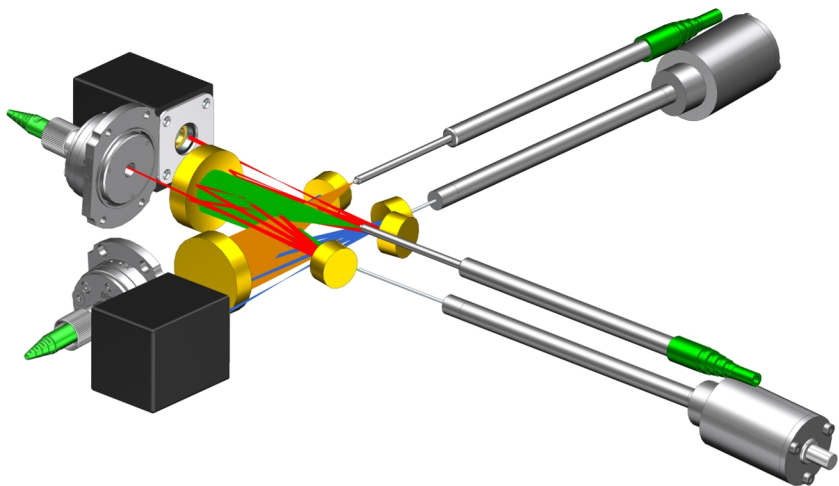


Oliver Diemel

Absorptionsspektroskopie zur zeitaufgelösten Abgasmessung an Verbrennungsmotoren



Absorptionsspektroskopie zur zeitaufgelösten Abgasmessung an Verbrennungsmotoren

Vom Fachbereich Maschinenbau
an der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von

Oliver Diemel, M.Sc.

aus Bad Hersfeld

Berichterstatter:	Prof. Dr. rer. nat. A. Dreizler
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. phil. T. Walther
Tag der Einreichung:	25. Juli 2018
Tag der mündlichen Prüfung:	17. Oktober 2018

Darmstadt 2018

D17

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek:
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation
in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische
Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar.

© 2018 Oliver Diemel

Herstellung und Verlag:

BoD – [Books on Demand](#), Norderstedt

ISBN: 978-3-7481-4288-1

Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner dreieinhalbjährigen Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet Reaktive Strömungen und Messtechnik (RSM) der TU Darmstadt, geleitet von Prof. Dr. Andreas Dreizler. Er hat mir nach meiner Master-Thesis, die ich ebenfalls am RSM angefertigt habe, eine Mitarbeit an seinem herausragenden Fachgebiet ermöglicht – danke dafür!

Mein Dank gilt auch Prof. Dr. Walther vom Fachbereich Physik, bei dem ich vor vielen Jahren meine erste Experimentalphysik-Vorlesung gehört habe, und der sich gerne bereit erklärt hat das Zweitgutachten zu übernehmen.

Die fachliche Betreuung der Arbeit erfolgte durch Dr. Steven Wagner, der die Gruppe der Hochtemperatur- und Prozessdiagnostik (HTPD) am RSM leitet. Ihm möchte ich danken für das uneingeschränkte Vertrauen in meine Arbeit, sowie für die vielen Ratschläge und Diskussionen. Ein besonderer Dank geht an die aktuellen und ehemaligen Kollegen aus der HTPD-Gruppe: Anna, Benni, Felix, Johannes, Luigi, Niels Göran, Sani und Sebastian. Ohne ihre Hilfsbereitschaft hätte ich wohl nochmal dreieinhalb Jahre gebraucht, um zu demselben Ergebnis zu kommen. Auch die privaten Unternehmungen waren eine Bereicherung, nicht zuletzt deswegen werde ich meine Zeit am RSM in guter Erinnerung behalten.

Allen weiteren Kollegen am RSM und auch denjenigen von EKT und STFS möchte ich für die unvergleichliche Arbeitsatmosphäre und die vielen tollen Momente abseits der Arbeit danken: beim Fußball, Kartfahren, dem Grillen hinter der Maschinenhalle oder den unzähligen Doktorfeiern. Den Mitarbeitern der Werkstatt um Roland Berntheisel danke ich für die Fertigung der vielen Einzelteile der optischen Zelle, die in 99% der Fälle früher abholbereit waren als gedacht. Die Messungen am RSM-Prüfstand wurden mit tatkräftiger Unterstützung der 'Motor-Leute' Calli, Marius und Rene durchgeführt – danke euch dreien. Für die Messung am VKM möchte ich mich bei Johannes Hipp bedanken, der den durchgängig ausgebuchten Prüfstand so flexibel zugänglich gemacht hat.

Mein gesamter Werdegang bis zu diesem Punkt wäre ohne die Unterstützung meiner Eltern in der Form nicht möglich gewesen, daher gebührt ihnen der größte Dank. Wann immer ich ihre Hilfe gebraucht habe, sie waren bedingungslos für mich da. Meiner Freundin Dorothea danke ich (ob sie will oder nicht) für ihr Verständnis während der letzten 'heißen' Phase dieser Arbeit. In solchen Zeiten merkt man, wie wichtig man einander ist.

Die Finanzierung der Arbeit erfolgte auf großzügige Weise durch die Fritz und Margot Faudi-Stiftung, wofür ich mich ebenfalls herzlich bedanke.

Darmstadt, Juli 2018

Oliver Diemel

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Messverfahren für gasförmige Abgasbestandteile	3
1.3	Zielsetzung und Struktur der Arbeit	6
2	Grundlagen	7
2.1	Verbrennungsmotor	7
2.1.1	Grundlegende Zusammenhänge	7
2.1.2	Abgaszusammensetzung	12
2.1.3	Abgasmesstechnik	16
2.2	Absorptionsspektroskopie	19
2.2.1	Molekülspektren	20
2.2.2	Linienstärken	24
2.2.3	Linienformen	26
2.2.4	Diodenlaser	28
2.2.5	Messmethode: TDLAS	32
2.3	Messabweichungen	37
2.3.1	Allgemeine Zusammenhänge	37
2.3.2	Unsicherheit der Spektren-Auswertung	38
3	Spektrometer-Entwicklung	41
3.1	Spektrale Übergänge der Messspezies	41
3.1.1	Wasserdampf	43
3.1.2	Kohlenstoffdioxid & Kohlenstoffmonoxid	44
3.1.3	Stickstoffmonoxid	45
3.1.4	Stickstoffdioxid	46
3.2	Aufbau des Spektrometers	47
3.2.1	Optische Zelle	47
3.2.2	Gesamtsystem	52
3.3	Validierungsmessungen	53
3.3.1	Gastemperatur	54
3.3.2	Stickstoffmonoxid	57
3.3.3	Stickstoffdioxid	59
3.4	Signal-Stabilität im Motorbetrieb	62
3.5	Messgenauigkeit	63

4 Einsatz an einem Einzylinder-Forschungsmotor	67
4.1 Experimenteller Aufbau	67
4.1.1 Motorprüfstand	67
4.1.2 Spektrometer-Anbindung	70
4.2 Abgastemperatur	73
4.2.1 Zyklus-zu-Zyklus Schwankungen	75
4.2.2 Einfluss ausgewählter Betriebsparameter	78
4.3 Spezieskonzentrationen	83
4.3.1 Sub-Zyklus-aufgelöste Spezies	83
4.3.2 Zyklus-aufgelöste Spezies	87
4.3.3 Lambda-Abhängigkeit	90
4.3.4 Einfluss weiterer ausgewählter Betriebsparameter	93
4.4 Fazit	97
5 Einsatz an einem Vierzylinder-Serienmotor	99
5.1 Experimenteller Aufbau	99
5.2 Datenauswertung	101
5.3 Betriebspunkte	102
5.3.1 Kaltstart	102
5.3.2 Stationärbetrieb	103
5.3.3 Fahrzyklus	103
5.4 Ergebnisse	104
5.4.1 Kaltstart	104
5.4.2 Stationärbetrieb	106
5.4.3 Fahrzyklus	107
5.5 Fazit	115
6 Zusammenfassung und Ausblick	117
A Anhang	119
Literaturverzeichnis	122

Abbildungsverzeichnis

2.1	Arbeitsspiel des Viertakt-Ottomotors	9
2.2	Zyklus-aufgelöste Abgas-Massenflussrate aus [153]	10
2.3	Seiliger-Vergleichsprozess und reales pV-Diagramm eines Viertaktmotors	11
2.4	Mittlere Rohemissionen von Otto- und Dieselmotoren	13
2.5	Schadstoffkonzentrationen im Abgas eines konventionellen Ottomotors in Abhängigkeit vom Luftverhältnis	13
2.6	AVL-Abgasmessanlage, entnommen aus [111]	17
2.7	Aufbau eines NDIR-Analysators	18
2.8	Aufbau eines Chemilumineszenz-Analysators für die NO-Messung	18
2.9	Energieschema eines zweiatomigen Moleküls	21
2.10	Absorptionsspektrum der ersten Obertonbande von CO	23
2.11	Normalmoden der Molekülschwingung von CO ₂ und H ₂ O	23
2.12	Flächennormiertes Gauß-, Lorentz- und Voigtprofil	28
2.13	Aufbau klassischer pn-Diodenlaser	29
2.14	Energieschema eines einfachen Quantengrabens und Energiekaskade eines Interbandkaskadenlasers	31
2.15	Etalon-Messsignal zur Bestimmung des Durchstimmverhaltens	35
2.16	Schematisches TDL-Messsignal	35
3.1	Linienstärken der Messspezies zwischen 1,25 und 6,00 µm	42
3.2	Simulierte H ₂ O-Spektren bei abgastypischen Bedingungen	43
3.3	Simulierte CO ₂ - und CO-Spektren bei abgastypischen Bedingungen	44
3.4	Simulierte NO-Spektren bei abgastypischen Bedingungen	45
3.5	Simulierte NO ₂ -Spektren bei abgastypischen Bedingungen	46
3.6	ZEMAX-Simulation der White-Zelle	48
3.7	ZEMAX-Simulation der Doppelpfad-Zelle	49
3.8	CAD-Darstellungen der optischen Zelle	50
3.9	Gemessene Pfadlängen der White-Zellen	51
3.10	Schematischer Aufbau des Spektrometers	53
3.11	Temperaturprofil der Strömung im Heißgaskanal	55
3.12	Am Heißgaskanal gemessenes H ₂ O-Spektrum	55
3.13	Zeitreihe der gemessenen Temperaturen sowie der H ₂ O-Konzentration am Heißgaskanal	56
3.14	Vergleich der TC- und TDL-Temperaturen am Heißgaskanal	57
3.15	Am Heißgaskanal gemessenes NO-Spektrum	58
3.16	Zeitreihe der gemessenen NO-Konzentration am Heißgaskanal	58
3.17	Vergleich von präparierter und spektroskopisch gemessener NO-Konzen- tration am Heißgaskanal	59

3.18	Gemessenes NO ₂ -Spektrum bei Durchfluss einer Luft-NO-Mischung	61
3.19	Vergleich von präparierter und spektroskopisch gemessener NO ₂ -Konzentration	61
3.20	Signalkontrast bei gefeuertem Motor und unbeheizter optischer Zelle	62
3.21	Signalkontrast bei gefeuertem Motor und beheizter optischer Zelle	63
3.22	Residuen der Spektrometer-Kanäle	64
3.23	Nachweisgrenzen der Spektrometer-Kanäle in Abhängigkeit der Gastempe- ratur	65
4.1	Abgasdruckkurve des Forschungsmotors	69
4.2	Zeitlicher Verlauf des Luftverhältnisses am Forschungsmotor	70
4.3	CAD-Darstellung des Forschungsmotors mit optischer Messzelle	71
4.4	Trigger-Schema der Messung am Forschungsmotor	72
4.5	Exemplarische Abgasdruckkurve mit Unsicherheit	73
4.6	Temperaturkurve eines einzelnen Motorzyklus	74
4.7	Abgastemperatur beim Übergang geschleppt → gefeuert	75
4.8	Temperaturkurven einzelner Zyklen und im Phasenmittel	76
4.9	Korrelationsdiagramm von integralem Heizverlauf und mittlerer Abgastem- peratur auf Zyklusbasis	77
4.10	Q-T-Korrelation verschiedener Messreihen	78
4.11	Abhängigkeit der Abgastemperatur vom Zündzeitpunkt	79
4.12	Abhängigkeit der Abgastemperatur vom Luftverhältnis	80
4.13	Abhängigkeit der Abgastemperatur von Einlassdruck und Drehzahl	81
4.14	Abhängigkeit der Abgastemperatur vom Kraftstoff	82
4.15	Abgastemperatur und -konzentrationen von H ₂ O, CO ₂ , CO und NO über zehn Motorzyklen	84
4.16	Spektrn von CO ₂ , CO und NO während der Messung am Forschungsmotor	85
4.17	Instantane relative Abweichung der CO ₂ -Konzentration von deren Zyklus- Mittelwert	86
4.18	Simulierte NO ₂ /CH ₄ -Spektrn über einen Motorzyklus	88
4.19	Spektrn des NO ₂ -Kanals zur Bestimmung der Fremdverbreiterung	89
4.20	Zyklus-zu-Zyklus-Variationen der NO-Konzentration	91
4.21	Korrelation der NO-Konzentration mit dem Luftverhältnis	91
4.22	Abhängigkeit der Spezieskonzentrationen vom Luftverhältnis	92
4.23	Einfluss des Einlassdrucks auf CO und NO	94
4.24	Drehzahlabhängigkeit von CO und NO	95
4.25	Abhängigkeit der Abgaszusammensetzung vom Kraftstoff	96
5.1	Schematischer Aufbau der Messung am Serienmotor	100
5.2	Abgasdruckverlauf am Serienmotor	100
5.3	Fremdverbreiterungen von CO und NO im Abgas des Serienmotors	101
5.4	Alpha und Drehzahl während des Kaltstarts	102
5.5	Geschwindigkeitsprofil des WLTC	103
5.6	H ₂ O-Messung während des Kaltstarts	104
5.7	Konzentrationen von CO ₂ , CO und NO während des Kaltstarts	105
5.8	NO- und CO-Konzentration während der Messung zu Betriebspunkt 2	106

5.9	CO ₂ -Emissionen über den WLTC	109
5.10	CO ₂ -Konzentrationen über den WLTC	110
5.11	CO-Emissionen über den WLTC	111
5.12	CO-Konzentrationen über den WLTC	112
5.13	NO-Emissionen über den WLTC	113
5.14	NO-Konzentrationen über den WLTC	114
5.15	NO ₂ -Konzentrationen über den WLTC (Ausschnitt)	115
A.1	H ₂ O-Spektren während der Messung am Forschungsmotor	119
A.2	Instantane relative Abweichung der CO- und NO-Konzentration von deren Zyklus-Mittelwert	120
A.3	Abhängigkeit der CO- und NO-Konzentration vom Zündzeitpunkt	121
A.4	Fotos der Messaufbauten an den verschiedenen Motorprüfständen	121

Tabellenverzeichnis

3.1	Mittlere Volumenanteile der gemessenen Spezies in Motorabgasen	42
3.2	Übersicht der verschiedenen Multipfad-Anordnungen der optischen Zelle . . .	51
3.3	Fehler- und Nachweisgrenzen der Spektrometer-Kanäle	65
4.1	Konstante Randbedingungen des Forschungsmotor-Prüfstands	68
4.2	Übersicht der variierten Betriebsparameter am Forschungsmotor	70
4.3	Messraten am Forschungsmotor	72
4.4	Betriebspunkte zur Untersuchung der Abhängigkeit der Abgastemperatur vom Zündzeitpunkt	79
4.5	Betriebspunkte zur Untersuchung der Abhängigkeit der Abgastemperatur vom Luftverhältnis	80
4.6	Betriebspunkte zur Untersuchung der Abhängigkeit der Abgastemperatur von Einlassdruck und Drehzahl	81
4.7	Mittlere Unsicherheiten der Konzentrationsmessung am Forschungsmotor . .	87
4.8	Betriebspunkte zur Bestimmung der Fremdverbreiterung von NO_2 und CH_4 in Abgasatmosphäre.	89
4.9	Betriebspunkte zur Untersuchung der Abhängigkeit der Spezieskonzentrationen vom Luftverhältnis	90
4.10	Betriebspunkte mit unterschiedlichem Einlassdruck bei näherungsweise stöchiometrischem Luftverhältnis	94
4.11	Betriebspunkte zur Untersuchung der Abhängigkeit der Spezieskonzentrationen von der Drehzahl	95
5.1	Stationäre Betriebspunkte am Serienmotor	103
5.2	Ergebnisse für die stationären Betriebspunkte am Serienmotor	107
A.1	Betriebspunkte zum Vergleich der Abgastemperatur bei Verwendung der Kraftstoffe Isooktan und Methan	119
A.2	Betriebspunkte zur Untersuchung der Abhängigkeit der Abgaszusammensetzung vom Kraftstoff	120

Abkürzungsverzeichnis

AMA	Abgasmessanlage
AGR	Abgasrückführung
CLD	<i>Chemiluminescence Detection</i> – Chemilumineszenz-Detektion
DAQ	<i>Data Acquisition</i> – Datenaufnahme
DBR	<i>Distributed Bragg Reflector</i> – Bauart von Laserresonatoren
DFB	<i>Distributed Feedback</i> – Bauart von Laserresonatoren
DPF	Dieselpartikelfilter
dTDLAS	<i>direct TDLAS</i> – TDLAS-Variante mit direkter Messung der optischen Dichte
FID	Flammenionisationsdetektion
FSR	<i>Free Spectral Range</i> – Freier Spektralbereich eines Etalons
FTIR	Fouriertransform-Infrarot
ICL	<i>Interband Cascade Laser</i> – Interbandkaskadenlaser
KW	Kurbelwinkel
LIF	Laserinduzierte Fluoreszenz
MIR	Mittleres Infrarot – etwa 3 bis 50 μm
NDIR	Nichtdispersiv-Infrarot
NEDC	<i>New European Driving Cycle</i> – Neuer Europäischer Fahrzyklus
NIR	Nahes Infrarot – etwa 780 nm bis 3 μm
OT	Oberer Totpunkt
PEMS	<i>Portable Emissions Measurement System</i> – Mobiles Emissionsmessgerät
PIV	<i>Particle Image Velocimetry</i> – Laserbasiertes Messverfahren für Strömungsgeschwindigkeiten
PMD	Paramagnetische Detektion
ppm	<i>parts per million</i> – 1 Teil in 1 Million, hier verwendet für Konzentrationsangaben

QCL	<i>Quantum Cascade Laser</i> – Quantenkaskadenlaser
QW	<i>Quantum Well</i> – Quantengraben
RDE	<i>Real Driving Emissions</i> – Emissionen im praktischen Fahrbetrieb
REMPI	<i>Resonance Enhanced Multiphoton Ionisation</i> – Resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation
SCR	<i>Selective Catalytic Reduction</i> – Selektive Katalytische Reduktion
SM	<i>Single-Mode</i> – Monomodal
SNR	<i>Signal-to-Noise-Ratio</i> – Signal-zu-Rausch-Verhältnis
TC	<i>Thermocouple</i> – Thermoelement
TDLAS	<i>Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy</i> – Absorptionsspektroskopie mit durchstimmbaren Diodenlasern
UT	Unterer Totpunkt
UV	Ultraviolett
VCSEL	<i>Vertical Cavity Surface Emitting Laser</i> – Oberflächenemitter
WLTC	<i>Worldwide harmonized Light vehicles Test Cycle</i> – Weltweit einheitlicher Prüfzyklus für Pkw und leichte Nutzfahrzeuge
WMS	<i>Wavelength Modulation Spectroscopy</i> – TDLAS-Variante mit Lock-In-Detektion
ZZP	Zündzeitpunkt

Nomenklatur

Große Lateinische Buchstaben		Einheit
A	Transmissionskorrektur	–
A_{ik}	Einsteinkoeffizient der spontanen Emission	s^{-1}
B	Basislänge	m
B_ν	Rotationskonstante	cm^{-1}
B_{ki}	Einsteinkoeffizient der Absorption	$m^3 J^{-1} s^{-2}$
\vec{D}_{ik}	Übergangsdipolmoment	C m
J	Zentrifugalkonstante	cm^{-1}
E	Emissionskorrektur	V
F	Finesse	–
I	Intensität	W/m^2
J	Rotationsquantenzahl	–
L	Absorptionslänge	m
M	Molare Masse	$kg\ mol^{-1}$
N	Anzahl	–
OD_e	Optische Dichte (zur Basis e)	–
P	Leistung	W
Q	Wärme	J
Q	Zustandssumme	–
R	Kernabstand	m
S	Linienstärke (normiert auf Absorberdichte)	cm
T	Temperatur	K
U	Innere Energie	J
U	Spannung	V
V	Volumen	m^3
W	Arbeit	J
Z	Kostenfunktion	–
Kleine Lateinische Buchstaben		Einheit
α	Absorptionskoeffizient	m^{-1}
\vec{a}	Parametervektor der Modellfunktion	spezifisch