

Schlussbericht **Dezember 2002**

NO_x-Verminderung bei mobilen Dieselmotoren mittels Harnstoff-SCR

ausgearbeitet durch
Manfred Koebel
Martin Elsener
Paul Scherrer Institut
CH-5232 Villigen PSI
und
Christoph Schär
Institut für Mess- und Regeltechnik
ETH Zürich

Im Auftrag des
Bundesamtes für Energie

Zusammenfassung

Auf der Basis früherer Erfahrungen mit Harnstoff-SCR wurde zusammen mit zwei Industriepartnern ein SCR-Prototyp für die NO_x -Verminderung im Abgas eines Dieselmotors aufgebaut. Während in Vorversuchen am PSI Katalysatorsysteme mit und ohne Vorkatalysator (zur NO_2 -Anhebung) evaluiert wurden, wurde beim eigentlichen Prototyp lediglich ein SCR-Katalysator eingesetzt. Das eingesetzte Volumen von rund 20 l entspricht dem doppelten Hubvolumen des Dieselmotors (9.96 l). Vergleichend wurden je ein Vollkatalysator mit 300 cpsi und ein Beschichtungskatalysator mit 400 cpsi untersucht.

Aus den Messdaten des jeweiligen Katalysators im stationären Betrieb wurden verschiedene Steuer- und Regelalgorithmen für die Harnstoffdosierung entwickelt und im ESC und ETC Testzyklus erprobt. Erstmals konnte bei diesen Versuchen auch ein Sensor eingesetzt werden, der die simultane Messung von Stickoxid und Ammoniak nach Katalysator erlaubt. Damit ist es möglich, einer Dosiersteuerung (rasch) eine Regelung (langsam) zu überlagern. Mit dieser Verbesserung kann die DeNO_x-Leistung des SCR-Katalysators besser genutzt werden, da langfristige Veränderungen in der NO_x -Bildung des Motors und Veränderungen der Harnstoff-Dosiervorrichtung kompensiert werden können. Versuche am Beschichtungskatalysator haben ergeben, dass mit dieser Steuer-Regelstrategie auch im Dauerbetrieb Entstickungsgrade von über 80 % bei einem maximalen, mittleren Ammoniakschlupf von 10 ppm möglich sind.

Diese Entwicklungsarbeiten auf dem Motorenprüfstand wurden durch experimentelle Untersuchungen in Laborreaktoren ergänzt. In einem ersten Arbeitspaket konnte das früher entwickelte Verfahren zur Herstellung von SCR-Beschichtungskatalysatoren auf der Basis TiO_2 - WO_3 - V_2O_5 vom Trägermaterial Cordierit auf Metall übertragen und in verschiedenen Punkten verbessert werden. In einem zweiten Arbeitspaket wurde der bisher unklare Mechanismus der schnellen SCR-Reaktion (mit äquimolaren NO - NO_2 -Gemischen) aufgeklärt, sowie auch wichtige Reaktionen in solchen Gasgemischen bei sehr tiefen Temperaturen (unter 200°C). Schliesslich wurden in einer weiteren Dissertation wichtige Fragen der Adsorption und Oxidation von NO untersucht.

Abstract

Based on earlier positive results with urea SCR a DeNO_x prototype for a diesel engine used in mobile cranes was built in cooperation with two industrial partners. Preliminary experiments were performed at the diesel test stand "HARDI" at PSI with a 6.6 l engine in order to evaluate various catalyst systems with and without oxidizing precatalyst (the latter is used to increase the NO₂ fraction). The main experiments were made with the larger diesel engine used in the mobile crane (cylinder volume 9.96 l) utilizing an SCR catalyst alone of about twice the cylinder volume. Comparing experiments were performed using both an extruded catalyst (300 cpsi) and a coated catalyst (400 cpsi).

The measured data obtained with each catalyst in stationary tests were subsequently used to establish various control algorithms for the optimum addition of urea in ESC and ETC test cycles. For the first time, the availability of a new NO_x sensor made possible the simultaneous measurement of NO_x and ammonia after catalyst for control purposes. This signal permits to add a feedback control to the open loop control of the urea addition allowing a much better exploitation of the capabilities of the SCR catalyst. This is due to the possibility of compensating automatically for drift of NO_x formation in the engine and for drift of the urea dosing unit. Experiments performed with the coated catalyst using this closed loop control strategy have shown that NO_x conversions above 80 % at less than 10 ppm average ammonia slip may be achieved for extended periods of time.

This development work on engine test stands has been supplemented by more fundamental research on the catalysts in the laboratory. In a first assignment the procedure for producing coated catalysts developed earlier could be transferred from cordierite to metallic supports and improved in several points. In a second assignment the still unclear mechanism of the fast SCR reaction using equimolar NO-NO₂ mixtures could be clarified. In addition, the important reactions involving the formation and decomposition of ammonium nitrate at very low temperatures (below 200°C) were investigated. Finally, the important aspects of the adsorption and oxidation of NO were investigated in another thesis.

Inhalt

Zusammenfassung	2
Abstract	3
1. Einleitung, Problemstellung	5
2. Partner und kurze Beschreibung der Projektziele	6
2.1. Vorversuche auf dem Dieselprüfstand HARDI am PSI	7
2.2. Versuche auf dem Dieselprüfstand BEULE bei Liebherr Machines Bulle SA	7
2.3. Entwicklung von Algorithmen zur optimalen Dosierung von Harnstofflösung im Fahrbetrieb	8
2.4. Weiterentwicklung von Beschichtungskatalysatoren auf Metallträgern	8
2.5. Grundlegende Untersuchungen zur Reaktion von NO/NO ₂ mit Ammoniak zwecks Erhöhung des NO _x -Umsatzes bei tiefen Temperaturen	8
2.6. Versuche zur Adsorption und Oxidation von NO zu NO ₂	8
3. Resultate	9
3.1. Vorversuche auf dem Dieselprüfstand HARDI am PSI	9
3.1.1. Prüfstand	9
3.1.2. Stationäre Versuche	9
3.1.3. Lastwechselversuche	11
3.2. Versuche auf dem Dieselprüfstand BEULE bei Liebherr Machines Bulle SA	15
3.2.1. Versuchsaufbau	15
3.2.2. Stationäre Versuche	17
3.2.3. Instationäre Versuche	22
3.3. Entwicklung von Algorithmen zur optimalen Dosierung von Harnstofflösung im Fahrbetrieb	24
3.3.1. Modellbildung für das Katalysatorsystem auf HarDi	24
3.3.2. Modellbildung für das Katalysatorsystem auf Beule	27
3.3.3. Sensor und Filter für die Regelung	27
3.3.4. Entwicklung der Dosierstrategien	29
3.4. Weiterentwicklung von Beschichtungskatalysatoren	31
3.5 Grundlegende Untersuchungen zur Reaktion von NO/NO ₂ mit Ammoniak zwecks Erhöhung des NO _x -Umsatzes bei tiefen Temperaturen	32
3.6. Versuche zur Adsorption von NO und dessen Oxidation zu NO ₂	36
3.6.1. Adsorption von NO	36
3.6.2. Oxidation von NO	36
4. Zusammenfassung und Ausblick	38
Literatur	39
Publikationen	40
Jahresberichte	41

1. Einleitung, Problemstellung

Die Vor- und Nachteile des Dieselmotors sind in den letzten Jahren einer breiten Öffentlichkeit bewusst geworden und sind unterdessen hinlänglich bekannt. Danach steht dem hohen Wirkungsgrad des Dieselmotors als Nachteil ein mageres Abgas gegenüber, dessen schädliche Abgaskomponenten Partikel und Stickoxide nur mit einem vergleichsweise hohen technischen Aufwand verringert werden können. Der vorliegende Schlussbericht berichtet über weitere Ergebnisse zur Harnstoff-SCR-Technologie, die wir bereits in früheren Projekten in Kooperation mit dem BfE bearbeiten durften [1, 2]. Während die früheren Projekte die grundsätzlichen Chancen von Harnstoff-SCR für die NO_x -Minderung bei stationären und mobilen Dieselmotoren abklären sollte, wurde im vorliegenden Projekt in Zusammenarbeit mit zwei Industriepartnern versucht, ein praxisnahes System für den Fahrzeugeinsatz zu realisieren und zu vermessen.

Die Entwicklungstätigkeit von Abgasnachbehandlungsverfahren für Dieselfahrzeuge wird seit einigen Jahren durch die erwartete Verschärfung der EURO-Abgasnormen beschleunigt. Bild 1 zeigt in der linken unteren Ecke die zulässigen Grenzwerte künftiger EURO-Normen für Stickoxide und Partikel, welche verbrennungstechnisch bekanntlich gegenläufig miteinander verknüpft sind. Andererseits zeigen die Kurvenbanden im rechten oberen Teil den Bereich der mit motorischen Massnahmen erreichbaren Emissionswerte. Es besteht daher heute im Kreise der Motorenbauer Übereinstimmung darin, dass die von der EURO 4 Norm geforderten Grenzwerte nur noch mit zusätzlichen Abgasnachbehandlungsverfahren erreicht werden können. Hierfür stehen zwei grundsätzlich verschiedene Strategien zur Wahl:

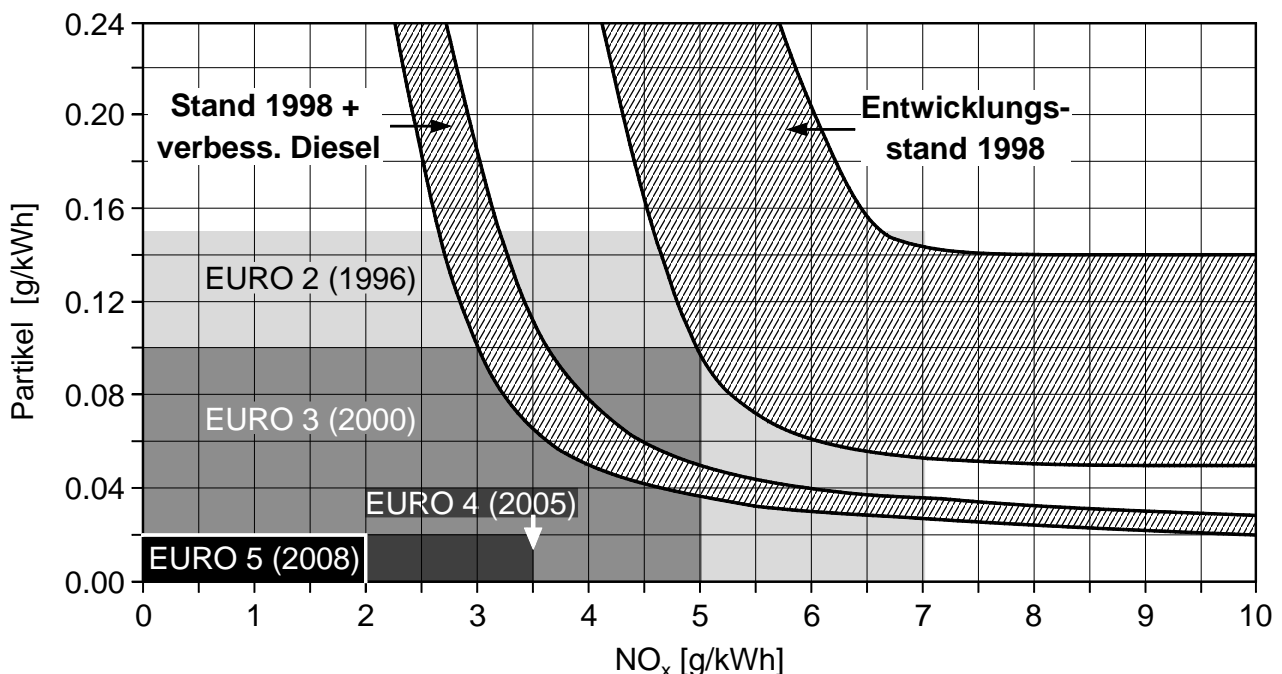


Bild 1: Erwartete künftige Emissionsgrenzwerte und technische Machbarkeit für Dieselmotoren schwerer Nutzfahrzeuge (nach MAN)

- Optimierung der Verbrennung zur Erreichung minimaler NO_x -Emission, wobei hohe Emissionswerte für unverbrannte Anteile (Russ, CO, Kohlenwasserstoffe) in Kauf genommen werden. Die unverbrannten Anteile müssen dann durch ein Partikelfilter und

eventuell einen Oxidationskatalysator verringert werden. Der Einsatz einer gekühlten Abgasrückführung kann die motorischen Massnahmen zusätzlich unterstützen.

- b) Optimierung der Verbrennung in Richtung Minimierung unverbrannter Anteile unter gleichzeitiger Inkaufnahme einer hohen NO_x -Bildung. Abgasnachbehandlung mittels eines DeNO_x-Verfahrens.

Die Methode a) verspricht zwar geringere Investitionskosten als b), führt aber auch zu einem deutlich erhöhten Kraftstoffverbrauch. Ihre Chancen liegen bei Anwendungen, wo der Kraftstoffverbrauch eine untergeordnete Rolle spielt. Wenn aber der Kraftstoffverbrauch und damit dessen Kosten entscheidend sind, insbesondere beim Nutzfahrzeug mit hohen jährlichen Streckenleistungen, so ist Strategie b) eindeutig vorzuziehen. Es erstaunt daher nicht, dass in den letzten Jahren insbesondere in Europa grosse Anstrengungen gemacht wurden, Verfahren zur NO_x -Verminderung in mageren Abgasen zu entwickeln. Die wichtigsten sind das HC-SCR (auch als "Alternativ-SCR" bekannt) [3, 4], die selektive katalytische Reduktion (SCR) mit N-haltigen Reduktionsmitteln [5, 6,] und der sog. NO_x -Speicherkatalysator [7,8]. Für schwere Dieselmotoren gilt heute SCR mit Harnstoff als das aussichtsreichste Verfahren und wurde in den letzten Jahren speziell auch in Deutschland von der einschlägigen Industrie intensiv untersucht [9, 10, 11].

Das Harnstoff-SCR-Verfahren hat sich in den vergangenen zehn Jahren für die NO_x -Verminderung in Abgasen aus *stationären* Dieselmotoren ausserordentlich bewährt. Eine der wesentlichen Forderungen bei der Übertragung des Verfahrens von stationären auf mobile Motoren ist eine deutliche Verringerung des Katalysatorvolumens. Diese Forderung wird noch dadurch erschwert, dass man bei der Anwendung im Fahrzeug einen weiten Bereich von Last und Drehzahl abzudecken hat, was stark wechselnde Abgasvolumenströme und Abgastemperaturen zur Folge hat. Eine besonders wichtige Herausforderung stellt die Erhöhung der Katalysatoraktivität bei den tiefsten Lasten/Abgastemperaturen dar, da die Aktivität des SCR-Katalysators mit fallender Temperatur abnimmt. Neben dem Aufbau und der Vermessung eines Prototypen zusammen mit den Industriepartnern wurde daher auch im vorliegenden Projekt angestrebt, die Tieftemperaturaktivität des SCR-Katalysators zu verbessern.

2. Partner und kurze Beschreibung der Projektziele

Beim vorliegenden Projekt handelt es sich um ein P&D-Projekt (Pilot- und Demoprojekt), welches vom PSI angestossen wurde. In Zusammenarbeit mit zwei Industriepartnern (Liebherr Machines Bulle SA und Oberland Mangold GmbH, Garmisch-Partenkirchen) wurde ein fahrzeugtaugliches SCR-System entwickelt. Die erste grundsätzliche Auslegung des Systems erfolgte auf dem bestehenden Prüfstand des PSI an einem 4-Zylinder-Dieselmotor. Hierzu gehörte insbesondere die Wahl und Dimensionierung des SCR-Katalysators und allenfalls eines oxidierenden Vorkatalysators und die Ermittlung der grundsätzlichen Eigenschaften des Systems im stationären und nichtstationären Betrieb, um daraus eine optimale Steuer-/Regelstrategie für die Reduktionsmitteldosierung ableiten zu können.

Zwei der in diesen Voruntersuchungen charakterisierten SCR-Katalysatorsysteme wurden anschliessend bei Liebherr Machines Bulle SA für den grösseren 6-Zylinder-Dieselmotor nachgebaut und auf einem dynamischen Prüfstand vermessen. An diesen Systemen wur-

den schliesslich verschiedene Steuerungs-/Regelkonzepte durch einen Doktoranden des Instituts für Mess- und Regelungstechnik (IMRT) der ETHZ erprobt.

Diese Entwicklungsarbeiten für ein fahrzeugtaugliches P&D-System wurden durch zusätzliche Laboruntersuchungen am PSI ergänzt. Ziel dieser Untersuchungen war einerseits die Charakterisierung und Verbesserung von SCR-Katalysatoren, andererseits die Aufklärung der möglichen Reaktionen in Gegenwart von NO_2 .

Das folgende Know-How stand zu Beginn der Arbeiten aus dem Vorgängerprojekt am PSI bereits zur Verfügung [2,12]:

- a) Der Dieselmotorprüfstand HARDI (HARNstoff-Diesel), inklusive zwei Dosiersysteme (stationäre Dosierung / rasch variable Dosierung) für Harnstofflösung.
- b) Verschiedene Analysenverfahren für die umfassende Analytik von gasförmigen Abgaskomponenten und höhermolekularen Stoffen. In Labortests kann die FTIR-Mehrkomponentenanalyse zum Einsatz gelangen, da es sich um ein "sauberes" Gas handelt (Fehlen von Partikeln, CO_2 und SO_2). Auf dem Dieselmotorprüfstand ziehen wir weiterhin robustere Methoden vor (MCS-100 von Perkin Elmer für NO , NO_2 , N_2O , SO_2 , CO , CO_2 ; Chemilumineszenzgeräte für genauere Messung von NO/NO_2 , nasschemischer Analysator für NH_3/HNCO). Zusätzlich können wir gelegentlich auch höhermolekulare Komponenten mittels HPLC (High Performance Liquid Chromatography) diskontinuierlich bestimmen (Carbonsäuren, Harnstoff, Cyanursäure u.a.).
- c) Zugang zu kommerziellen und eigenen Katalysatoren.

Für das Gesamtprojekt lassen sich folgende Teilziele definieren:

2.1. Vorversuche auf dem Dieselmotorprüfstand HARDI am PSI

Die Vorevaluation von geeigneten Katalysatoren und Kombinationen (Vorkatalysator zur NO_2 -Anhebung) wird auf dem Prüfstand am PSI durchgeführt. Hierzu wird der früher verwendete MAN-Motor durch einen Motor von Liebherr ersetzt (4-Zylindermotor, Hubraum 6.6 Liter).

2.2. Versuche auf dem Dieselmotorprüfstand BEULE bei Liebherr Machines Bulle SA

Auf diesem Prüfstand soll die 6-Zylinderversion des am PSI untersuchten Liebherr-Motors in Kombination mit zwei SCR-Katalysatorsystemen untersucht werden. Dieser Motor wird zur Zeit in den Mobilkränen von Liebherr verwendet, welche am ehesten für den Einbau eines SCR-Systems in Frage kommen. Zuerst sollen die Emissionen im Stationärbetrieb bei verschiedenen Lasten, Drehzahlen und Harnstoffdosieraten vermessen werden. Anschliessend sollen geeignete Dosier- und Regelprogramme für den nichtstationären Betrieb impliziert und getestet werden.

2.3. Entwicklung von Algorithmen zur optimalen Dosierung von Harnstofflösung im Fahrbetrieb

Die gesamte Problematik der Steuerung/Regelung der Harnstoffdosierung bei variabler Last und Drehzahl soll im Rahmen einer Dissertation (Ch. Schär) am Institut für Mess- und Regelungstechnik der ETHZ bearbeitet werden. Vorversuche hierzu sind bereits auf dem Dieselprüfstand des PSI möglich; die definitive Erprobung und Weiterentwicklung erfolgt auf dem Prüfstand bei Liebherr.

2.4. Weiterentwicklung von Beschichtungskatalysatoren auf Metallträgern

Die von M. Kleemann [2, 12] entwickelten Beschichtungskatalysatoren sind bisher ausschliesslich auf keramische Träger (Cordierit) aufgebracht worden. Im neuen Projekt sollen diese Beschichtungen auf metallische Träger aufgebracht werden, die vom Projektpartner Oberland Mangold GmbH geliefert werden. Gegebenenfalls sind die Rezepturen anzupassen. Im Zuge dieser Untersuchungen sollen nach Möglichkeit noch weitere Verbesserungen erzielt werden (Temperaturbeständigkeit, Vereinfachung der Herstellung). Diese Arbeiten wurden im Rahmen der Dissertation von G. Madia durchgeführt.

2.5. Grundlegende Untersuchungen zur Reaktion von NO/NO₂ mit Ammoniak zwecks Erhöhung des NO_x-Umsatzes bei tiefen Temperaturen

Bereits im Vorgängerprojekt war gezeigt worden, dass eine Erhöhung des NO₂-Anteils die Leistungsfähigkeit der SCR-Katalysatoren stark erhöht; bei gleichem Katalysatorvolumen und gleicher Temperatur kann somit eine deutlich höhere NO_x-Minderung erreicht werden. Der Effekt ist besonders bei tiefen Temperaturen (unterhalb 250°C) ausgeprägt. Der genaue Chemismus der ablaufenden Reaktionen blieb aber vorläufig für uns und andere interessierte Fachkollegen (hauptsächlich in Deutschland) weitgehend ungeklärt. Daher sollen die grundlegenden Reaktionen zwischen NO, NO₂ und NH₃ bei tiefen Temperaturen untersucht und mittels einfacher Versuche geklärt werden. Diese Arbeiten wurden ebenfalls im Rahmen der Dissertation von G. Madia durchgeführt.

2.6. Versuche zur Adsorption und Oxidation von NO zu NO₂

Zur Erweiterung des Arbeitsbereiches von SCR-Katalysatoren zu tieferen Temperaturen sind grundsätzlich zwei Wege denkbar:

- a) In Perioden niedriger Abgastemperaturen, wo das vom Motor kommende NO nicht genügend rasch auf dem SCR-Katalysator reagieren kann, wird dieses vorübergehend an einem Adsorbens gebunden. Wenn die Temperatur später wieder ansteigt, wird gespeichertes NO desorbiert und kann im nachfolgenden SCR-Katalysator mit NH₃ (oder Harnstoff) reduziert werden.
- b) Man oxidiert einen Teil des NO zu NO₂ über einem vorgeschalteten Oxidationskatalysator. Die Schwierigkeit ist dabei, diese Oxidation schon bei vergleichsweise niederen Temperaturen mit hoher Geschwindigkeit durchführen zu können.

Beide Ansätze wurden im Rahmen einer Dissertation (J. Després) untersucht.

3. Resultate

3.1. Vorversuche auf dem Dieselpfstand HARDI am PSI

3.1.1. Pfstand

Der Dieselpfstand HARDI ist wiederholt beschrieben worden, z.B. in [1], so dass hier auf eine genaue Beschreibung verzichtet werden kann. Die erzeugte mechanische Leistung wird an einen Asynchrongenerator bei einer konstanten Drehzahl von 1500 min^{-1} abgegeben und in Strom umgewandelt, der ins Netz eingespiesen wird. Damit sind auf diesem Pfstand nur Versuche bei verschiedener Last, nicht aber mit variabler Drehzahl möglich. Für die vorliegenden Versuche wurde der früher verwendete 6-Zylindermotor von MAN D0826 LE durch einen 4-Zylindermotor von Liebherr Machines Bulle SA mit vergleichbarem Hubraum ersetzt:

Motor:	Liebherr D924 TI-E A2, 4-Zylinder mit Turbolader und Ladeluftkühler (Umbau auf Wasser/Wasser-Kühler am PSI)
max. Leistung	160 kW bei 1900 U/min.
Hubvolumen:	6.64 l
Leistungsabgabe:	auf Asynchrongenerator, 1500 U/min. fest
Leistungsbereich:	ab Werk 0 - 180 kW, auf HARDI wurde nur der Leistungsbereich zwischen 10 - 110 kW _{el.} verwendet.

3.1.2. Stationäre Versuche

Auf dem Pfstand des PSI wurden insgesamt vier verschiedene SCR-Katalysatoren, jeweils mit und ohne Vorkatalysator ausgemessen. Als Reduktionsmittel wurde wie früher Harnstofflösung (32.5 %) verwendet. Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung der getesteten Katalysatoren.

Tabelle 1: Wichtigste Spezifikationen der untersuchten Katalysatoren

Katalysatorbezeichnung:		D42	K69	M16	M30	OX09V
Typus		Vollkat	Schicht	Schicht	Schicht	Schicht
Aktivkomponente		V ₂ O ₅	V ₂ O ₅	V ₂ O ₅	V ₂ O ₅	Pt
Zelldichte:	cpsi	300	300	400	400	400
Volumen:	l	9.6	9.85	9.2	10.0	1.9
Aktivmasse	g	7000	1400	2200	2200	?
RG bei 20 kW/225°C	h ⁻¹	30'000	29'000	29'700	27'700	≈150'000
RG bei 75 kW/405°C	h ⁻¹	41'000	39'000	40'000	37'600	≈200'000

Der letzte Katalysator OX09V ist ein Vorkatalysator mit Platin als Aktivkomponente, womit sich der NO₂-Anteil im Abgas erhöhen lässt, was den NO_x-Umsatz vor allem bei niedrigen Temperaturen (unter 250°C) deutlich erhöht. Bei den ersten vier Katalysatoren handelt es sich um die eigentlichen SCR-Katalysatoren mit etwa 3 Gew.-% Vanadiumpentoxid als Aktivkomponente. Dabei stellt D42 einen kommerziellen Vollkatalysator (Ceram, Frauenthal) dar, während es sich bei den übrigen drei um Beschichtungskatalysatoren aus eigener Fertigung handelt (vergl. 3.4.). Bei K69 erfolgte die Beschichtung auf einem Träger aus Cordierit, während bei M16 und M30 ein Metallträger der Firma Mangold zum Einsatz kam. Da sich bei M16 noch Probleme bei der Beschichtung ergaben, wurde die erwartete Performance nicht erreicht. Mit M30 wurde daher ein zweiter analoger Katalysator hergestellt, der als eigentliches Muster für den Vergleich mit D42 und K69 zu betrachten ist. Um diesen Vergleich einfach durchführen zu können, wurde in allen Fällen ein möglichst ähnliches Katalysatorvolumen eingebaut.

Tabelle 2: Entstickungsgrade bei einem Schlupf von 10 ppm (NH₃+HNCO) bei stationärer Last für die vier geprüften SCR-Katalysatoren, ohne und mit Vorkatalysator

Last / T _{SCR-Kat} kW _{el} / °C	D42	D42 + OX09V	K69	K69 + OX09V	M16	M16 + OX09V	M30	M30 + OX09V
100 / 465	63	93	70	95	57	84	89	92
75 / 405	94	94	95	98	90	96	97	99
50 / 335	94	97	96	98	91	98	96	100
40 / 300	90	98	94	98	80	98	88	99
30 / 260	73	95	70	90	45	89	57	93
20 / 225	54	85	30	68	26	58	24	61
10 / 185	n.b.	52	n.b.	n.b.	n.b.	17	n.b.	17

Tabelle 2 zeigt die erhaltenen Ergebnisse für sieben verschiedene Lasten resp. Abgastemperaturen. Danach ist von den SCR-Katalysatoren alleine (ohne Vorkatalysator) bei tiefen Temperaturen der Vollkatalysator D42 am besten (DeNO_x = 54 % bei 185°C)), während bei der höchsten Temperatur von 465°C der Schichtkatalysator M30 am besten abschneidet. Das günstigere Verhalten des Vollkatalysators bei tiefen Temperaturen ist der etwa viermal höheren Menge an aktiver Masse zuzuschreiben. Bei höheren Temperaturen wird dagegen die SCR-Reaktion derart schnell, dass nur die äußerste Schicht (je nach Temperatur 10-50 µm) an der Reaktion teilnimmt. Die höheren Umsätze von M30 gegenüber K69 bei den höchsten Temperaturen sind vor allem der höheren Zelldichte von M30 (400 statt 300 cpsi) zuzuschreiben.

Durch das Vorschalten des Vorkatalysators OX09V werden die Umsätze bei allen Katalysatoren nochmals deutlich erhöht. Der Effekt ist bei den niedrigen und höchsten Temperaturen, wo der SCR-Katalysator alleine nur niedrige Umsätze erreicht, am wirksamsten. So wird beispielsweise bei 20 kW/225°C bei allen vier Katalysatoren eine Zunahme des Umsatzes um 30-40% beobachtet, während die Zunahme im optimalen Temperaturbereich 335-405°C nur einige Prozente beträgt.

In weitergehenden Untersuchungen wurde klar nachgewiesen, dass bei den tiefen Temperaturen nicht nur der erhöhte NO₂-Anteil günstig wirkt, indem er den Reaktionsweg über die "schnelle SCR-Reaktion ermöglicht, sondern dass der Oxidationskatalysator auch Kohlenwasserstoffe oxidiert, die bei tiefen Temperaturen (bis etwa 250°C) die SCR-Reaktion inhibieren. Dies geht u.a. daraus hervor, dass der NO₂-Anteil über dem Oxidationskatalysator abnimmt bei gleichzeitiger Abnahme der Kohlenwasserstoffe. Trotz dem

verringerten NO_2 -Anteil wird aber ein verbesserter NO_x -Umsatz beobachtet. Diese Abnahme des NO_2 -Anteils wurde bei den beiden tiefsten Lastpunkten 10 und 20 kW beobachtet. Erst ab 30 kW wurde eine Zunahme des NO_2 -Anteils beobachtet [20].

Bild 2 und 3 zeigen als Beispiel die Performance für den Katalysator M30. Die einzelnen Kurven werden erhalten, indem für einen festen Betriebspunkt von Last/Temperatur die dosierte Menge an Harnstofflösung sukzessive erhöht wird. Mit steigender Reduktionsmittelmenge nimmt dann sowohl der Entstickungsgrad "DeNOx" wie auch der Schlupf an Reduktionsmittel zu (vornehmlich NH_3 , plus etwas Isocyansäure HNCO). Für die Praxis ist der erreichbare Entstickungsgrad bei mässigen Schlupf von Interesse. In Tabelle 2 wurden daher die erreichbaren Entstickungsgrade bei 10 ppm Schlupf verwendet.

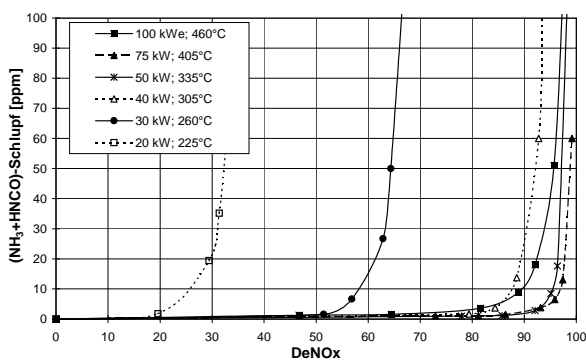


Bild 2: Performance von **Katalysator M30**
Parameter = Generatorleistung /
mittlere Katalysatortemperatur. $\text{RG} = 27'700 - 45'300 \text{ h}^{-1}$

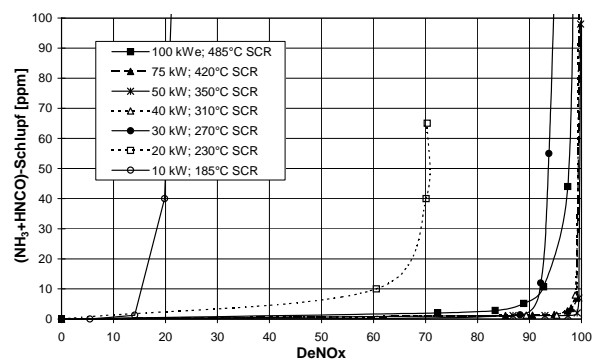


Bild 3: Performance von **Katalysator M30**
mit vorgeschaltetem Oxidationskatalysator **OX09V**; Parameter = Generatorleistung / mittlere Katalysatortemperatur. $\text{RG}_{\text{SCR}} = 27'700 - 45'300 \text{ h}^{-1}$

3.1.3. Lastwechselversuche

Mit allen vier SCR-Katalysatoren wurden anschliessend auch Lastwechselversuche durchgeführt. Auch diese Versuche wurden mit dem SCR-Katalysator allein und mit der Kombination Vorkatalysator OX09V + SCR-Katalysator durchgeführt. Die Bilder 4 und 5 zeigen stellvertretend Ergebnisse mit dem Katalysator D42.

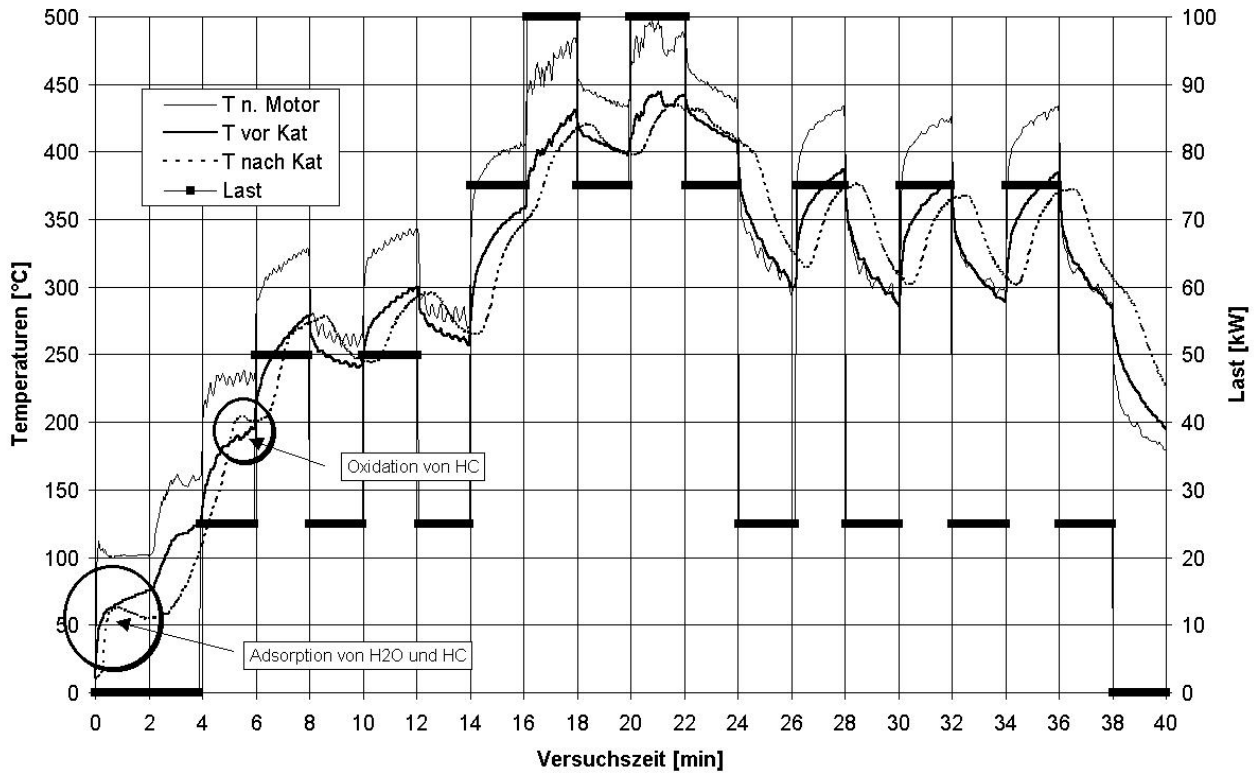


Bild 4: Last und Temperaturen mit dem Lastwechselprogramm "mittelschnell" nach einem Kaltstart des Motors. Katalysator D42

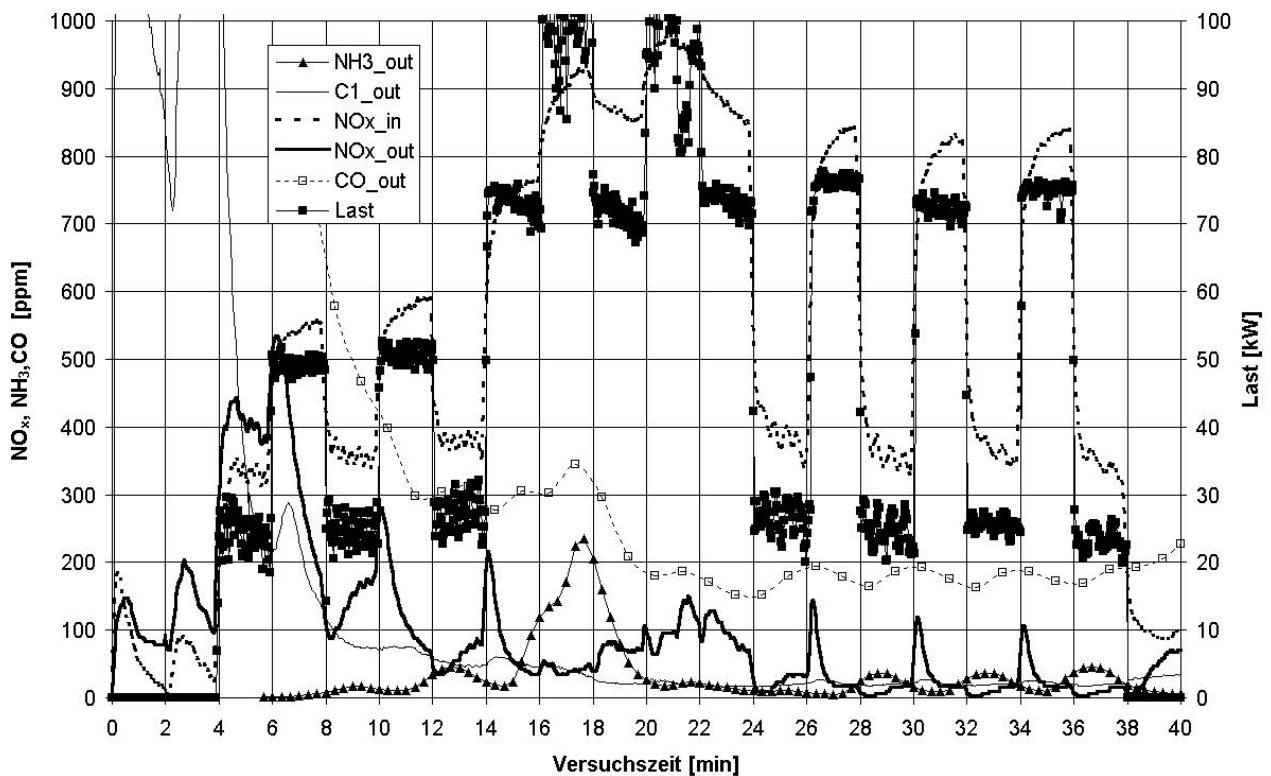


Bild 5: Lastwechselversuch V3: D42; Kaltstart

Die Versuche wurden mit dem früher entwickelten Lastwechselprogramm "mittelschnell" durchgeführt, welches Lastwechselintervalle von zwei Minuten aufweist. Bild 4 zeigt die entsprechenden Lasten und Temperaturen für einen Kaltstart. Nach einer Aufwärmphase mit Lastwechseln zwischen 25 und 50 kW folgt ein Hochlastteil mit Lastwechseln zwischen 75 und 100 kW und einem anschliessenden Teil mit grösseren Lastwechseln zwischen 25 und 75 kW. Der Unterschied im Temperaturverlauf zwischen einem Kaltstart und einem Warmstart ist gering. Auf Grund früherer Erfahrungen haben wir die minimale Eindüstertemperatur (T nach Kat) auf 200°C gesetzt; diese wird nach einem Kaltstart sogar etwas früher als nach einem Warmstart erreicht (Gründe: schlechterer Wirkungsgrad und dadurch höhere Abgastemperaturen bei gleicher Sollleistung, Exothermien auf dem Katalysator). Bemerkenswert sind zwei schnelle Temperaturanstiege nach SCR-Katalysator nach einem Kaltstart, welche nur von stark exothermen Reaktionen auf dem Katalysator stammen können. Der erste Temperaturanstieg erfolgt unmittelbar nach dem Motorstart und lässt sich durch Adsorption von Wasser und Kohlenwasserstoffen auf dem kalten Katalysator und der damit verbundenen Freisetzung von Adsorptionswärme erklären. Die zweite exotherme Reaktion setzt bei ca. 150°C ein und lässt die Temperatur nach Katalysator schnell auf knapp über 200°C ansteigen. Sie übersteigt dabei die Eintrittstemperatur um rund 20°C . Hervorgerufen wird sie durch die beginnende Oxidation von adsorbierten Kohlenwasserstoffen. Mit vorgeschaltetem Oxidationskatalysator wird bei einem Kaltstart nur ein kleiner Teil des Anfahrstosses an Kohlenwasserstoffen abfangen, so dass diese Effekte dort ebenfalls sichtbar werden und der Temperaturverlauf sehr ähnlich ist.

Die Harnstoffdosierung erfolgte wie früher nach einem Kennfeld in Funktion der Last ($\approx \text{NO}_x$ -Massenfluss) und der Katalysatortemperatur (\approx Aktivität). Die entsprechenden Werte waren vorgängig in stationären Versuchen ermittelt worden. Aus der gemessenen Last wird zuerst eine Dosierung für 100% DeNO_x berechnet, welche anschliessend mit der Katalysatoraktivität, gegeben durch die aktuelle Temperatur, korrigiert wird.

Bild 5 zeigt die gemessenen Emissionswerte von NO_x , NH_3 , CO und Kohlenwasserstoffen (als C1) nach Katalysator sowie NO_x vor Katalysator. Erwähnenswert sind die sehr hohen Werte von Kohlenwasserstoffen während der ersten etwa 6 Minuten. Ab etwa 6 Minuten sieht man eine Spitze von CO, die durch die beginnende Oxidation der adsorbierten Kohlenwasserstoffe entsteht. Ab etwa 6 Minuten ($\approx 200^{\circ}\text{C}$) wird auch mit der Dosierung von Harnstofflösung begonnen; die Abnahme von NO_{x_out} ist die Folge. Eine deutliche Ammoniakspitze von ≈ 230 ppm entsteht als Folge der Lasterhöhung von 25 auf 75 und 100 kW nach 17.5 Minuten. Die späteren Lastwechsel zwischen 25 und 75 kW ab Minute 22 verursachen nur noch vergleichsweise kleine Ammoniakspitzen, da nun die mittleren Temperaturen des Katalysator deutlich höher sind und entsprechend weniger Ammoniak eingespeichert ist.

Aus den integrierten Werten von NO_x vor und nach Katalysator wurde ein mittlerer Entstickungsgrad berechnet. Ebenso wurde die integrierte Emission von NO_x und NH_3 nach Katalysator berechnet. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt, die auch die entsprechenden Ergebnisse für die anderen Katalysatoren enthält.

Sieht man einmal vom Metallträgerkatalysator M16 ab, dessen Herstellung offensichtlich nicht optimal war, ergeben sich bei den anderen drei Katalysatoren recht ähnliche Ergebnisse. Beim Vergleich der mittleren erreichten Entstickungsgrade sollte zusätzlich auch die Höhe der mittleren Ammoniakemission (in ppm oder g/kWh) berücksichtigt werden, weil Dosierschwankungen der Dosiereinheit verhindern, dass jeder Versuch mit der gleichen mittleren Ammoniakemission durchgeführt werden kann. Demzufolge zeigen Versuche mit hoher mittlerer Ammoniakemission einen etwas geringeren mittleren Entstickungsgrad und umgekehrt. Im Kaltstartversuch und ohne Vorkatalysator zeigen die drei Katalysatoren

D42, K69 und M30 Entstickungsgrade zwischen 76 und 83 % und im Warmstart zwischen 80 und 88 %. Die Verbesserung durch den Vorkatalysator ist nicht enorm; sie scheint v.a. bei den Beschichtungskatalysatoren K69 und M30 signifikant zu sein, da bei fast gleichem mittlerem Ammoniak schlupf das mittlere DeNO_x um bis zu 8 Prozentpunkten verbessert wird. Die Verringerung des DeNO_x beim Vollkatalysator D42 durch den Vorkatalysator ist wohl eher scheinbar, da bei diesen Versuchen offensichtlich auch weniger Reduktionsmittel dosiert wurde (deutlich geringerer mittlerer NH₃-Schlupf). Würde dieser Versuch mit Vorkatalysator nochmals mit etwas höherer Dosierung wiederholt, würden sich wohl ebenfalls leicht höhere Entstickungsgrade im Vergleich zum reinen SCR-Katalysator ergeben.

Tabelle 3: Ergebnisse der Lastwechselversuche für die vier SCR-Katalysatoren, jeweils mit und ohne vorgeschalteten Oxidationskatalysator

Katalysator, Versuchsbezeichnung	DeNO _x %	NO _x		NH ₃ out			Ø T nach Kat. °C
		in g/kWh	out g/kWh	g/kWh	Ø ppm	Spitze ppm	
D42, Kaltstart:							
D42	83	8.3	1.4	0.18	33	235	299
OX09V + D42	81	7.7	1.5	0.03	6	31	303
D42, Warmstart:							
D42	88	8.1	1.0	0.12	22	113	310
OX09V + D42	87	7.7	1.0	0.02	4	16	313
K69, Kaltstart:							
K69	76	8.7	2.1	0.09	18	112	294
OX09V + K69	81	8.1	1.5	0.06	12	66	306
K69, Warmstart:							
K69	80	8.7	1.7	0.04	7	26	303
OX09V + K69	88	7.8	1.0	0.04	8	32	316
M16, Kaltstart:							
M16	66	7.5	2.5	0.07	13	58	312
OX09V + M16	65	7.6	2.7	0.02	4	17	313
M16, Warmstart:							
M16	69	7.4	2.3	0.04	8	34	328
OX09V + M16	85	7.7	1.1	0.02	4	8	323
M30, Kaltstart:							
M30	77	7.7	1.8	0.20	40	205	301
OX09V + M30	79	7.2	1.5	0.18	36	217	306
M30, Warmstart:							
M30	86	7.5	1.1	0.10	20	73	322
OX09V + M30	89	7.1	0.8	0.08	15	59	317

Es ist angebracht, hier einige Bemerkungen zur oft kritisierten Ammoniakemission des Verfahrens zu machen. Betrachtet man die Ammoniakspitzen, so zeigen die vorliegenden Messungen Werte bis zu 235 ppm. Betrachtet man dagegen die mittlere Ammoniakemission, so liegen die Werte zwischen 4 und 40 ppm entsprechend Werten zwischen 0.02 und 0.2 g/kWh. Verglichen mit einer durchschnittlichen Verminderung von NO_x um

etwa 7 g/kWh ergibt sich ein Faktor von Faktor von 35 bis 350. Die Entfernung von 35 bis 350 NO_x-Molekülen verursacht also lediglich die Emission von 1 NH₃-Molekül, ist also ein sehr effektiver Prozess. Wie weiter unten noch gezeigt wird, lässt sich die vergleichsweise grosse Ungenauigkeit der Reduktionsmitteldosierung durch eine Messung von NO_x/NH₃ und Aufschaltung einer Regelung noch weiter verbessern.

Da die aktive Masse beim Vollkatalysator D42 etwa fünf Mal grösser ist als bei den Beschichtungskatalysatoren, erwartet man hier auch entsprechend höhere Ammoniakspitzen. Dies wurde aber nun nicht beobachtet, wie insbesondere die gemessenen Ammoniakspitzen bei M30 belegen. Die Ursache hierfür ist wohl in der Tatsache zu suchen, dass der Vollkatalysator auch eine entsprechend höhere Wärmekapazität aufweist. Diese führt bei einem Lastwechsel dazu, dass sich der Katalysator langsamer erwärmt und damit auch die Desorption von Ammoniak verzögert über eine längere Zeit erfolgt.

3.2. Versuche auf dem Dieselprüfstand BEULE bei Liebherr Machines Bulle SA

3.2.1. Versuchsaufbau

Motorenprüfstand "BEULE": Der Dieselmotor wurde auf einem Motorenprüfstand mit hydraulischer Bremse aufgebaut. Bild 6 zeigt schematisch den Versuchsaufbau. Der verwendete Motor Liebherr D926 TI-E A2 ist ein 6-Zylinder-Dieselmotor mit Turbolader und Ladeluftkühler mit einem Hubvolumen von 9.96 l. Die maximale Leistung von 275 kW wird bei einer Drehzahl von 1900 U/min. erreicht. Der Motor wird über sein serienmässig eingesetztes Steuergerät betrieben. Auf diesem wurden vorgängig die Parameter zur Einhaltung der EURO 2 Grenzwerte geladen (7 g NO_x/kWh, 0.15 g Partikel/kWh). Die Messung des Rohabgases ergab 6.5 g NO_x/kWh.

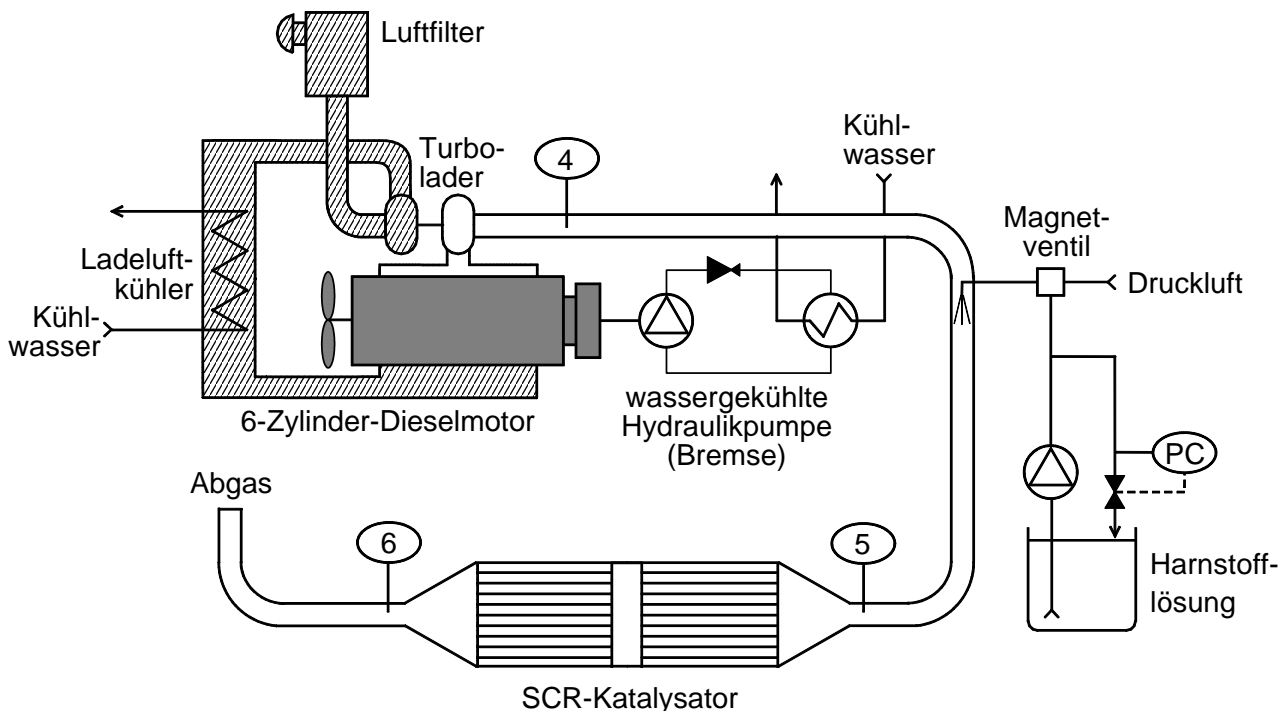


Bild 6: Prüfstand „Beule“ bei Liebherr Machines Bulle SA

SCR-System: Die Hauptkomponenten des SCR-Systems sind die Dosiervorrichtung für Harnstofflösung (32.5 %) und der SCR-Katalysator. Bei der Dosiervorrichtung handelt es sich um einen modifizierten Prototyp von Bosch. Die pro Zeiteinheit eingespritzte Harnstoffmenge kann durch ein pulsweitenmoduliertes Magnetventil verändert werden.

Es wurden Untersuchungen mit einem Vollkatalysator (D45) und einem beschichteten Katalysator (M90) durchgeführt, wobei in beiden Fällen ein Katalysatorvolumen von etwa dem doppelten Hubvolumen eingesetzt wurde, welches in ein leicht modifiziertes Schalldämpfergehäuse eingebaut wurde. Während dafür beim Schichtkatalysator zwei grosse Module von 32.5 cm Durchmesser in Serie eingesetzt werden konnten, waren im Falle des Vollkatalysators acht kleinere Monolithe in Parallelschaltung erforderlich. Die Eigenschaften der beiden Katalysatoren sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tabelle 4: Spezifikationen der Katalysatoren D45 und D90

Katalysatorbezeichnung:	D45	M90
Typ:	Vollkatalysator	Schichtkatalysator
Träger:	-	Metall
Aktivmasse:	TiO ₂ / WO ₃ / ca. 3% V ₂ O ₅	TiO ₂ / WO ₃ / ca. 2.5%V ₂ O ₅
Herkunft:	Frauenthal	PSI-Eigenentwicklung
Zelldichte: [Zellen/inch ²]	300	400
Öffnung: [mm]	1.06	
Steg: [µm]	330	50 + (2 · 35)
Monolithdimensionen:		
Eintritt: (Durchmesser) [mm]	146	325
Länge [mm]	150	120
Anordnung:		
Anzahl Monolithe x Lagen	8 x 1	1 x 2
Katalysatorvolumen [l]	19.6	19.9
Aktive Masse: [kg]	ca 15	2.8

Prüfstandsteuerung & Datenerfassung: Zur Steuerung/Regelung des Prüfstands und zur Datenerfassung wurde ein Echtzeitrechensystem von dSPACE eingesetzt. Dieses empfängt folgende Messsignale:

- Drehzahl, Temperatur und Druck vor Motor, Volumen der eingespritzten Dieselmengen (berechnet); alle ab Steuergerät des Motors.
- Temperaturen und Drucke im Luft-/Abgaspfad und die Feuchtigkeit der Ansaugluft.
- Die Konzentrationen von NO und NO_x vor und nach Katalysator. Als "langsames" Messgerät kam ein Tecan CLD 502 zum Einsatz. "Schnelle" Messungen wurden mit einem Cambustion fNO400 durchgeführt, wobei ein Kanal zusätzlich mit einem NCC400 ausgerüstet worden ist. Nach Katalysator wurde zudem ein NO_x-Sensor (NGK-Siemens) eingesetzt.
- Das Gewicht der eingespritzten Harnstofflösung wird mittels Waage erfasst, die Ammoniakkonzentration nach Katalysator mit dem am PSI entwickelten nasschemischen Analysator.

Ab dem dSPACE –System werden folgende Aktoren angesteuert:

- Ein Hydraulikventil im Kreislauf der hydraulischen Bremse, zur Vorgabe der Drehzahl.
- Dem Steuergerät des Motors wird ein Drehzahlsollwert übergeben.
- Der Pulsbreitenmodulator der Harnstoffeindüsung wird vom Sollwert für den Massenfluss an Harnstofflösung angesteuert.

Wegen Limitierungen durch die hydraulische Bremse – insbesondere kann das abgenommene Drehmoment nicht unter ein Schleppmoment von ca. 200 Nm gesenkt werden – können ESC und ETC nicht exakt, aber hinreichend genau abgefahren werden.

Die Steuerung/Regelung von Motor, Bremse und SCR-System verarbeitet die Signale ab Motorsteuergerät, die Temperaturmessungen vor und nach Katalysator und die Konzentrationsmessung des NO_x -Sensors. Alle anderen Signale dienen der Überwachung des Prüfstands.

3.2.2. Stationäre Versuche

Der Motor ist auf etwa 6-7 g NO_x im ESC (European Steady Cycle) eingestellt. Zuerst wurden bei beiden Katalysatoren bei sechs festgesetzten Drehzahlen fünf bis sieben Lastpunkte angefahren und davon in bekannter Weise die Schlupf-DeNO_x-Kurven aufgenommen.

Tabelle 5 zeigt die erreichbaren Entstickungsgrade bei einem Ammoniak Schlupf von 10 ppm für die beiden Katalysatoren bei einer Drehzahl von 1590 U/min (sog. Drehzahl B im ESC). Zusätzlich ist in der Tabelle auch der Stöchiometriefaktor aufgeführt, welcher angibt, wieviele Mole reduzierender Stickstoff zur Reduktion von einem Mol NO_x verbraucht werden. Im Normalfall liegt er bei 1.0. Bei hohen Katalysatortemperaturen wird der Stöchiometriefaktor grösser als 1, da ein Teil des Ammoniaks durch Sauerstoff oxidiert wird und dadurch ein Mehrverbrauch an Reduktionsmittel resultiert. Bei Katalysatortemperaturen unterhalb 230°C nimmt der Stöchiometriefaktor ebenfalls wieder zu, da dort keine vollständige Harnstoffzersetzung mehr möglich ist und ein Teil des Reduktionsmittels als Harnstoffpolymerisationsprodukte ausgelagert wird. Die Tabelle ist so gegliedert, dass die Betriebspunkte mit ähnlichen Katalysatortemperaturen in der gleichen Zeile liegen und somit die Entstickungsleistungen der beiden Katalysatoren besser miteinander verglichen werden können.

Bei 395°C, d.h. bei mittleren Temperaturen, wird mit beiden Katalysatoren der maximale Entstickungsgrad von 99 % erreicht. Bei höheren Temperaturen nimmt der mögliche Entstickungsgrad wieder etwas ab, bei 480°C sind es aber immer noch 95%, oberhalb 520°C noch rund 80%. Bei den höchsten Temperaturen ist der Ammoniakmehrverbrauch (Stöchiometriefaktor) beim D45 etwas grösser als beim M90, was auf Grund der grösseren Masse und Schichtdicke des Vollkatalysators zu erwarten ist. Die Stärke des Vollkatalysators zeigt sich bei den tiefen Katalysatortemperaturen, wo bei 257°C noch ein DeNO_x von 96 % gemessen wurde. Beim M90 wären bei dieser Temperatur noch etwa 65 % zu erwarten. Mit dem D45 wurde zudem ein Punkt mit einer Katalysatortemperatur von nur noch 179°C ausgemessen. Der Entstickungsgrad betrug immer noch 55%. Allerdings ist bei dieser Temperatur die Harnstoffzersetzung zu Ammoniak derart unvollständig, dass der Stöchiometriefaktor vom theoretischen Wert 1.0 auf 1.9 ansteigt.

Tabelle 5: Vergleich der SCR-Aktivität von D45 und M90 bei 1590 U/min (Drehzahl B)

Katalysator D45				Katalysator M90			
Last Moment	T Kat RG	DeNOx bei 10 ppm NH ₃	Stöch. Faktor	Last Moment	T Kat RG	DeNOx bei 10 ppm NH ₃	Stöch. Faktor
263 kW 1580 Nm	522 °C 47'400 h ⁻¹	83 %	1.3	261 kW 1570 Nm	543 °C 46'300 h ⁻¹	80 %	1.1
234 kW 1407 Nm	515 °C 37'600 h ⁻¹	88 %	1.2				
198 kW 1191 Nm	480 °C 33'900 h ⁻¹	95 %	1.0	197 kW 1185 Nm	477 °C 38'000 h ⁻¹	95 %	1.0
133 kW 800 Nm	395 °C 26'900 h ⁻¹	99 %	1.0	133 kW 800 Nm	395 °C 30'500 h ⁻¹	99 %	1.0
				90 kW 540 Nm	320 °C 26'700 h ⁻¹	94 %	1.0
				67 kW 400 Nm	274 °C 24'700 h ⁻¹	82 %	1.0
67 kW 403 Nm	257 °C 21'500 h ⁻¹	96 %	1.0				
				55 kW 330 Nm	240 °C 23'300 h ⁻¹	53 %	1.0

Einen guten Überblick über die Entstickungsleistung beider Katalysatoren geben die Bilder 7 und 8, in denen der Entstickungsgrad bei 10 ppm NH₃-Schlupf in Funktion von Drehzahl und Last aufgeführt ist. Auffallend ist beim Katalysator D45 (Bild 7) der starke Einbruch der Entstickungsleistung bei der Drehzahl A bei Drehmomenten oberhalb 1300 Nm. Bei 1500 Nm sind es nur noch 70% gegenüber 85% beim Katalysator M90 (Bild 8). In diesem Bereich mit sehr hohen Katalysatortemperaturen und eher kleinen Raumgeschwindigkeiten ist M90 besser. Bei den tiefen Drehmomenten hingegen fällt der Katalysator M90 stärker ab.

Die in den Bildern 7 und 8 dargestellten Entstickungsgrade als Funktion von Drehzahl und Drehmoment gelten nur für stationäre Lastpunkte, d.h. wenn Drehzahl und Last und damit auch die zugehörigen Katalysatortemperaturen und Raumgeschwindigkeiten konstant bleiben. Die entscheidenden Grössen für die Katalysatoraktivität sind aber letztlich die Katalysatortemperatur und die Katalysatorbelastung (Raumgeschwindigkeit). Wenn der Motor transient gefahren wird und daher thermisch nie in einen stationären Zustand kommt, muss die Katalysatoraktivität von Drehzahl und Drehmoment entkoppelt werden. Besser eignet sich dann die Hinterlegung der Katalysatoraktivität in einem Kennfeld in Funktion von Katalysatortemperatur und Raumgeschwindigkeit. Diese Darstellung zeigen die Bilder 9 und 10. Gut sichtbar ist bei dieser Darstellung der stärkere Aktivitätsrückgang des Schichtkatalysators M90 bei Temperaturen unterhalb 300°C. Allerdings führt die hohe thermische Trägheit des Vollkatalysators D45 dazu, dass bei tiefen Temperaturen und kleinen Raumgeschwindigkeiten einigermaßen stationäre Werte von Ammoniak und DeNOx erst nach Zeiten von über einer halben Stunde erreicht werden. Aus diesem Grunde fällt der Unterschied zwischen den beiden Katalysatoren bei tiefen Temperaturen nicht so gross aus wie erwartet.

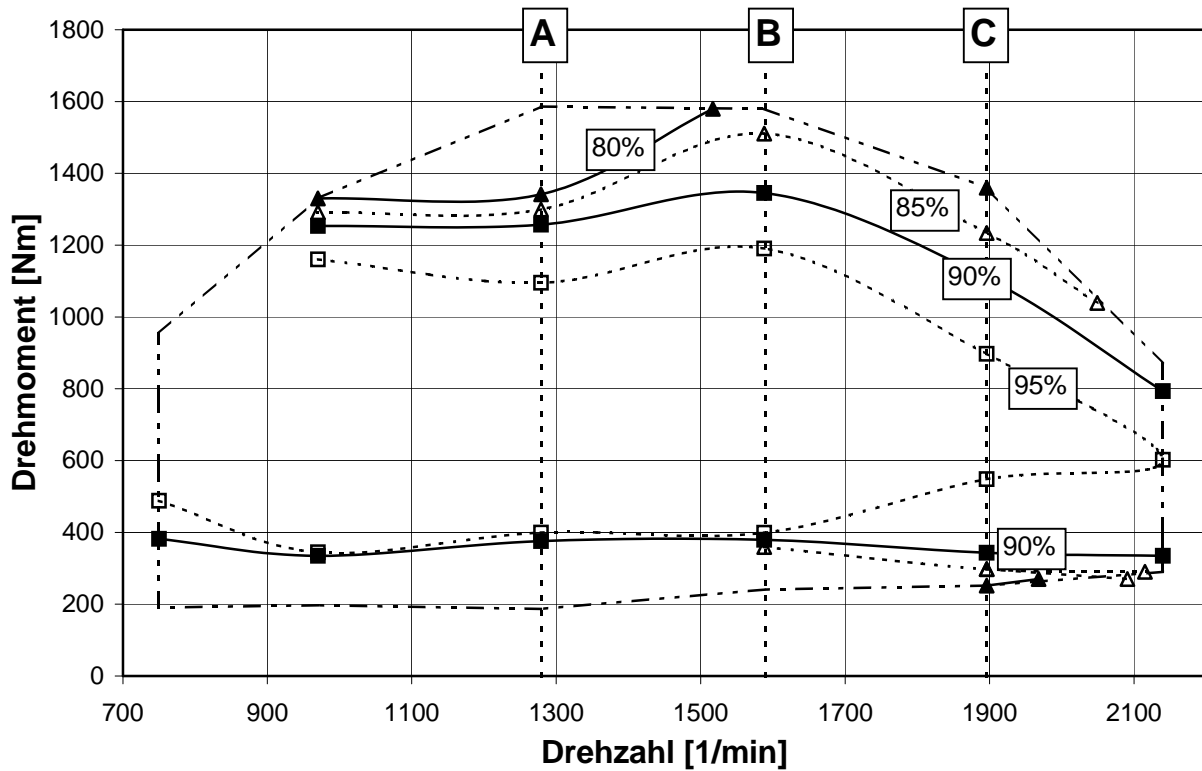


Bild 7: DeNOx [%] bei einem Schlupf von 10 ppm NH₃ in Funktion von Drehzahl und Drehmoment mit dem **Katalysator D45**.

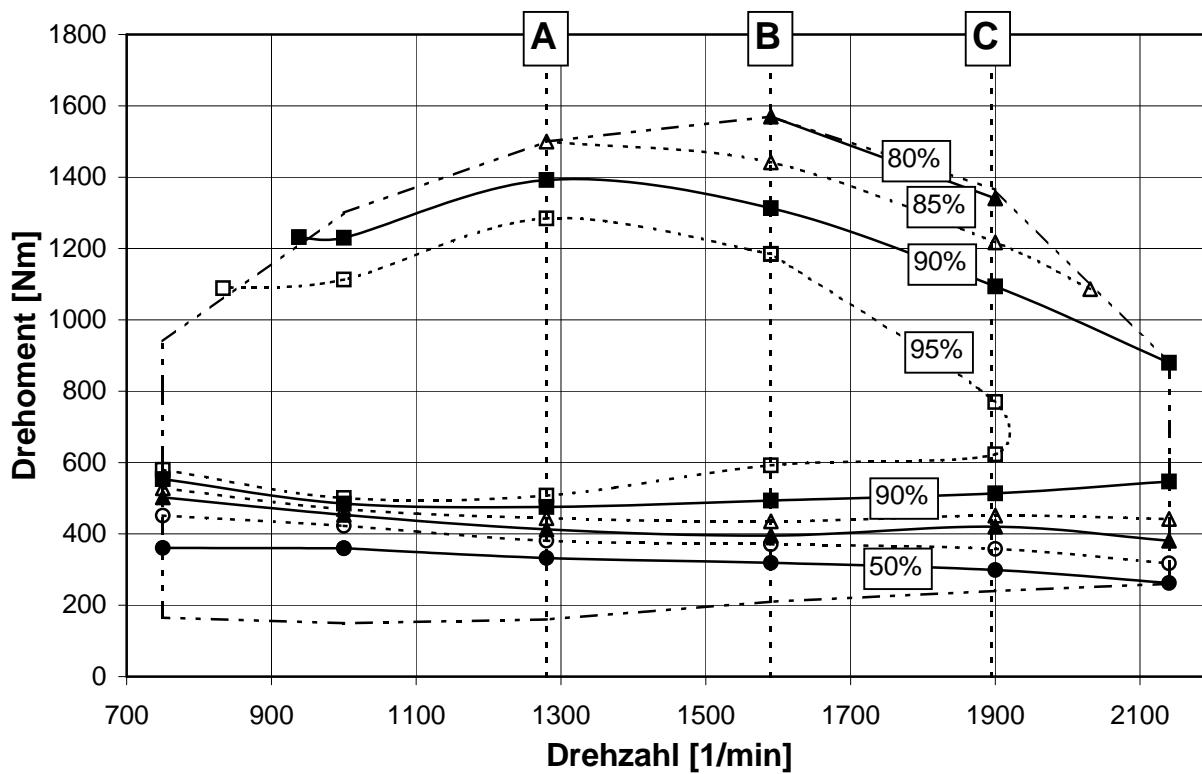


Bild 8: DeNOx [%] bei einem Schlupf von 10 ppm NH₃ in Funktion von Drehzahl und Drehmoment mit dem **Katalysator M90**.

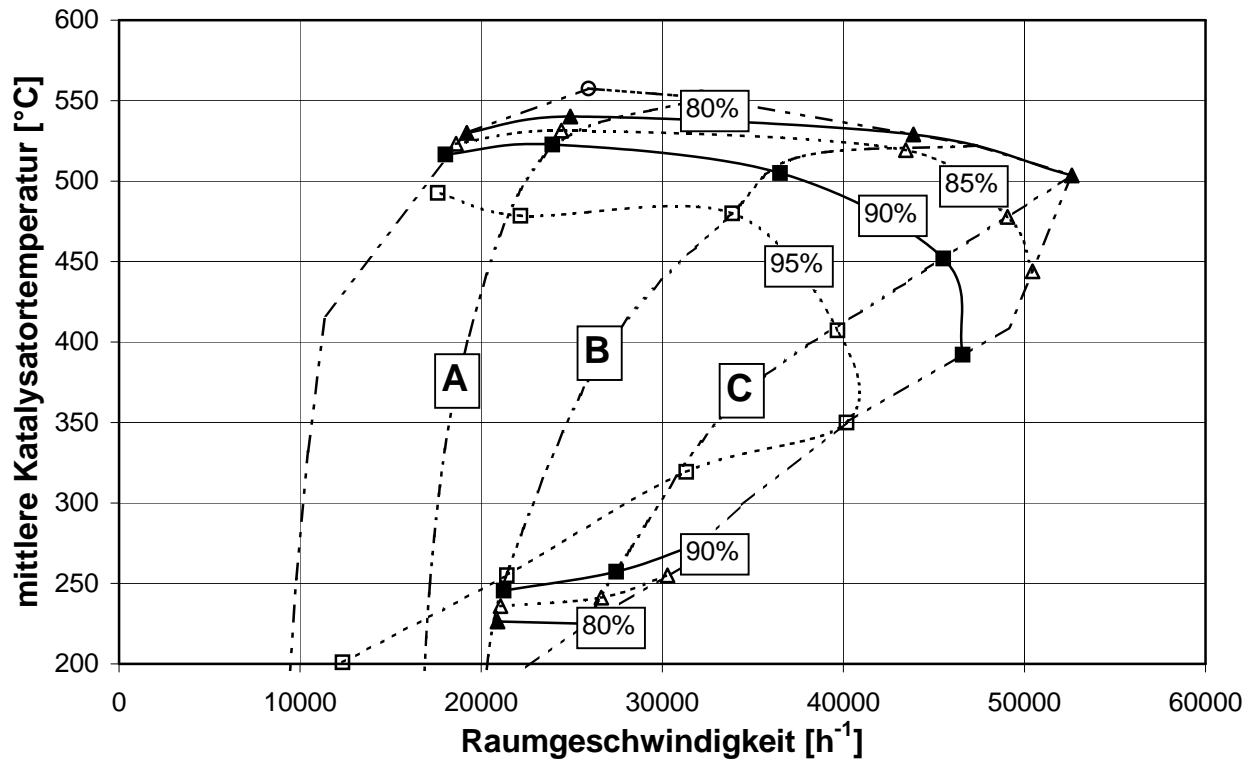


Bild 9: DeNOx [%] bei einem Schlupf von 10 ppm NH₃ in Funktion von Katalysator-temperatur und Raumgeschwindigkeit mit dem **Katalysator D45**.

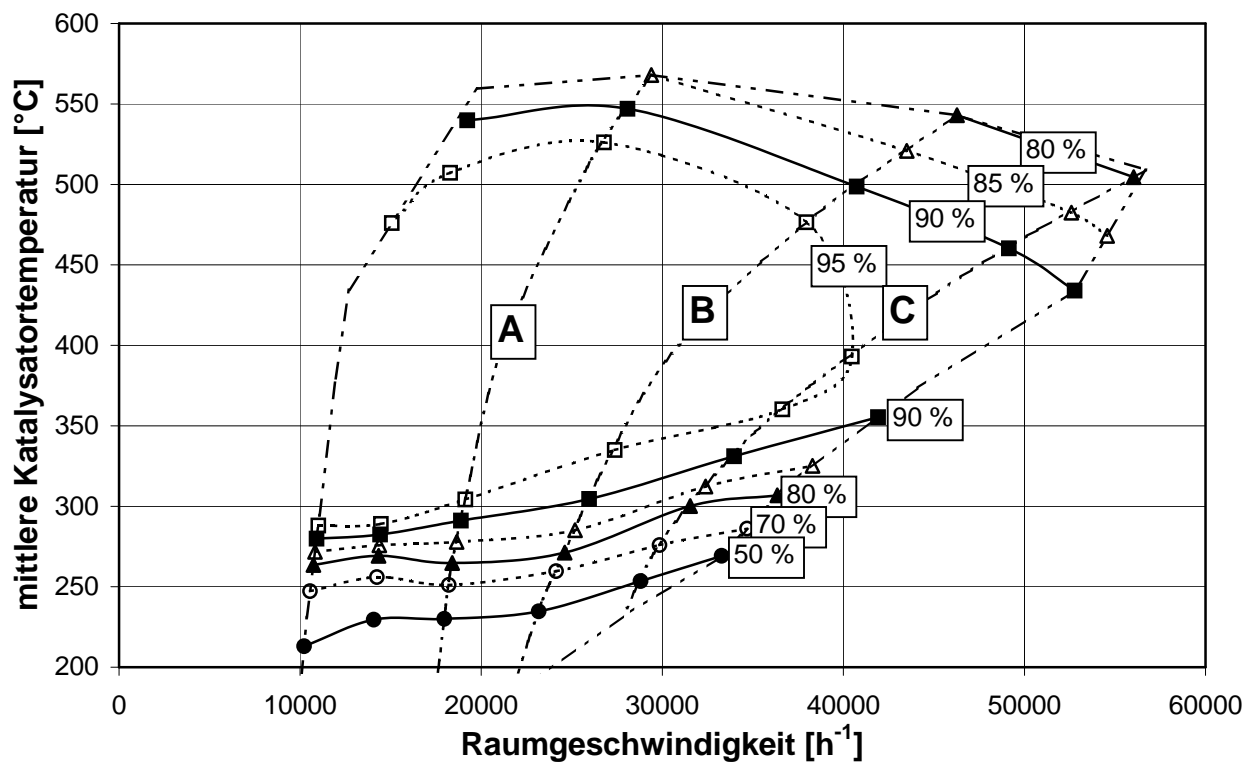


Bild 10: DeNOx [%] bei einem Schlupf von 10 ppm NH₃ in Funktion von Katalysator-temperatur und Raumgeschwindigkeit mit dem **Katalysator M90**.

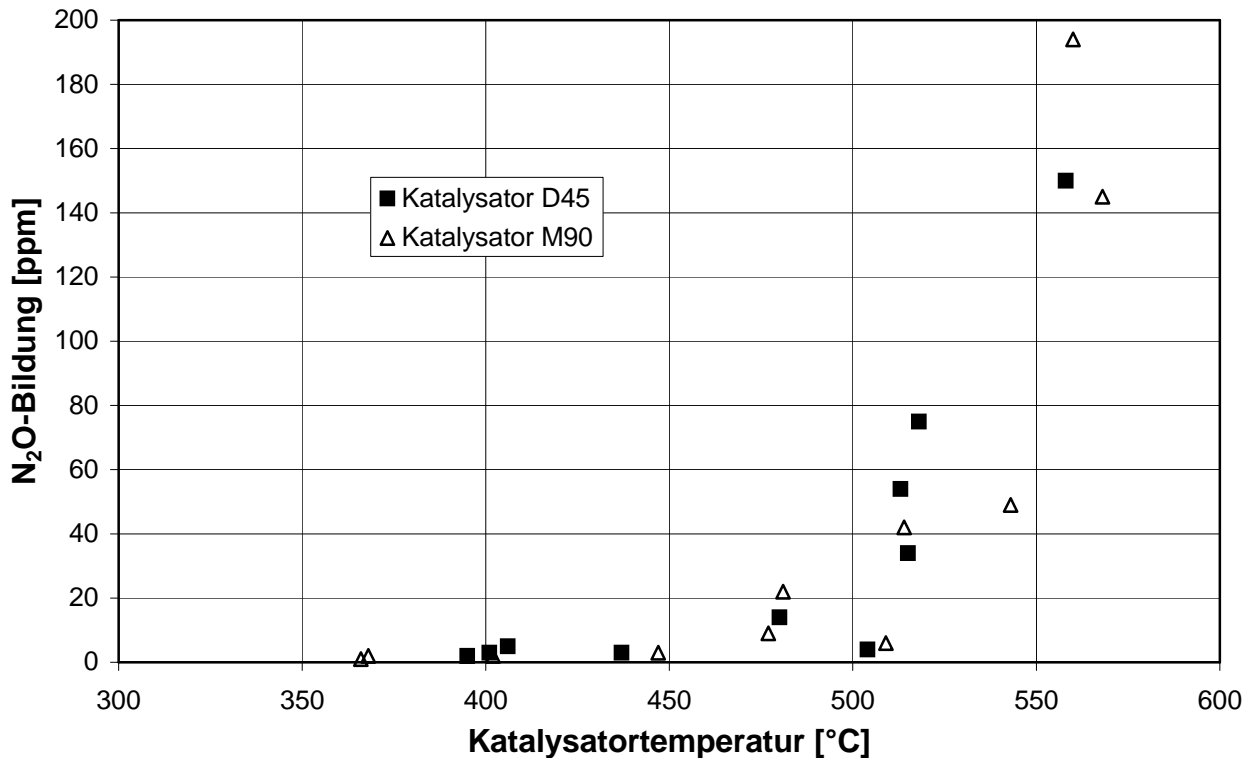


Bild 11: Lachgasbildung in Funktion der Katalysatortemperatur mit den Katalysatoren D45 und M90.

Schliesslich zeigt **Bild 11** ist die Lachgasbildung der beiden Katalysatoren für ein DeNO_x bei 10 ppm Schlupf. Bei beiden Katalysatoren ist bis 500°C die Lachgasbildung mit Werten zwischen 3 und 22 ppm tief. Bei noch höheren Katalysatortemperaturen nimmt die Lachgasbildung stark zu. Bei 520°C sind es je nach Raumgeschwindigkeit und N-Konzentration 30 bis 75 ppm. Bei der höchsten Katalysatortemperatur von 560°C steigen die Lachgaskonzentrationen auf 150 bis 200 ppm an. Rechnet man die stationär gemessenen Lachgaswerte mit dem Auswerteverfahren für den ESC-Zyklus auf einen Mittelwert hoch, so ergibt sich eine Lachgasbildung von 0.2 g / kWh. Dies entspricht einer mittleren Lachgasbildung von 20 ppm. Etwas mehr als die Hälfte dieser Lachgasmenge stammt vom Volllastpunkt bei der ESC-Drehzahl A (1280 U/min).

Zusammenfassend lässt sich folgendes sagen: Mit beiden Katalysatoren werden sehr hohe Entstickungsgrade erzielt. Bei Katalysatortemperaturen unterhalb 250°C sinkt die Katalysatoraktivität von M90 schnell auf ein DeNO_x unter 50%. Mit D45 ist in diesem Bereich unter stationären Bedingungen noch eine Entstickung von 80 bis 95% möglich. Allerdings kann es mit dem Vollkatalysator D45 bei tiefen Temperaturen und kleinen Raumgeschwindigkeiten mehr als eine halbe Stunde dauern, bis der Katalysator bezüglich DeNO_x und Ammoniak schlupf im Gleichgewicht ist. Daher sind diese hohen Entstickungsgrade in der Praxis bei Lastwechseln nicht erreichbar. Wegen seiner dünneren Katalysatorschicht bringt der Katalysator M90 seine volle Entstickungsleistung wesentlich schneller. Wie im folgenden Kapitel gezeigt wird, ergeben instationäre Versuche im ESC und ETC-Zyklus nur geringe Unterschiede zwischen den beiden Katalysatoren.

3.2.3. Instationäre Versuche

Zur Bewertung verschiedener Dosierstrategien sind drei Typen dynamischer Versuche auf dem Prüfstand gefahren worden: Ausheizversuch, ESC Zyklus und ETC Zyklus.

- Der Ausheizversuch besteht aus einem einzigen Lastsprung bei konstant gehaltener Drehzahl. Vor und nach dem Sprung wird der Motor konstant betrieben. Zu Beginn des Versuchs befindet sich der Katalysator thermisch und chemisch im Gleichgewicht, wobei über die Last die Temperatur so eingestellt wird, dass gerade entstickt werden kann, gleichzeitig aber auf der Katalysatoroberfläche eine beträchtliche Menge Ammoniak adsorbiert wird. Bei der darauffolgenden schnellen Erhitzung wird die adsorbierte Ammoniakmenge zum Teil durch die SCR Reaktion schnell verbraucht und teilweise auch in die Gasphase desorbiert. Dies kann zur unerwünschten Sekundäremission von Ammoniak führen. Die Ausheizversuche haben sich deshalb als geeignet erwiesen, um Dosierstrategien hinsichtlich ihrer Fähigkeit zum Unterdrücken von Sekundäremissionen während extremen Änderungen im Betriebszustand des Motors zu bewerten. In Bild 7 sind die zwei Ausheizversuche mit verschiedenen Dosierstrategien dargestellt. Zur Erleichterung des Vergleichs sind sie übereinandergeplottet.
- ESC Zyklus - der European Steady State Cycle – welcher zur Homologierung von Motoren verwendet wird. Gemäss Prüfungsvorschrift wird der Betriebspunkt des Motors nach 4 Minuten Leerlauf alle 2 Minuten nach vorgegebenem Muster verändert. Bei der Auswertung werden aus den gemessenen Schadstoffkonzentrationen unter Berücksichtigung des Umgebungszustands die spezifischen Emissionen berechnet, wobei nur die letzten 30 Sekunden je Betriebspunkt berücksichtigt werden. Damit werden transiente Vorgänge fast ganz vernachlässigt. In **Bild 8** ist ein typischer Entstickungsverlauf während eines ESC Zyklus dargestellt.
- Der ETC Zyklus - der European Transient Cycle - wird bei künftigen Abnahmeprüfungen ebenfalls verwendet. Wie in Bild 9 gut zu erkennen ist, ist der ETC ein hochdynamischer Zyklus. Er besteht aus drei Sequenzen von je 10 Minuten Dauer. Diese ahmen den Betrieb des Motors im Stadt-, Überland- und Autobahnverkehr nach. Bei der Berechnung der spezifischen Emissionen wird wiederum der Umgebungszustand berücksichtigt.

Die Auswertung von verschiedenen Dosierstrategien nach ihren Entstickungsleistungen und Sekundäremissionen ist in Kap 3.3 aufgeführt.

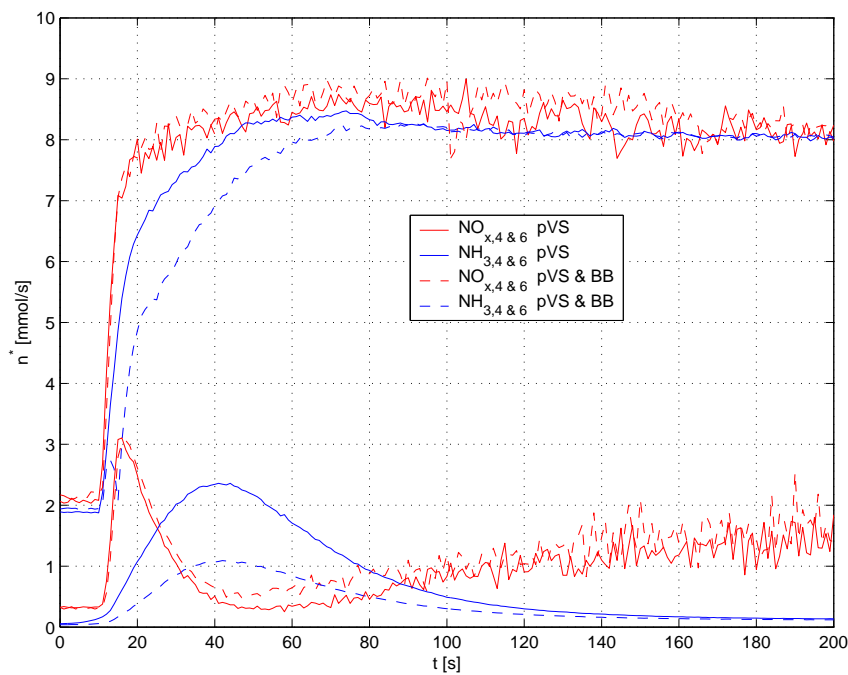


Bild 7: Primär- und Sekundäremissionen während eines Ausheizversuchs. Die ausgezogenen Linien gehören zum Versuch mit der rein statischen primären Vorsteuerung (pVS), die unterbrochenen Linien zum Versuch mit der Vorsteuerung, die den Belegungsbeobachter enthält, siehe Kapitel 3.3.

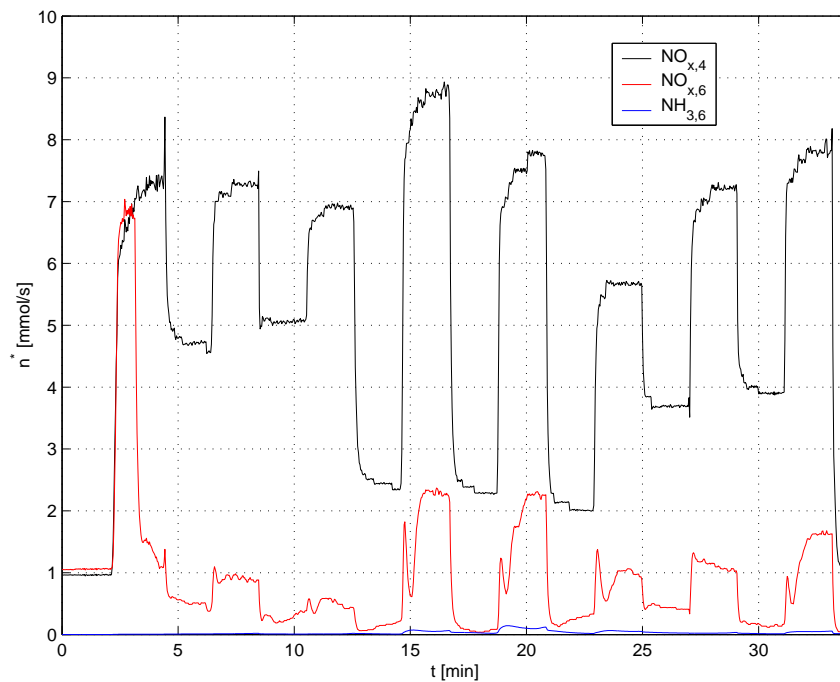


Bild 8: Primär- und Sekundäremissionen während eines ESC Zyklus.

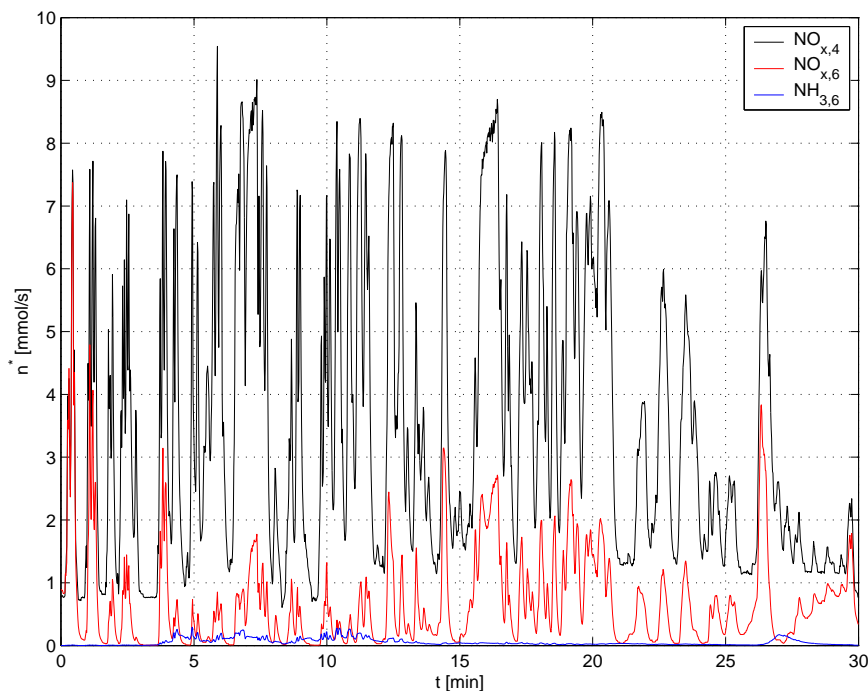


Bild 9: Primär- und Sekundäremissionen während eines ETC Zyklus.

3.3. Entwicklung von Algorithmen zur optimalen Dosierung von Harnstofflösung im Fahrbetrieb

Die eigentliche Entwicklung der Algorithmen für die Dosierung der Harnstofflösung erfolgte auf dem Prüfstand Beule bei Liebherr Machines SA in Bulle. Eine wesentliche Voraussetzung hierfür war allerdings bereits früher mit den Messreihen auf HarDi am PSI erarbeitet worden: die Ermittlung der Struktur des Katalysatormodells.

3.3.1. Modellbildung für das Katalysatorsystem auf HarDi

Bereits auf dem Prüfstand HarDi am PSI wurden zwei Messreihen mit dem Echtzeitsystem dSPACE und dem schnellen NO-Messgerät von Cambustion durchgeführt. Für die zweite Messreihe konnte zudem am IMRT ein zweiter Tecan Analysator organisiert werden, womit für die Messstellen vor und nach Katalysator Messgeräte des gleichen Typs zur Verfügung standen.

Das Hauptresultat der beiden Messreihen ist das mathematische Modell für das Abgasnachbehandlungssystem, das mit Hilfe der Messdaten erfolgreich parametrisiert werden konnte. Eine detaillierte Beschreibung ist in [15] und [16] zu finden.

Das Abgasnachbehandlungssystem auf HarDi besteht aus einem Oxi-Katalysator, der Eindüseinrichtung, und dem SCR Katalysator K69, wie in Bild 10 dargestellt. Das Katalysator-Modell ist eine Serieschaltung von vier Elementen.

- Das erste Element ist die Oxi-Zelle. Sie beinhaltet sowohl den Oxidations-Katalysator als auch die Harnstoffeindüsung und die Abgasleitung in Durchströmrichtung bis vor den SCR Katalysator.

- Das zweite bis vierte Element sind drei identische SCR-Katalysator-Zellen. Sie sind das Herzstück des Modells und bilden sowohl das thermische als auch das chemische Verhalten des SCR Katalysators ab, siehe Bild 11.

Während die erste Zelle mit Messdaten gespeist wird, erhalten die nachgeschalteten Zellen ihre Eingangsgrößen von der vorangestellten Zelle.

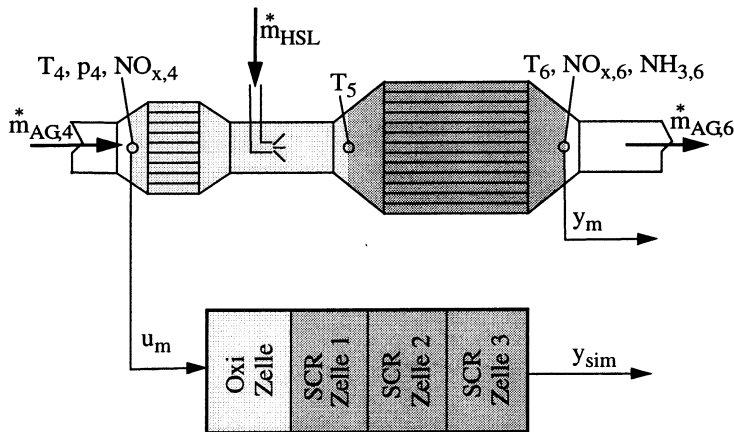


Bild 10: Darstellung des Abgasnachbehandlungs-Systems mit den Messstellen oben, unten ist die Struktur des mathematischen Modells dazu abgebildet.

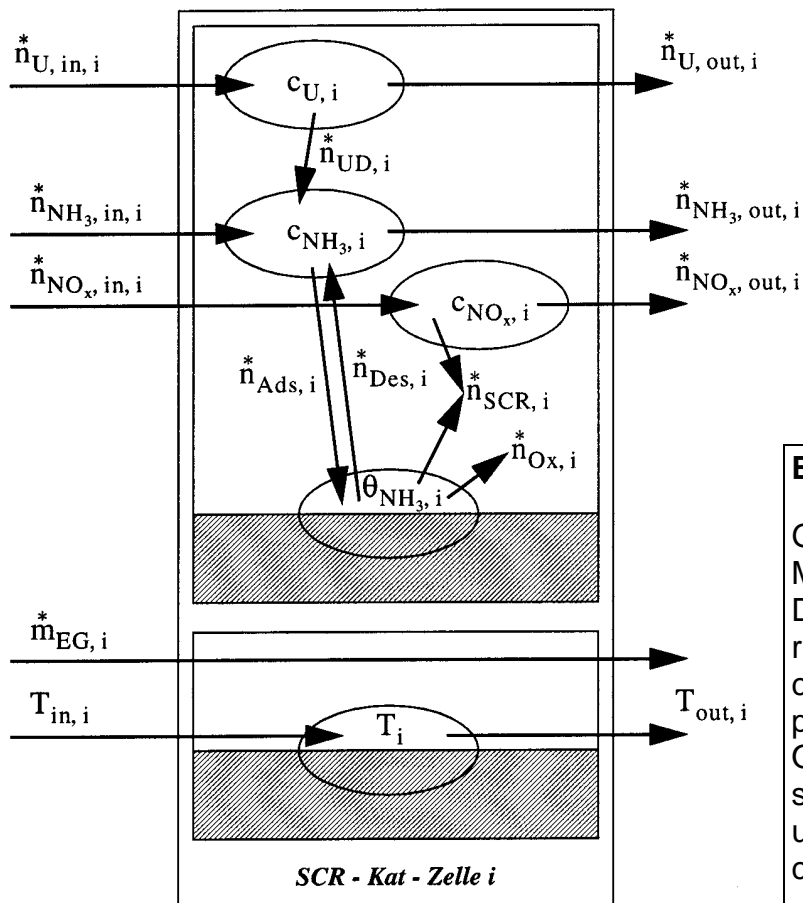


Bild 11:

Graphische Darstellung der Modellstruktur einer SCR-Zelle. Die Zelle enthält fünf Speicherelemente: vier Massenspeicher (wovon drei in der Gasphase und einer für den an die Oberfläche des SCR Katalysators adsorbierten Ammoniak) und einen thermischen Speicher.

Als entscheidend für die Modellierung hat sich der Einsatz von schnellen Messgeräten erwiesen, insbesondere zur Erfassung der NO_x -Konzentrationen. Erst damit wurde es möglich, das dynamische Verhalten aller Speicherelemente zu messen und anschliessend zu modellieren.

Ein erster Modellentwurf führte zu unausgeglichene Massenbilanzen. In der Folge kam der Verdacht auf, dass eine nicht zu vernachlässigende Menge Ammoniak im SCR Katalysator reagiert (oxidiert), ohne an der SCR teilzunehmen. Durch die Messung der NO_x Konzentrationen vor und nach Katalysatorsystem mit Tecan Analysatoren konnte die Vermutung bestätigt, und die Ammoniakoxidation anschliessend korrekt modelliert werden.

Bild 12 zeigt ein Experiment – ein Ausheizversuch –, das zur dynamischen Parameteroptimierung herangezogen wurde. Während die simulierte Temperatur nach Kat sehr gut mit der Messung übereinstimmt, sind die Abweichungen für die NO_x - und NH_3 -Stoffströme gut zu erkennen. Bei Berücksichtigung des NO_x Rohemissionsniveaus, dieses springt während des Versuchs von 1 auf über 5 mmol/s, wird hingegen deutlich, dass die Abweichungen nicht dramatisch sind. Wichtig ist neben der möglichst exakten Wiedergabe der statischen Übertragungsfaktoren insbesondere das Nachbilden der Dynamik. Das parametrisierte Modell weist diesbezüglich gute Eigenschaften auf, sowohl in den für die Parametrierung verwendeten Versuchen, als auch in der Validierung mit anderen Versuchen.

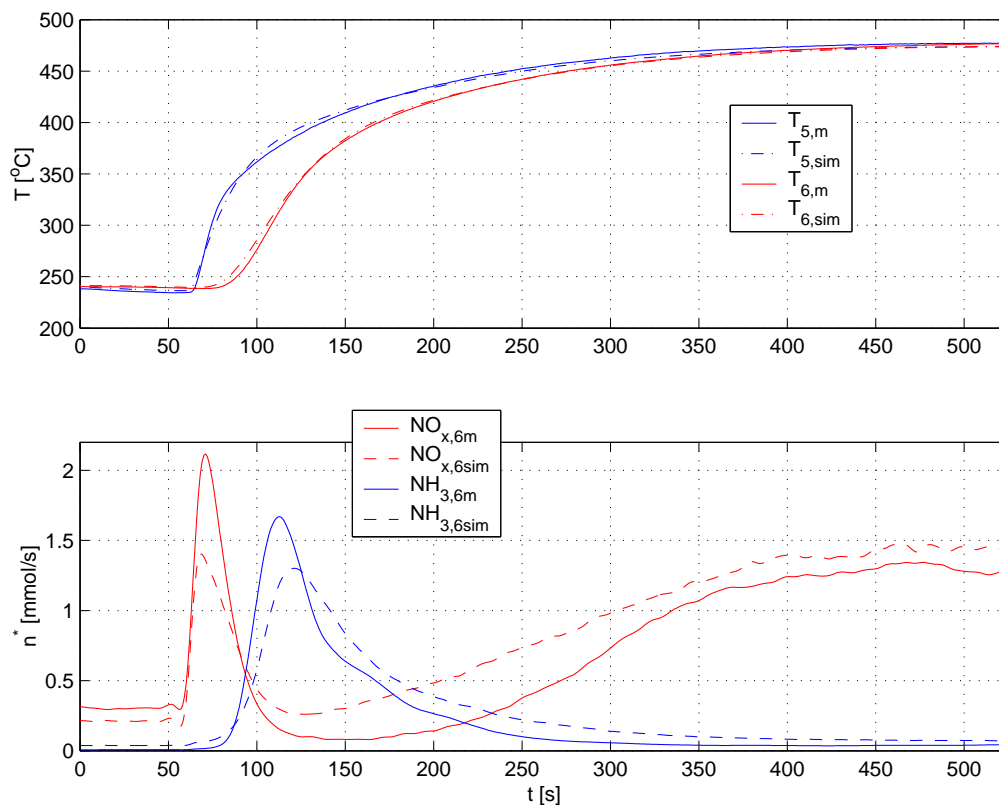


Bild 12: Vergleich von Ausheizversuch auf HarDi und Parametrierungssimulation mit dem Modell für das Katalysatormodell für Ox & K69.

Mit dem erfolgreich parametrisierten Katalysator-Modell konnten daraufhin Simulationen durchgeführt werden, um zum Beispiel zu untersuchen, wie sich verschiedene Steuer- & Regelalgorithmen auf die Entstickungsleistung auswirken.

Weiterführende Untersuchungen am Katalysator-Modell haben gezeigt, dass es möglich ist, die Ordnung des Modells drastisch zu reduzieren: Das vollständige Modell ist 17. Ordnung (entsprechend 17 Differentialgleichungen), das unbedingt Notwendige lässt sich hingegen mit einem Modell 4. Ordnung darstellen. Damit ist die Wahrscheinlichkeit, das Modell sogar als Bestandteil einer Steuerung einsetzen zu können, um einiges gestiegen.

3.3.2. Modellbildung für das Katalysatorsystem auf Beule

Mit den Daten aus der Grundvermessung des Katalysators M90 auf Beule und einigen zusätzlichen, dynamischen Messungen ist es gelungen, ein Katalysator-Modell für M90 zu generieren. Es weist die exakt gleiche Struktur auf wie das vereinfachte Modell 4. Ordnung für das Katalysatorsystem auf HarDi. Trotz dem zusätzlichen Freiheitsgrad Drehzahl – auf HarDi war die Drehzahl wegen des als Bremse eingesetzten Synchrongenerators konstant – war es möglich einen Parametersatz zu finden, so dass Simulation und Messung in einem weiten Betriebsbereich gute Übereinstimmung aufweisen.

3.3.3. Sensor und Filter für die Regelung

In einem SCR System können verschieden Fehlerquellen auftreten, siehe [14]. Die folgeschwersten dürften die fehlerhafte Abschätzung der NO_x -Konzentration im Rohabgas und Abweichungen in der Harnstoffdosierung sein. Um die Auswirkungen solcher Fehlerquellen abfangen zu können, ist eine Regelung nötig (ausser das SCR System wird sehr konservativ betrieben, was eine massive Einbusse in der Entstickungsrate mit sich ziehen würde).

Mit dem Siemens-NGK Smart NO_x -Sensor konnte ein Sensor besorgt werden, der für den Einsatz in einem Prototypen in Frage kommt. Dieser Gassensor hat die Abmessungen einer Otto-Motor Lambda-Sonde. Er misst primär NO_x , zeigt aber eine starke Querempfindlichkeit für Ammoniak. Das scheint seinen Einsatz in einer Regelung zu erschweren, wenn nicht gar zu verunmöglichen. Durch geschickte Ausnützung verschiedener Systemeigenschaften konnte aber im Laufe der Untersuchungen ein Filter für das Signal des NO_x -Sensors entwickelt werden, mit dem eine nahezu lineare Sensorkennlinie generiert werden kann. Das gefilterte Signal wird dann mit einem Sollwert verglichen und durch einen relativ einfachen Regler in Regeleingriffe transformiert. So wurde es schliesslich möglich, eine bessere Regelung zu realisieren, als dies ein NO_x -Sensor ohne Querempfindlichkeit für Ammoniak erlaubt hätte.

Bei der Filterung werden die folgenden Eigenschaften des SCR Systems genutzt, die alle in Bild 13 ersichtlich sind (in Bild 14 tritt die dritte Eigenschaft, die Signalfilterung, deutlicher hervor):

- Nach dem SCR Katalysator wird das gleichzeitige Vorkommen von NO_x und NH_3 nur bei sehr kleinen Konzentrationen beobachtet. Es kann deutlich zwischen der „mageren NO_x -Flanke“ und der „fetten NH_3 -Flanke“ unterschieden werden.
- Am NO_x -Sensor scheinen 65% des NH_3 zu NO_x zu konvertieren. Das NO_x wird anschliessend durch den Sensor gemessen.

- Rauschen schlägt in der „mageren NO_x-Flanke“ stärker durch als in der „fetten NH₃-Flanke“.

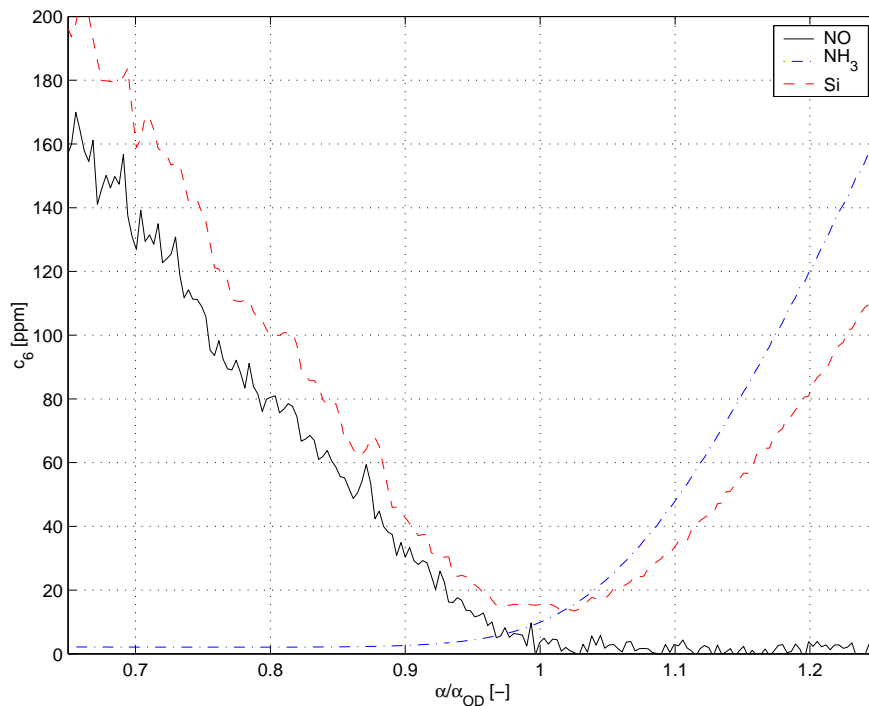


Bild 13: Darstellung der „mageren NO_x-Flanke“ (links) und der „fetten Ammoniak-Flanke“ (rechts).

Das Katalysatorsystem wird über die Harnstoffdosierung mit einem periodischen Signal angeregt, das dem Dosierwunsch aus der Vorsteuerung überlagert ist. In einem Filter wird dann die Korrelation zwischen dem Anregungssignal und dem Sensorsignal berechnet. Durch den Vergleich mit einem Schwellwert lässt sich anschließend feststellen, ob in der „mageren NO_x-„ oder der „fetten NH₃-Flanke“ gemessen wird. Wenn nun der NH₃-Ausstoß als NO_x-Mangel interpretiert wird kann aus diesen Informationen ein gefiltertes NO_x-Signal generieren werden, das eine fast lineare Kennlinie hat, wie in Bild 14 gut zu sehen ist. Diese ist geeignet, entweder den Mangel oder aber den Überschuss an Reduktionsmittel auf der mageren bzw. auf der fetten Seite zu quantifizieren.

Die Filterung versagt bei tiefen und sehr hohen Katalysatortemperaturen. Zum Glück hat sich herausgestellt, dass die Fenster in den Testzyklen, während denen das Verfahren funktioniert und ein verlässliches Messsignal ermittelt werden kann, breit genug sind, um die NO_x-NH₃ Messung und damit auch die Regelung durchführen zu können.

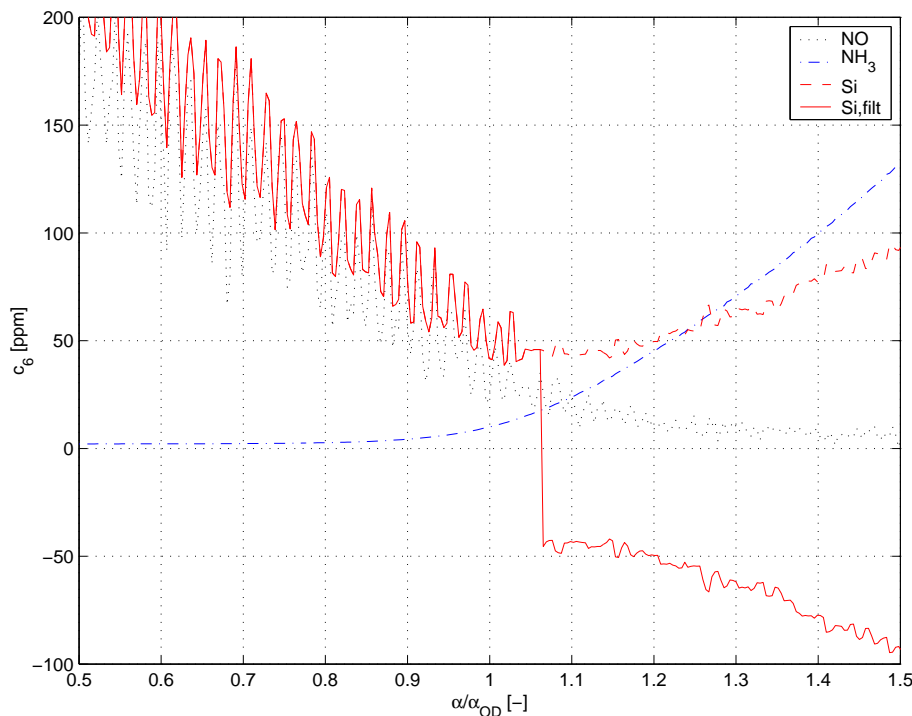


Bild 14: Durch die Auswertung des NO_x-Signals lässt sich feststellen, ob in der NO_x- oder der NH₃-Flanke gemessen wird. Dies lässt sich schliesslich in eine fast lineare Sensorkennlinie umsetzen.

3.3.4. Entwicklung der Dosierstrategien

Die einfachste, „feldtaugliche“ Dosierstrategie besteht aus der primären Vorsteuerung (pVS) und der Regelung. Die primäre Vorsteuerung enthält im Wesentlichen ein stationär vermessenes Kennfeld, das die Information enthält, wieviel Harnstofflösung als Funktion von Katalysatortemperatur und Raumgeschwindigkeit dosiert werden soll. Das Vorfilter zur Generierung des Sollwerts für die Regelung enthält analog das Kennfeld mit der Angabe, welche NO_x-Konzentration nach Katalysator im stationären Fall erwartet wird. Der Regler ist ein einfaches PI-Element.

Um in dynamischen Versuchen nicht zu viel NH₃ zu emittieren ist es sinnvoll, eine modellbasierte Vorsteuerung einzusetzen. Entweder wird dabei das Modell in einem Belegungsbeobachter (BB) eingebaut, wie in Bild 15 dargestellt, oder das Modell als ganzes wird invertiert und als Vorsteuerung (VS) eingesetzt:

- Der Belegungsbeobachter rechnet laufend die Temperatur und die im SCR Katalysator gespeicherte Menge NH₃ nach, um gegebenenfalls, wenn die berechnete Menge einen von Katalysatortemperatur und Raumgeschwindigkeit abhängigen Maximalwert übersteigt, die Sollvorgabe für die Harnstoffdosierung zu reduzieren.
- Bei der Modellinversion lässt sich zum Beispiel der Modellausgang NH₃-Konzentration konstant auf 10 ppm setzen und die dafür benötigte Menge Harnstofflösung, bisher ein Modelleingang, neu als Ausgangsgrösse der Vorsteuerung ausgeben. Gleichzeitig kann das bisher statische durch ein modellbasiertes Vorfilter ersetzt werden.

Allen Strategien vorangestellt ist die Datenaufbereitung (DA). Sie berechnet mit der volumetrischen Pumpe-Formel den Abgasmassenstrom, die mittlere Katalysatortemperatur, und enthält ein einfaches, dynamisches Modell für die NO_x -Konzentration im Rohabgas.

Eine detaillierte Beschreibung der Regelstrategie mit Belegungsbeobachter ist in [17] zu finden.

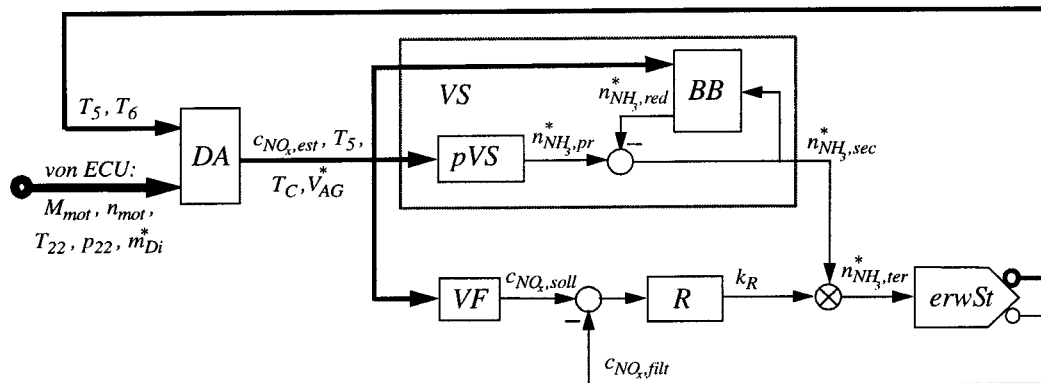


Bild 15: Regelkonzept für das SCR Katalysatorsystem.

Mit den oben beschriebenen Regelstrategien lassen sich in ESC und ETC Zyklen ohne spezielle Vorkonditionierung des Abgasnachbehandlungssystems die spezifischen NO_x -Emissionen um je 82% reduzieren. Der mittlere NH_3 Schlupf kann dabei unter 10 ppm gehalten werden.

Durch Vorkonditionieren, d.h. Aufheizen des SCR Systems und Beladen des SCR Katalysators mit NH_3 vor dem Zyklus (dies ist gemäss den Normen über die Prüfverfahren explizit erlaubt), kann die Entstickungsleistung sogar auf 87% gesteigert werden, ohne den NH_3 Schlupf wesentlich zu erhöhen. Einige typische Ergebnisse für ESC und ETC Zyklen mit Vorkonditionierung sind in den Tabellen 6 und 7 aufgeführt.

Mit zwei Beobachtungen lässt sich zeigen, dass der Regler seiner Aufgabe gewachsen ist und die Auswirkungen der diversen Fehlerquellen meistern kann:

- In Kaltstartversuchen wurden im ETC Zyklus Entstickungsraten von 75% erreicht. Dabei wurde mit kaltem Prüfstand und „blind“ gestartet, das heisst der Regler ist zu Beginn des Zyklus sehr konservativ eingestellt und muss sich den optimalen Betriebspunkt erst noch suchen.
- Die Reproduzierbarkeit der Resultate auf dem automatisierten Prüfstand in Bulle ist gut.

Im quasi-statischen ESC und im dynamischen ETC Zyklus werden ähnlich hohe Entstickungsgrade erreicht. Dies spricht für die Qualität der Vorsteuerung und letztlich des Katalysator-Modells.

Um einen zur Erfüllung der EURO II Normen eingestellten Motor auf EURO IV Niveau zu entstickern, ist eine Reduktion der NO_x -Emissionen um 50% nötig. Mit den oben beschrie-

benen Regelstrategien lässt sich das, trotz knapp ausgelegtem SCR Katalysatorsystem, mit viel Sicherheit realisieren.

Tabelle 6: Spezifische Emissionen im vorkonditionierten ESC Zyklus

	ΔNO_x [g/kWh]	$\text{NH}_{3,6}$ [g/kWh]	DeNOx [%]	$\varnothing \text{NH}_{3,6}$ [ppm]
Strategie mit BB	5.49	0.030	87.5	9.9
Strategie mit inv. Modell	5.10	0.028	89.0	9.1

Tabelle 7: Spezifische Emissionen im vorkonditionierten ETC Zyklus

	ΔNO_x [g/kWh]	$\text{NH}_{3,6}$ [g/kWh]	DeNOx [%]	$\varnothing \text{NH}_{3,6}$ [ppm]
Strategie mit BB	4.39	0.052	87.1	14
Strategie mit inv. Modell	4.24	0.030	87.0	8.2

3.4. Weiterentwicklung von Beschichtungskatalysatoren

Die bereits im Vorgängerprojekt im Rahmen der Dissertation von M. Kleemann begonnene Entwicklung von Beschichtungskatalysatoren [12] wurde weiterverfolgt. Dabei wurde das bewährte Prinzip der Gleichgewichtsadsorption von Polvanadaten aus saurer Lösung auf Titanoxid/Wolframoxid beibehalten. Die neuen Arbeiten hatten insbesondere folgende Verbesserungen zum Ziel:

- Anpassung der Rezeptur von (bisher) Cordieritträgern auf Metallträger. Hier ergab sich die grundsätzliche Schwierigkeit, auf Metallträgern ebenso aktive Katalysatoren zu erhalten wie auf Cordierit.
- Verbesserung der Reproduzierbarkeit der erhaltenen Beschichtungen.
- Erhöhung der Temperaturbeständigkeit der Katalysatoren.
- Vereinfachung des Herstellungsverfahrens, um dieses allenfalls auch in ein kommerzielles Produktionsverfahren überführen zu können.

Bild 16 zeigt beispielhaft die erzielte Verbesserung der thermischen Alterungsbeständigkeit, worin K51 die frühere Rezeptur darstellt und K99 den verbesserten Katalysator. Die Alterung erfolgte in diesem Falle über 100 Stunden bei 550°C. Härtere Alterungstests werden bei 600 und 650°C durchgeführt, wobei bei 650°C der Aktivitätsabfall nicht mehr verhindert werden kann. Die verbesserten eigenen Katalysatoren schnitten aber deutlich besser ab als gewisse kommerzielle Typen.

Im übrigen wurde zu Beginn dieses Jahres eine Kooperation mit einem namhaften Industriepartner eingegangen, welcher derartige Katalysatoren unter Inanspruchnahme unserer Erfahrungen kommerziell produzieren will (vergl. Kap.4, Ausblick).

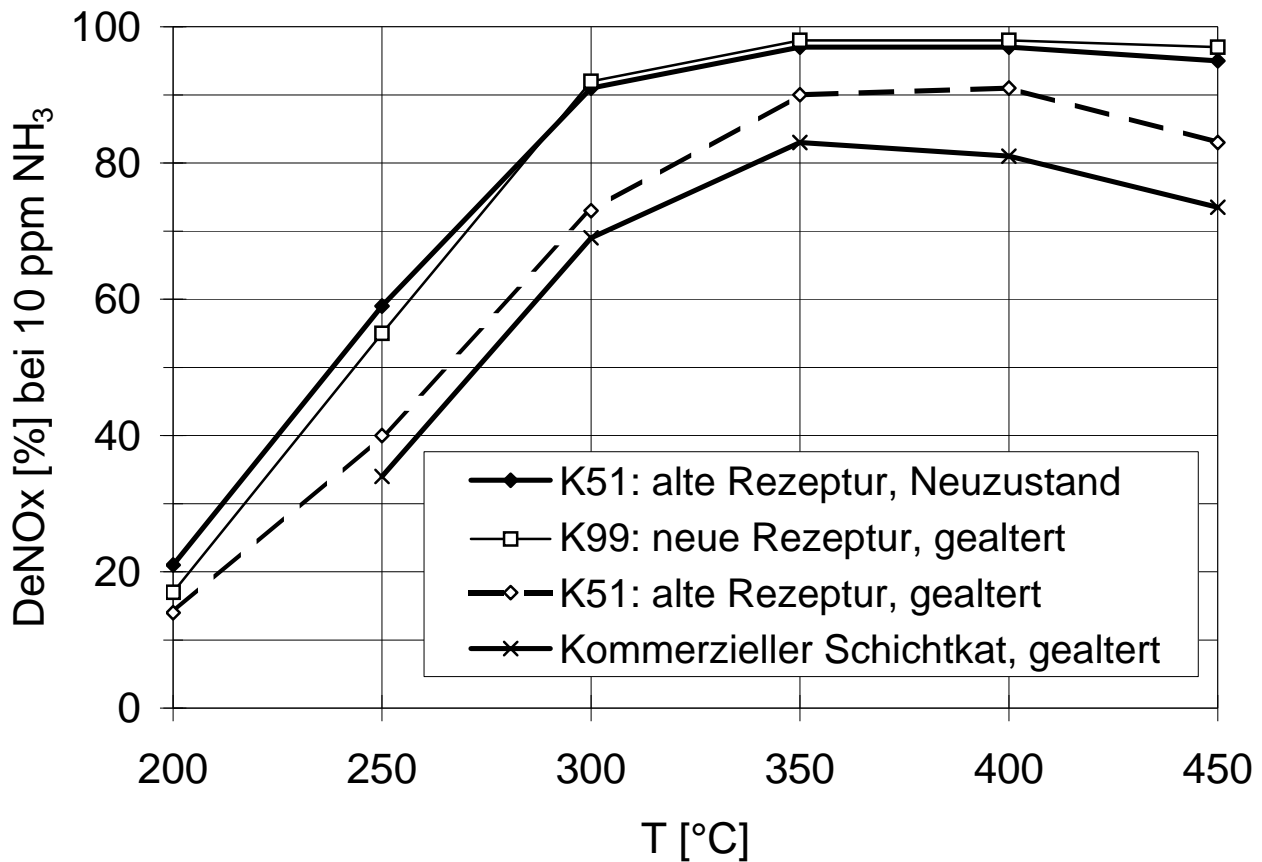


Bild 16: Entstickungsgrad bei 10 ppm NH₃-Schlupf für drei verschiedene Beschichtungskatalysatoren und Einfluss der thermischen Alterung (100 h bei 550°C)

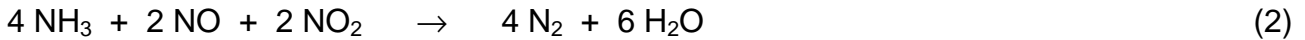
3.5 Grundlegende Untersuchungen zur Reaktion von NO/NO₂ mit Ammoniak zwecks Erhöhung des NO_x-Umsatzes bei tiefen Temperaturen

Obwohl bei der praktischen Anwendung des SCR-Verfahrens in Fahrzeugen praktisch ausschliesslich mit Harnstofflösung (32.5 %) gearbeitet wird, wurden alle grundlegenden Versuche im Labor mit Ammoniakgas gemacht. Diese Vereinfachung ist zulässig, da sich Harnstoff, wie bereits früher gezeigt, im feuchten Abgas zu Kohlendioxid und Ammoniak zersetzt. Ammoniak ist daher in jedem Fall das eigentliche Reduktionsmittel, welches die selektive Reduktion von NO_x in Gegenwart grosser Konzentrationen von Sauerstoff (O₂) erlaubt. Da die Stickoxide im Abgas in der Regel zu über 90% aus NO bestehen, erfolgt deren Reduktion nach folgender Gleichung:



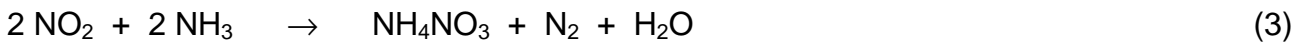
Bei tiefen Abgastemperaturen (unter etwa 250°C) wird diese sog. Standard-SCR-Reaktion für die praktische Anwendung im Fahrzeug (limitiertes Katalysatorvolumen!) erfahrungs-

gemäss zu langsam. Man hat daher in den vergangenen Jahren vermehrt die Tatsache genutzt, dass die Reaktion mit einem äquimolaren Gemisch von NO und NO₂ deutlich rascher abläuft:



Die Erhöhung des NO₂-Anteils ist verfahrenstechnisch einfach, indem das Abgas über einen platinhaltigen Oxidationskatalysator geleitet wird. Bei sehr tiefen Temperaturen, unter etwa 200°C, wurde allerdings die Auslagerung von festem oder flüssigem Ammoniumnitrat (Schmelzpunkt 170°C) beobachtet. Die vorliegenden Untersuchungen hatten zum Ziel, dessen Bildung und die damit zusammenhängenden Reaktionen genauer zu klären. Insbesondere bestand auch die Frage, zu welchen Produkten sich das im Katalysator ausgelagerte Ammoniumnitrat bei einer nachfolgenden Temperaturerhöhung wieder zersetzt. Diese Arbeiten wurden mehrheitlich im Rahmen der Dissertation von G. Madia durchgeführt und wurden in verschiedenen Veröffentlichungen dokumentiert [19 - 26].

Genaue Massenbilanzen der Edukte beim Beladen des Katalysators mit Ammoniumnitrat und der Produkte bei dessen thermischer Zersetzung haben klar gezeigt, dass bei tiefen Temperaturen folgende zusätzliche Reaktion abläuft:



In dieser Reaktion reagiert nur NO₂ mit Ammoniak, nicht NO. Je die Hälfte des verbrauchten NO₂ und NH₃ reagiert zu Ammoniumnitrat, die andere Hälfte zu N₂ und Wasser. Diese Reaktion vereinigt daher die Merkmale der SCR-Reaktion und des NO_x-Speicherkatalysators (Einspeicherung von NO_x in Form eines Nitrats). Die Ammoniumnitratreaktion wird bei Temperaturen unterhalb 200°C wichtig und verbraucht nur den NO₂-Anteil des NO_x. Sie hat im Gegensatz zu den eigentlichen SCR-Reaktionen (1) und (2) einen negativen Temperaturkoeffizienten, wird also anteilmässig mit fallender Temperatur immer wichtiger.

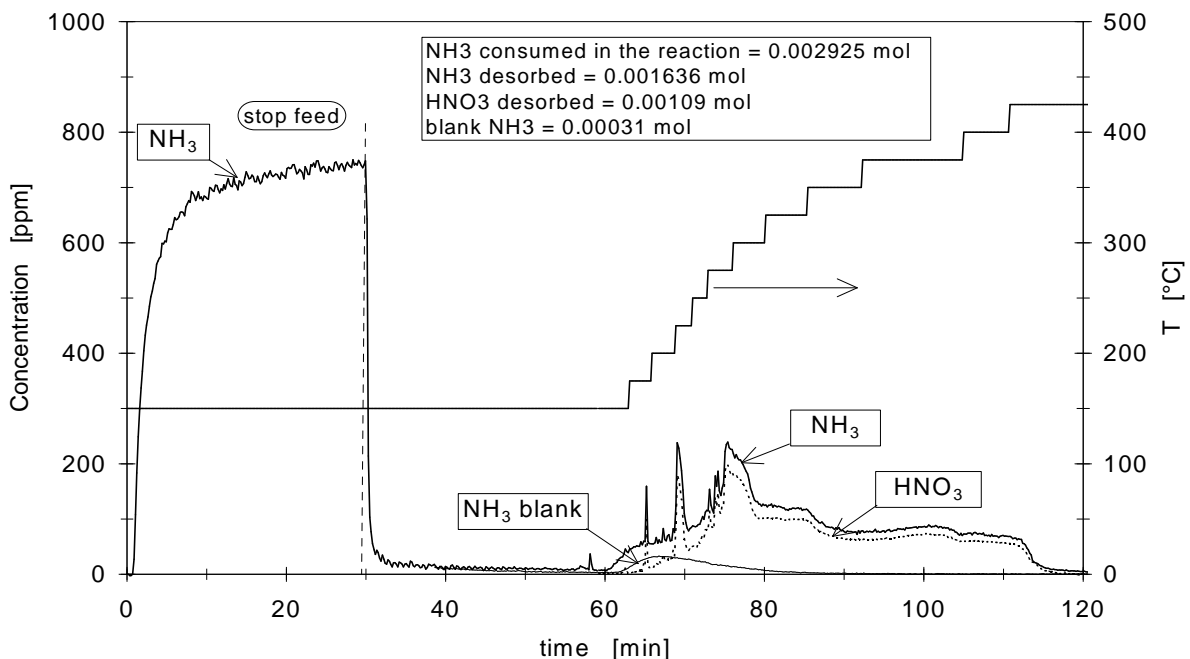


Bild 17: NH₃ und HNO₃ nach Katalysator. Erklärungen siehe Text.

Bild 17 zeigt als Beispiel einen Versuch bei 150°C mit einer monolithischen Katalysatorprobe. Während der ersten 30 Minuten wurde sie mit Modellgas (5 % H₂O, 10 % O₂, je 1000 ppm NO₂ und NH₃, Rest N₂) beaufschlagt. Es ist ersichtlich, dass während dieser Zeit die Konzentration von NH₃ nach Katalysator deutlich geringer ist, die Abnahme von NO₂ ist etwa gleich. Ammoniak und NO₂ werden daher entsprechend Gleichung (3) umgesetzt und festes Ammoniumnitrat auf dem Katalysator ausgelagert. Im nachfolgenden Teil des Experiments wird dieses Ammoniumnitrat durch Temperaturhöhung thermisch zersetzt, wobei unter diesen Bedingungen praktisch nur NH₃ und HNO₃ entsteht. Die gefundenen Mengen an NH₃ und HNO₃ entsprechen der Hälfte des eingesetzten NH₃ und NO₂, wie man es nach Gleichung (3) erwartet. Grundsätzlich kann sich Ammoniumnitrat beim Erhitzen auch zu Lachgas (N₂O) zersetzen. Dies konnte aber von uns unter den vorliegenden Bedingungen nicht gefunden werden. Lediglich in einem trockenen Modellgas (ohne die 5 % H₂O) konnten bei der thermischen Zersetzung geringe Mengen N₂O nachgewiesen werden.

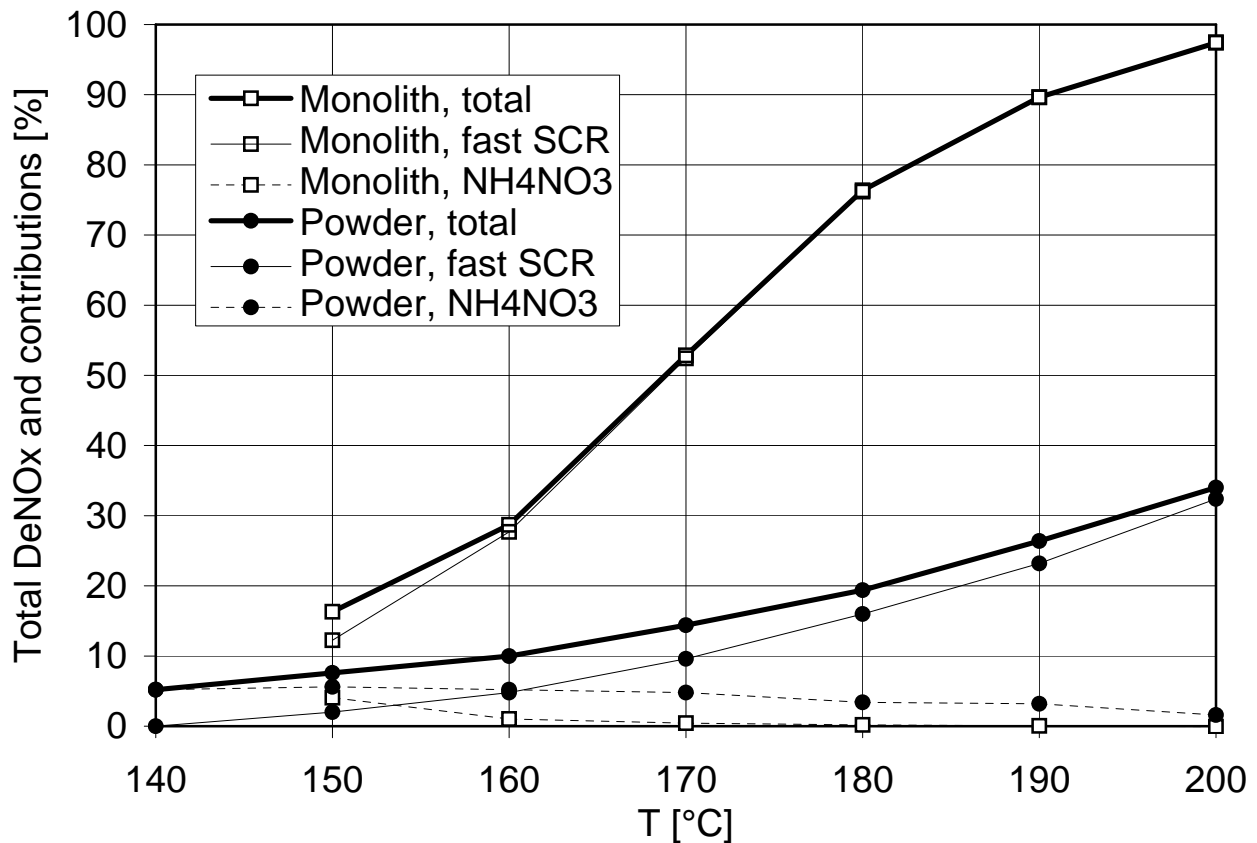


Bild 18: NO_x-Umsatz durch schnelle SCR- und Ammoniumnitrat-Reaktion an Pulver und Monolithprobe.

Das bei tiefen Temperaturen gebildete Ammoniumnitrat scheidet sich fest oder flüssig in den Poren des Katalysators aus und führt so vorübergehend zu einem Aktivitätsverlust. Gemäss Bild 18 ist auf einer pulverförmigen Katalysatorprobe die Ammoniumnitratreaktion bei 150°C praktische die alleinige Reaktion. Dieses Bild zeigt die experimentell ermittelten NO_x-Umsätze der schnellen SCR-Reaktion (2) und der Ammoniumnitratreaktion (3) sowie deren Summe für ein Gasgemisch mit äquimolaren Anteilen NO und NO₂. Deutlich ersichtlich ist die Zunahme des Umsatzes der Ammoniumnitratreaktion mit fallender Temperatur

(neg. Temperaturkoeffizient) und die deutlich höheren Umsätze auf dem Monolith, v.a. durch die schnelle SCR-Reaktion.

Durch die verschiedene Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten von (1) bis (3) tragen die drei Reaktionen je nach Temperatur mehr oder weniger zum Gesamtumsatz von NO_x bei. Zudem hat auch das Verhältnis NO_2/NO_x einen entscheidenden Einfluss. In Bild 19 sind die experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten - vereinfachend als erste Ordnung angenommen - in einem Arrheniusdiagramm dargestellt. Für die Feeds $\text{NO}-\text{NO}_2 = 1:1$ und reines NO wird über den gesamten Temperaturbereich ein ähnliches Verhalten beobachtet, indem bei tiefen Temperaturen ein konstanter Anstieg von der Geschwindigkeitskonstanten k_m besteht, welche bei den höchsten Temperaturen dann konvergieren. Völlig anders ist das Verhalten für einen Feed mit reinem NO_2 . In diesem Falle beobachtet man nur bei hohen Temperaturen einen positiven Temperaturkoeffizient von k_m , bei Temperaturen unterhalb 250°C dagegen einen negativen. Dieser negative Temperaturkoeffizient ist der Ammoniumnitratroute (3) zuzuschreiben. Der positive Temperaturkoeffizient bei hohen Temperaturen ist folgender SCR-Reaktion mit NO_2 zuzuschreiben ("NO₂-SCR"):

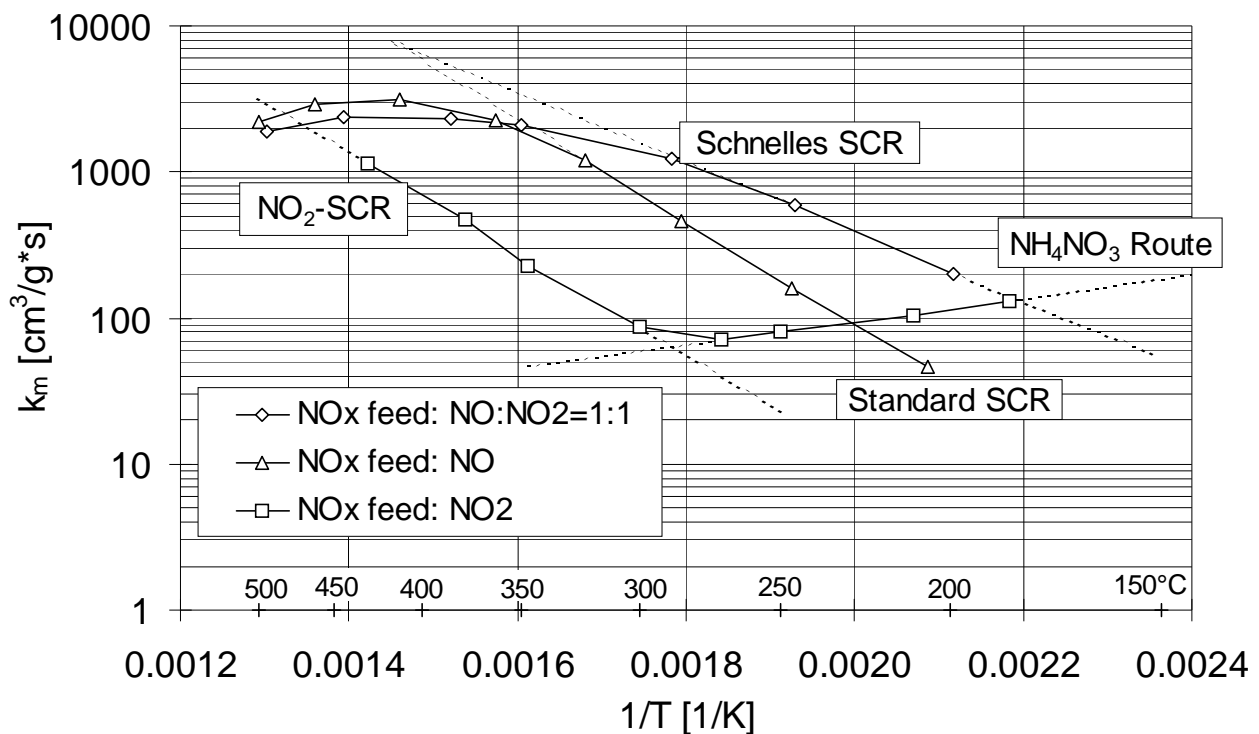


Bild 19: Die Geschwindigkeitskonstanten der vier Reaktionen im Arrheniusdiagramm

Aus Bild 19 ergeben sich folgende für die Praxis wichtige Folgerungen:

- Mit fallender Temperatur wird der Unterschied zwischen den Geschwindigkeiten der schnellen SCR-Reaktion und der Standard-SCR-Reaktion grösser. Bei 200°C ist die schnelle SCR-Reaktion etwa zehnmal rascher.
- Oberhalb 350°C konvergieren die Geschwindigkeiten der Standard und der schnellen SCR-Reaktion.

- c) Die Reaktionsgeschwindigkeit der NO₂-SCR-Reaktion ist nochmals langsamer als die der Standard-SCR-Reaktion. Aus diesem Grunde sind NO₂-Anteile über 50% im Feed zu vermeiden, da sie nur langsam reagieren.
- d) Bei sehr tiefen Temperaturen (unter ≈180°C) kann die Ammoniumnitratreaktion zum wichtigsten Reaktionspfad werden. Wegen der Auslagerung von Ammoniumnitrat und der dadurch verursachten Verstopfung von Katalysatorporen gibt es eine untere Temperaturgrenze, bei welcher der Katalysator dauernd betrieben werden kann. Diese wurde experimentell zu 180°C bestimmt.

3.6. Versuche zur Adsorption von NO und dessen Oxidation zu NO₂

3.6.1. Adsorption von NO

In einem ersten Teil wurde die Adsorption von NO und NO₂ auf verschiedenen festen Sorbentien untersucht. Die Ergebnisse sollen in zwei Publikationen und in der Dissertation von J. Després veröffentlicht werden [29-31].

Wichtigstes Ergebnis dieser Untersuchungen ist die Feststellung, dass es offenbar kein Sorbens gibt, auf welchem sich NO direkt in nennenswerten Mengen adsorbieren lässt. Sehr geringe Mengen NO konnten zwar aus trockenen Modellgasen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff (5 %) auf H-ZSM5 und Cu-ZSM-5 bei 100°C adsorbiert werden. Dabei wird aber offenbar NO vorgängig zu NO₂ oxidiert. Das letztere lässt sich dann adsorbieren.

Die weiteren Untersuchungen haben gezeigt, dass es bei Gegenwart von Wasser im Modellgas nicht mehr möglich ist, NO zu adsorbieren. Die Ursache hierfür liegt darin begründet, dass Wasser die Oxidation von NO zu NO₂ inhibiert. Dagegen lässt sich NO₂, einmal vorhanden, auf verschiedenen Sorbentien adsorbieren. Zu den untersuchten Sorbentien gehörten insbesondere verschiedene Zeolite (Na-ZSM5, H-ZSM5, Cu-ZSM-5), TiO₂ in der Anatasform, WO₃, WO₃-TiO₂, H₃PW₁₂O₄₀, TiO₂-BaO. Dabei erfolgt die Adsorption von NO₂ in der Regel unter Disproportionierung zu adsorbiertem Nitrat und NO. Z.B. erfolgt die Adsorption an Bariumoxid nach folgender Gleichung [29]:



Diese Reaktion ist weitgehend reversibel, d.h. durch die Gegenwart von NO wird das Gleichgewicht obiger Reaktion nach links verschoben und damit die Adsorption von NO₂ erschwert. Die Untersuchungen haben daher auch wichtige Erkenntnisse für die Funktionsweise des NO_x-Speicherkatalysators geliefert.

3.6.2. Oxidation von NO

Nachdem die Experimente zur Adsorption gezeigt hatten, dass nur NO₂ adsorbiert werden kann, wurden die Untersuchungen vermehrt auf die Oxidation von NO₂ gerichtet. Dies insbesondere auch deshalb, weil NO₂ das Schlüsselmolekül für praktisch alle Abgasnachbehandlungsverfahren der Zukunft darstellt: Es erlaubt die schnelle SCR-Reaktion mit N-haltigen Reduktionsmitteln, ist offenbar ein entscheidendes Zwischenprodukt sowohl bei NO_x-Speicherkatalysator wie bei HC-SCR. Schliesslich ist es auch ein derart aktives Oxidationsmittel, dass es die Russoxidation bei deutlich reduzierten Temperaturen gestattet:

Während Russ in Luft erst bei Temperaturen von etwa 550°C zündet, gelingt die kontinuierliche Oxidation mit NO₂ im CRT-System bereits bei etwa 350°C.

Die Oxidation von NO wurde an platinhaltigen Katalysatoren untersucht, welche für die NO-Oxidation mit Abstand die höchsten Aktivitäten besitzen. Ähnliche Katalysatoren werden daher heute überall dort eingesetzt, wo NO im Abgas möglichst effizient zu NO₂ oxidiert werden soll, z.B. bei CRT-Systemen oder als Vorkatalysator für Harnstoff-SCR. Es wurden verschiedene Katalysatoren hergestellt, die sich in der Art des Trägeroxids (γ -Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Aluminiumsilikate), der Art des Pt-Vorläufers und der Wärmebehandlung unterschieden. Die Proben wurden mittels BET, XRF, XPS, TEM und weiteren physikochemischen Methoden charakterisiert und ihre katalytische Aktivität für die NO-Oxidation bestimmt (Feed: 5% H₂O, 10 % O₂, 100-1500 ppm NO, Rest N₂).

Das wohl wichtigste Ergebnis dieser Arbeiten ist die bisher kaum bekannte Tatsache, dass es durch das Produkt NO₂ zu einer Aktivitätsminderung des Katalysators kommt (Selbstinhibierung). Aus diesem Grunde wird mit zunehmender Versuchsdauer eine Abnahme der NO₂-Bildung beobachtet. Aus Bild 20 ist ersichtlich, dass auch der Umsatz von NO zu NO₂ mit steigender NO-Konzentration im Modellgas nicht konstant bleibt, sondern stark abnimmt. Die Ursache dieses Effekts ist vermutlich nicht einer starken Adsorption von NO, NO₂ oder von Nitratspezies auf Platin zuzuschreiben, sondern einer Überbeladung der Platinoberfläche mit Sauerstoffatomen oder gar einer teilweisen Oxidation der Platinteilchen (Bildung von Platinoxiden). Für weitere Details und Ergebnisse dieser Untersuchungen wird auf die Dissertation von J. Després und eine weitere Publikation verwiesen [31, 32].

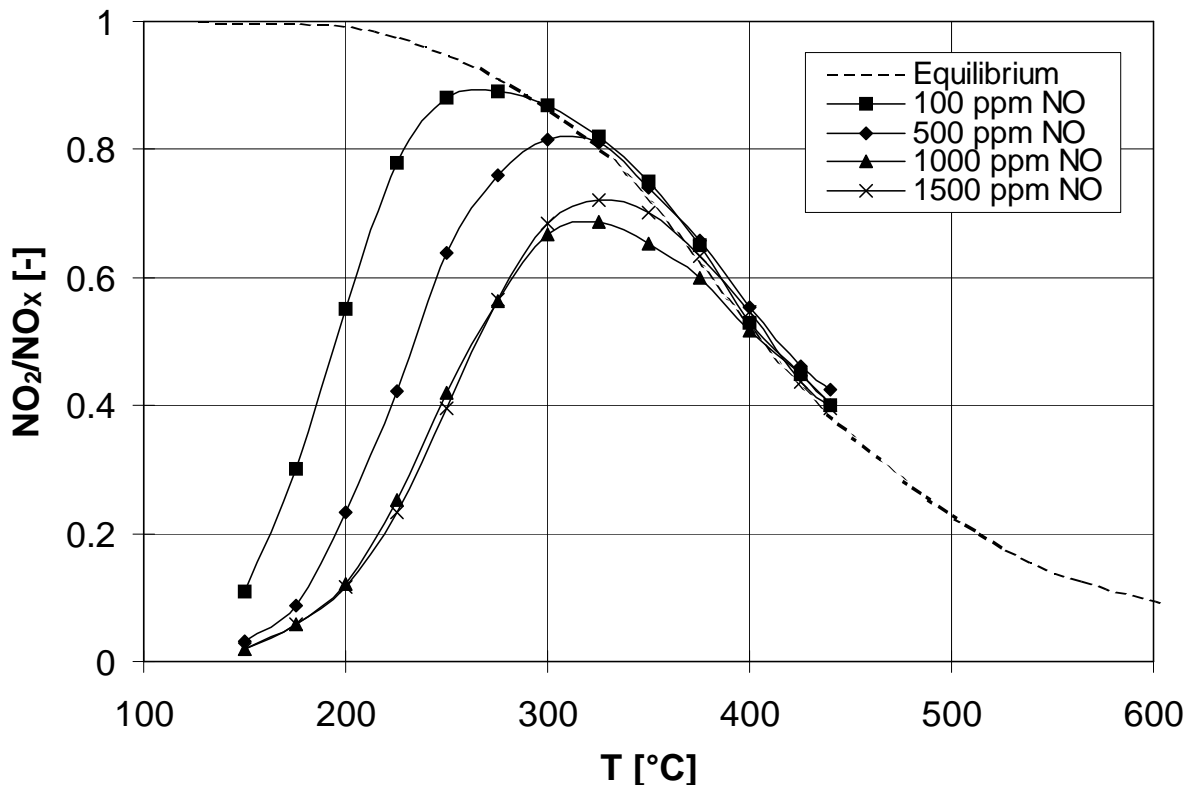


Bild 20: Einfluss der NO-Eintrittskonzentration auf den Umsatz. 0.8 g Katalysator, 150 l_N/h, 10% O₂, 5% H₂O, Rest N₂. (Katalysator: 2.5 % Pt auf SiO₂)

4. Zusammenfassung und Ausblick

Zusammen mit zwei Industriepartnern wurde ein Harnstoff-SCR-Prototyp für die Entstickung eines Mobilkrans aufgebaut. Das System weist einen einzigen SCR-Katalysator hoher volumetrischer Aktivität auf, dessen Volumen etwa dem doppelten Zylindervolumen des Dieselmotors entspricht. Für die Optimierung der Harnstoffdosierung wurden modellbasierte Steueralgorithmen entwickelt, die hohe Entstickungsgrade bei minimalem Ammoniakschlupf zum Ziele haben.

Erstmals konnte bei diesen Versuchen ein Sensor eingesetzt werden, der die simultane Messung von Stickoxid und Ammoniak nach Katalysator erlaubt. Damit ist es möglich, einer Dosiersteuerung (rasch) eine Regelung (langsam) zu überlagern. Mit dieser Verbesserung kann die DeNO_x-Leistung des SCR-Katalysators besser genutzt werden, da langfristige Veränderungen in der NO_x-Bildung des Motors und Veränderungen der Harnstoff-Dosiervorrichtung kompensiert werden können. Versuche am Beschichtungskatalysator haben ergeben, dass mit dieser Steuer-Regelstrategie auch im Dauerbetrieb Entstickungsgrade von über 80 % bei einem maximalen, mittleren Ammoniakschlupf von 10 ppm möglich sind.

In unterstützenden Laborversuchen wurden ausserdem folgende Fragen bearbeitet:

1. Anpassung einer bereits früher am PSI entwickelten Methode zur Herstellung von SCR-Beschichtungskatalysatoren auf der Basis TiO₂-WO₃-V₂O₅ von Cordierit- auf Metallträgerstrukturen. Zusätzlich wurden Aktivität und Temperaturbeständigkeit der Katalysatorbeschichtung verbessert und das Herstellungsverfahren vereinfacht.
2. Untersuchung der Reaktionen bei Anhebung des NO₂-Anteils im Abgas. Mit diesen Untersuchungen konnten einerseits wertvolle Hinweise auf den Mechanismus der schnellen SCR-Reaktion gewonnen werden sowie die wichtigen Reaktionen für die Bildung und Zersetzung von Ammoniumnitrat bei sehr tiefen Temperaturen (<200°C) geklärt werden.
3. In einer ergänzenden Dissertation (die aus PSI-eigenen Mitteln finanziert wurde) wurden die Adsorption und Oxidation von NO experimentell untersucht. Ziel dieser Untersuchungen war die Erweiterung des Temperaturbereichs der SCR-Reaktion zu tieferen Temperaturen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Bau eines einfachen SCR-Systems für die mobile Anwendung technisch realisierbar ist und dass mit einem solchen System die kommenden EURO 4/5 Grenzwerte für NO_x erreicht werden können. Hochaktive Katalysatoren, wie sie erst in diesem Projekt verfügbar waren, sind dazu eine wichtige Voraussetzung. Ebenso sind optimal angepasste Steueralgorithmen erforderlich, um die Leistungsfähigkeit der Katalysatoren voll ausnützen zu können. Soll diese optimale Ausnutzung der Leistungsfähigkeit des Katalysators zudem über lange Betriebszeiten garantiert sein, ist eine NO_x/NH₃-Messung nach Katalysator und eine kombinierte Steuerung/Regelung der Harnstoffdosierung erforderlich.

Da Liebherr Machines Bulle SA in der Zwischenzeit eine Kooperation mit MAN Nutzfahrzeuge vereinbart hat, ist fürs erste keine Fortführung der Entwicklungsarbeiten zu Harnstoff-SCR im Rahmen eines neuen BFE-Projekts vorgesehen. Das PSI hat vor kurzem ebenfalls neue Kooperationen mit zwei Industriepartnern aus dem Bereich Umweltkatalyse

begonnen. Damit wird dem PSI die Möglichkeit gegeben, sein Wissen über die Eigenschaften und die Herstellung hochaktiver Beschichtungskatalysatoren in die industrielle Entwicklung einzubringen und weiter zu vervollkommen.

Literatur

- [1] M. Koebel, M. Elsener, T. Marti: Reduzierung von Stickoxiden in Abgasen mittels Harnstoff. Schlussbericht zum BEW-Projekt EF-FOS (89)002 (1994). PSI-Bericht Nr. 94-20
- [2] M. Koebel, M. Elsener, M. Kleemann: Reduzierung von Stickoxiden in Abgasen mittels Harnstoff. Schlussbericht zum BEW-Projekt Ref. Nr. 55061 (1999).
- [3] M. Shelef: Selective Catalytic Reduction of NO_x with N-Free Reductants. Chem. Rev. **95** (1995), 209-225
- [4] M. Misono: Catalytic reduction of nitrogen oxides by bifunctional catalysts. Cattech **3** (1998), 53-69
- [5] H. Bosch, F. Janssen: Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides. Catal. Today **2** (1988), 369-532
- [6] M. Koebel, M. Elsener, T. Marti: NO_x-Reduction in Diesel Exhaust Gas with Urea and Selective Catalytic Reduction. Combust. Sci. and Tech. **Vol. 121** (1996), 85-102

- [7] N. Takahashi et al: the new concept 3-way catalyst for automotive lean-burn engine: NOx storage and reduction catalyst. Proc. 1st World Congress on Environmental Catalysis, Pisa, 1.-5. Mai 1995, 45-48
- [8] S. Brandt et al: Entwicklungsfortschritte bei NOx-Adsorber-Katalysatoren für magerbetriebene Ottomotoren. Kraftfahrwesen und Verbrennungsmotoren - 3. Stuttgarter Symposium. 23.-25. Februar 1999, 83-99
- [9] G. Fränkle et al.: „SINOx, The Exhaust Gas Purification System for Trucks“, 18. Int. Wiener Motorensymposium, 24.-25. April 1996
- [10] E. Jacob, G. Emmerling, A. Döring, U. Graf, M. Harris, B. Hupfeld: NOx-Verminderung für Nutzfahrzeugmotoren mit Harnstoff-SCR-Kompaktsystemen (GD-KAT). 19. Intern. Wiener Motorensymposium. 07.-08.05.1998, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 12, Nr. 348, Bd. 1, 366-86
- [11] E. Jacob: Neue Verfahren der Abgasnachbehandlung für verbrauchs- und partikeloptimierte Dieselmotoren: Oxidation vor Reduktion. Berichte zur Energie- und Verfahrenstechnik, Heft 99.1, 541-561(1999) Editor: A. Leipertz
- [12] M.P. Kleemann: Beschichtung von Cordierit-Wabenkörpern für die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden. Ph.D. Thesis, ETH Zürich, November 1999
- [13] R. van Helden, M. van Genderen, M. van Aken, R. Verbeek; Engine Dynamometer and Vehicle Performance of a Urea SCR-System for Heavy-Duty Truck Engines, SAE Society of Automotive Engineers, 2002-01-0286
- [14] Q. Song, G. Zhu: Model-based Closed-loop Control of Urea SCR Exhaust Aftertreatment System for Diesel Engine, SAE Society of Automotive Engineers, 2002-01-0287

Publikationen

- [15] C. Schär, M. Elsener, C. Onder, H. P. Geering: Control Strategies for the DeNOx System of a Mobile Application, Proceedings of FISITA 2002, World Automotive Congress, Helsinki, Finnland, Juni 2002
- [16] C. Schär, C. Onder, H. P. Geering: Mean-value model of the SCR system of a mobile application, Proceedings of the 15th TRIENNIAL WORLD CONGRESS of the INTERNATIONAL FEDERATION OF AUTOMATIC CONTROL, Barcelona, Spanien, July 2002
- [17] C. Schär, C. Onder, H. P. Geering, M. Elsener: Control of the Urea SCR Catalytic Converter System for a Heavy Duty Mobile Diesel Application. SAE Technical Paper Series 2003-01-0776 (to be published)
- [18] C. Schär: Control of the Urea SCR Catalytic Converter System for a Heavy Duty Mobile Diesel Application, Dissertation ETHZ, 2003
- [19] M. Koebel, M. Elsener, G. Madia, "Reaction Pathways in the Selective Catalytic Reduction Process with NO and NO₂ at Low Temperatures", Ind. Eng. Chem. Res. **40** (2001), 52-59

- [20] M. Koebel, M. Elsener, G. Madia, "NO_x-Verminderung in Dieselaabgasen mit Harnstoff-SCR bei tiefen Temperaturen", *Motortechn. Zeitschrift* **62/2** (2001), 166-175
- [21] M. Koebel, M. Elsener, G. Madia, "Selective catalytic reduction of NO and NO₂ at low temperatures", *Catal. Today* **73** (2002), 239-247
- [22] M. Koebel, G. Madia, M. Elsener, " Selective catalytic reduction of NO and NO₂ at low temperatures", PSI Scientific Report Annex V (2000), 56-7
- [23] M. Koebel, G. Madia, F. Raimondi, A. Wokaun, "Enhanced Reoxidation of Vanadia by NO₂ in the fast SCR Reaction", *J. Catal.* **209** (2002), 159-165
- [24] G. Madia, M. Koebel, M. Elsener, A. Wokaun, "Side Reactions in the Selective Catalytic Reduction of NO_x with Various NO₂ Fractions", *Ind. Eng. Chem. Res.* **41** (2002), 4008-4015
- [25] G. Madia, M. Koebel, M. Elsener, A. Wokaun, "Side Reactions in the Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃", PSI Scientific Report Annex V (2001), 62-3
- [26] G. Madia, M. Koebel, M. Elsener, A. Wokaun, "The Effect of an Oxidation Precatalyst on the NO_x Reduction by Ammonia SCR", *Ind. Eng. Chem. Res.* **41** (2002), 3512-3517
- [27] G. Madia, M. Elsener, M. Koebel, F. Raimondi, A. Wokaun, "Thermal stability of vanadia-tungsta-titania catalysts in the SCR process", *Appl. Catal. B* **39** (2002), 181-190
- [28] M. Koebel, M. Elsener, G. Madia, "Recent Advances in the Development of Urea-SCR for Automotive Applications", SAE Technical Paper Series 2001-01-3625
- [29] J. Despres, M. Koebel, O. Kröcher, M. Elsener, A. Wokaun, "Adsorption and desorption of NO_x on BaO/TiO₂", *Appl. Catal., B.*, submitted
- [30] J. Despres, M. Koebel, O. Kröcher, M. Elsener, A. Wokaun, "Adsorption and Desorption of NO and NO₂ on Cu-ZSM-5", *Microporous and Mesoporous Materials*, submitted
- [31] J. Després: "....", Thesis ETHZ 2003.
- [32] J. Després, M. Koebel, M. Elsener, A. Wokaun, Investigation of the Oxidation of NO over Platinum Catalysts, PSI Scientific Report 2001, Vol. V, 64-5

Jahresberichte

M. Koebel: Projekt NO_x-Reduktion mit Harnstoff SCR. Jahresbericht zu Handen des BfE 1999.

M. Koebel: Projekt NO_x-Verminderung bei mobilen Dieselmotoren mittels Harnstoff-SCR. Jahresbericht zu Handen des BfE 2000.

M. Koebel: Projekt NO_x-Verminderung bei mobilen Dieselmotoren mittels Harnstoff-SCR. Jahresbericht zu Handen des BfE 2001.