomotorabgas äußerst geringen HC-Rohemission von 40-65 ppm.

Beim ottomotorischen Abgas zeigt sich eine prozentuale Kohlenwasserstoffoxidation von über 50 % unterhalb einer plasmachemischen Energiedichte von 300 J/l. Bei hohen Rohemissionen des Carisma Otto-DI von 2700 ppm wurden absolut bis zu 650 ppm der Kohlenwasserstoffe abgebaut.

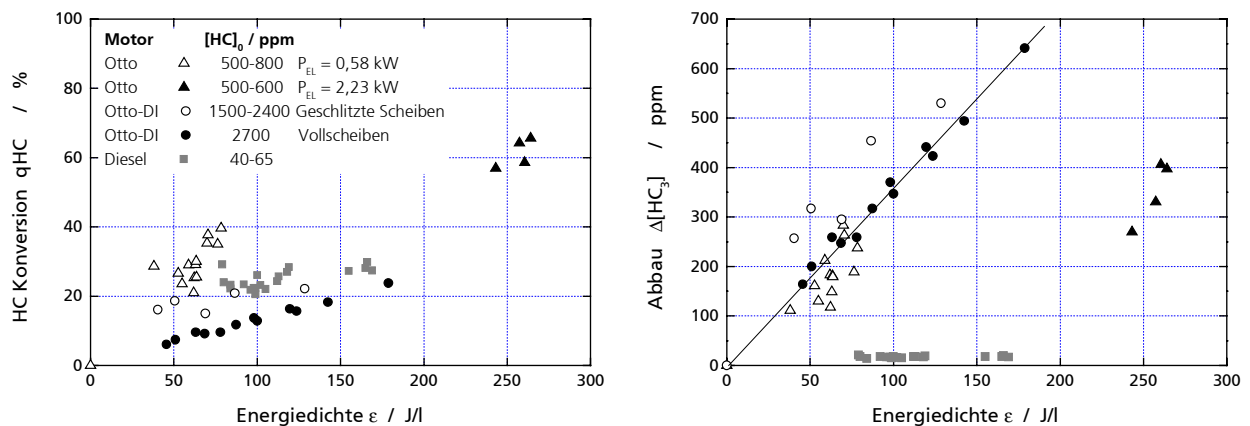


Abbildung 60: Die prozentuale Konversion bei der plasmachemischen Oxidation von Kohlenwasserstoffen im Realabgas bei stationärem Motorbetrieb reicht unterhalb 300 J/l bis über 50 %. Die Konzentration abgebauter Kohlenwasserstoffe hängt wie bei der plasmachemischen Oxidation von  $\text{C}_3\text{H}_8$  in Gasmischungen von der Rohemission der Kohlenwasserstoffe ab. Auswertungen mit Meßdaten aus [58].

### 5.7.2 Kaltstartbetrieb

Wie bereits zu Anfang des Kapitel 5 dargestellt, werden in den ersten Sekunden nach dem Start eines kalten Verbrennungsmotors die höchsten Kohlenwasserstoffkonzentrationen emittiert. Im Testzyklus der EU III Abgasnorm beginnt die Abgasprobennahme vom Motorstart an. Abbildung 61 zeigt die Verläufe der  $\text{HC}_3$ -Konzentrationen und die integrierte HC-Emission in den ersten 60 Sekunden des neuen europäischen Fahrzyklus vor und hinter dem dreiflutigen plasmachemischen

Reaktor, der insgesamt mit einer konstanten Leistung von ca. 1800 W betrieben wurde. Der Mitsubishi-Carisma wurde bis auf die Entfernung des Katalysators im Serienzustand auf einem Rollenprüfstand mit einem Testgewicht von 1360 kg gefahren. Da nach einer Warmlaufphase von maximal 50 Sekunden Katalysatoren ihre Betriebsbereitschaft erreicht haben, kann die plasmachemische Kohlenwasserstoffoxidation hier abgeschaltet werden. Deshalb ist die plasmachemische Wirkung gerade in dieser frühen Warmlaufphase von besonderem Interesse.

In der kumulierten Kohlenwasserstoffemission ergibt sich über einen Zeitraum bis zu 50 s nach dem Kaltstart eine plasmachemische Umsetzung der Kohlenwasserstoffe von etwa 43 % bei einer elektrischen Leistung von ca. 1800 W (Abbildung 61 rechts). Der anfänglich große Unterschied in den  $\text{HC}_3$ -Konzentrationen und die daraus resultierenden hohe prozentuale Umsetzung vor und nach dem Reaktor ist auf Adsorption an den Reaktorwänden zurückzuführen.

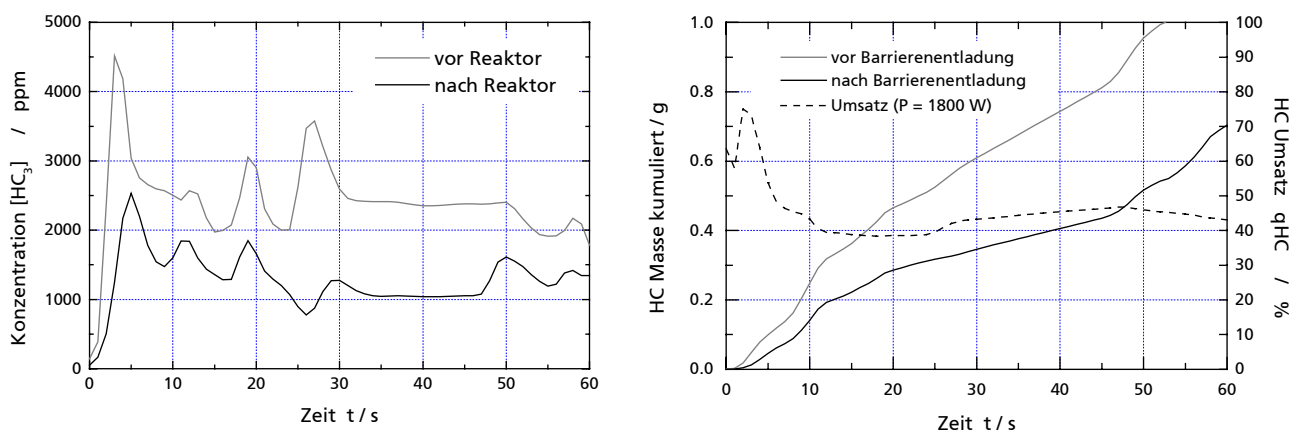


Abbildung 61: Links: Der Verlauf der hohen  $\text{HC}_3$ -Konzentration bei der plasmachemischen  $\text{HC}$ -Oxidation in den ersten 60 s nach dem Motorkaltstart vor und nach dem Reaktor. Rechts: Die Umsetzung der kumulierten  $\text{HC}$ -Emission liegt nach 50 Sekunden bei etwa 43 %. [59]

Wie bei der plasmachemischen Oxidation verschiedener Kohlenwasserstoffspezies in Abschnitt 5.5, ergab eine differenzierte  $\text{HC}$ -Analyse in einem Leerlaufbetriebspunkt des Motors die höchsten Umsätze bei den n- und iso-Alkenen [59]. Unter Berücksichtigung des hohen Alkenanteils im Abgas des Ottomotors sind daher die Untersuchungen an Gasmischungen mit den Untersuchungen im Realabgas vergleichbar.

## 5.8 Fazit

In diesem zentralen Kapitel wird die plasmachemische Oxidation von Kohlenwasserstoffen zunächst grundlegend an Gasmischungen untersucht und mit experimentellen Ergebnissen, die im Abgas von Serien-Ottomotoren gewonnen wurden, verglichen. Hierzu wurde der Reaktionsschritt, der die plasmachemische Oxidation von Kohlenwasserstoffen bei niedrigen Temperaturen einleitet, als der Sauerstoff-Radikalangriff auf den Kohlenwasserstoff angenommen. Aus einem Vergleich der abgebauten Propankonzentration mit theoretischen Werten für den spezifischen Energiebedarf zur Erzeugung von O-Radikalen in der Barrierenentladung folgt, daß auch molekularer Sauerstoff zu etwa 45 % zur Kohlenwasserstoffoxidation beiträgt, vermutlich über Reaktionen mit reaktiven Kohlenwasserstoffbruchstücken, die nach den einleitenden Reaktionsschritten entstehen.

Die Bildung von O-Radikalen in der Barrierenentladung zeigt sich als ein äußerst selektiver Prozeß. Selbst bei niedrigen  $O_2$ -Konzentrationen kommt es erst dann zu Wirkungsgradeinbußen, wenn die stöchiometrisch notwendige  $O_2$ -Menge bei der plasmachemischen Kohlenwasserstoffoxidation unterschritten wird. Auch bei geringen Sauerstoffkonzentrationen im Ottomotorabgas beim Kaltstart ist deshalb eine effiziente Kohlenwasserstoffoxidation möglich. Die Anwesenheit des im Abgas in hohen Konzentrationen vorkommenden  $CO_2$  und  $H_2O$  läßt die plasmachemische Oxidationswirkung in der Barrierenentladung unbeeinflußt. Bei vollständiger Abwesenheit von  $O_2$  und ausschließlicher Oxidation über die Spaltungsprodukte von  $CO_2$  und  $H_2O$  erhöht sich aber der Energiebedarf zur plasmachemischen Oxidation.

Die Effizienz der plasmachemischen Oxidation wird aufgrund der folgenden gewonnenen Erkenntnisse wesentlich durch die einleitenden O-Radikalangriffe auf den Kohlenwasserstoff bestimmt:

- Mit ansteigender Kohlenwasserstoffkonzentration nimmt der spezifische Energiebedarf zur plasmachemischen Oxidation ab, da die Reaktionswahrscheinlichkeit mit den erzeugten O-Radikalen zunimmt und Rekombinationsverluste und andere Reaktionskanäle der O-Radikale verringert werden.
- Abgasreaktoren mit stark unterschiedlicher Wärmekapazität zeigen die Temperaturabhängigkeit der O-Radikalreaktionen mit dem Kohlenwasserstoff. Diese verlaufen mit ansteigender Temperatur zunehmend effizienter. Im Gegensatz zur Oxidation auf einem Katalysator finden aber bei allen untersuchten Temperaturen plasmachemische Reaktionen statt, so daß die plasmachemische Oxidation bereits vom Motorkaltstart an mit hoher Effizienz stattfindet.



- Mit teilweise aussegmentierten Elektrodenscheiben kann auch bei einem kleinen Entladungs-spaltabstand von 1 mm ein ausreichender Strömungsquerschnitt durch gezielten Bypass realisiert werden. Die hierdurch mögliche Verringerung des Spaltabstandes läßt eine effizientere Erzeugung von O-Radikalen zu. Im synthetischen Gasgemisch wird dies durch eine vollständige Oxidation und einem erhöhten  $\text{CO}_2$  zu CO Konzentrationsverhältnis deutlich. Im Realabgas bei größeren Volumenströmen zeigt sich sogar eine verbesserte plasmachemische Oxidation mit der optimierten Scheibengeometrie.
- Aufgrund der verminderten O-Radikalrekombinationen wegen der homogeneren Verteilung der Filamententladungen bei Anlegen sehr steiler Spannungsanstiege wird den Kohlenwasserstoffen eine höhere und räumliche homogenere Konzentration der O-Radikale angeboten. Die damit verbundene höhere Reaktionswahrscheinlichkeit bei niedrigen Kohlenwasserstoffkonzentrationen vermindert den spezifischen Energiebedarf zur plasmachemischen Oxidation.
- Ein Vergleich der plasmachemischen Oxidation verschiedener funktioneller Kohlenwasserstoffgruppen zeigt im Vergleich zur plasmachemischen  $\text{C}_3\text{H}_8$  –Oxidation eine verbesserte Effizienz bei Alkenen und Aromaten. Da die Kohlenwasserstoffzusammensetzung im Abgas des Ottomotors hauptsächlich aus längerkettigen und verzweigten Alkenen, Alkanen und Aromaten besteht, ist der spezifische Energiebedarf hier mit 40-100 eV/ppm  $\text{C}_3$  niedriger als im Gasgemisch mit  $\text{C}_3\text{H}_8$  als Modellkohlenwasserstoff, in dem je nach Temperatur 150-250 eV/ppm  $\text{C}_3$  erzielt wurden.

Neben der Optimierung der Radikalenerzeugung und der Anpassung der Randbedingungen für die anschließenden Oxidationsreaktionen im Reaktor, konnte mit der Kombination eines plasmachemischen Reaktors mit einem nachgeschalteteten Edelmetallkatalysator abhängig von der Gasstrecke zwischen Reaktor und Katalysator die Light-off-Temperatur um bis zu  $90^\circ\text{C}$  herabgesetzt werden. Die empfindliche Abhängigkeit von der Länge der Gasstrecke zwischen Reaktor und Katalysator weist darauf hin, daß kurzlebige Radikale, instabile Zwischenprodukte bei der plasmachemischen Oxidation, oder Ozon die erhöhte Aktivität auf dem Katalysator auslösen.

Mit den gewonnenen Erkenntnissen zur plasmachemischen Oxidation von Kohlenwasserstoffen in unterschiedlichen Gasgemischen und im Abgas des Ottomotors wird deutlich, daß die Barrierentladung zur Abgasreinigung im mobilen Einsatz während der Kaltstartphase geeignet ist und bereits eine technische Reife aufweist, die ihre Fahrzeugtauglichkeit bewiesen hat. In den ersten 50 Sekunden des EU III-Testzyklus eines Mitsubishi-Carisma mit direkteinspritzendem Ottomotor wurden 43 % der Kaltstartkohlenwasserstoffe oxidiert. Besonders effizient kann das System

motornah und mit steilen Spannungsanstiegen betrieben werden, wobei die sinusförmige Anregung technisch noch deutliche Vorteile aufweist.

Die plasmachemische Oxidation der Kohlenwasserstoffe beim Kaltstart des Ottomotors verursacht in den ersten 50 Sekunden in Testzyklus einen Kraftstoffmeherverbrauch von etwa 3 %.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Um die strengen zukünftigen Schadstoffemissionsgrenzwerte von Ottomotoren in der EU oder den USA einhalten zu können, werden derzeit weltweit plasmachemische Methoden zur Abgasnachbehandlung in Betracht gezogen. Insbesondere nichtthermische Atmosphärendruck-Gasentladungen, wie die Barrierentladung, zeigen Chancen auf, die Betriebsbedingungen und Grenzen gegenwärtiger katalytischer Techniken zu erweitern.

In dieser Arbeit wurde die Barrierentladung zur plasmachemischen Umsetzung von Schadstoffen im Abgas mager betriebener Ottomotoren mit dem Ziel untersucht, das Potential zur Abgasreinigung zu bewerten und auszuweiten. Hierbei standen Untersuchungen zu Eigenschaften der Barrierentladung selbst, zur Stickoxidreduktion in Gasmischungen sowie im sauerstoffhaltigen Abgas mager betriebener Ottomotoren und zur Kohlenwasserstoffoxidation in Gasmischungen und im Kaltstartabgas des Ottomotors im Vordergrund.

Aufgrund der kurzzeitigen und nichtthermischen Entladungsfilamente in der Barrierentladung, wird die elektrische Energie in der Barrierentladung zunächst zum überwiegenden Teil von Elektronen aus der Ionisierungsfront der Streamerentladung aufgenommen. Diese erreichen dabei in der frühen Durchbruchphase der Gasentladung mittlere kinetische Energien von typischerweise 3-4 eV. Die Moleküle und Ionen erwärmen sich während der bis zu 100 ns andauernden Filamententladung nur wenig über die Umgebungstemperatur. Die hochenergetischen Elektronen besonders im Streamerkopf können allerdings in Form inelastischer Stöße ihre kinetische Energie, die in der Größenordnung kovalenter Bindungsenergien liegt, auf die Moleküle übertragen und auf diese Weise effizient ionisieren, elektronisch oder vibratorisch anregen und dissoziieren [75]. Die hierdurch entstehenden Radikale, Ionen und angeregte Moleküle reagieren mit Molekülen im Abgas.

### 6.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Durch die elektrische Anregung mit sehr steilen Spannungsanstiegen konnte gezeigt werden, daß die Filamentierung verdichtet, die Filamentfußpunktflächen als Indiz für den Ladungsübertrag niederenergetischer Elektronen verringert und die Zündfeldstärke mehr als verdoppelt wurde. Diese

Beobachtungen weisen auf Effekte hin, die eine erhöhte mittlere Elektronenenergie zur Folge haben. Die hiermit verknüpfte höhere Effizienz bei der Radikalerzeugung in der Barrierenentladung konnte anhand des Energiebedarfes beim Schadstoffabbau nachgewiesen werden. Aufgrund der Kopplung der Effizienz der Radikalerzeugung mit der Rate des Spannungsanstiegs können plasmachemische Reaktionen gezielt optimiert werden.

Aufbauend auf den physikalischen Eigenschaften einer einzelnen Filamententladung wurde das elektrische Betriebsverhalten [64] sowie die Kenngrößen eines Entladungsreaktors zur Reaktorauslegung dargestellt. Konzepte verschiedener Abgasreaktoren unter Randbedingungen wie dem Einsatz in heißen und korrosiven Gasen, einem niederkapazitivem Elektrodendesign oder niederinduktivem Reaktoraufbau bei steilen Spannungspulsen wurden im Rahmen dieser Arbeit aufgestellt und diskutiert.

Bei der plasmachemischen Reduktion von Stickoxiden mit N-Radikalen ohne Sauerstoff wurde eine Reaktion erster Ordnung mit einem spezifischen Energiebedarf um  $100 \text{ eV/NO}_x$  bei Konzentrationen um  $1000 \text{ ppm NO}_x$  und sinusförmiger Anregungsspannung gefunden. In sauerstoffhaltigen Gasmischungen und insbesondere bei hohen Temperaturen steigt der Energieaufwand zum reduktiven  $\text{NO}_x$ -Abbau deutlich an. Bei der  $\text{NO}_x$ -Reduktion mit Spannungsanstiegsraten von  $5 \text{ kV/ns}$  und einer damit verbundenen effizienteren Radikalerzeugung konnte der Energiebedarf auf  $50 \text{ eV/NO}_x$  ohne Sauerstoff und auf  $100 \text{ eV/NO}_x$  im Gasmisch mit  $10 \%$  Sauerstoff herabgesetzt werden.

$\text{NO}$ -Moleküle werden im Gegensatz zur Reduktion bei deutlich geringerem Einsatz elektrischer Energie im Abgas mit Hilfe der Kohlenwasserstoffe zu  $\text{NO}_2$  oxidiert. Da dieser Oxidationsschritt bei der selektiven katalytischen Reduktion entscheidend ist, werden in jüngsten Entwicklungen [4] mit der plasmachemischen  $\text{NO}$ -Oxidation die Arbeitsbereiche bei der selektiven katalytischen Reduktion zu niedrigeren Light-off-Temperaturen erweitert.

Kohlenwasserstoffe werden bereits bei Umgebungstemperaturen und damit vom Beginn des Motorkaltstartes an plasmachemisch oxidiert. Im EU III Testzyklus wurde während der ersten 50 Sekunden eine Verringerung der Kohlenwasserstoffe von  $43 \%$  erzielt. Hierfür muß ein Kraftstoffmehrverbrauch von  $3\%$  aufgewendet werden. Der Energieaufwand der Umsetzung nimmt dabei mit zunehmender Eingangskonzentration der Kohlenwasserstoffe ab. Andere Gaskomponenten, wie  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{CO}_2$ , die in Konzentrationen von  $10 \%$ <sub>VOL</sub> im Abgasgemisch auftreten, beeinflussen die plasmachemische Oxidationswirkung nicht. Lediglich Stickoxide

beeinträchtigen aufgrund der konkurrierenden Oxidation die gewünschte Kohlenwasserstoffumsetzung.

Die elektrische Anregung mit steilen Spannungsanstiegen verbessert den spezifischen Energiebedarf bei niedrigen Kohlenwasserstoffeingangskonzentrationen. Ebenso erlauben aussegmentierte Elektrodengeometrien eine erhöhte plasmachemische Umsetzung. Darüber hinaus läßt diese optimierte Elektrodengeometrie kleine Entladungsspaltabstände bei gleichzeitig niedrigem Abgasdifferenzdruck zu. Hierdurch eröffnen sich erhebliche technische Freiheiten und Vereinfachungen bei der Reaktorauslegung und der Spannungsversorgung aufgrund kleinerer Einsatzspannungen.

Die effiziente plasmachemische Oxidation von Alkenen kommt der Kohlenwasserstoffzusammensetzung im Abgas des Ottomotors sehr entgegen. Aufgrund der unterschiedlichen plasmachemischen Oxidationseffizienzen verschiedener Kohlenwasserstoffgruppen wird neben dem reinen Abbau auch die Kohlenwasserstoffzusammensetzung im Abgas verändert. Da verschiedene Kohlenwasserstoffe im allgemeinen unterschiedliche Light-off Temperaturen bei der katalytischen Oxidation aufweisen, wurde der Einfluß des Plasmas auf die Light-off-Temperatur eines Edelmetallkatalysators untersucht. Hierbei stellte sich bei einem Abstand von 100 cm zwischen Reaktor und Katalysator 19 °C, bei einem Abstand von 15 cm hingegen eine Temperaturabsenkung von 90 °C heraus. Diese empfindliche Abhängigkeit der Light-off-Temperatur von der Verweildauer des plasmachemisch behandelten Gases bis zum Katalysatoreintritt weist darauf hin, daß kurzlebige Radikale oder Ozon die höhere Aktivität auf dem Katalysator auslösen.

Der plasmachemische Stickoxidabbau bei Anregung mit steilen Pulsspannungen und die verschiedenen neuen Erkenntnisse zur plasmachemischen Kohlenwasserstoffoxidation insbesondere die Herabsetzung der Katalysator Light-off-Temperatur haben den Stand der Technik bei der plasmachemischen Abgasnachbehandlung vorangetrieben.

## 6.2 Ausblick und Vorschläge für zukünftige Arbeiten

Die plasmachemischen Nachbehandlung von Ottomotorabgas erschließt aufgrund der kalten Oxidation unmittelbar vom Motorkaltstart an eine Phase der Schadstoffumsetzung im Testzyklus, die mit dem derzeitigen Stand der Technik mit katalytischer Oxidation nicht zu behandeln ist. Optimierte Elektrodengeometrien und steile Anstiegsraten der Anregungsspannung verbessern die Eigenschaften der Barrierenentladung zur Radikalerzeugung und verringern den elektrischen

Energiebedarf. Die durch Kombination des plasmachemischen Reaktors mit einem Edelmetallkatalysator erzielten Synergieeffekte zeigen das Potential auf, die Kohlenwasserstoffemissionen im Kaltstart des Ottomotors bis unter Grenzen abzusenken, die mit dem derzeitigen Stand der Technik erreichbar sind.

Eine Klärung der genauen Zusammenhänge der kurzreichweitigen Wirkung der plasmachemischen Light-off-Temperaturabsenkung in zukünftigen Arbeiten wird zu weiteren Optimierungen und Effizienzverbesserungen führen und die Potentiale für den mobilen Fahrzeugeinsatz einer plasmachemischen Abgasnachbehandlung weiter ausbauen.

## Anhang A Gasanalytik und Meßtechnik

### Versuchsaufbau

Ein wesentlicher Bestandteil der experimentellen Aufbauten ist der Barrierenentladungsreaktor. Die verschiedenen Abgasreaktoren und ihre spezifischen Eigenschaften wurden bereits im Kapitel 3 behandelt. Hier sollen nun der Meßaufbau für die Experimente an synthetischen Gasgemischen im Labor und die Meßanordnung am Motorenprüfstand der FEV-Motorentchnik dargestellt werden. Bis auf die Experimente mit nachgeschaltetem Katalysator war der Meßaufbau auch bei verschiedenen Reaktorkonzepten gleich.

Der Versuchsstand besteht aus der Gasmischeinheit, dem Abgasreaktor und der Gasanalyse.

Die Gasmischeinheit ist über ein beheizbares Rohrsystem mit dem Abgasreaktor verbunden, von dem aus wiederum eine Rohrleitung zur Gasanalyse führt. Die Gasmischeinrichtung der Firma *MKS* besteht aus acht Massenstromreglern (Typ *MKS 1259C / 1559C* und *HIGH-TECH B.V. LIQUI-FLOW®*, Modell *L2C2-FA-22-P*), die über eine Steuereinheit (*MKS 647B*) angesprochen werden. Hiermit ist es möglich, verschiedene Gasmischungen zu erzeugen, in denen die Konzentrationen der einzelnen Bestandteile individuell einstellbar sind. Die Massenflußregler haben eine Regelabweichung von 0,8 % des Maximalflusses.

Für die durchgeführten Versuche standen die Gase Stickstoff ( $N_2$ ), Sauerstoff ( $O_2$ ), Kohlendioxid ( $CO_2$ ), Kohlenmonoxid ( $CO$ ), Argon ( $Ar$ ), Stickstoffmonoxid ( $NO$ ) und die Kohlenwasserstoffe Propan ( $C_3H_8$ ), Methan ( $CH_4$ ) und Propen ( $C_3H_6$ ) zur Verfügung. Toluol wurde mit einem Perfusor flüssig über auf einen beheizten Docht dosiert und dort im Gasstrom verdampft.

Darüber hinaus kann dem Gasgemisch Wasserdampf beigemischt werden. Die Maximalströme und Regelabweichung der Regler für die einzelnen Stoffe sind Tabelle 3 zu entnehmen.

Gasart	Maximaler Fluß / slm	Regeltoleranz / slm
N <sub>2</sub>	50	0,4
O <sub>2</sub>	5	0,04
CO <sub>2</sub>	14	0,112
CO	2	16*10 <sup>-3</sup>
Ar	1,37	11*10 <sup>-3</sup>
NO	0,099	79*10 <sup>-5</sup>
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,72	57,6*10 <sup>-4</sup>
H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	12,44	0,1

Tabelle 3: Maximale Flüsse und Regeltoleranz der Gasflußregler für die einzelnen Gase

Die einzelnen Gasströme werden hinter den Massenstromreglern zusammengeführt und gelangen durch einen Heizschlauch zur Reaktoreinheit. Mit Hilfe des Heizschlauches läßt sich eine Temperatur bis auf 250 °C im Gasgemisch einstellen. Hiermit soll bei Wasserdampf oder plasmachemischen Reaktionsprodukten eine mögliche Kondensation an den Wänden der Gasstrecke verhindert werden.

In der Reaktoreinheit können unterschiedliche Reaktoren eingesetzt werden. Die Reaktoren wurden, außer bei Experimenten mit steilen Spannungsanstiegen, von einem Schaltgenerator angesteuert, der elektrisch an die verschiedenen Reaktorbedingungen angepaßt wurde. An die Reaktorsteuerung ist eine im Rahmen dieser Arbeit entstandene automatisierte Standard Leistungsmessung angeschlossen, welche die elektrische Wirkleistung in der Barrierenentladung unabhängig vom Generatorwirkungsgrad mißt. Vor und hinter dem Reaktor sind zwei Thermoelemente zur Temperaturmessung in die Gasstrecke integriert.



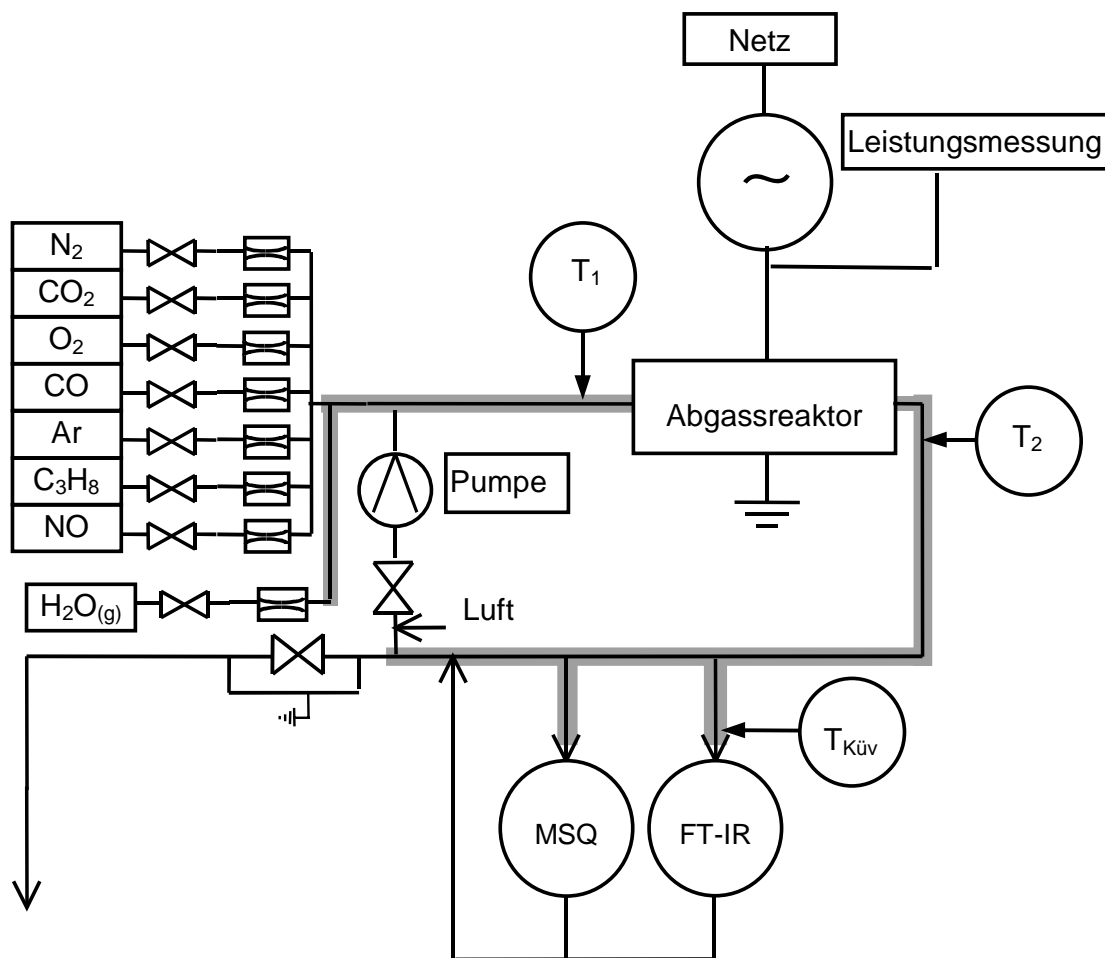


Abbildung 62: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus mit Gasmischsystem, Entladungsreaktor und Gasanalyse bestehend aus Massenspektrometer (MSQ) und Fouriertransformations-Infrarotspektrometer (FT-IR). Die Temperaturmeßpunkte sind mit  $T$  gekennzeichnet. Der beheizte Teil der Gasstrecke ist grau eingefärbt.

Hinter dem Reaktor befindet sich die Gasanalytik, bestehend aus einem Massenspektrometer und einem Fouriertransformations-Infrarotspektrometer. Beide Meßmethoden, die im folgenden noch näher beschrieben werden, sind probennehmende Meßverfahren. Dabei werden jeweils kontinuierlich kleine Mengen des Gases zu den Meßgeräten geführt, die von der Gasstrecke abgenommen werden. Das übrige Abgas wird durch eine Ablufteinrichtung abgeführt. Die Gaswege vom Reaktor zu den Analyseeinheiten sind ebenfalls beheizbar. Auch vor der FT-IR-Meßküvette ist ein Thermoelement zur Temperaturmessung installiert.

## FTIR-Spektroskopie

Zur Gasanalyse wird ein Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FT-IR), Typ FTS 135 der Firma BIO-Rad, Philadelphia, eingesetzt. Hiermit ist es möglich, über eine rechnergestützte Auswertung die Konzentrationen infrarotaktiver Moleküle in Gasgemischen zu messen.

Die Funktionsweise des FT-IR basiert auf der Absorption von Strahlung im infraroten Wellenlängenbereich ( $0,75 < \lambda < 1000 \mu\text{m}$ ) des elektromagnetischen Spektrums durch Moleküle, die über ein permanentes elektrisches Dipolmoment verfügen. Dies sind nicht-homonukleare Moleküle wie beispielsweise CO, CO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, usw. Homonukleare Moleküle, wie N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>, sind im FT-IR transparent. Dies hat den Vorteil, daß geringe Konzentrationen der zu analysierenden Spezies auch bei hohen N<sub>2</sub>- bzw. O<sub>2</sub>-Konzentrationen im Hintergrundgas analysiert werden können.

Als polychromatische Infrarotlichtquelle dient bei diesem Gerät eine auf etwa 1000 K beheizte Keramik. Die IR-Strahlung wird hinter dem teildurchlässigen Spiegel zur Interferenz gebracht, durch eine 10 cm lange Gasküvette geführt und auf der gegenüberliegenden Seite detektiert. In diesem „Michelson-Interferometer“ trifft die IR-Strahlung auf einen Strahlteiler, der die Hälfte der Strahlung in Richtung eines beweglichen Spiegels durchläßt und die andere Hälfte auf einen feststehenden Spiegel reflektiert. Im Strahlteiler werden anschließend beide Strahlen wieder zusammengeführt. Stehen die Spiegel im gleichen Abstand zum Strahlteiler, so liegen die Amplituden aller Frequenzen in Phase und die Strahlung interferiert konstruktiv, d.h., die Amplituden addieren sich. Indem der bewegliche Spiegel nun gegenüber dem Strahlteiler geführt wird, wird eine Differenz der optischen Weglängen erzeugt, welche die Strahlen zwischen den Spiegeln und dem Strahlteiler zurücklegen müssen. Hierdurch entsteht, je nach Position des beweglichen Spiegels, ein Zustand destruktiver oder konstruktiver Interferenz der unterschiedlichen Wellenlängen.

Die Absorption der Strahlung im Gas wird durch das Lambert-Beersche-Gesetz beschrieben. Jedes infrarotaktive Molekül besitzt ein charakteristisches Absorptionsverhalten, das durch den Absorptionskoeffizienten  $\alpha_A$  beschrieben wird. Bei der Analyse läßt sich die Konzentration des zu bestimmenden Stoffes nach Gleichung 3.1 bestimmen.

$$-\log \frac{I}{I_0} = \alpha_A c L \quad (34)$$

$I$  : Intensität der Strahlung

$I_0$  : Eingangintensität

$\alpha_A$  : Absorptionskoeffizient des zu bestimmenden Gases

$c$  : Konzentration des zu bestimmenden Gases

$L$  : Länge des Absorptionsweges

Nach Durchlaufen der Gasküvette treffen die so erzeugten Wellenzüge auf den Detektor. Hier wird die Intensität der das Gas transmittierenden Strahlung in Abhängigkeit der Position des beweglichen Spiegels in ein kontinuierliches elektrisches Signal, dem sog. Interferogramm, verwandelt. Da jede Gasart Strahlung charakteristischer Absorptionsfrequenzen absorbiert, entstehen unterschiedliche Interferogramme. Mit der mathematischen Fourier-Transformation wird das Interferogramm in die Frequenzen der einzelnen Schwingungen zerlegt und so in ein <sup>30</sup>wellenzahlabhängiges ( $\nu$ ) Infrarotabsorptionsspektrum umgewandelt. Durch Vergleich der Infrarotspektren im Meßrechner ist es möglich, verschiedene Gasarten zu unterscheiden und zu quantifizieren. Unmittelbar vor der Messung des Gases wird ein Hintergrundspektrum im IR-transparenten N<sub>2</sub> aufgenommen. Die Veränderung des gemessenen Spektrums im Vergleich zu dem Hintergrundspektrum trägt die Information über die Gaszusammensetzung.

---

<sup>30</sup> Die Wellenzahl gibt die Anzahl der Perioden einer Welle auf einem Zentimeter an. Sie ist damit der reziproke Wert der Wellenlänge  $\lambda$  in der Einheit cm<sup>-1</sup>.

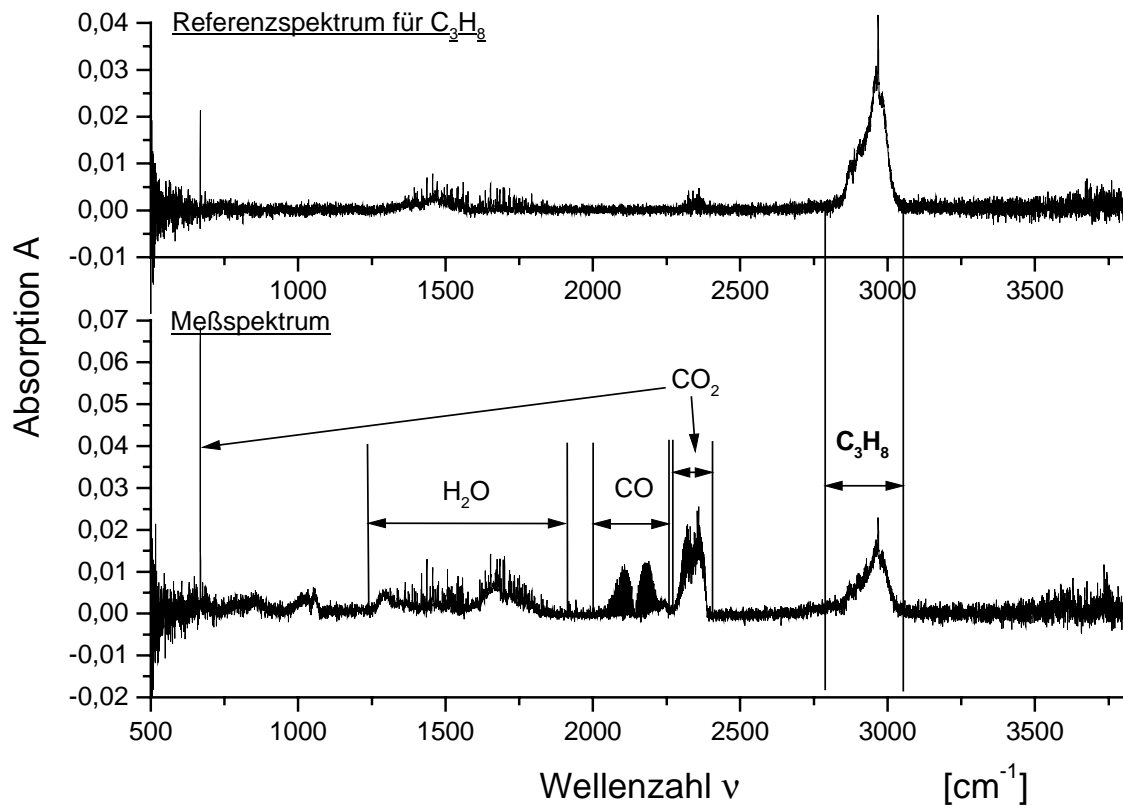


Abbildung 63: Typische FTIR-Spektren oben ohne Entladung, unten mit plasmachemischer Behandlung;

Mit dem FT-IR-Spektrometer wurden folgende Stoffe analysiert:

$C_3H_8$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_7H_8$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_2O$ ,  $C_3H_7NO_3$ ,  $N_2O$ ,  $NO_2$ ,  $HNO_3$

Um bei der Analyse von feuchten Gasen die Kondensation von Wasser oder anderen Gasbestandteilen an der Küvettenwand und an den Küvettenfenstern zu verhindern, wird die Meßküvette und Gaszuführung des FT-IR-Spektrometers über ein Thermostat auf 180 °C geheizt.

Deshalb besitzt das Gasgemisch in der Meßküvette eine Temperatur, die nicht den Meßbedingungen der Referenzspektren des Herstellers entspricht (25 °C) [29]. Im Mittel betrug die Temperatur des Gases bei der Analyse 130 °C. Durch diese Temperaturdifferenz wird die Teilchendichte im Gas und damit zusammenhängend auch die Absorption von IR-Strahlung geringer. Hinzu kommt, daß sich die Absorptionsbanden mit zunehmender Gastemperatur auf der Wellenzahl-Skala etwas aufweiten, da bei höheren Temperaturen höhere Rotationsniveaus der Gasmoleküle stärker angeregt werden.

Für die am Versuchsstand zur Verfügung stehenden und bei den Untersuchungen zur Kohlenwasserstoffoxidation wichtigen Gase  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ , und  $H_2O$  wurden eigene Referenzspektren mit beheizter Probennahme erzeugt. Die Konzentration der eigenen Referenzspektren wurde gegen die MKS-Gasmischeinheit kalibriert, wobei die Zusammensetzung des Gasgemisches zunächst bei 25 °C durch die Referenzspektren der Spektrenbibliothek überprüft wurde.

Anschließend wurde die Apparatur bei unverändertem Gasfluß auf die gewünschte Temperatur geheizt und nun das Referenzspektrum erzeugt.

Die Meßwerte der übrigen Stoffe, für die keine eigenen Referenzspektren erzeugt werden konnten, wurden mit einem Faktor  $F_T$ , der die Temperaturdifferenz zwischen Versuchsbedingungen und Referenz-Bedingungen der Spektrenbibliothek näherungsweise berücksichtigt, korrigiert. Dieser Faktor basiert auf der Zustandsgleichung für Ideale Gase  $pV = \nu N_A kT$ .

$$\text{Temperaturkorrekturfaktor: } F_T = \frac{T_V}{T_R} = \frac{403 \text{ K}}{298 \text{ K}} \approx 1,35 \quad (35)$$

Bei der Analyse des in einer Messung erhaltenen Spektrums wird aus dem Verhältnis zwischen Meßspektrum und Referenzspektrum die Konzentration der zu bestimmenden Komponente ermittelt. Die Absorptionsbanden der Komponente werden in dem ermittelten Verhältnis vom Meßspektrum abgezogen und das daraus resultierende Spektrum auf dem Bildschirm des Meßrechners dargestellt.

### **Fehlerbetrachtung**

Der relative Fehler des FT-IR-Spektrometers wird vom Hersteller und von den Autoren der Referenzspektrendatenbank [29] mit etwa  $\pm 5 \%$  der tatsächlichen Konzentration angegeben. Die Empfindlichkeit der Analyse variiert jedoch zwischen verschiedenen Stoffen. Tatsächlich sind die Fehler bedingt durch die unterschiedliche Absorption der Infrarotstrahlung bei verschiedenen Stoffen unterschiedlich groß.

Die relativen Meßfehler der FT-IR-Analyse für Gase bei verschiedenen mittleren Meßkonzentrationen und beheizter FT-IR-Zuströmung liegen für die Stoffe  $C_3H_8$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  und  $CH_2O$  bei Konzentrationen über 600 ppm um  $\pm 10 \%$ .

## Massenspektroskopie

Am Versuchsstand wird auch ein Massenspektrometer, Typ MSC 200 Thermo-Cube der Firma Balzers AG, Lichtenstein, eingesetzt. Hierbei handelt es sich um ein sog. Quadrupol-Massenspektrometer mit einem Faraday-Channeltron™-Detektor. Mit Hilfe der Massenspektrometrie ist es möglich, Moleküle anhand ihrer Massen in Gasgemischen nachzuweisen und zu unterscheiden.

Im Massenspektrometer gelangt das Gas durch eine auf 180 °C beheizte Quarzkapillare in den Formationsraum, in dem von einer Drehschieber-Vorvakuum Pumpe ein Vakuum von  $10^{-1}$  Pa erzeugt wird. Im Formationsraum wird das Gas mit einem Elektronenstrahl bei einer Energie von 100 eV ionisiert. Hierbei entstehen positive Ionen, die dann von einem elektrischen Feld in Richtung des Quadrupol-Massenfilters beschleunigt werden. Das Quadrupol-Massenfilter besteht aus vier zueinander parallelen Stäben, die im Quadrat angeordnet sind. Anschließend gelangen die Ionen in den Faraday-Channeltron™-Detektor.

Damit Stöße zwischen Ionen und Molekülen oder Atomen über die Flugstrecke weitgehend vermieden werden, herrscht im Massenfilter und im Ionendetektor ein Vakuum ( $10^{-5}$  mbar), das von einem Pumpenstand aus Drehschieber- und Turbomolekularpumpe erzeugt wird.

An den Stäben des Massenfilters wird eine Gleichspannung mit einer Wechselspannung überlagert, so daß auf die Ionen eine zeitlich periodische Kraft wirkt. Die dadurch induzierten Schwingungen der Ionen besitzen nur in engen Bereichen des Quotienten  $Q/m$  stabile Bahnen. Hier bleibt die Schwingungsamplitude der Ionen beschränkt und sie gelangen durch das Massenfilter hindurch zum Ionendetektor. Bei Ionen, die außerhalb dieses stabilen Bereiches liegen, steigt die Schwingungsamplitude exponentiell an. Sie stoßen gegen die Elektrodenstäbe, rekombinieren zu Neutralteilchen und werden nicht gemessen.

Die durchgelassenen Ionen werden hinter dem Massenfilter von dem Faraday-Channeltron™-Detektor nachgewiesen. Diese Nachweiseinheit bietet zwei Möglichkeiten zur Ionendetektion.

Zum einen können die Ionen von einem Faraday-Auffänger nachgewiesen werden, in dem die geladenen Ionen beim Auftreffen auf die Oberfläche einen elektrischen Strom erzeugen. Dieser wird mit einem Elektrometer-Vorverstärker gemessen. Der Nachteil dieser Methode liegt in der niedrigen Empfindlichkeit des Detektors und im daraus resultierenden hohen Verstärkungsaufwand.

Die andere Nachweismöglichkeit ist das Channeltron. Hierbei wird das Signal eines Ions durch die Auslösung von Sekundärelektronen verstärkt. Das Channeltron besteht aus einer gebogenen Glasröhre. Seine innere Oberfläche besitzt eine niedrige Leitfähigkeit. Beim Betrieb wird zwischen Anfang und Ende der Röhre eine Hochspannung angelegt, die ein elektrisches Feld erzeugt. Trifft ein Ion auf den Eingangskanal des Channeltrons, so löst es Elektronen aus der Wandoberfläche in der Röhre. Diese Elektronen werden durch das elektrische Feld beschleunigt und stoßen aufgrund der Röhrenkrümmung wieder mit der Wand, wobei weitere Elektronen ausgelöst werden. Die Zahl der Elektronen steigt so exponentiell an. Hierdurch wird ein Strompuls erzeugt, der bis zu  $10^8$  Elektronen enthalten kann. Dieser wird dann am Ende der Röhre durch ein Elektrometer gemessen.

Der Vorteil dieser Methode liegt in der wesentlich höheren Detektionsempfindlichkeit als bei dem Nachweis mit dem Faraday-Auffänger.

Bei der Gasanalyse mit der Massenspektrometrie ist darauf zu achten, daß durch die Ionisation der Moleküle Bruchstücke entstehen können, die andere Massenzahlen besitzen:  $\text{CO}_2$  (Masse 44) wird z.B. auch in Bruchstücke mit den Massen 28 (CO) und 16 (O) aufgespalten. Quantitative Konzentration verschiedener Gasbestandteile werden bei diesem Analyseverfahren über das Signalverhältnis zweier Meßpunkte zueinander gemessen, wobei die Angaben für einen der Punkte bekannt sein muß. Als Ausgangssignal wird in dieser Arbeit die Grundeinstellung des unbehandelten Gasstromes verwendet, wobei die Konzentrationen der Einstellung der Massenstromregler entnommen werden.

$$c_2 = c_1 * \frac{(I_2 - I_0)}{(I_1 - I_0)} \quad (36)$$

- $c_1$  : Konzentration nach Massenstromregler
- $c_2$  : Meßkonzentration
- $I_0$  : Untergrundstrom ohne die zu messende Gaskomponente
- $I_1$  : Strom bei Grundkonzentration
- $I_2$  : I der zu messenden Konzentration

Mit dem Massenspektrometer wird beispielsweise die nicht infrarotaktive Gaskomponente  $\text{O}_2$  bestimmt. Außerdem wird aufgrund der im Vergleich zur FT-IR-Analyse höheren Empfindlichkeit  $\text{NO}$  (Masse 30) gemessen. Da  $\text{NO}_2$  in der Ionisierungsstufe des Massenspektrometers zum Teil zu

NO und O zerfällt, wird dieses auf der Masse 30 mitregistriert, so daß hiermit die Summe NO<sub>x</sub> bestimmt wird.

Kompliziertere Moleküle, wie die Kohlenwasserstoffe, werden in der Ionisationskammer in ein breites Spektrum verschiedener Bruchstücke gespalten, wodurch eine quantitative Analyse erheblich erschwert wird. Daher eignet sich hierbei eher die FT-IR-Analyse.

### **Fehlerbetrachtung**

Bei quantitativen Aussagen über die Konzentration einzelner Stoffe wird das Verhältnis des Signals bei Meßbedingung (mit Entladung) zu dem bei Standardbedingung (ohne Entladung) ermittelt. Damit wird dann über die Einstellung der Massenstromregler die Konzentration berechnet. Die Toleranz der Massenstromregler geht hierüber direkt in die massenspektrometrische Analyse ein.

Weitere Abweichungen können sich durch die Unsicherheit bei der Auswertung der Signalgraphen und durch die Überlagerung verschiedener Moleküle gleicher Masse bei einzelnen Massenzahlen ergeben. Die angegebene Meßgenauigkeit des Massenspektrometers beträgt etwa  $\pm 5 \%$ .

## **Erzeugung der Anregungsspannung**

### **Sinusförmige Anregungsspannung im Mittelfrequenzbereich**

Die Anregung der Barrierenentladung mit sinusförmigen Spannungen erfolgt mit Schaltgeneratoren, die am Fraunhofer-Institut für Lasertechnik entwickelt worden sind [43]. Auf der Basis von Schaltungen für Wechselrichter aus der Schaltnetzteiltechnik wird eine gleichgerichtete Spannung in einem Zwischenkreis gespeichert. Über eine elektronisch gesteuerte asymmetrische Halbbrücke wird die Spannung zerhackt und einem Resonanzübertrager, dem Transformator zugeführt. Bei phasenrichtiger Ansteuerung der Schaltstufe mit der Resonanzfrequenz des Sekundärkreises ergibt sich ein Wirkungsgrad des Schaltgenerators um 80 %. Die Resonanzfrequenz des Entladungskreises wurde bei den in dieser Arbeit verwendeten Aufbauten im wesentlichen durch die Induktivität der Sekundärspule des Transformators und durch die Reaktorkapazität bestimmt.

Der verwendete Schaltgenerator erlaubt eine schnelle Leistungsstellung über die Amplitude und zusätzlich über Austastungen der Anregungsspannung. Die Leistungsstellung kann durch elektronische Steuerungen automatisiert erfolgen [57]. Im Rahmen der Arbeit wurden bei sinusförmiger Anregung Spannungsamplituden bis ca. 20 kV und Anregungsfrequenzen im unteren Mittelfrequenzbereich (um 20 kHz) verwendet. Aufgrund der erreichbaren Leistungen von bis zu



2 kW und der sehr geringen elektromagnetischen Störungen wurden Schaltgeneratoren auch am Motorenprüfstand verwendet.

### Pulsspannungen

- Ein ebenfalls am Fraunhofer Institut für Lasertechnik entwickelter Pulsspannungsgenerator fügt nach dem Prinzip der Fourier-Synthese mehrere Schaltstufen und Resonanzübertrager eines Schaltgenerators zusammen. Durch die phasenrichtige Überlagerung sinusförmiger Spannungen, die Harmonische einer Grundfrequenz sind, ergibt sich ein Spannungspuls mit einer Anstiegsrate von 20 V/ns. Das Einfügen einer sättigbaren Induktivität in den Hochspannungskreis erhöht den Spannungsanstieg auf 300 V/ns. Die Impulsspannungsquelle erlaubt frei einstellbare Pulsrepetitionsraten bis 20 kHz sowie eine freie Polaritätswahl. Neben der Repetitionsfrequenz wird die Leistung über die Spannungsamplitude, die bis zu 20 kV reicht, geregelt. [44]
- Steilere Spannungsanstiege sind mit Halbleiterschaltstufen nicht mehr realisierbar. Die in dieser Arbeit verwendete Pulsspannungsquelle mit einem Funkenstreckenschaltelement (Abbildung 23) wurde aufgrund der engen Kombination mit dem Reaktor im Kapitel 3 Auslegung von Reaktoren Abschnitt 3.4 behandelt. Die dort erreichten Spannungsanstiegsraten liegen bei 5 kV/ns.

## Elektrische Meßtechnik und Methoden zur Leistungsmessung

Zur Dimensionierung und technischen Charakterisierung von Reaktoren und zur Bewertung des Energiebedarfs der untersuchten plasmachemischen Prozesse müssen gleichzeitig die ins Plasma eingekoppelte Leistung, die Frequenz und die Amplitude der Hochspannung gemessen werden. Hierzu werden nun zwei im Rahmen dieser Arbeit verwendete Meßmethoden der elektrischen Wirkleistung für sinusförmige Spannungsverläufe und für steile Pulsspannungen vorgestellt.

### Periodische Anregungsspannungen

Die Wirkleistung  $P_W$  bei periodischen Spannungsverläufen ist gegeben durch:

$$P_W = \frac{1}{T} \int_0^T U_{EXT}(t) I(t) dt \quad (37)$$

Mathematisch äquivalent, aber in der Praxis weniger störanfällig, ist, anstelle des Stromverlaufes, die Ladung auf einer im Vergleich zum Reaktor großen Serienkapazität zwischen dem Hochspan-

nungstransformator und dem Reaktor zu messen. Die Fläche zwischen Ladung und Spannung in x-y-Darstellung auf einem Oszilloskop entspricht dem elektrischen Energieumsatz pro Periode. Mit  $dQ(t) = dl(t) dt$  ergibt sich aus Gleichung ( 37 ):

$$P_W = \frac{1}{T} \oint U_{EXT} dQ \quad ( 38 )$$

Mit dem Spannungsabfall über der Meßkapazität  $dU_M = C_M dQ_M$  und der Anregungsfrequenz  $f = 1/T$  folgt für die mittlere Wirkleistung:

$$P_W = f C_M \oint U_{EXT} dQ \quad ( 39 )$$

Eine typische Lissajous-Figur zwischen Anregungsspannung und dem Spannungsabfall über der Meßkapazität zeigt Abbildung 64. In den Phasen kleinerer Steigung der Funktion  $U_M (U_{EXT})$  wird der Reaktor umgeladen. Die Steigung entspricht dem Verhältnis aus Leerlaufkapazität des Reaktors und der Meßkapazität  $C_{Reak} / C_M$ . Oberhalb der Zündspannung wirkt der Entladungsspalt nicht mehr als Kapazität. Die Kapazität des Reaktors entspricht nun der Kapazität des Dielektrikums und ist daher höher als im ungezündeten Fall. Die Steigung entspricht hier  $C_D / C_M$ .

Die Auswertung des Integrals Gleichung ( 39 ) erfolgt nach automatisiertem Einlesen digitalisierter Datenpunkte mit einem PC gemäß der numerischen Formel:

$$P_{BE} = P_W = C_D f \sum_{i=Per.Anfang}^{i=Per.Ende} \frac{1}{2} (U_{EXT} [i + 1] + U_{EXT} [i]) (U_M [i + 1] - U_M [i]) \quad ( 40 )$$

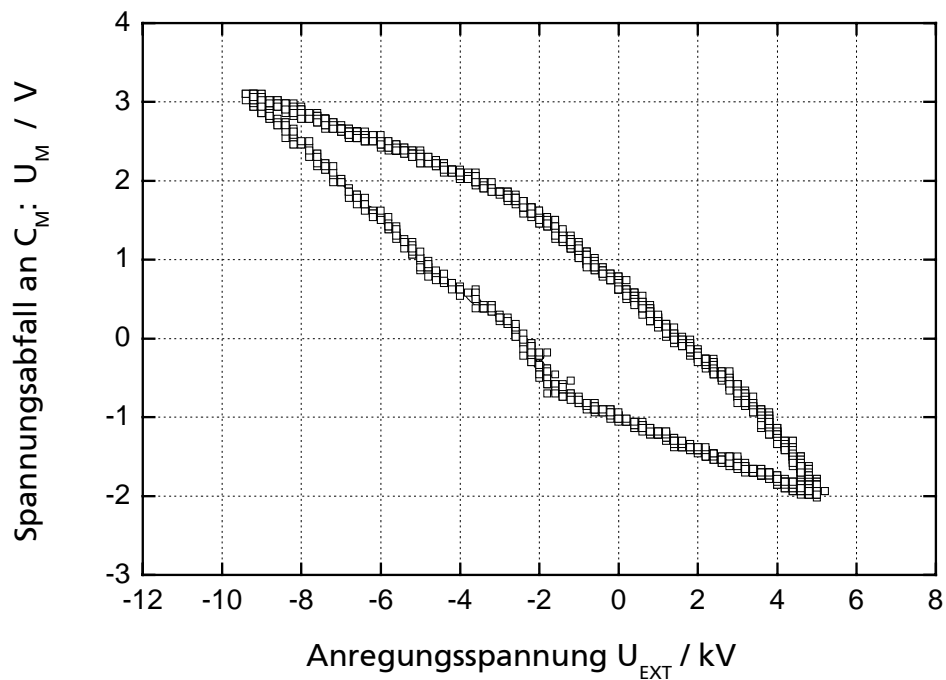
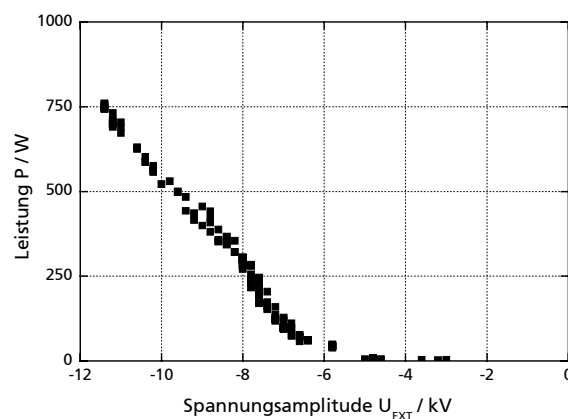


Abbildung 64: Lissajous-Figur zwischen Anregungsspannung und dem Spannungsabfall an der Meßkapazität  $C_M$ . Die eingeschlossene Fläche ist proportional zum Energieumsatz pro Periode. In den Phasen kleinerer Steigung wird der Reaktor umgeladen (Steigung entspricht  $C_{Reak}/C_M$ ). Oberhalb der Zündspannung entfällt die Kapazität des Entladungsspalt. Die Kapazität des Reaktors ist daher höher als im ungezündeten Fall (Steigung entspricht  $C_D/C_M$ ).

Abbildung 65:

Beispiel einer Leistungskennlinie eines koaxialen Scheibenreaktors;



## Steile Pulsspannungen

Bei Spannungsanstiegen von 5 kV/ns kommt die Messung der Hochspannung mit Tastköpfen an ihre Zeitauflösungsgrenze, so daß eine quantitative zeitaufgelöste Energie- oder Leistungsmessung hier ungenau würde. In diesem Fall wird die gesamte gespeicherte Energie auf der Ladekapazität des Pulsgenerators (Abbildung 23, Seite 49) multipliziert mit der Repetitionsfrequenz als mittlere in das Plasma eingekoppelte Wirkleistung angenommen.

$$P_{BE} = P_W \cong f \frac{C_L}{2} U_z^2 \quad (41)$$

Diese Vorgehensweise impliziert auch alle Leistungsanteile, die im Funkenstreckenschalter verbraucht werden, und stellt somit die Abschätzung einer oberen Grenze für die elektrische Leistung im Plasma dar.

### **Oszilloskop und Hochspannungstastkopf**

Zur Messung aller Spannungen wurde ein digitales Oszilloskop der Fa. Tektronix (TDS 540) mit einer Bandbreite von 500 MHz und einer maximalen Digitalisierungsrate von 1 Gigasample/s verwendet [102].

Die Hochspannungen wurden mit einem Hochspannungstastkopf P 6015A gemessen. Hierdurch ist die Bandbreite auf 75 MHz begrenzt. Der Hochspannungstastkopf hat ein Teilverhältnis von 1:1000 und eine Meßunsicherheit von  $\pm 3 \%$  [101].

## **Abgasmeßtechnik am Motorenprüfstand**

### **Flammenionisationsdetektor (FID)**

Zur Messung von Kohlenwasserstoffen wird ein Flammenionisationsdetektor verwendet. Hierbei ist das Meßsignal der Menge an Kohlenwasserstoffen im Gasgemisch proportional.

Das Meßprinzip beruht auf der Ionisation von Kohlenwasserstoffmolekülen in einer Wasserstoffflamme, wobei der erzeugte Ionenstrom bei einer Spannung von 200 V elektrisch gemessen wird. Die über 300 verschiedenen Kohlenwasserstoffverbindungen im realen Abgas werden als  $C_3H_8$  Äquivalent angegeben, da der FID mit einem Propan-Stickstoff Gasgemisch kalibriert wird.

### **Chemolumineszenzdetektor (CLD)**

Zur Messung von Stickoxiden  $NO_x$  und Stickstoffmonoxid NO wird der Chemolumineszenzdetektor verwendet. Als Meßprinzip dient das bei der Oxidation von NO mit Ozon erzeugte Fluoreszenzleuchten des zu etwa 20 % entstehenden elektronisch angeregten  $NO_2$ . Die Chemolumineszenz

wird photoelektrisch detektiert und ist bei großem Ozonüberschuß der NO Konzentration im Probegas proportional.

Zur Bestimmung der NO<sub>x</sub>-Summe wird das NO<sub>2</sub> in einem zweiten Meßkanal mit einem vorgeschalteten katalytischen Konverter bei einer Temperatur von 415 °C zu NO reduziert, bevor das Gasgemisch in den Chemolumineszenzdetektor eintritt. Das NO<sub>2</sub> im Probegas wird über die Differenz des Meßsignals aus beiden Meßkanälen gebildet. Nur bei einer beheizten Probennahme, wie im hier verwendeten ECO Physics CLD 700 El ht., wird auch HNO<sub>3</sub> als NO<sub>x</sub> angezeigt.

### **Nichtdispersiver Infrarot-Analysator (NDIR)**

Zum Nachweis von CO, CO<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub> dienen nichtdispersive Infrarot-Analysatoren. Hierbei wird die im Gas molekülspezifisch absorbierte Infrarotstrahlung einer breitbandigen Strahlungsquelle als Druckerhöhung in einer Meßkammer mit dem zu messenden Gas detektiert. Zuvor wird die Infrarotstrahlung in zwei Teilstrahlen gleicher Intensität aufgespalten und durch zwei Meßküvetten, eine mit dem Probegas und eine mit einem Gas, das keine Infrarotstrahlung absorbiert, geleitet.

Durch abwechselndes Ausblenden jeweils einer der beiden Teilstrahlen vor der Meßkammer mit dem Referenzgas wird eine meßbare Druckdifferenz in der Meßkammer erzeugt. Diese Druckdifferenz ist ein zur Konzentration proportionales Maß für die zuvor in der Meßküvette absorbierten Infrarotstrahlung des gleichen Gases.

## Anhang B Ergänzungen zu Berechnungen

### Liste der Formelzeichen und Abkürzungen

#### Lateinische Symbole

$\{eV/Molekül\}$	Spezifischer Energiebedarf der plasmachemischen Umsetzung eines Moleküls
$a$	Funkenstreckenabstand
$A$	Absorption, Fläche allg.
$c$	Konzentration, allg.
$C_D$	Kapazität Dielektrikum
$C_{FIL}$	Kapazität Dielektrikum auf der Fläche eines Filamentfußpunktes
$C_G$	Kapazität Entladungsspalt
$C_L$	Kapazität Ladekondensator
$C_M$	Kapazität Meßkondensator bei Lissajousmessungen
$C_{Reak}$	Kapazität Gesamtreaktor
$d$	Entladungsspaltabstand, Radius, differential allg.
$D$	gaskinetischer Diffusionskoeffizient, Radius
$d_{Dielektrikum}$	Dicke des Dielektrikums
$E$	Energie, elektrische Feldstärke
$E/n$	reduzierte elektrische Feldstärke
$f$	Frequenz
$F_T$	Temperaturkorrekturfaktor bei FTIR-Spektren
$G$	Anzahl Reaktionen bei 100 eV eingesetzter elektrischer Energie
$h$	Plancksches Wirkungsquantum $6,6262 \cdot 10^{-34}$ Js [47]
$i$	Zählvariable, dimensionslose positive Ganzzahl
$I$	elektrischer Strom, Intensität
$I_F$	elektrischer Strom, Funkenstrecke
$k$	Boltzmann-Konstante $1,3806 \cdot 10^{-23}$ J/K [47]

$k_i$	Reaktionsratenkonstante der Reaktion $i$
$k_T$	Toeplersche Funkenkonstante
$L$	Induktivität, Absorptionslänge
$L'$	Induktivitätsbelag
$L_E$	Induktivität, Entladespule
$I_e$	effektiver spezifischer Luftmassenstrom (leistungsbezogen)
$I_n$	1 Liter Gasvolumen bei $p = 1,013 \text{ hPa}$ , $T = 25 \text{ °C}$
$m$	Masse, allg.
$N$	Teilchenzahl
$n$	Teilchendichte, Motordrehzahl
$N_0$	Teilchenzahl zum Zeitpunkt $t = 0$
$N_A$	Avogadro-Zahl $6,0222 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}$ [47]
$n_e$	Elektronendichte
$p$	Gasdruck
$P$	elektrische Leistung, allg.
$P_{BE}$	elektrische Wirkleistung in der Barrierenentladung
$P_{HEIZ}$	elektrische Heizleistung
$p_{me}$	effektiver Mitteldruck
$P_W$	elektrische Wirkleistung
$Q$	elektrische Ladung, allg.
$Q_{FIL}$	elektrischer Ladungsübertrag eines Filamentes
$R$	elektrischer Widerstand
$Re$	Reynolds-Zahl
$R_F$	elektrischer Widerstand, Funkenstrecke
$R_G$	elektrischer Widerstand der Barrierenentladung im Entladungsspalt
$S$	Gesamtspin eines Moleküls
$t$	Zeit
$T$	Temperatur allg., Periodendauer einer Schwingung
$t_a$	Aufbauzeit der Entladung
$T_{MAX}$	Maximale Dauergebrauchstemperatur
$T_R$	Temperatur Referenz-FTIR-Spektrum
$t_s$	statistische Streuzzeit der Entladung
$t_v$	Zündverzögerzeit der Entladung

$T_V$	Temperatur Versuch-FTIR-Spektrum
$T_{vor\ Kat}$	Gastemperatur vor Katalysator
$t_Z$	Zündzeitpunkt
$U$	elektrische Spannung, allg.
$U_B$	statische Zündspannung
$U_{EXT}$	elektrische Spannung, extern
$U_G$	elektrische Spannung über dem Entladungsspalt bei Entladungen
$U_{INT}$	elektrische Spannung, intern (kapazitive Teilung)
$U_L$	Ladespannung am Pulsreaktor
$U_M$	Spannungsabfall am Meßkondensator bei Lissajousmessungen
$U_{MIN}$	Einsatzspannung, extern
$U_Z$	Zündspannung Barrierenentladung
$U_{ZF}$	Zündspannung Funkenstrecke
$V$	Volumen, allg.
$v_{MAX}$	Maximalgeschwindigkeit
$x$	Weg
$x_{cr}$	kritische Entladungslänge bis zum Streamerübergang

### Griechische Symbole

$\alpha$	1. Townsend Koeffizient, Koeffizient allg.
$\alpha_0$	Rekombinationskoeffizient
$\alpha_A$	Absorptionskoeffizient für elektromagnetische Strahlung
$\beta$	Koeffizient Reaktorgleichung
$\Delta$	Differenz, allg.
$\delta$	Skintiefe
$\varepsilon$	Energiedichte als elektrische Leistung pro Gasvolumenstrom
$\varepsilon_r$	Dielektrizitätskonstante
$\gamma$	2. Townsend Koeffizient
$\kappa$	spezifische elektrische Leitfähigkeit
$\lambda$	Luftverhältnis, Wellenlänge
$\mu_0$	magnetische Feldkonstante $4\pi \cdot 10^{-7}$ Vs/Am [47]
$\mu_r$	magnetische Permeabilität



$\nu$	dynamische Viskosität, Frequenz, Wellenzahl, Mol
$\pi$	3,1415926
$\tau$	Dämpfungskonstante einer Schwingung
$\omega_0$	Eigenfrequenz einer Schwingung

### Sonstige Symbole

[Molekül]	Konzentration von Molekül
$\propto$	proportional

### Abkürzungen

CLD	<u>C</u> hemol <u>u</u> mineszenz <u>d</u> etektor
ECE	<u>E</u> uropean <u>C</u> ity <u>C</u> ycle: Stadt-Zyklus, 195 s Dauer, $v_{MAX} = 50$ km/h
EHC	<u>E</u> lectrically <u>h</u> eated <u>c</u> atalyst
EU	<u>E</u> uropäische <u>U</u> nion
EU I-IV	Kurzbezeichnung der Schadstoffgrenzwertstufen
EUDC	<u>E</u> xtra <u>U</u> rban <u>D</u> riving <u>C</u> ycle: Außerorts-Fahrprogramm, 400 s Dauer, $v_{MAX} = 120$ km/h
FID	<u>F</u> lammen <u>i</u> onisations <u>d</u> etektor
FTIR	<u>F</u> ourier <u>t</u> ransformations- <u>I</u> nfrar <u>o</u> tspektrometer
HC	Kohlenwasserstoffe (aus engl. <u>H</u> ydro <u>c</u> arbons)
MS	<u>M</u> assenspektrometer
MVEG-A Zyklus	Testzyklus der <u>E</u> uropean <u>M</u> otor <u>V</u> ehicle <u>E</u> missions <u>G</u> roup EU I –EU II, entspricht NEFZ
MVEG-III Zyklus	Testzyklus der European Motor Vehicle Emissions Group ab EU-III, entspricht NEFZ
NDIR	<u>n</u> icht <u>d</u> ispersiver <u>I</u> R-Analysator
NEFZ	<u>N</u> euer <u>E</u> uropäischer <u>F</u> ahr <u>z</u> yklus (bestehend aus viermaliger Wiederholung des ECE (Teil 1) und anschließendem EUDC (Teil 2). Bis EU II: 40 s Leerlaufwartezeit bis zum Beginn der Probennahme; ab EU III: Probennahme ab Motorstart
NO <sub>x</sub>	Stickoxide
PM	<u>P</u> artikel <u>m</u> asse
SCR	<u>s</u> elective <u>c</u> atalytic <u>r</u> eduction
slm	<u>S</u> tandard <u>l</u> iter pro <u>M</u> inute

## Umrechnungsfaktoren

### Der spezifische Energieaufwand zur plasmachemischen Umsetzung $eV/\text{Molekül}$

bezeichnet den Einsatz elektrischer Energie in eV zur plasmachemischen Stoffwandlung eines umzusetzenden Moleküles und berechnet sich aus den Meßgrößen Energiedichte als elektrische Leistung pro Volumenstrom in  $J/l$  und absolute Konzentrationsdifferenz  $\Delta$  [Molekül] in ppm.

$$\frac{eV}{\text{Molekül}} = \frac{\varepsilon \left[ \frac{J}{l_N} \right] \frac{1}{1.602 \cdot 10^{-19}} \frac{eV}{J}}{\Delta[\text{Molekül}][ppm] \cdot 2.69 \cdot 10^{16} \frac{\text{Moleküle}}{\text{ppm} l_N}} = 232 \frac{eV \text{ ppm } l_N}{J \text{ Molekül } \Delta[\text{Molekül}][ppm]} \varepsilon \left[ \frac{J}{l_N} \right]$$

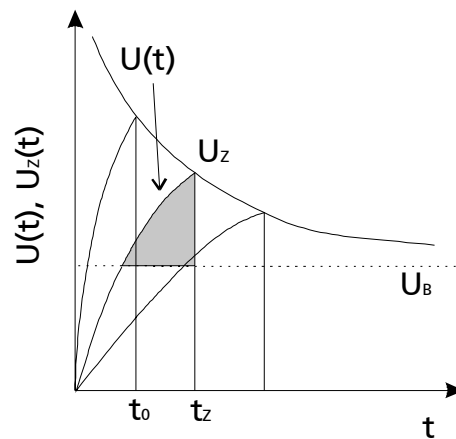
### Die Größe $eV/C_3H_8$ in kWh elektrischer Energie pro kg $C_3H_8$

$$1 \frac{eV}{C_3H_8} = \frac{1.6 \cdot 10^{-19} J}{44 \text{ amu}} = 2.19 \cdot 10^6 \frac{J}{kg} = 0.609 \frac{kWh}{kg}$$

### Das Flächengesetz von Kind

Das empirische Flächengesetz von Kind [42] zur Berechnung von Stoßspannungen besagt, daß die Fläche  $F$  für verschiedene Spannungsanstiege konstant bleibt. Hiermit ist es möglich, näherungsweise den Verlauf der Zündspannung in einer Gasentladung in Abhängigkeit der Spannungsanstiegszeit vorherzubestimmen. In Abbildung 7 wurde aufgrund des steilen Spannungsanstieges vereinfachend ein linear ansteigender Spannungsverlauf  $U(t) \propto t$  angenommen. Mit dieser Annahme ergibt sich ein hyperbolischer Verlauf der Zündspannung  $U_z$  in Abhängigkeit der Spannungsanstiegsszeit.

$$F = \int_{t_0}^{t_z} (U(t) - U_B) dt = const$$



### Methoden zur Messung der Einsatzspannung

Bei sinusförmigen Spannungsanstiegen ergibt die Extrapolation  $P \rightarrow 0$  W der linearen Leistungskennlinie der Barrierenentladung (Abbildung 11, Abbildung 16) die Einsatzspannung  $U_{EIN}$ . Bei steilen Spannungsanstiegen zeigt ein Einbruch in der äußeren Anregungsspannung die Einsatzspannung an [2].

## Anhang C Literaturverzeichnis

- [1] ALEKSANDROV, N. L. ET AL.: *The ionization kinetics and electric field in the leader channel in long air gaps*; J. Phys. D: Appl. Phys. **30** (1997) 1616-1624
- [2] ARLT, C. : *Charakterisierung einer Barrierenentladung anhand schneller zeitaufgelöster Messungen unter Berücksichtigung der geometrischen und elektrischen Einflußgrößen*; Diplomarbeit RWTH-Aachen (1997)
- [3] BAKOWSKY, L. : *Aufbauphase eines Funkenplasmas in Stickstoff*; Dissertation TH Darmstadt (1982)
- [4] BALMER, M. L. ET AL. : *NO<sub>x</sub> Destruction Behavior of Select Materials when Combined with a Non-Thermal Plasma*; SAE 1999-01-3640
- [5] BAULCH, D. L. ET AL. : *Summary Table of Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling: Supplement 1*; Combustion and Flame **98** (1994) 59-79
- [6] BAULCH, D.L. ET AL. : *Evaluated Kinetic Data for Combustion Modelling*; J. Phys. Chem. Ref. Data **23**, 6 (1994) 3847ff
- [7] BOHNEN, M. : *Untersuchung der Reaktionsprodukte bei der Entstickung von Gasgemischen in Barrierenentladungen*; Diplomarbeit Fachhochschule Aachen, Abteilung Jülich (1997)
- [8] BORST, W. L. ; CHANG, S. L. : *Excitation of metastable N<sub>2</sub> (A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) vibrational levels by electron impact*; J. Chem. Phys. **59**, 11 (1973)
- [9] BRAUN, D : *Zum Wirkungsgrad von Ozonerzeugern*; Dissertation RWTH-Aachen (1990)
- [10] CAREN, R. P. ET AL. : *Reduction of Exhaust Emission from a Stoichiometric Engine Using Non-Thermal Plasma Generated by a Corona Discharge Device*; SAE 1999-01-3636
- [11] CIAMBELLI, P. ; CORBO, P. ; MIGLIARDINI, F. : *Potentialities and limitations of lean de-NO<sub>x</sub> catalysis in reducing automotive exhaust emissions*; Catalysis Today **59** (2000) 279-286
- [12] COSBY, P. C. : *Electron-impact dissociation of nitrogen*; J. Chem. Phys. **98**, 12 (1993) 9544-9553
- [13] DEUTSCHE SHELL AG (Hrsg.) : *Mehr Autos – weniger Emissionen*; Studie (1999)
- [14] DROST, H. : *Plasmachemie*; Akademie Verlag Berlin (1978)

- [15] ELIASSON, B. ; EGLI, W. ; KOGELSCHATZ, U. : *Modelling of dielectric barrier discharge chemistry*; Pure & Appl. Chem. **66**, 6 (1994) 1275-1286
- [16] ELIASSON, B. ; HIRTH, M. ; KOGELSCHATZ, U. : *Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges*; J. Phys. D: Appl. Phys. **20** (1987) 1421-1437
- [17] ELIASSON, B. ; KOGELSCHATZ, U. : *Modeling and Applications of Silent Discharge Plasmas*; IEEE Trans. Plasma Sci. Vol **19**, No.2 (1991) 309-323
- [18] ELIASSON, B. ; KOGELSCHATZ, U. : *Nonequilibrium Volume Plasma Chemical Processing*; IEEE Transactions on Plasma Science, **19**, 6 (1991) 1063-ff
- [19] FALKENSTEIN, Z. : *Effects of the O<sub>2</sub> concentration on the removal efficiency of volatile organic compounds with dielectric barrier discharges in Ar and N<sub>2</sub>* ; J. Appl. Phys. **85**,1 (1999) 525ff
- [20] FISCHER, G. B. ; DIMAGGIO, C. L. ; SOMMERS, J. W. : *NO<sub>x</sub> Reactivity Studies of Prototype Catalysts for a Plasma-Catalyst Aftertreatment System*; SAE 1999-01-3685
- [21] FRANCKE, K. P. ; MIESSNER, H. ; RUDOLPH, R. : *Plasmacatalytic processes for environmental problems*; Catalysis Today **59** (2000) 411-416
- [22] FRIDELL, E. ; SKOGLUNDH, M. ; WESTERBERG, B. ; JOHANSSON, S. ; SMEDLER, G. : *NO<sub>x</sub> Storage in Barium-Containing Catalysts*; Journal of Catalysis **183** (1999) 196-209
- [23] FRITZ, A. ; PITCHON, V. : *The current state of research on automotive lean NO<sub>x</sub> catalysis*; Applied Catalysis B: Environmental **13** (1997) 1-25
- [24] GOODFELLOW GMBH (Hrsg.): *Metalle, Legierungen, Verbindungen, Keramiken, Polymere Verbundwerkstoffe*: Katalog (1997), BAD NAUHEIM
- [25] HAACKE, MICHAEL: Homepage des Instituts für Allgemeine Elektrotechnik und Hochspannungstechnik der RWTH Aachen, <http://www.hst.rwth-aachen.de/> (1999)
- [26] HAKEN, H. ; WOLF, H. C. : *Molekülphysik und Quantenmechanik*; Springer Verlag Berlin (1991)
- [27] HAMMER, T. ; KISHIMOTO, T. ; MIESSNER, H.; RUDOLPH, R.: *Plasma Enhanced Selective Catalytic Reduction: Kinetics of NO<sub>x</sub>-Removal and Byproduct Formation*; SAE 1999-01-3632
- [28] HANEL, F. ; OTTO, E. ; BRÜCK, R. ; NAGEL, T. ; BERGAU, N. : *Practical Experience with the EHC System in the BMW Alpina B12*; SAE 970263
- [29] HANST, P. L. ; HANST, S. T. : *Gas Analysis Manual for Analytical Chemists in two Volumes, vol. 1: Gas Measurement in the fundamental Infrared Region*; Infrared Analysis Inc. (1992)

- [30] HARROWER, J. A. ; MACGREGOR, S. J. ; TUEMA, F. A. : *Design considerations for corona-stabilized repetitive switches*; J. Phys.D: Appl. Phys.**32** (1999) 790-797
- [31] HARROWER, J. A. ; MACGREGOR, S. J. ; TUEMA, F. A. : *The influence of the critical volume on high repetition rate, corona stabilised switching*, 12<sup>th</sup> IEEE International Pulsed Power Conference (1969); Catalog No. 99CH36358 Vol. II, 1162-1166
- [32] HEMINGWAY, M. D. ET AL. : *Evaluation of Non-Thermal Plasma System for Remediation of NO<sub>x</sub> in Diesel Exhaust*; SAE 1999-01-3639
- [33] HENTSCHEL, K. ; WOLTERS, P. ; LEPPERHOFF, G. ; NEFF, W. ; POCHNER, K. ; TROMPETER, F.-J. : *Abgasnachbehandlung durch dielektrisch behinderte Entladung am Mager-Ottomotor*; VDI Berichte Nr. 1418 (1998) 375-394
- [34] HERZBERG, G. : *Molecular spectra and Molecular Structure*; 2<sup>nd</sup> ed., vol. I Spectra of Diatomic Molecules, Van Nostrand, New York (1950)
- [35] HESS, H. : *Der elektrische Durchschlag in Gasen*; Akademie-Verlag Berlin (1976)
- [36] HEUSER, C. : *Zur Ozonerzeugung in elektrischen Gasentladungen*; Dissertation RWTH-Aachen (1984)
- [37] HILGARTH, G. : *Hochspannungstechnik*; Teubner Stuttgart (1981)
- [38] HOLLEMAN, A. F. ; WIBERG, E. : *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; de Gruyter Berlin New York (1995)
- [39] HULME, M. ; SHEARD, N. : *Global Climate Change Scenarios*; Climate Research Unit Norwich, UK (1999) 2pp
- [40] KAMP, J. : *Experimentelle Untersuchungen zum plasmachemischen Abbau von Kohlenwasserstoffen in Gasmischen*; Diplomarbeit Fachhochschule Aachen, Abteilung Jülich (1999)
- [41] KELLNER, R. ; MERMET, J. M. ; OTTO, M. ; WIEDMER, H. M. : *Analytical Chemistry*; Wiley-VHC, Weinheim (1998)
- [42] KIND, D. ; KÄRNER, H. : *Hochspannungsisoliertechnik*; Vieweg Braunschweig (1982)
- [43] KLEIN, J. : *Gasentladungseinrichtung*; Patentanmeldung DE 4112161, April 1991
- [44] KLEIN, J. ET AL. : *Laserdiagnostische und plasmatechnologische Grundlagen zur Verminderung von Emissionen und Kraftstoffverbrauch bei DI-Verbrennungsmotoren, Teilvorhaben: Hocheffiziente Impulsgeneratoren zur Abgasnachbehandlung*; Abschlußbericht 13N7191/9 (2000)
- [45] KLEIN, M. : *Barrierentladungen zur Entstickung motorischer Abgase*; Dissertation Universität Karlsruhe (1995)

- [46] KLEINHANS, R. : Dissertation Universität Göttingen in Vorbereitung
- [47] KNEUBÜHL, F. : *Repetitorium der Physik*; Teubner-Verlag Stuttgart (1982)
- [48] KOGELSCHATZ, U. : *Advanced Ozone Generation aus: Process Technology for Water Treatment*, Proc. 10<sup>th</sup> Brown Boveri Symposium, Baden Switzerland (1987) S.Stuck Ed., Plenum New York (1988)
- [49] KOGELSCHATZ, U. ; ELIASSON, B. : *Die Renaissance der stillen elektrischen Entladung*; *Physikalische Blätter* **4** (1996) 360-362,
- [50] KREUZER, T. : *Abgasnachbehandlung für Magermotoren*, Seminarvortrag Motortechnisches Seminar 11.01.1998, VKA RWTH-Aachen
- [51] KÜCHLER, U.-P. : *Zur Optimierung luftbetriebender Ozonerzeuger*; Dissertation RWTH-Aachen (1990)
- [52] KULIKOVSKY, A. A. : *Two-dimensional simulation of the positive streamer in N<sub>2</sub> between parallel-plate electrodes*; *J. Phys. D: Appl. Phys.* **28** (1995) 2483-2493
- [53] KUPENIE, P. H. : *The spectrum of molecular oxygen*; *J. Phys. Chem. Ref. Data* Vol. **1**, No. 2 (1972) 423ff
- [54] LAFYATIS, D. S. ; BALLINGER, T. H. ; LAMMEY, G. ; FROST, J. C. ; MATTHEY, J. : *Ambient Temperature Light-off Aftertreatment System for Meeting ULEV Emission Standards*; SAE 980421
- [55] LEPPERHOFF, G. ; HENTSCHEL, K. ; NEFF, W. ; TROMPETER, F.-J. ; POCHNER, K. : *BMBF-Verbundprojekt: Plasmareinigung für den mobilen Einsatz, Teilvorhaben Untersuchung der Schadstoffminderung in ottomotorischen Abgasen durch gepulste elektrische Entladungen unter besonderer Berücksichtigung katalytischer Wandmaterialien*; Abschlußbericht 13N6651/6 (1998)
- [56] LEPPERHOFF, G. ; HENTSCHEL, K. ; WOLTERS, P. ; NEFF, W. ; POCHNER, K. ; TROMPETER, F.-J. : *Lean-combustion spark-ignition engine exhaust aftertreatment using non thermal plasma*; SAE 892512
- [57] LEPPERHOFF, G. ; SCHARR, D. ; NEFF, W. ; TROMPETER, F.-J. ; POCHNER, K. : *BMBF-Verbundprojekt: Laserdiagnostische und plasmatechnologische Grundlagen zur Verminderung von Emissionen und Kraftstoffverbrauch bei DI-Verbrennungsmotoren, Teilvorhaben: Abgasreinigung durch Barrierenentladungen*; Abschlußbericht 13N7119/8 (2000)
- [58] LEPPERHOFF, G. ; SCHARR, D. ; PISCHINGER, S. ; NEFF, W. ; TROMPETER, F.-J. ; POCHNER, K. : *Exhaust Emission Reduction of Combustion Engines by Barrier Discharge - A new Reactor / Generator System*; SAE 1999-01-3638
- [59] LEPPERHOFF, G. ; SCHARR, D. ; PISCHINGER, S. ; NEFF, W. ; TROMPETER, F.-J. ; POCHNER, K. : *Cold Start Emission Reduction by Barrier Discharge*; SAE 2000-01-2891

- [60] LIESEN, W. : *Einfluß externer und interner Abgasrückführung auf das HC-Emissionsprofil im ottomotorischen Abgas*; Dissertation RWTH-Aachen (1997)
- [61] Loeb, L. B. ; Meek, J. M. ; J. Appl. Phys. **11** (1940) 438
- [62] LOFTHUS, A. ; KRUPENIE, P.H. : *The spectrum of molecular nitrogen*; J. Phys. Ref. Data **6**,1 (1977) 113ff
- [63] MAILLET, T. ; SOLLEAU, C. ; BARBIER, J. ; DUPREZ, D. : *Oxidation of carbon monoxide, propene, propane and methan over a Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. Effect of the chemical state of Pd*; Applied Catalysis B: Environmental **14** (1997) 85-95
- [64] MANLEY, T. C. : *The electrical characteristics of the ozonator discharge*; Transactions of the electrochemical society **84** (1943) 83
- [65] MANNELLA, G. G. : *Active Nitrogen*; Chem. Rev **63** (1963) 1-20
- [66] MEINKE, GUNDLACH : *Taschenbuch der Hochfrequenztechnik*; Springer Verlag Berlin / Heidelberg (1986)
- [67] MERCEDES-BENZ AG (Hrgeb.) : *Abgas-Emissionen PKW* (1998)
- [68] MEYER, G. ; SCHIFFNER, E. : *Technische Thermodynamik*, VHC Weinheim (1986)
- [69] MOK, Y. S.; HAM, S. W. : *Conversion of NO to NO<sub>2</sub> in air by a pulsed corona discharge*; Chemical Engineering Science **53** ,9 (1998) 1667-1678
- [70] MORROW, R. ; LOWKE, J. J. : *Streamer propagation in air*; J. Phys. D: Appl. Phys. **30** (1997) 614-627
- [71] MÜLLER, I. ET AL. : *Selforganized Filaments in Dielectric Barrier Glow Discharges*; IEEE Trans. Plasma Science **27** , 20 (1999)
- [72] MYLIDAKIS, E. M. : *Auswirkungen der dielektrischen Barrierenentladung auf dieselmotorisches Abgas*; Diplomarbeit RWTH-Aachen (1999)
- [73] NAIDIS, G. V. : *Modelling of plasma chemical processes in pulsed corona discharges*; J. Phys. D. : Appl. Phys. **30** (1997) 1214-1218
- [74] NEFF, W. ; POCHNER, K. ; TROMPETER, F.-J. ; KAMP, J. : *Vorrichtung und Verfahren zur Behandlung von strömenden Gasen, insbesondere von Abgasen*, Patentanmeldung DE 199 13 614, 25. März 1999
- [75] NIESSEN, W. , SCHRUFFT, R. , NEIGER, M. : *Modellierung plasmachemischer Prozesse zur Entstickung von Verbrennungsabgasen*; in: 7. Bundesdeutsche Fachtagung Plasmatechnologie; Bochum,13.-14. März 1996
- [76] NIESSEN, W. ; SCHRUFFT, R. ; NEIGER, M. : *Modelling of the removal of nitrogen monoxide from exhaust by dielectric barrier discharges*; BMBF-Verbundseminar Plasmareinigung für den mobilen Einsatz, 6. Juli 1995



- [77] NIESSEN, W.; WOLF, O. ; SCHRUFF, R. ; NEIGER, M. : *The influence of ethene on the conversion of NO<sub>x</sub> in a dielectric barrier discharge*, J. Phys. D: Appl. Phys. **31** (1997) 542-550
- [78] NISSEN, J. : *Rationelle Erzeugung von Ozon*; Dissertation TU Braunschweig (1986)
- [79] OGATA, A. ; YAMANOUCHI, K. ; MIZUNO, K. ; KUSHIYAMA, S. ; YAMAMOTO, T. : *Oxidation of Dilute Benzene in an Alumina Hybrid Plasma Reactor at Atmospheric Pressure*; Plasma Chemistry and Plasma Processing **19**, 3 (1999) 383 ff
- [80] OTTO, E. ; ALBRECHT, F ; LIEBL, J. : *The development of BMW Catalyst Concepts for LEV / ULEV and EU III / IV Legislations 6 Cylinder Engine with Close Coupled Main Catalyst*; SAE 980418
- [81] PENETRANTE, B. M. ; BRUSASCO, R. M. ; MERRITT, B. T. ; VOGTLIN, G.-E. : *Sulfur Tolerance of Selective Partial Oxidation of NO to NO<sub>2</sub> in a Plasma*; SAE 1999-01-3687
- [82] PENETRANTE, B. M. ; HSIAO, M. C. : *Fundamental Limits on NO<sub>x</sub> Reduction by Plasma*; SAE 971715
- [83] PENETRANTE, B. M. ; NEIGER, M. ; HAMMER., T. ET AL. : *Pulsed corona and dielectric-barrier discharge processing of NO in N<sub>2</sub>*, Appl. Phys. Lett. **68** (1996) 3719-3721
- [84] PENETRANTE, B. M. ET AL. : *Plasma-Assisted Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub>* ; SAE 98 25 08
- [85] PETER, K. ; VOLLHARDT, C. : *Organische Chemie*; Wiley-VHC Weinheim (1990)
- [86] PETZOLD, A. ; ULBRICHT, J. : *Aluminiumoxid – Rohstoff, Werkzeug, Werkzeugkomponente*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1991
- [87] PIPER, L. G. : *Rate constants for deactivation of N<sub>2</sub> (A), n=0,1 by O<sub>2</sub>* ; J. Chem. Phys. **74**, 5 (1981) 2888ff
- [88] PISCHINGER, F. : *Verbrennungsmotoren*; Vorlesungsumdruck RWTH-Aachen, 15. Auflage (1994)
- [89] PLATT, U. : *Freie Radikale – die treibende Kraft der Stoffumsetzungen in der Atmosphäre*; Physikalische Blätter **55** (1999) Nr. 1
- [90] POCHNER, K. : *Plasmachemische Prozesse mittels nichtthermischer Gasentladungen bei Atmosphärendruck*; Dissertation RWTH-Aachen, Shaker Verlag Aachen (1999)
- [91] RAIZER, Y. P. : *Gas Discharge Physics*; Springer Verlag Berlin (1991)

- [92] RAVODINA, O. V. ; POPOVA, T. N. ; PRILEZHAEVA, N. A. : *Mechanisms of excitation and population of electronic states of a nitrogen molecule in a glow discharge*; Opt. Spectrosc. **40**, 5 (1976) 452-454
- [93] RUSS, H. : *Simulation von Barrierenentladungen zur Optimierung der Abgasreinigung*; Dissertation Universität Karlsruhe, Logos Verlag Berlin (1998)
- [94] SALBER, W. : *Untersuchungen zur Verbesserung des Kaltstart- und Warmlaufverhaltens von Ottomotoren*; Dissertation RWTH-Aachen 1998
- [95] SCHEIBE, K. : *Über den Betrieb von Ozonisatoren mit steiflankiger Wechselfspannung*, Dissertation TU Braunschweig (1981)
- [96] SHIMANSAKI, Y. ; KATO, H. ; ABE, F. ; HASHIMOTO, S. ; KANEKO, T. : *Development of Extruded Electrically Heated Catalyst System for ULEV Standards*; SAE 971031
- [97] SHIMIZU, K. ; SATSUMA, A. ; HATTORI, T. : *Catalytic performance of Ag-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for the selective catalytic reduction of NO by higher hydrocarbons*; Applied Catalysis B: Environmental, **25** (2000) 239-247
- [98] SIEMENS VON, W. : *Über die elektrostatische Induction und die Verzögerung des Stromes in Flaschendrähnen*; Ann. Phys. Chem. **178** (1857) 66
- [99] SONG, Y.-H. ; KIM, K.-T. ; YI, H.-J. ; KIM, S.-J. : *Plasma-Assisted Catalytic Technique for Reducing HC Emissions from Cold Start Engines*; F2000H224 Seoul (2000) FISITA World Automotive Congress, Korea
- [100] SYKES, P. : *Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie*; Wiley-VHC, Weinheim (1988)
- [101] TEKTRONIX : P 6015 A High Voltage Probe Instruction Manual (1992)
- [102] TEKTRONIX : TDS 540 User Manual (1992)
- [103] TROMPETER, F.-J. : *Spektroskopische Bestimmung von Gasentladungsparametern zur Optimierung der plasmachemischen Umsetzung in schadstoffhaltigen Gasgemischen*; Diplomarbeit RWTH-Aachen (1996)
- [104] UNGER, H. G. : *Elektromagnetische Wellen auf Leitungen*; Hüthing Buch Verlag Heidelberg (1991)
- [105] VÖHRINGER, K. D. : *Verfügbare Energie – das Gold des 21. Jahrhunderts*; VDI-Nachrichten 16. Juni 2000
- [106] WALTER, W ; BEYER, H. : *Lehrbuch der organischen Chemie*; S. Hirzel Verlag, Stuttgart (1991)
- [107] WALTNER, A. ; LOOSE, G. ; HIRSCHMANN, A. ; MUBMANN, L. ; LINDNER, D. ; MÜLLER, W. : *Development of Close-Coupled Catalyst Systems for European Driving Conditions*; SAE 980663

- [108] WARNATZ, J. ; MAAS, U. ; DIBBLE, R. W. : *Verbrennung*; Springer-Verlag Berlin (1997)
- [109] WEGST, R. ; NEIGER, M. ; RUSS, H. ; LIU, S. : *Experimental and Theoretical Investigations of Removal of NO<sub>x</sub> from Diesel-Type Engine Exhaust Using Dielectric Barrier Discharges*; SAE 1999-01-3686
- [110] WEITKAMP, J.; TRAA, Y. ; BURGER, B. : *Zeolite-based materials for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with hydrocarbons*; Elsevier: Microporous and Mesoporous Materials **30** (1999) 3-41
- [111] WILDHAGE, H. J. : *Benziner fährt mager am weitesten*; VDI-Nachrichten, 17.09.1999
- [112] WILK, R. D. ; CERNANSKY, N. P. ; PITZ, R. D. ; WESTBROOK, C. K. : *Propene Oxidation at Low and Intermediate Temperatures: A Detailed Chemical Kinetic Study*; Combustion and flame **77** (1989) 145-170
- [113] WILMS, T. : *Messung der elektrischen Leistungseinkopplung in Barrierenentladungen von Hochspannungskreisen*; Diplomarbeit Rheinische Fachhochschule Köln (1998)

## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. rer. nat. Reinhart Poprawe M.A. für die interessante Aufgabenstellung und die Betreuung der Arbeit sowie Herrn Prof. Dr.-Ing. Manfred Neiger für die Übernahme des Korreferates.

Weiterhin danke ich Herrn Dr.-Ing. Gerhard Lepperhoff und Herrn Dipl.-Chem. Detlef Scharr von der FEV Motorentchnik GmbH & Co. KG in Aachen sowie Herrn Dr. rer. nat. Volker Beushausen und Dipl.-Phys. Rene Kleinhaus vom Laser-Laboratorium Göttingen e.V. für die gute und intensive Zusammenarbeit.

Den Mitarbeitern des Fraunhofer-Instituts für Lasertechnik und des Lehrstuhls für Lasertechnik danke ich für das angenehme Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit.

Bei allen Mitgliedern der Abteilung Plasmatechnologie unter der Leitung von Dr. rer. nat. Willi Neff möchte ich mich für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre, die intensive Zusammenarbeit und die vielen, fruchtbaren Diskussionen bedanken. Ganz besonders danke ich Herrn Dr. rer. nat. Willi Neff für die Durchsicht des Manuskripts und den Herren Dipl.-Ing. Manfred Bohnen, Dipl.-Ing. Jens Kamp und Dipl.-Ing. Thomas Wilms, die mit Ihren Diplomarbeiten zum Gelingen dieser Arbeit viel beigetragen haben. Nicht zuletzt danke ich Herrn cand. Phys. Thomas Lierfeld für seine engagierte Arbeit.

Schließlich möchte ich mich bei meiner Familie, besonders bei meiner Frau Susanne bedanken, die ebenfalls zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

## Lebenslauf

Franz-Josef Trompeter

19. August 1968

geboren in Soest; verheiratet;

Eltern: Karl und Magdalene Trompeter

Juli 1975 – Juni 1979

Grundschule Möhnesee-Körbecke

Juli 1979 - Juni 1985

Hansa-Realschule Soest

Juli 1985 - April 1988

Aldegrevier-Gymnasium Soest

April 1988

Abitur

Mai 1988 - Dezember 1989

Zivildienst im Sonderkindergarten für Körperbehinderte,  
Caritasverband für den Kreis Soest e.V.

April 1990 - September 1996

Studium der Physik an der RWTH Aachen

September 1996

Diplom in Physik

September 1996-Dezember 1996

Wissenschaftliche Hilfskraft am Fraunhofer-Institut für  
Lasertechnik, Aachen

Dezember 1996 – April 2000

Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer-Institut für  
Lasertechnik, Aachen

Seit April 2000

Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Lasertechnik  
der RWTH-Aachen, Projektleiter Atmosphärendruck-  
Plasmatechnologie

Aachen, im Mai 2001