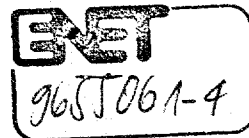




Bundesamt für  
Energiewirtschaft  
Office fédéral de l'énergie  
3003 Bern



[12]

## Jahresbericht 1997

Über die Arbeiten gemäss Auftrag: **EF - 55061**

**Titel des Projektes: NO<sub>x</sub>-Reduktion mit Harnstoff SCR**

### Zusammenfassung:

**Beschichtungskatalysatoren:** Verschiedene Beschichtungen wurden auf einen Cordierit-Träger mit 360 cpsi aufgebracht und die erhaltenen Module im Laborreaktor getestet. Dabei konnte die Performance der besten Vollkatalysatoren bei Temperaturen oberhalb 300°C erreicht werden. Bei tieferen Temperaturen zeigt sich allerdings die grundsätzliche Überlegenheit von Vollkatalysatoren bedingt durch die grössere Menge an Aktivmasse/Oberfläche. Zwei Katalysatormodule zu je etwa 7 l wurden für Versuche auf dem Dieselpfand gefertigt und befinden sich zur Zeit im Test.

**FTIR-Abgasanalytik:** Eine Methode zur simultanen Bestimmung von NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O und NH<sub>3</sub> wurde entwickelt und bewährt sich für Labormessungen mit Modellabgas (ohne CO<sub>2</sub>).

**SCO-Katalysatoren:** Die Arbeiten mussten aus personellen Gründen vorerst zurückgestellt werden.

**Charakterisierung von teiloxidierten Kohlenwasserstoffen:** Es wurde eine Methode auf der Basis von Ionenausschluss-Chromatographie entwickelt. Damit konnten die einfachen C1-C4-Carbonsäuren, Maleinsäure, Phtalsäure und einige andere im Abgas nach SCR-Katalysator nachgewiesen werden.

**Modellierung:** Das früher entwickelte Modell eignet sich zur vergleichenden Voraussage der Performance von Beschichtungs- und Vollkatalysatoren.

**Neue NH<sub>3</sub>-Messmethode:** Es wurde ein Verfahren gefunden, mit dem sich der NH<sub>3</sub>-Schlupf bei SCR-Anlagen mit geringem Aufwand kontinuierlich bestimmen lässt. Damit ergeben sich neue Möglichkeiten zur optimalen Regelung der Reduktionsmittel-Dosierung bei SCR-Anlagen.

**Dauer des Projektes: 1. Dezember 1995 – 30. November 1998**

**Beitragsempfänger:** Paul Scherrer Institut

**Berichterstatter:** Dr. M. Koebel

**Adresse:** Paul Scherrer Institut, Sektion Verbrennungsforschung, CH 5232 Villigen-PSI

**Telephon:** 056 310 26 04

# NO<sub>x</sub>-Reduktion mit Harnstoff-SCR

Jahresbericht 1997

## 1. Projektziele 1997

**Beschichtungskatalysatoren:** Erreichen der Performance der besten Vollkatalysatoren, zumindest bei Temperaturen oberhalb 300°C. Gegebenenfalls Bau eines Moduls für den Prüfstand.

**FTIR-Abgasanalytik:** Entwicklung einer Methode zur Untersuchung von SCR-Laborversuchen.

**SCO-Katalysatoren:** Erste experimentelle Arbeiten, Versuchsplanung.

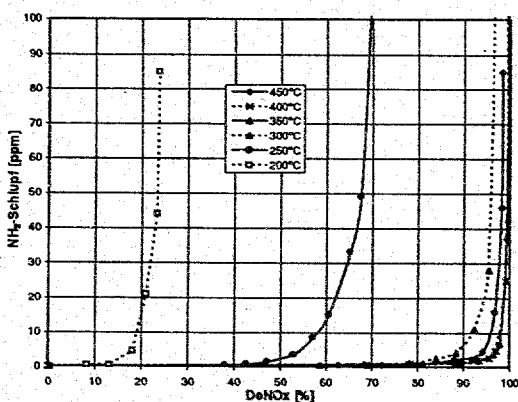
**Charakterisierung von teiloxidierten Kohlenwasserstoffen:** Entwicklung einer Analyse-methode zur Bestimmung von Carbonsäuren und anderen polaren Verbindungen und deren Bestimmung bei ausgewählten Betriebspunkten des Dieselpfufstands „HARDI“.

**Modellierung:** Einsatz des Modells bei der Entwicklung von SCR-Beschichtungskatalysatoren.

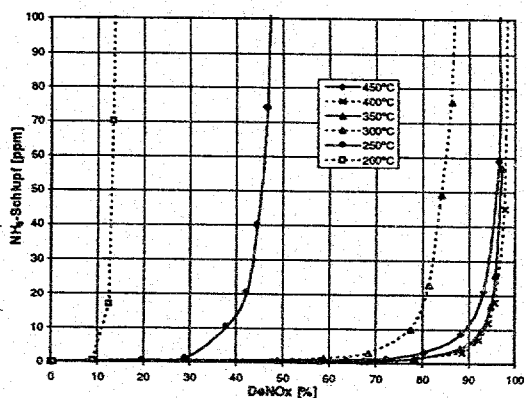
## 2. 1997 durchgefufhrte Arbeiten und Ergebnisse

### 2.1. Beschichtungskatalysatoren

**Experimentelles:** Während die im JB 1996 beschriebenen Beschichtungskatalysatoren noch mit Monolithträgern zu 66 cpsi (cells/inch<sup>2</sup>) hergestellt worden waren, wurden neuere Versuche nur noch mit wesentlich feinzelligeren Trägern (360 cpsi) gemacht. Dadurch steigt die spezifische Oberfläche um beinahe den Faktor 2.5 (66 cpsi: 1027 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, 360 cpsi: 2470 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>) und entsprechend die Katalysatoraktivität/Volumen. Die feinzelligeren Katalysatoren wurden daher bei den Laborversuchen auch bei einer deutlich höheren Raumgeschwindigkeit von ≈52000 h<sup>-1</sup> getestet.



**Bild 1:** Katalysator K39A, RG = 54'000 h<sup>-1</sup>.  
Labortest mit NH<sub>3</sub> als  
Reduktionsmittel



**Bild 2:** Katalysator K39C; RG = 53'000 h<sup>-1</sup>.  
Labortest mit NH<sub>3</sub> als  
Reduktionsmittel

Bild 1 zeigt Ergebnisse am Katalysator K39A, der etwa den gegenwärtig erreichten Entwicklungsstand wiedergibt. K39C zeigt Ergebnisse an einem Katalysator, der dieselbe Beschichtung

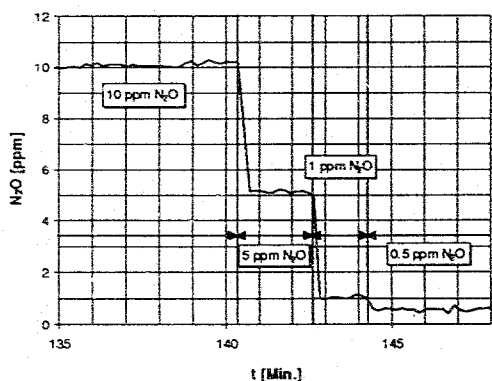
besitzt, aber nur etwa die halbe Schichtdicke (25 statt 50  $\mu\text{m}$ ). Die geringere Schichtdicke führt speziell bei tieferen Temperaturen zu einem deutlichen Rückgang der Umsätze resp. der Performance.

Zur praxisnahen Erprobung wurde kürzlich ein grosses Katalysatormuster (ca.  $2 \times 7$  l Volumen) mit einer Beschichtung gemäss K39 hergestellt. Zur Zeit sind erste Messungen auf dem Dieselpfprüfstand „HARDI“ mit Harnstofflösung im Gange. Zum besseren Vergleich mit den Labor-mustern sind auch Messungen mit Ammoniaklösung geplant.

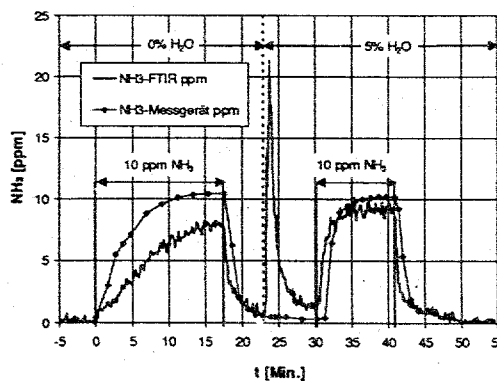
**FTIR-Spektroskopie:** Zur Charakterisierung der Katalysatormuster mit Modellgas steht uns seit Frühjahr 97 eine neue Testapparatur zur Verfügung. Ein wichtiger Teil dieser Apparatur betrifft die neue Mehrkomponentenanalytik mittels FTIR. Mit dem neuen FTIR-Spektrometer wurde eine Methode zur Bestimmung von NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, und H<sub>2</sub>O entwickelt. Dabei wurde diese Methode auf ein Probegas ohne CO<sub>2</sub> optimiert. Bei Anwesenheit von CO<sub>2</sub> müssten andere Absorptionslinien ausgewählt werden und die Nachweisgrenzen einiger Komponenten würden schlechter. Die verwendete Auswertesoftware (Nicolet QuantPad) gestattet im Prinzip die Bestimmung von bis zu 25 Komponenten in einer Methode. Es zeigte sich, dass bei einer vergleichsweise hohen Auflösung von 0.5  $\text{cm}^{-1}$  ein Optimum bezüglich Nachweisgrenze und Messgeschwindigkeit erreicht wird. Wohl könnte bei einer Auflösung von 1  $\text{cm}^{-1}$  beinahe doppelt so rasch gemessen werden; es sind aber wegen vermehrter Überlappung mit Linien von Störkomponenten deutlich weniger Linien für die Auswertung brauchbar, wodurch die Standardabweichung und somit die Nachweisgrenze steigt. Bei einer Messung mit 8 Scans pro Spektrum wurden unter den üblichen Messbedingungen ( $T = 175^\circ\text{C}$ ,  $V^* = 300$  l/h, Messzeit ca. 10 s) die in Tabelle 1 aufgeführten Nachweisgrenzen ermittelt:

Komponente	Nachweisgrenze ohne H <sub>2</sub> O	Nachweisgrenze mit 5 % H <sub>2</sub> O
NO	3 ppm	5 ppm
NO <sub>2</sub>	1 ppm	3 ppm
N <sub>2</sub> O	< 0.5 ppm	< 0.5 ppm
NH <sub>3</sub>	< 1 ppm	< 1 ppm

**Tabelle 1:** Nachweisgrenzen ohne Wasser und mit 5 % Wasser



**Bild 3:** FTIR-Messung von N<sub>2</sub>O (0-10 ppm)  
8 Scans/Spektrum



**Bild 4:** FTIR- und nasschemische Messung  
von 10 ppm NH<sub>3</sub>. Nasschemische  
Probeentnahme vor FTIR-Gaszelle.

Die Ansprechzeit für die meisten Komponenten ist durch die Gaswechselzeit der Gaszelle oder die Messzeit gegeben und ist vergleichsweise rasch. Bild 3 zeigt Messungen für Lachgas bei 8 Scans/Spektrum (Messzeit etwa 10 s). Bei Ammoniak wurde hingegen eine sehr lange Ansprechzeit beobachtet, die durch Adsorption von  $\text{NH}_3$  an Bauteilen der Gaszelle (eloxiertes Aluminium) bedingt ist. Dies ist aus Bild 4 ersichtlich, in welchem die FTIR-Messung mit der kontinuierlichen nasschemischen Methode verglichen ist. Um die von der FTIR-Gaszelle herrührenden Adsorptionseffekte bei der nasschemischen Bestimmung nicht mitzuerfassen, erfolgte Probeentnahme für die nasschemische Methode vor der FTIR-Gaszelle. In der Zwischenzeit hat der Hersteller die metallischen Bauteile der Gaszelle durch solche aus vernickeltem Aluminium ersetzt, welche auch für Ammoniak kaum mehr Adsorptionsphänomene zeigen.

Die Methode wurde bereits für die Erweiterung auf Messungen in realem Abgas ausgelegt. Die Eichspektren für  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{HNCO}$  (Isocyansäure) wurden bereits aufgenommen. Die gleichzeitige Anwesenheit von  $\text{CO}_2$  im Prozentbereich wird dabei die Nachweisgrenzen bei den meisten Komponenten deutlich verschlechtern.

## 2.2. SCO-Katalysatoren

Nachdem im Vorjahr zur Hauptsache eine Literaturarbeit zur Abschätzung von Möglichkeiten zur SCO (selektive katalytische Oxidation zu  $\text{N}_2$ ) durchgeführt worden war, sollten in diesem Jahr experimentelle Arbeiten durchgeführt werden. Leider kam es lediglich zur Inbetriebsetzung der Laborapparatur (Analytik mittels MS), da der verantwortliche Doktorand seine Dissertation Mitte 1997 aufgegeben hat. Es bestehen noch gewisse Aussichten, dass die Arbeiten durch einen neuen Doktoranden weitergeführt werden.

## 2.3. Charakterisierung von teiloxidierten Kohlenwasserstoffen

Zur Bestimmung von Carbonsäuren und anderen polaren Substanzen wurde eine HPLC-Methode entwickelt, welche auf dem Verfahren der Ionenausschluss-Chromatographie basiert.

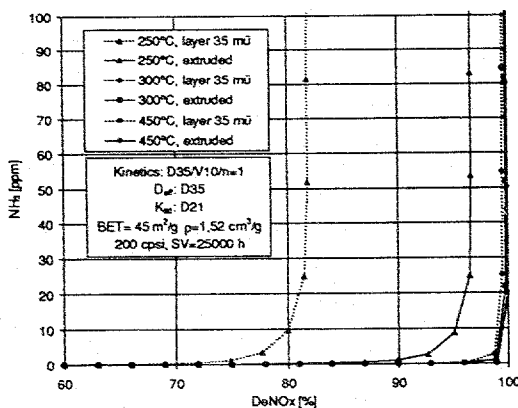
Proben, welche durch Flüssigabsorption von Dieselabgasen nach einem SCR-Katalysator gewonnen werden, zeigen speziell bei UV-Detektion eine grosse Zahl von Peaks, die nur teilweise identifiziert werden können. Weil die Carbonsäuren als einzige organische Komponenten zu einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit führen, ist ihre Identifikation durch Leitfähigkeitsdetektion vergleichsweise selektiv und sicher. Die Messungen haben gezeigt, dass Carbonsäuren in derartigen Abgasen tatsächlich vorkommen. Die wichtigsten nachgewiesenen Säuren sind die Monocarbonsäuren C1 bis C4, sowie die thermisch deutlich stabileren Säuren Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure und Benzoesäure.

Die höchsten Konzentrationen derartiger Carbonsäuren werden bei tiefen Temperaturen (etwa  $230^\circ\text{C}$ ) gefunden. Bei diesen Temperaturen findet man auch Propionsäure und Buttersäure, welche rein geruchsmässig bereits früher vermutet worden waren. Mit steigender Temperatur sind diese beiden geruchsintensiven Säuren nicht mehr feststellbar, werden also weiter oxidiert. Hingegen sind die anderen Säuren auch noch bei höheren Temperaturen vorhanden. Insbesondere werden Maleinsäure und Phthalsäure noch bei  $400^\circ\text{C}$  gefunden, da sie ringförmige stabile Anhydride bilden, die über dem SCR-Katalysator kaum weiter oxidiert werden. Die technische Synthese dieser beiden Säuren wird ebenfalls über  $\text{V}_2\text{O}_5$ -haltigen Katalysatoren aus Benzol, Butan oder Buten, resp. o-Xylol oder Naphtalin bei ähnlichen Temperaturen durchgeführt. Nachdem Dieselabgase derartige Kohlenwasserstoffe enthalten, ist die Bildung von Malein- und Phthalsäure über SCR-Katalysatoren eigentlich zu erwarten.

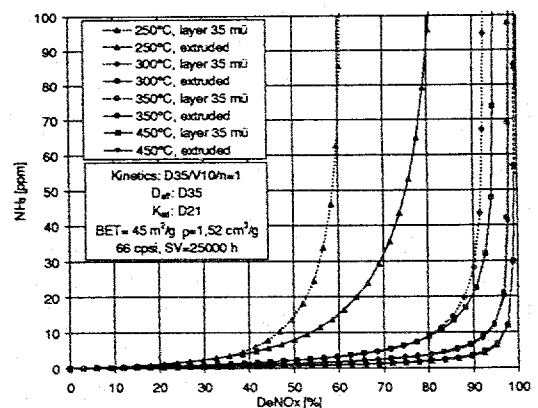
## 2.4. Modellierung

Das früher entwickelte Modell gestattet Voraussagen über die Performance von Katalysatoren mit geringerer Schichtdicke als Vollkatalysatoren. Die Bilder 5 und 6 zeigen die Unterschiede zwischen Voll- und Schichtkatalysatoren je für einen feinzelligen (200 cpsi, Wandstärke 400  $\mu\text{m}$ ) und einen grobzelligen Träger (66 cpsi, Wandstärke 650  $\mu\text{m}$ ). Entscheidend ist dabei die Feststellung, dass bei hohen Temperaturen die Performance praktisch unabhängig von der Schichtdicke ist. Die Temperatur, wo der Einfluss der Schichtdicke verloren geht, ist vor allem durch die intrinsische SCR-Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Die Bilder zeigen auch, dass bei gleicher Raumgeschwindigkeit und sonst gleichen Daten der 200-Zeller eine deutlich bessere Entstickungsleistung als der 66-Zeller erreicht.

Auf eine genaue Berechnung der Performance der gegenwärtig hergestellten Beschichtungskatalysatoren musste verzichtet werden, da einige der experimentell zu bestimmenden Parameter bei Beschichtungskatalysatoren nur schwer zugänglich sind (effektiver Disffusionskoeffizient von NO im Katalysator,  $\text{NH}_3$ -Adsorptionskonstante). Die bereits im JB96 auszugsweise vorgestellten Resultate über die Modellierung werden demnächst veröffentlicht [1], [2].



**Bild 5:** Rechnung für Schicht-/Vollkatalysator. 200 Zellen/inch<sup>2</sup>,  
RG=25000 h<sup>-1</sup>,  $\text{NO}_{\text{in}}$  = 1000 ppm.



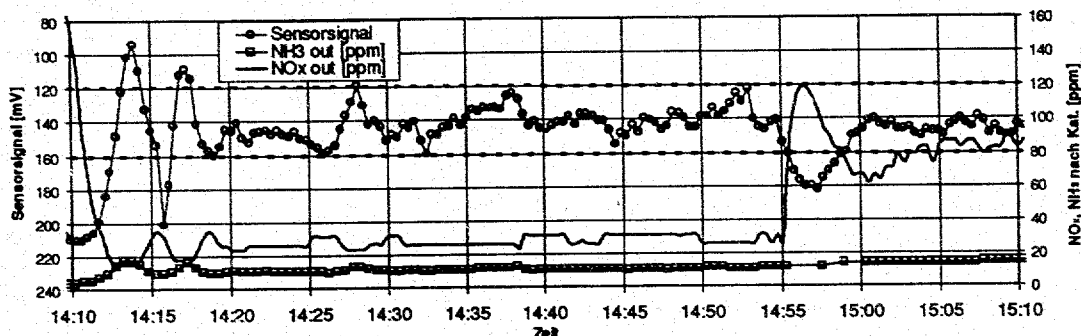
**Bild 6:** Rechnung für Schicht-/Vollkatalysator. 66 Zellen/inch<sup>2</sup>,  
RG=25000 h<sup>-1</sup>,  $\text{NO}_{\text{in}}$  = 1000 ppm.

## 2.5. Einfaches Messverfahren zur Bestimmung des Ammoniakschlupfs

Im Rahmen unserer Forschungsarbeiten über Harnstoff-SCR wurde ein einfaches Verfahren gefunden, welches auch bei kleineren SCR-Anlagen eine Bestimmung des Ammoniakschlupfs erlaubt. Damit lässt sich bei solchen Anlagen eine optimale Regelung des Entstickungsprozesses mit geringen Kosten durchzuführen. Es handelt sich um ein nasschemisches Verfahren, wobei eine pH-Elektrode als eigentlicher Sensor eingesetzt wird [3].

Bild 7 zeigt Ergebnisse unter Einsatz einer derartigen Regelung am Diesel-Versuchsstand „HARDI“. Als SCR-Katalysator gelangt der bereits früher verwendete Typ mit der internen Bezeichnung „D35“ zum Einsatz. Die Regelung der Harnstoffdosierung wurde in diesem Fall so programmiert, dass der Ammoniakschlupf zwischen 10 und 15 ppm liegt, entsprechend einem Sensorsignal von 120-160 mV. Zwischen 14:10 und 14:55 betrug die Last konstant 75 kW. Die deutlichen Schwankungen der  $\text{NO}_x$ -Konzentration, des Sensorsignals und der Dosiervorgabe bis etwa 14:20 sind der 14:05 erfolgten Lasterhöhung von 25 auf 75 kW zuzuschreiben. Um 14:55 wurde die Last von 75 auf 100 kW erhöht, wobei sich die relative Öffnungszeit (ROZ) des Dosierventils von etwa 20 auf 23 % ändert. Es zeigt sich, dass der

Ammoniaksschlupf im Stationärbetrieb problemlos zwischen 10 und 15 ppm gehalten wird. Bei Lastwechseln können erwartungsgemäss - verursacht durch das Speicherverhalten des Katalysators für Ammoniak - kurzfristig grössere Abweichungen in positiver und negativer Richtung auftreten.



**Bild 7:** Regelung einer SCR-Versuchsanlage über den Ammoniaksschlupf

### 3. Zusammenarbeit

#### 3.1. Schweiz

Mit dem LVV der ETHZ bahnt sich eine Zusammenarbeit auf dem Gebiet des DI-Ottomotors an, da für dieses Motorenkonzept gegenwärtig kein optimales Abgasnachbehandlungsverfahren bekannt ist. Mit dem Projekt Swissmotor an der EPFL besteht ein Erfahrungsaustausch auf dem Gebiet der FTIR-Abgasanalytik. Für das neue, einfache Ammoniakmessverfahren suchen wir die Zusammenarbeit mit einem Industriepartner (vergl. Kapitel 4.)

#### 3.2. International

Neben der Schweiz setzt speziell auch Deutschland auf die Harnstoff-SCR-Technologie zur Entstickung von LKW- und PKW-Dieselmotoren. Die deutschen Automobilbauer haben Mitte 1997 ein gemeinsames Projekt „GD-Kat“ für den PKW-Bereich gestartet; eine deutlich schwierigere Aufgabe als für den LKW. Obwohl dem PSI eine direkte Beteiligung an diesen Arbeiten nicht möglich ist, werden wir als Gast an den Sitzungen des GD-Kat-Projekts teilnehmen können. Dabei wird erwartet, dass auch das PSI über seine Fortschritte informiert.

### 4. Transfer von Ergebnissen

**SO<sub>3</sub>-Bestimmungsmethode:** Die bereits im letzten Jahresbericht erwähnte Bestimmungsmethode für Schwefeltrioxid ist unterdessen publiziert worden.[4].

**Carbonsäurenanalyse:** In einem gemeinsamen Projekt mit einem externen Partner wurde das Verhalten von Ameisensäure im Abgas untersucht. Dabei konnte die unter 2.3. beschriebene Methode zur Charakterisierung von teiloxydierten Kohlenwasserstoffen (Carbonsäuren) erfolgreich eingesetzt werden.

**Ammoniakanalytik:** Das bereits früher von uns entwickelte NH<sub>3</sub>-Messgerät wird unterdessen von einem Industriepartner in Lizenz in kleinen Stückzahlen nachgebaut. Das neue, vereinfachte Verfahren zur NH<sub>3</sub>-Schlupfmessung ist zum Patent angemeldet worden. Zur Zeit suchen wir einen Industriepartner, der dieses Verfahren in Zusammenarbeit mit uns zur kommerziellen Reife entwickeln will. Verschiedene Planer und Hersteller von BHKW-Anlagen zeigen reges Interesse, ein derartiges Gerät in der Zukunft einzusetzen.

## 5. Perspektiven und Ziele 1998

**Beschichtungskatalysatoren:** Vermessung des ersten PSI-Versuchsmusters auf dem Prüfstand und dessen Evaluation. Herstellung verbesserter Muster und weitere Labor- und Prüfstandsversuche.

**Dieselmotor-Versuchsanlage:** Grundsätzliche Versuche für eine Regelungs- oder Steuerstrategie der Harnstoffdosierung bei instationärem Betrieb. Voraussetzung hierfür ist ein funktionstüchtiger Beschichtungskatalysator.

**FTIR-Abgasanalytik:** Vorerst keine speziellen Aktivitäten geplant.

**„Selektiver Oxikat“:** Nach Möglichkeit Fortführung der Arbeiten durch einen neuen Doktoranden.

**Ammoniakanalytik:** Verbesserung des zeitlichen Ansprechverhaltens des früheren Ammoniakmessgeräts. Weiterentwicklung der  $\text{NH}_3$ -Schlupfmessung zusammen mit einem Industriepartner.

**NO-Adsorption:** Aus einem früheren Projekt und anderen Kooperationen stehen uns noch Eigenmittel zur Verfügung. Wir möchten versuchen, damit einen Doktoranden einzustellen. Dieser soll die Grundlagen der NO-Adsorption auf sauren und basischen Sorbentien untersuchen. Damit ergeben sich eventuell neue Möglichkeiten, das Harnstoff-SCR-Verfahren bei noch tieferen Abgastemperaturen einzusetzen: tiefe Abgastemperaturen stellen speziell bei PKW-Dieselmotoren eine grundsätzliche Schwierigkeit für den SCR-Prozess dar. Diese Untersuchungen stehen auch in Synergie zu den geplanten Arbeiten am LVV der ETHZ über den Otto-DI-Magermotor (K. Boulouchos).

## 6. Publikationen

- [1] Koebel, M. and Elsener, M. Selective Catalytic Reduction of NO over Commercial DeNOx-Catalysts: Experimental Determination of Kinetic and Thermodynamic Properties. *Chem. Eng. Sci.*, in press
- [2] Koebel, M. and Elsener, M. Selective Catalytic Reduction of NO over Commercial DeNOx-Catalysts: Comparison of the Measured and Calculated Performance. *Ind. Eng. Chem. Res.*, in press
- [3] Elsener, M.; Koebel, M.: A new and powerful Method for the Determination of Ammonia in Flue Gases. PSI Annual Report Annex V, 1997. To be published.
- [4] Koebel, M.; Elsener, M.: Schwefeltrioxidbestimmungen in Abgasen nach der Isopropanolmethode: Eine kritische Betrachtung. *Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft* 5(1997), 193-9