

Thermische Zersetzung von Festharnstoff für mobile SCR-Katalysatoranwendungen

Vom Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik
der Technischen Universität Kaiserslautern
zur Verleihung des akademischen Grades

„Doktor-Ingenieur“ (Dr.-Ing.) genehmigte

Dissertation

von Diplom-Ingenieur
Andreas Herr

Tag der mündlichen Prüfung: 01.12.2004

Dekan: Prof. Dr.-Ing. habil. P. Steinmann

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. D.-H. Hellmann

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. W. Müller

2. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Dr. techn. habil. H.-J. Bart

Vorwort

Die vorliegende Dissertationsschrift ist im Rahmen meiner wissenschaftlichen Tätigkeit bei der Arbeitsgruppe Verbrennungskraftmaschinen des Fachbereichs Maschinenbau und Verfahrenstechnik der Technischen Universität Kaiserslautern entstanden. Die wissenschaftliche Basis für die Arbeit wird durch das FVV-Projekt „Feststoff-SCR“ gebildet.

Bei Herrn Prof. Müller bedanke ich mich für die Anstellung als Doktorand sowie die wissenschaftliche Betreuung meiner Arbeit. Meinen besonderen Dank spreche ich ihm für die gute Zusammenarbeit, die ständige Diskussionsbereitschaft und die Unterstützung bei der Bearbeitung der Thematik aus. Hinzu kommt noch, dass Herr Prof. Müller sich im Rahmen mehrerer Forschungsprojekte bereits seit vielen Jahren mit Harnstoff-SCR-Katalysatorsystemen beschäftigt und daher eine Vorliebe für die Thematik entwickelt hat.

Herr Prof. Hellmann hat freundlicherweise den Prüfungsvorsitz übernommen und für eine sehr angenehme Prüfungsatmosphäre gesorgt.

Herrn Prof. Bart danke ich für die Bereitschaft, ein Referat zu übernehmen.

Meine wissenschaftlichen Hilfskräfte und Studien- und Diplomarbeiten haben durch ihre große Einsatzbereitschaft und ihre Kreativität einen wesentlichen Beitrag zum Gelingen der Arbeit geleistet. Daneben habe ich durch meine Kollegen und die Angestellten der Arbeitsgruppe wertvolle Unterstützung erhalten. Ihnen allen danke ich für ihre Hilfsbereitschaft.

Für die finanzielle Förderung durch den Arbeitskreis „Feststoff-SCR“ und die in den Arbeitskreissitzungen und Einzeldiskussionen mit den Mitgliedern gewonnenen Anregungen bedanke ich mich stellvertretend bei dem Obmann Herrn Dr. Jacob und dem Projektadministrator Herrn Göricke. Für die Anfertigung von Versuchskatalysatoren ergeht mein besonderer Dank an Herrn Dr. Spengler, Herrn Dr. Spurk und Herrn Dr. Treiber. Bei Herrn Strutz bedanke ich mich für die besondere Unterstützung bei der Bearbeitung der Thematik, die über den Projektrahmen hinausging, und die Lieferung des Harnstoffs.

Bei Frau Heydt bedanke ich mich für die Durchführung der chemischen Analysen.

Zusätzlich gilt mein Dank meinen Eltern, die meinen schulischen und beruflichen Werdegang ermöglicht und unterstützt haben.



Abstract

The Selective catalytic reduction (SCR) is an effective technique for removing nitric oxides from motor vehicles. The SCR process requires the reducing agent ammonia. The reaction between ammonia and nitric oxides produces nitrogen and water. Due to the fact that ammonia is toxic, it has been replaced by N-containing reducing agents (urea or ammonium carbamate). Urea is practically nontoxic and, therefore, it does not require special safety precautions for handling and storage. Urea is commercially produced for farming as fertiliser. For this reason, urea is the preferred reducing agent for automotive applications. A disadvantage of this technique can be seen in the fact that an additional type of fuel is necessary.

The reduction of fuel consumption is a development objective for motor vehicles with diesel engines. The results are decreasing exhaust gas temperatures and increasing NO_x emissions. For this reason, the conditions for exhaust gas aftertreatment are difficult.

With regard to the performance of emission standards, the activity of the SCR system must be increased at low temperatures. The NO_x conversion is limited by two factors. At low temperatures, it is important for the SCR process that a NO_2 fraction of ideally 50 % is available in the exhaust gas. During the combustion process NO is nearly exclusively generated. Therefore, an oxidation catalyst upstream of the SCR catalyst could considerably improve such a system. In this catalyst, NO_2 is produced by the oxidation of NO . On the other hand, the NH_3 level of the SCR catalyst is essential for the NO_x conversion. Because the exhaust gas temperatures are temporarily very low, the decomposition by atomizing urea directly into the hot exhaust gas can cause problems.

The standard technique involves the atomization of an aqueous urea solution or an urea powder into the hot exhaust upstream of the SCR catalyst. Urea is thermally decomposed (thermolized) into one molecule of ammonia and one molecule of isocyanic acid. The isocyanic acid thus formed will then react with water, and this hydrolysis will produce a second molecule of ammonia and carbon dioxide. The exhaust gas temperature has an essential influence on the reaction rate. Thermogravimetric investigations have shown that the thermal decomposition of urea begins at a temperature of 150 °C. Above 400 °C, only gaseous products can be observed. In principle, the thermolysis can be finished in front of the SCR catalyst. The isocyanic acid is quite stable in the gas phase, so that the hydrolysis does not essentially proceed as a homogeneous reaction. On the other hand, isocyanic acid is easily hydrolyzed on various oxides such as silica, alumina, and titania and also on typical SCR catalysts. The result is a delayed NH_3 production into the SCR catalyst. Low temperatures and high space velocities are critical for the thermal decomposition of urea in exhaust gas. Especially at a high catalyst temperature, the NO_x conversion is leading to a substantially increased slip of ammonia and isocyanic acid.

As investigations have demonstrated, it is possible to increase the NO_x conversion of a SCR system by using gaseous ammonia as a reducing agent. In that case, the thermal decomposition of urea in the exhaust is not necessary. In this study, a process for thermal decomposition of urea in a electrically heated reactor was analyzed. The thermal decomposition out of the main exhaust gas stream allows much increased residence time for the process of urea decomposition. Supplementary, the optimal decomposition temperature can be adjusted. Without the supply of water, only thermolysis can be realised in the reactor. The water is made available by a partial stream of the exhaust gas. An estimation shows that a partial stream of about 1 % is necessary for the complete hydrolysis of isocyanic acid. Additionally, the reactor includes a hydrolyzing catalyst. The selective hydrolysis of isocyanic acid to ammonia and carbon dioxide is very im-

portant for the operating mode of the thermal urea decomposition system. Otherwise, larger molecules (biuret, triuret, cyanuric acid, ...) may also be formed as a result of secondary reactions derived from the highly reactive isocyanic acid. The results of the tests have shown that the design of the thermolysis zone is important for the operating safety of the reactor system. Urea must not be brought into contact with unheated surfaces, because then the risk of the formation of larger molecules, like biuret, triuret and cyanuric acid, could increase. These compounds result in firmly bonded deposits in the thermal reactor. Based on the result of thermogravimetric investigation, a reactor temperature of 400 °C has been chosen. Therefore, ideally, only the products ammonia and carbon dioxide are formed by the thermal decomposition of urea. The products of the process arrive together with the partial stream of exhaust gas in the exhaust gas stream in front of the SCR catalyst. This decomposition system is comparable with an ammonia SCR system.

Solid urea in the form of pellets is dosed into the thermal reactor. The particle size distribution averages 1,8-2 mm. The dosing of pellets is realised with a bucket wheel discharger. The pellets are delivered with the aid of air through a transmission pipeline.

Compared to aqueous urea solution, the advantages of solid urea are its lower weight and the volume of the urea reservoir. Above all, when using solid urea there arise no problems in winter use.

To estimate the heating energy, an energetic analysis of the thermal decomposition of urea was presented. The total heating energy is made up of the heating energy for thermolysis and the heating energy for heating up the partial stream of exhaust gas and the air for the transport of the urea pellets. In case of the temperature of the partial stream being higher than the temperature of the heated surfaces of thermolysis zone, a heat flow is applied into the reactor. The heat flow contributes to the reduction of the heating energy. Based on a stoichiometric dosing of reducing agents, the maximum heating energy for the engine OM 611 is 400 W. The heating energy of 153 W for heating up the air for the transport of the urea pellets is very high. The value for the MVEG test averages about 170 W. In calculating the heating energy, heat losses were not taken into account.

The total system has been tested on a diesel test stand.

The operating state of the thermal reactor is characterised by a thermolysis zone temperature of 400 °C and a temperature of 200 °C in front of the hydrolyzing catalyst. The operating state is achieved after 60-80 s. The middle measured heating energy averages about 180 W at the MVEG test. Considering this as an example of a middle load level (1900 l/min; 120 Nm), a heating energy of 200 W has been appointed. This value includes a heating energy of 130 W for heating up the air for the transport of the urea pellets.

On the basis of an NO_x conversion balance and an NH₃ balance it has been shown that the desired components ammonia and carbon dioxide are produced by the thermohydrolysis of urea in the thermal reactor. It was clear from the beginning that the activity of the hydrolyzing catalyst is very important for the operating safety of the decomposition system for urea. If the hydrolysis of isocyanic acid is not complete, larger molecules (biuret, triuret, cyanuric acid) can be formed. The firmly bonded deposits induce failures of the system after a short period. With regard to the activity of the hydrolyzing catalyst, a mixing device has its advantages. In the context of feed variation has been shown that obviously a part of the reducing agent ammonia is oxidated at the hydrolyzing catalyst. The oxidation of ammonia at the hydrolyzing catalyst has to be reckoned with at temperatures above 300 °C and low space velocities.

Both in low and high dosed masses of urea the NO_x conversion of the SCR system is good. Un-

der boundary conditions, an NO_x conversion greater 95 % can be realised. Particularly at a low exhaust gas temperature, the NO_x conversion of the developed thermal decomposition system for solid urea is superior to a system, where an aqueous urea solution is decomposed into the hot exhaust gas.

The dynamic of the total system is substantially influenced by the dynamic of the SCR process. The dynamic of the SCR process is characterised by the exhaust gas temperature. A changing ammonia supply for the SCR catalyst can be effected by variation of the dosed mass of urea, in a space of time of 1 s.

When no ammonia is stored in the SCR catalyst at the beginning of the test, the emission standard for the MVEG test cycle could not be realised. The problem is that the engine control unit is not adjusted to the technical demands of the SCR system. In the context of a system application, it is possible to increase the performance of the SCR process by increasing the exhaust gas temperature. Additionally, the NO_2 fraction at the test cycle must be optimized. The NO_2 fraction can be influenced by the position and the volume of the oxidation catalyst. Otherwise, it is possible to increase the volume of the SCR catalyst. Above all, the instruction for dosing the reducing agent must be optimised. The ultimate development ambition is the maximising of the NO_x conversion with simultaneous prevention of ammonia slip. For these purposes, an optimal ammonia mass must always be stored in the SCR catalyst.

The operating safety has been shown in a 100-hour-endurance test.

The system was applied to a motor vehicle (Audi A8). It has been shown that the drivability of the vehicle is not influenced by the extraction of the partial stream of exhaust gas in front of the turbine. Another important conclusion is that the need of heating energy can be provided by the dynamo. In the context of the executed test program, the operating mode of the total system has been demonstrated. In view of the test cycle, the boundary conditions (run of the temperature and NO_2 curve) are superior to those of the diesel test stand. An NO_x conversion about 75 % is achieved during the cycle after 400 s. For the compliance of order to achieve the emission standard, the same optimisation measures as at the diesel test stand are necessary. It has been shown that the emission standard (EURO IV) can be achieved, if ammonia is stored in the SCR catalyst at the beginning of the test.

The need of heating energy of the thermal reactor can be optimised. First results have proved that it is possible to decrease the temperature of the thermolysis zone. Apart from that, it is also conceivable not to supply the total air stream for the transport of the urea pellets into the reactor.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Abgaskomponenten beim Dieselmotor	3
2.1 Kohlenwasserstoffe	4
2.2 Kohlenmonoxid	5
2.3 Stickoxide	5
2.4 Partikel	8
3. Maßnahmen zur Verbesserung des Emissionsverhaltens	9
3.1 Einführung	9
3.2 Innermotorische Maßnahmen zur NO _x -Minderung	9
3.2.1 Brennverfahren und Brennraumgestaltung	9
3.2.2 Abgasrückführung	9
3.2.3 Abgasturboaufladung und Ladeluftkühlung	10
3.2.4 Wassereinspritzung	10
3.2.5 Kraftstoffeinspritzung und Gemischbildung	11
3.3 Abgasnachbehandlungsmaßnahmen	12
3.3.1 Katalysatoraufbau	12
3.3.2 Katalysatoralterung und -vergiftung	13
3.3.3 Oxidationskatalysator	13
3.3.4 DeNO _x -Katalysatoren	14
3.3.5 Partikelfiltersysteme (DPF)	16
3.4 Zusammenfassung	17
4. Zielsetzung	21
4.1 Einführung	21
4.2 Ziel der Arbeit	22
5. Harnstoff-SCR-Abgasnachbehandlungssystem	25
5.1 Einführung	25
5.2 Vorkatalysator	25
5.3 Reduktionsmitteldosier- und Aufbereitungssystem	27

5.4	SCR-Katalysator	31
5.5	Ammoniaksperrkatalysator	36
5.6	Zusammenfassung	37
6.	Theoretische Grundlagen zur thermischen Harnstoffzersetzung	39
6.1	Einführung	39
6.2	Wesentliche Reaktionsgleichungen	39
6.2.1	Gewünschte Reaktionen	39
6.2.2	Unerwünschte Nebenreaktionen	40
6.3	Thermogravimetrie	41
6.4	Produkte bei der thermischen Zersetzung von Harnstoff-Wasser-Gemischen	43
6.5	Thermolyse unter Berücksichtigung des chemischen Gleichgewichts	44
6.6	Betrachtung des Heizleistungsbedarfs	46
6.7	Das Harnstoff-Wasser-System	48
6.8	Vergleich von Reduktionsmitteln (Gespeicherte NH₃-Masse)	49
6.9	Zusammenfassung der Ergebnisse	50
7.	Abschätzung des Heizleistungsbedarfs am Beispiel des Motors OM 611 der Firma DaimlerChrysler	53
7.1	Einführung	53
7.2	Analyse der einzelnen Einflussgrößen zur Bestimmung der Gesamtheizleistung	54
7.2.1	Zur NO _x -Reduktion erforderlicher Harnstoffmassenstrom	54
7.2.2	Heizleistung für die Thermolyse und die Thermohydrolyse	55
7.2.3	Für die Hydrolyse theoretisch erforderlicher Abgasteilstrom	56
7.2.4	Heizleistung zum Aufheizen des Abgasteilstroms	58
7.2.5	Heizleistung zum Aufheizen eines Förderluftstroms	60
7.3	Analyse des Heizleistungsbedarfs im MVEG-Test	62
7.3.1	Das Harnstoffdosierprofil	62
7.3.2	Stöchiometrische Reduktionsmitteldosierung	63
7.3.3	Vorlagerung von Harnstoff	66
7.3.4	Gesamtheizleistung für den MVEG-Test	69
7.4	Gesamtheizleistung für die Thermolyse	69
7.5	Zusammenfassung der Ergebnisse	72

8. Reduktionsmitteldosier- und Aufbereitungssystem	75
8.1 Einführung	75
8.2 Harnstoffbevorratung sowie Harnstoffdosier- und Fördersystem	75
8.2.1 Vorratsbehälter	75
8.2.2 Dosier- und Fördersystem	75
8.3 Harnstoffaufbereitungsvorrichtung	79
8.3.1 Entwicklungsprozess	79
8.3.2 Aufbau des thermischen Reaktors	81
8.3.3 Abgasteilstromentnahme und Zufuhr in den Reaktor	88
8.3.4 Isolierung des Reaktors	91
8.4 Reduktionsmitteleinbringung in das Abgassystem	92
8.5 Aufbau des Gesamtsystems	93
9. Prüfstands Aufbau	95
9.1 Versuchsmotoren und Abgasanlage	95
9.2 Eingesetzte Abgasmesstechnik	96
10. Versuchsprogramm und Ergebnisse am Motorenprüfstand	99
10.1 Aufheizverhalten des Reaktors	99
10.1.1 Analyse des Aufheizverhaltens anhand eines Stationärpunktes	99
10.1.2 Analyse des Aufheizverhaltens im MVEG-Test	101
10.2 Heizleistungsbestimmung	102
10.2.1 Analyse der Einflussgrößen zur Bestimmung der Gesamtheizleistung	102
10.2.2 Heizleistung im MVEG-Test	104
10.2.3 Heizleistung im oberen Lastbereich	105
10.3 Harnstoffaufbereitung und Analyse der Zersetzungsprodukte	106
10.3.1 NO_x -Umsatz- und NH_3 -Bilanz	106
10.3.2 Einfluss des Katalysatorträgers und der Beladung auf die Hydrolyseaktivität	109
10.3.3 Einfluss der Heizflächentemperatur auf den Harnstoffzersetzungsprozess	117
10.3.4 Dosierung und Aufbereitung kleiner Harnstoffmengen	118
10.3.5 Dosierung und Aufbereitung großer Harnstoffmengen	120
10.4 Dynamik des Gesamtsystems	121
10.5 NO_x-Umsatz bei optimalen Betriebsbedingungen	124
10.6 Niedertemperaturaktivität	125
10.7 Volllastumsatz	126

10.8	NO_x-Umsatz und NH₃-Schlupf im MVEG-Test	127
10.9	Betriebssicherheit des Gesamtsystems	130
10.10	Zusammenfassung der Versuchsergebnisse	132
11.	Fahrzeugapplikation	135
11.1	Einführung	135
11.2	Systemaufbau im Versuchsfahrzeug (Audi A8)	135
11.2.1	Abgasanlage und Harnstoffaufbereitungsanlage	135
11.2.2	Dosier- und Fördervorrichtung	137
11.2.3	Messdatenerfassung sowie Steuer- und Regelfunktionen	137
11.3	Fahrzeugerprobung	138
11.3.1	Erprobung auf der Straße	138
11.3.2	Erprobung auf dem Rollenprüfstand	142
11.4	Zusammenfassung der Ergebnisse	144
12.	Zusammenfassung und Ausblick	145
13.	Anhang	149
13.1	Katalysatorkenngrößen	149
13.2	Berechnungsgrundlagen	150
13.2.1	Theoretische Zusammensetzung des gasförmigen Reaktionsprodukts	150
13.2.2	Berechnung des Heizleistungsbedarfs	154
13.2.3	Bestimmung der im Reduktionsmittel gespeicherten NH ₃ -Masse	158
13.2.4	Wärmeverluste im Bereich der Abgasteilstromzufuhrleitung	160
13.2.5	Isolierung des Reaktors	162
14.	Literaturverzeichnis	163

Abkürzungsverzeichnis

Formelzeichen:

α	Feedverhältnis	[-]
α	Wärmeübergangskoeffizient	[W/m ² K]
β	Selektivitätsverhältnis	[-]
β	thermischer Ausdehnungskoeffizient	[1/K]
λ	Verbrennungsluftverhältnis	[-]
λ	Wärmeleitfähigkeit	[W/mK]
ρ	Dichte	[kg/m ³]
ξ	Massenanteil	[-]
ϑ	Temperatur	[°C]
ν	kinematische Viskosität	[m ² /s]
c	spezifische Wärmekapazität	[kJ/kgK]
C	Wärmekapazität	[kJ/K]
d	Durchmesser	[mm]
FG	Flächengeschwindigkeit	[m/h]
g	Erdbeschleunigung	[m/s ²]
Gr	Grashof-Zahl	[-]
h	Wasserstoffanteil im Kraftstoff	[kg H/kg Kr]
h_m	spezifische molare Enthalpie	[kJ/kmol]
H	Enthalpie	[kJ]
H	Oberflächenbelastung	[W/m ²]
k	Geschwindigkeitskonstante	[cm ³ /gs]
K	Konvertierungsgrad	[%]

L	Länge	[m]
m	Masse	[kg]
\dot{m}	Massenstrom	[kg/h]
M	Molmasse	[kg/kmol]
n	Molzahl	[mol]
n	Drehzahl	[1/min]
Nu	Nußelt-Zahl	[-]
p	Druck	[bar]
P	Leistung	[W]
Pr	Prandtl-Zahl	[-]
Q	Wärme	[J]
\dot{Q}	Wärmestrom	[W]
r	Konzentration, Raumanteil	[-]
R	Restanteil	[-]
R_m	universelle Gaskonstante	[J/kmolK]
R_{spez}	spezifischer elektrischer Widerstand	[Ω /m]
Ra	Rayleigh-Zahl	[-]
Re	Reynolds-Zahl	[-]
RG	Raumgeschwindigkeit	[1/h]
s	Wandstärke	[mm]
S_m	spezifische Oberfläche	[1/m]
SZ	Schwärzungsziffer	[-]
t	Zeit	[s]
T	Temperatur	[K; °C]

U	Umsatzgrad	[%]
U	elektrische Spannung	[V]
V	Volumen	[m ³]
\dot{V}	Volumenstrom	[m ³ /h]
W	Gewicht des Katalysators	[g]
WV	Wasserverhältnis	[-]
x	Molanteil	[-]
X	relative Konvertierung	[-]

Einheiten:

°C	Grad Celsius
°KW	Grad Kurbelwinkel
bar	Druckeinheit
cm ³	Kubikzentimeter
cpsi	Cells per square inch
dm ³	Kubikdezimeter
ft ³	Kubikfuß
g	Gramm
Gew.-%	Gewichtsprozent
h	Stunde
J	Joule
K	Kelvin
kg	Killogramm
l	Liter

l _N	Normliter
m	Meter
m ²	Quadratmeter
m ³	Kubikmeter
mg	Milligramm
min	Minute
mol	Mol
ms	Millisekunde
N	Newton
nm	Nanometer
mm	Millimeter
µm	Micrometer
Ω	Ohm
ppm	parts per million
s	Sekunde
V	Volt
Vol.-%	Volumenprozent
W	Watt

Weitere Abkürzungen:

AMA	Abgasmessanlage
CIMS	chemisch ionisierendes Massenspektrometer
CLD	Chemilumineszenz-Detektor
CRT	Continuously Regeneration Trap

ECE	Economic Commission of Europe
EPA	Environmental Protection Agency
ESC	European Stationary Cycle
EUDC	Extra Urban Driving Cycle
FID	Flammen-Ionisations-Detektor
FTP	Federal Test Procedure
HSE	Hydrostatische Einheit
IARC	International Agency for Research on Cancer
MAGNOS	Magnetischer Sauerstoff-Detektor
MAK	maximale Arbeitsplatzkonzentration
MVEG	Motor Vehicle Emission Group
NDIRA	Nichtdispersiver Infrarot-Absorptions-Analysator
NSCR	Nicht selektive katalytische Reduktion
PSI	Paul-Scherrer-Institut (NH ₃ -Messgerät)
SCR	Selektive katalytische Reduktion
WGK	Wassergefährdungsklasse

1. Einleitung

Der Weltbestand an Kraftfahrzeugen unterliegt in den letzten Jahren einem kontinuierlichen Wachstum. Diese Entwicklung wird in den industrialisierten westlichen Ländern besonders deutlich und ist eine Folge des zunehmenden Wohlstandes. In den nächsten Jahrzehnten, in denen die Mobilität auch in den Entwicklungsländern ansteigen wird, ist mit weiteren großen Steigerungsraten zu rechnen. Vor diesem Hintergrund wird der Anteil der durch den Straßenverkehr emittierten Luftschadstoffe immer größer. Insgesamt haben die anthropogenen Emissionen ein Ausmaß angenommen, das zu einem globalen Problem geworden ist. Zu den Luftschadstoffen zählen Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid und Stickoxide.

Die Stickoxide können durch OH-Radikale oxidiert werden, wobei salpetrige Säure und Salpetersäure gebildet werden. Diese Stoffe sind für den sauren Regen verantwortlich. Durch die Auswirkungen des sauren Regens auf das Waldsterben und der FCKW- und CO₂-Emissionen auf das Weltklima ist die Bevölkerung für die Gesamtproblematik sensibilisiert worden.

Ein weiteres Problem, das in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen hat, ist der photochemische Smog. Dabei wird bodennahes Ozon in einem photochemischen Reaktionszyklus unter Einwirkung von intensiver Sonneneinstrahlung und unter Beteiligung von Stickoxiden und Kohlenwasserstoffen gebildet. Insbesondere bei hohen Konzentrationen, die an heißen Sommertagen auftreten, hat das Ozon lungenschädigende Eigenschaften.

Insgesamt gesehen besitzen alle Luftschadstoffe eine schädliche Auswirkung auf die Menschen und die Umwelt. Aus diesem Grund werden diese Abgaskomponenten vom Gesetzgeber limitiert. Mit der Einführung der 3-Wege-Katalysator-technologie beim Ottomotor und der Oxidationskatalysatoren beim Dieselmotor ist ein wesentlicher Beitrag zur Verringerung der Emission von Schadstoffen geleistet worden. Da die Stickoxide mit Hilfe von Oxidationskatalysatoren nicht konvertiert werden können, zählen die Fahrzeuge mit Dieselmotorenantrieb zur Zeit zu den Hauptemittenten dieser Schadstoffkomponente.

Der Fortschritt, der in den letzten Jahren in der Dieselmotorentechnologie erzielt worden ist, hat zu einem rasanten Anstieg des Marktanteils der Diesel-Pkw geführt. Die modernen direkt einspritzenden Dieselmotoren zeichnen sich durch eine sehr gute Drehmomentencharakteristik und ein sehr günstiges Kraftstoffverbrauchsverhalten aus. Aus diesem Grund basieren auch die ersten sogenannten „3 Liter Autos“ (z.B. VW Lupo 3L TDI) auf diesem Motorenkonzept. Durch neu entwickelte Hochdruckeinspritzsysteme und optimierte Brennverfahren ist es auch gelungen, das Schadstoff- und Geräuschemissionsverhalten deutlich zu verbessern. Bezüglich des Fahrkomforts bzw. der Laufkultur ist ein Entwicklungsstand erreicht, der mit dem von Ottomotoren vergleichbar ist, wodurch auch der Weg für den Einzug des Dieselmotors in das Oberklassesegment geebnet werden konnte.

Da der Dieselmotor prinzipbedingt immer mit Luftüberschuss arbeitet, ist die vom Ottomotor bekannte 3-Wege-Katalysator-technologie zur nachmotorischen Abgasreinigung nicht einsetzbar. Die Abgasgrenzwerte für die Komponenten Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe können mit Hilfe von Oxidationskatalysatoren deutlich unterboten werden. Problematisch gestaltet sich allerdings die Einhaltung der zukünftigen Grenzwerte für Stickoxide und Partikel. In diesem Zusammenhang wurde in den letzten Jahren sehr viel Forschungsarbeit in die Entwicklung von innermotorischen Maßnahmen zur Schadstoffvermeidung und von geeigneten Abgasnachbehandlungssystemen investiert.

Bei den Partikeln handelt es sich um Feststoffe, die mit Hilfe von speziellen Filtern aufgefangen werden können. Die Bildung der Rußpartikel ist eine Folge der inhomogenen Gemischbildung bei der dieselmotorischen Verbrennung. Daher spielt diese Schadstoffkomponente bei homo-

gen betriebenen Ottomotoren keine Rolle. PSA ist der erste Konzern, der ein Partikelfiltersystem in Serie eingeführt hat. Obwohl die aktuellen Partikelgrenzwerte für die meisten Fahrzeuge durch motorische Maßnahmen eingehalten werden können, werden vor dem Hintergrund der aktuellen politischen und öffentlichen Diskussion auch die anderen Hersteller Filtersysteme auf den Markt bringen. Der Fokus richtet sich stark auf die Rußpartikel, da sie unter dem Verdacht stehen, Auslöser von Atemwegserkrankungen und Lungenkrebs zu sein. Ab der Grenzwertstufe EURO V (2008) wird der Filter voraussichtlich gesetzlich vorgeschrieben.

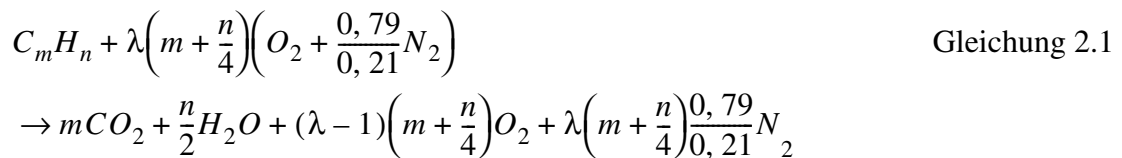
Ein möglicher Ansatz zur Einhaltung der Stickoxidgrenzwerte, der in dieser Arbeit diskutiert wird, ist die Harnstoff-SCR-Katalysator-Technologie. Das Verfahren ist aus dem Bereich der Kraftwerkstechnik bekannt. Für die selektive katalytische Reduktion der Stickoxide wird Ammoniak als Reduktionsmittel eingesetzt. Da Ammoniak sehr toxisch ist, wird für den mobilen Einsatz ein System favorisiert, bei dem Harnstoff als ammoniakabspaltende Substanz zur Anwendung kommt. Der Harnstoff ist das Endprodukt des Proteinstoffwechsels. Er ist gesundheitlich völlig unbedenklich und wird in der Landwirtschaft im großen Rahmen als Düngemittel eingesetzt. Im Nutzfahrzeugsbereich steht das Harnstoff-SCR-Katalysatorsystem auf der Basis einer Harnstoff-Wasser-Lösung kurz vor der Serieneinführung. Für den Pkw-Einsatz wird die Realisierbarkeit eines Trockenharnstoff-SCR-Systems im Rahmen des FVV-Projekts „Feststoff-SCR“ erforscht. Dieses Projekt bildet die wissenschaftliche Grundlage für diese Promotionsarbeit.

2. Abgaskomponenten beim Dieselmotor

Bei einem nach dem Viertaktverfahren arbeitenden Dieselmotor kann der Prozess wie folgt gegliedert werden:

- Ansaugen der Luft
- Verdichten der Luft
- Einspritzen und Verbrennen des Kraftstoffs
- Ausschleiben des Abgases

Der Kraftstoff (Kohlenwasserstoff C_mH_n) wird in die verdichtete und damit erhitzte Luft eingespritzt und entzündet sich selbst. Dieselmotoren werden ausschließlich im Luftüberschuss ($\lambda > 1$) betrieben, womit die folgende Verbrennungsgleichung formuliert werden kann:



Das Luftverhältnis λ ist wie folgt definiert:

$$\lambda = \frac{\dot{m}_{\text{Luft}}}{\dot{m}_{\text{Kraftstoff}} \cdot m_{\text{Luft,min}}} \quad \text{Gleichung 2.2}$$

Damit setzt sich das Abgas idealerweise aus den Verbrennungsprodukten Kohlendioxid CO_2 , Wasser H_2O , Sauerstoff O_2 und Stickstoff N_2 zusammen. Auf Grund von Inhomogenitäten bei der Gemischbildung, einer unvollkommenen Verbrennung sowie chemischen Gleichgewichtsverhältnissen enthält das Abgas zusätzlich die Komponenten:

- unverbrannte bzw. teilverbrannte Kohlenwasserstoffe HC
- Kohlenmonoxid CO
- Stickoxide NO_x
- Partikel PM

Tabelle 2.1 : Abgaszusammensetzung und Abgastemperatur beim Dieselmotor

Abgasbestandteile, -temperatur		Leerlauf	hohe Last
Stickoxide NO_x	ppm	50...200	600...2500
Kohlenwasserstoffe HC	ppm C_1	50...500	250
Kohlenmonoxid CO	ppm	100...450	350...2000
Kohlendioxid CO_2	Vol.-%	...3,5	12...16
Wasserdampf H_2O	Vol.-%	2...4	...11
Sauerstoff O_2	Vol.-%	18	2...11
Stickstoff N_2 u. a.	Vol.-%	Rest	Rest
Schwärzungsziffer Pkw		$SZ \approx < 0,5$	$SZ \approx 2...3$
Abgastemperatur nach Auslassventil	°C	100...200	550...750

Die typische Abgaszusammensetzung von Dieselmotoren kann Tabelle 2.1 entnommen werden. Die in Europa gültigen Abgasgrenzwerte für Diesel-Pkw sind in Tabelle 2.2 aufgeführt.

Tabelle 2.2 : Abgasgrenzwerte für Diesel-Pkw

Diesel-Motor	Euro I		Euro II		Euro III	Euro IV
	Typ-Zul. 01.07.92	Serie 31.12.92	Typ-Zul. 01.01.96	Serie 01.01.97	Typ = Serie 01.01.00	Typ = Serie 01.01.05
CO [g/km]	2,72	3,16	1,0 (DE: 1,0)		0,64	0,5
HC [g/km]						
HC + NO _x [g/km]	0,97	1,13	0,7 (DE: 0,9)		0,56	0,3
NO _x [g/km]					0,5	0,25
PM [g/km]	0,14	0,18	0,08 (DE: 0,1)		0,05	0,025
Evap. [g/Test]	2,0		2,0			

Zusätzlich können noch Abgaskomponenten emittiert werden, die aus Kraftstoffadditiven bzw. dem im Kraftstoff enthaltenen Schwefel gebildet werden.

Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid, Stickoxide und Partikel werden als Schadstoffe bezeichnet, da von ihnen eine schädliche Wirkung für Mensch und Umwelt ausgeht. Nachfolgend wird auf den Entstehungsmechanismus sowie die Eigenschaften der einzelnen Komponenten eingegangen.

2.1 Kohlenwasserstoffe

Die Kohlenwasserstoffe können in vier Gruppen eingeteilt werden:

- **Gesättigte Kohlenwasserstoffe (Paraffine):** Sie sind nahezu geruchlos und führen zu Schleimhautreizungen. Ab einer Konzentration von 30.000 ppm sind sie als lebensgefährlich einzustufen.
- **Ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Olefine, Azetylene):** Sie besitzen einen schwach süßlichen Geruch. In Anwesenheit von Stickoxiden sind sie an der Ozonbildung beteiligt.
- **Aromatische Kohlenwasserstoffe:** Sie besitzen einen stechenden Geruch und gelten als Nervengift bzw. krebserregend. Zusätzlich weisen sie eine narkotische Wirkung auf.
- **Aldehyde:** Sie riechen stechend und besitzen eine narkotische Wirkung. Sie verursachen starke Schleimhautreizungen und sind bereits bei geringen Konzentrationen lebensgefährlich.

Die von Verbrennungsmotoren emittierten Kohlenwasserstoffe HC setzen sich aus den im Kraftstoff enthaltenen und den teiloxidierten Kohlenwasserstoffen (Aldehyde, Ketone, Karbonsäure) zusammen. Sie stammen aus Bereichen des Brennraums, in denen keine oder nur eine unvollständige Verbrennung vorzufinden ist. In diesem Zusammenhang wird zwischen dem „wall-quenching“, dem „flame-quenching“ und den thermischen Crackreaktionen differenziert.

Bei dem wall-quenching erlöscht die Flamme auf Grund sinkender Temperaturen im Bereich der kälteren Brennraumwand. Die Dicke der Quenchzone kann mit etwa 0,1 bis 0,2 mm angegeben werden. Sie besteht ungefähr aus 2/3 Frischgemisch.

Im Fall des flame-quenching sind lokale Zonen mit zu magerem Gemisch die Ursache für das Erlöschen der Flamme.

In fetten Gemischbereichen führt der lokale Sauerstoffmangel zu thermischen Crack-Reaktionen des Kraftstoffs.

2.2 Kohlenmonoxid

Kohlenmonoxid ist ein sehr toxisches Gas, das bei einer Dauerkonzentration von 0,05 Vol.-% in der Atemluft tödlich wirkt. Der Grund hierfür ist die hohe Affinität zum Blutfarbstoff Hämoglobin, d.h. der Sauerstofftransport zu den Körperzellen wird blockiert. Das große Gefahrenpotenzial entsteht insbesondere dadurch, dass das Gas farb-, geruch- und geschmacklos ist. Der MAK-Wert beträgt 33 mg/m^3 .

Kohlenmonoxid bildet sich bei der unvollkommenen Verbrennung des Kraftstoffs unter Luftmangel. Der Spitzenwert wird während des Verbrennungsvorgangs erreicht und nimmt während der Expansion infolge von Nachreaktionen ab. Durch die Expansion bedingt sinkt die Gastemperatur sehr schnell ab, d.h. es steht nicht die Zeit zur Verfügung, die zum Einstellen der chemischen Gleichgewichtskonzentrationen erforderlich wäre. Dies bedeutet, dass die Reaktionen regelrecht einfrieren. Obwohl bei der dieselmotorischen Verbrennung stets ein Luftüberschuss vorhanden ist, kommt es auch hier in Zonen lokalen Luftmangels zur Bildung von CO.

2.3 Stickoxide

Unter die Stickoxide fällt die Gruppe der Verbindungen, die bei der Verbrennung aus Stickstoff und Sauerstoff gebildet werden. Die Hauptvertreter, die unter dem Begriff Stickoxide NO_x zusammengefasst werden, sind Stickstoffmonoxid NO und Stickstoffdioxid NO_2 . Eine zusätzliche Komponente, die noch auftreten kann, ist Distickstoffmonoxid N_2O . Bei der motorischen Verbrennung wird fast ausschließlich NO gebildet.

Stickstoffmonoxid ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, das zu einer Veränderung der Lungenfunktion führt. Unter atmosphärischen Bedingungen ist Stickstoffmonoxid nicht stabil und oxidiert unter Einwirkung von Sonnenlicht mit dem Luftsauerstoff innerhalb von 30 min zu Stickstoffdioxid. Der MAK-Wert beträgt 9 mg/m^3 .

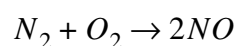
Stickstoffdioxid ist ein rötlich braunes Gas, das einen stechenden Geruch und eine sehr korrosive Wirkung besitzt. Schon bei niedrigen Konzentrationen hat es lungenreizenden Charakter, verursacht eine Anätzung der Schleimhäute und ist gewebschädigend. Oberhalb von $650 \text{ }^\circ\text{C}$ ist NO_2 auf Grund des chemischen Gleichgewichts nicht präsent. In der Atmosphäre wandelt sich NO_2 teilweise in salpetrige Säure und Salpetersäure um, womit es mitverantwortlich für den sauren Regen ist.

Distickstoffmonoxid ist eine metastabile Verbindung, die im Bereich der Medizin zur Narkose eingesetzt wird. Das Gas ist klimarelevant und trägt damit zum Treibhauseffekt bei.

Bezüglich der Bildung der Stickoxide können verschiedene Entstehungsmechanismen angeführt werden.

Thermisches Stickstoffmonoxid

Es entsteht in einer stark endothermen Reaktion, bei der NO aus den Elementen Stickstoff und Sauerstoff gebildet wird:



Gleichung 2.3

Diese Reaktion läuft bei entsprechender Energiezufuhr (90,37 kJ/mol) auch in Luft ab, d.h. sie ist nicht an einen Verbrennungsprozess gekoppelt. Die Bildung ist zeit- und temperaturabhängig. Sie steigt bei sonst gleichen Bedingungen exponentiell mit der Temperatur bis zum Einsetzen der Dissoziation. Das thermische NO bildet sich ab einer Temperatur von ungefähr 2200 K im Post-Flame-Bereich.

Anhand von Versuchen wurde festgestellt, dass die Reaktion nicht nach der Bruttoumsatzgleichung (Gleichung 2.3), sondern über eine Reihe von Elementarreaktionen abläuft. Dabei reagiert nicht molekularer, sondern atomarer Sauerstoff mit dem Stickstoff. Der Reaktionsmechanismus wurde erstmals 1946 von Zeldovich [3] beschrieben. Die Bildung von atomarem Sauerstoff erfolgt dabei über einen Stoßpartner M, z.B. N₂ oder Argon.

Der Zeldovich-Mechanismus kann durch die folgenden Elementarreaktionen beschrieben werden:



Die Reaktion nach Gleichung 2.5 ist die langsamste und damit für die NO-Bildung geschwindigkeitsbestimmend. Das Reaktionsschema beinhaltet für die Oxidation des Brennstoffs wichtige O- und OH-Radikale und ist aus diesem Grund an den Mechanismus für die Brennstoffoxidation zu koppeln.

Promptes Stickstoffmonoxid

Es entsteht durch Kohlenwasserstoff-Radikale, speziell bei vorgemischtem sauerstoffarmen Flammen, die mit Stickstoffmolekülen Cyanide bilden.



Dadurch folgen nachstehende Reaktionen:





Der Entstehungsmechanismus ist stark vom Luftverhältnis λ abhängig und zeichnet sich dadurch aus, dass das NO sehr schnell gebildet wird. Der Anteil an der gesamten NO-Emission kann als untergeordnet angesehen werden.

Brennstoff-Stickstoffmonoxid

Brennstoff-NO wird bei der Verbrennung aus dem im Kraftstoff gebundenen Stickstoff durch den Zerfall einfacher Amine und Cyanide gebildet. Dabei wird der im Kraftstoff gelöste Stickstoff zu ungefähr 65 % in NO umgewandelt. Da der Stickstoffgehalt heutiger Dieselmotorkraftstoffe nur etwa 200 ppm beträgt, liegt die Emission von Brennstoff-NO unter 10 ppm. Aus diesem Grund ist der Anteil an der Gesamtemission vernachlässigbar.

Stickstoffmonoxid aus N₂O

Es entsteht vorzugsweise bei niedrigen Verbrennungstemperaturen in Zonen mit hohem Luftverhältnis. Aus diesem Grund spielt der Mechanismus bei der dieselmotorischen Verbrennung eine Rolle. Ähnlich dem Zeldovich-Mechanismus wird zunächst N₂O gebildet, das nach den folgenden Gleichungen zu NO reagiert:



Stickstoffdioxid

Es wird durch die Reaktion von Stickstoffmonoxid mit HO₂- und OH-Radikalen gebildet, wobei stellvertretend die folgende Reaktion angegeben werden kann:



Die Bildung kann während und direkt nach der Verbrennung sowie in der offenen Atmosphäre erfolgen.

Distickstoffmonoxid

Die Bildungsmechanismen sind noch nicht vollständig geklärt. Für die motorische Verbrennung können die folgenden Reaktionen angegeben werden:



Da N_2O bei höheren Temperaturen instabil ist, ist diese Komponente im Rohabgas kaum vorzufinden. Allerdings kann es beim Einsatz bestimmter Katalysatoren im sauerstoffreichen Abgas zur Bildung von N_2O kommen.

2.4 Partikel

Unter Partikeln sind nach der Definition der Environmental Protection Agency (EPA) alle Bestandteile des Abgases mit Ausnahme von kondensiertem Wasser zu verstehen, die bei $51,7^\circ\text{C}$ aus dem mit Luft verdünnten Abgas auf einem definierten Filter abgeschieden werden. Sie können in anorganische und organische Komponenten unterteilt werden. Zu den anorganischen Bestandteilen zählen Metallspäne, Rostteilchen, Asche von Öl- oder Kraftstoffadditiven und keramische Fasern. Die organischen Partikel bestehen aus Kohlenstoff (Ruß) sowie sublimierten, kristallisierten und kondensierten Kohlenwasserstoffen.

Bei der Partikelbildung wird zwischen chemischen und physikalischen Vorgängen unterschieden. Bezüglich der chemischen Bildungsparameter spielen eine ganze Reihe von Prozessen eine Rolle. Eingeleitet wird die Rußbildung durch thermische Crackreaktionen unter Sauerstoffmangel, an die sich eine Abspaltung von Wasserstoff (Dehydrierung) anschließt. Im nächsten Schritt kommt es zur Bildung von kohlenstoffreichen Makromolekülen (Polymerisation), die schließlich zu den endgültigen Rußteilchen agglomerieren, an die sich dann noch unverbrannte Kohlenwasserstoffe anlagern. Als Zwischenprodukte spielen reaktive Kohlenwasserstoffe wie das Acetylen eine entscheidende Rolle. Bei den physikalischen Parametern wird grundsätzlich davon ausgegangen, dass Ruß die Folge von unvollständiger Gemischbildung und Verbrennung ist. Das Phänomen kann am Beispiel der Diffusionsverbrennung eines Kraftstofftropfens ohne Relativbewegung zur umgebenden Luft erläutert werden. Der Ruß entsteht bei diesem Modell in Bereichen hoher Kraftstoffkonzentration und Temperatur sowie im Sauerstoffmangelgebiet der Flammzone. Damit spielt neben dem lokalen Luftverhältnis auch das Gesamtluftverhältnis der Verbrennung eine entscheidende Rolle für die Partikelbildung.

Das Gefahrenpotenzial ist in der Größenverteilung von 20 nm bis $1\text{ }\mu\text{m}$ zu sehen, da Partikel bis zu einer Größe von $0,3\text{ }\mu\text{m}$ lungengängig sind. An ihre Oberfläche lagern sich Substanzen (z.B. aromatische Kohlenwasserstoffe, Sulfate) an, die teilweise unter dem Verdacht stehen, karcinogenen Charakter zu besitzen. Diese an die Partikel angelagerten organischen Bestandteile wurden nach einem Bericht der internationalen Krebsforschungsagentur IARC (International Agency for Research on Cancer) in die Gruppe 2A (wahrscheinlich Krebs auslösend) eingestuft. Die Genotoxizität des Dieselabgases konnte bisher nicht epidemiologisch nachgewiesen werden.

3. Maßnahmen zur Verbesserung des Emissionsverhaltens

3.1 Einführung

Bei der Schadstoffreduzierung wird zwischen innermotorischen Maßnahmen und Abgasnachbehandlungsmaßnahmen unterschieden.

Die innermotorischen Maßnahmen zielen im Hinblick auf eine NO_x -Minderung einerseits auf eine Absenkung der Verbrennungstemperatur durch späte Einspritzung, Ladeluftkühlung, Diesel-Wasser-Einbringung, Abgasrückführung und andererseits auf eine Verbesserung der Gemischbildung und Verbrennung durch die Brennraumgestaltung, den Einspritzdruck, die Einspritzverlaufsformung und die Ladungsbewegung ab.

Bei der Abgasnachbehandlung werden die gasförmigen Schadstoffe mit Hilfe von Katalysatoren vermindert und die Partikel mit entsprechenden Filtern aufgefangen. Durch die Katalysatoren werden die Reaktionsgeschwindigkeiten stark angehoben, wodurch sich die Schadstoffkonzentrationen während der kurzen Verweildauer im Abgassystem in Richtung der Gleichgewichtskonzentrationen verschieben.

3.2 Innermotorische Maßnahmen zur NO_x -Minderung

3.2.1 Brennverfahren und Brennraumgestaltung

Das Abgas- und Kraftstoffverbrauchsverhalten wird wesentlich durch die Wahl des Brennverfahrens beeinflusst. Es wird zwischen den veralteten Nebenkammerv Verfahren und den heute üblichen Direkteinspritzverfahren unterschieden. Das Direkteinspritzverfahren weist auf Grund der geringeren Strömungs- und Wandwärmeverluste sowie der besseren Gemischaufbereitung einen höheren Wirkungsgrad und damit einen geringeren spezifischen Kraftstoffverbrauch auf. Nachteile sind die höheren NO_x -Emissionen und das härtere Verbrennungsgeräusch. Die Entwicklung von drallarmen direkteinspritzenden Brennverfahren in Kombination mit Hochdruckeinspritzung und Vierventiltechnik liefert einen wesentlichen Beitrag zur Verbesserung der NO_x - und Partikelemissionen. Der Drall wird dabei durch die Einlasskanalgeometrie und die Kolbenmulde bestimmt.

3.2.2 Abgasrückführung

Mit Hilfe der Abgasrückführung AGR wird das Ziel verfolgt, die Verbrennungstemperatur und damit die Stickoxidemission abzusenkten. Über ein kennfeldgesteuertes Taktventil wird ein Teilstrom des Abgases hinter dem Auslassventil abgezweigt und über eine Leitung der Frischluft im Ansaugtrakt ungekühlt oder gekühlt zugeführt. Die Wirkungsweise der AGR kann auf die folgenden Effekte zurückgeführt werden:

- Absenkung des Sauerstoffpartialdrucks und damit der Sauerstoffmasse im Zylinder
- Erhöhung der Wärmekapazität der Zylinderladung, d.h. eine bestimmte freigesetzte Wärmemenge führt zu einer geringeren Temperaturerhöhung
- Absenkung der Verbrennungsgeschwindigkeit, d.h. es treten geringere Verbrennungstemperaturen auf
- Verringerung des Abgasmassenstroms und damit der Schadstoffemission

Die rückgeführte Abgasmenge wird über die Abgasrückführrate beschrieben:

$$\text{AGR-Rate} = \frac{m_{\text{rückgeführtes Abgas}}}{m_{\text{Frischgas}}} \quad \text{Gleichung 3.1}$$

Im Teillastbereich können die Stickoxidemissionen wirksam abgesenkt werden. Dieser Effekt kann durch eine gekühlte AGR noch verstärkt werden. Die AGR-Rate muss allerdings begrenzt werden, da die AGR zu einer Erhöhung der CO-, HC- und PM-Emissionen sowie des Kraftstoffverbrauchs führt.

Der Einsatzbereich des Verfahrens bleibt auf die Teillast beschränkt, da ansonsten die maximale Leistung bei Vollast eingeschränkt wird. [11] [12]

3.2.3 Abgasturboaufladung und Ladeluftkühlung

Bei der Abgasturboaufladung wird das Abgas durch eine Turbine geleitet, die einen auf der gleichen Welle sitzenden Verdichter antreibt. Auf diese Weise wird das Abgasenthalpiegefälle genutzt, wodurch sich beim Dieselmotor auch eine deutliche Wirkungsgradsteigerung erzielen lässt, d.h. der spez. Kraftstoffverbrauch wird geringer.

Durch die Aufladung wird die Luftmasse im Zylinder erhöht. Da die Kompression zu einer Temperaturerhöhung führt, verringert sich die Dichte der angesaugten Luft, d.h. die gewünschte Luftmassenerhöhung wird im Vergleich zu einer idealisierten isothermen Verdichtung nachteilig beeinflusst. Um diesen Effekt teilweise zu kompensieren, kommt die Ladeluftkühlung zum Einsatz. Die Aufladung wird primär über die Möglichkeit, dem Motor auf Grund des erhöhten Sauerstoffangebots mehr Kraftstoff zuführen zu können (vergleichbares Luftverhältnis wie beim nicht aufgeladenen Motor), dazu genutzt, die Leistungs- und Drehmomentencharakteristik positiv zu beeinflussen.

Die Aufladung bietet darüber hinaus die Möglichkeit, das Partikel- und NO_x-Emissionsverhalten zu verbessern. In diesem Fall wird nur ein bestimmter Teil der Luftmassenerhöhung zur Leistungssteigerung eingesetzt, wodurch das Verbrennungsluftverhältnis weiter in den mageren Bereich verschoben wird. Durch hohe Luftverhältnisse werden die Voraussetzungen für einen partikelarmen Betrieb geschaffen. Die Absenkung der Verbrennungsspitzen temperatur führt zu einer Reduzierung der NO_x-Emissionen. Da aufgeladene Motoren hohe Verdichtungs enddrücke und -temperaturen aufweisen, kann zur Absenkung der Brennraumtemperatur ein späterer Spritzbeginn und eine längere Spritzdauer gewählt werden, ohne dass der Kraftstoffverbrauch deutlich ansteigt. [13]

Die Aufladung in Kombination mit der Ladeluftkühlung ist bei den heutigen Dieselmotoren Stand der Technik.

3.2.4 Wassereinspritzung

Die Wassereinspritzung ist eine weitere Methode um die Stickoxidemissionen zu reduzieren. Das Prinzip beruht auf der Absenkung der Verbrennungsspitzen temperatur, da dem Prozess durch die Verdampfungsenthalpie des Wassers Wärme entzogen wird. Die Wassermenge muss möglichst früh nach dem Verbrennungsbeginn zugeführt werden, da so die Prozesstemperaturen niedrig gehalten werden.

Die Wasserzufuhr kann auf verschiedene Arten erfolgen:

- Einspritzen in das Saugrohr
- Einspritzen einer Diesel-Wasser-Emulsion
- Einspritzen einer geschichteten Diesel-Wasser-Ladung über eine Düse
- Einspritzen in den Brennraum über eine zweite Düse

Elf Oil bietet einen Dieselmotorkraftstoff an, dem Wasser und nicht toxische Additive zugesetzt sind, wodurch eine Reduzierung der Partikelemission um 80 % und der NO_x-Emissionen um 30 % bewirkt werden soll.

Gegen das Verfahren spricht einerseits der Anstieg der CO- und HC-Emissionen und des spezifischen Kraftstoffverbrauchs sowie andererseits der zusätzliche technische Aufwand. [11] [14] [15]

3.2.5 Kraftstoffeinspritzung und Gemischbildung

Die Schadstoffemissionen des Dieselmotors können durch den Einspritzbeginn, den Einspritzverlauf und die Kraftstoffzerstäubung beeinflusst werden. Der Verbrennungsbeginn wird im Wesentlichen durch den Einspritzbeginn bestimmt. Ein später Spritzbeginn führt zu niedrigeren Verbrennungsspitzentemperaturen und damit NO_x-Emissionen. Wird ein zu später Spritzbeginn gewählt, so erhöhen sich die HC-Emissionen und der Kraftstoffverbrauch. Bei einer Abweichung des Spritzbeginns vom Sollwert um 1 °KW kann es zu einer Erhöhung der NO_x- oder HC-Emissionen um bis zu 15 % kommen.

Fein zerstäubter Kraftstoff begünstigt die Gemischbildung (Mischung von Luft und Kraftstoff) und führt damit zu geringen HC- und Partikelemissionen. Dies erfordert hohe Einspritzdrücke und eine optimale Anordnung und Geometrie der Spritzlöcher. In diesem Zusammenhang erfüllen die Einspritzdüsen die folgenden Aufgaben:

- das dosierte Einspritzen
- das Aufbereiten des Kraftstoffs
- das Formen des Einspritzverlaufs
- das Abdichten gegen den Brennraum

Die Einspritzung des Dieselmotorkraftstoffs erfolgt mit Spitzendrücken von bis zu 2000 bar, in Zukunft noch darüber. Das Einspritzsystem wird bei diesen Drücken während der kurzen Förderdauer (ca. 1 ms) örtlich „aufgeblasen“. Die Einspritzmenge wird bei gegebenem Druck durch den Düsenquerschnitt bestimmt. Die Einspritzdüse beeinflusst über die Lochlänge und den -durchmesser, die Strahlrichtung und die Lochform die Kraftstoffaufbereitung und damit das Leistungs- und Emissionsverhalten sowie den Kraftstoffverbrauch. Im Bereich der Einspritzsysteme wird die Verteilereinspritzpumpe zunehmend durch moderne Common-Rail- oder Pumpe-Düse-Systeme abgelöst. Das Common-Rail-System bietet den Vorteil, dass der Einspritzbeginn im gesamten Kurbelwinkelbereich weitgehend frei gewählt werden kann, wodurch eine Vor- und Haupteinspritzung sowie eine angelagerte und abgesetzte Nacheinspritzung realisiert werden kann.

Durch die Voreinspritzung einer sehr kleinen Pilotmenge wird infolge der Vorreaktionen das Temperaturniveau im Brennraum angehoben, d.h. die Reaktionsbedingungen für die nachfolgende Haupteinspritzung werden verbessert. Dies führt zu geringeren HC-Emissionen und auf Grund des gleichmäßigeren Druckverlaufs (niedrigere Verbrennungsspitzentemperatur) zu einer Reduzierung der NO_x-Emissionen und zu einem günstigeren Verbrennungsgeräusch. Über eine an die Haupteinspritzung angelagerte Nacheinspritzung kann eine Rußoxidation erzielt werden. Da das Abgastemperaturniveau moderner Dieselmotoren sehr niedrig ist, werden die

Randbedingungen für Abgasnachbehandlungsmaßnahmen erschwert. Insbesondere die Erfüllung der zukünftigen NO_x -Grenzwerte erfordert ein sehr aktives Katalysatorsystem. In diesem Zusammenhang stellt die abgesetzte Nacheinspritzung eine sehr effektive Methode zur Anhebung des Abgastemperaturniveaus und damit der Katalysatoraktivität dar.

Damit die Partikelemissionen beherrscht werden können, muss die maximale Kraftstoffmenge so begrenzt werden, dass immer ein Luftverhältnis von $\lambda > 1,1-1,2$ vorliegt.

3.3 Abgasnachbehandlungsmaßnahmen

3.3.1 Katalysatoraufbau

Ein Katalysator besteht aus dem Gehäuse, dem Träger (Monolith), der Zwischenschicht (Wash-Coat) und der darauf aufgetragenen katalytisch aktiven Schicht. Mit Hilfe der porösen Struktur des Wash-Coats (Aluminiumoxid) wird eine entsprechend hohe spezifische Oberfläche von $15-25 \text{ m}^2/\text{cm}^3$, die für die Katalysatoraktivität entscheidend ist, zur Verfügung gestellt. Die katalytisch aktive Schicht besteht aus Edelmetallen wie Platin, Palladium und Rhodium oder auch Metalloxiden sowie Oxidmischungen und beträgt etwa $1,5-2 \text{ g}/\text{dm}^3$ Trägervolumen. Daneben kommen noch Zeolithe zum Einsatz.

Es können Keramik- und Metallträger (Abbildung 3.1) unterschieden werden. Die Struktur der Träger ist durch enge parallellaufende Kanäle bzw. Zellen gekennzeichnet, durch die das Abgas strömt. Metallträger bieten grundsätzlich den Vorteil, dass sich dünnere Wandstärken und höhere Zelldichten realisieren lassen. Hierdurch können der Bauraum und der Druckverlust des Katalysators verringert werden. Keramikträger weisen auf Grund der geringeren Wärmekapazität ein günstigeres Aufheizverhalten im dynamischen Betrieb auf.

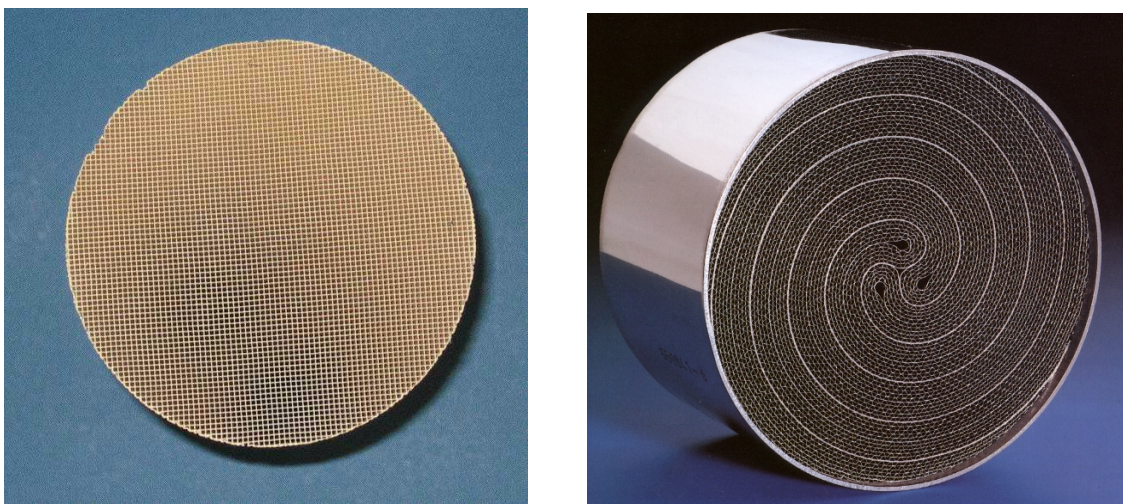


Abbildung 3.1 Keramikträger (links) und Metallträgern (rechts)

Neben den beschichteten Trägerkatalysatoren gibt es noch die Vollextrudate. Bei diesen Katalysatoren ist das gesamte Wabenkörpermaterial katalytisch aktiv.

Für die Auslegung des Katalysatorsystems sind einzelne Katalysatorkenngrößen (siehe Anhang "Katalysatorkenngrößen" auf Seite 149) maßgeblich.

3.3.2 Katalysatoralterung und -vergiftung

Der Konvertierungsgrad hängt stark von der Katalysatortemperatur ab. Um ein frühes Anspringen zu erreichen, wird aus diesem Grund eine möglichst motornahe Katalysatorposition gewählt. Bei der Auslegung muss allerdings beachtet werden, dass je nach Beschichtung eine zulässige Temperatur nicht überschritten werden darf, da es ansonsten zur **thermischen Alterung** kommt. Dabei verkleinert sich die Katalysatoroberfläche durch Sinterprozesse und Kristallwachstum.

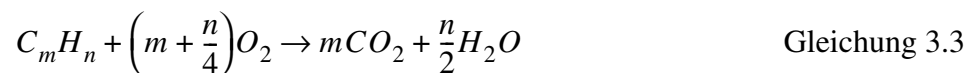
Zusätzlich können die Katalysatoren durch Additive aus dem Schmieröl und dem Kraftstoff vergiftet werden:

- **chemische Vergiftung:** Zusätze reagieren mit der Oberfläche
- **mechanische Vergiftung:** Zusätze decken die Oberfläche ab

Diese Erscheinungen führen zu einem schlechteren Konvertierungsgrad und zu einer Verschiebung des Aktivitätseinsatzes zu höheren Temperaturen (Light-Off).

3.3.3 Oxidationskatalysator

Mit Hilfe von Oxidationskatalysatoren werden das im Abgas enthaltene Kohlenmonoxid und die Kohlenwasserstoffe gemäß Gleichung 3.2 und Gleichung 3.3 zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert. Zusätzlich erfolgt eine Konvertierung des organisch löslichen Anteils der Partikel. Die Anspringtemperatur liegt bei ungefähr 150 °C.



Wie in diesem Kapitel noch näher erläutert wird, benötigen die heute diskutierten DeNO_x-Katalysator- und Partikelfiltertechnologien einen erhöhten NO₂-Anteil im Abgas. Da dieser im Rohabgas typischerweise nur bei maximal 5-10 % liegt, hat der Oxidationskatalysator in diesen Fällen noch die Aufgabe den NO₂-Anteil anzuheben



Um neben der CO- und HC- auch eine ausreichende NO-Oxidation zu erzielen, benötigen die Katalysatoren eine sehr hohe Edelmetallbeladung (> 90 g/ft³).

Neuere Platinbeschichtungen auf Zeolithbasis sind in einem engen Temperaturfenster (typischerweise 180-250 °C) in der Lage, eine geringe NO_x-Konvertierung zu erzielen. Die Zeolithe fungieren dabei als Speichermedium für die als Reduktionsmittel wirksamen Kohlenwasserstoffe. Die Selektivität ist allerdings sehr gering, da die Kohlenwasserstoffe vornehmlich durch den im Dieselabgas immer im Überschuss vorhandenen Sauerstoff oxidiert werden (Gleichung 3.3).

Der Katalysator bewirkt auch die unerwünschte Reaktion



und schafft damit die Voraussetzung zur Bildung von Schwefelsäure:



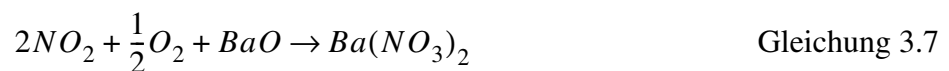
Dies führt bei Temperaturen oberhalb von 350 °C zu einem beträchtlichen Anstieg der Partikelmasse. Dieser Eigenschaft kann nur durch eine Reduzierung des Schwefelgehaltes im Kraftstoff entgegengewirkt werden.

3.3.4 DeNO_x-Katalysatoren

NO_x-Adsorber

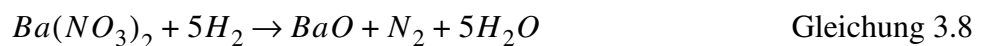
Das Verfahren wurde für die Entstickung von mager betriebenen, direkteinspritzenden Ottomotoren entwickelt, wird aber auch im Zusammenhang mit der Einhaltung der zukünftigen NO_x-Grenzwerte für Dieselfahrzeuge diskutiert. Es ist dadurch gekennzeichnet, dass die Stickoxide unter mageren Abgasbedingungen gespeichert und unter fetten konvertiert werden.

Im mageren Betrieb (Speicherphase) wird NO am Pt-haltigen Oxidationskatalysator zu NO₂ konvertiert und durch die im Wash-Coat enthaltenen basischen Speicherkomponenten in Form von Nitraten gespeichert. Bei den Speichermaterialien handelt es sich um Alkali- und Erdalkalimetalle. Das Reaktionsschema wird am Beispiel von Barium Ba erläutert:



Wenn das Speichervermögen erschöpft ist, schließt sich die Regeneration an.

Durch kurzzeitiges Anfetten (Regenerationsphase) wird das gespeicherte NO₂ wieder freigesetzt und am Rhodium durch Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe zu elementarem Stickstoff reduziert. Die Reaktion wird beispielhaft durch Gleichung 3.8 wiedergegeben:



Die mit der NO_x-Adsorbertechnologie erreichbaren Konvertierungsraten sind maßgeblich vom NO₂-Anteil im Abgas abhängig. Aus diesem Grund wird die Aktivität des Systems bei hohen Abgastemperaturen stark eingeschränkt, da hier das chemische Gleichgewicht der Reaktion nach Gleichung 3.4 auf der Seite von NO liegt. Oberhalb von 650 °C enthält das Abgas demnach nur noch NO.

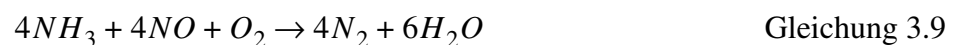
Problematisch für den Einsatz des Verfahrens ist der im Kraftstoff enthaltene Schwefel, der im Abgas als SO₂ vorliegt. SO₂ wird am Vorkatalysator oxidiert und als Sulfat eingespeichert. Auf

Grund der höheren thermodynamischen Stabilität der Sulfate kann eine Regeneration erst bei Temperaturen oberhalb von 650 °C und fettem Motorbetrieb realisiert werden. Eine solche Desulfatisierungsmaßnahme ist unter dieselmotorischen Randbedingungen (im Vergleich zum Ottomotor sehr niedrige Abgastemperaturen) nur mit einem erheblichen Aufwand umsetzbar. Diese Tatsache führt zu der Forderung nach schwefelfreiem Kraftstoff.

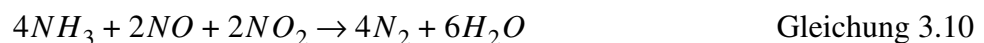
SCR-Technologie

Die Technologie ist aus dem Bereich der Kraftwerkstechnik bekannt. Zur selektiven Reduktion der Stickoxide wird hier ein ammoniakhaltiges Reduktionsmittel vor dem Reduktionskatalysator in das Abgassystem eingebracht. Die Stickoxide reagieren mit Ammoniak zu elementarem Stickstoff und Wasser. Dabei spielen zwei Reaktionen eine wichtige Rolle:

- Standard SCR-Reaktion:



- Schnelle SCR-Reaktion:



Die schnelle SCR-Reaktion, an der neben NO auch NO₂ beteiligt ist, ist für die Systemaktivität im Niedertemperaturbereich entscheidend. Aus der Stöchiometrie ergibt sich ein ideales NO/NO₂-Verhältnis von 1.

Die SCR-Reaktion benötigt an der katalytisch aktiven Oberfläche adsorbiertes Ammoniak. Das Maximum der Aktivität wird bei ungefähr 400 °C erreicht. Bei höheren Temperaturen desorbiert das Ammoniak, d.h. die Aktivität geht zurück. [7] Insgesamt kann ein Temperaturfenster von 150-500 °C angegeben werden.

Da gasförmiges NH₃ aus Sicherheitsgründen nicht für den mobilen Einsatz geeignet ist, werden hier ammoniakabspaltende Substanzen verwendet. In diesem Zusammenhang werden die folgenden Lösungsansätze diskutiert:

- Harnstoff-Wasser-Lösung
- Festharnstoff
- Ammoniumcarbammat
- Ammoniak-Wasser-Lösung

Der Hauptnachteil des Verfahrens ist, dass ein zusätzlicher Betriebsstoff im Fahrzeug mitgeführt werden muss und dass ein zusätzliches Reduktionsmitteldosiersystem erforderlich ist.

NSCR-Technologie

Bei dieser Technik kommen Kohlenwasserstoffe als Reduktionsmittel zum Einsatz, die direkt aus dem mitgeführten Kraftstoff gewonnen werden. Der Dieselmotor kann entweder über ein separates Einspritzventil in das Abgassystem oder über eine Nacheinspritzung während des Expansionshubes in den Zylinder eingebracht werden. Die Selektivität des Verfahrens ist allerdings sehr gering, da die Kohlenwasserstoffe durch den im Abgas im Überschuss vorhandenen Sauerstoff bevorzugt oxidiert werden. Die hieraus resultierenden hohen Feedverhältnisse ($\alpha \gg 1$) führen zu einem Kraftstoffmeherverbrauch von ca. 3 % [20]. Ein weiteres Problem ist

bei diesen Katalysatoren die N_2O - und NO_2 -Bildung.

Da die Katalysatoren nur in einem sehr engen Temperaturfenster eine Aktivität bezüglich der NO_x -Konvertierung aufweisen, sind strukturierte Systeme, bestehend aus mehreren Katalysatoren, erforderlich. Die maximal erreichbaren Umsätze im MVEG-Test liegen in der Größenordnung von 30 %. Aus heutiger Sicht ist diese Technik nicht geeignet, um die zukünftigen Grenzwerte zu erfüllen.

3.3.5 Partikelfiltersysteme (DPF)

CRT-System

Das CRT-System (**C**ontinuously **R**egeneration **T**rap) wurde von der Firma Johnson Matthey entwickelt. Es besteht aus einem Oxidationskatalysator mit hoher Pt-Beladung, dem innerhalb des Systems die Aufgabe zukommt, einen entsprechend hohen NO_2 -Anteil im Abgas zu generieren, und einem Keramikwabefilter. Das gebildete NO_2 verbindet sich mit dem im Filter abgeschiedenen Kohlenstoff C und verbrennt diesen kontinuierlich zu CO_2 und CO.



Das Verfahren erfordert schwefelfreien Kraftstoff, da Schwefel die NO_2 -Bildung behindert und durch Sulfatbildung die Filteroberfläche irreversibel blockiert. Problematisch sind zusätzlich Schmierölaschen, die die Poren des Filters zusetzen und damit zu einem Anstieg des Abgasgedrucks und somit auch des Kraftstoffverbrauchs führen. Aus diesem Grund ist eine regelmäßige Reinigung der Filter erforderlich.

Die Aktivität des Systems wird durch das NO_2 -Angebot bestimmt. Das am Vorkatalysator generierte NO_2 erreicht bei etwa 300 °C ein Maximum und geht bei höheren Temperaturen auf Grund der Lage der chemischen Gleichgewichtskonzentrationen zwischen NO und NO_2 stark zurück. Mit dem System konnte bereits ein Partikelminderungspotenzial von über 90 % im ESC/ECE R49-Test nachgewiesen werden.

Rußabbrennfilter

Da es sich bei den Partikeln um Feststoffe handelt, können sie mit Hilfe eines Filters aufgefangen werden. In der Regel kommen keramische Filter (Monolithen) zum Einsatz, bei denen die Kanäle wechselseitig verschlossen sind. Das Abgas ist dadurch gezwungen, durch die porösen Wände zu strömen, wobei die Partikel abgeschieden werden. Mit zunehmender Beladung steigt der Filterwirkungsgrad, aber auch der Abgasgedruck an. Damit der Gegendruck nicht das zulässige Maß überschreitet, müssen die Filter in regelmäßigen Abständen regeneriert werden. Da die Selbstzündungstemperatur des Dieselrußes bei ca. 550 °C liegt und diese nur bei Volllast überschritten wird, sind zur Einleitung der Regeneration zusätzliche Maßnahmen erforderlich.

Maßnahmen zur Anhebung der Abgastemperatur:

- später Spritzbeginn
- abgesetzte Nacheinspritzung
- elektrische Beheizung
- zusätzlicher Brenner

Maßnahmen zur Absenkung der Selbstzündungstemperatur:

- katalytische Beschichtung
- Kraftstoffadditive (z.B. Cer)

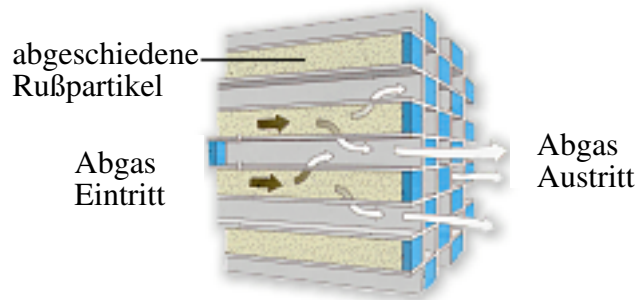


Abbildung 3.2 Keramikmonolith-Partikelfilter

Mit den keramischen Filtern lassen sich Abscheidegrade von über 90 Gew.-% erreichen.

Alternativ können Filter auf Basis von Keramikfasern oder Metallträgern eingesetzt werden. Um die Abgasgegendruckproblematik zu entschärfen, wurde von Emitec eine Struktur entwickelt, bei der in die Metallfolie Taschen eingelassen sind, in denen sich die Partikel sammeln und kontinuierlich mit NO_2 oxidiert werden.

3.4 Zusammenfassung

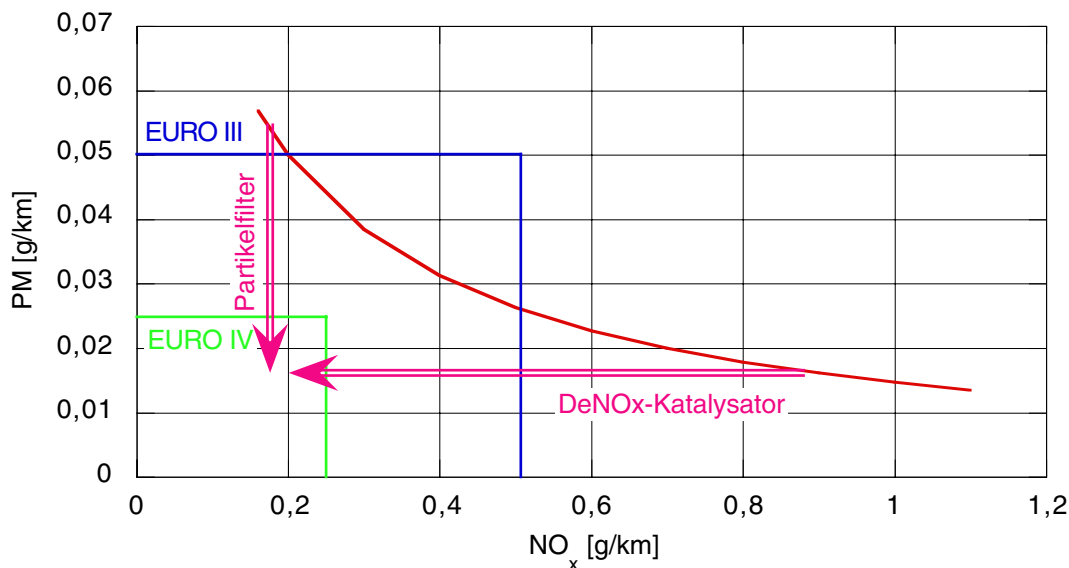
Die CO - und HC -Emissionen sind beim Dieselmotor wegen der Betriebsweise mit ständigem Luftüberschuss sehr gering. Durch den Einsatz von Oxidationskatalysatoren können die Grenzwerte für diese Komponenten deutlich unterboten werden.

Problematisch sind die NO_x - und Partikel-Emissionen. In erster Linie wird versucht, diese Schadstoffe durch innermotorische Maßnahmen zu minimieren. Wie die Ausführungen gezeigt haben, weisen die beiden Komponenten eine gegenläufige Tendenz auf (Abbildung 3.3), d.h. eine Optimierung bezüglich einer Komponente bewirkt eine Verschlechterung der anderen.

Die zukünftigen NO_x - und Partikelgrenzwerte können ohne zusätzliche Abgasnachbehandlungsmaßnahmen nur noch für kleine und leichte Fahrzeuge erfüllt werden. Grundsätzlich können hier zwei verschiedene Strategien eingeschlagen werden:

- Partikel- und verbrauchsoptimierte Motorauslegung + De NO_x -Katalysator
- NO_x -optimierte Motorauslegung + Partikelfiltersystem

Partikelfiltersysteme besitzen grundsätzlich den Nachteil, dass sie auf Grund der Erhöhung des Abgasgegendrucks und der erforderlichen Filterregeneration sowie der NO_x -optimierten Motorauslegung zu einem Kraftstoffmeherverbrauch führen.

Abbildung 3.3 NO_x-Partikel-Trade-Off und Konzepte zur Erfüllung der EURO IV Grenzwerte

Mit Rücksicht auf den Kraftstoffverbrauch und die hieraus resultierenden CO₂-Emissionen ist die Variante mit dem DeNO_x-Abgasnachbehandlungssystem zu bevorzugen. Die beiden aussichtsreichen Systeme, die hier diskutiert werden, sind das Harnstoff-SCR- und das NO_x-Adsorber-Verfahren. Bei beiden Ansätzen spielt das vom Vorkatalysator generierte NO₂ eine wesentliche Rolle für die Systemaktivität. Um die EURO IV Grenzwerte für das gesamte Pkw-Fahrzeugspektrum erfüllen zu können, ist ein Konvertierungspotenzial von ungefähr 65 % erforderlich.

Tabelle 3.1 : Gegenüberstellung der Harnstoff-SCR- und der NO_x-Adsorber-Technologie

Technologie	Vorteile	Nachteile
Harnstoff-SCR	<ul style="list-style-type: none"> geringe Schwefelempfindlichkeit verbrauchsoptimierte Motorauslegung möglich keine Eingriffe in die Motorsteuerung erforderlich Aktivität bei Vollast 	<ul style="list-style-type: none"> zusätzlicher Betriebsstoff (Reduktionsmittel) erforderlich Reduktionsmitteldosier- und Aufbereitungssystem erforderlich
NO _x -Adsorber	<ul style="list-style-type: none"> Reduktionsmittel wird aus Kraftstoff gewonnen 	<ul style="list-style-type: none"> hohe Schwefelempfindlichkeit Eingriffe in die Motorsteuerung erforderlich (Regeneration) Kraftstoffmehrverbrauch durch Fettphasen Desulfatisierung erforderlich keine Aktivität bei Vollast

In Tabelle 3.1 sind die Vor- und Nachteile der alternativen Konzepte aufgeführt.

Die Einführung der SCR-Katalysator-Technologie leistet damit einen wichtigen Beitrag, um das Kraftstoffverbrauchsverhalten der Dieselmotoren weiter zu verbessern, wodurch der ökonomische Vorteil gegenüber dem Ottomotor bestehen bleibt.

Es ist allerdings zu erwarten, dass bei einer weiteren Verschärfung der Grenzwerte sowohl ein DeNOx- als auch ein Partikelfiltersystem erforderlich sein werden.

4. Zielsetzung

4.1 Einführung

Im Bereich von Stationärmotoren hat sich die SCR-Katalysator-technologie zur Entstickung der Abgase bereits bewährt. Umfangreiche Untersuchungen haben gezeigt, dass diese Technik auch das Potenzial besitzt, die zukünftigen Abgasgrenzwerte bei Dieselfahrzeugen zu erfüllen. Nachteilig ist allerdings die Tatsache, dass das Katalysatorsystem ein Reduktionsmittel benötigt, d.h. es muss ein zusätzlicher Betriebsstoff im Fahrzeug mitgeführt werden. Für den mobilen Einsatz wird derzeit Harnstoff als ammoniakabspaltende Substanz favorisiert. Prinzipiell besteht die Möglichkeit, den Harnstoff als wässrige Lösung oder trocken in Form von Pellets einzusetzen. Bei der Pkw-Anwendung fällt die Entscheidung ganz klar für die Trockenvariante aus, da sie Vorteile bezüglich des Volumens und der Masse des Harnstoffvorrats bietet und eine uneingeschränkte Wintertauglichkeit gewährleistet ist.

Die Arbeit ist im Rahmen eines Forschungsprojekts angesiedelt, das die Entwicklung eines fahrzeugtauglichen SCR-Katalysatorsystems zur Zielsetzung hat, wobei ein besonderes Augenmerk auf eine Steigerung der Niedertemperaturaktivität und die Reduktionsmitteldosierung und -aufbereitung gelegt werden muss. Das Gesamtsystem soll so konzipiert werden, dass der Fahrzeugbetreiber dadurch möglichst nicht beeinträchtigt wird oder die Funktion durch evtl. Fehlbedienung gefährdet ist. Im Bereich der Reduktionsmitteldosierung und -aufbereitung kann die Aufgabenstellung in die folgenden Themenkomplexe gegliedert werden:

- Harnstoffbevorratung
- Harnstoffdosierung und -förderung
- Harnstoffaufbereitung
- Einbringung des Reduktionsmittels in das Abgassystem
- Entwicklung einer Betriebsstrategie, die die individuellen Eigenschaften des Harnstoffdosier-, des Harnstoffaufbereitungs- und des Katalysatorsystems berücksichtigt.

Es wird angestrebt, den Harnstoffvorrat so zu dimensionieren, dass er für ein Inspektionsintervall ausreicht. Durch diese Maßnahme entsteht für den Fahrzeugbetreiber kein Mehraufwand, der mit einem Nachfüllen von Harnstoff verbunden wäre. Da der Harnstoff hygroskopische Eigenschaften besitzt, muss verhindert werden, dass Feuchtigkeit in den Vorratsbehälter eindringen kann.

Das Harnstoffdosier- und Aufbereitungssystem muss in der Lage sein, dem SCR-Katalysator das Reduktionsmittel bedarfsgerecht zur Verfügung zu stellen. Da die NO_x -Emissionen des Motors in Abhängigkeit von der Drehzahl und dem Drehmoment stark schwanken, muss ein möglichst großer Dosiermengenbereich abgedeckt werden können. Weiter darf die Dosiercharakteristik nicht durch Erschütterungen bzw. durch Vorgänge beim Beschleunigen und Abbremsen sowie Kurvenfahren des Fahrzeugs beeinflusst werden. Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, muss ein geeignetes volumenabgrenzendes Dosierverfahren realisiert werden. Da die Harnstoffaufbereitungsvorrichtung und die Dosiervorrichtung räumlich getrennt im Fahrzeug untergebracht werden, ist zusätzlich eine Transportvorrichtung erforderlich.

Generell kann der Harnstoff mechanisch oder thermisch aufbereitet werden. Bei dem mechanischen Verfahren müssen die Harnstoffpellets zu feinen Mikropartikeln zermahlen werden, die mit Hilfe von Trägerluft in Form eines Aerosols in das Abgassystem eingebracht werden. Diese Variante gehört neben der Flüssigdosierung zu den „klassischen“ Reduktionsmitteldosiersystemen, die die Abgaswärme zur Harnstoffzersetzung ausnutzen. Damit hängt die Kinetik der Harnstoffzersetzung stark vom Abgastemperaturniveau ab. Da im unteren Teillastbereich, der

auch für einen großen Teil des MVEG-Tests charakteristisch ist, die Abgastemperatur moderner Dieselmotoren sehr niedrig ist, wirkt sich der Einfluss der Harnstoffzersetzung umsatzlimitierend aus. Wie Versuche gezeigt haben, kann die Gesamtperformance des Katalysatorsystems durch die Dosierung von gasförmigem NH_3 verbessert werden. Diese Tatsache hat zu der Überlegung geführt, den kompletten Harnstoffzersetzungsmechanismus vom Abgassystem zu entkoppeln und in einem separaten elektrisch beheizten Reaktor durchzuführen. Auf diese Weise können die Reaktionsparameter für die Harnstoffzersetzung immer optimal eingestellt werden.

Die Betriebsstrategie erfordert eine systemübergreifende Betrachtung. Ausgehend von den Abgasparametern (NO_x -Emission; NO_2 -Anteil; Abgastemperaturen; Raumgeschwindigkeit) besitzt der SCR-Katalysator ein bestimmtes NO_x -Konvertierungspotenzial, das von der zugeführten sowie der im Katalysator gespeicherten Reduktionsmittelmenge abhängt. Das Speicherverhalten ist bei niedrigen Abgastemperaturen besonders ausgeprägt und muss hier auch insbesondere im dynamischen Betrieb ausgenutzt werden, da sich ansonsten keine zufriedenstellenden Umsätze erzielen lassen. Die Strategie wird so konzipiert, dass sie nicht nur auf den für den MVEG-Test relevanten Kennfeldbereich beschränkt ist. Primäres Ziel ist es, dem Katalysator das Reduktionsmittel in einer geeigneten Weise zur Verfügung zu stellen, so dass der angestrebte NO_x -Umsatz bei gleichzeitiger Minimierung des NH_3 -Schlupfrisikos erreicht wird. Zusätzlich berücksichtigt die Strategie die individuellen Eigenschaften der Dosier- und Aufbereitungstechnik und mit Blick auf die Größe und die Reichweite eines Harnstoffvorrats eine Limitierung der NO_x -Konvertierung und damit des Harnstoffverbrauchs im oberen Lastbereich.

4.2 Ziel der Arbeit

Diese Arbeit beschäftigt sich thematisch mit den Teilbereichen Harnstoffaufbereitung und Einbringung des Reduktionsmittels in das Abgassystem. In Bezug auf die Integration in das beschriebene Gesamtsystem wird die Schnittstelle zu der verwendeten Dosiertechnik definiert und die für den Betrieb der Zersetzungsvorrichtung relevanten Bestandteile der Betriebsstrategie erläutert.

Die Entwicklung des thermischen Verfahrens zur Harnstoffzersetzung nimmt den Hauptanteil der Arbeit ein. Um die Realisierbarkeit abschätzen zu können, wird zunächst anhand einer theoretischen Betrachtung geklärt, welche Zersetzungstemperatur und welche Heizleistung für den Prozess erforderlich sind. Zu diesem Zweck werden thermogravimetrische Untersuchungen und thermodynamische Berechnungen durchgeführt. Auf der Grundlage dieser Erkenntnisse werden die Anforderungen und die Gestaltungsrichtlinien an die Zersetzungsvorrichtung definiert.

Ein weiterer wichtiger Faktor, der einen entscheidenden Einfluss auf die Gesamtperformance des Katalysatorsystems hat, ist die Einbringung und Homogenisierung des gasförmigen Reduktionsmittels im Abgassystem. In diesem Zusammenhang müssen geeignete Düsen entwickelt werden. Als weitere Maßnahme wird die Homogenisierungsstrecke (Abstand zwischen Reduktionsmitteleinbringung und SCR-Katalysator) verlängert.

Die Leistungsfähigkeit des Systems wird im Rahmen eines Testprogramms analysiert und anhand der Ergebnisse bewertet. In erster Linie wird zu diesem Zweck die NO_x -Konvertierung des Katalysators herangezogen. Zusätzlich werden die Reaktionsabläufe in der Zersetzungsvorrichtung näher betrachtet, indem das Produkt der thermischen Harnstoffzersetzung analysiert wird. In diesem Zusammenhang werden Massenbilanzen durchgeführt, durch die überprüft wird, ob der bei einem bestimmten dosierten Harnstoffmassenstrom theoretisch zu erwartende Ammoniakmassenstrom im Abgas nachgewiesen werden kann. Die grundlegenden Aussagen zu dem

Systemverhalten werden im Rahmen von Stationärtests und Dosiermengenvariationen gewonnen. Der MVEG-Test ist durch seine Drehzahl- und Drehmomentvariationen und die damit verbundenen Veränderungen bei den Abgasparametern (NO_x -Emission; NO_2 -Anteil; Abgastemperaturen; Raumgeschwindigkeit) viel zu komplex, um wesentliche Erkenntnisse zu dem Verhalten der Harnstoffzersetzungsvorrichtung zu gewinnen. Er soll vielmehr demonstrieren, dass mit dem System die EURO IV Grenzwerte erfüllt werden können. Im Zusammenhang mit der Zertifizierung von Fahrzeugen ist dies letztendlich das wichtigste Kriterium, das zur Bewertung des Potenzials eines Abgasnachbehandlungssystems herangezogen wird. In Bezug auf die thermische Harnstoffzersetzung ist es noch interessant, ob es bei entsprechend abgestimmtem Vorkatalysator und einer optimierten Betriebsstrategie gelingt, die Niedertemperaturaktivität im Vergleich zu den „klassischen“ Systemen, die die Abgaswärme zur Harnstoffzersetzung ausnutzen, zu verbessern.

Die wichtigsten Entwicklungskriterien lassen sich wie folgt charakterisieren:

- Gewährleistung der Betriebssicherheit über ein zu definierendes Zeitintervall
- Minimierung der erforderlichen Heizleistung durch konstruktive Gestaltung und thermische Isolierung
- Gewährleistung einer rückstandsfreien Harnstoffzersetzung
- Optimierung der t_{90} -Zeiten für die Harnstoffzersetzung und die Einleitung des gasförmigen Reaktionsproduktes in das Abgassystem, so dass sie den Erfordernissen des Katalysatorsystems entsprechen

5. Harnstoff-SCR-Abgasnachbehandlungssystem

5.1 Einführung

Zur Einhaltung der zukünftigen strengen Abgasvorschriften sind zunehmend Systemansätze erforderlich. Dies bedeutet, dass die Abgasnachbehandlungssysteme in der Regel aus mehreren Katalysatoren aufgebaut sind, die bezüglich des Volumens (Raumgeschwindigkeit) und der Einbaulage (Temperaturfenster) auf das jeweilige Fahrzeug abgestimmt werden. Zusätzlich können Maßnahmen zur Aktivitätssteigerung (z.B. Anhebung der Abgastemperatur) zum Einsatz kommen, die Eingriffe in die Motorsteuerung erfordern.

Das Harnstoff-SCR-Katalysatorsystem beinhaltet einen Vorkatalysator, ein Reduktionsmitteldosier- und Aufbereitungssystem, einen SCR-Katalysator und evtl. einen Ammoniaksperrkatalysator. Die Bedeutung der Einzelkomponenten für die Funktionsweise des Gesamtsystems wird nachfolgend erläutert.

5.2 Vorkatalysator

Die sehr niedrigen Abgastemperaturen moderner Dieselmotoren limitieren den Stickoxidumsatz von Pkw's mit einem SCR-Katalysator im MVEG-Test stark. In diesem Zusammenhang hat sich gezeigt, dass die Aktivität des SCR-Katalysators bei niedrigen Abgastemperaturen ($T < 200\text{ °C}$) durch die Anwesenheit von Stickstoffdioxid gesteigert werden kann. Da die NO_2 -Anteile im Rohabgas lediglich bei maximal 5-10 % liegen, wird aus diesem Grund das Prinzip „Oxidation vor Reduktion“ eingesetzt, um die erforderliche Niedertemperaturaktivität des Gesamtsystems realisieren zu können. [19] [22]

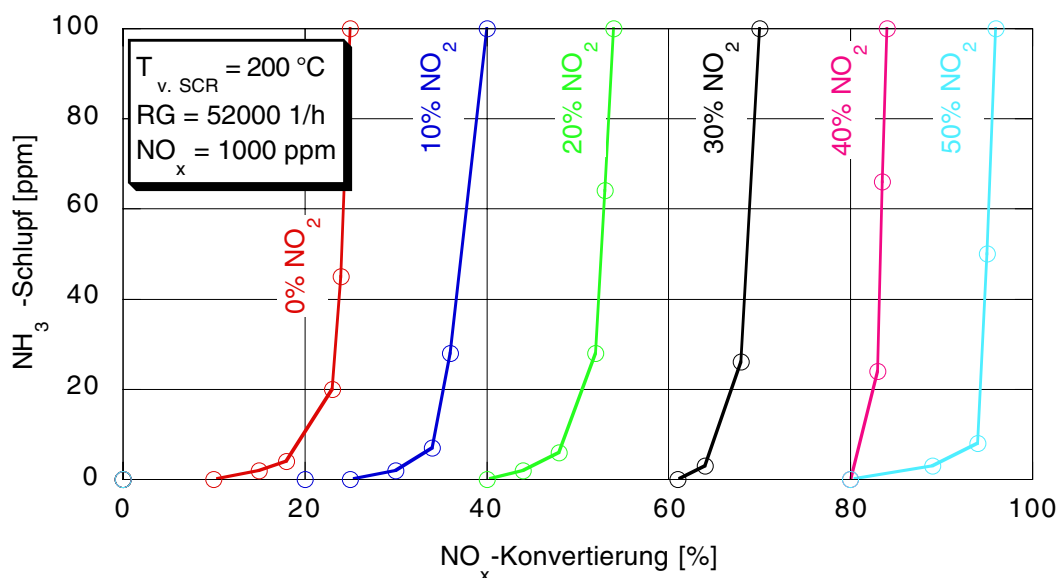


Abbildung 5.1 Leistungsvermögen eines Monolithkatalysators im Laborversuch [6]

Zum Einfluss des NO_2 -Anteils auf die Leistungsfähigkeit eines Monolithkatalysators zeigt Abbildung 5.1 beispielhaft die Ergebnisse bei einer Temperatur von 200 °C , einer Raumgeschwindigkeit von 52000 1/h und einer NO_x -Konzentration von 1000 ppm . Bei einem NO_2 -Anteil von idealerweise 50% läuft dann die „schnelle“ SCR-Reaktion nach Gleichung 3.10 ab.

Bei dem Vorkatalysator handelt es sich um einen Oxidationskatalysator. Neben der Konvertierung von Kohlenmonoxid (Gleichung 3.2) und Kohlenwasserstoffen (Gleichung 3.3) kommt ihm demnach insbesondere die Aufgabe zu, aus Stickstoffmonoxid Stickstoffdioxid (Gleichung 3.4) zu generieren. Der NO_2 -Anteil hinter dem Vorkatalysator wird dabei durch das chemische Gleichgewicht begrenzt. Abbildung 5.2 enthält die Gleichgewichtskurven für einen Leerlauf ($\lambda = 7$) und einen Volllastpunkt ($\lambda = 1,5$). Zusätzlich sind noch die NO_2 -Anteile einer Motor- und einer Labormessung dargestellt. Die Kurven steigen zwischen 130 °C und 150 °C an und erreichen im Bereich $280\text{--}300\text{ °C}$ ihr Maximum. Bis zu dieser Temperatur liegt das Reaktionsgleichgewicht auf der Seite von NO_2 . Der aus NO entstehende Anteil ist also nur durch die Geschwindigkeit der Oxidationsreaktion limitiert. Bei höheren Temperaturen sinkt der NO_2 -Anteil, bedingt durch die Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts, stetig ab und nähert sich bei 650 °C wieder der 0% -Marke.

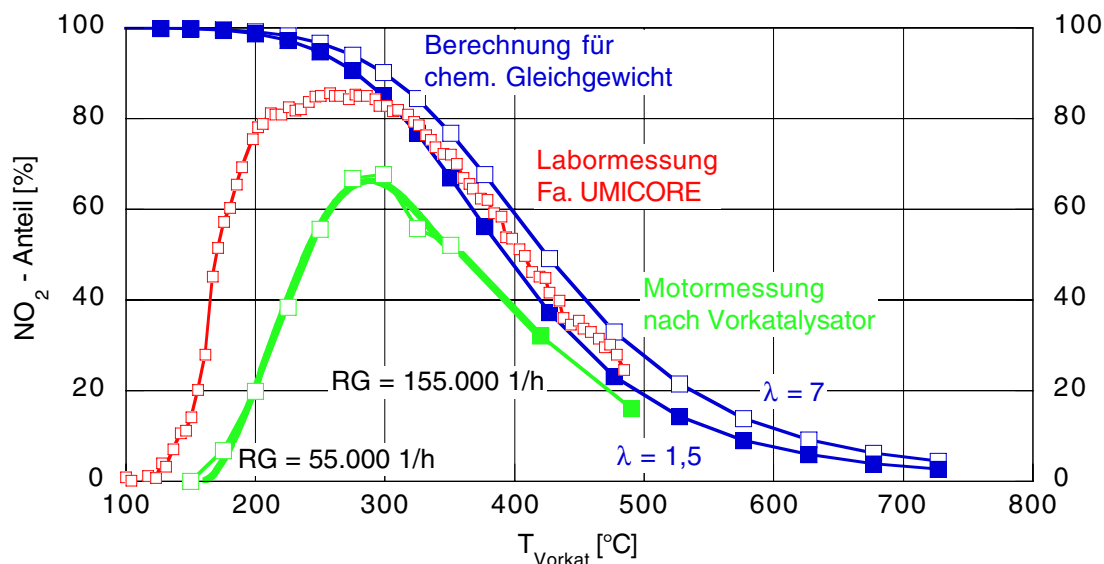
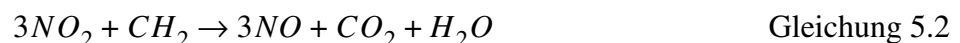


Abbildung 5.2 NO_2 -Anteile nach dem Vorkatalysator

Im Temperaturbereich unterhalb von 200 °C haben die CO - und HC -Konzentrationen im Abgas einen signifikanten Einfluss auf die NO_2 -Oxidationsaktivität des Katalysators, da durch CO und HC bereits vorliegendes NO_2 zu NO reduziert wird:



Dieser Effekt macht sich oberhalb von 200 °C kaum noch bemerkbar, da dort die CO - und HC -Emissionen nahezu quantitativ umgesetzt werden. Daneben führt auch eine Erhöhung der Raumgeschwindigkeit zu einer verringerten NO_2 -Bildung. [22]

Unterhalb von 200 °C kommt der Kohlenwasserstoffkonvertierung zusätzlich eine zentrale Bedeutung zu, da Kohlenwasserstoffe mit Stickoxiden im SCR-Katalysator um die Reduktions-

plätze konkurrieren.

Zum Erreichen guter Testumsätze muss der Vorkatalysator bezüglich seines Temperaturfensters so im Abgasstrang positioniert werden, dass er möglichst schnell nach dem Kaltstart den gewünschten NO_2 -Anteil produziert. Dieses schnelle Anspringen des Katalysators wird durch eine motornahe Anordnung erreicht. In diesem Zusammenhang müssen auch die Vorteile, die sich durch den Einsatz von Vorturboladerkatalysatoren erzielen lassen, diskutiert werden. Weiterhin muss gewährleistet sein, dass bei höheren Abgastemperaturen ($T > 250 \text{ °C}$) keine NO_2 -Anteile von deutlich über 50 % generiert werden, da dies zu einem erhöhten Reduktionsmittelverbrauch und damit zu einer schlechteren NO_x -Konvertierung führt. Dies wird durch kleine und sehr aktive Katalysatoren (hohe Beladung) realisiert. Im oberen Lastbereich führen hier die hohen Raumgeschwindigkeit dazu, dass die NO_2 -Bildung begrenzt wird.

5.3 Reduktionsmitteldosier- und Aufbereitungssystem

Das Reduktionsmitteldosier- und Aufbereitungssystem hat die Aufgabe, den SCR-Katalysator bedarfsgerecht mit Reduktionsmittel zu versorgen. Bei den „klassischen“ Systemen wird der Harnstoff als wässrige Lösung oder in Pulverform direkt vor dem SCR-Katalysator in das Abgassystem eingebracht. Zur thermischen Zersetzung des Harnstoffs wird in diesem Fall die Energie des Abgases genutzt. Der erste Reaktionsschritt (Thermolyse), bei dem der Harnstoff zu Ammoniak NH_3 und Isocyanäure HNCO zerfällt, kann unter günstigen Bedingungen (geringe Strömungsgeschwindigkeit und hohe Abgastemperatur) vollständig vor dem SCR-Katalysator ablaufen.



Im Fall der wässrigen Harnstofflösung muss zuvor noch das Wasser verdampft werden. Bei der anschließenden Hydrolyse reagiert die Isocyanäure mit gasförmigem Wasser zu Ammoniak und Kohlendioxid.



In der Gasphase läuft diese Reaktion nur in einem entsprechenden Katalysator mit einer nennwerten Geschwindigkeit ab. Durch den Einsatz eines Hydrolysekatalysators, der in dem Gesamtsystem dem SCR-Katalysator vorgeschaltet wird, wird die Geschwindigkeit der Isocyanäurehydrolyse derart erhöht, dass unerwünschte Nebenreaktionen unterdrückt werden. d.h. dieser Katalysator muss dafür Sorge tragen, dass die Isocyanäure möglichst vollständig und vor allem selektiv zu den Produktstoffen NH_3 und CO_2 reagiert. Als Aktivkomponenten eignen sich Al_2O_3 und TiO_2 . Bei einem Hydrolysekatalysator ist allerdings weniger die Aktivkomponente, sondern vielmehr eine ausreichend große Oberfläche für die Isocyanäureumsetzung entscheidend. Mit beiden Beschichtungsvarianten lässt sich eine quantitative Umsetzung des Harnstoffs bereits bei Temperaturen von 200-220 °C erreichen. Bei den Produktstoffen der Harnstoffzersetzung ergibt sich ein NH_3/CO_2 -Verhältnis von 2/1. Es wird keine Isocyanäure detektiert. [18]

Unterhalb von 200 °C nimmt die Harnstoffzersetzungsgeschwindigkeit stark ab, wodurch es zu HNCO -Schlupf kommen kann. Bei 150 °C liegen die t_{90} -Zeiten für die NH_3 -Freisetzung aus

Harnstoff bei Dosiermengenänderungen durchaus über 600 s. Zusätzlich kommt es zu Harnstoffablagerungen im Katalysator. Damit bleibt die Harnstoffzersetzungs kinetik trotz des Einsatzes eines Hydrolysekatalysators die limitierende Größe für die Dynamik des Gesamtsystems.

Im Temperaturbereich oberhalb von 250 °C kann durch den im Abgas vorhandenen Sauerstoff im Hydrolysekatalysator NH_3 oxidiert werden, was zu einem Reduktionsmittelverlust führt. Insbesondere Temperaturen über 300 °C und geringe Raumgeschwindigkeiten begünstigen diesen Vorgang. [22]

Da sich der Hydrolysekatalysator neben den beschriebenen Eigenschaften im dynamischen Test auch auf Grund der zusätzlichen thermischen Masse ungünstig auf das Anspring- und Konvertierungsverhalten des SCR-Katalysators auswirkt, ist es sinnvoller, auf ihn zu verzichten. In diesem Fall muss der SCR-Katalysator die Hydrolysefunktion übernehmen. Die Konsequenz ist, dass es zu einer verspäteten Ammoniakfreisetzung im SCR-Katalysator kommt. Diese Tatsache wirkt sich negativ auf den Konvertierungsgrad aus und kann insbesondere bei hohen Raumgeschwindigkeiten zu Harnstoff-, Ammoniak- und Isocyansäureschlupf führen. Um diesen Effekt teilweise zu kompensieren, muss das SCR-Katalysatorvolumen gegenüber einer Konfiguration mit vorgeschaltetem Hydrolysekatalysator erhöht werden.

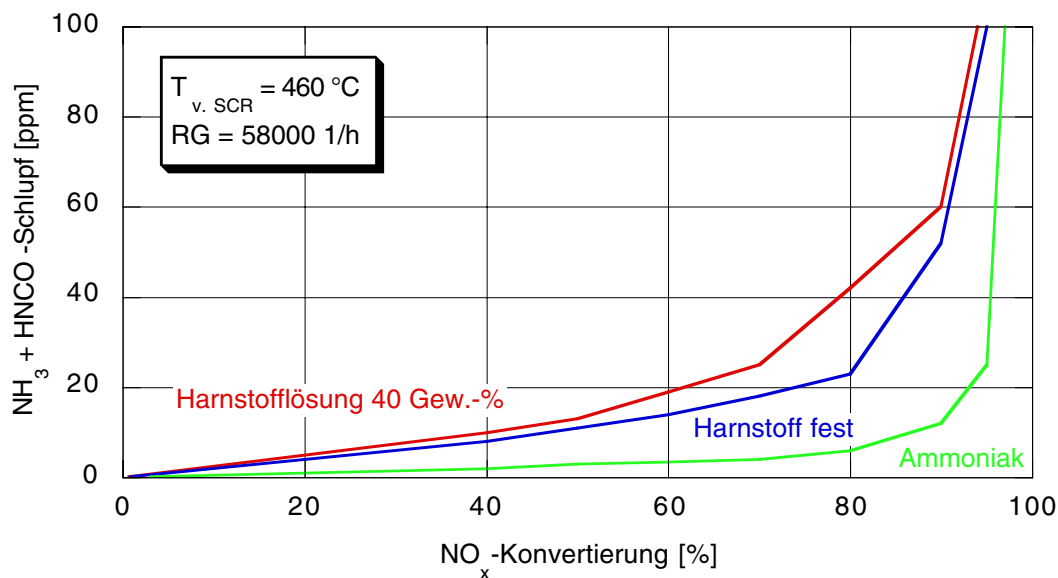


Abbildung 5.3 Vergleich der NO_x -Konvertierung eines beschichteten SCR-Katalysators bei Verwendung verschiedener Reduktionsmittel [16]

Abbildung 5.3 zeigt die Abhängigkeit zwischen der Konvertierung und dem Reduktionsmittelschlupf für einen beschichteten Katalysator bei einer Temperatur von 460 °C und einer Raumgeschwindigkeit von 58000 1/h. Bei der Reduktionsmittelaufbereitung im Abgassystem schneidet der Festharnstoff (Pulver) besser ab als die 40 %-ige Harnstofflösung, da bei ihm vor der Thermolyse nicht erst das Wasser verdampfen muss. Die Performance kann noch deutlich verbessert werden, wenn gasförmiges Ammoniak dosiert wird, da dann der Schritt der Reduktionsmittelaufbereitung im Abgas entfällt.

Neben der Raumgeschwindigkeit spielt bei der Reduktionsmittelaufbereitung im Abgassystem die Abgastemperatur bezüglich des NH_3 - und HNCO-Schlupfs eine wesentliche Rolle.

In diesem Zusammenhang wird die Konvertierung (Abbildung 5.4) von HNCO (Gleichung 5.4) und NO (Gleichung 3.8) im Katalysator zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung herangezogen. Für sie gilt die folgende Gleichung, wobei V' den Volumenstrom bei der aktuellen Temperatur und dem aktuellen Druck, W das Gewicht des Katalysators und X die relative Konvertierung von HNCO bzw. NO bezeichnet:

$$k_1 = -\frac{V'}{W} \ln(1 - X) \quad \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{g} \cdot \text{s}} \right] \quad \text{Gleichung 5.5}$$

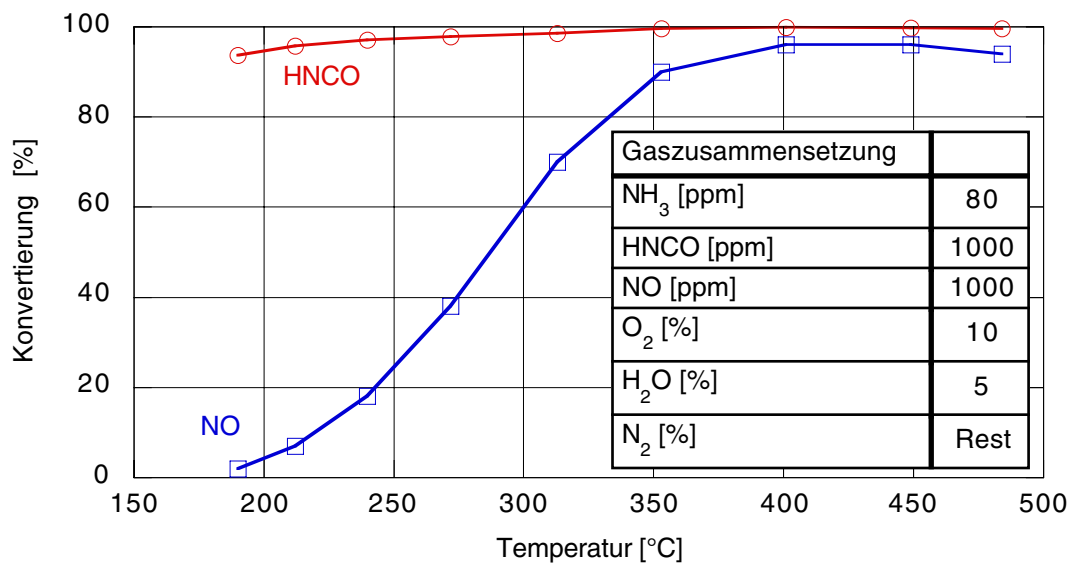


Abbildung 5.4 Konvertierung von HNCO und NO im Katalysator [27]

Bei hohen Abgastemperaturen liegt die Geschwindigkeit (Abbildung 5.5) der Hydrolyse- und der SCR-Reaktion in einer vergleichbaren Größenordnung, wodurch die Gesamtgeschwindigkeit durch die Geschwindigkeit der Hydrolyse geprägt wird. Dies führt dazu, dass ein Anteil der Isocyanensäure erst im Bereich des Katalysatoraustritts hydrolysiert wird und damit nicht mehr für die SCR-Reaktion zur Verfügung steht. Im Gegensatz dazu liegt die Geschwindigkeit der Hydrolyse-Reaktion bei niedrigen Abgastemperaturen deutlich über der Geschwindigkeit der SCR-Reaktion. Die Hydrolysegeschwindigkeit wird hauptsächlich durch den internen und externen Stoffübergang bestimmt. Bei Temperaturen oberhalb von 400 °C nimmt die Geschwindigkeitskonstante für die Hydrolyse ab. Dieses Verhalten kann nicht allein durch eine Limitierung des Stoffübergangs, sondern vielmehr durch die Adsorption eines Reaktionspartners erklärt werden. In diesem Zusammenhang sind zwei Reaktionsmechanismen denkbar. Beim Eley-Rideal-Mechanismus reagiert adsorbiertes Wasser mit dem HNCO aus der Gasphase. Die abnehmende Wasseradsorption mit steigender Temperatur führt hier zu einer Abnahme der Reaktionsrate. Der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus, bei dem beide Reaktionspartner adsorbiert werden, ist ebenfalls vorstellbar. In diesem Fall ist die niedrigere HNCO-Adsorption für die abnehmende Reaktionsgeschwindigkeit verantwortlich. [27]

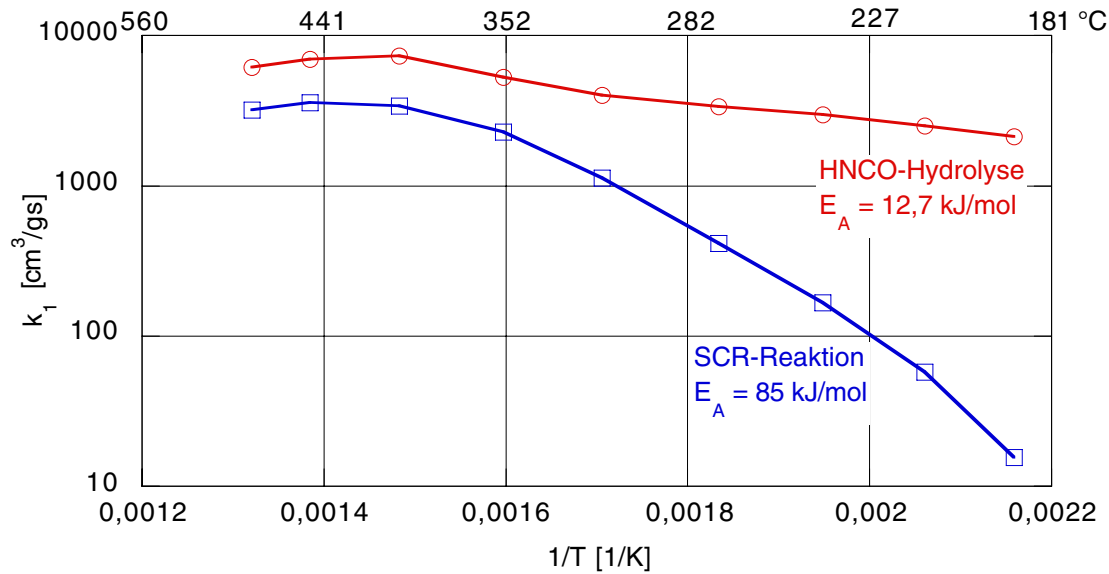


Abbildung 5.5 Geschwindigkeitskonstante für die Hydrolyse- und SCR-Reaktion [27]

Die Analyse des Temperaturverlaufs vor dem SCR-Katalysator im MVEG-Test (Abbildung 5.6) zeigt für zwei Beispielfahrzeuge, dass die Randbedingungen für die Harnstoffzersetzung im Abgas sehr ungünstig sind.

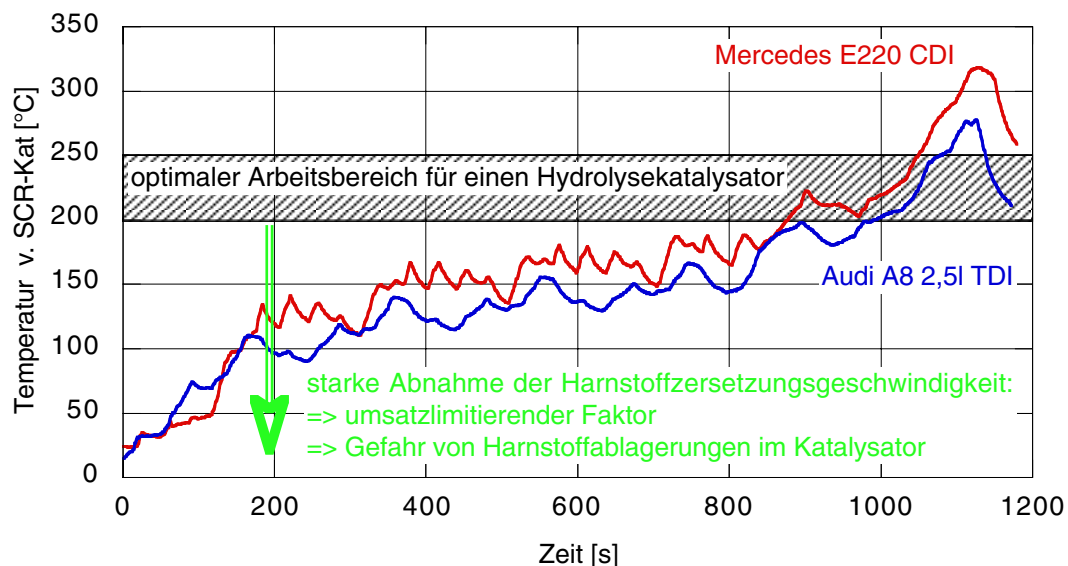


Abbildung 5.6 Temperaturverlauf vor dem SCR-Katalysator im MVEG-Test

Während der vier ECE-Phasen bewegt sich die Abgastemperatur unterhalb von 200 °C. Diese Temperatur wird erst im zweiten Teil der EUDC-Phase überschritten. Wie aus den bisherigen Ausführungen hervorgeht, ist die im testrelevanten Temperaturbereich sehr langsame Kinetik der Harnstoffzersetzung ein umsatzlimitierender Faktor. Es muss davon ausgegangen werden, dass das Reduktionsmittel erst mit einer erheblichen zeitlichen Verzögerung in Form von NH_3

im Katalysator zur Verfügung steht. Hierfür spricht auch die Tatsache, dass bei der Flüssigdosierung im MVEG-Test innerhalb des ECE-Teils eine beachtliche Reduktionsmittelmenge vorgelagert werden muss, um zufriedenstellende Umsätze zu erzielen. Eine vergleichbare Strategie kann bei der Dosierung von gasförmigem Ammoniak nicht realisiert werden, da es dann zu NH_3 -Schlupf kommt. Daneben hat sich gezeigt, dass bei der Gasdosierung im Niedertemperaturbereich ($T < 200^\circ\text{C}$) bessere Umsätze erreicht werden und dass dafür geringere Reduktionsmittelmengen erforderlich sind.

Um die systembedingten Nachteile, die mit der mechanischen Aufbereitung von trockenem Harnstoff und anschließender thermischer Zersetzung im Abgassystem verbunden sind, zu eliminieren, wird im Rahmen dieser Arbeit ein Konzept eingeschlagen, bei dem der Harnstoff in Pelletform in einem elektrisch beheizten Reaktor durch Thermolyse und Hydrolyse thermisch zersetzt wird. Damit kann die Gesamtsystemaktivität verbessert werden, da gasförmiges Ammoniak in das Abgassystem dosiert wird.

Ein weiterer wichtiger Punkt für die Gesamtperformance ist die Homogenisierung des Reduktionsmittels im Abgas, da nur so das Konvertierungspotenzial des SCR-Katalysators ausgenutzt werden kann. In diesem Zusammenhang bietet die Gasdosierung ebenfalls einen Vorteil.

5.4 SCR-Katalysator

Das System $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ weist im Zusammenspiel mit dem Reduktionsmittel Ammoniak eine sehr gute Selektivität auf. Für die heterogene Katalyse ist ein Träger mit einer großen Oberfläche nötig. Daneben ist es wichtig, dass das TiO_2 zu 60-70 % in der kristallographischen Modifikation Anatas vorliegt, der Rest ist thermodynamisch stabiler Rutil. Die Oberfläche des Titandioxids, in der kristallographischen Modifikation Anatas, wird dabei als Träger für eine geringe Menge Vanadiumoxid benutzt. [7] V_2O_5 besitzt neben der sehr hohen NO_x -Reduktionsaktivität allerdings auch eine hohe SO_2 -Oxidationsaktivität. Dagegen hat WO_3 lediglich eine mittlere NO_x -Reduktionsaktivität, aber eine niedrige SO_2 -Oxidationsaktivität. Durch eine geeignete Kombination der beiden Aktivkomponenten kann sowohl ein hohes Stickoxidminderungspotenzial erreicht als auch die Oxidationsneigung zu SO_3 reduziert werden. [17] Die optimale Arbeitstemperatur liegt bei 280-400 °C, wobei maximale Umsätze von 80-90 % erzielt werden. [18]

Mit zunehmender V_2O_5 -Beladung wird das Temperaturfenster zu niedrigeren Temperaturen aufgeweitet und der maximal erreichbare NO_x -Umsatz angehoben. Bei hohen Beladungen geht der Umsatz oberhalb von 450 °C wieder zurück, was auf Nebenreaktionen schließen lässt. Dieses Verhalten kann dadurch begründet werden, dass mit steigender Beladung das V_2O_5 mehr in Form von Polyvanadat vorliegt, was sich positiv auf die Aktivität, aber nachteilig auf die Selektivität auswirkt. [18] Daneben kann die Aktivität durch eine Erhöhung der Zelligkeit gesteigert werden, wobei hier durch den zunehmenden Druckverlust und die Gefahr der Verschmutzung durch Rußpartikel Grenzen gesetzt sind.

Das Speichervermögen für das Reduktionsmittel Ammoniak kann durch eine vergrößerte Wash-Coat Menge gesteigert werden. Bei hohen Abgasvolumenströmen sind allerdings eine geringe Schichtdicke und eine feinzellige Trägerstruktur mit einer großen aktiven Oberfläche anzustreben. [17]

Abbildung 5.7 zeigt den Reaktionsmechanismus am Vanadiumpentoxid. Die reduzierende Reaktion zwischen dem chemisorbierten NH_3 und dem NO läuft nach einem Elay-Rideal-Mechanismus ab. Das Ammoniak wird am Katalysator adsorbiert und bildet mit dem Stickoxid aus der Gasphase einen aktivierten Komplex. Stickstoff und Wasser werden abgespalten und der redu-

zierte Katalysator mit Hilfe des Sauerstoffs im Abgas reoxidiert. Anhand von Messungen kann gezeigt werden, dass die Reaktion weitgehend unabhängig von der Sauerstoffkonzentration im Abgas ist, solange diese oberhalb von 1 Vol.-% liegt. Die Reoxidationsgeschwindigkeit ist ein wichtiger Parameter für die Katalysatoraktivität im Temperaturbereich unterhalb von 300 °C. In diesem Zusammenhang bewirkt die Reoxidation mit NO₂ eine deutliche Beschleunigung der SCR-Reaktion. Die „schnelle“ SCR-Reaktion nach Gleichung 3.10 läuft hier etwa 4-10 mal schneller ab als die Standard SCR-Reaktion nach Gleichung 3.9. Wie bereits erwähnt wurde, liegt der ideale NO₂-Anteil bei 50 %. [19]

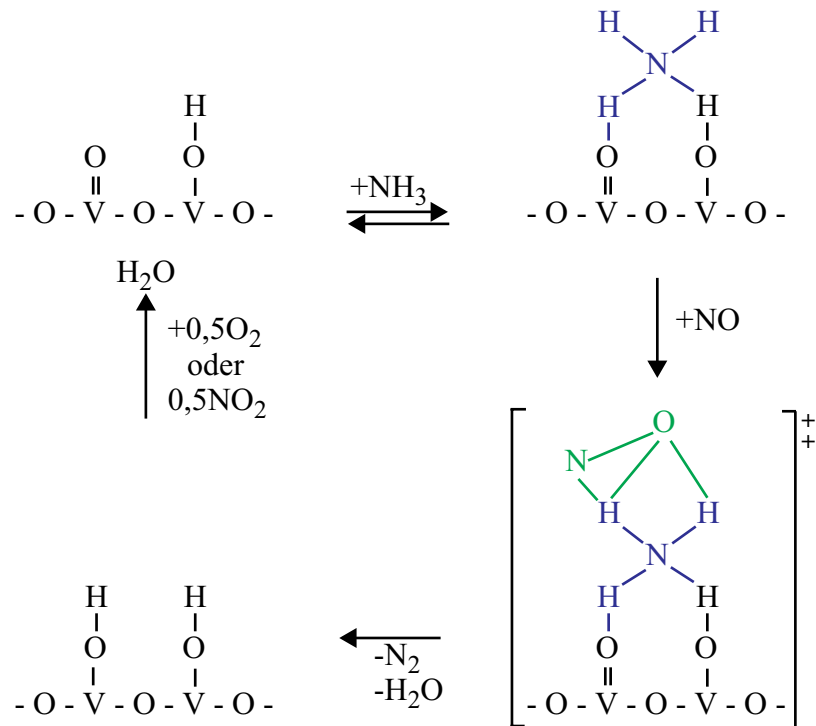


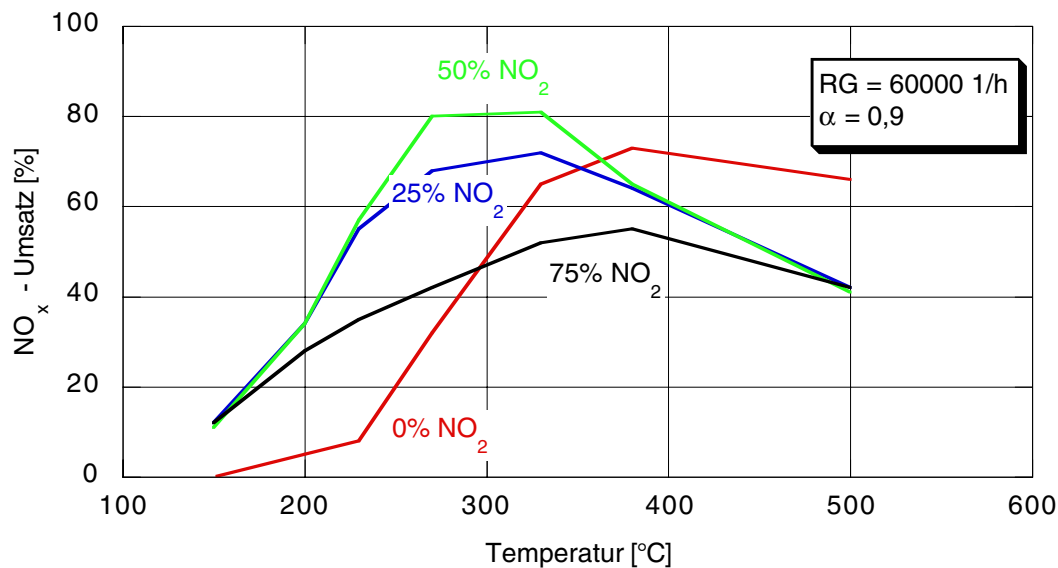
Abbildung 5.7 Reaktionsablauf am Vanadiumpentoxid [4]

Der NO₂-Anteil sollte nicht deutlich über 50 % liegen, da ansonsten die nachfolgende Reaktion zu einem Reduktionsmittelmehrverbrauch führt:

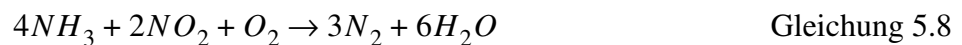


Statt der bisherigen Stöchiometrie zwischen NH₃ und NO_x von 1:1 liegt sie bei dieser Reaktion bei 4:3. Dies bedeutet, dass bei einem NO₂-Anteil von 100 % und einem Feedverhältnis von 1 das Selektivitätsverhältnis bei $\beta = 4/3$ liegt, d.h. es ergibt sich ein maximal erreichbarer Konvertierungsgrad von 75 %.

Abbildung 5.8 verdeutlicht anhand von Messergebnissen den beschriebenen Einfluss des NO₂-Anteils auf den NO_x-Umsatz.

Abbildung 5.8 Einfluss des NO₂-Anteils auf den NO_x-Umsatz [19]

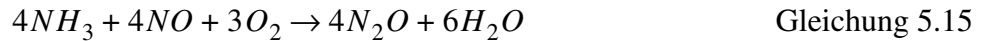
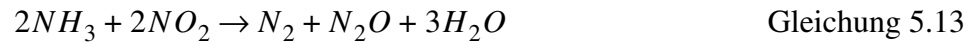
Daneben können noch die folgenden Reaktionen ablaufen:



Welche der genannten Reaktionen am SCR-Prozess beteiligt sind, hängt stark von der Abgaszusammensetzung ab. Die Reaktion nach Gleichung 5.7 liefert auf Grund ihrer geringen Geschwindigkeit im sauerstoffhaltigen Abgas keinen messbaren Beitrag zur NO-Reduktion.

Bei hohen Abgastemperaturen (> 450 °C) kann es zu einer Direktoxidation des Reduktionsmittels Ammoniak kommen, wobei unerwünschte Stickoxide gebildet werden:

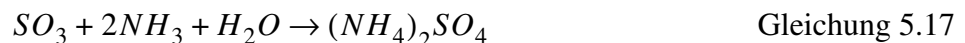




In welchem Maß die Nebenreaktionen auftreten, hängt stark von der V_2O_5 -Beladung des Katalysators ab. Unterhalb von 1 Gew.-% V_2O_5 machen sich noch keine Nebenreaktionen bemerkbar. Bei 2 Gew.-% V_2O_5 kommt es bereits zu einer NH_3 -Oxidation, wobei aber kein N_2O gebildet wird. Wird die Beladung weiter erhöht, so setzt die N_2O -Bildung ein. [18]

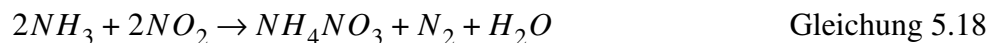
Daneben führen NO_2 -Anteile über 50 % zu einem deutlichen Anstieg der N_2O -Bildung bei Temperaturen zwischen 200 und 300 °C, die nicht der NH_3 -Oxidation zugeordnet werden kann. 50% NO_2 stellt nicht nur bezüglich der SCR-Aktivität, sondern auch bezüglich des Reduktionsmittelverbrauchs und der N_2O -Selektivität das Optimum dar. [22]

Bei niedrigen Abgastemperaturen kann mit dem im Kraftstoff enthaltenen Schwefel Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$ und Ammoniumhydrogensulfat NH_4HSO_4 gebildet werden. Das an der Reaktion beteiligte SO_3 entsteht aus SO_2 durch eine katalytische Reaktion an V_2O_5 . Bei höheren Raumgeschwindigkeiten nimmt die SO_2 -Konvertierung deutlich ab. Eine weitere wichtige Rolle spielen die O_2 -, H_2O - und NO -Konzentrationen, da diese Stoffe den für die Oxidation erforderlichen Sauerstoff liefern. [7]



Diese Verbindungen lagern sich auf der Katalysatoroberfläche ab (mechanische Vergiftung) und führen damit zu einem Aktivitätsverlust.

Bei hohen NO_2 -Anteilen und Temperaturen unter 200 °C kann es zur Bildung von Ammoniumnitrit NH_4NO_2 und -nitrat NH_4NO_3 kommen:



Intermediär gebildetes NH_4NO_2 , das bis maximal $70\text{ }^\circ\text{C}$ stabil ist, kann nach den folgenden Reaktionsgleichungen weiterreagieren:



Neben der Temperatur hängt die Bildung von Ammoniumnitrat entscheidend von der NH_3 -Konzentration ab. Bei Temperaturen unterhalb von $250\text{ }^\circ\text{C}$ setzt der Zerfall von NH_4NO_3 ein.



Da die Reaktion nach Gleichung 5.23 erst bei sehr hohen Temperaturen abläuft, dürfte sie bei der SCR-Katalysatoranwendung keine Rolle spielen. Im Temperaturbereich von $190\text{ }^\circ\text{C}$ bis $290\text{ }^\circ\text{C}$ findet der Zerfall vorwiegend nach Gleichung 5.22 statt, was eine verstärkte N_2O -Bildung zur Folge hat.

Die Bildung von NH_4NO_3 spielt eine vergleichsweise untergeordnete Rolle. Eingespeichertes NH_4NO_3 führt zu einer Deaktivierung der Katalysatoroberfläche, wobei diese erst bei NO_2 -Anteilen von über 50 % erfolgt. Falls sich allerdings Ammoniumnitrat im Katalysator anreichern sollte, kann es zu einer explosionsartigen thermischen Zersetzung kommen. [6] [7] [22]

Die Dynamik des SCR-Katalysatorsystems ist stark von der Abgastemperatur abhängig. Oberhalb von $350\text{ }^\circ\text{C}$ reagiert der NO_x -Umsatz sehr spontan auf das Einschalten der NH_3 -Dosierung, d.h. der maximale Umsatz wird quasi verzögerungsfrei erreicht. Dagegen können bei niedrigen Abgastemperaturen, insbesondere unterhalb von $200\text{ }^\circ\text{C}$, beachtliche Zeitspannen von mehreren Minuten vergehen, bis sich der maximale Umsatz einstellt. Durch eine überstöchiometrische Dosierung kann diese Zeit verkürzt werden. Aus diesem Grund wird bei vielen Dosierstrategien die NH_3 -Speichereigenschaft des Katalysators genutzt und überstöchiometrisch dosiert, bis ein definierter NH_3 -Füllstand im Katalysator erreicht ist.

Der Katalysator wird auch bei einer unterstöchiometrischen Ammoniakdosierung beladen.

Neben den herkömmlichen auf V_2O_5 -basierenden Katalysatoren gibt es eine neue Technologie, die Übergangsmetallionen als Aktivkomponente verwendet. Abbildung 5.9 zeigt einen Vergleich der Temperaturfenster der beiden Katalysatortypen. Die neue Technologie weist insbesondere im Niedertemperaturbereich und bei hohen Temperaturen ein besseres Konvertierungsverhalten auf. Der Vorteil im oberen Temperaturbereich kann auf eine geringere Oxidationsaktivität bezüglich des Reduktionsmittels NH_3 zurückgeführt werden.

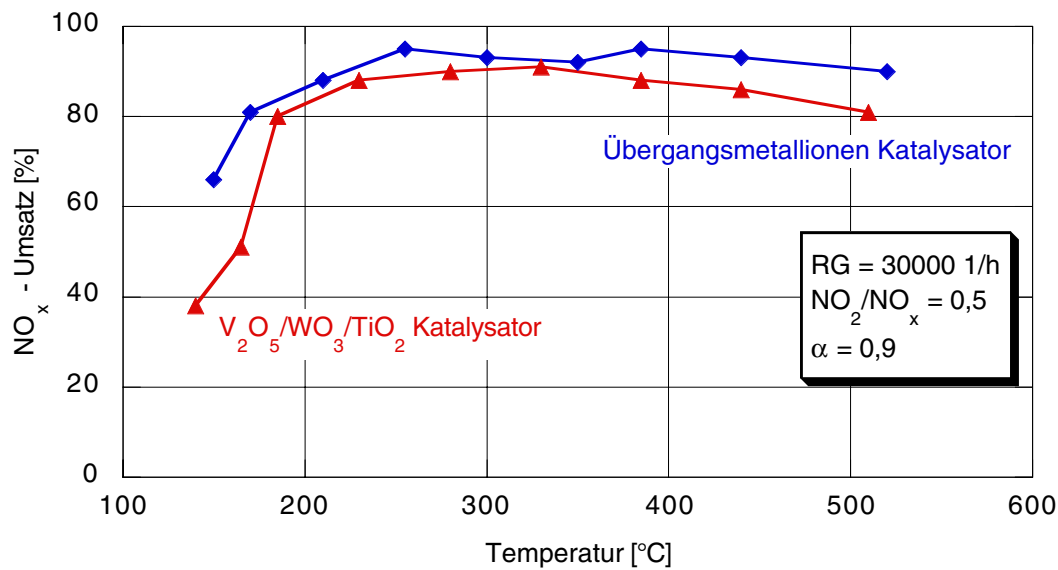


Abbildung 5.9 Vergleich zwischen der herkömmlichen und einer neuen auf Übergangsmetallionen basierenden Katalysatorstechnologie (Modellgasuntersuchung) [21]

V₂O₅-haltige SCR-Katalysatoren besitzen bis 650 °C eine ausreichende Thermostabilität. [22] Oberhalb von 700 °C werden sie allerdings irreversibel geschädigt. Der Grund hierfür ist, dass das verwendete Trägeroxid TiO₂ einer Phasenumwandlung vom hochoberflächigen Anatas zum niedrigeroberflächigen Rutil unterliegt. Im Vergleich dazu zeigt der auf Übergangsmetallionen basierende Katalysator nach einer 48-stündigen Alterung bei 650 °C keinen Aktivitätsverlust. Eine Alterung bei 800 °C führt zu einer geringen Abnahme der Aktivität. [21]

5.5 Ammoniaksperrkatalysator

Die Aufgabe des Ammoniaksperrkatalysators besteht darin, unerwünschten NH₃-Schlupf zu vermeiden. Hierbei handelt es sich um einen Oxidationskatalysator mit Platinbeschichtung, der das NH₃ möglichst selektiv zu N₂ oxidieren soll:



Es können allerdings auch unerwünschte Reaktionen auftreten, bei denen wieder Stickoxide (NO, N₂O) gebildet werden:



Eine hohe Pt-Beladung steigert die Oxidationsaktivität bei tiefen Temperaturen, hat allerdings

auch eine verstärkte N_2O - und NO_x -Bildung zur Folge. [22]

Die Gefahr von Schlupf besteht grundsätzlich, wenn unter Ausnutzung der NH_3 -Speicherfähigkeit des SCR-Katalysators im Niedertemperaturbereich überstöchiometrisch dosiert wird und es infolge einer Beschleunigungsphase zu einer plötzlichen Temperaturerhöhung im Katalysator kommt. Primär wird das Ziel verfolgt, dieses Risiko durch die Wahl einer geeigneten Betriebsstrategie möglichst auszuschließen. Sollte dennoch ein Sperrkatalysator erforderlich sein, so besteht die Möglichkeit, das Ende des SCR-Katalysators mit einer solchen Beschichtung zu versehen. Wie Versuche gezeigt haben, können die unerwünschten Reaktionen eingeschränkt werden, wenn die Oxidationszone sehr kurz gehalten wird.

5.6 Zusammenfassung

Bei der Pkw-Applikation eines Harnstoff-SCR-Katalysatorsystems sind mit Blick auf die Erfüllung der zukünftigen Abgasgrenzwerte die folgenden Faktoren von entscheidender Bedeutung:

- Durch eine Vorkatalysatoroptimierung muss gewährleistet werden, dass möglichst früh ein NO_2 -Anteil in der Größenordnung von 50 % generiert wird. Es muss ausgeschlossen werden, dass NO_2 -Anteile deutlich über 50 % gebildet werden, da dies zu einem Reduktionsmittelmehrverbrauch und einem schlechteren Konvertierungsgrad führt.
- Die Randbedingungen für die Harnstoffaufbereitung müssen verbessert werden. Durch das sehr niedrige Abgastemperaturniveau ist die Harnstoffzersetzungskinetik bei der Aufbereitung im Abgassystem eine umsatzlimitierende Größe. Zusätzlich ist bei hohen Raumgeschwindigkeiten die Zeitspanne für eine vollständige Harnstoffzersetzung zu gering, d.h. es muss mit Reduktionsmittelschlupf gerechnet werden. Diese Probleme können beseitigt werden, wenn der Harnstoff in einem beheizten Reaktor thermisch zersetzt wird, da dann NH_3 in das Abgassystem eingebracht wird.
- Die Reduktionsmittelhomogenisierung muss optimiert werden, da nur so das Umsatzpotenzial des SCR-Katalysators ausgenutzt werden kann.
- Die SCR-Katalysatoren müssen hinsichtlich eines frühen Anspringens und einer geringen NH_3 -Oxidationsaktivität im oberen Temperaturbereich optimiert werden. Zusätzlich muss gewährleistet sein, dass die NO_x möglichst selektiv zu N_2 reduziert und dass kein N_2O gebildet wird.
- Zur Steigerung der Gesamtsystemaktivität sind Maßnahmen zur Anhebung des Abgastemperaturniveaus erforderlich.

6. Theoretische Grundlagen zur thermischen Harnstoffzersetzung

6.1 Einführung

SCR-Katalysatoren benötigen für die katalytische Reduktion der Stickoxide das Reduktionsmittel Ammoniak. Da Ammoniak sehr toxisch ist, ist es aus sicherheitstechnischen Gründen nicht möglich, den Ammoniak gasförmig im Fahrzeug zu speichern. Daher wird für den Fahrzeugeinsatz ein System favorisiert, bei dem Ammoniak aus Harnstoff generiert wird. Das Reduktionsmittel kann entweder in Form eines Harnstoff-Wasser-Gemisches oder trocken in Form von Harnstoffpellets im Fahrzeug mitgeführt werden.

Im Rahmen der Düngemittelproduktion wird Harnstoff großtechnisch aus Ammoniak und Kohlendioxid hergestellt. Der Harnstoff liegt bei der Produktion standardmäßig in Form von Pellets vor und ist von dieser Seite auch für die SCR-Anwendung sehr kostengünstig lieferbar, wobei hier allerdings höhere Anforderungen an die Reinheit des Produktes gestellt werden müssen.

In diesem Kapitel wird die thermische Zersetzung sowie die Speicherung von Harnstoff-Wasser-Gemischen bzw. trockenen Harnstoffpellets näher betrachtet. Zusätzlich erfolgt noch ein Vergleich mit alternativen Reduktionsmitteln.

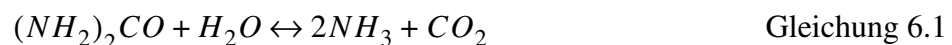
6.2 Wesentliche Reaktionsgleichungen

6.2.1 Gewünschte Reaktionen

Der Primärzerfall (Thermolyse) von Harnstoff $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ führt zu Ammoniak NH_3 und Isocyanensäure HNCO . Die Zersetzung setzt bei ungefähr 80 °C ein, wobei bedeutende Harnstoffmengen erst oberhalb der Schmelztemperatur (133 °C) umgesetzt werden. Bei sehr raschem Erhitzen ($t = 1\text{ s}$) auf 280 °C läuft die Reaktion fast vollständig ab.

Die beim Primärzerfall gebildete Isocyanensäure wird in Anwesenheit von Wasser H_2O zu Ammoniak und Kohlendioxid CO_2 hydrolysiert. Die freie Enthalpie der Hydrolysereaktion ergibt einen negativen Zahlenwert, d.h. das Gleichgewicht der Reaktion liegt vollständig auf der Seite von NH_3 und CO_2 . Wenn die Isocyanensäure in Wasser gelöst ist, läuft diese Reaktion spontan ab. Da HNCO allerdings in der Gasphase bei Anwesenheit von Wasserdampf bis zu Temperaturen von $700\text{-}1000\text{ °C}$ für mehrere Sekunden stabil ist, ist für die Reaktion ein Katalysator mit basischen oder sauren Bestandteilen erforderlich. Als Aktivkomponente sind die Oxide und Oxidhydrate von Aluminium, Silicium, Titan, Zirconium, Chrom, Vanadium, Molybdän, Wolfram und deren Mischungen geeignet. [28] [29]

Aus Gleichung 5.3 und Gleichung 5.4 ergibt sich die Bruttoumsatzgleichung für die Thermo-hydrolyse:



Bei der Prozessführung müssen die Explosionsgrenze und die Zündtemperatur (630 °C) von Ammoniak in Luft berücksichtigt werden. Unter Normalbedingungen werden die Zersetzungstemperatur und die Ammoniakkonzentration unkritisch sein. Die Explosionsgrenze kann allerdings unter extremen Verhältnissen bei der Thermo-hydrolyse von trockenem Harnstoff in feuchter Luft erreicht werden, wenn eine hohe Ammoniakkonzentration (ungefähr 14 Vol.-%)

vorliegt. [28]

Harnstoff

- farb- und geruchlose Kristalle
- hygroskopisch
- Schmelzpunkt: 133 °C
- Dichte: 1,335 kg/dm³
- Molmasse: 60,05 kg/kmol
- Giftklasse: 5 (geringste Gefährlichkeit)
- WGK: 1 (schwach wassergefährdend)

Ammoniak

- stechend riechendes Gas
- MAK-Wert: 50 ppm
- Reizung der Augen und Atemwege: > ca. 20 ppm
- lebensgefährliche Konzentration: ca. 2000 ppm
- Molmasse: 17,03 kg/kmol
- Zündtemperatur in Luft: 630 °C

Isocyan säure

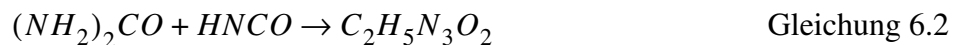
- oberhalb von 0 °C wenig beständige, zur Polymerisation neigende Flüssigkeit
- gasförmige Isocyan säure riecht stechend und ist tränenreizend
- Hautkontakt verursacht heftige Schmerzen, Blasenbildung und Entzündungen
- Molmasse: 43,03 kg/kmol

Die Isocyan säure ist sehr reaktiv und neigt daher zur Bildung von Harnstofffolgeprodukten.

6.2.2 Unerwünschte Nebenreaktionen

Im folgenden Abschnitt werden nur die wichtigsten Reaktionen betrachtet.

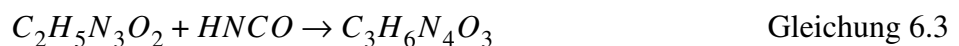
Die Isocyan säure reagiert mit dem Harnstoff zu Biuret. Es bildet sich beim Erhitzen von Harnstoff auf 160 °C.



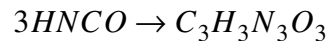
Biuret

- farblose, hydr. Kristalle
- Molmasse: 103,09 kg/kmol
- Dichte: 1,47 kg/dm³
- Schmelzpunkt: 193 °C
- in siedendem Wasser gut löslich

Biuret kann mit einem weiteren Molekül Isocyan säure zu Triuret reagieren.



Die Cyanursäure wird direkt aus der Isocyanursäure gebildet.



Gleichung 6.4

Cyanursäure

- farbloses Kristall
- Molmasse: 129,08 kg/kmol
- Dichte: 1,8 kg/dm³
- Schmelzpunkt: 320-330 °C
- in Wasser wenig löslich
- bildet sich durch Erhitzen von Harnstoff auf 200-300 °C

Neben diesen Komponenten kann auch noch Amelin, Amelid, Melamin und Melamid gebildet werden.

Wenn der Harnstoff langsam erhitzt wird, entsteht eine beachtliche Menge dieser Polymerisationsprodukte. Aus diesem Grund ist für die technische Umsetzung der Harnstoffaufbereitung ein sehr rasches Aufheizen entscheidend. [28]

6.3 Thermogravimetrie

Mit Hilfe der Thermogravimetrie wird der Harnstoffzersetzungsprozess näher untersucht. Dabei wird insbesondere geklärt, ob und in welchem Umfang mit der Bildung von Polymerisationsprodukten gerechnet werden muss. Darüber hinaus ist es für die Prozessführung wichtig, den Temperaturbereich zu ermitteln, in dem der Harnstoff rückstandsfrei zersetzt werden kann.

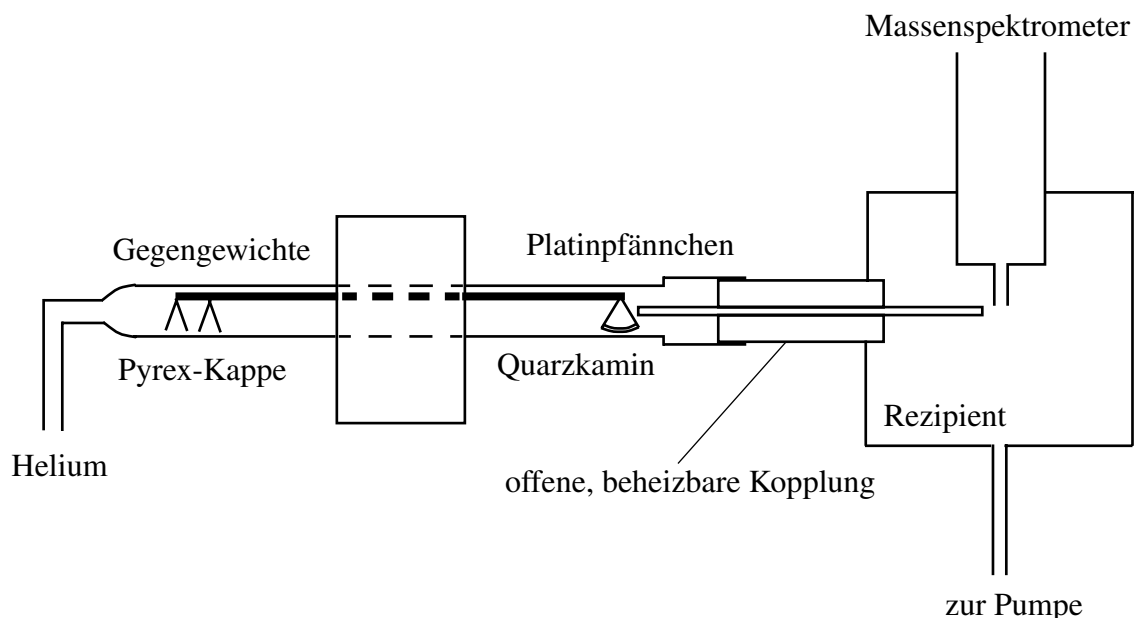


Abbildung 6.1 Thermogravimeter mit angekoppeltem Massenspektrometer

Mit der Thermowaage wird die Massenabnahme einer genau definierten Harnstoffmenge bei einer konstanten Aufheizrate ermittelt. Um chemische Reaktionen mit der Umgebungsluft zu ver-

meiden, wird die Probe in einem Quarzkamin mit Helium umströmt. Die Probe wird auf ein Wäagepfännchen aufgebracht, das an einem Wägebalken mit Gegengewichten hängt. Diese Balance wird während des Thermolysevorgangs durch eine Balanceeinheit erhalten, so dass über diese Einheit eine Information über die aktuelle Gewichtsabnahme gegeben ist. Hierbei wird der Gewichtsverlust elektromagnetisch kompensiert, wobei der Kompensationsstrom proportional zum Gewichtsverlust ist. Abbildung 6.1 zeigt schematisch die Kopplung eines Thermogravimeters mit einem Massenspektrometer. In dem so ermittelten Thermogramm ist das Gewicht bzw. der Gewichtsverlust der Probe über der Temperatur aufgetragen.

Im Thermogramm ist entweder die Masse als Funktion der Temperatur aufgetragen oder der Umsatzgrad U , der wie folgt definiert ist:

$$U = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \quad \text{Gleichung 6.5}$$

Entsprechend ist der verbleibende Restanteil $R=1-U$.

Die gasförmigen Zersetzungsprodukte werden mit Hilfe eines Massenspektrometers erfasst. Um Kondensationseffekte auszuschließen, ist die Probenentnahme beheizt.

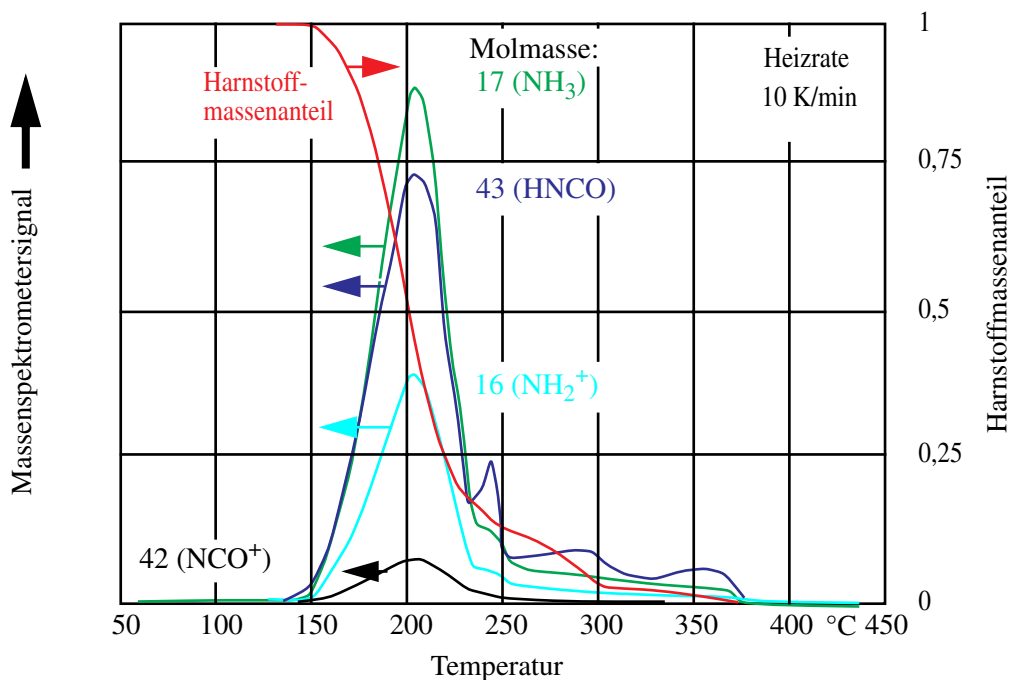


Abbildung 6.2 Harnstoffthermolysen-Thermogramm und Massenspektrometersignal

Die Messung liefert das Ergebnis, dass der Harnstoff oberhalb von 400 °C vollständig in gasförmige Komponenten überführt wird, d.h. es bleiben keine festen Rückstände zurück. Weiter zeigt sich, dass eine nennenswerte Harnstoffzersetzung erst oberhalb von 150 °C einsetzt. Im Thermogramm sind drei Stufen der Harnstoffzersetzung zu erkennen. In der ersten Stufe werden die Komponenten Ammoniak (Masse 17), Isocyanäure (Masse 43), aber auch NH₂⁺ (Masse 16) und NCO⁺ (Masse 42) festgestellt.

Um detailliertere Aussagen über evtl. auftretende Zwischenprodukte zu erhalten, wurde für jede Zersetzungstufe der Rückstand analysiert. Dabei hat sich gezeigt, dass Cyanursäure als Zwischenprodukt gebildet und bei höheren Temperaturen wieder zersetzt wird.

Mit Hilfe der Thermogravimetrie können die Bedingungen in der Harnstoffaufbereitungs- vorrichtung allerdings nicht exakt nachgebildet werden, da die Probe hier nur mit einer begrenzten Heizrate aufgeheizt werden kann. Im Gegensatz hierzu wird der Harnstoff bei der Aufbereitung direkt auf eine beheizte Oberfläche dosiert, d.h. er wird blitzartig thermolysiert. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wird eine Heizflächentemperatur für die Harnstoffzersetzung von 400 °C gewählt.

6.4 Produkte bei der thermischen Zersetzung von Harnstoff-Wasser-Gemischen

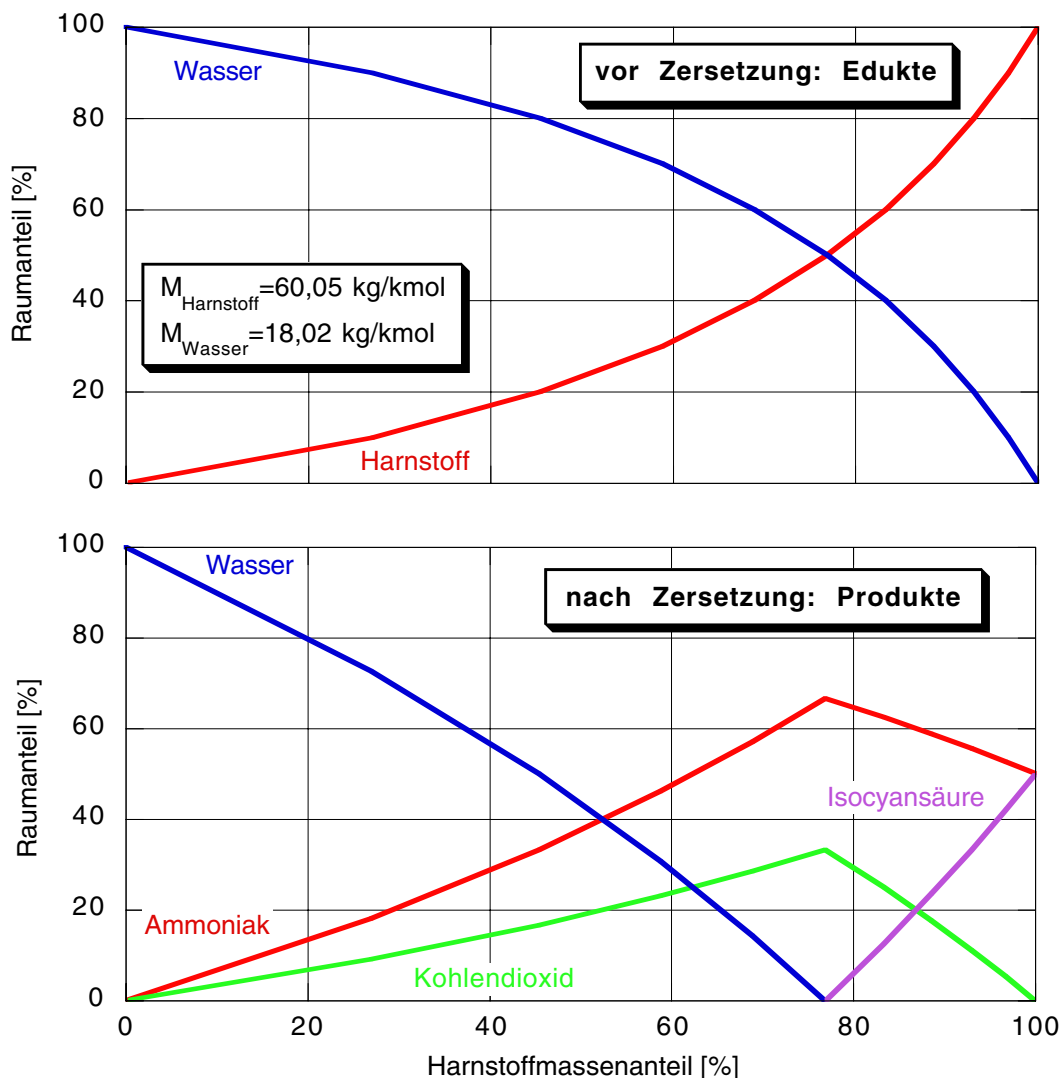


Abbildung 6.3 Zusammenhang zwischen Massen- und Molanteil im Gemisch und theoretische Zusammensetzung des gasförmigen Reaktionsproduktes

Der Betrachtung liegt die Annahme zu Grunde, dass die Reaktionen vollständig gemäß der

Bruttoumsatzgleichung ablaufen. Die Verhältnisse, die sich im chemischen Gleichgewicht einstellen, sind hier nicht berücksichtigt worden.

Die verwendeten Berechnungsgrundlagen können dem Anhang ("Theoretische Zusammensetzung des gasförmigen Reaktionsprodukts" auf Seite 150) entnommen werden.

Das äquimolare Harnstoff-Wasser-Gemisch besitzt einen Harnstoffmassenanteil von 76,9 %. Es zeichnet sich dadurch aus, dass es genau die Wassermenge beinhaltet, die für die Hydrolyse erforderlich ist. Dies bedeutet, dass idealerweise ausschließlich die Produkte Ammoniak und Kohlendioxid gebildet werden.

Bei Harnstoffmassenanteilen zwischen 0 und 76,9 % enthält das Reaktionsprodukt zusätzlich Wasser. Im Bereich zwischen 76,9 und 100 % enthält es zusätzlich Isocyanensäure, da hier die Wassermenge im Gemisch nicht für die Hydrolyse ausreicht.

Im Fall eines Harnstoffmassenanteils von 100 % läuft nur noch die Thermolyse ab, d.h. es werden Ammoniak und Isocyanensäure zu gleichen Anteilen gebildet.

Aus der Stöchiometrie ergibt sich, dass bei der Thermohydrolyse 2 mol Ammoniak und 1 mol Kohlendioxid gebildet werden. Da die Molmasse von Kohlendioxid allerdings um einen Faktor von ungefähr 2,6 größer ist als die von Ammoniak, liegt das Massenverhältnis zwischen Ammoniak und Kohlendioxid bei ungefähr 1:1,29.

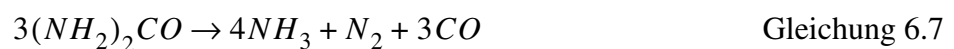
6.5 Thermolyse unter Berücksichtigung des chemischen Gleichgewichts

Bei dem Primärzerfall von Harnstoff (Gleichung 5.3) treten die Produktstoffe NH_3 und HNCO auf. Für die Berechnung der Thermolyseprodukte im chemischen Gleichgewicht werden alle gasförmigen Stoffe berücksichtigt, die theoretisch aus Harnstoff gebildet werden können. Die Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen basiert auf einem am Lehrstuhl VKM verfügbaren Rechenprogramm. Für die Rechnung wurde ein Druck von 1 bar und ein Temperaturbereich von 100 K bis 1000 K vorgegeben. Die Berechnungsergebnisse sind in Abbildung 6.4 dargestellt.

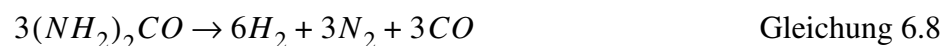
Unter Gleichgewichtsbedingungen wird der Harnstoff vollständig in gasförmige Stoffe überführt. Im Temperaturbereich unterhalb von ca. 0 °C treten ausschließlich die Produkte NH_3 , CO und N_2 auf. Darüber verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten von H_2 :



Bei Temperaturen unter ca. 0 °C ergeben sich die Produkte der Harnstoffthermolyse im chemischen Gleichgewicht zu:



Das Gleichgewicht für Temperaturen über 400 °C liegt bei:



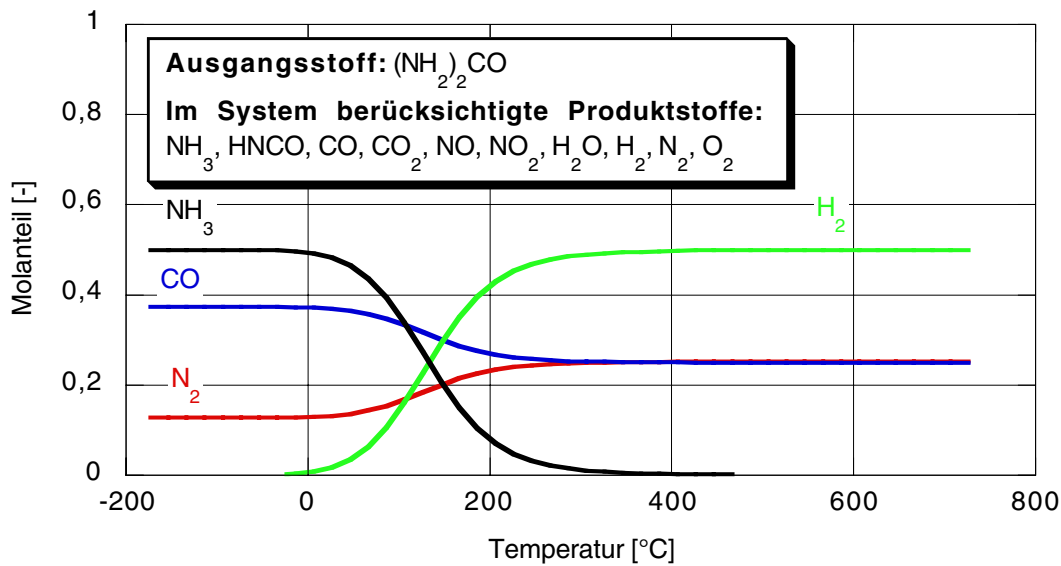


Abbildung 6.4 Produkte der Harnstoffthermolysen im chemischen Gleichgewicht

Die Betrachtung verdeutlicht, dass unter Berücksichtigung des chemischen Gleichgewichts bei einer Thermolysetemperatur von 400 °C und einer entsprechenden Verweilzeit in einem abgeschlossenen thermischen Reaktor nicht die Produkte NH_3 und HNCO , sondern H_2 , N_2 und CO gebildet werden. Für eine ganzheitliche Interpretation der Ergebnisse wären an dieser Stelle reaktionskinetische Ansätze erforderlich, die eine Aussage liefern, in welchen Zeiträumen sich die Gleichgewichtskonzentrationen einstellen.

Im Rahmen der Thermolyseversuche im Labormaßstab hat sich allerdings gezeigt, dass die Kinetik der Reaktion nach Gleichung 6.6 bei 400 °C so langsam ist, dass sie bei den kurzen Verweilzeiten im Harnstoffaufbereitungssystem keine Rolle spielt. Das Ergebnis deutet aber darauf hin, dass bei sehr hohen Reaktortemperaturen durch eine Beschleunigung der Reaktionskinetik die Gefahr bestehen kann, dass ein Teil des Ammoniaks in H_2 und N_2 zerfällt. Im Hinblick auf eine mögliche Kombination eines Partikelfilters mit einem SCR-Katalysator kann dieser Effekt allerdings an Bedeutung gewinnen, da mit Hilfe von H_2 eine Unterstützung der Filterregeneration denkbar wäre.

Die Isocyanensäure ist sehr reaktiv. Insbesondere bei einer Abkühlung unter 400 °C neigt sie sofort zur Bildung von Polymerisationsprodukten (z.B. Biuret (Gleichung 6.2), Triuret (Gleichung 6.3), Cyanursäure (Gleichung 6.4), ...). Die Kinetik dieser Reaktionen ist deutlich schneller als die Kinetik der Reaktion, die zu den in Abbildung 6.4 dargestellten Gleichgewichtskonzentrationen führt:



Um die Bildung von festen Ablagerungsprodukten im Harnstoffaufbereitungssystem zu vermeiden, ist es aus diesem Grund für die technische Anwendung entscheidend, dass die Isocyanensäure durch Hydrolyse (Gleichung 5.4) in die Produkte NH_3 und CO_2 überführt wird.

6.6 Betrachtung des Heizleistungsbedarfs

In diesem Abschnitt wird analysiert, welche Heizleistung zur thermischen Harnstoffzersetzung theoretisch erforderlich ist, wobei die Berechnung auf der Annahme basiert, dass die Anfangstemperatur der Reaktion bei $T_1 = 300$ K und die Endtemperatur bei T_2 liegt. Die Stoffdaten für H₂NCO, NH₃, CO₂ und H₂O sind den NASA-Stoffwertetabellen entnommen. Die Bildungsenthalpie von (NH₂)₂CO wurde vom Paul-Scherrer-Institut [1] bestimmt. Sie beträgt $\Delta H_f^{298} = -333,101$ kJ/mol.

Reaktionsschritte bei der Thermolyse eines Harnstoff-Wasser-Gemisches:

- Thermolyse des Harnstoffs bei T_1
- Aufheizen der Thermolyseprodukte von T_1 auf T_2
- Verdampfen des Wassers bei T_1 und Aufheizen auf T_2
- Lösungswärme der Mischung

Reaktionsschritte bei der Thermohydrolyse eines Harnstoff-Wasser-Gemisches:

- Thermolyse des Harnstoffs bei T_1
- Aufheizen der Thermolyseprodukte von T_1 auf T_2
- Hydrolyse der Isocyanäure mit gasförmigem Wasser bei T_2
- Verdampfen des Wassers bei T_1 und Aufheizen auf T_2
- Lösungswärme der Mischung

Da die thermogravimetrischen Untersuchungen das Ergebnis geliefert haben, dass oberhalb von 400 °C der Harnstoff vollständig in gasförmige Reaktionsprodukte zersetzt wird, wird für die weitere Betrachtung mit der Temperatur $T_2 = 673$ K gerechnet. Die Berechnungsgrundlagen zur Bestimmung der spezifischen Enthalpieänderungen ($\Delta H_i / m_{(NH_2)_2CO}$), die im Folgenden als Zersetzungswärmen bezeichnet werden, können dem Anhang ("Berechnung des Heizleistungsbedarfs" auf Seite 154) entnommen werden.

Damit folgt für die Heizleistung, die zum thermischen Zersetzen eines bestimmten Harnstoffmassenstroms erforderlich ist:

$$P_i = \dot{m}_{(NH_2)_2CO} \cdot \frac{\Delta H_i}{m_{(NH_2)_2CO}} \quad \text{Gleichung 6.10}$$

Abbildung 6.5 zeigt die Wärme bezogen auf die Harnstoffmasse, die zur thermischen Zersetzung von verschiedenen Harnstoff-Wasser-Gemischen erforderlich ist. Hierbei werden die Fälle betrachtet, bei denen nur die Thermolyse oder die Kombination von Thermolyse und Hydrolyse (Thermohydrolyse) abläuft. In der Abbildung ist auch dargestellt, aus welchen Einzelbeiträgen sich die Zersetzungswärme zusammensetzt.

Die Thermohydrolyse der Mischung unterscheidet sich von der Thermolyse der Mischung durch den Wärmebeitrag der Hydrolyse. Da es sich bei der Thermolyse um eine endotherme und bei der Hydrolyse um eine exotherme Reaktion handelt, ist die Thermohydrolyse unter energetischen Gesichtspunkten günstiger als die reine Thermolyse der Mischung. Im Bereich von $0,769 < \xi_{(NH_2)_2CO} < 1$ sind die Zersetzungswärmen der Thermolyse und der Thermohydrolyse der Mischung gestrichelt eingezeichnet, da hier keine Angaben über den Beitrag der Lösungswärme vorliegen.

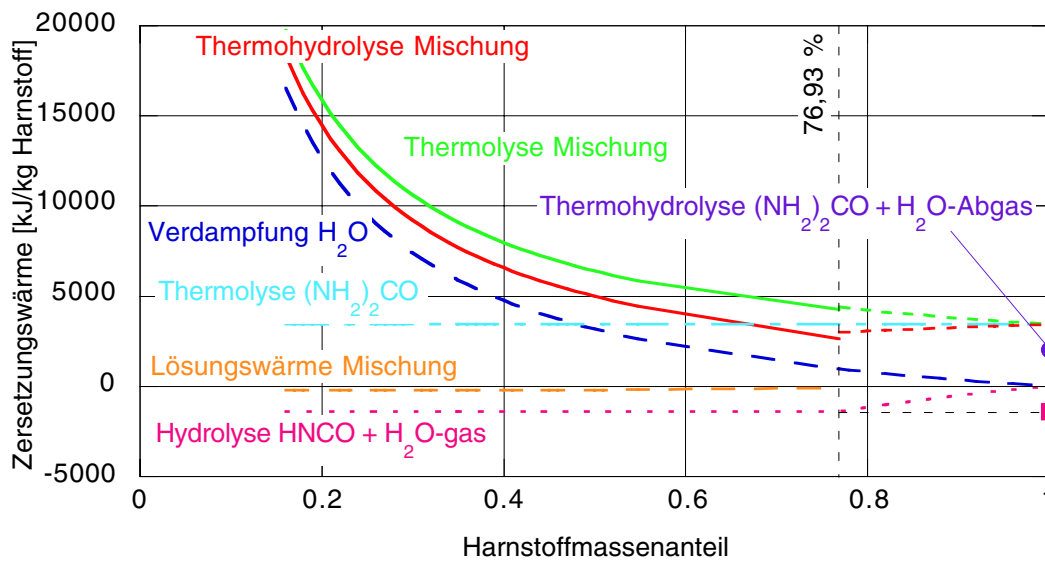


Abbildung 6.5 Zersetzungswärme von Harnstoff-Wasser-Gemischen

Die Thermolyse liefert unabhängig vom Harnstoffmassenanteil eine konstante Zersetzungswärme, wogegen die Zersetzungswärme bei der Hydrolyse nur im Bereich $0 < \xi_{(NH_2)_2CO} \leq 0,769$ konstant ist, da bei höheren Harnstoffmassenanteilen zu wenig Wasser für eine vollständige Hydrolyse der Isocyan säure vorhanden ist. Bei einem Massenanteil von 1 ist die Zersetzungswärme 0, da hier keine Hydrolyse mehr stattfindet.

Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor ist der Wasseranteil in der Mischung, da eine erhebliche auf die Harnstoffmasse bezogene Wärme für die Erwärmung und Verdampfung des Wassers erforderlich ist. In diesem Zusammenhang kann die Mischung mit einem Harnstoffmassenanteil von 76,9 % hervorgehoben werden, da sie nur die Wassermenge beinhaltet, die für die Thermohydrolyse erforderlich ist, d.h. es muss kein überschüssiges Wasser erwärmt werden. Interessant ist in diesem Zusammenhang auch die Tatsache, dass zur Zersetzung von trockenem Harnstoff (Thermolyse) eine größere Zersetzungswärme benötigt wird als zur Zersetzung von Gemischen mit Harnstoffmassenanteilen im Bereich von $0,65 < \xi_{(NH_2)_2CO} < 1$ (Thermohydrolyse), obwohl hier noch die auf die Harnstoffmasse bezogene Wärme zur Verdampfung und Erwärmung des Wassers erforderlich ist. Im Falle der Thermohydrolyse liegt die günstigste Konstellation bei der 76,9 %-igen Lösung.

Energetisch am günstigsten ist der Fall, bei dem trockener Harnstoff thermisch zersetzt und das Wasser aus einem Abgasteilstrom für die Hydrolyse verwendet wird, da hier die auf die Harnstoffmasse bezogene Wärme, die für die Verdampfung und Erwärmung des Wassers erforderlich ist, entfällt. Die Zusammenhänge werden in Abbildung 6.6 verdeutlicht, wobei die Strecke x die Zersetzungswärme der Hydrolyse und die Strecke y den Vorteil gegenüber der Thermohydrolyse der 76,9 %-igen Mischung kennzeichnet.

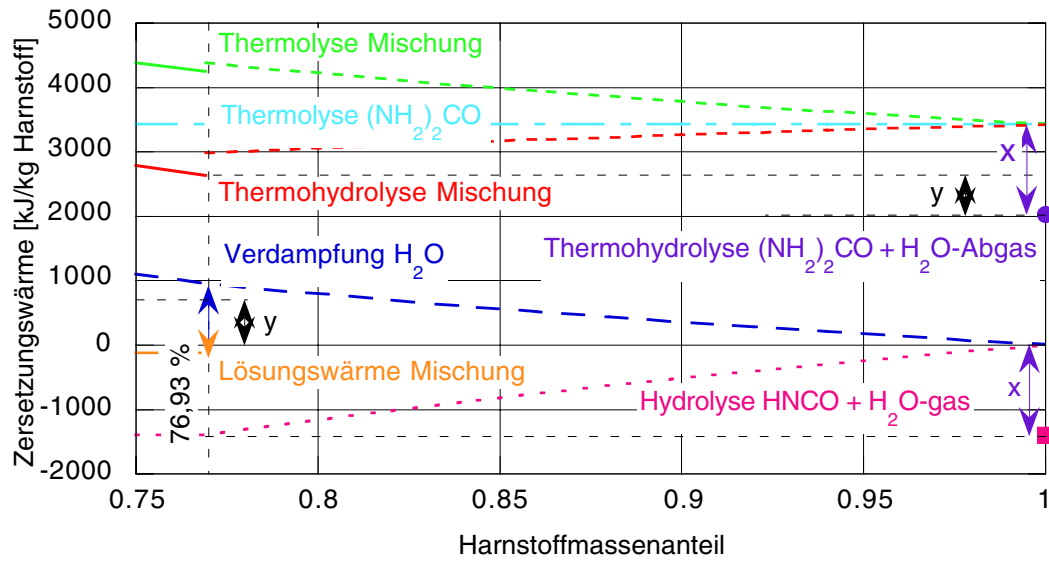


Abbildung 6.6 Zersetzungswärme von Harnstoff-Wasser-Gemischen (Detail)

6.7 Das Harnstoff-Wasser-System

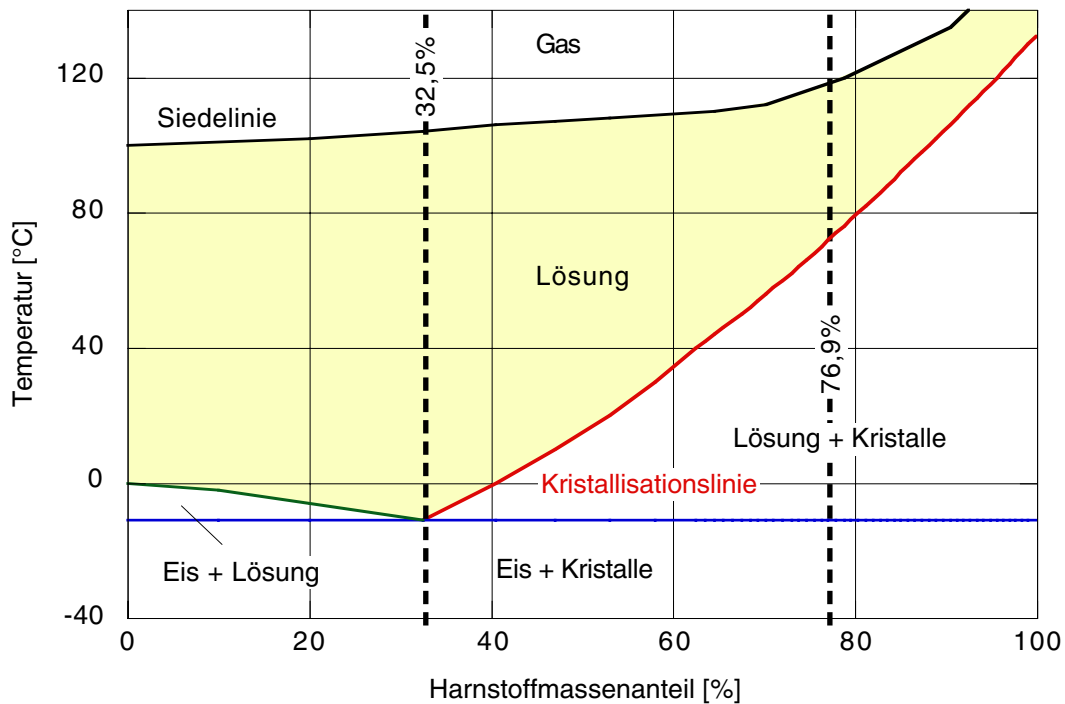


Abbildung 6.7 Harnstoff-Wasser-System

Die Abbildung 6.7 zeigt die einzelnen Phasengebiete von Harnstoff-Wasser-Gemischen in Abhängigkeit vom Harnstoffmassenanteil. Gelb gekennzeichnet ist das Gebiet, in dem das Ge-

misch als Lösung vorliegt. Die Lösung mit einem Massenanteil von 32,5 % zeichnet sich durch den niedrigsten Gefrierpunkt (-11 °C) aus. Wird ausgehend von diesem Gemisch der Harnstoffmassenanteil erhöht, so bildet sich unterhalb der Kristallisationslinie ein Gebiet aus, in dem ein Gemisch aus gesättigter Lösung und Kristallen vorliegt, wobei das Verhältnis für ein Gemisch mit einem bestimmten Harnstoffmassenanteil von der Temperatur abhängt. Die Mischung mit einem Massenanteil von 76,9 % liegt ab einer Temperatur knapp unterhalb von 80 °C als Lösung vor. [2]

6.8 Vergleich von Reduktionsmitteln (Gespeicherte NH₃-Masse)

Bei der Wahl eines geeigneten Reduktionsmittels stehen die folgenden Alternativen zur Verfügung:

- Harnstoff-Wasser-Gemische
- trockener Harnstoff
- Ammoniumcarbammat
- gasförmiges Ammoniak

Neben anderen Kriterien (z.B. Herstellungskosten, Kosten für Infrastruktur, sicherheitsrelevante Aspekte, ...) spielt die im Reduktionsmittel gespeicherte NH₃-Masse eine wesentliche Rolle. Die Betrachtung wird sowohl auf Massenbasis als auch auf Volumenbasis durchgeführt. Die entsprechenden Bilanzen können dem Anhang ("Bestimmung der im Reduktionsmittel gespeicherten NH₃-Masse" auf Seite 158) entnommen werden.

Je höher der Harnstoffmassenanteil in einem Harnstoff-Wasser-Gemisch ist, desto besser fällt die Bilanz aus. Der trockene Harnstoff stellt hier den Extremfall dar. Auf der Massenbasis ergibt sich für das 76,9 %-ige Gemisch und für das Ammoniumcarbammat der gleiche Zahlenwert, wogegen das Gemisch bei der Betrachtung auf Volumenbasis deutlich besser abschneidet. Auf der Volumenbasis ergibt sich der Bestwert für das 76,9 %-ige Harnstoff-Wasser-Gemisch, wenn gasförmiges Ammoniak nicht berücksichtigt wird. Der Wert für trockenen Harnstoff liegt schlechter, da er auf die Schüttdichte von Harnstoffpellets im Größenspektrum von 1,8-2 mm bezogen ist.

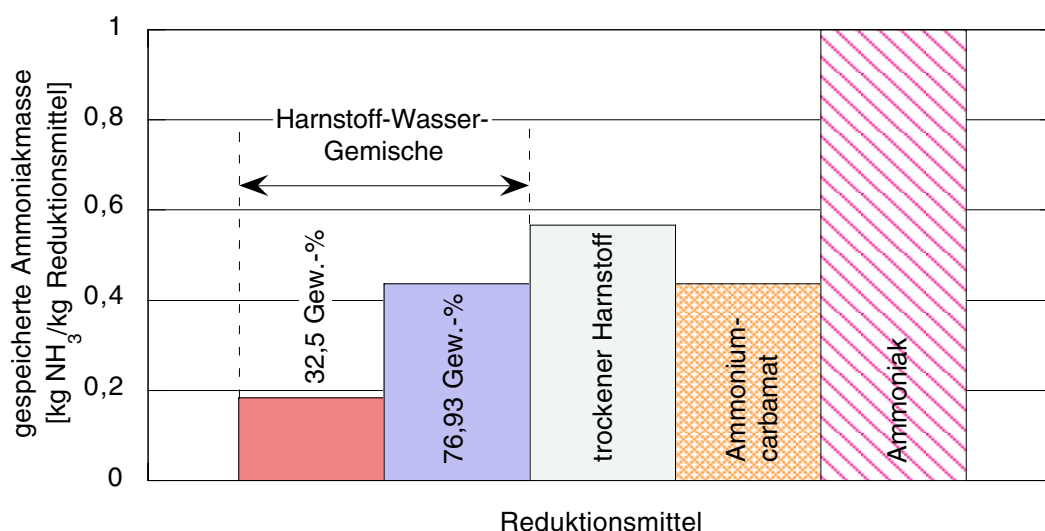


Abbildung 6.8 Vergleich auf Massenbasis

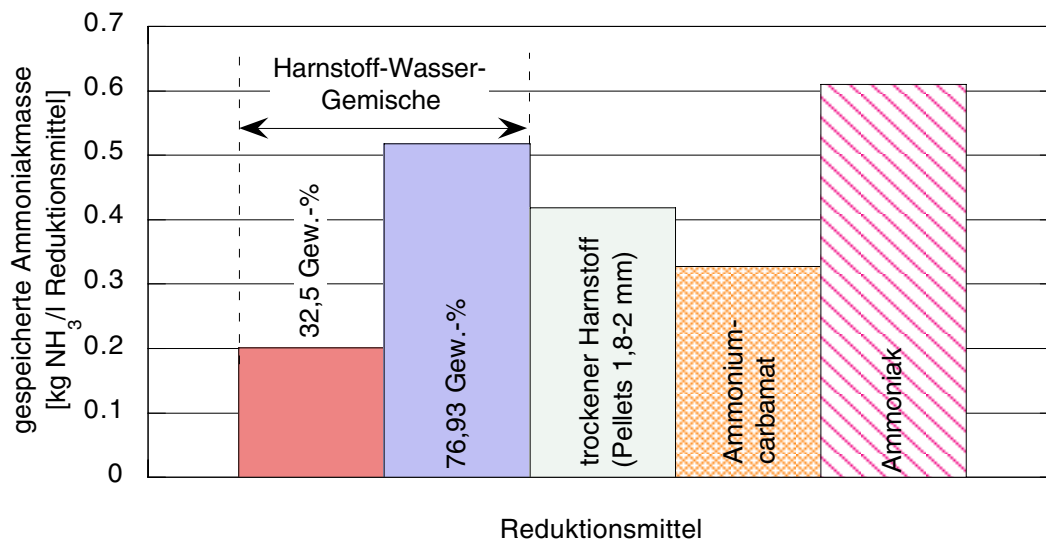


Abbildung 6.9 Vergleich auf Volumenbasis

Die hier dargestellten Werte sind ein unmittelbarer Indikator für die Größe des Reduktionsmittelvorratsbehälters und die zusätzliche Masse, die im Fahrzeug mitgeführt werden muss. Ein weiterer wichtiger Aspekt, der hier nicht berücksichtigt ist, ist die Masse des erforderlichen Vorratsbehälters. Dies fällt besonders beim Ammoniumcarbamat ins Gewicht, da hier für die Speicherung ein Druckbehälter erforderlich ist.

6.9 Zusammenfassung der Ergebnisse

Bei der Thermolyse von Harnstoff entstehen NH_3 und HNCO . Damit die Bildung von unerwünschten Polymerisationsprodukten vermieden wird, ist ein sehr rasches Erhitzen erforderlich. Wenn Wasser im stöchiometrischen Verhältnis vorliegt, führt die Hydrolyse der Isocyan säure zu den Produkten NH_3 und CO_2 . Diese Reaktion läuft in der Gasphase nur in einem entsprechenden Katalysator mit einer ausreichenden Geschwindigkeit ab. Da die Isocyan säure sehr reaktiv ist und zur Bildung von Polymerisationsprodukten (z.B. Biuret, Triuret, Cyanursäure, ...) neigt, die zu festen Ablagerungen führen können, ist es wichtig, dass sie im Katalysator möglichst selektiv zu den gewünschten Produktstoffen reagiert. Bei einer optimalen Prozessführung werden gemäß der Bruttoumsatzgleichung der Thermohydrolyse die Produkte NH_3 und CO_2 gebildet. Das für die Hydrolyse erforderliche Wasser ist bei Harnstoff-Wasser-Gemischen mit Harnstoffmassenanteilen im Bereich von $0 < \xi_{(\text{NH}_2)_2\text{CO}} \leq 0,769$ bereits im Gemisch enthalten. Bei Gemischen mit größeren Harnstoffmassenanteilen bzw. bei trockenem Harnstoff kann das Wasser aus dem Abgas bezogen werden.

Die thermogravimetrische Untersuchung hat das Ergebnis geliefert, dass Harnstoff oberhalb von 400 °C rückstandsfrei zersetzt werden kann. Mit Hilfe eines Massenspektrometers werden hauptsächlich die Komponenten NH_3 und HNCO detektiert. Weiter hat sich gezeigt, dass sich bei dem relativ langsamen Aufheizen (10 K/min) in der Thermowaage Cyanursäure als Zwischenprodukt bildet.

Ein Harnstoff-Wasser-Gemisch mit einem Harnstoffmassenanteil von $76,9\text{ Gew.-%}$ enthält Harnstoff und Wasser genau in den Anteilen, die für die Thermohydrolyse erforderlich sind,

d.h. es entsteht ausschließlich NH_3 und CO_2 . Ist der Harnstoffmassenanteil kleiner, so enthält das gasförmige Reaktionsprodukt zusätzlich Wasser, bzw. ist er größer, so enthält es HNCO .

Die Betrachtung der Gleichgewichtskonzentrationen bei 400 °C hat gezeigt, dass das Thermolyseprodukt bei entsprechend langen Verweilzeiten nicht NH_3 und HNCO sondern H_2 , N_2 und CO enthält. Die Kinetik der Reaktion, bei der NH_3 in H_2 und N_2 zerfällt ist allerdings bei dieser Temperatur so langsam, dass sie bei der Harnstoffaufbereitung in einem thermischen Reaktor keine Rolle spielt.

Die energetische Betrachtung zeigt, dass einerseits die Thermohydrolyse eines Harnstoff-Wasser-Gemisches mit einem Harnstoffmassenanteil von $76,9\text{ Gew.-%}$ und andererseits die Thermohydrolyse von trockenem Harnstoff, bei der das Wasser aus dem Abgas für die Hydrolyse verwendet wird, besonders günstige Fälle darstellen.

Aus dem Harnstoff-Wasser-System geht hervor, dass die Löslichkeit von Harnstoff in Wasser stark temperaturabhängig ist. Die $32,5\text{ %ige}$ Lösung zeichnet sich durch den niedrigsten Gefrierpunkt aus. Das Gemisch mit einem Harnstoffmassenanteil von $76,9\text{ Gew.-%}$ liegt oberhalb von ca. 75 °C (Kristallisationstemperatur) als Lösung und unterhalb als Mischung von einer gesättigten Lösung und Kristallen vor. Um bei Umgebungstemperatur ein homogenes Harnstoff-Wasser-Gemisch zu erhalten, wurde versucht, das Gemisch mit Hilfe von Emulgatoren in Form einer Paste zu stabilisieren. Eine solche Paste lässt sich zwar prinzipiell herstellen, sie ist allerdings nicht über längere Zeiträume thermisch stabil. Den Vorratsbehälter auf 80 °C zu beheizen, ist aus energetischen Gesichtspunkten nicht vertretbar. Zusätzlich tritt das Problem auf, dass sich das Gemisch bei 80 °C bereits zersetzt und Polymerisationsprodukte gebildet werden, die zu Verstopfungen in den Einspritzorganen führen können.

Die im Reduktionsmittel gespeicherte NH_3 -Masse ist in einer $76,9\text{ %igen}$ Mischung deutlich höher als bei einer $32,5\text{ %igen}$ Mischung. Harnstoffpellets sind auf der Massenbasis günstiger und auf der Volumenbasis ungünstiger als das $76,9\text{ %ige}$ Gemisch.

In der Summe der Eigenschaften ist trockener Harnstoff in Form von Pellets am günstigsten. Ein weiterer großer Vorteil, der bisher noch nicht diskutiert wurde, ist die uneingeschränkte Wintertauglichkeit. Aus den genannten Gründen wurde entschieden, ein Harnstoffaufbereitungssystem auf der Basis von Pellets im Spektrum von $1,8\text{-}2\text{ mm}$ zu konzipieren.

7. Abschätzung des Heizleistungsbedarfs am Beispiel des Motors OM 611 der Firma DaimlerChrysler

7.1 Einführung

Um die Realisierbarkeit eines Reduktionsmittelaufbereitungssystems, bei dem Harnstoff in einem thermischen Reaktor zersetzt wird, bewerten zu können, wird hier eine Abschätzung der theoretisch erforderlichen Heizleistung vorgenommen.

Damit neben der Thermolyse auch die Hydrolyse realisiert werden kann, muss dem System Wasser zugeführt werden. Eine aussichtsreiche Variante, die hier diskutiert wird, sieht vor, Wasser, das als Produkt aus dem Verbrennungsprozess des Motors stammt, mit Hilfe eines Abgasteilstroms in den Reaktor einzuleiten. Damit hängt die benötigte Heizleistung von den folgenden Faktoren ab:

- Größe des Harnstoffmassenstroms
- Größe des Abgasteilstroms
- Temperatur des Abgasteilstroms
- Wärmeverluste
- Größe des Förderluftstroms

Die theoretische Betrachtung wird am Beispiel des Versuchsmotors OM 611 der Firma DaimlerChrysler durchgeführt. Die wesentlichen Motordaten sind aus Tabelle 7.1 ersichtlich:

Tabelle 7.1 : Motordaten

Motorhersteller	DaimlerChrysler
Motorbauart	4-Zyl. - Reihenmotor
Motortyp	OM611 E 220 CDI
Hub [mm]	88,34
Bohrung [mm]	88
Hubraum [cm ³]	2149
Verdichtungsverhältnis	20
max. Leistung [kW] bei Drehzahl [min ⁻¹]	105 4200
max. Drehmoment [Nm] bei Drehzahl [min ⁻¹]	315 1800 - 2600
Besonderheiten	Common-Rail-System gekühlte AGR VTG-Lader

Die Analyse des Heizleistungsbedarfs erfolgt einerseits für den gesamten Motorkennfeldbereich und andererseits für den MVEG_B-Test auf der Basis des Fahrzeugmodells „Mercedes E 220 CDI“. Bei dem Testzyklus wird zusätzlich der Einfluss der gewählten Dosierstrategie untersucht. Zum einen wird der Fall einer stöchiometrischen Reduktionsmitteldosierung und zum anderen der Fall einer Dosierung mit Vorlagerung von Reduktionsmittel betrachtet.

Weiterhin wird zwischen der Thermolyse in einem Reaktor und der Thermolyse sowie Thermo-
hydrolyse in einem Reaktor mit Abgastieldurchströmung unterschieden. Der thermische Reak-

tor wird dabei als stationär durchströmtes System betrachtet. Anhand der Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen wird eine Reaktortemperatur von 673 K gewählt. Um das Potenzial zur Reduzierung der Heizleistung abschätzen zu können, das mit einer niedrigeren Reaktortemperatur verbunden ist, sind zusätzlich die Ergebnisse für eine Temperatur von 600 K aufgeführt.

Im dynamischen Motorbetrieb ändern sich die jeweiligen Größen mit der Zeit t in Abhängigkeit von der Drehzahl n und dem Drehmoment M .

7.2 Analyse der einzelnen Einflussgrößen zur Bestimmung der Gesamtheizleistung

7.2.1 Zur NO_x -Reduktion erforderlicher Harnstoffmassenstrom

Der Harnstoffmassenstrom wird durch die NO_x -Emissionen des Motors und das gewählte Feedverhältnis bestimmt:

$$\dot{m}_{(\text{NH}_2)_2\text{CO}}(t) = \frac{\alpha \cdot \dot{m}_{\text{Abgas}}(t) \cdot r_{\text{NO}_x}(t) \cdot M_{(\text{NH}_2)_2\text{CO}}}{2 \cdot M_{\text{Abgas}}(t)} \quad \text{Gleichung 7.1}$$

Bei einer stöchiometrischen Reduktionsmitteldosierung ($\alpha = 1$) ergibt sich für die am Versuchsmotor OM 611 durchgeführte theoretische Betrachtung das in Abbildung 7.1 dargestellte Kennfeld.

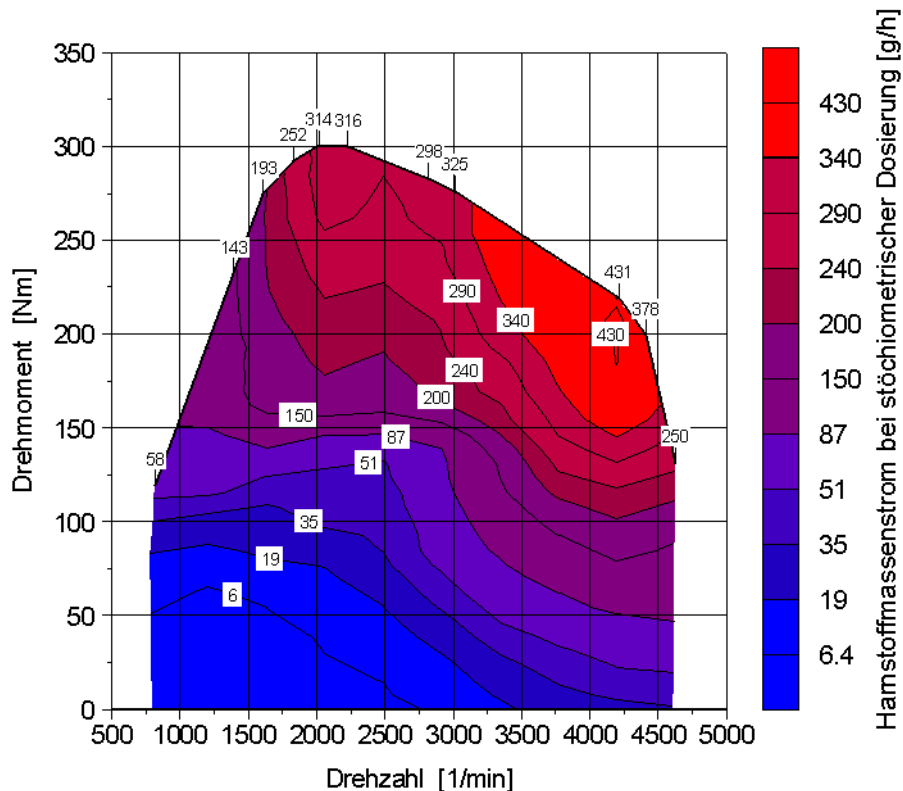


Abbildung 7.1 Harnstoffmassenstrom bei stöchiometrischer Dosierung

Der Harnstoffmassenstrom steigt in Richtung hoher Drehzahlen und Drehmomente an. Der Maximalwert liegt bei 439 g/h.

7.2.2 Heizleistung für die Thermolyse und die Thermohydrolyse

Die auf der Basis von Kapitel "Betrachtung des Heizleistungsbedarfs" auf Seite 46 ff. berechneten Zahlenwerte für die Zersetzungswärme können der nachfolgenden Tabelle entnommen werden. Neben den Werten für 673 K sind zusätzlich die Zahlenwerte für 600 K aufgeführt.

Tabelle 7.2 : Auf die Harnstoffmasse bezogene Wärme für unterschiedliche Reaktionen

	spez. Enthalpieänderung $\left[\frac{\text{J}}{\text{g Harnstoff}} \right]$		Bemerkung
	600 K	673 K	
Thermolyse	3299,3	3427,3	endotherm
Hydrolyse	-1388,9	-1399,7	exotherm
Thermohydrolyse	1910,4	2027,6	endotherm

Eingesetzt in Gleichung 6.10 ergeben sich die Beziehungen für die theoretisch erforderliche Heizleistung.

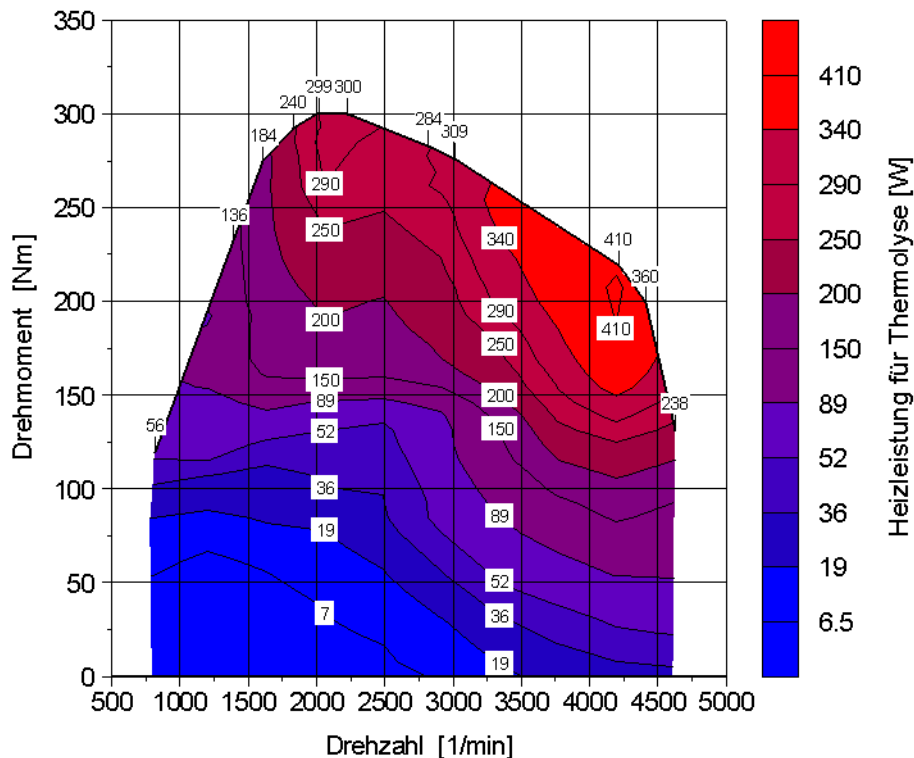


Abbildung 7.2 Heizleistung für Thermolyse bei 673 K

Abbildung 7.2 zeigt die Heizleistung für die Thermolyse bei 673 K. Analog zum Harnstoffmassenstrom steigt die Heizleistung in Richtung hoher Drehzahlen und Drehmomente an, wobei ein Spitzenwert von 419 W erreicht wird. Im Fall der Thermohydrolyse (Abbildung 7.3) liegt der Maximalwert für die Heizleistung bei 248 W.

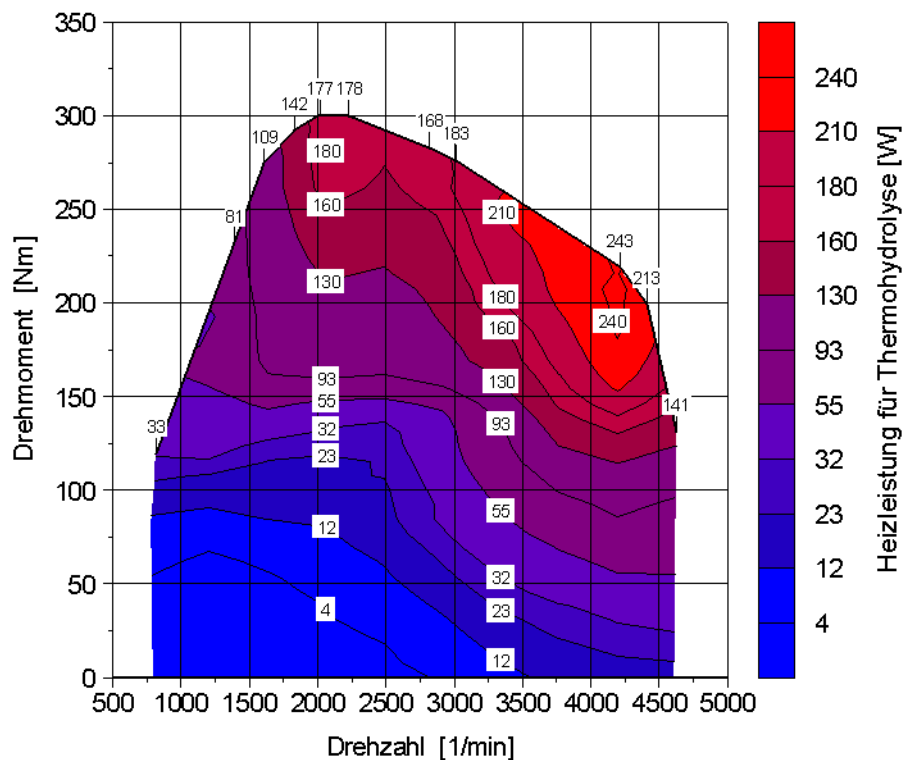


Abbildung 7.3 Heizleistung für Thermohydrolyse bei 673 K

Aus Tabelle 7.2 wird deutlich, dass eine Reduzierung der Temperatur von 673 K auf 600 K nur eine geringe Auswirkung auf die Heizleistung hat. Im Fall der Thermolyse beträgt die Einsparung 3,7 % und im Fall der Thermohydrolyse 5,8 %.

Bei der thermischen Zersetzung von trockenem Harnstoff in einem externen, elektrisch beheizten Reaktor läuft nur die Thermolyse ab. Die Hydrolyse kann nur dann realisiert werden, wenn die entsprechende Wassermenge zugeführt wird. Ein möglicher Ansatz hierfür ist, die Wassermenge durch einen Abgasteilstrom zur Verfügung zu stellen, der gleichzeitig als Trägergasstrom fungiert, um die gasförmigen Reaktionsprodukte in das Abgassystem einzuleiten.

7.2.3 Für die Hydrolyse theoretisch erforderlicher Abgasteilstrom

Für die Hydrolyse der Isocyanensäure ist in Abhängigkeit vom aktuellen Harnstoffmassenstrom ein bestimmter Wassermassenstrom erforderlich. Das Massenstromverhältnis berechnet sich gemäß der Massenbilanzierung auf der Grundlage von Gleichung 6.1 zu:

$$\begin{aligned} \tilde{m}_{H_2O, \min} &= \frac{\dot{m}_{H_2O, \text{st}}(t)}{\dot{m}_{(NH_2)_2CO}(t)} = \frac{\dot{n}_{H_2O}(t)}{\dot{n}_{(NH_2)_2CO}(t)} \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{(NH_2)_2CO}} && \text{Gleichung 7.2} \\ &= \frac{18,02 \text{ kg Wasser}}{60,05 \text{ kg Harnstoff}} = 0,3 \frac{\text{kg Wasser}}{\text{kg Harnstoff}} \end{aligned}$$

Anhand der Wasserkonzentration im Abgas und dem Abgasmassenstrom ergibt sich der Wassermassenstrom im Abgas:

$$\dot{m}_{H_2O, \text{ Abgas}}(t) = r_{H_2O}(t) \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{\text{Abgas}}(t)} \cdot \dot{m}_{\text{Abgas}}(t) \quad \text{Gleichung 7.3}$$

Mit Kenntnis dieser Größe kann der erforderliche Abgasteilstrom bestimmt werden:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{\text{Teilstrom}}(t) &= \frac{1}{r_{H_2O}(t)} \cdot \frac{M_{\text{Abgas}}(t)}{M_{H_2O}} \cdot \dot{m}_{H_2O, \text{ st}}(t) \\ &= \frac{1}{r_{H_2O}(t)} \cdot \frac{M_{\text{Abgas}}(t)}{M_{(NH_2)_2CO}} \cdot \dot{m}_{(NH_2)_2CO}(t) \end{aligned} \quad \text{Gleichung 7.4}$$

Er hängt von der Abgaszusammensetzung und dem Harnstoffmassenstrom ab. Der Anteil am Abgasmassenstrom kann durch die folgende Beziehung ausgedrückt werden:

$$\frac{\dot{m}_{\text{Teilstrom}}(t)}{\dot{m}_{\text{Abgas}}(t)} = \frac{1}{r_{H_2O}(t)} \cdot \frac{M_{\text{Abgas}}(t)}{M_{(NH_2)_2CO}} \cdot \frac{\dot{m}_{(NH_2)_2CO}(t)}{\dot{m}_{\text{Abgas}}(t)} \quad \text{Gleichung 7.5}$$

Der Wassermassenstrom setzt sich aus dem Anteil, der bei der Verbrennung des Kraftstoffs entsteht, und dem Anteil, der über die Ansaugluft zugeführt wird, zusammen. Da der Wasseranteil in der Ansaugluft von den jeweiligen Umgebungsbedingungen abhängig ist, wird für die Abschätzung nur das aus dem Verbrennungsprozess stammende Wasser berücksichtigt. Gleichung 7.5 kann wie folgt umgeformt werden:

$$\frac{\dot{m}_{\text{Teilstrom}}(t)}{\dot{m}_{\text{Abgas}}(t)} = \frac{M_{H_2O}}{M_{(NH_2)_2CO}} \cdot \frac{\dot{m}_{(NH_2)_2CO}(t)}{\dot{m}_{H_2O}(t)} \quad \text{Gleichung 7.6}$$

Der Wassermassenstrom aus dem Kraftstoff berechnet sich zu:

$$\dot{m}_{H_2O, \text{ Kraftstoff}}(t) = 8,937 \frac{\text{kg Wasser}}{\text{kg Wasserstoff}} \cdot h \cdot \dot{m}_{\text{Kraftstoff}}(t) \quad \text{Gleichung 7.7}$$

h gibt den Wasserstoffanteil im Kraftstoff an und hat die Einheit [kg Wasserstoff/kg Kraftstoff].

Der für die Hydrolyse erforderliche prozentuale Abgasteilstrom ist in Abbildung 7.4 dargestellt. Der Maximalwert liegt im Bereich von 0,8 %. Der Verlauf wird durch den Kraftstoffverbrauch und den Harnstoffmassenstrom bestimmt.

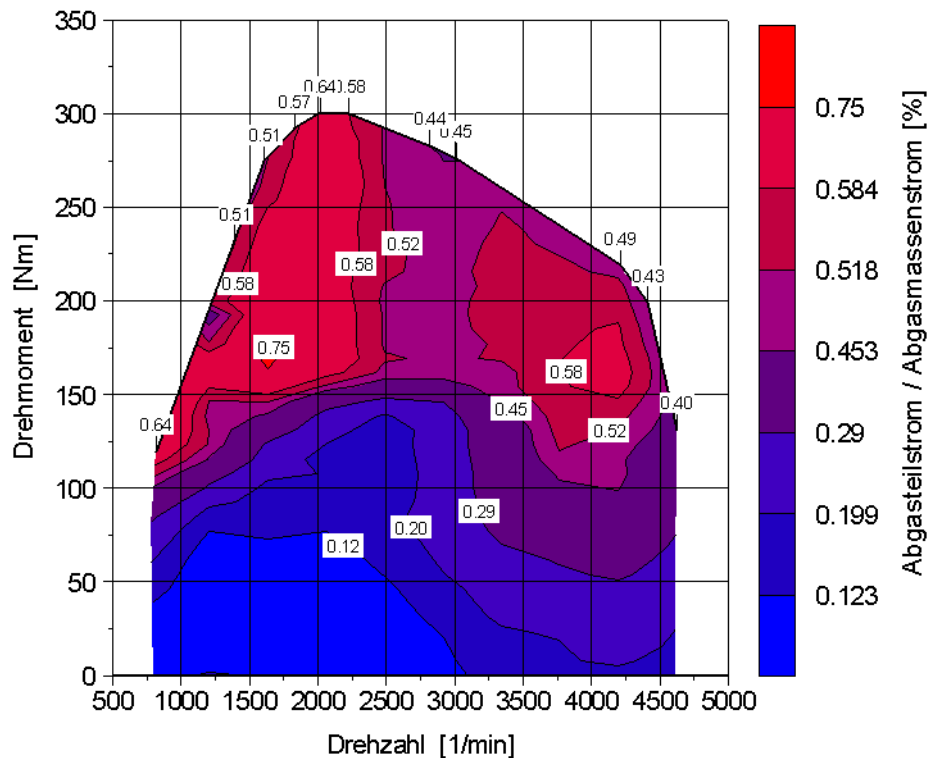


Abbildung 7.4 Prozentualer Anteil des Teilstroms am Abgasmassenstrom

7.2.4 Heizleistung zum Aufheizen des Abgasteilstroms

Bisher wurde davon ausgegangen, dass das im Abgasteilstrom enthaltene Wasser mit einer Temperatur T_2 von 600 K bzw. 673 K in den Reaktor eingeleitet wird. In Bereichen, in denen die Abgastemperatur unterhalb von diesen Werten liegt, muss demnach noch die Heizleistung berücksichtigt werden, die erforderlich ist, um den Teilstrom auf die entsprechende Bezugstemperatur aufzuheizen. Ein positiver Effekt kann verzeichnet werden, wenn die Temperatur des Teilstroms oberhalb von 600 K bzw. 673 K liegt, da dann ein Wärmestrom in den Reaktor eingeleitet wird. Die erforderliche Heizleistung bzw. der Wärmestrom berechnet sich zu

$$P_{\text{Teilstrom}}(t) = \sum_i \dot{n}_i(t) \cdot (h_{m,i}(T_2) - h_{m,i}(T_{\text{Teilstrom}}(t))) \quad \text{Gleichung 7.8}$$

bzw. in Abhängigkeit vom dosierten Harnstoffmassenstrom zu

$$P_{\text{Teilstrom}}(t) = \frac{\dot{m}_{\text{Abgas}}(t)}{M_{\text{Abgas}}(t)} \cdot \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}(t)} \cdot \frac{\dot{m}_{(\text{NH}_2)_2\text{CO}}(t)}{M_{(\text{NH}_2)_2\text{CO}}} \cdot \sum_i r_i(t) \cdot (h_{m,i}(T_2) - h_{m,i}(T_{\text{Teilstrom}}(t))) \quad \text{Gleichung 7.9}$$

Diese Leistung hängt von der Abgaszusammensetzung, den temperaturabhängigen Enthalpedifferenzen der jeweiligen Abgaskomponenten und dem Harnstoffmassenstrom ab. Bei der nachfolgenden Bilanzierung wird angenommen, dass sich das Abgas nur aus den Hauptkompo-

nenen Kohlendioxid, Wasser, Stickstoff und Sauerstoff zusammensetzt. Die Stoffwerte sind den NASA-Stoffwertetabellen entnommen. Als Abgastemperatur wird die Temperatur nach der Turbine herangezogen.

In Abbildung 7.5 und Abbildung 7.6 ist für die Temperaturen 600 K und 673 K die Heizleistung, die zum Aufheizen des für die Hydrolyse erforderlichen Abgasteilstroms benötigt wird, dargestellt. Der Maximalwert liegt bei hoher Drehzahl und geringer Last. Er beträgt 30 W (600 K) bzw. 46 W (673 K). Im oberen Lastbereich des Kennfeldes wird auf Grund der hohen Abgastemperaturen ein Wärmestrom von maximal -286 W (600 K) bzw. -222 W (673 K) eingeleitet, d.h. der Abgasteilstrom liefert einen Beitrag zur Reduzierung der Heizleistung.

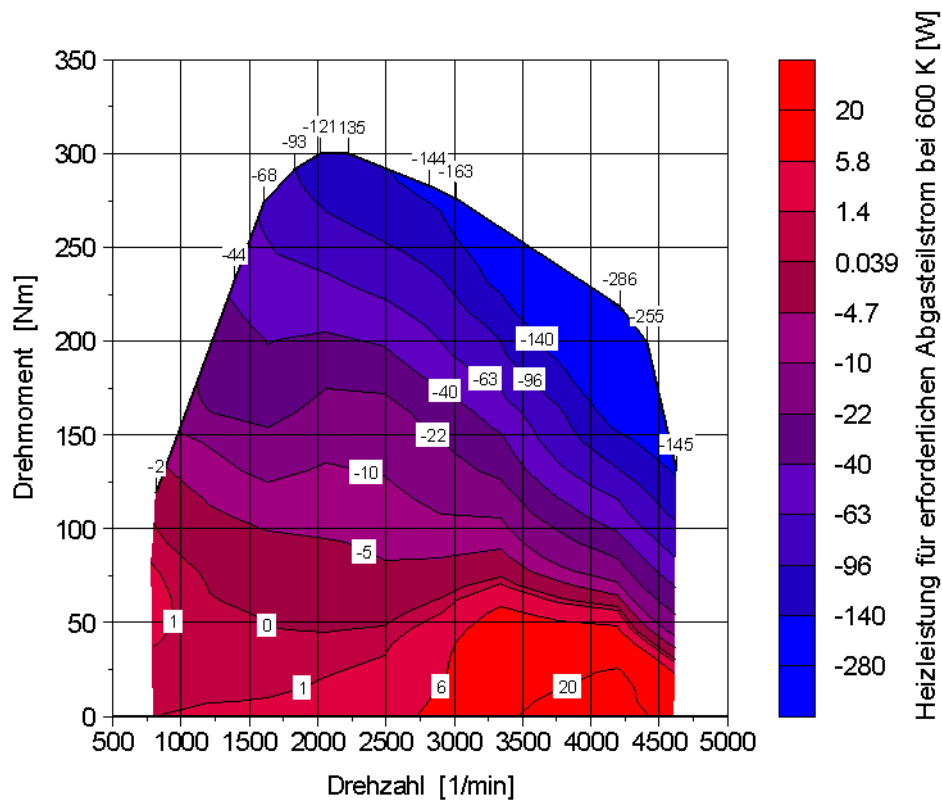


Abbildung 7.5 Heizleistung zum Aufheizen des erforderlichen Abgasteilstroms bei 600 K

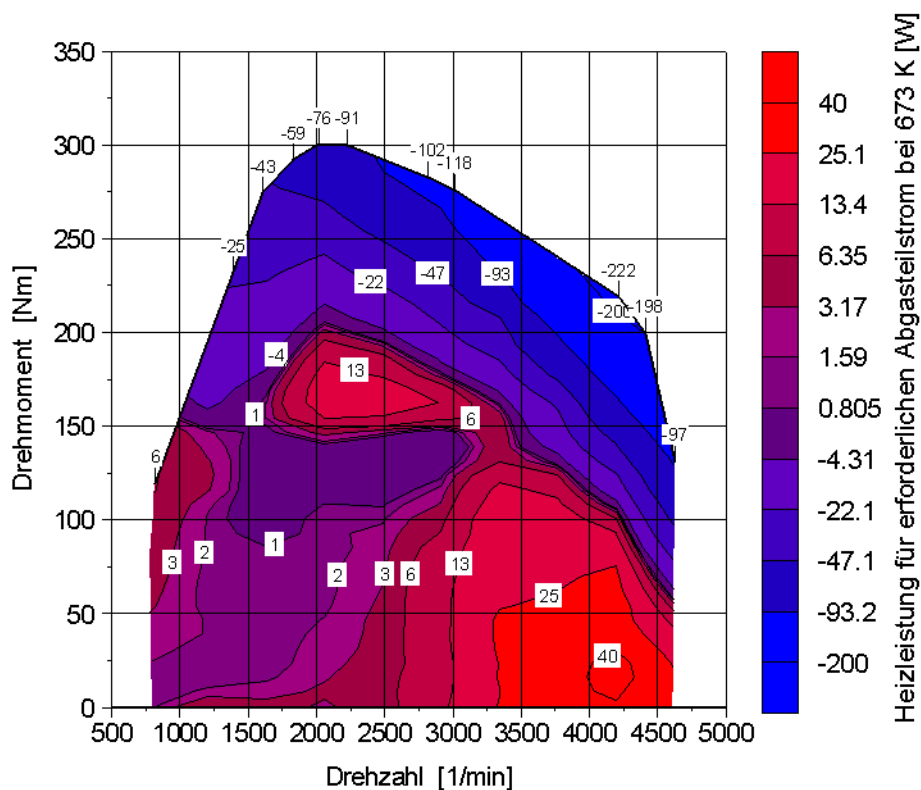


Abbildung 7.6 Heizleistung zum Aufheizen des erforderlichen Abgasteilstroms bei 673 K

7.2.5 Heizleistung zum Aufheizen eines Förderluftstroms

Der Förderluftstrom hat die Aufgabe, die Harnstoffpellets in den thermischen Reaktor zu transportieren.

Zum Aufheizen des Förderluftstroms auf die entsprechende Temperatur T_2 ist folgende Heizleistung erforderlich:

$$P_{\text{Förderluft}} = \frac{p_0}{R_m \cdot T_0} \cdot (h_{m, \text{Luft}}(T_2) - h_{m, \text{Luft}}(T_1)) \cdot \dot{V}_0 = a(T_2) \cdot \dot{V}_0 \quad \text{Gleichung 7.10}$$

Die Gleichungsgrößen p_0 , T_0 und \dot{V}_0 beziehen sich auf den Normzustand. Die Temperatur T_1 beträgt 300 K. Der Faktor $a(T_2)$ kann Abbildung 7.7 entnommen werden. Er liefert eine Aussage über den Einfluss der Harnstoffzersetzungstemperatur auf die Heizleistung zum Aufheizen der Förderluft.

Abbildung 7.8 zeigt die erforderliche Heizleistung für die Temperaturen $T_2 = 600$ K und $T_2 = 673$ K in Abhängigkeit vom Förderluftvolumenstrom. Um die Heizleistung auf einem tolerierbaren Niveau zu halten, dürfen bei einem luftunterstützten Dosier- und Fördersystem nur geringe Volumenströme realisiert werden. Eine Absenkung der Temperatur auf 600 K hat eine Heizleistungsreduzierung von 20 % zur Folge.

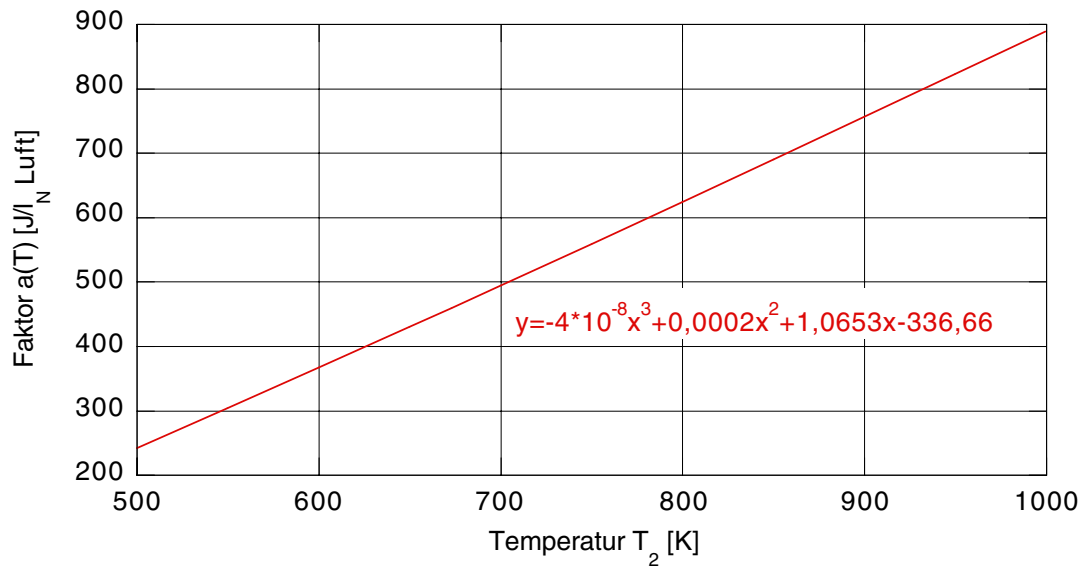


Abbildung 7.7 Faktor zur Bestimmung der Heizleistung nach Gleichung 7.10

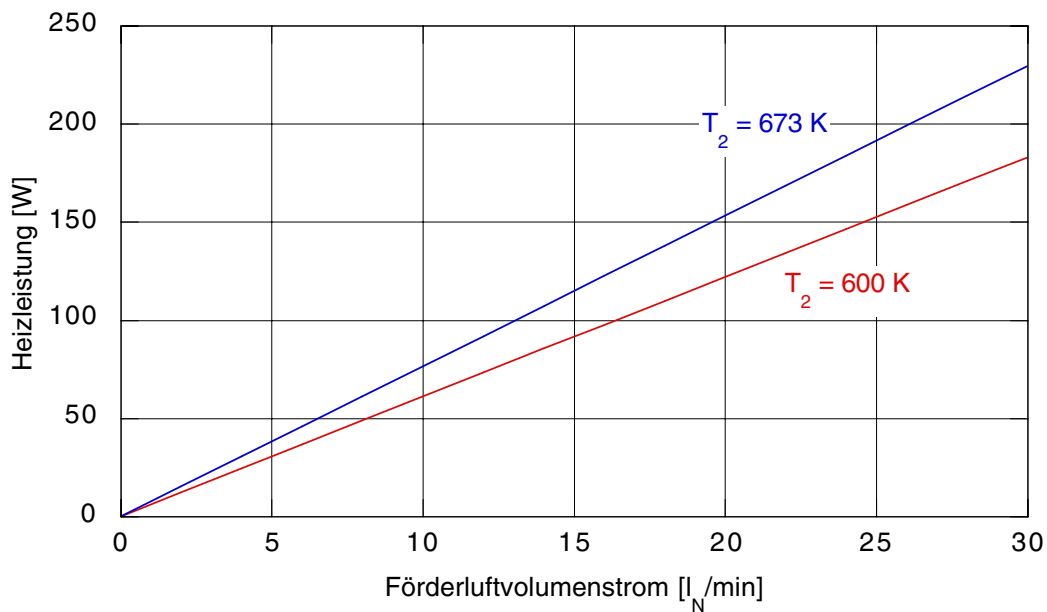


Abbildung 7.8 Heizleistung zum Aufheizen des Förderluftstroms

7.3 Analyse des Heizleistungsbedarfs im MVEG-Test

7.3.1 Das Harnstoffdosierprofil

Alle bisher vorgestellten Berechnungsgleichungen sind vom Harnstoffmassenstrom abhängig, der wiederum vom Emissionsverhalten des Motors und der Dosierstrategie bestimmt wird. Dieser Harnstoffsollmassenstrom berechnet sich auf Grundlage von Gleichung 7.1.

Zur Verbesserung der Umsatzcharakteristik des Katalysatorsystems wird das Reduktionsmittel abweichend vom stöchiometrischen Reduktionsmittelbedarf unter Ausnutzung der katalysator-spezifischen Speichereigenschaften mit einem variablen Feedverhältnis dosiert. Je nach der gewählten Dosierstrategie ergeben sich so unterschiedliche Dosierprofile:

$$m_{(NH_2)_2CO, \text{ soll}}(t) = \int_0^t \frac{\alpha_{\text{soll}}(t) \cdot \dot{m}_{\text{Abgas}}(t) \cdot r_{NO_x}(t) \cdot M_{(NH_2)_2CO}}{2 \cdot M_{\text{Abgas}}(t)} dt \quad \text{Gleichung 7.11}$$

In Abbildung 7.9 sind beispielhaft die Verläufe für die stöchiometrische Reduktionsmitteldosierung und die Dosierung mit Vorlagerung dargestellt. Als Bezugsbasis werden die NO_x -Emissionen des Motors OM 611 im MVEG_B-Test herangezogen.

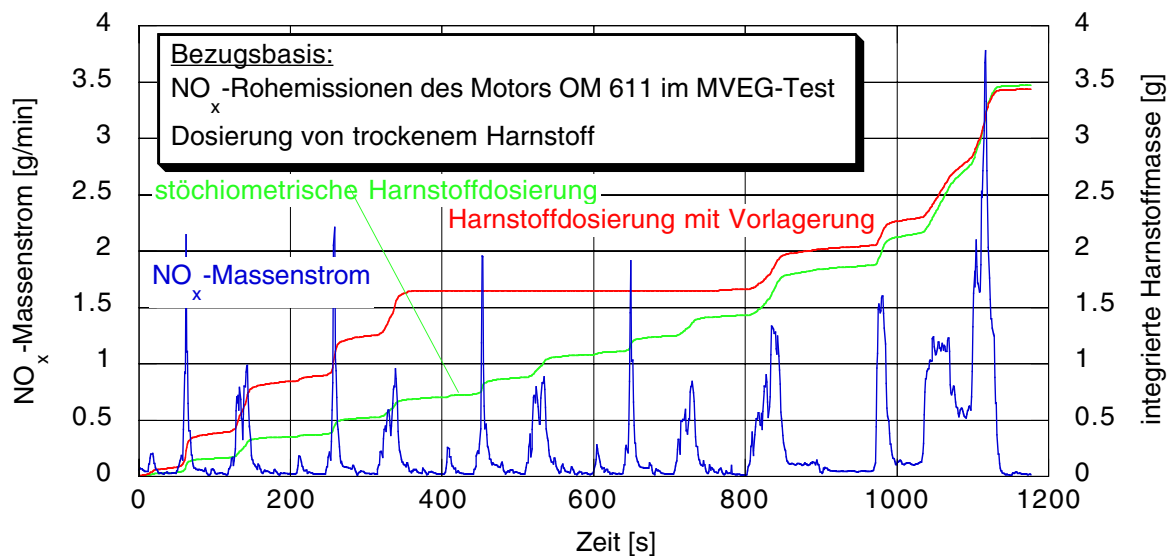


Abbildung 7.9 Gegenüberstellung verschiedener Dosierprofile

Die bisherigen Erfahrungen mit Reduktionsmittelaufbereitungssystemen, die die thermische Energie des Abgases zur Zersetzung des Harnstoffs verwenden, haben gezeigt, dass bei niedrigen Abgastemperaturen nur dann zufriedenstellende Umsätze erzielt werden, wenn eine gewisse Reduktionsmittelmenge im Katalysator gespeichert ist. Aus diesem Grund wird das Reduktionsmittel bei der Vorlagerungsstrategie zunächst unter Ausnutzung des in diesem Temperaturbereich ausgeprägten Speicherverhaltens des Katalysators überstöchiometrisch ($\alpha_{\text{soll}} = 2,4$) dosiert. Nach ca. 320 s wird die Dosierung ausgeschaltet, d.h der gesamte NO_x -Umsatz wird im weiteren Verlauf der ECE-Phasen ausschließlich aus gespeichertem Reduktionsmittel bestritten. Im EUDC-Teil wird das Reduktionsmittel dann kontinuierlich mit einem unterstöchiome-

trischen Feedverhältnis ($\alpha_{\text{soll}} = 0,9$) dosiert.

Die Auswirkungen, die das Dosierprofil auf die erforderliche Heizleistung und den erforderlichen Abgasteilstrom hat, werden im weiteren Verlauf diskutiert. Bei der nachfolgenden Bilanzierung wird angenommen, dass sich das Abgas nur aus den Hauptkomponenten Kohlendioxid, Wasser, Stickstoff und Sauerstoff zusammensetzt. Als Abgastemperatur wird die Temperatur nach der Turbine herangezogen.

7.3.2 Stöchiometrische Reduktionsmitteldosierung

Abbildung 7.10 zeigt den Fall, bei dem nur die Thermolyse von trockenem Harnstoff in dem Reaktor durchgeführt wird. Die ermittelte Heizleistung liegt bei 600 K nur geringfügig niedriger als bei 673 K.

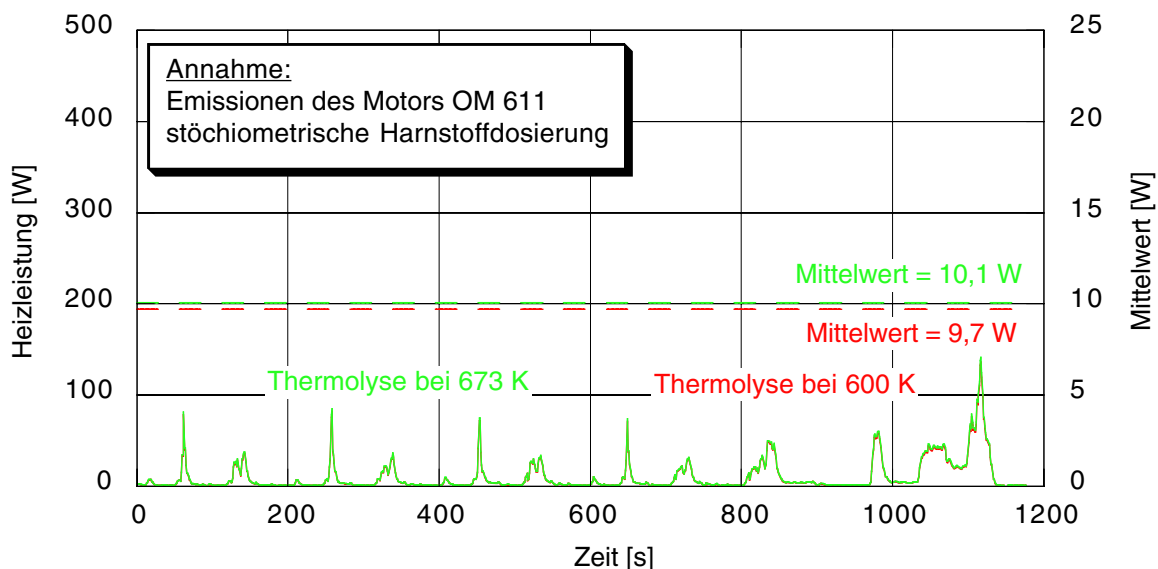


Abbildung 7.10 Thermolyse in einem Reaktor

In Abbildung 7.11 und Abbildung 7.12 sind die Ergebnisse für den Reaktor mit Abgastieldurchströmung dargestellt. Der erste und der zweite Graph zeigen den für die Hydrolyse erforderlichen Abgasteilstrom und den Anteil des Teilstroms am Abgasmassenstrom, wobei die Spitzenwerte des Anteils im Bereich von 1 % liegen.

Im dritten Graphen wird die Heizleistung, die zum Aufheizen des Abgasteilstroms erforderlich ist, ermittelt. Bei der Bezugstemperatur 600 K (Abbildung 7.11) werden Spitzenwerte von 60 W und bei der Bezugstemperatur 673 K (Abbildung 7.12) von 100 W erreicht. Da die Abgastemperatur in der letzten Testphase 600 K überschreitet, wird bei der Bezugstemperatur 600 K ein Wärmestrom in den Reaktor eingeleitet.

Im vierten Graphen ist die theoretisch erforderliche Heizleistung für die Thermolyse und die Thermohydrolyse dargestellt, wobei die Heizleistung zum Aufheizen des Abgasteilstroms in die Werte einbezogen ist. Die Mittelwerte für die Thermolyse und die Thermohydrolyse unterscheiden sich für die jeweilige Bezugstemperatur deutlich. Im Fall der Thermolyse liegen die Spitzenwerte bei 140 W (600 K) bzw. 190 W (673 K) und der Thermohydrolyse bei 110 W (600 K) bzw. 155 W (673 K).

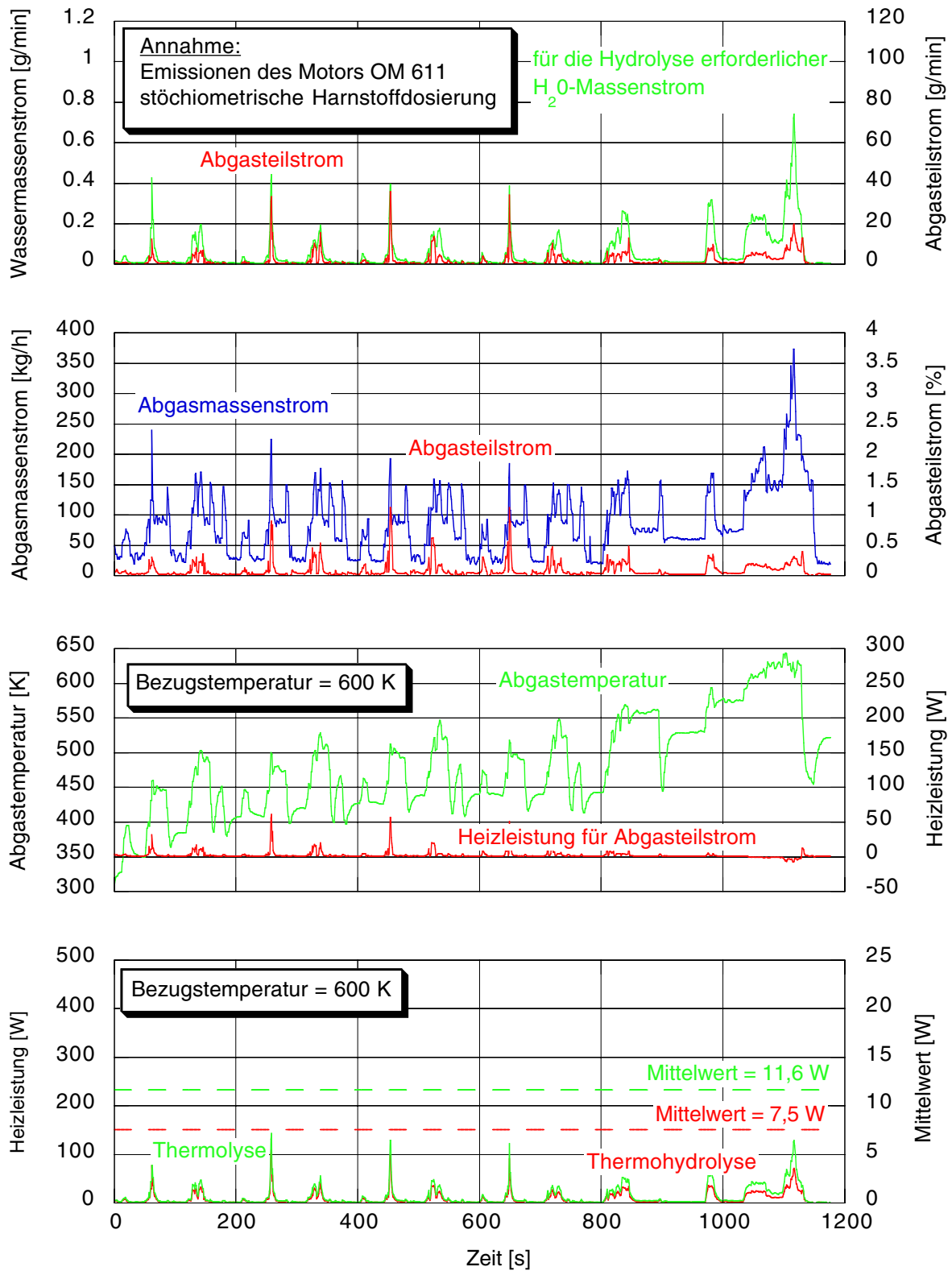


Abbildung 7.11 Thermolyse bzw. Thermohydrolyse in einem Reaktor mit Abgasteildurchströmung bei 600 K

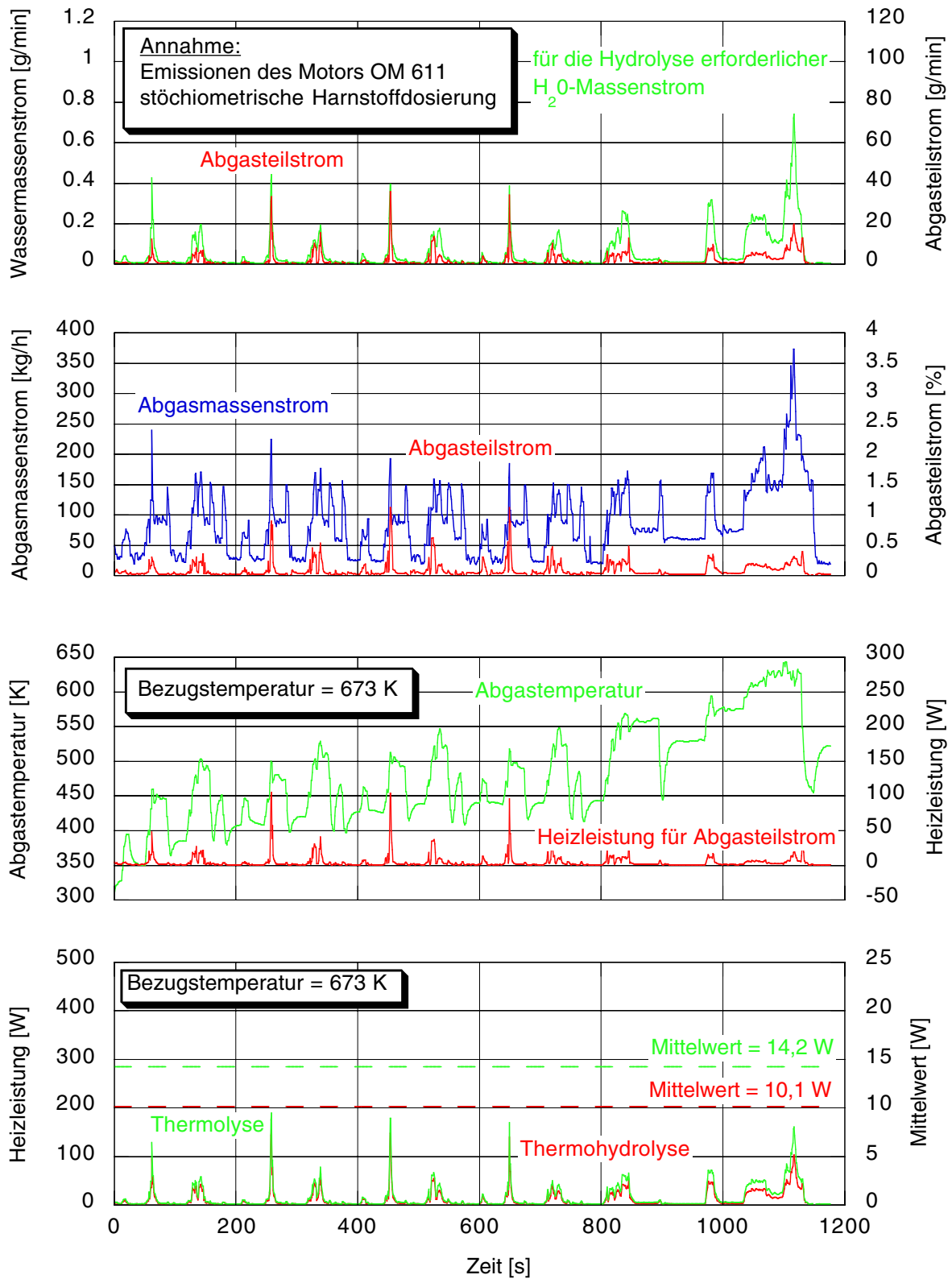


Abbildung 7.12 Thermolyse bzw. Thermohydrolyse in einem Reaktor mit Abgasteildurchströmung bei 673 K

Bei 673 K liegt die mittlere Heizleistung für die Thermohydrolyse in einem Reaktor mit Abgasteildurchströmung auf vergleichbarem Niveau wie die Thermolyse in einem Reaktor ohne Abgasteildurchströmung. Im Gegensatz dazu schneidet bei 600 K die Thermohydrolyse in einem Reaktor mit Abgasteildurchströmung besser ab, obwohl hier noch die Heizleistung zum Aufheizen des Teilstroms berücksichtigt werden muss.

7.3.3 Vorlagerung von Harnstoff

Grundsätzlich können hier die gleichen Aussagen wie bei der stöchiometrischen Reduktionsmitteldosierung getroffen werden, wobei das Gesamtverhalten durch die hohen Spitzenwerte (überstöchiometrische Dosierung) zu Testbeginn dominiert wird.

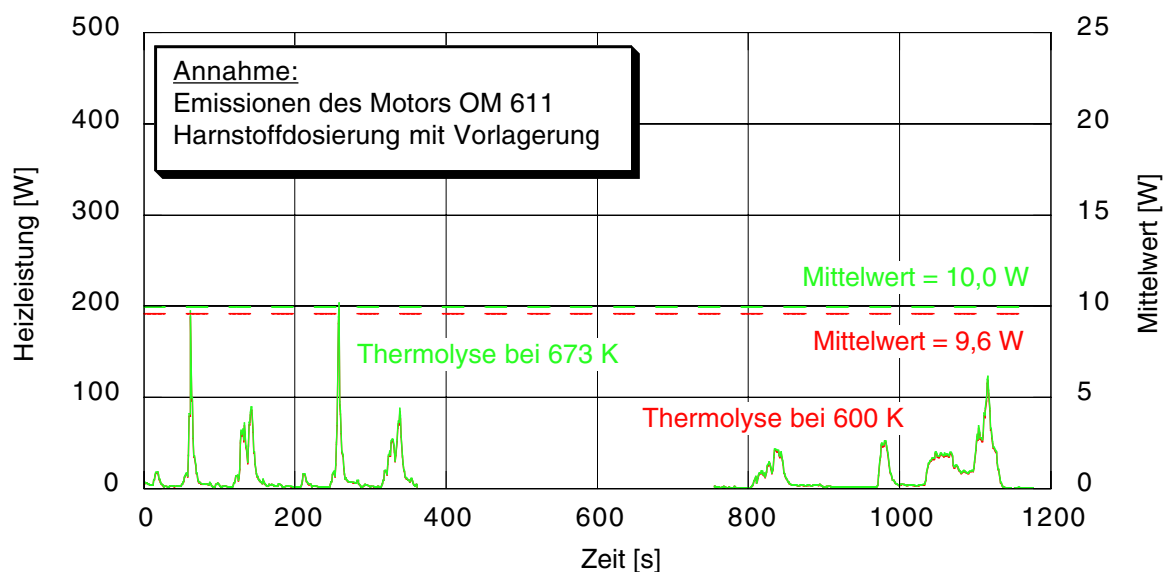


Abbildung 7.13 Thermolyse in einem Reaktor

Bei der Thermolyse in einem thermischen Reaktor (Abbildung 7.13) liegen die Mittelwerte auf dem gleichen Niveau wie bei der stöchiometrischen Reduktionsmitteldosierung.

Im Fall der Thermohydrolyse in einem Reaktor mit Abgasteildurchströmung (Abbildung 7.14 und Abbildung 7.15) liegt der Spitzenwert für den Anteil des Teilstroms am Abgasmassenstrom im Bereich von 2 %. Aus dem hohen Abgasteilstrom zu Testbeginn und der noch sehr niedrigen Abgastemperatur resultiert in dieser Testphase eine hohe Heizleistung zum Aufheizen des Teilstroms mit Spitzenwerten von 150 W (600 K) bzw. 250 W (673 K).

Damit ergeben sich bei 600 K für die Thermolyse und Thermohydrolyse Spitzenleistungen von 340 W bzw. 260 W und bei 673 K von 455 W bzw. 370 W.

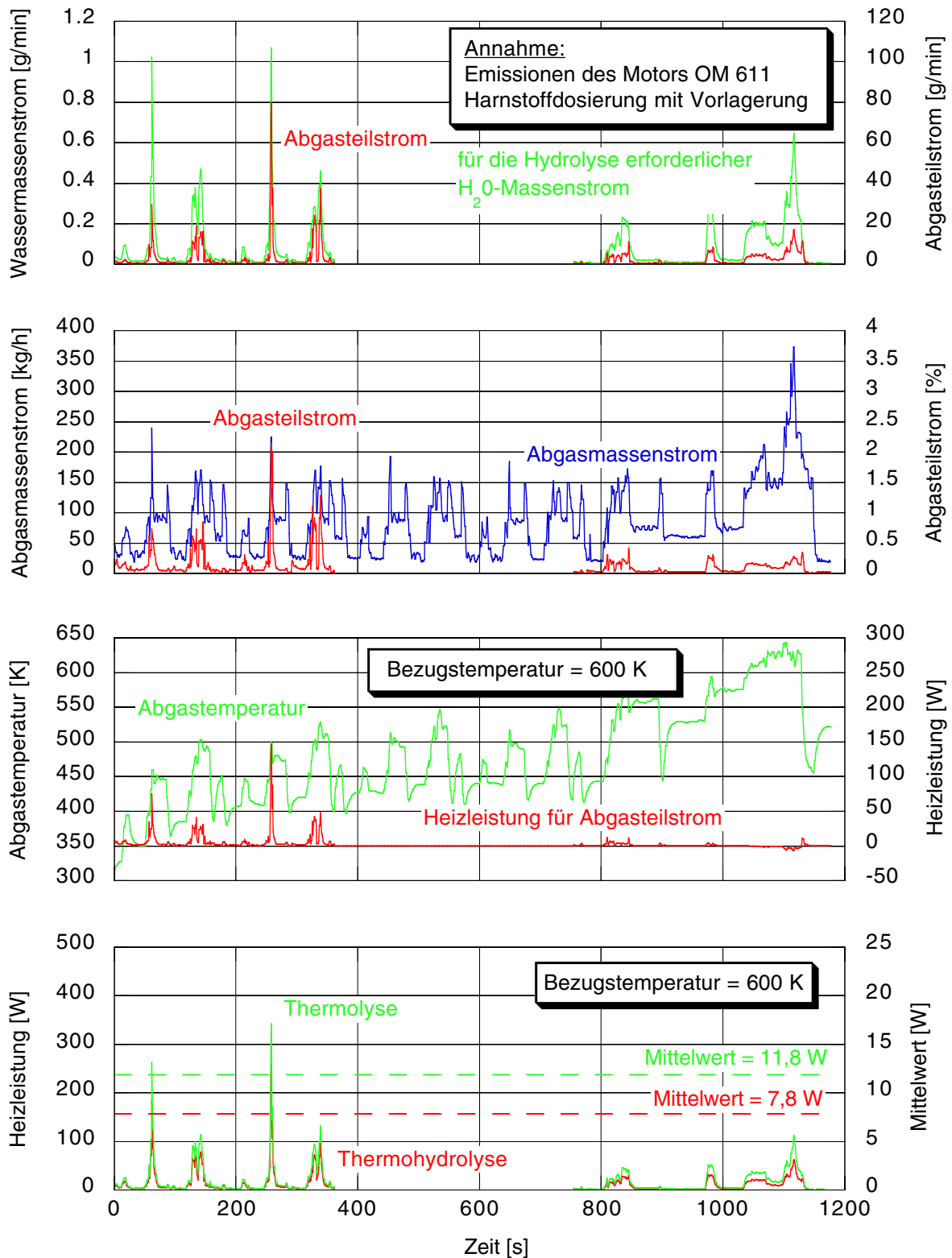


Abbildung 7.14 Thermolyse bzw. Thermohydrolyse in einem Reaktor mit Abgastieldurchströmung bei 600 K

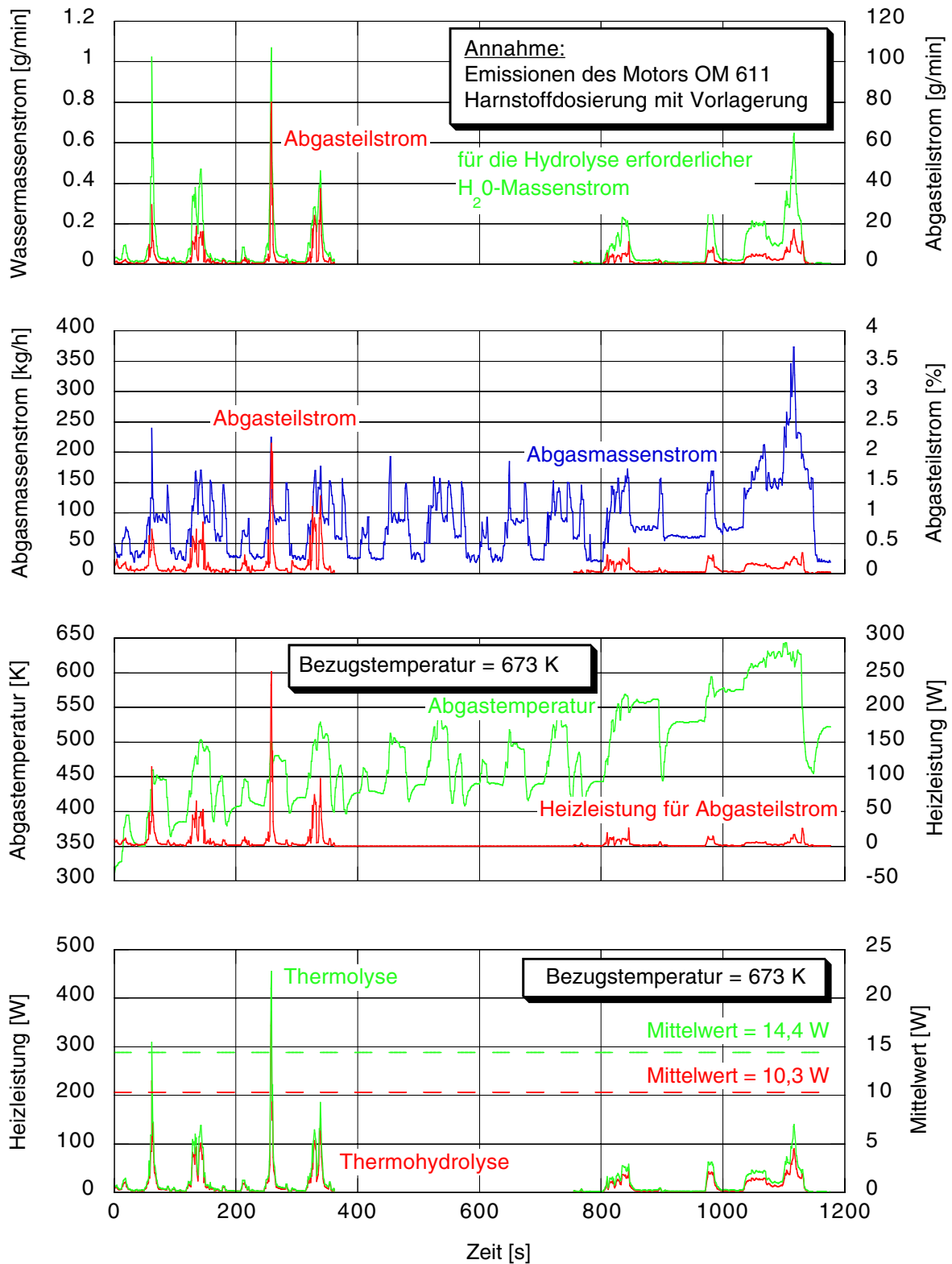


Abbildung 7.15 Thermolyse bzw. Thermohydrolyse in einem Reaktor mit Abgastieldurchströmung bei 673 K

7.3.4 Gesamtheizleistung für den MVEG-Test

Die mittlere Heizleistung für die Thermolyse bzw. Thermohydrolyse im MVEG-Test liegt in den untersuchten Fällen unterhalb von 15 W und ist somit unkritisch. Zu dem Wert muss noch die Heizleistung addiert werden, die zum Aufheizen der Förderluft erforderlich ist. Wird in diesem Zusammenhang ein maximaler Förderluftstrom von 20 l_N/min angenommen, so ergibt sich für die Temperatur 600 K eine Heizleistung von 122 W und für 673 K von 153 W zum Aufheizen der Luft. Damit können für den MVEG-Test die in Tabelle 7.3 aufgeführten Gesamtheizleistungen angegeben werden. In die Betrachtung sind allerdings keine Verluste einbezogen.

Tabelle 7.3 : Gesamtheizleistung im MVEG-Test für die verschiedenen Varianten

Gesamtheizleistung	stöchiometrische Dosierung		Dosierung mit Vorlagerung	
	600 K	673 K	600 K	673 K
Thermolyse in einem Reaktor	131,7 W	163,1 W	131,6 W	163,0 W
Thermolyse in einem Reaktor mit Abgasteildurchströmung	133,6 W	167,2 W	133,8 W	167,4 W
Thermohydrolyse in einem Reaktor mit Abgasteildurchströmung	129,5 W	163,1 W	129,8 W	163,3 W

Der Vergleich der beiden Bezugstemperaturen zeigt für die beispielhaft vorgestellten Dosierprofile, dass die Thermohydrolyse in einem Reaktor mit Abgasteildurchströmung nur dann Vorteile gegenüber der Thermolyse in einem Reaktor bietet, wenn es gelingt, die Zersetzungstemperatur in der Kammer drastisch abzusenken. In diesem Zusammenhang können von einer katalytischen Beschichtung mit z.B. Aluminiumoxid Vorteile erwartet werden. Weiterhin muss beachtet werden, dass die Thermohydrolyse nur mit Hilfe einer solchen Beschichtung realisiert werden kann.

7.4 Gesamtheizleistung für die Thermolyse

Da die Exothermie der Hydrolyse nur genutzt werden kann, wenn die Heizflächen katalytisch beschichtet sind, wird für die Dimensionierung der zu installierenden Heizleistung die Thermolyse alleine zu Grunde gelegt.

Um die Bildung von unerwünschten Polymerisationsprodukten zu vermeiden, muss die vollständige Hydrolyse der Isocyan säure gewährleistet sein. Diese kann zum Beispiel in einem der Thermolysezone nachgeschalteten Hydrolysekatalysator realisiert werden. Damit für die Reaktion immer ausreichend Wasser zur Verfügung steht, wird aus diesem Grund für die weitere Betrachtung ein konstanter Abgasteilstrom von 1 % gewählt. Der sich ergebende Wasserüberschuss wird durch das Wasserverhältnis *WV* ausgedrückt:

$$WV = \frac{\text{zugeführte Wassermenge}}{\text{erforderliche Wassermenge}} \qquad \text{Gleichung 7.12}$$

Das Wasserverhältnis kann Abbildung 7.16 entnommen werden. Der Maximalwert liegt bei geringer Drehzahl und Last. Im gesamten Kennfeldbereich ist eine ausreichende Wassermenge vorhanden. Die Auslegung ermöglicht auch eine überstöchiometrische Reduktionsmitteldosierung im Teillastbereich, d.h. der SCR-Katalysator kann bei niedrigen Abgastemperaturen zur Verbesserung der Umsatzcharakteristik schnell mit NH_3 beladen werden.

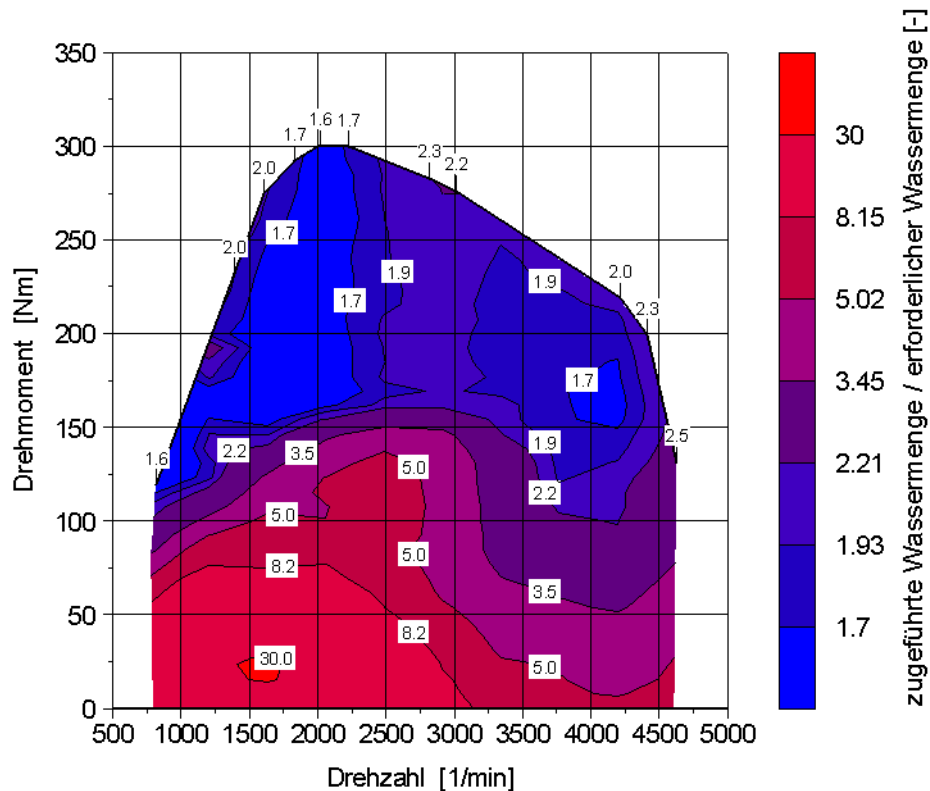


Abbildung 7.16 Wasserverhältnis

Die Gesamtheizleistung für die Thermolyse (Abbildung 7.17 und Abbildung 7.18) ergibt sich als Summe der Leistung für die Thermolyse, der Leistung zum Aufheizen des Abgasteilstroms und der Leistung zum Aufheizen des Förderluftstroms. Wird ein konstanter Förderluftstrom von $20 \text{ l}_\text{N}/\text{min}$ angenommen, ergibt sich ein Heizleistungsbeitrag von 122 W (600 K) bzw. 153 W (673 K) zum Aufheizen der Luft. Die hohen Leistungen für die Thermolyse im Volllastbereich werden durch den über den Abgasteilstrom in den Reaktor eingeleiteten Wärmestrom reduziert. Die maximale Heizleistung liegt bei 289 W für 600 K und 414 W für 673 K . Im Fall einer Thermolysetemperatur von 600 K ist im Volllastbereich keine externe Beheizung erforderlich.

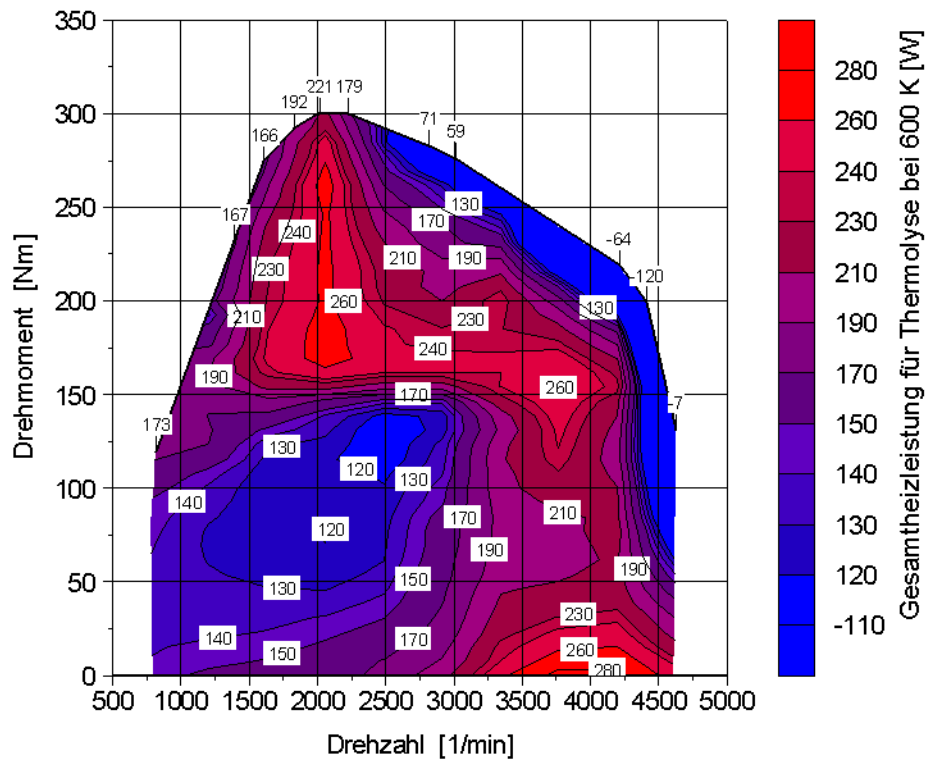


Abbildung 7.17 Gesamtheizleistung für die Thermolyse bei 600 K

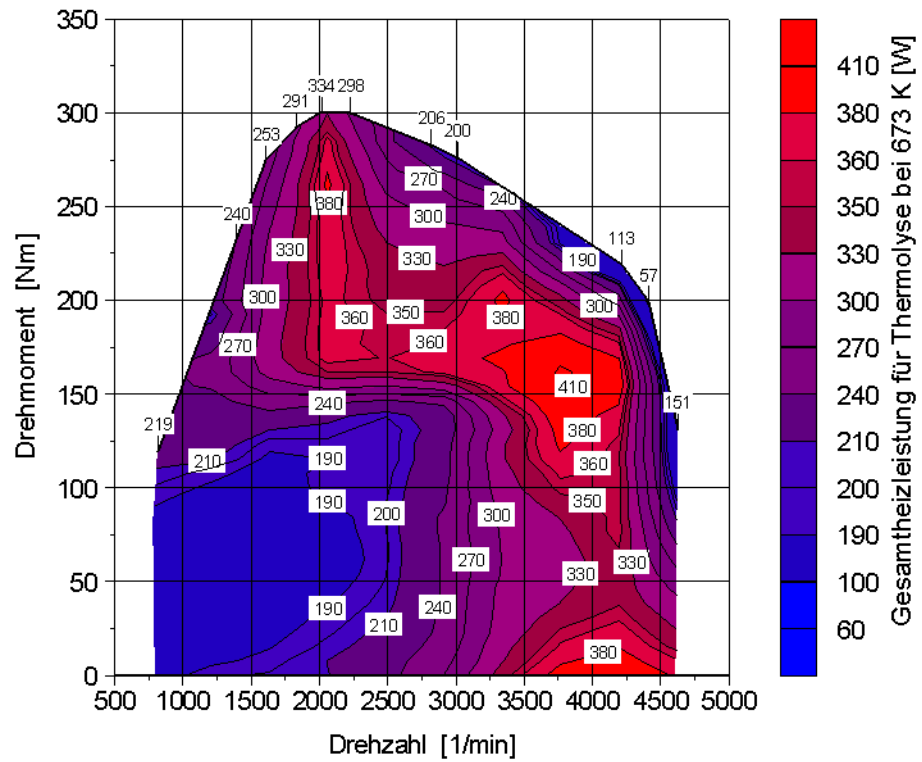


Abbildung 7.18 Gesamtheizleistung für die Thermolyse bei 673 K

Abbildung 7.19 zeigt das Potenzial zur Reduzierung der Gesamtheizleistung, das durch eine Absenkung der Thermolysetemperatur von 673 K auf 600 K erzielt werden kann. Die Voraussetzung für diese Temperaturabsenkung ist allerdings eine katalytische Beschichtung der Heizflächen. Je nach Kennfeldpunkt werden Werte von 21 % bis 100 % erreicht. Wird die Thermolyse isoliert betrachtet, so ergibt die Temperaturabsenkung eine Einsparung von 3,7 %. Der Beitrag zum Aufheizen der Förderluft kann mit 20 % beziffert werden. Der Rest fällt auf den Wärmestrom, der mit Hilfe des Abgasteilstroms dem Reaktor zugeführt wird.

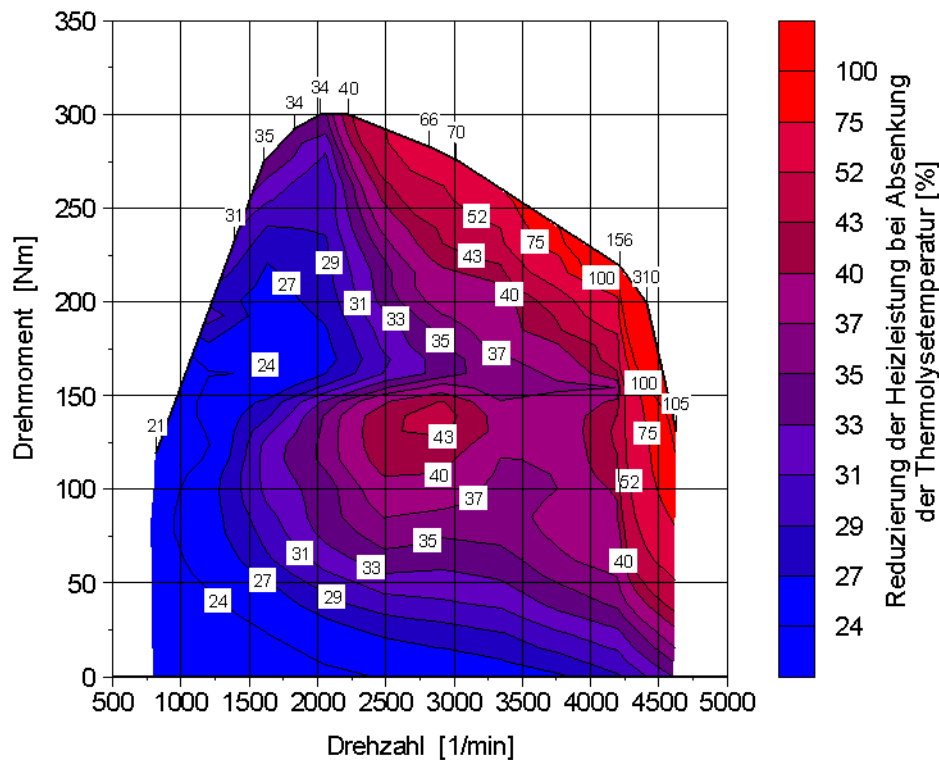


Abbildung 7.19 Reduzierung der Heizleistung bei Absenkung der Thermolysetemperatur von 673 K auf 600 K

7.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Je nach gewähltem Konzept setzt sich die Gesamtheizleistung aus unterschiedlichen Einzelbeiträgen zusammen. Bei der Thermolyse in einem Reaktor sind dies

- die Heizleistung für Thermolyse und
- die Heizleistung zum Aufheizen des Förderluftstroms.

Im Fall der Thermolyse bzw. der Thermohydrolyse in einem Reaktor mit Abgastieldurchströmung müssen

- die Heizleistung für Thermolyse bzw. Thermohydrolyse,
- die Heizleistung zum Aufheizen des Förderluftstroms und
- die Heizleistung zum Aufheizen des Abgasteilstroms

berücksichtigt werden. Der für die Hydrolyse erforderliche Abgasteilstrom liegt im gesamten Kennfeldbereich unterhalb von 0,8 %. Im oberen Lastbereich liefert der Abgasteilstrom auf Grund der hohen Abgastemperaturen einen Beitrag zur Reduzierung der Heizleistung, da über ihn ein Wärmestrom in den Reaktor eingeleitet wird. Dieser Effekt kommt bei Volllast besonders stark zum Tragen, da der Bereich mit den Spitzenleistungen für die Thermolyse bzw. Thermohydrolyse mit dem Bereich, in dem die größten Wärmeströme dem Reaktor zugeführt werden, zusammenfällt. Gemessen an der Gesamtheizleistung ist der Teilbeitrag der Heizleistung zum Aufheizen der Förderluft sehr hoch.

Die theoretisch erforderliche Heizleistung im MVEG-Test hängt für die Thermolyse und die Thermohydrolyse vom gewählten Harnstoffdosierprofil ab. Hohe Feedverhältnisse führen somit unmittelbar zu hohen Spitzenleistungen. Bei der Thermolyse bzw. Thermohydrolyse in einem Reaktor mit Abgasteildurchströmung wird der Heizleistungsbedarf stark durch die Heizleistung, die zum Aufheizen des Teilstroms erforderlich ist, bestimmt. Wird ein Harnstoffdosierprofil realisiert, bei dem der Harnstoff bei niedrigen Abgastemperaturen zur Verbesserung der Performance des Katalysatorsystems vorgelagert wird, so wird für die Hydrolyse ein entsprechend hoher Abgasteilstrom benötigt, der in Abhängigkeit von seiner Temperaturdifferenz zu der Bezugstemperatur zu hohen Leistungsspitzen führen kann. Bei der mittleren Heizleistung weisen die durchgespielten Varianten für die jeweilige Bezugstemperatur nur geringe Unterschiede auf. Für 600 K kann eine Größenordnung von 130 W und für 673 K von 165 W angegeben werden.

Da die Exothermie der Hydrolysereaktion zur Reduzierung der Heizleistung nur genutzt werden kann, wenn die Heizflächen katalytisch beschichtet sind, wird für die Auslegung des thermischen Reaktors die Gesamtheizleistung für die Thermolyse herangezogen. Um gewährleisten zu können, dass die Hydrolyse in einem der Thermolysezone nachgeschalteten Hydrolysekatalysator vollständig abläuft, ist hier ein Abgasteilstrom von 1 % vorausgesetzt. Damit ist immer ein Wasserüberschuss vorhanden. Für eine Thermolysetemperatur von 673 K ergibt sich eine Spitzenleistung von 414 W. Im Praxisbetrieb wird sich die Situation bezüglich der maximalen Gesamtheizleistung entschärfen, da mit Rücksicht auf den Harnstoffverbrauch und der bei hohen Raumgeschwindigkeiten und Abgastemperaturen limitierten NO_x -Umsätze im Volllastbereich nicht mit einem Feedverhältnis von $\alpha = 1$ dosiert wird. Eine Absenkung der Thermolysetemperatur auf 600 K führt zu einer starken Heizleistungsreduzierung, wobei die Einsparung hauptsächlich auf die geringere Heizleistung zum Aufheizen des Abgasteil- und des Förderluftstroms zurückzuführen ist.

8. Reduktionsmitteldosier- und Aufbereitungssystem

8.1 Einführung

Das Gesamtsystem kann in die Bereiche

- Harnstoffbevorratung für Pellets
- Harnstoffdosierung und -portionierung
- Harnstoffförderung von der Dosier- zu der Aufbereitungsvorrichtung
- Harnstoffaufbereitung durch thermische Zersetzung
- Reduktionsmitteleinleitung und -homogenisierung im Abgassystem

gegliedert werden. Um die Funktionsfähigkeit gewährleisten zu können, müssen die einzelnen Komponenten des Systems genau aufeinander abgestimmt und an die Randbedingungen in einem Fahrzeug angepasst werden. Wie bereits erwähnt, liegt der Schwerpunkt dieser Arbeit bei der Harnstoffaufbereitung und der Einleitung des Reduktionsmittels in das Abgassystem. Die drei anderen Bereiche sind Gegenstand eines laufenden Promotionsverfahrens und werden nur soweit behandelt, wie es für das Verständnis der Funktion des Gesamtsystems erforderlich ist.

Mit Blick auf die Fahrzeugapplikation sieht das Konzept den folgenden Systemaufbau vor:

- Harnstoffbevorratung im Kofferraum
- Harnstoffdosierung und -portionierung im Kofferraum
- Harnstoffaufbereitung im Motorraum
- Harnstoffförderung aus dem Kofferraum in den Motorraum
- Abgasteilstromentnahme vor dem Turbolader

8.2 Harnstoffbevorratung sowie Harnstoffdosier- und Fördersystem

8.2.1 Vorratsbehälter

Der Harnstoffvorrat wird so dimensioniert, dass er für ein Inspektionsintervall des Fahrzeugs ausreicht. Das Volumen des Vorratsbehälters und die mitzuführende Harnstoffmasse werden demnach durch die folgenden Faktoren bestimmt:

- NO_x -Emissionen des Fahrzeugs
- streckenbezogenes NO_x -Konvertierungsziel
- Länge des Inspektionsintervalls
- Schüttdichte der Harnstoffpellets

Bei den üblichen Bauraumverhältnissen in einem Fahrzeug wird der Vorrat typischerweise im Kofferraum untergebracht. Damit ergibt sich gleichzeitig die Förderstrecke zu dem motornah angeordneten Harnstoffaufbereitungssystem.

Da der Harnstoff hygroskopische Eigenschaften besitzt, muss der Behälter gegen das Eindringen von Feuchtigkeit geschützt werden. Zusätzlich kann die Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Pellets durch ein Coating herabgesetzt werden.

8.2.2 Dosier- und Fördersystem

Die Kriterien für die Auswahl eines geeigneten Dosier- und Förderverfahrens werden sowohl durch die Randbedingungen im Fahrzeug als auch durch die Eigenschaften des zu dosierenden Stoffs bestimmt, wobei die Harnstoffpellets in die Gruppe der Schüttgüter fallen.

Die Anforderungen an das Dosier- und Förderverfahren sowie die Dosier- und Fördervorrichtung können folgendermaßen definiert werden:

- Exakte Dosierung eines großen Mengenspektrums (Kleinst- bis Größtmengen; siehe Abbildung 7.1)
- Realisierung einer hohen Mengenänderungsgeschwindigkeit
- Unempfindlichkeit gegen Erschütterungen
- Hohe Betriebssicherheit
- Förderung über Strecken von bis zu 4 m mit teilweise engen Radien
- Förderung gegen den atmosphärischen Überdruck in der Harnstoffaufbereitungsvorrichtung
- Förderung mit hoher Geschwindigkeit, damit die Pellets nicht im thermischen Übergangsbereich zu der Harnstoffaufbereitungsvorrichtung aufschmelzen können
- Verhinderung der Rückströmung von Abgas
- Schutz gegen kondensierende Feuchtigkeit
- geringe Baugröße und geringes Gewicht

Das System basiert auf einem volumenabgrenzenden Dosierverfahren, das in Form eines Zellenraddosierers realisiert wurde. Da hier diskrete Einzelmassen dosiert werden, liegt ein diskontinuierliches Verfahren vor. Die kleinste darstellbare Masse ist somit ein Harnstoffpellet. Damit die statistischen Schwankungen bei der Dosiermenge gering gehalten werden können, muss ein enges Größenspektrum der Pellets definiert werden. Zusätzlich müssen bei der Spezifikation der Pelletgröße die folgenden Faktoren beachtet werden:

- Darstellbarkeit der erforderlichen Harnstoffmassenströme, d.h. sowohl Kleinst- als auch Größtmengen (Pellets pro Zeiteinheit)
- Herstellbarkeit unter Kostenaspekten, d.h. standardmäßige Größenverteilung der Pellets bei der Produktion
- Aufschmelzverhalten, d.h. Oberflächen-/Volumenverhältnis

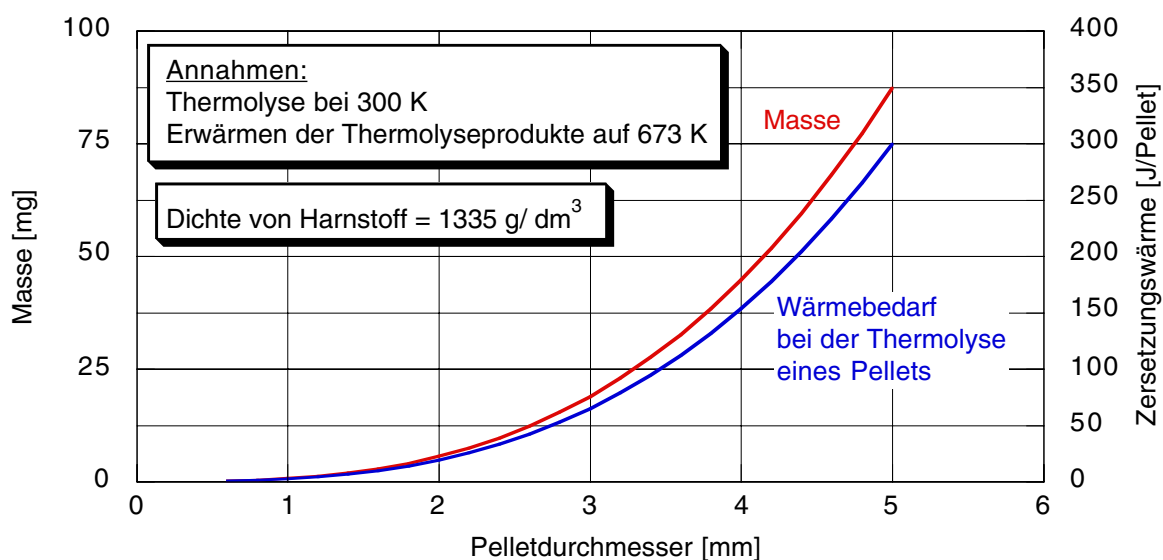


Abbildung 8.1 Pelletmasse und für die Thermolyse erforderliche Zersetzungswärme

Abbildung 8.1 zeigt die Pelletmasse und die für die Thermolyse eines Pellets erforderliche spez. Wärme in Abhängigkeit vom Pelletdurchmesser. Da der Durchmesser in der dritten Potenz in

beide Größen eingeht, steigen sie mit zunehmendem Pelletdurchmesser schnell an.

In Bezug auf eine möglichst gute Annäherung an eine kontinuierliche Dosierung sowie das Aufschmelzverhalten sind kleine Pellets besonders günstig. Unter Berücksichtigung aller genannten Aspekte erweist sich ein Spektrum von 1,8-2 mm als guter Kompromiss. Da sich die Größenverteilung bei der Produktion nicht so eng eingrenzen lässt, müssen die Pellets ausgesiebt werden.

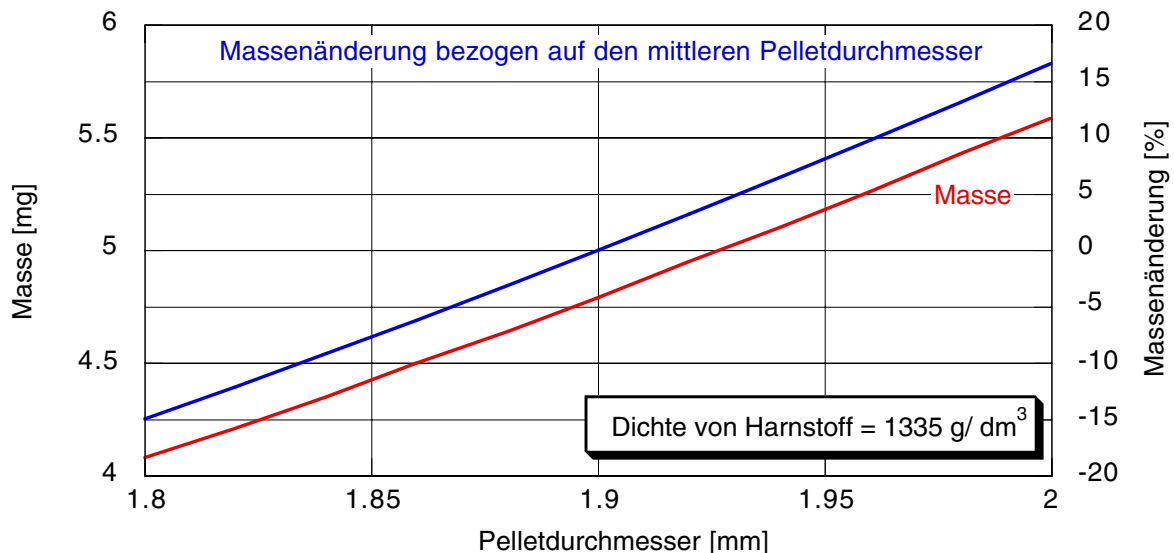


Abbildung 8.2 Masse der Harnstoffpellets im Größenspektrum 1,8-2 mm

Abbildung 8.2 zeigt die Masse der Pellets innerhalb des gewählten Größenspektrums. Da der Pelletdurchmesser mit der dritten Potenz in die Masse eingeht, liegt zwischen dem kleinsten und dem größten Pellet ein beachtlicher Massenunterschied. Bezogen auf den mittleren Pelletdurchmesser von 1,9 mm sind Pellets mit 1,8 mm 15 % leichter und Pellets mit 2 mm 17 % schwerer. Mit der Anzahl der dosierten Pellets nähert sich die Masse immer besser dem Mittelwert an. Aus diesem Grund machen sich die Schwankungen bei sehr kleinen Dosiermengen stärker bemerkbar.

Bei dem Förderverfahren wird die Fluidisierbarkeit von Schüttgütern ausgenutzt, indem die Pellets einzeln in gewissen Zeitabständen mittels eines Luftstroms durch eine Leitung gefördert werden, dessen Kreisquerschnitt auf den Pelletdurchmesser abgestimmt ist. Die Zeitabstände hängen unmittelbar von der Dosiermenge ab.

Der Dosierer besitzt ein scheibenförmiges, rundes Zellenrad, auf dem in einem bestimmten Abstand r zum Mittelpunkt kreisförmig in gleichen Winkelabständen eine bestimmte Anzahl n von durchgehenden Bohrungen angeordnet ist. Der Bohrungsdurchmesser und die Dicke des Zellenrades sind so abgestimmt, dass immer nur ein Pellet in das gebildete Volumen passt. Nach unten werden die Zellen durch eine starr mit dem Gehäuse des Dosierers verbundene kreisförmige Scheibe abgeschlossen, in die exzentrisch zum Mittelpunkt im Abstand r eine Bohrung eingelassen ist. Oberhalb von ihr und dem Zellenrad befindet sich eine Blende, die ebenfalls derart mit einer Bohrung versehen ist, dass je nach Position des Zellenrades ein Zustand erreicht wird, bei dem die beiden Bohrungen und eine Zelle zum Fluchten kommen. Die obere Bohrung

ist über eine Schlauchverbindung mit einer Förderluftpumpe und die untere mit dem Förderschlauch, der zur Harnstoffaufbereitungsvorrichtung führt, verbunden. Mit Hilfe des Förderluftstroms wird die Zelle ausgeblasen. Das Spaltmaß zwischen dem Zellenrad und der Blende ist so gewählt, dass der Leckagestrom möglichst gering ausfällt. Das Zellenrad ist über eine Welle, die durch den Boden des Dosierergehäuses geführt ist, mit dem Antrieb verbunden. Die Variation des Mengenstroms erfolgt allein über die Drehzahl des Zellenrades.

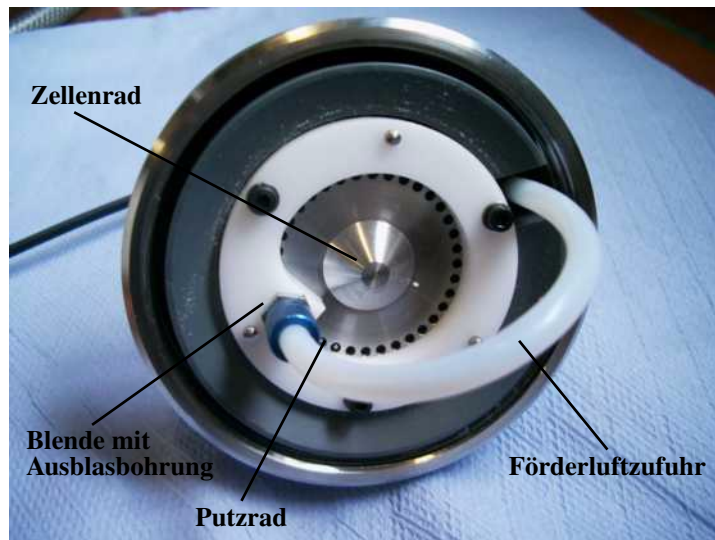


Abbildung 8.3 Zellenraddosierer

Das Gehäuse ist so in den Vorratsbehälter integriert, dass einerseits ein weitgehend druckdichtes System entsteht und andererseits der Pelletvorrat direkt auf dem Zellenrad lastet. Der Druckaufbau der Förderluftpumpe sorgt für einen ständigen Überdruck im Vorratsbehälter und einen kontinuierlichen Luftstrom im Förderschlauch, wodurch verhindert wird, dass Abgas zurückströmen kann. Die Größe des Luftstroms variiert mit der Stellung des Zellenrades und dem Druckniveau in der Harnstoffaufbereitungsvorrichtung. Die Pumpe besitzt die in Abbildung 8.4 dargestellte Fördercharakteristik. Der Gegendruck wird durch den Überdruck in der Harnstoffaufbereitungsvorrichtung sowie dem Druckverlust im Förderschlauch und innerhalb der Dosiervorrichtung bestimmt.

Durch die Blende wird nur ein geringer Teil der Zellen abgedeckt (Draufsicht auf das Zellenrad), so dass sich eine Zelle bei ihrem Umlauf größtenteils durch den Pelletvorrat bewegt, d.h. es steht eine ausreichende Zeit zur Befüllung zur Verfügung. Die gefüllten Zellen laufen unter die Blende und werden ausgeblasen. Der verhältnismäßig enge Querschnitt der Förderleitung führt zu einer hohen Fördergeschwindigkeit, d.h. die Pellets gelangen mit einer hohen kinetischen Energie in die Harnstoffzersetzungsvorrichtung. Dadurch wird verhindert, dass die Pellets in der thermischen Übergangszone anschmelzen können.

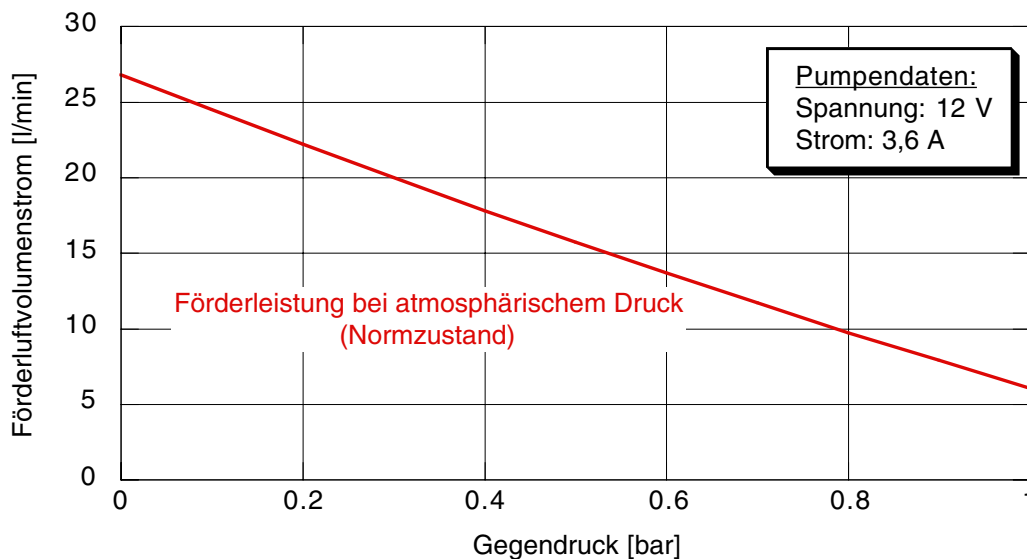


Abbildung 8.4 Leistungsdaten der Förderluftpumpe

Da Harnstoffpellets einerseits von der idealen Kugelform abweichen und andererseits Pelletbruch auftreten kann, muss immer damit gerechnet werden, dass einzelne Zellen verstopfen und damit nicht mehr ausgeblasen werden. Dies führt zu Abweichungen von der Dosierkennlinie bis hin zu einem Totalausfall des Dosierers. Um die Betriebssicherheit gewährleisten zu können, besitzt der Zellenrad dosierer einen Putzmechanismus, der dafür sorgt, dass eine Zelle, sofern sie nicht ausgeblasen wurde, gereinigt wird. Dieser Mechanismus besteht aus einem Rad, dessen Umfang mit radial angeordneten Dornen versehen ist, die in die jeweilige Zelle eingreifen. Die Drehachse des Putzrades liegt orthogonal zu der Drehachse des Zellenrades. Beide Achsen sind über eine Kegelradverzahnung miteinander verbunden. Das Übersetzungsverhältnis, die Anzahl der Dornen und die Zellenzahl sind so gewählt, dass jede Zelle einmal pro Umdrehung gereinigt wird. Der Eingriff der Dornen in das Zellenrad erfolgt an der Position, an der die Zellen unter der Blende herauslaufen.

8.3 Harnstoffaufbereitungsvorrichtung

8.3.1 Entwicklungsprozess

Während des Entwicklungsprozesses wurden die verschiedensten Reaktorvarianten zur Harnstoffaufbereitung erprobt und optimiert. Dabei wurden einige wesentliche Erkenntnisse gewonnen, die für die Realisierung und insbesondere die Betriebssicherheit des Harnstoffaufbereitungskonzeptes von zentraler Bedeutung sind:

- Es muss ausgeschlossen werden, dass die Harnstoffpellets innerhalb des Reaktors mit unbeheizten Oberflächen in Berührung kommen können, da es dann sofort zur Bildung von Polymerisationsprodukten kommen kann, die zu festen Ablagerungen im System führen.
- Das Thermolyseprodukt kann nicht über größere Entfernungen transportiert werden, da die sehr reaktive Isocyanursäure bei einer Abkühlung kondensiert und unmittelbar Polymerisationsprodukte (z.B. Biuret, Triuret, Cyanursäure) bildet. Diese Eigenschaft führt zu der Forderung, dass entweder der Thermolysezone ein Hydrolysekatalysator nachgeschaltet sein muss oder sich die Thermolysezone direkt vor dem SCR-Katalysator im Abgassystem

befinden muss.

- Die Heizfläche muss eine ausreichende Wärmekapazität besitzen, damit sie beim Auftreffen eines Harnstoffpellets lokal nicht zu stark abkühlt.
- Wenn in den Reaktor ein entsprechend aktiver Hydrolysekatalysator integriert wird, kann das Produkt des Harnstoffzersetzungsprozesses problemlos durch Rohrleitungen transportiert werden. Damit können die Positionen des Reaktors und der Einbringstelle für das Reduktionsmittel in das Abgassystem weitgehend unabhängig voneinander gewählt werden.
- Um eine gute Ausnutzung der zur Verfügung stehenden Heizfläche zu erzielen, muss gewährleistet werden, dass die Harnstoffpellets z.B. durch Stoßvorgänge gut verteilt werden.
- Um eine ausreichende Verweilzeit für die Thermolyse zu gewährleisten, müssen die Querschnitte so gewählt werden, dass die Strömungsgeschwindigkeit im Bereich der Thermolysezone niedrig ist. Eine niedrige Strömungsgeschwindigkeit wirkt sich auch positiv auf den Wärmeübergang zwischen der Heizfläche und dem Gas aus.

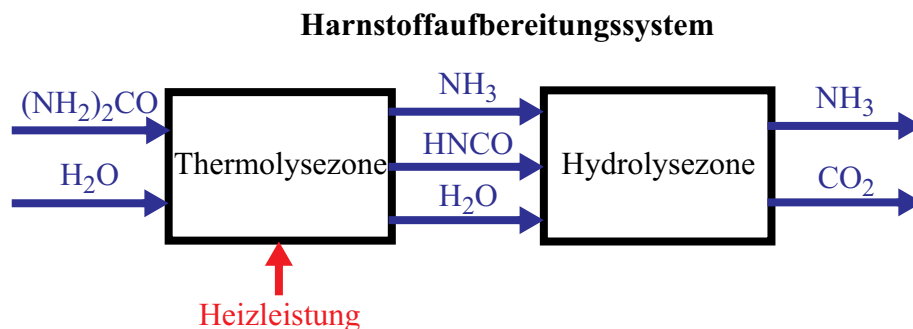


Abbildung 8.5 Funktionsschema des Harnstoffaufbereitungssystems

Anhand der gewonnenen Erkenntnisse wurde ein System realisiert, das nach dem in Abbildung 8.5 dargestellten Funktionsschema arbeitet.

Der Harnstoff wird hierbei in einer vom Abgassystem entkoppelten und elektrisch beheizten Aufbereitungsvorrichtung durch Thermolyse und Hydrolyse thermisch zersetzt, wobei idealerweise die Produkte Ammoniak und Kohlendioxid entstehen. Die Harnstoffpellets werden der Vorrichtung mit Hilfe von Trägerluft zugeführt. Zusätzlich wird ein Abgasteilstrom eingeleitet, der einerseits das für die Hydrolyse erforderliche Wasser und andererseits in Abhängigkeit von der Abgastemperatur im oberen Lastbereich einen Beitrag zur Reduzierung der Heizleistung liefert.

Die Anforderungen an den Reaktor können wie folgt spezifiziert werden:

- Aufbereitung von einem maximalen Harnstoffmassenstrom von 300 g/h
- Einleitung eines Abgasteilstroms in der Größenordnung von 1 %
- Realisierung einer kurzen Aufheizzeit, da hierdurch der Dosierbeginn im Test festgelegt wird
- Reduzierung der Wärmeverluste durch geeignete Isolierungsmaßnahmen
- Gewährleistung einer hohen Betriebssicherheit
- Anpassung der Baugröße und des Gewichts an die Bauraumverhältnisse im Fahrzeug
- Transport des Reduktionsmittels vom Reaktor in das Abgassystem

8.3.2 Aufbau des thermischen Reaktors

In Abbildung 8.6 sind die Komponenten, aus denen der thermische Reaktor aufgebaut ist, dargestellt. Da NH_3 sehr korrosive Eigenschaften besitzt, sind die Einzelteile aus Edelstahl (1.4571) hergestellt.

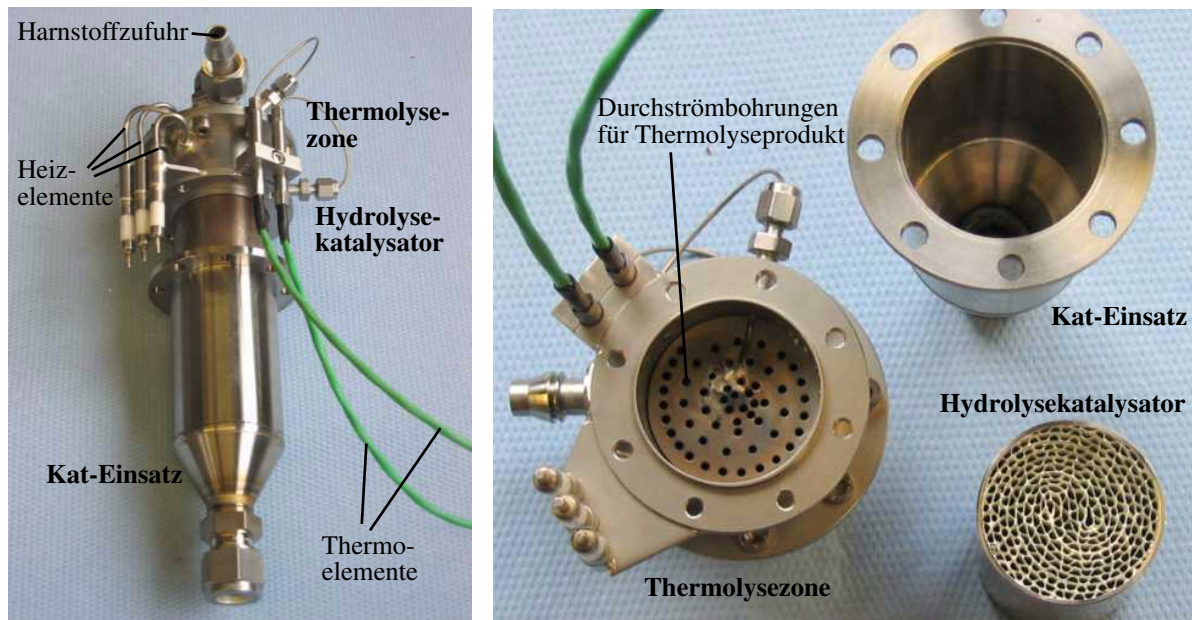


Abbildung 8.6 Thermischer Reaktor (Aufbau und Komponenten)

Bei dem Reaktor (Abbildung 8.7) ist die Thermolysezone in die trichterförmige Querschnittsaufweitung vor dem Hydrolysekatalysator integriert. Die Zufuhr des Abgasteilstroms erfolgt zentral, die der mittels Trägerluft transportierten Harnstoffpellets tangential von der Seite. Durch die gewählte Geometrie wird ausgeschlossen, dass die Harnstoffpellets auf eine unbeheizte Fläche treffen können. Bei Stoßvorgängen bewegen sich die Pellets auf einer spiralförmigen Bahn. Sie werden auf der auf 400 °C beheizten Oberfläche durch Blitzthermolyse in die Produkte Ammoniak und Isocyanensäure zersetzt. Das Thermolyseprodukt strömt durch die Bohrungen (Anzahl: 54) im Boden in den Hydrolysekatalysator, wo die Isocyanensäure mit dem im Abgas enthaltenen Wasser zu Ammoniak und Kohlendioxid reagiert.

Die Heizleistung wird durch drei parallel geschaltete Mantelheizleiter bereitgestellt, wobei zwei in eine in den Boden gefräste, spiralförmige Nut eingelötet sind und einer auf die Kegelinnenfläche gelötet ist. Die 54 Bohrungen sind ebenfalls spiralförmig zwischen der Heizwicklung angeordnet. Der Trichter ist doppelwandig ausgeführt, um die Wärmeverluste zu reduzieren.

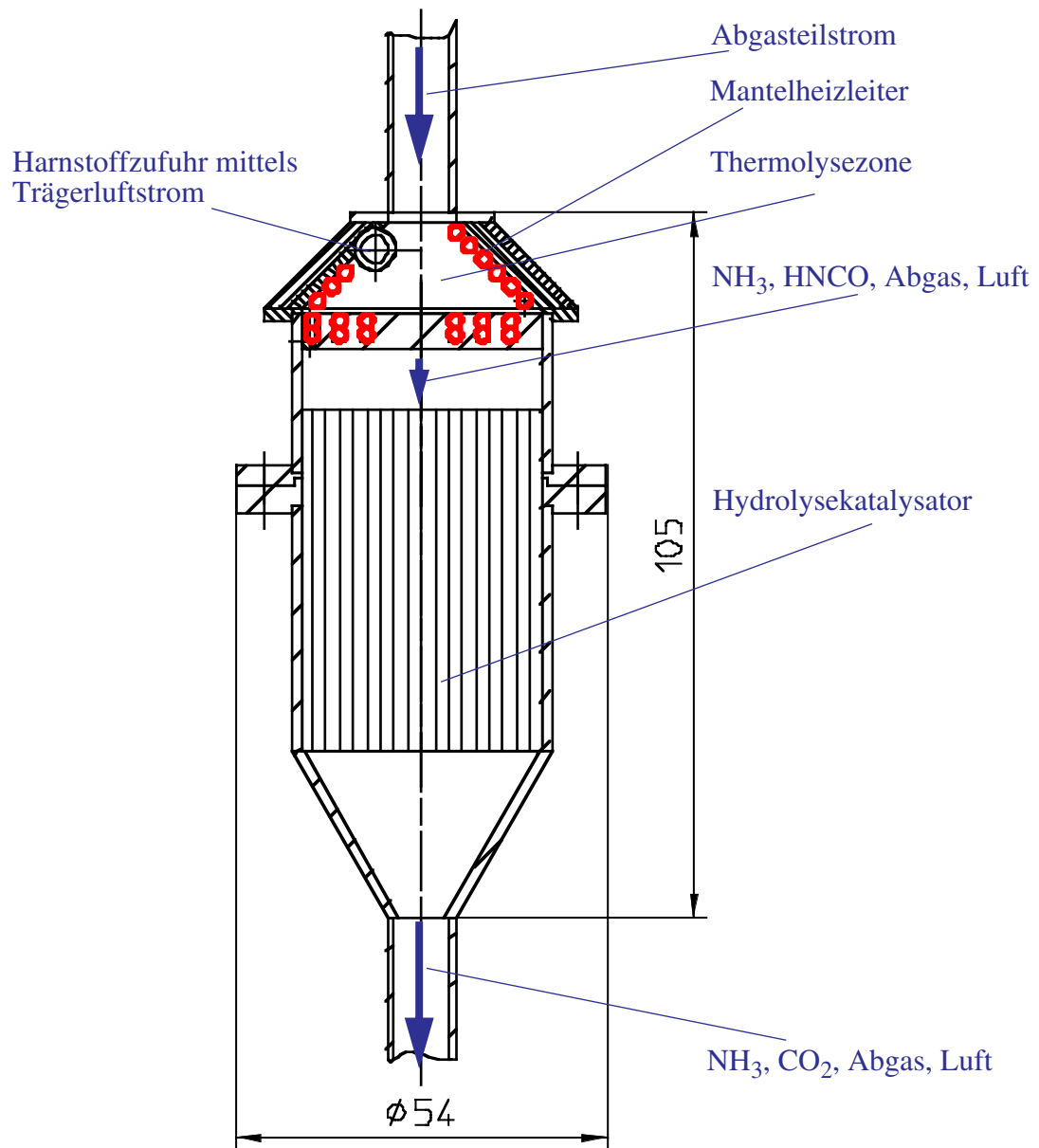


Abbildung 8.7 Aufbau des Reaktors

Dimensionierung der Thermolysezone

Für die Zersetzung eines bestimmten Harnstoffmassenstroms ist die in Kapitel "Abschätzung des Heizleistungsbedarfs am Beispiel des Motors OM 611 der Firma DaimlerChrysler" auf Seite 53 ff. abgeschätzte Heizleistung erforderlich.

Die Leistung P des Heizleiters hängt vom spezifischen Leiterwiderstand $R_{\text{spez.}}$ sowie der Versorgungsspannung U und der Leiterlänge L ab:

$$P(U, L) = \frac{U^2}{R_{\text{spez.}} \cdot L} \quad \text{Gleichung 8.1}$$

Die Bordspannung liegt je nach Belastung der Lichtmaschine typischerweise zwischen 12 V

und 14 V. Für die Beheizung der Thermolysezone wird der Mantelheizleiter der Firma THERMOCOAX mit der folgenden Spezifikation eingesetzt:

- Durchmesser: 2 mm
- spez. Widerstand: 3,1 Ω/m
- max. zulässige Oberflächenbelastung: 20 W/cm^2
- Mantelwerkstoff: Inconel (2.4816)

Abbildung 8.8 zeigt für den ausgewählten Heizleiter die Heizleistung in Abhängigkeit von der Heizleiterlänge.

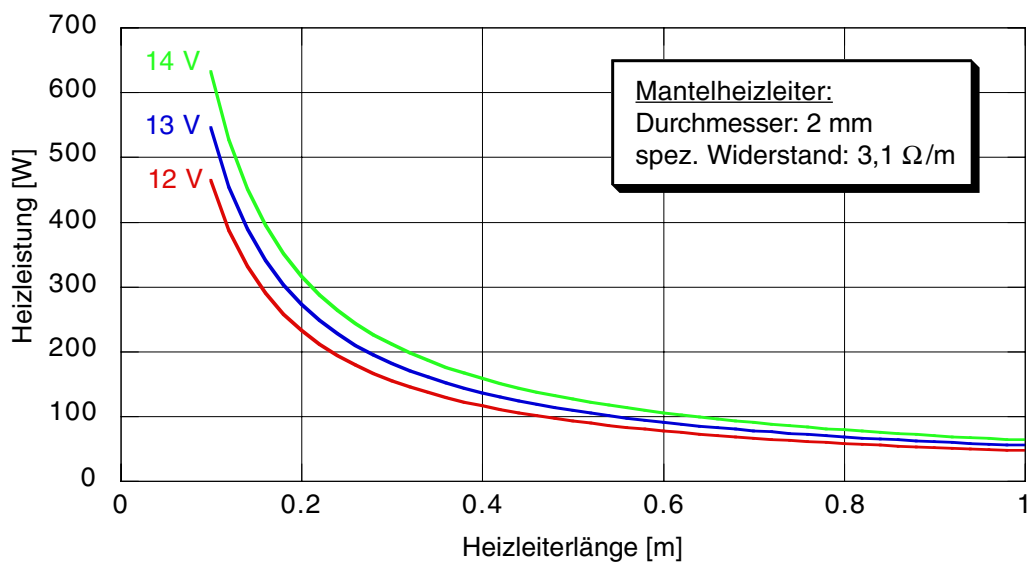


Abbildung 8.8 Heizleistung in Abhängigkeit von der Heizleiterlänge

Neben der erforderlichen Heizleistung ist die Oberflächenbelastung H von entscheidender Bedeutung, da sie ein unmittelbarer Indikator für die Manteltemperatur des Heizleiters ist. Sie berechnet sich als Quotient aus der Leistung und der Oberfläche des Heizleiters:

$$H(U, L) = \frac{U^2}{R_{\text{spez.}} \cdot \pi \cdot d \cdot L^2} \quad \text{Gleichung 8.2}$$

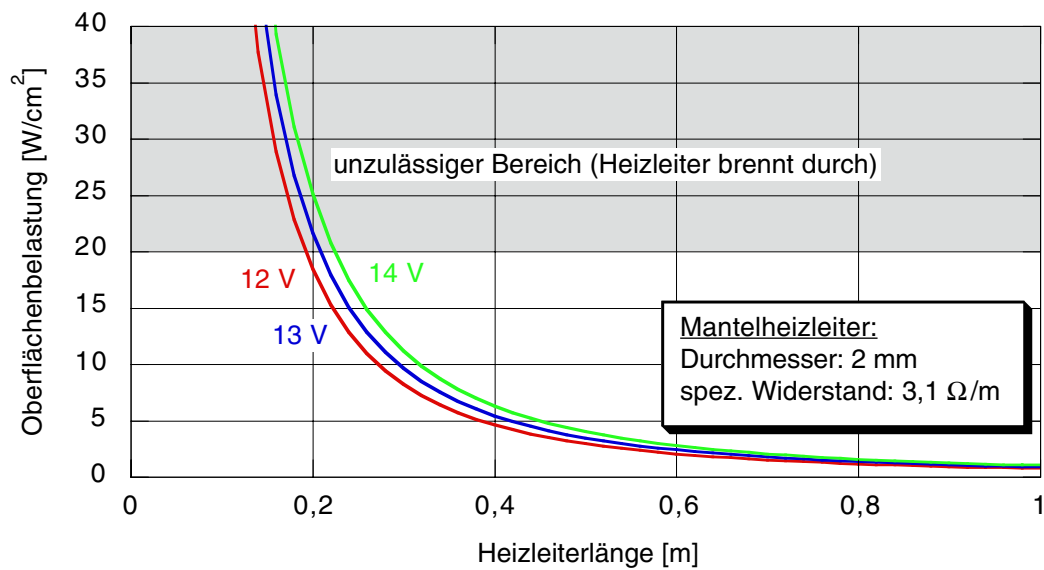


Abbildung 8.9 Oberflächenbelastung in Abhängigkeit von der Heizleiterlänge

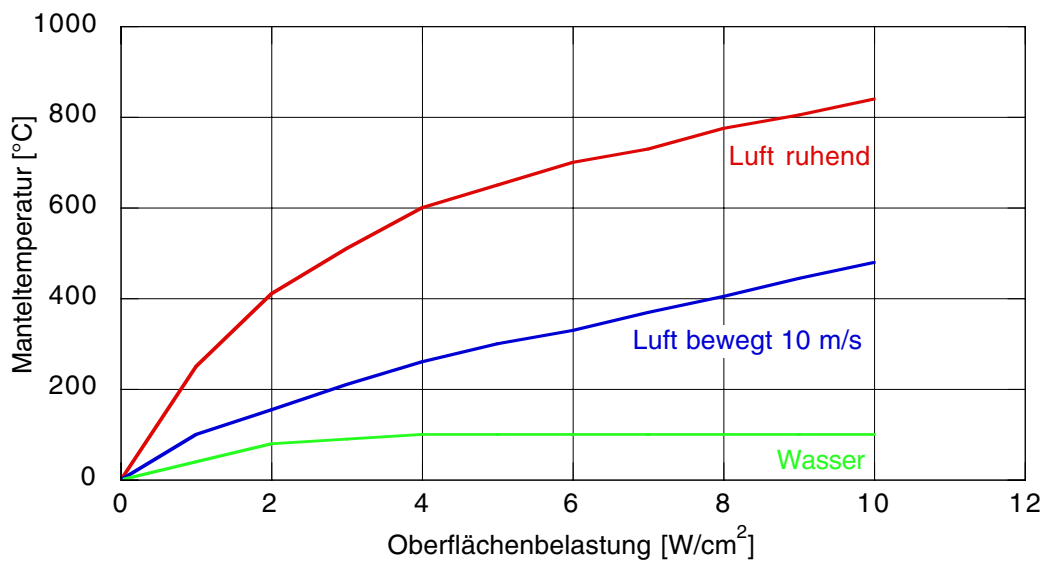


Abbildung 8.10 Manteltemperatur in Abhängigkeit von der Oberflächenbelastung

In Abbildung 8.9 ist die Oberflächenbelastung des Heizleiters in Abhängigkeit von der Heizleiterlänge dargestellt.

Die Manteltemperatur des Heizleiters hängt vom umgebenden Medium und von dessen Strömungsgeschwindigkeit ab. Abbildung 8.10 zeigt die vom Hersteller THERMOCOAX für Luft und Wasser in Abhängigkeit von der Oberflächenbelastung angegebenen Temperaturwerte. Da die Thermolysezone der Harnstoffzersetzungs Vorrichtung durchströmt wird und die Heizflächentemperatur nicht unter 400°C fallen darf, ist eine entsprechend hohe Oberflächenbelastung erforderlich. Aus diesem Grund wird eine Heizleiterlänge von $0,3\text{ m}$ gewählt.

Um eine ausreichende Heizleistung zur Verfügung zu stellen, werden drei Mantelheizleiter parallel geschaltet. Für die Gesamtleistung gilt die folgende Beziehung:

$$P_{\text{ges}}(U, L) = \sum_i P(U, L_i) = \frac{U^2}{R_{\text{spez.}}} \cdot \sum_i \frac{1}{L_i} \quad \text{Gleichung 8.3}$$

In Abbildung 8.11 ist die installierte Heizleistung und die Oberflächenbelastung der Mantelheizleiter in Abhängigkeit von der Versorgungsspannung aufgetragen. Die Solltemperatur von 400 °C wird mit Hilfe einer Temperaturregelung eingestellt, wobei für den Kegel und den Boden getrennte Regelkreise realisiert sind. Die Heizflächentemperaturen werden mit Hilfe von Thermoelementen aus Inconel erfasst.

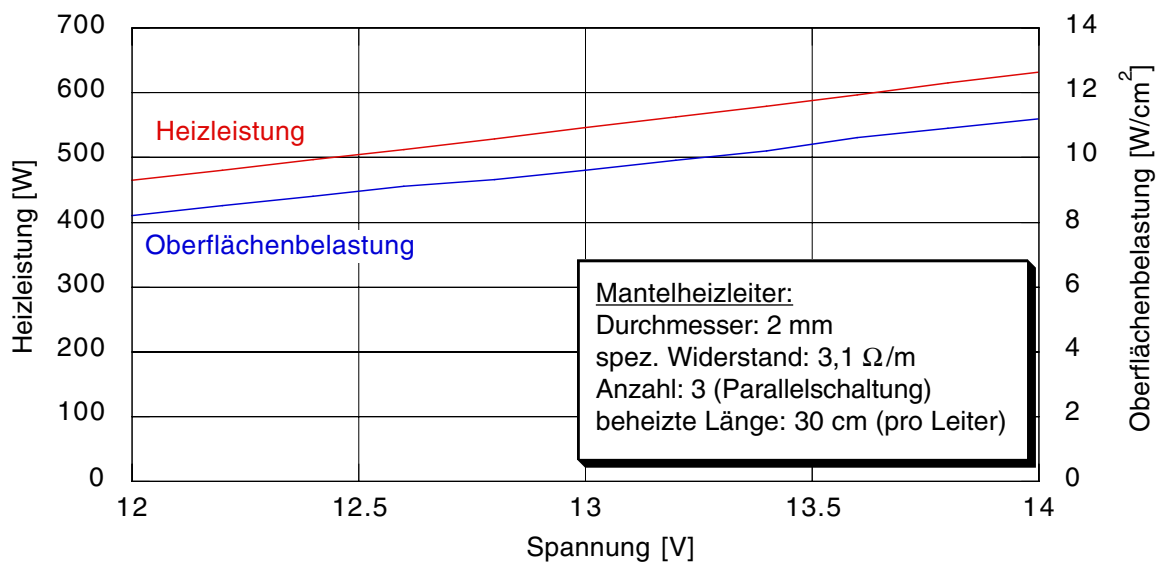


Abbildung 8.11 Installierte Heizleistung und Oberflächenbelastung

Außerdem ist eine ausreichende Wärmekapazität C der Heizfläche erforderlich, damit kurzzeitig auftretende Spitzenbelastungen abgedeckt werden können und ein lokales Auskühlen der Heizfläche verhindert wird. Gleichung 8.4 beschreibt die Abkühlung der Heizfläche in Abhängigkeit von der für die Harnstoffzersetzung entzogenen Wärme Q :

$$\Delta T(Q, C) = \frac{Q}{m \cdot c} = \frac{Q}{C} \quad \text{Gleichung 8.4}$$

Zusätzlich beeinflusst die Wärmekapazität die Aufheizzeit t des Systems:

$$t_{\text{Aufheizen}}(C, \Delta T, P) = \frac{m \cdot c \cdot \Delta T}{P} = \frac{C \cdot \Delta T}{P} = \frac{C \cdot (T_{\text{Soll}} - T_{\text{Start}})}{P} \quad \text{Gleichung 8.5}$$

Bei der Dimensionierung der Wärmekapazität muss ein Kompromiss angestrebt werden. Aus

Sicht einer möglichst kurzen Aufheizzeit ist eine geringe Wärmekapazität vorteilhaft, wogegen für die Harnstoffaufbereitung eine hohe Wärmekapazität die Gefahr eines lokalen Auskühlens reduziert, die insbesondere bei kurzzeitigen Spitzenbelastungen gegeben ist.

Aus Abbildung 8.12 ist ersichtlich, dass ab einer bestimmten Wärmekapazität eine weitere Steigerung bezüglich der Abkühlung nur noch geringe Vorteile, aber im Hinblick auf die Aufheizzeit erhebliche Nachteile bringt. Die entzogene Wärme wird in Form von elektrischer Heizenergie nachgespeist.

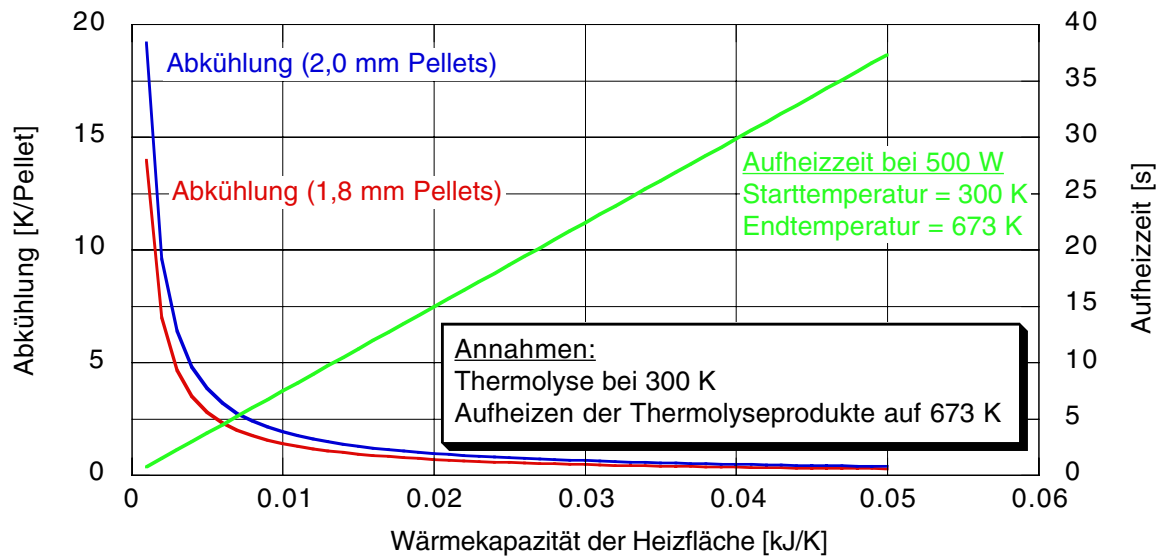


Abbildung 8.12 Abkühlung der Heizfläche und Aufheizzeit in Abhängigkeit von der Wärmekapazität

Die Daten der Thermolysezone können Tabelle 8.1 entnommen werden. Bei der Angabe der Masse ist die Masse der Heizleiter nicht berücksichtigt.

Tabelle 8.1 : Daten der Thermolysezone

Daten der Thermolysezone	
Masse Heizfläche [kg]	0,044
Wärmekapazität Heizfläche [kJ/K]	0,021
Anzahl der Bohrungen	54
Freier Strömungsquerschnitt [mm ²]	108,57

Mit der gewählten Wärmekapazität ergibt sich eine Aufheizzeit im Bereich von 15 s. Da der Reaktor während der Aufheizphase vom Abgastteil- und vom Trägerluftstrom durchströmt wird, liegt der Wert in Realität deutlich höher. Die sich ergebende Aufheizzeit wird später noch experimentell ermittelt.

Dimensionierung der Hydrolysezone

Die wesentliche Einflussgröße ist das Katalysatorvolumen, da hierüber die Raumgeschwindigkeit bestimmt wird. Um sie variieren zu können, ist der Reaktor so aufgebaut, dass zwei verschiedene Katalysatorvolumina (vgl. Tabelle 8.2) eingesetzt werden können. Auf der Basis der Daten des Motors OM 611 ist unter den folgenden Annahmen für den kurzen (Abbildung 8.13) und für den langen Träger (Abbildung 8.14) die Raumgeschwindigkeit dargestellt:

- der Abgasteilstrom beträgt 1 %
- der Förderluftstrom beträgt 20 l/min

Die Maximalwerte liegen im Bereich von 130.000 1/h (kurzer Träger) und 90.000 1/h (langer Träger).

Tabelle 8.2 : Größe der Hydrolysekatalysatoren

	Träger kurz	Träger lang
Durchmesser [mm]	33	33
Länge [mm]	50,8	74,5
Volumen [dm ³]	0,043	0,064

Die Katalysatoren basieren auf Metallträgern der Firma Emitec.

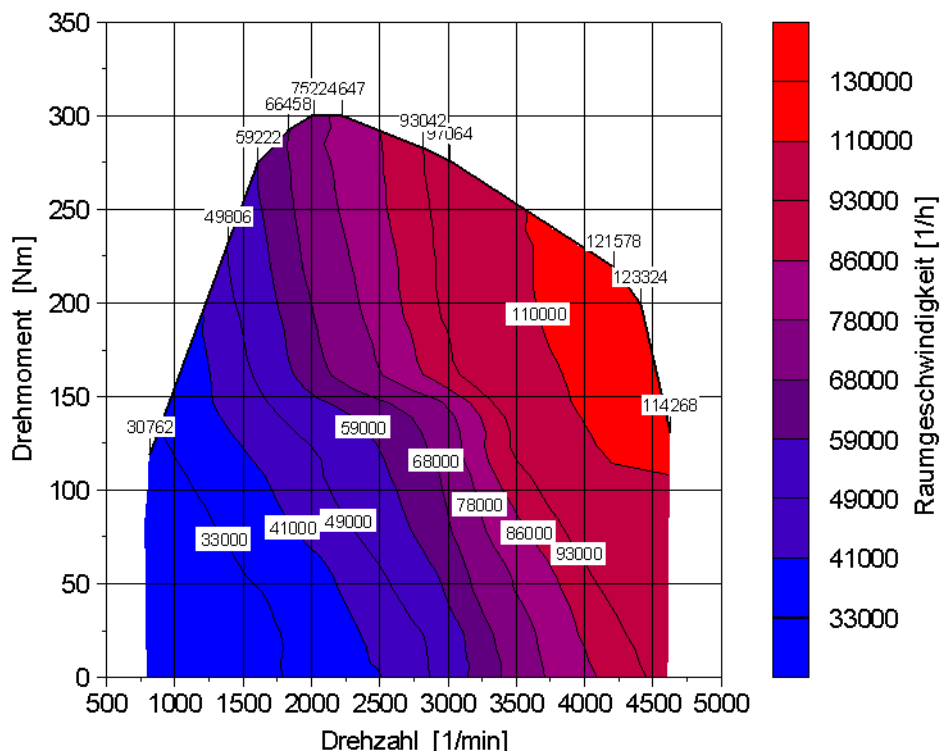


Abbildung 8.13 Raumgeschwindigkeit im Hydrolysekatalysator (Träger kurz)

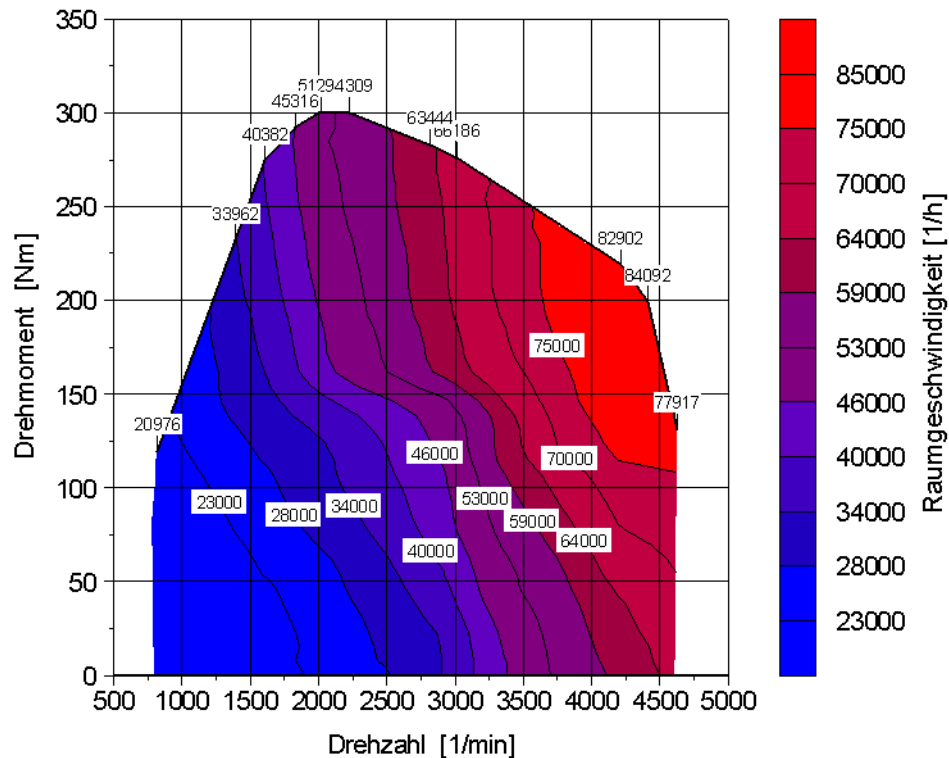


Abbildung 8.14 Raumgeschwindigkeit im Hydrolysekatalysator (Träger lang)

Neben der Raumgeschwindigkeit ist die aufgebrachte aktive Masse für die Hydrolyseaktivität entscheidend.

8.3.3 Abgasteilstromentnahme und Zufuhr in den Reaktor

Aus der theoretischen Betrachtung zur Bestimmung der erforderlichen Heizleistung ist hervorgegangen, dass in weiten Kennfeldbereichen eine erhebliche Heizleistung zum Aufheizen des Abgasteilstroms erforderlich ist. Aus diesem Grund erfolgt die Abgasteilstromentnahme am Abgaskrümmter vor der Turbine, da an dieser Stelle das höchste Temperaturniveau vorliegt. Bei der Gestaltung der Rohrverbindung sind die folgenden zwei Kriterien zu beachten:

- Begrenzung des Teilstroms auf 1 % durch geeignete Wahl der Querschnittsverhältnisse
- Minimierung der Wärmeverluste

Realisiert wurde eine Rohrverbindung mit einer Nennweite von 8 mm, wobei der Abgasteilstrom durch eine Blende mit 2 mm Nennweite begrenzt wird. Der optimale Blendendurchmesser wurde experimentell ermittelt.

Um den Einfluss des Rohrquerschnitts, der Rohrlänge und einer Luftspaltisolierung auf den Wärmeverlust bewerten zu können, wird hier eine theoretische Betrachtung durchgeführt. Das Rohr wird durch die folgenden Geometriedaten charakterisiert:

- Rohrinne Durchmesser: d_1
- Wandstärke Innenrohr: s_1
- Stärke des Luftspaltes: s_2
- Wandstärke des Außenrohres: s_3
- Rohrlänge: L

In die Berechnung fließen die folgenden Parameter ein:

- Massenstrom
- Eintrittstemperatur: ϑ_E
- Druck im Rohr: p
- Umgebungstemperatur: ϑ_U
- Umgebungsdruck: p_U

Die jeweiligen Stoffwerte werden für die mittleren Temperaturen bestimmt. Die Berechnungsgleichungen sind im Anhang (“Wärmeverluste im Bereich der Abgasteilstromzufuhrleitung” auf Seite 160) aufgeführt.

Als Eingangsgrößen für die Berechnung wurden die Motorbetriebsparameter (Tabelle 8.3) gewählt, die einer Konstantfahrt mit einer Geschwindigkeit von 50 km/h entsprechen. Für das Abgas werden näherungsweise die Stoffdaten von Luft verwendet.

Tabelle 8.3 : Abgasparameter für den ausgewählten Betriebspunkt.

Abgasparameter	
Abgasteilstrom [kg/h]	0,6
Eintrittstemperatur [°C]	260
Druck [bar]	1,5

Ausgangspunkt der Betrachtung ist eine Teilstromleitung mit einer Nennweite $d_1 = 8$ mm und einer Wandstärke $s_1 = 1$ mm. Es wird sowohl der Effekt einer Luftspaltisolierung als auch der einer Durchmesserreduzierung auf den Wärmeverlust untersucht. Die einzelnen Varianten sind in Tabelle 8.4 aufgeschlüsselt.

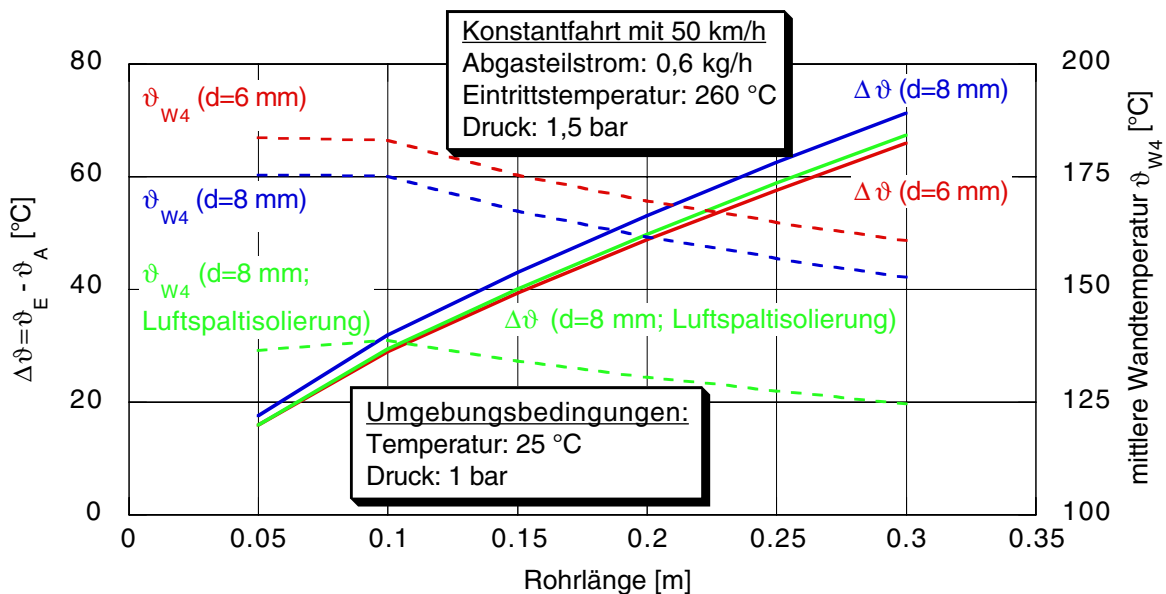


Abbildung 8.15 Temperaturverlust und mittlere Wandtemperatur

Tabelle 8.4 : Geometriedaten der verschiedenen Varianten

	d_1 [mm]	s_1 [mm]	s_2 [mm]	s_3 [mm]	d_4 [mm]
Basis	8	1	0	0	10
Luftspaltisolierung	8	1	1	1	14
Durchmesserreduzierung	6	1	0	0	8

In Abbildung 8.15 ist einerseits die Differenz zwischen der Eintritts- und Austrittstemperatur und andererseits die mittlere Rohrwandtemperatur in Abhängigkeit von der Rohrlänge dargestellt. Es ist ersichtlich, dass eine Durchmesserreduzierung auf 6 mm bezüglich einer Verringerung des Temperaturverlustes einen größeren Effekt bringt als die Variante mit der Luftspaltisolierung. Die Ursache hierfür wird anhand von Gleichung 8.6 erläutert:

$$\dot{Q} = \alpha_a \cdot \pi \cdot d_4 \cdot L \cdot (\vartheta_{W4} - \vartheta_U) \quad \text{Gleichung 8.6}$$

Der Wärmestrom hängt vom Wärmeübergangskoeffizienten, dem Außendurchmesser und der mittleren Rohrwandtemperatur ab. Im Fall der Luftspaltisolierung sind der Wärmeübergangskoeffizient (Abbildung 8.16) und die mittlere Rohrwandtemperatur (Abbildung 8.15) niedriger und bei der Durchmesserreduzierung höher als bei der Basisvariante. Den entscheidenden Einfluss hat bei Rohren mit geringen Querschnitten der Durchmesser und damit die Oberfläche. Ausgehend von der Basisvariante führt die Luftspaltisolierung zu einer Durchmessererhöhung von 40 % und die Durchmesserreduzierung auf 6 mm zu einer Abnahme des Durchmessers um 20 %.

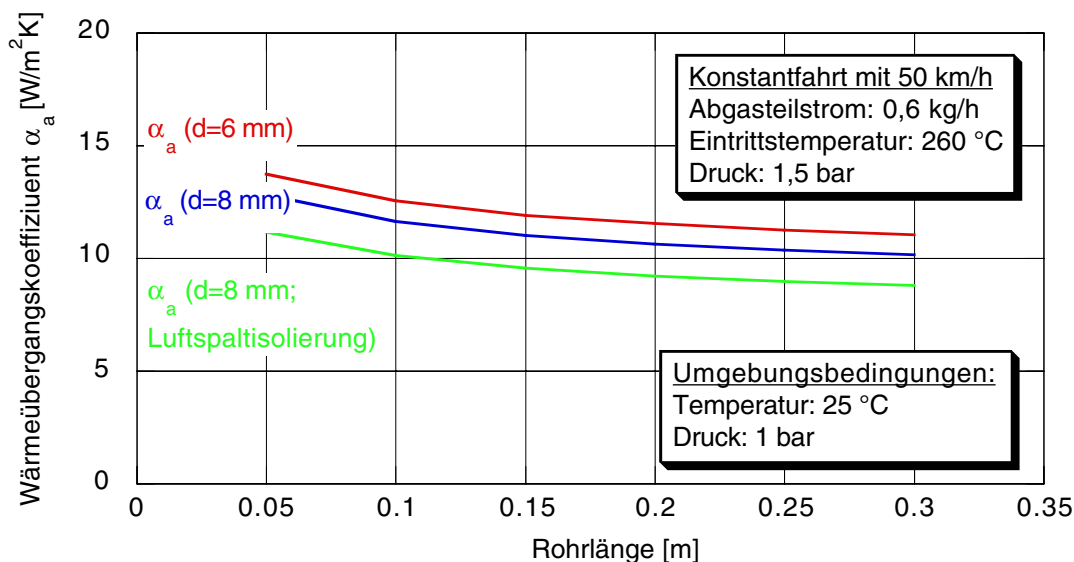


Abbildung 8.16 Wärmeübergangskoeffizient auf der Rohraußenseite

Insgesamt kann festgehalten werden, dass der Wärmeverlust nur durch eine Minimierung der Rohrlänge wirksam verringert werden kann. Durch eine Luftspaltisolierung können aus den ge-

nannten Gründen nur geringe Vorteile gewonnen werden.

Eine weitere Optimierungsmöglichkeit besteht in einer Reduzierung des Leitungsquerschnitts. Damit der Teilstrom in der Größenordnung von 1 % erhalten bleibt, muss in diesem Fall der Blendenquerschnitt entsprechend angepasst werden.

[23] [24]

8.3.4 Isolierung des Reaktors

Der Einfluss von Isolierungsmaßnahmen wird anhand eines idealisierten, zylindrischen und vertikal positionierten Reaktors untersucht. Der Innendurchmesser wird mit 35 mm am Durchmesser des Hydrolysekatalysators orientiert. Der Betrachtung liegt die Annahme zu Grunde, dass die Innenfläche eine konstante Temperatur von 400 °C besitzt und die Umgebungstemperatur bei 25 °C liegt. Der Strahlungsanteil am Wärmeverlust wird vernachlässigt. Die Berechnungsgleichungen können dem Anhang ("Isolierung des Reaktors" auf Seite 162) entnommen werden.

Es werden die in Tabelle 8.5 aufgeführten drei Varianten miteinander verglichen.

Tabelle 8.5 : Parameter für die betrachteten Varianten

Variante	Durchmesser [mm]	Wärmeleitfähigkeit [W/mK]
keine Isolierung	$d_1 = 35$ $d_2 = d_3 = d_4 = 37$	$\lambda_1 = \lambda_{\text{Edelstahl}} = 21$
Luftspaltisolierung	$d_1 = 35$ $d_2 = 37$ $d_3 = 39$ $d_4 = 41$	$\lambda_1 = \lambda_3 = \lambda_{\text{Edelstahl}} = 21$ $\lambda_2 = \lambda_{\text{Luft}} = 0,05$
Isoliermatte	$d_1 = 35$ $d_2 = 37$ $d_3 = d_4 = 47$	$\lambda_1 = \lambda_{\text{Edelstahl}} = 21$ $\lambda_2 = \lambda_{\text{Isoliermatte}} = 0,15$

Die Berechnungsergebnisse für den Wärmeverlust können Abbildung 8.17 entnommen werden. Die Luftspaltisolierung bietet nicht nur wegen des geringeren Wärmeverlustes, sondern auch wegen der günstigeren geometrischen Abmessungen einen Vorteil gegenüber der Variante mit der Isoliermatte. Damit im Fall der Isoliermatte ein Wärmeverlust in der gleichen Größenordnung wie bei der Luftspaltisolierung erreicht wird, müsste die Dicke der Matte von 5 mm auf 10 mm verdoppelt werden, wodurch sich ein Außendurchmesser von 57 mm ergeben würde. Im Vergleich hierzu liegt der Außendurchmesser bei der Luftspaltisolierung bei 41 mm.

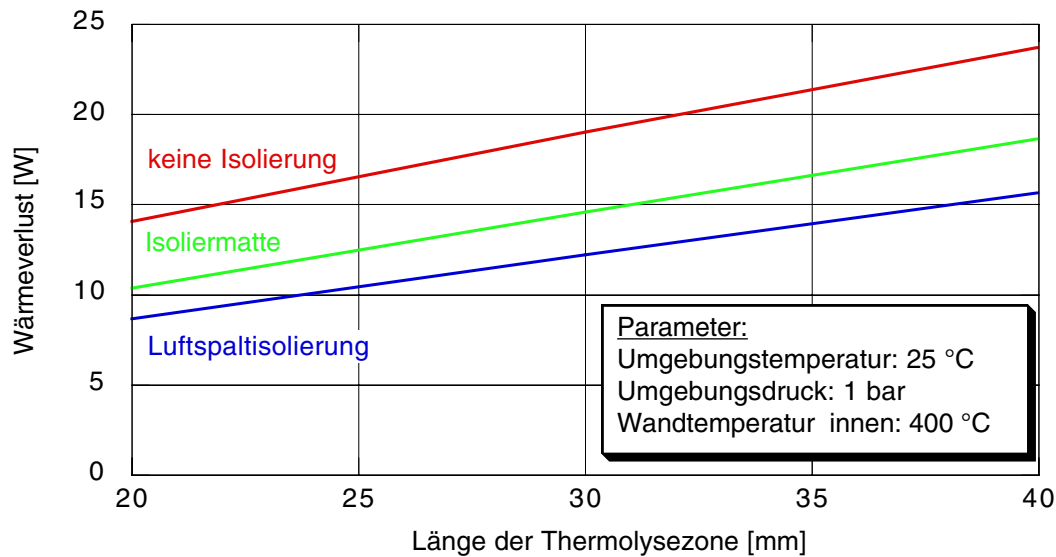


Abbildung 8.17 Wärmeverlust

8.4 Reduktionsmitteleinbringung in das Abgassystem

Für die Gesamtperformance des SCR-Katalysatorsystems ist es von großer Bedeutung, dass eine möglichst gute Homogenisierung des Reduktionsmittels im Abgas erzielt wird. Ist dies nicht der Fall, so knickt die Umsatzkurve bei α -Variationen bereits bei geringen Feedverhältnissen ab und es kommt zu unerwünschtem NH_3 -Schlupf.

Tabelle 8.6 : Geometriedaten der Düse

Geometriedaten	
Anzahl der Röhrrchen	17
Durchmesser des Röhrrchens [mm]	1,5
Gesamtquerschnitt [mm ²]	30,04
Durchmesser der Leitung [mm]	8
Querschnitt der Leitung [mm ²]	50,27
Querschnittsverengung der Düse [%]	40

Um dieser Problematik zu begegnen, werden zwei Maßnahmen ergriffen, die die Homogenisierung verbessern. Einerseits wird die Eindüsstelle des Reduktionsmittels in das Abgassystem direkt hinter den Vorkatalysator gelegt, da so eine lange Homogenisierungsstrecke zur Verfügung steht. Andererseits kommt eine speziell entwickelte Düse (Abbildung 8.18) zum Einsatz. Durch die Anordnung der einzelnen Ausströmöffnungen der Röhrrchen wird relativ unabhängig von der momentanen Abgasströmungsgeschwindigkeit immer eine Verteilung des Reduktionsmittels über einen bestimmten Rohrquerschnitt gewährleistet. Bei der Dimensionierung wurde darauf geachtet, dass der Druckverlust möglichst gering ist, da sich ansonsten der Abgasteilstrom und damit die in den Reaktor eingebrachte Wassermenge reduziert.

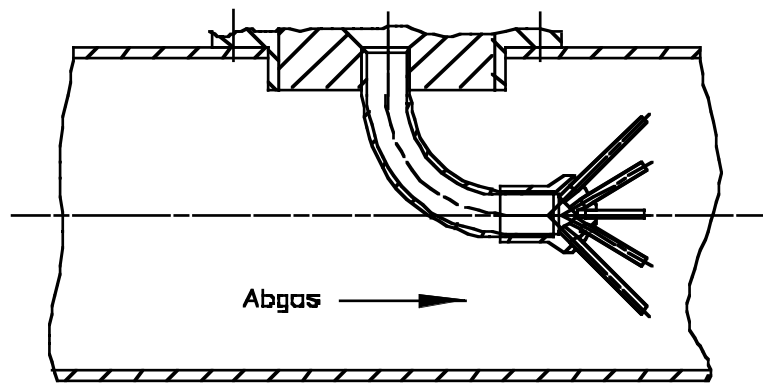


Abbildung 8.18 Düse zur Homogenisierung des Reduktionsmittels im Abgas

8.5 Aufbau des Gesamtsystems

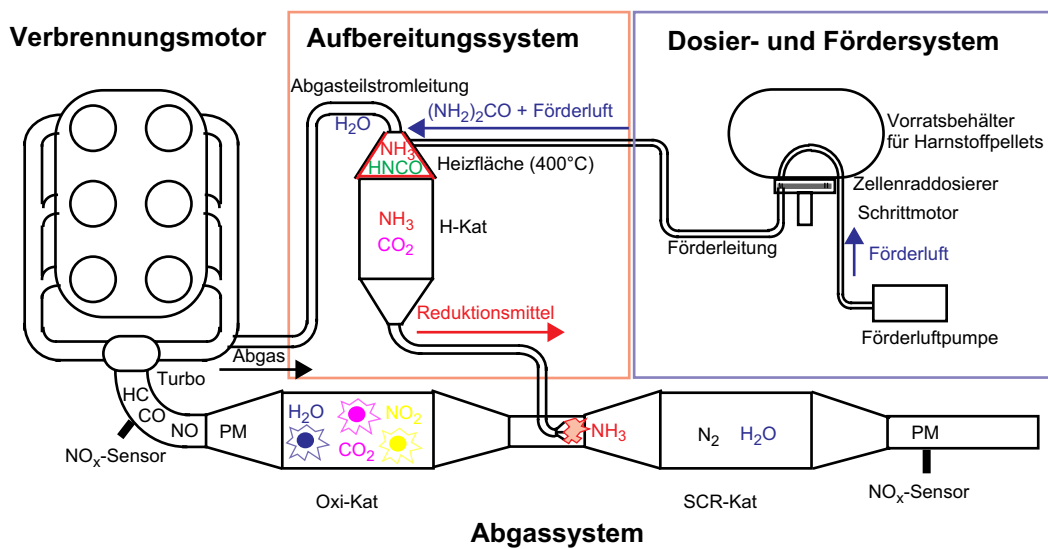


Abbildung 8.19 Schematischer Aufbau des Festharnstoff-Gesamtsystems

Abbildung 8.19 zeigt schematisch den Aufbau des Gesamtsystems am Motorenprüfstand. Mit Blick auf die Fahrzeugapplikation ist das System bereits in der Prüfstandsausführung an die Einbauräumverhältnisse des Versuchsfahrzeugs Audi A8 2,5 TDI angepasst worden.

9. Prüfstands Aufbau

9.1 Versuchsmotoren und Abgasanlage

Der prinzipielle Systemaufbau kann Abbildung 8.19 entnommen werden. Für die Versuchsdurchführung wurde ein Stationärprüfstand SP mit einem 5-Zylinder-TDI und ein dynamischer Prüfstand (Schenk: HSE) mit einem 6-Zylinder-TDI verwendet. Abweichend zu Abbildung 8.19 erfolgt beim 5-Zylinder-Motor die Abgasteilstromentnahme hinter der Turbine. Die wichtigsten Motordaten sind in Tabelle 9.1 aufgeführt.

Tabelle 9.1 : Motordaten

	Stationärprüfstand	dynamischer Prüfstand
Motorhersteller	Audi	Audi
Motorbauart	5-Zyl.-R-Motor	6-Zyl. - V-Motor
Motortyp	R5 TDI	V6 TDI RSH A8
Hub [mm]	95,5	86,4
Bohrung [mm]	81	78,3
Hubraum [cm ³]	2461	2496
Verdichtungsverhältnis	20	18,5
max. Leistung [kW] bei Drehzahl [min ⁻¹]	103 4000	132 4600
max. Drehmoment [Nm] bei Drehzahl [min ⁻¹]	290 1900	370 1500 - 2500
Besonderheiten	AGR abgeklemmt	gekühlte AGR VTG-Lader

Die Katalysatoren wurden von der Firma UMICORE zur Verfügung gestellt. Die gewählten Katalysatorkonfigurationen können Tabelle 9.2 entnommen werden.

Tabelle 9.2 : Katalysatorkonfigurationen

	Stationärprüfstand	dynamischer Prüfstand
Vorkatalysator	1,6 dm ³ V09 400 cpsi Keramikträger	0,5 dm ³ (Serie) 2x 0,5 dm ³ V09 (zusätzlich) 400 cpsi Metallträger
SCR-Katalysator	4,9 dm ³ S11 400 cpsi Keramikträger	2,45 dm ³ S11 400 cpsi Keramikträger

Zur Abgasprobennahme sind die folgenden Messstellen vorhanden:

- vor Vorkatalysator
- vor SCR-Katalysator
- nach SCR-Katalysator

Um Kondensationseffekte in den Messgasleitungen zu vermeiden, sind diese auf ungefähr 200 °C beheizt.

Die relevanten Temperaturen werden mit Thermoelementen oder PT 100 Widerstandsthermometern gemessen. Im Abgassystem sind die folgenden Messstellen vorhanden:

- vor Turbine
- nach Turbine bzw. vor Vorkatalysator
- vor SCR-Katalysator
- nach SCR-Katalysator

Der angesaugte Luftmassenstrom wird bei dem 5-Zylinder-Motor mit dem motoreigenen HFM und bei dem 6-Zylinder-Motor mit einem zusätzlichen SENSICON gemessen. Der Kraftstoffverbrauch wird gravimetrisch bestimmt. Da mit dem 6-Zylinder auf der HSE auch dynamische Testzyklen gefahren werden, wird zu diesem Zweck eine dynamische Kraftstoffwaage der Firma AVL eingesetzt. Der sich aus den beiden Größen ergebende Abgasmassenstrom ist für die exakte Bestimmung des Feedverhältnisses bzw. des zu dosierenden Harnstoffmassenstroms wichtig.

Für die Erfassung der Messwerte und die Steuer- und Regelaufgaben wird die Software Lab-View und die dazu gehörende Hardware der Firma NATIONAL INSTRUMENTS eingesetzt.

9.2 Eingesetzte Abgasmesstechnik

Die beiden Prüfstände sind mit unterschiedlicher Messtechnik ausgestattet.

Stationärprüfstand:

- Standardmesstechnik AMA (CLD, FID, NDIRA, MAGNOS)
- PSI
- heißmessender CLD

Dynamischer Prüfstand:

- Standardmesstechnik AMA (CLD, FID, NDIRA, MAGNOS)
- CIMS
- PSI
- heißmessender CLD

Tabelle 9.3 : Überblick über die eingesetzte Messtechnik

Messtechnik	gemessene Komponenten	Bemerkung
CLD	NO _x	
FID	HC	
NDIRA	CO, CO ₂	
MAGNOS	O ₂	
CIMS	NO, NO ₂ NH ₃	<ul style="list-style-type: none"> • NO_x nach SCR-Katalysator (HSE) • NH₃-Schlupf (HSE)

Tabelle 9.3 : Überblick über die eingesetzte Messtechnik

Messtechnik	gemessene Komponenten	Bemerkung
PSI	NH ₃ , NH ₃ + HNCO	vom Paul-Scherrer-Institut entwickeltes nasschemisches Verfahren <ul style="list-style-type: none">• Schlupfmessung• Analyse des Harnstoffzersetzungsprodukts
heißmessender CLD	NO, NO ₂	<ul style="list-style-type: none">• NO_x-Rohemission (SP, HSE)• NO_x vor SCR-Katalysator (SP, HSE)• NO_x nach SCR-Katalysator (SP)

10. Versuchsprogramm und Ergebnisse am Motorenprüfstand

10.1 Aufheizverhalten des Reaktors

10.1.1 Analyse des Aufheizverhaltens anhand eines Stationärpunktes

Das Aufheizverhalten des Reaktors ist eine für den Betrieb relevante Größe, da hierüber die Zeitspanne bestimmt wird, ab der nach dem Kaltstart mit der Reduktionsmitteldosierung begonnen werden kann. Der Reaktor ist betriebsbereit, wenn die Heizflächentemperatur 400 °C erreicht hat und die Hydrolysekatalysatortemperatur oberhalb von 200 °C liegt.

Das Aufheizverhalten wurde anhand der folgenden einzelnen Schritte am Stationärprüfstand analysiert:

- 1. Schritt: Aufheizverhalten bei ausgeschalteter Förderluft und Heizung
- 2. Schritt: Aufheizverhalten bei eingeschalteter Förderluft und ausgeschalteter Heizung
- 3. Schritt: Aufheizverhalten bei eingeschalteter Förderluft und Heizung

Im ersten Schritt wurde untersucht, welche Temperaturen sich auf Grund des durch den Abgasstrom zugeführten Wärmestroms im Reaktor einstellen. Der Versuch wurde mit einem Kaltstart begonnen. Aus Abbildung 10.1 ist ersichtlich, dass sich nach ungefähr 10 min stationäre Betriebsbedingungen eingestellt haben. Bei einer Abgastemperatur hinter der Turbine von 406 °C ergibt sich eine Heizflächentemperatur von 306 °C und eine Temperatur vor dem Hydrolysekatalysator von 310 °C. Dies bedeutet, dass bei den gewählten Betriebsbedingungen innerhalb der ungefähr 10 cm langen Abgasstromleitung und der Thermolysezone in Folge von Wärmeverlusten ca. 100 °C verloren gehen.

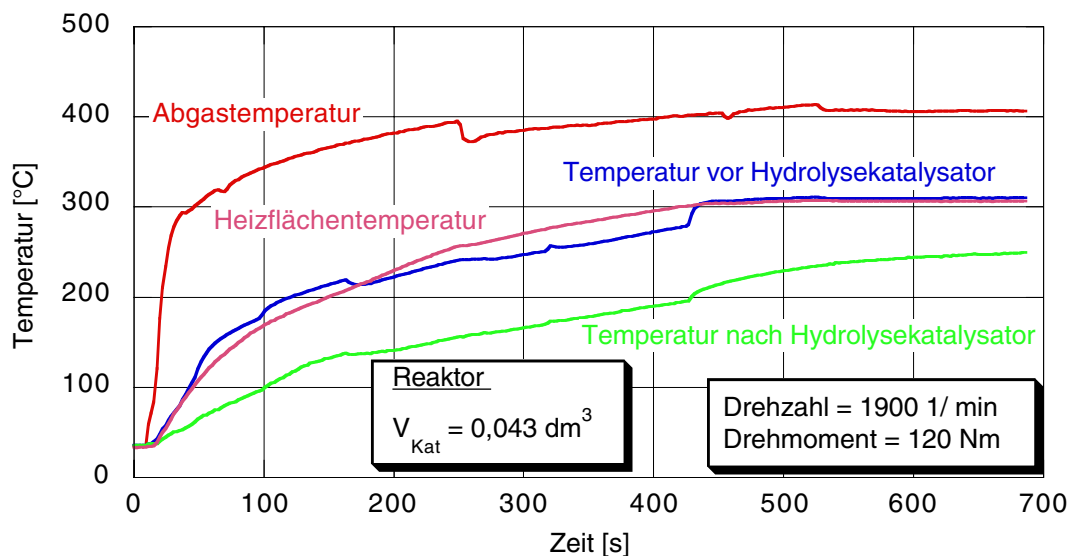


Abbildung 10.1 Aufheizverhalten mit ausgeschalteter Förderluft und Heizung

Im zweiten Schritt (Abbildung 10.2) wurde die durch den zugeführten Förderluftstrom hervorgerufene Auskühlung des Reaktors ermittelt, wobei der Förderluftstrom bei den vorhandenen Gegendruckverhältnissen im Reaktor ungefähr 20 l_N/min beträgt. Die Heizflächentemperatur liegt nun bei 227 °C und die Temperatur vor dem Hydrolysekatalysator bei 250 °C. Der Ver-

gleich mit Abbildung 10.1 führt zu den folgenden Temperaturdifferenzen:

- Heizflächentemperatur: 79 °C
- Temperatur vor dem Hydrolysekatalysator: 60 °C

Bei dem ausgewählten Betriebspunkt muss dem thermischen Reaktor unter stationären Bedingungen genau die Menge an elektrische Heizenergie zugeführt werden, die notwendig ist, um die Heizflächentemperatur von 227 °C auf den Sollwert (400 °C oder etwas höher) anzuheben. Diese Heizleistung, die später noch ermittelt wird, ist zum Thermostatisieren des Reaktors auf die geforderte Betriebstemperatur erforderlich.

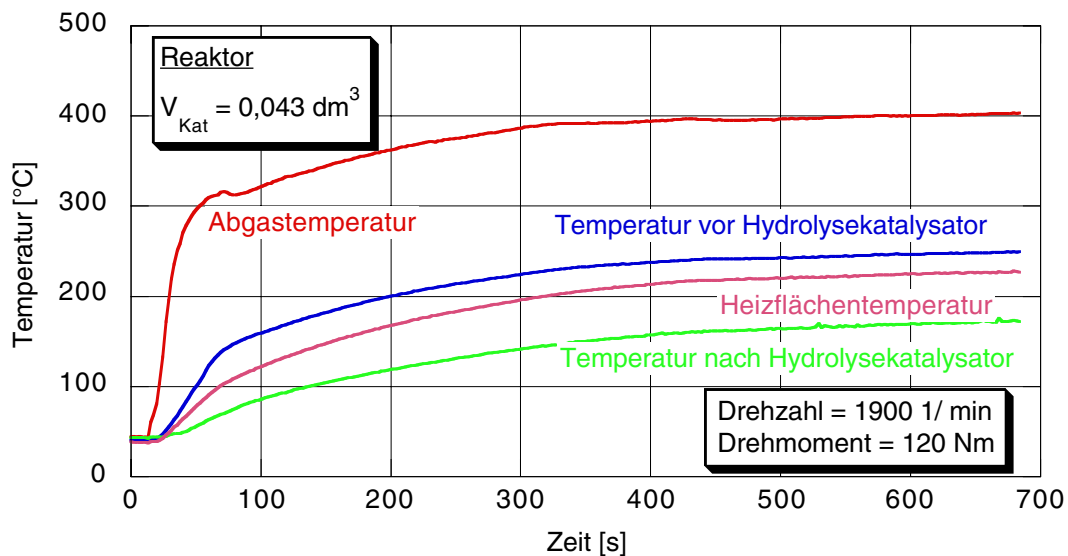


Abbildung 10.2 Aufheizverhalten mit eingeschalteter Förderluft und ausgeschalteter Heizung

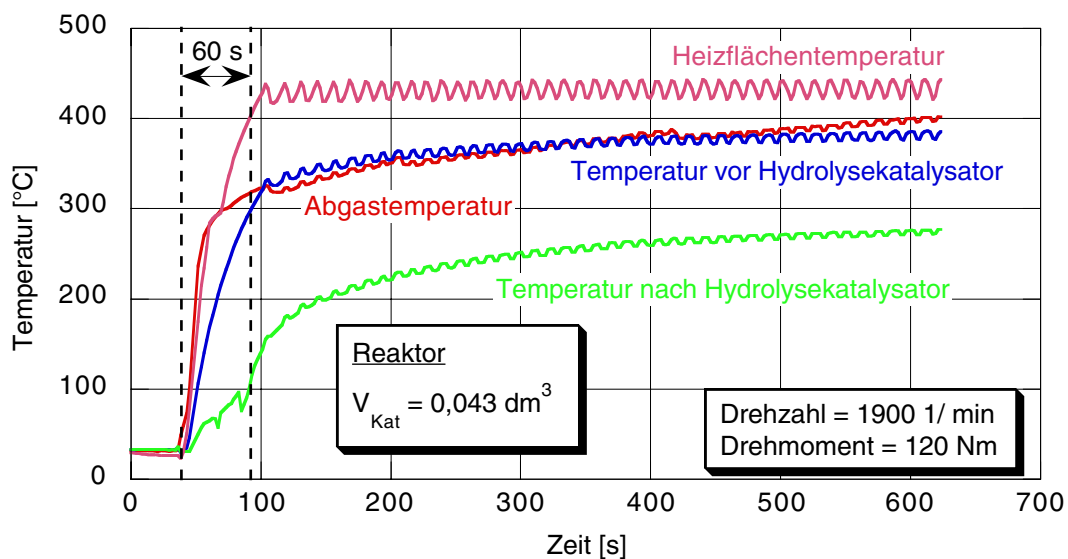


Abbildung 10.3 Aufheizverhalten mit eingeschalteter Förderluft und Heizung

Im dritten Schritt wurde die Aufheizzeit des Systems, d.h. die Zeitspanne bis die Betriebsbereitschaft erreicht ist, ermittelt. Die Heizung wurde mit dem Start des Motors eingeschaltet. Nach 60 s ist eine Heizflächentemperatur von 400 °C und eine Temperatur vor dem Hydrolysekatalysator von 300 °C erreicht, d.h. der thermische Reaktor ist betriebsbereit. Die Aufheizzeit könnte noch optimiert werden, wenn in dieser Phase der Förderluftstrom reduziert oder abgeschaltet wird. Es muss allerdings stets gewährleistet werden, dass kein Abgas über die Förderleitung in das Dosiersystem eindringen kann.

10.1.2 Analyse des Aufheizverhaltens im MVEG-Test

Zunächst wurde bei ausgeschalteter Heizung und Förderluft das Temperaturniveau im thermischen Reaktor ermittelt, das sich auf Grund des Wärmeeintrags durch den Abgasteilstrom einstellt. Aus Abbildung 10.4 geht hervor, dass während den Beschleunigungs- und Konstantfahrphasen eine Differenz von 100 °C bis 200 °C zwischen der Temperatur im Reaktor und der Temperatur vor der Turbine vorherrscht. In den Leerlaufphasen bewegen sich die Temperaturen auf einem vergleichbaren Niveau. Die Messung verdeutlicht, dass trotz der sehr kurzen Abgasteilstromleitung von nur 8 cm im Bereich der Teilstromleitung und der Thermolysezone erhebliche Wärmeverluste auftreten. Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass sich bei dem vorliegenden dynamischen Betrieb nicht die Temperaturen im Reaktor einstellen, die unter vergleichbaren Stationärbedingungen erreicht würden.

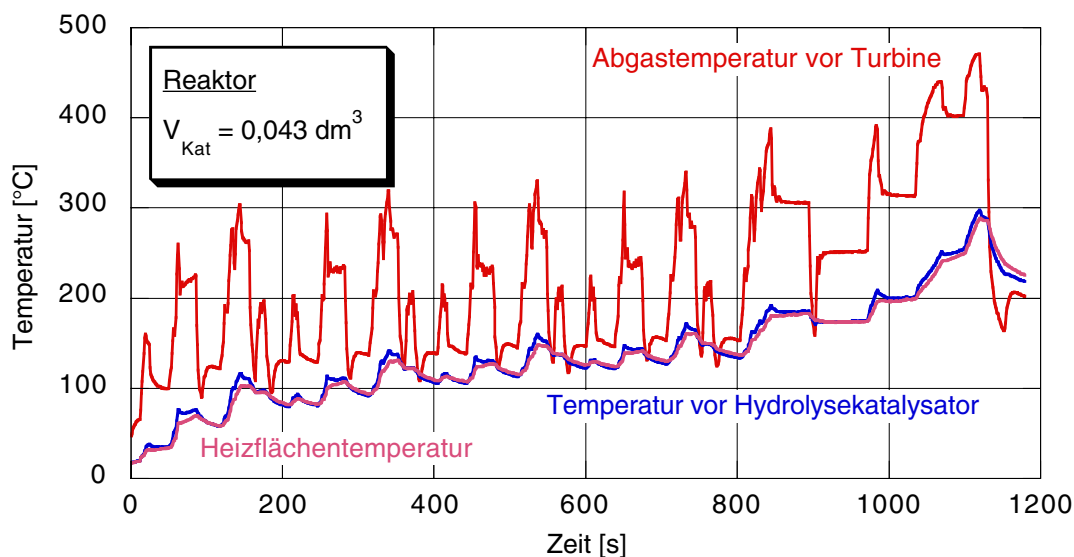


Abbildung 10.4 Aufheizverhalten im MVEG-Test mit ausgeschalteter Förderluft und Heizung

Durch die Aufheizzeit im MVEG-Test (Abbildung 10.5) wird der Zeitpunkt bestimmt, ab dem mit der Reduktionsmitteldosierung begonnen werden kann. Nach ungefähr 80 s ist im thermischen Reaktor eine Heizflächentemperatur von 400 °C und eine Temperatur vor dem Hydrolysekatalysator von 260 °C erreicht, d.h. das Harnstoffaufbereitungssystem ist betriebsbereit. Da die Abgastemperatur hinter der Turbine zu diesem Zeitpunkt gerade erst 140 °C beträgt, ist die Betriebsbereitschaft des Reaktors vor dem Light-Off des Katalysatorsystems erzielt. Trotzdem sollte bei einer Systemoptimierung eine Verkürzung der Aufheizzeit angestrebt werden, da die Aktivität des SCR-Katalysators gesteigert werden kann, wenn möglichst früh im Test NH_3 eingespeichert wird.

Der Vergleich der Abgastemperatur vor (Abbildung 10.4) und hinter (Abbildung 10.5) Turbine verdeutlicht, dass die Abgasteilstromentnahme vor der Turbine einen großen Vorteil gegenüber der Entnahme hinter der Turbine bietet.

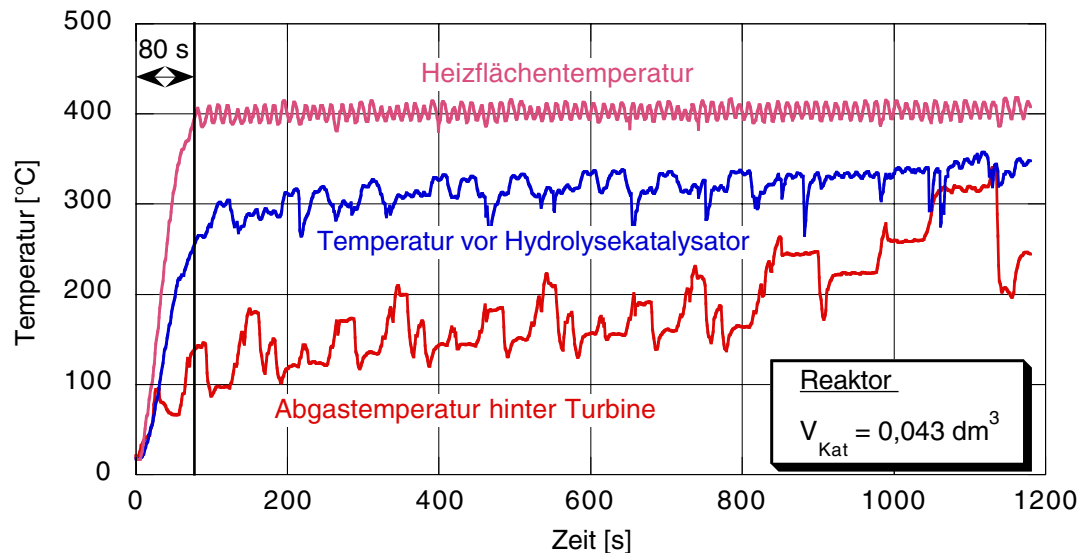


Abbildung 10.5 Aufheizverhalten im MVEG-Test mit eingeschalteter Förderluft und Heizung

10.2 Heizleistungsbestimmung

Für die thermische Harnstoffzersetzung im Reaktor ist eine bestimmte Heizleistung erforderlich, die durch die Lichtmaschine bereitgestellt werden muss. Dieser zusätzliche Verbraucher im Bordnetz führt zu einem Kraftstoffmeherverbrauch.

Zur Abschätzung des Heizleistungsbedarfs wurde bereits eine ausführliche theoretische Betrachtung durchgeführt. In diesem Abschnitt wird die Heizleistung messtechnisch erfasst. Zu diesem Zweck wird die an den Heizleitern des Reaktors anliegende Spannung und Stromstärke gemessen. Aus den Messwerten wird dann die Heizleistung berechnet.

10.2.1 Analyse der Einflussgrößen zur Bestimmung der Gesamtheizleistung

Zur Bestimmung der Heizleistung zum thermostatisieren des thermischen Reaktors wurde der gleiche Motorbetriebspunkt wie bei der Untersuchung des Aufheizverhaltens gewählt. Aus Abbildung 10.2 geht hervor, dass sich im Reaktor bei ausgeschalteter Heizung und einem zugeführten Förderluftstrom von ungefähr 20 l_N/min eine Heizflächentemperatur von 227 °C einstellt. Ausgehend von dieser Temperatur wurde die Heizleistung ermittelt, die erforderlich ist, um die Heizfläche auf eine Solltemperatur zwischen 227 °C und 420 °C zu thermostatisieren. In Abbildung 10.6 ist die Heizleistung aufgetragen. Bei einer Heizflächentemperatur von 400 °C liegt sie bei 200 W. Aus dem Diagramm lässt sich auch das Potenzial zur Reduzierung der Heizleistung ablesen, das durch eine Absenkung der Heizflächentemperatur erzielt werden könnte. Wie bereits erwähnt, ist eine deutliche Temperaturabsenkung allerdings nur durch eine entsprechende katalytische Beschichtung der Heizfläche möglich, da ansonsten die Gefahr besteht, dass sich bei der Harnstoffzersetzung unerwünschte Polymerisationsprodukte bilden.

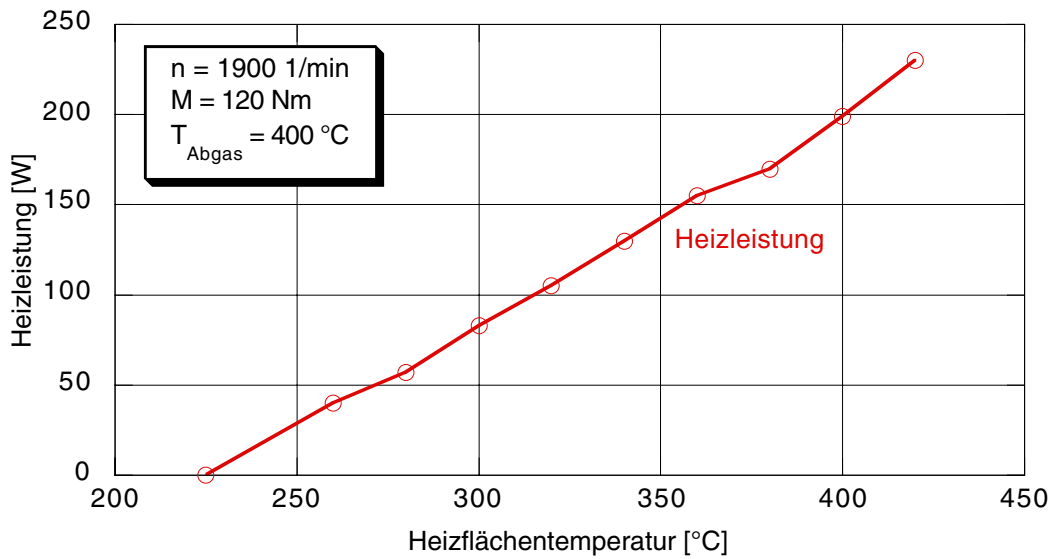


Abbildung 10.6 Heizleistung in Abhängigkeit von der Heizflächentemperatur

Im nächsten Schritt wurde ermittelt, welcher Leistungsbeitrag bei einer Heizflächentemperatur von 400 °C zum Aufheizen der Förderluft erforderlich ist. Zu diesem Zweck wurde die Heizleistung

- bei ausgeschalteter Förderluft und Dosierung und
- bei eingeschalteter Förderluft und ausgeschalteter Dosierung

bestimmt. Da die Heizflächen und damit auch die Innenwände des Reaktors auf 400 °C beheizt sind, werden die Wärmeverluste bei der Betrachtung als konstant angenommen. Zusätzlich wird davon ausgegangen, dass sich der Abgasteilstrom nicht ändert.

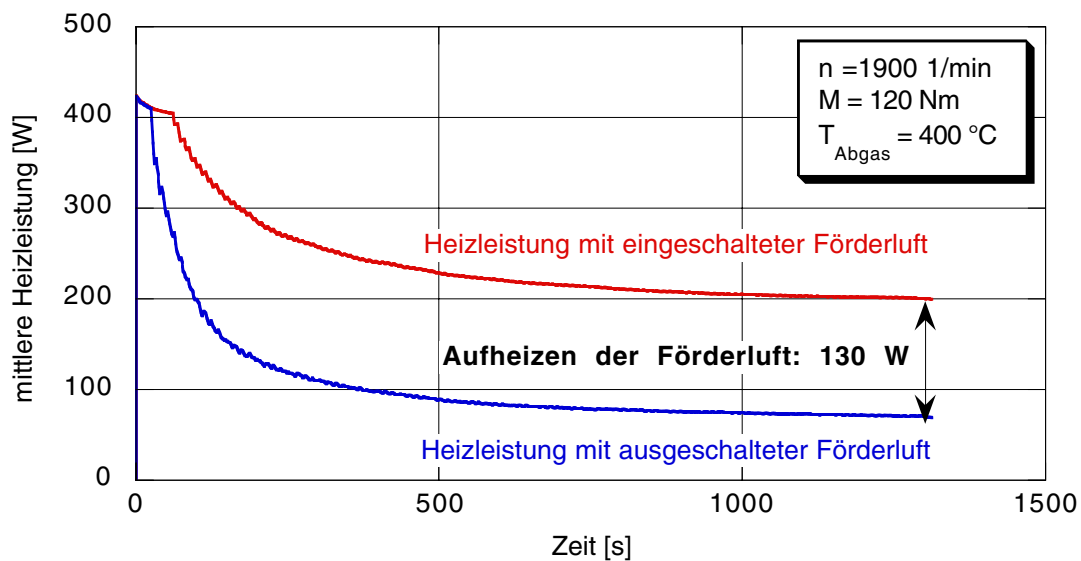


Abbildung 10.7 Heizleistung zum Aufheizen der Förderluft

Die mittlere Heizleistung ist für beide Fälle in Abbildung 10.7 dargestellt. Während der Aufheizphase liegt sie zunächst hoch (ca. 420 W) und konvergiert dann auf einen stationären Wert. Aus der Messung ergibt sich eine Leistung von ungefähr 130 W zum Aufheizen der Förderluft. Auf Basis von Gleichung 7.10 berechnet sich für einen Förderluftstrom von 20 l_N/min eine theoretische Leistung von 153 W zum Aufheizen der Luft von 25 °C auf 400 °C. Die Gastemperatur des Gemisches aus Abgas und Förderluft liegt allerdings in Wirklichkeit unterhalb der Heizflächentemperatur. Als Anhaltswert kann die Temperatur vor dem Hydrolysekatalysator von ungefähr 360 °C herangezogen werden, d.h. die Temperaturdifferenz liegt in dem betrachteten Beispiel 40 °C niedriger. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich eine theoretische Leistung von 136 W. Damit liegen die gerechneten und gemessenen Werte in einer vergleichbaren Größenordnung.

Im letzten Schritt wurde die Heizleistung bestimmt, die zur thermischen Harnstoffzersetzung erforderlich ist. Die Werte ergeben sich aus der Differenz einer Heizleistungsmessung mit eingeschalteter und einer mit ausgeschalteter Dosierung. Aus Tabelle 10.1 ist ersichtlich, dass die gemessene Heizleistung um ungefähr 9 % über dem theoretischen Wert liegt.

Tabelle 10.1 : Heizleistung für die thermische Harnstoffzersetzung

Harnstoffmassenstrom [g/h]	theoretische Heizleistung [W]	gemessene Heizleistung [W]
23	22	24
47	45	49

10.2.2 Heizleistung im MVEG-Test

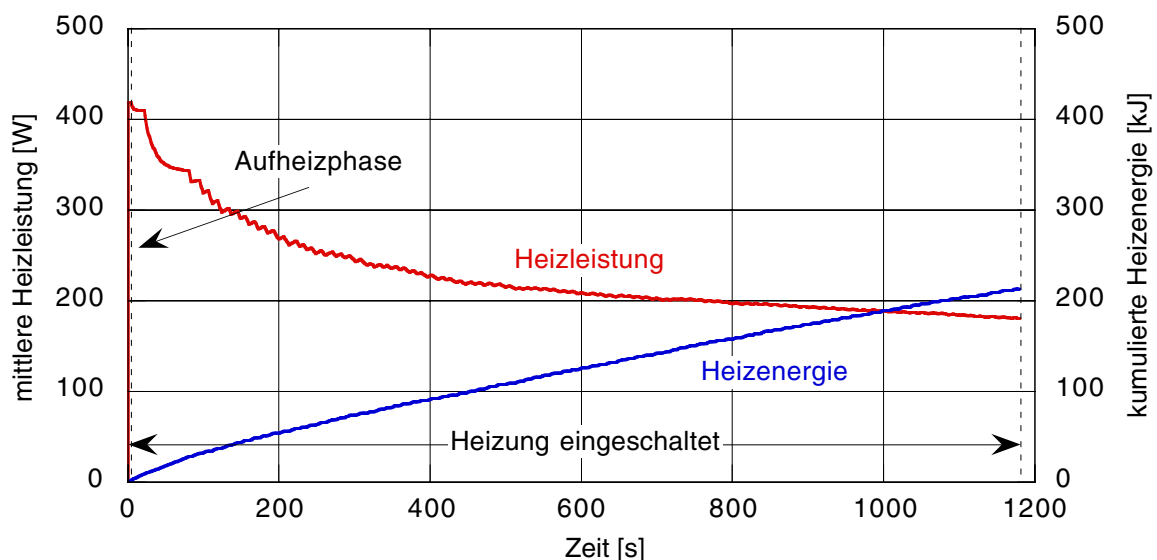


Abbildung 10.8 Heizleistung im MVEG-Test

Während der Aufheizphase wird der Reaktor mit der maximal installierten Heizleistung betrieben. Mit dem Erreichen der Heizflächentemperatur von 400 °C setzt die Temperaturregelung ein, d.h. durch die nun vorhandenen Pausenzeiten nimmt die mittlere Heizleistung über den wei-

teren Testverlauf ab. Die für den MVEG-Test erforderliche Heizleistung kann mit 180 W beziffert werden. Dem Test lag eine Reduktionsmitteldosierung mit $\alpha = 0,5$ (ECE) und $\alpha = 0,8$ (EUDC) zu Grunde. Aus der theoretischen Betrachtung hat sich mit 167,4 W eine vergleichbare Größenordnung ergeben. Bei der Berechnung sind allerdings keine Wärmeverluste berücksichtigt worden.

10.2.3 Heizleistung im oberen Lastbereich

Im oberen Lastbereich liegt die Temperatur des in den Reaktor eingeleiteten Abgasteilstroms oberhalb von 400 °C, d.h. die Abgasenthalpie liefert einen Beitrag zur Reduzierung der Heizleistung. Der Sachverhalt wurde an dem 5-Zylinder-Motor anhand eines Betriebspunktes mit 3000 1/min und 250 Nm untersucht.

Bei ausgeschalteter Reduktionsmitteldosierung ($\alpha = 0$) stellt sich im Reaktor auf Grund des Wärmeeintrags durch den Abgasteilstrom eine Heizflächentemperatur von 435 °C ein. In Folge des Harnstoffzersetzungsprozesses wird der Heizfläche bei eingeschalteter Reduktionsmitteldosierung Wärme entzogen, d.h. die Heizflächentemperatur nimmt ab. Eine elektrische Beheizung ist erst erforderlich, wenn sie unter den Sollwert von 400 °C absinkt. Dies ist bei einem Feedverhältnis von $\alpha > 0,25$ der Fall. In Abbildung 10.9 ist neben der gemessenen auch die auf Grundlage von Gleichung 6.10 berechnete, für die Thermolyse theoretisch erforderliche Heizleistung dargestellt. Es ist ersichtlich, dass der gemessene Wert ungefähr um 100 W unter dem theoretischen Wert liegt, d.h. der Abgasteilstrom liefert in diesem Betriebsbereich einen erheblichen Beitrag zur Absenkung der Heizleistung.

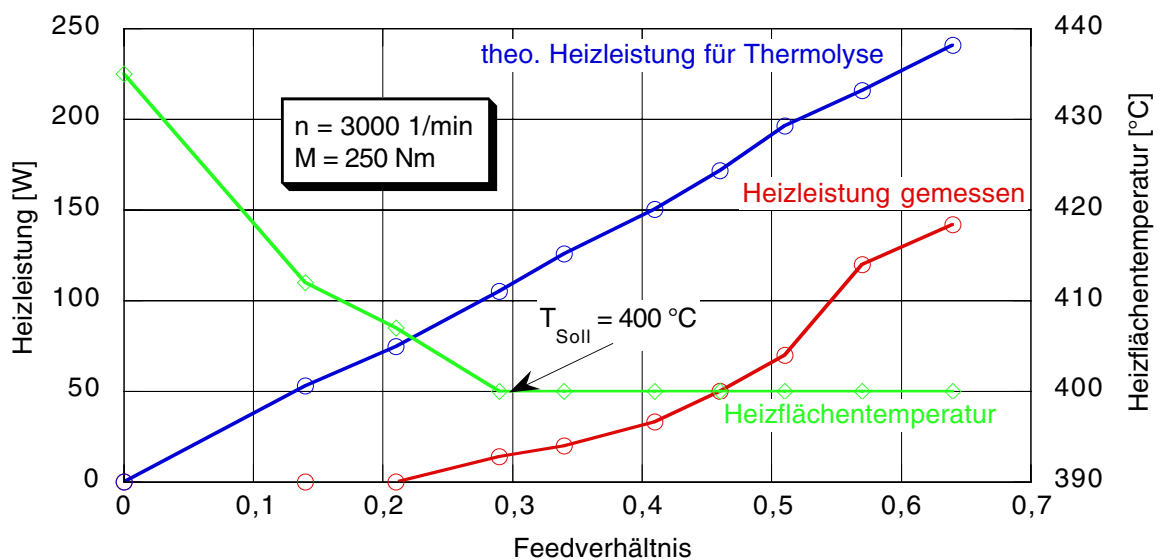


Abbildung 10.9 Heizleistung im Volllastbereich

10.3 Harnstoffaufbereitung und Analyse der Zersetzungsprodukte

10.3.1 NO_x-Umsatz- und NH₃-Bilanz

Anhand der folgenden Betrachtung wird die Güte der Harnstoffaufbereitung im thermischen Reaktor bewertet. Als Basis werden einerseits der NO_x-Umsatz und andererseits die gasförmigen Harnstoffzersetzungsprodukte herangezogen.

Der Versuch wurde mit dem 5-Zylinder-Motor durchgeführt. Es wurden die folgenden Betriebsparameter gewählt:

- Drehzahl: 1900 1/min
- Drehmoment: 120 Nm
- Raumgeschwindigkeit: 30.000 1/h
- T v. SCR: 378 °C
- NO₂-Anteil: 0,19

Dem thermischen Reaktor werden ein bestimmter Harnstoffmassenstrom sowie Förderluft- und Abgasteilstrom zugeführt. Um eine optimale Harnstoffaufbereitung gewährleisten zu können, muss sichergestellt werden, dass über den Abgasteilstrom eine ausreichende Wassermenge in den Reaktor eingeleitet wird.

Dieser Wassermassenanteilstrom wird folgendermaßen ermittelt:

- Abschätzung der Größe des Abgasteilstroms
- Bestimmung des prozentualen Anteils am Abgasmassenstrom
- Abschätzung des Wassermassenstroms im Abgas anhand des Kraftstoffverbrauchs
- Bestimmung des Wassermassenanteilstroms durch Gewichtung des Wassermassenstroms mit dem prozentualen Anteil am Abgasmassenstrom

Da kein geeignetes Messgerät zur Verfügung stand, basiert die Abschätzung des Abgasteilstroms auf dem Hagen-Perseuilleschen-Gesetz, d.h. der Bestimmung des Druckverlustes in einer Rohrleitung. Die angegebene Berechnungsgleichung ist für eine turbulente Strömung ($Re > 2300$) gültig:

$$\dot{m}_{\text{Teilstrom}} = \frac{\pi}{4} \cdot \sqrt[7]{\left(\frac{\Delta p_v}{0,1582 \cdot L}\right)^4 \cdot \frac{\rho^3 \cdot d^{19}}{\nu}} \quad \text{Gleichung 10.1}$$

Die Gültigkeit der Bedingung $Re > 2300$ für Gleichung 10.1 wird mit Hilfe der Beziehung für die Reynolds-Zahl überprüft:

$$Re = \frac{4 \cdot \dot{m}_{\text{Teilstrom}}}{\nu \cdot \rho \cdot \pi \cdot d} = \sqrt[7]{\left(\frac{\Delta p_v}{0,1582 \cdot L}\right)^4 \cdot \frac{d^{12}}{\rho^4 \cdot \nu^8}} \quad \text{Gleichung 10.2}$$

Die Druck- und Temperaturdifferenz wird in der Rohrleitung ($d = 8$ mm) zwischen dem Reaktor und der Eindüsstelle in einem Abstand von $L = 60$ cm gemessen. Der Berechnung werden die Stoffwerte der Luft bei der mittleren Temperatur und dem mittleren Druck zu Grunde gelegt.

Der Wassermassenstrom im Abgas wird anhand des Kraftstoffverbrauchs (Gleichung 7.7) bestimmt. Der Wasseranteil aus der Ansaugluft wird nicht berücksichtigt. Damit berechnet sich

der Wassermassenteilstrom zu

$$\dot{m}_{H_2O, \text{ Teilstrom}} = \frac{\dot{m}_{\text{Teilstrom}}}{\dot{m}_{\text{Abgas}}} \cdot \dot{m}_{H_2O, \text{ Kraftstoff}} \quad \text{Gleichung 10.3}$$

Der für die Hydrolyse erforderliche Wassermassenstrom hängt vom Feedverhältnis, d.h. dem dosierten Harnstoffmassenstrom ab. Er wird gemäß Gleichung 7.2 berechnet. Mit Kenntnis dieser beiden Größen kann das Wasserverhältnis (Gleichung 7.12) im Reaktor berechnet werden.

Die Berechnungsergebnisse sind in Tabelle 10.2 aufgeführt.

Tabelle 10.2 : Abschätzung des Wasserverhältnisses im Reaktor

Parameter	
Abgasteilstrom [kg/h]	1,62
Anteil am Abgasmassenstrom [%]	0,94
Wassermassenstrom Abgas [g/h]	7596
Wassermassenteilstrom [g/h]	71,52
Harnstoffmassenstrom [g/h]	20,4
erforderlicher Wassermassenstrom [g/h]	6,12
Wasserverhältnis	11,7

Als zusätzliche Größe wird noch die Raumgeschwindigkeit im Hydrolysekatalysator bestimmt. Der Volumenstrom setzt sich aus dem Abgasteilstrom, dem Förderluftstrom und dem aus dem Harnstoffmassenstrom gebildeten Thermolyseproduktstrom zusammen. Der Thermolyseproduktstrom berechnet sich zu

$$\dot{V}_{\text{Thermolyseprodukt}} = \frac{2 \cdot 22,4 \frac{\text{l}}{\text{mol}}}{60,05 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \cdot \dot{m}_{(NH_2)_2CO} = 0,746 \frac{\text{l}}{\text{g}} \cdot \dot{m}_{(NH_2)_2CO} \quad \text{Gleichung 10.4}$$

Die Berechnungsergebnisse können Tabelle 10.3 entnommen werden.

Tabelle 10.3 : Abschätzung der Raumgeschwindigkeit

Parameter	
Abgasteilstrom [l/h]	1382
Förderluftstrom [l/min]	20
Harnstoffmassenstrom [g/h]	20,4
Thermolyseproduktstrom [l/h]	15,22
Gesamtvolumenstrom [l/h]	2597
Katalysatorvolumen [l]	0,043
Raumgeschwindigkeit [1/h]	60000

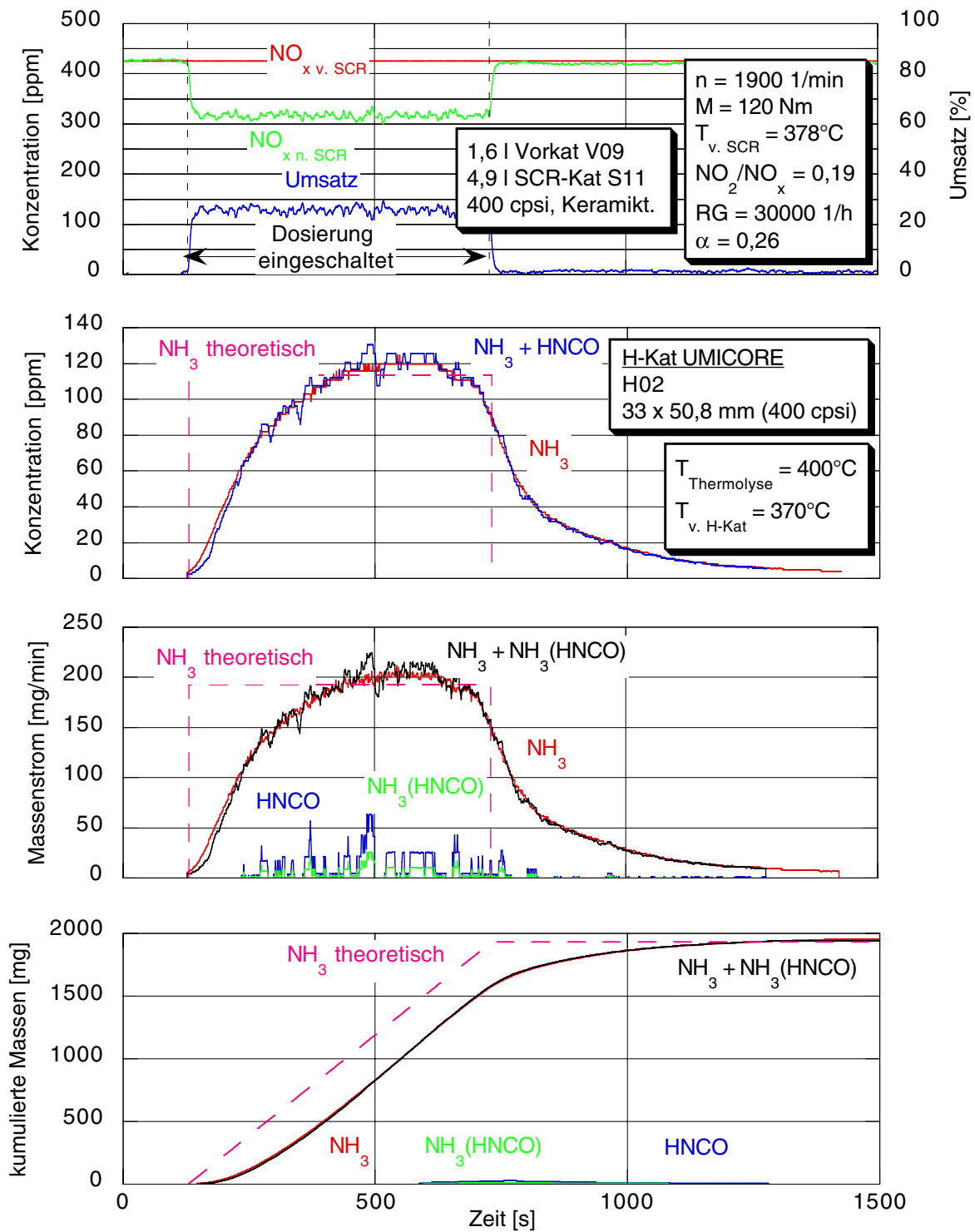


Abbildung 10.10 Umsatz- und NH₃-Bilanz

Bezüglich des Wasserverhältnisses von 11,7 und der Raumgeschwindigkeit von 60.000 l/h sind somit gute Voraussetzungen für die Hydrolyse der Isocyanäure vorhanden. Die Temperaturen im Reaktor liegen bei:

- Thermolysetemperatur: 400 °C
- Temperatur vor dem Hydrolysekatalysator: 370 °C

Die Aktivität des Gesamtsystems wird auf der Basis einer NO_x -Umsatzbilanz bewertet. Bei einem Feedverhältnis von 0,26 ergibt sich ein mittlerer NO_x -Umsatz von 25,4 %. In diesem Zusammenhang kann das Verhältnis NO_x -Umsatz/ α als Bewertungskriterium für die Güte der Reduktionsmittelaufbereitung im Reaktor und die anschließende Homogenisierung im Abgassystem zu Grunde gelegt werden. Der Wert liegt bei diesem Versuch bei 97,7 %, d.h. das eingesetzte Reduktionsmittel wird optimal ausgenutzt.

Daneben wird die Harnstoffaufbereitung anhand einer NH_3 -Bilanz bewertet. Bei der Aufbereitung im Reaktor kann aus einer definierten zugeführten Harnstoffmenge theoretisch eine bestimmte NH_3 -Menge gebildet werden. Die Mengenbilanz basiert auf einer Messung der NH_3 - und HNCO -Konzentration mit Hilfe des PSI-Gerätes. Die Probenentnahme erfolgt im Abgassystem unmittelbar vor dem SCR-Katalysator. In dem Diagramm (Abbildung 10.10) sind die NH_3 - und NH_3+HNCO -Konzentrationsverläufe sowie die theoretisch zu erwartende NH_3 -Konzentration aufgetragen. Das langsame Ansteigen und Abklingen der gemessenen Konzentrationsverläufe ist auf eine Trägheit des Messgerätes zurückzuführen und spiegelt nicht den realen Verlauf wider. Der Indikator für die Dynamik der Harnstoffaufbereitung ist der NO_x -Umsatz. Aus der Messung geht hervor, dass im Abgassystem faktisch keine Isocyanäure nachgewiesen werden kann. Im ersten Schritt der nachfolgenden Massenbilanz werden die Konzentrationen in Massenströme umgerechnet. Da die Bilanz auf Ammoniak bezogen ist, wird bestimmt, welche NH_3 -Menge aus einer evtl. vorhandenen HNCO -Menge gebildet werden kann. Die Gesamtmenge ist dann die Summenkurve $\text{NH}_3+\text{NH}_3(\text{HNCO})$. Im Folgenden werden die Massenströme über der Zeit integriert, so dass sich die in das System eingebrachte Masse ergibt. Aus dem Diagramm geht hervor, dass die über die Gasanalyse bestimmte NH_3 -Masse genau der in das System eingebrachten Masse entspricht.

10.3.2 Einfluss des Katalysatorträgers und der Beladung auf die Hydrolyseaktivität

Bei dem Reaktor (Abbildung 8.7) ist der Abstand zwischen der Thermolyse- und der Hydrolysezzone sehr gering. Aus diesem Grund kann nicht davon ausgegangen werden, dass das Thermolyseprodukt und das Wasser aus dem Abgesteilstrom homogen verteilt in den Hydrolysekatalysator gelangen, d.h. es muss in den einzelnen Kanälen mit stark unterschiedlichen Isocyanäure-Wasser-Verhältnissen gerechnet werden. Diese ungleichmäßige Ausnutzung des Hydrolysekatalysators kann insbesondere bei hohen zudosierten Harnstoffmassenströmen zu Aktivitätsproblemen führen.

Aus den genannten Gründen wurden hier neben den Standardträgern auch Katalysatorträger mit Mischerstruktur (Abbildung 10.11) untersucht. Diese Strukturen ermöglichen innerhalb des Katalysators eine Vermischung des Gases in radialer Richtung, d.h. es findet ein Gasaustausch zwischen den einzelnen Kanälen statt. Da durch die Schaufeln in den Kanälen die Ausbildung einer laminaren Strömung verhindert wird, führt die Verbesserung des Stoffaustausches zwischen der Katalysatorwand und dem Gas zu einem zusätzlichen Aktivitätsgewinn gegenüber einem Standardträger mit gleichem Reaktorvolumen und gleicher Zellenzahl. Ein Nachteil der Mischerstruktur ist der höhere Druckverlust. Um ihn auf einem tolerierbaren Niveau zu halten, besitzen die Mischerkats eine geringe Zelligkeit (200 cpsi).

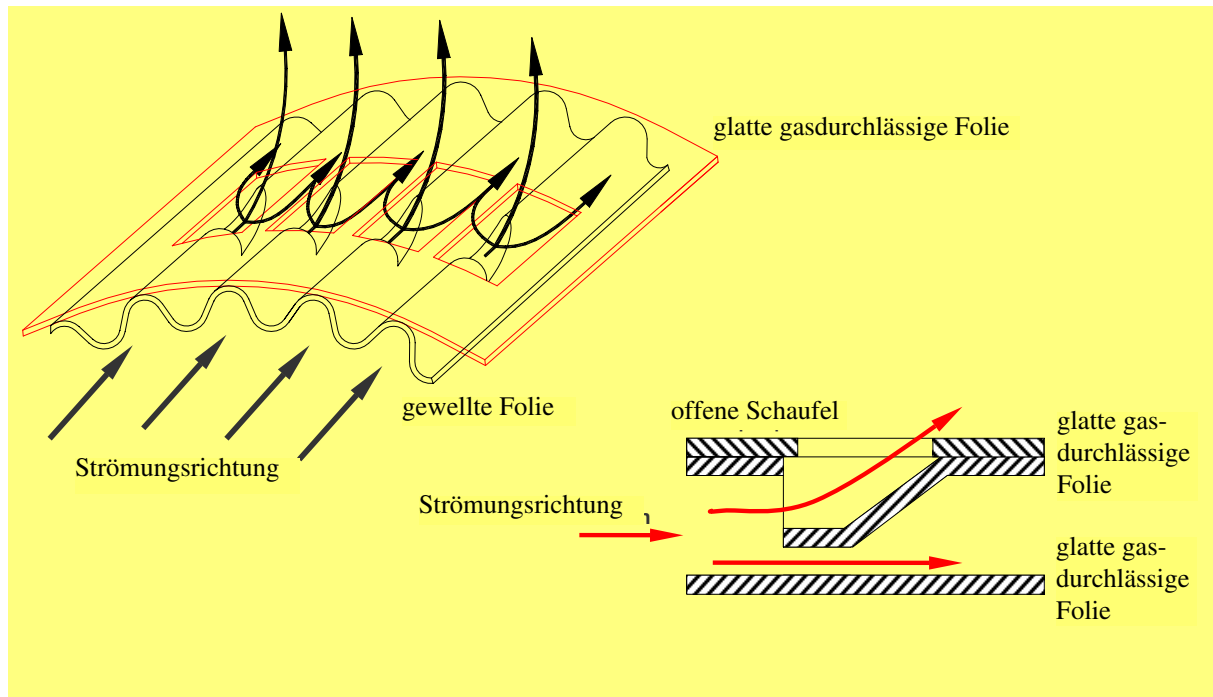


Abbildung 10.11 Aufbau der Mischerstruktur (Quelle: Emitec)

Für die Tests wurden von der Firma Wacker beschichtete Katalysatoren verwendet. Die Untersuchungsstrategie sieht die folgende Vorgehensweise vor:

- Untersuchung von Katalysatorproben mit geringer Beladung an aktiver Masse, da so der Einfluss der Trägerstruktur auf die Hydrolyseaktivität besser identifiziert werden kann.
- Untersuchung von Katalysatorproben mit hoher Beladung an aktiver Masse, um zu überprüfen, ob die geforderte Hydrolyseaktivität bei hohen Harnstoffmassenströmen gewährleistet ist.

Untersuchung der Katalysatorproben mit geringer Beladung

Für die erste Versuchsserie wurden die in Tabelle 10.4 aufgeführten Katalysatorproben hergestellt. Die einzelnen Proben sind mit einer Nummer versehen.

Tabelle 10.4 : Hydrolysekatalysatoren mit Beschichtung von Wacker

	Standard kurz	Standard lang	Mischer
Durchmesser [mm]	33	33	33
Länge [mm]	50,8	74,5	74,5
Trägervolumen [l]	0,043	0,064	0,064
Zelligkeit [cpsi]	400	400	200
Beladung (Aktive Masse 1) [mg]	-	-	1211 (Probe 1)
Beladung (Aktive Masse 2) [mg]	1130 (Probe 2)	1402 (Probe 3)	1274 (Probe 4)

Die Untersuchung der Hydrolyseaktivität des Harnstoffaufbereitungssystems erfolgte an dem Stationärprüfstand. Bei dem gewählten Betriebspunkt (1900 1/min; 120 Nm) wurde das NO_x-Konvertierungsverhalten des SCR-Katalysators bei den folgenden Abgasparametern bestimmt:

- Raumgeschwindigkeit: 31.000 1/h
- T_{v. SCR}: 380-390 °C
- NO₂-Anteil: 20-25 %

Zunächst wurden die drei Proben mit gleichem Trägervolumen verglichen, wodurch keine Aktivitätsunterschiede durch unterschiedliche Raumgeschwindigkeiten in die Bewertung einfließen. Der Effekt der Trägerstruktur wurde durch den Vergleich von Probe 3 mit Probe 4 herausgearbeitet. Die Gegenüberstellung der Ergebnisse von Probe 1 und Probe 4 lieferte die Aussage, welche Beschichtung die höhere Hydrolyseaktivität aufweist. Die für die Harnstoffaufbereitung relevanten Parameter im Reaktor lagen bei:

- Thermolysetemperatur: 400 °C
- Temperatur vor Hydrolysekatalysator: 370 °C
- Wasserverhältnis: minimal 3 bei α = 1
- Raumgeschwindigkeit im Hydrolysekatalysator: ca. 41.000 1/h

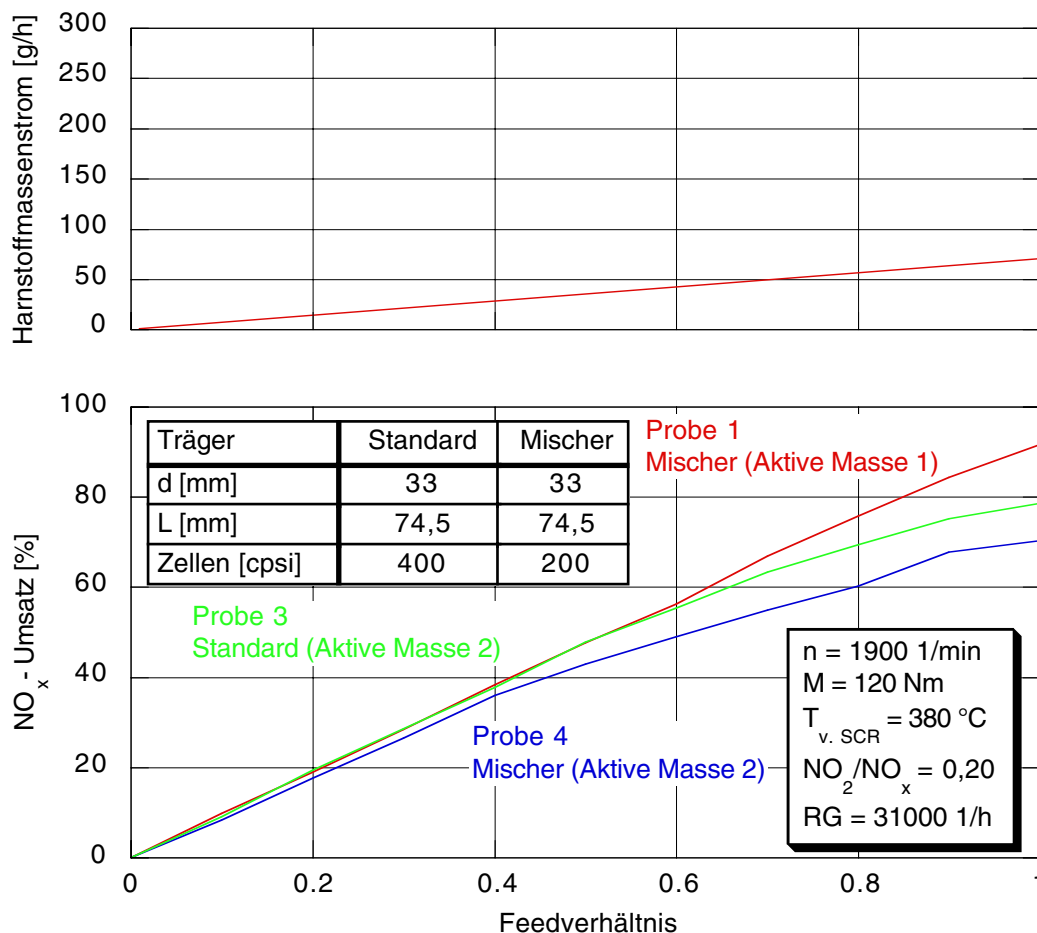


Abbildung 10.12 Vergleich der Hydrolysekatalysatorproben mit niedriger Beladung

In Abbildung 10.12 sind die Ergebnisse der durchgeführten α-Variationen zusammengefasst. Es zeigt sich, dass bei gleichem Trägervolumen und gleicher Beschichtung (Aktive Masse 2)

der Standardträger die höhere Aktivität besitzt. Dies Ergebnis führt einerseits zu der Schlussfolgerung, dass unter den gewählten Betriebsbedingungen die Homogenisierung des Thermolyseprodukts vor dem Hydrolysekatalysator besser als erwartet ist und daher über die höhere Zelligkeit des Standardträgers der größere Effekt bezüglich der Hydrolyseaktivität erzielt wird. Andererseits muss allerdings auch berücksichtigt werden, dass die Beladung des Standardträgers um 10 % höher ist.

Das beste Ergebnis wurde mit dem Mischer und der aktiven Masse 1 (Probe 1) erzielt. In Abbildung 10.13 ist für diesen Versuch der detaillierte NO_x -Konvertierungsverlauf dargestellt. Die Dosierung und Reduktionsmittelaufbereitung reagiert sehr spontan auf die Dosieranforderung, so dass der gemessene Umsatzverlauf den theoretischen Verlauf gut nachbildet.

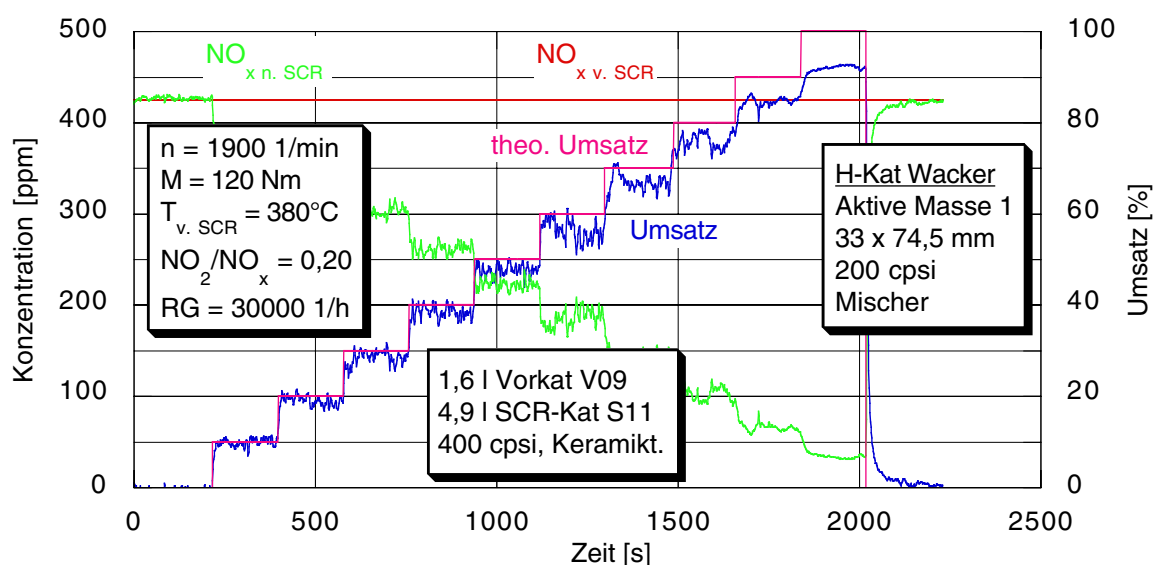


Abbildung 10.13 α -Variation mit Probe 1 (Mischer, Aktive Masse 1)

Die Probe 2 weist auf Grund der höheren Raumgeschwindigkeit von ungefähr 60.000 1/h und der geringsten Beladung eine deutlich schlechtere Hydrolyseaktivität auf als die drei anderen Proben.

Die unzureichende Hydrolyseaktivität wird anhand einer Umsatz- und NH_3 -Bilanz (Abbildung 10.14) erläutert. Die für die Harnstoffaufbereitung relevanten Parameter im Reaktor lagen bei:

- Thermolysetemperatur: 400°C
- Temperatur vor Hydrolysekatalysator: 370°C
- Wasserverhältnis: ca. 8,8 - 10,2
- Raumgeschwindigkeit im Hydrolysekatalysator: ca. 60000 1/h

Bei einem Feedverhältnis von 0,32 wird ein NO_x -Umsatz von 23 % erreicht. Damit liegt das Verhältnis NO_x -Umsatz/ α bei 72 %. Dieser schlechte Wert ist bereits ein erster Hinweis dafür, dass mit der Katalysatorprobe keine vollständige Harnstoffaufbereitung realisiert werden kann.

Die über die Gasanalyse im Abgassystem bestimmte Reduktionsmittelkonzentration bestätigt dieses Ergebnis. Die durchgeführte Massenbilanz zeigt, dass nur ungefähr 70 % der theoretischen NH_3 -Menge nachgewiesen werden können. Die HNCO -Menge ist erwartungsgemäß gering, da HNCO auf Grund des hohen Taupunktes in der Transportleitung auskondensiert bzw.

durch Reaktionen feste Ablagerungen bildet. Auf Grund dieser Tatsache war die Leitung zwischen dem Hydrolysekatalysator und dem Abgasrohr bereits nach sehr kurzen Betriebszeiten in Folge von Ablagerungen verstopft.

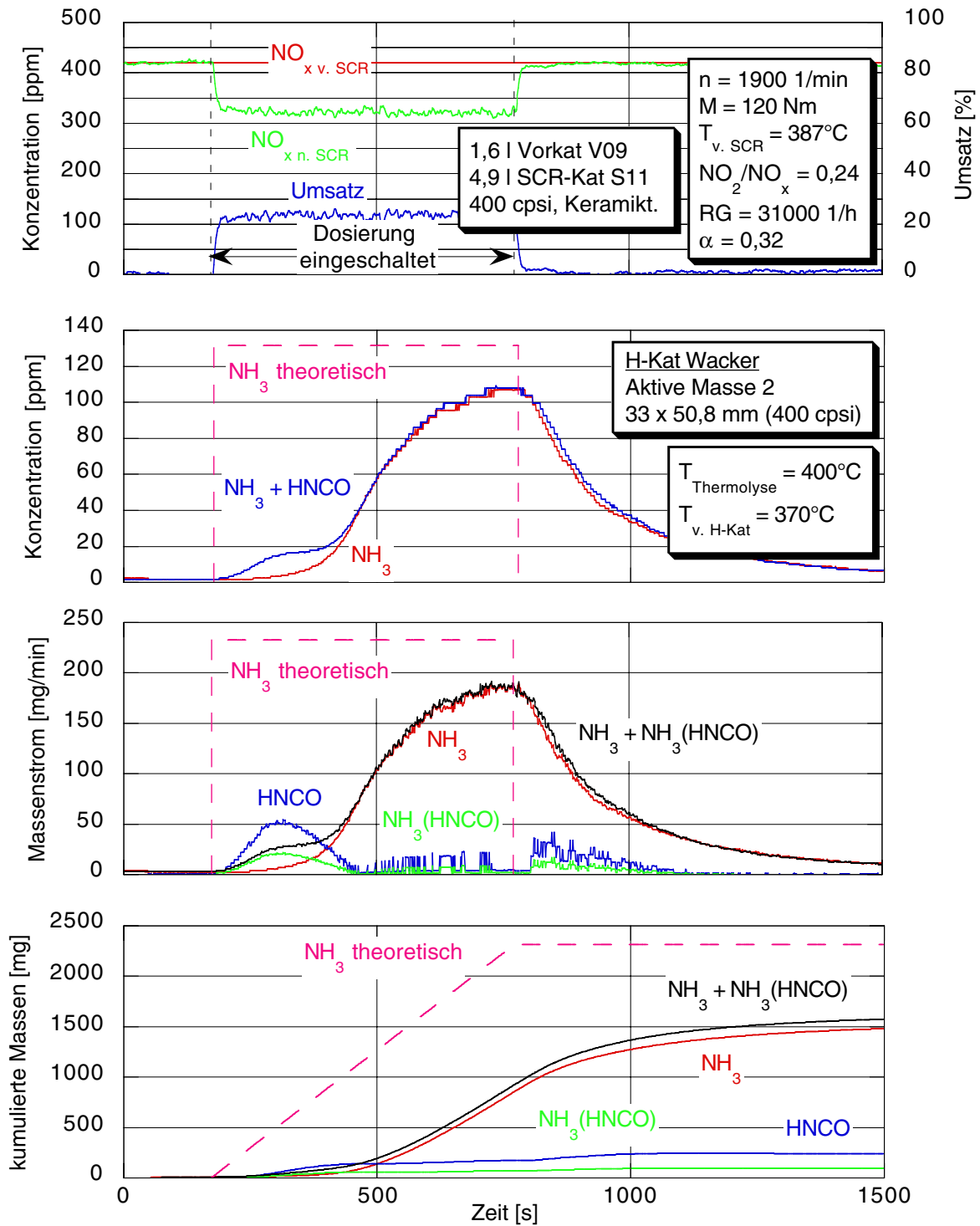


Abbildung 10.14 Umsatz- und NH₃-Bilanz für Probe 2

Anhand von Abbildung 10.15 kann die Bedeutung der Aktivität des Hydrolysekatalysators für die Betriebssicherheit des Harnstoffaufbereitungskonzepts demonstriert werden. Bei dem Test wurde ein Feedverhältnis von $\alpha = 0,58$ gewählt. Das NO_x -Umsatzniveau liegt von Testbeginn an deutlich unterhalb des theoretischen Wertes und nimmt kontinuierlich bis zum Verstopfen der Transportleitung zwischen dem Reaktor und der Eindüsstelle ab. Danach strömt das Thermolyseprodukt durch das Abgasteilstromentnehmerröhrchen vor dem Vorkatalysator in das Abgassystem, d.h. es kommt auf Grund der Oxidation des Reduktionsmittels zu negativen Umsätzen. Der Verlauf verdeutlicht, dass sich der Verstopfungsprozess ab einer bestimmten Querschnittsverengung beschleunigt, da dann die Aktivität bezüglich der Hydrolyse der Isocyanensäure durch den abnehmenden Abgasteilstrom, d.h. das fehlende Wasser, zusätzlich zurückgeht.

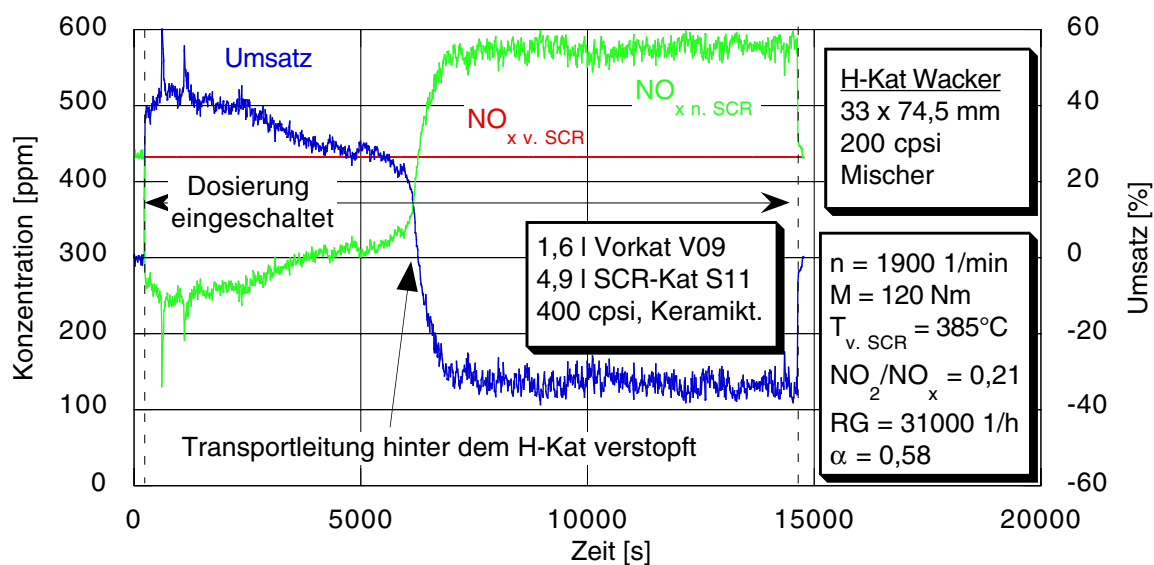


Abbildung 10.15 NO_x -Umsatz (Probe 4)

Untersuchung der Katalysatorproben mit hoher Beladung

Da die „Aktive Masse 1“ bei den Katalysatorproben mit niedriger Beladung eine deutlich bessere Aktivität aufweist als die „Aktive Masse 2“, wurden die Proben mit hoher Beladung mit der „Aktiven Masse 1“ beschichtet.

Tabelle 10.5 : Hydrolysekatalysatoren mit Beschichtung von Wacker

	Standard lang	Mischer
Durchmesser [mm]	33	33
Länge [mm]	74,5	74,5
Trägervolumen [l]	0,064	0,064
Zelligkeit [cps]	400	200
Beladung (Aktive Masse 1) [mg]	8284 (Probe 5)	7391 (Probe 6)

Für die zweite Versuchsserie wurden die in Tabelle 10.5 aufgeführten Katalysatorproben her-

gestellt. Bei dem Mischer wurde die Beladung ungefähr um den Faktor 6 erhöht.

Mit den Katalysatorproben wurden α -Variationen bei den folgenden Lastpunkten durchgeführt:

- 1900 1/min; 120 Nm (Lastpunkt 1)
- 3000 1/min; 200 Nm (Lastpunkt 2)

Abbildung 10.16 zeigt die Ergebnisse für Lastpunkt 1. Es ist ersichtlich, dass Probe 6 eine deutlich bessere Aktivität aufweist als Probe 5. Die Gegenüberstellung des hoch beladenen Mischers (Probe 6) mit dem niedrig beladenen (Abbildung 10.12: Probe 1) bei dem Betriebspunkt 1900 1/min und 120 Nm zeigt, dass die höhere Beladung in diesem Dosiermengenbereich zu keinem Aktivitätsgewinn führt.

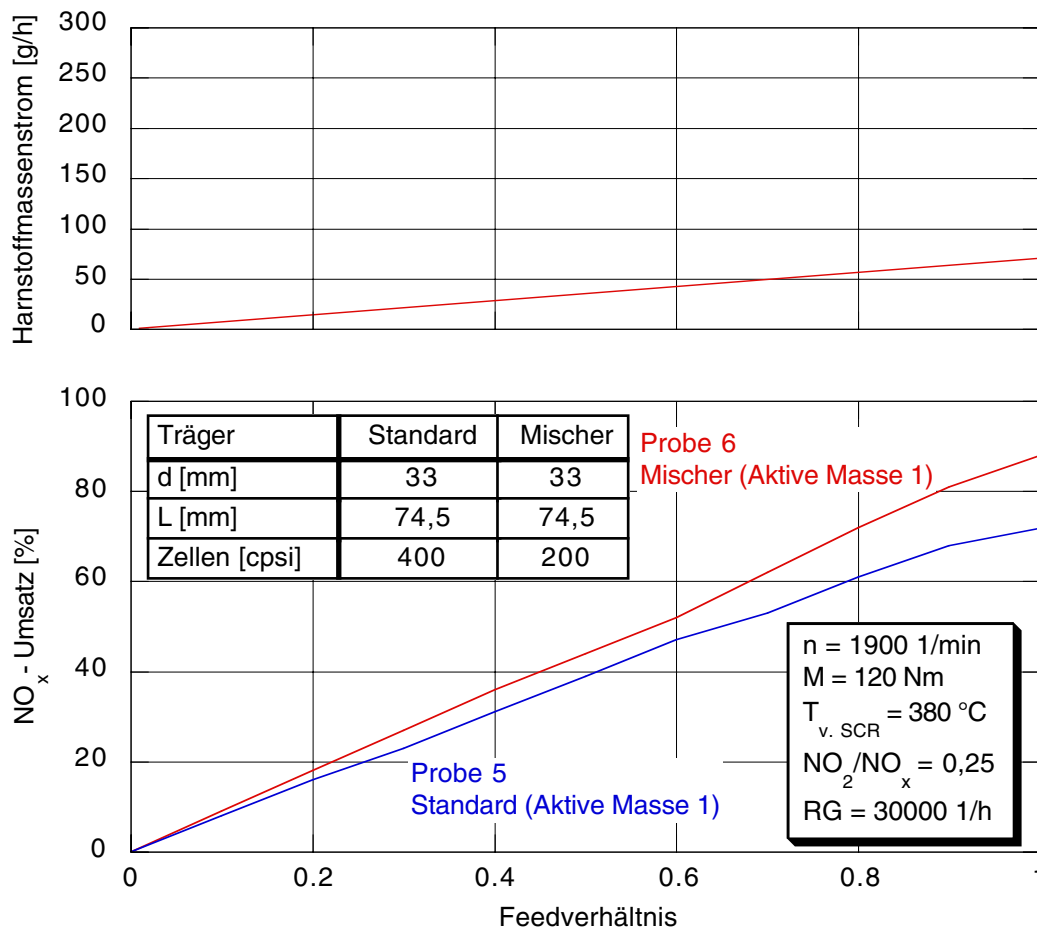


Abbildung 10.16 Vergleich der Hydrolysekatalysatoren mit hoher Beladung (Lastpunkt 1)

Der zweite Lastpunkt wurde so gewählt, dass das gesamte geforderte Dosiermengenspektrum von 0-300 g/h abgedeckt wird. Das Ergebnis ist in Abbildung 10.17 dargestellt. Auch hier zeigt die Probe 6 die bessere Aktivität.

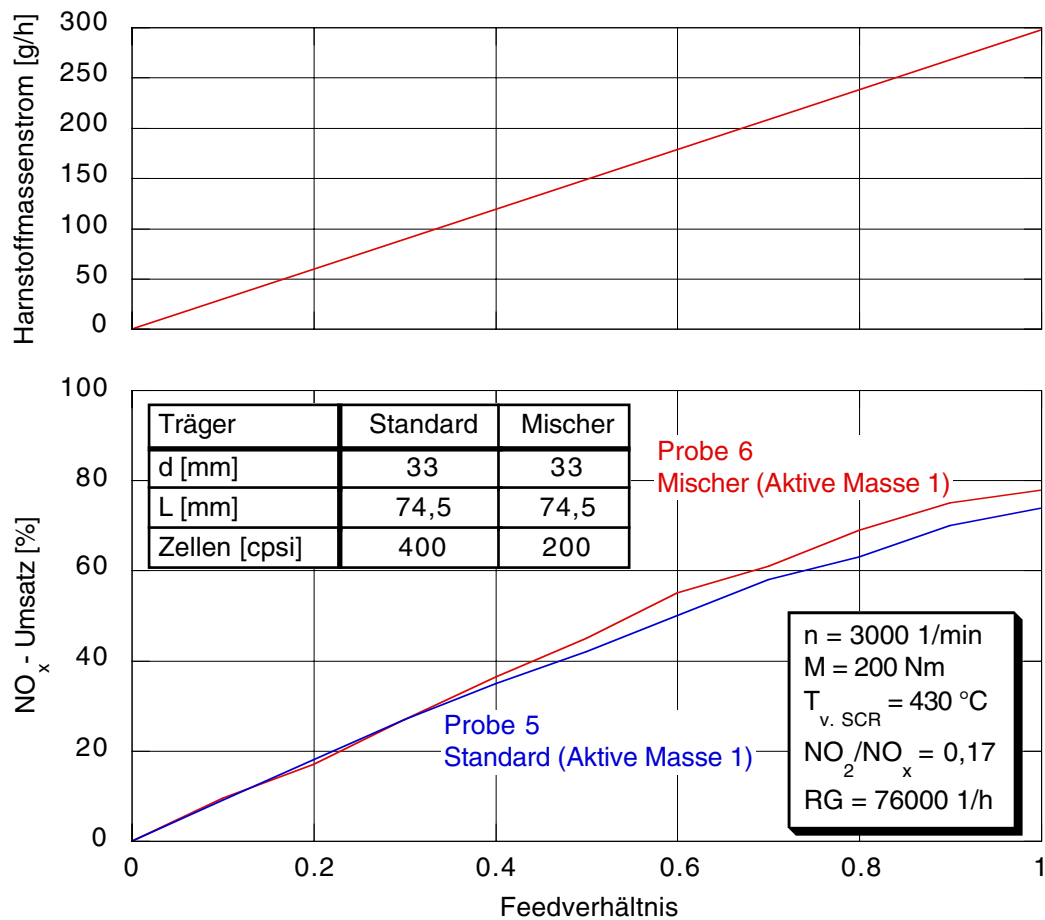


Abbildung 10.17 Vergleich der Hydrolysekatalysatoren mit hoher Beladung (Lastpunkt 2)

Fazit

Im Rahmen des Versuchsprogramms zur Untersuchung der Hydrolysekatalysatoren wurden die folgenden Ergebnisse erzielt:

- Bei gleicher Trägergröße und gleicher Beschichtung (Aktive Masse 2) ist bei den niedrig beladenen Hydrolysekatalysatoren der Standardträger besser als der Mischer. Offensichtlich bringt hier die höhere Zelligkeit des Standardträgers den größeren Effekt bezüglich der Aktivität.
- Die „Aktive Masse 1“ weist eine höhere Aktivität auf als die „Aktive Masse 2“.
- Bei den Katalysatorproben mit hoher Beladung (Aktive Masse 1) ist dagegen die Aktivität des Mischers besser.
- Da bei den durchgeführten α -Variationen bei einem Feedverhältnis von $\alpha = 1$ noch kein NH₃-Schlupf gemessen wird, ist ein Fehlbetrag in der NH₃-Bilanz vorhanden. Dieser kann auf die NH₃-Oxidationsneigung von Hydrolysekatalysatoren im Temperaturbereich oberhalb von 300 °C zurückgeführt werden.

10.3.3 Einfluss der Heizflächentemperatur auf den Harnstoffzersetzungprozess

Um den Einfluss der Temperatur auf den Harnstoffzersetzungprozess untersuchen zu können, wurde ausgehend von 420 °C die Heizflächentemperatur im Reaktor schrittweise abgesenkt.

Zunächst wurde eine Messung am Stationärprüfstand bei 1900 1/min und 120 Nm durchgeführt. Das Feedverhältnis betrug $\alpha = 0,5$. Als Indikator für die Güte der Harnstoffaufbereitung im thermischen Reaktor wird das Verhältnis herangezogen. Aus Abbildung 10.18 ist ersichtlich, dass das Verhältnis bei einer Temperaturabsenkung bis 320 °C auf einem konstanten Niveau liegt und dann abnimmt.

Zusätzlich wurde im Rahmen einer Diplomarbeit am Lehrstuhl für Organische Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern die Harnstoffzersetzung im thermischen Reaktor untersucht. Der Abgasteilstrom wurde durch einen beheizten und befeuchteten Luftstrom simuliert. Zu diesem Zweck wurde eine zylindrische Heizkammer konstruiert, in die ein Einschraubrohrheizkörper integriert ist. Die Luft wurde mittels eines Kompressors zur Verfügung gestellt. Das Wasser befand sich in einem mit Druckluft beaufschlagten Druckbehälter. Die Wasserzufuhr in die Heizkammer wurde mit Hilfe eines Einspritzventils realisiert, wobei die Wassermenge so gewählt wurde, dass sie deutlich über der für die Hydrolyse erforderlichen Menge liegt. Für die Harnstoffzufuhr wurde der Zellenraddosierer verwendet. Der Gasstrom wurde nach dem Reaktoraustritt durch zwei mit Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen geleitet. Das gebildete Ammoniak wurde in Form von Ammoniumionen durch Photometrie bestimmt. Die Messwerte wurden mit der NH_3 -Menge gewichtet, die sich theoretisch aus der zugeführten Harnstoffmenge bilden lässt. Die in Abbildung 10.18 eingetragenen Punkte sind die Mittelwerte aus mehreren Einzelmessungen. Es ist ersichtlich, dass die Messwertkurve einen vergleichbaren Verlauf wie die Motorergebnisse aufweist. Unterhalb von 320 °C knickt die Kurve allerdings nicht ganz so stark ab.

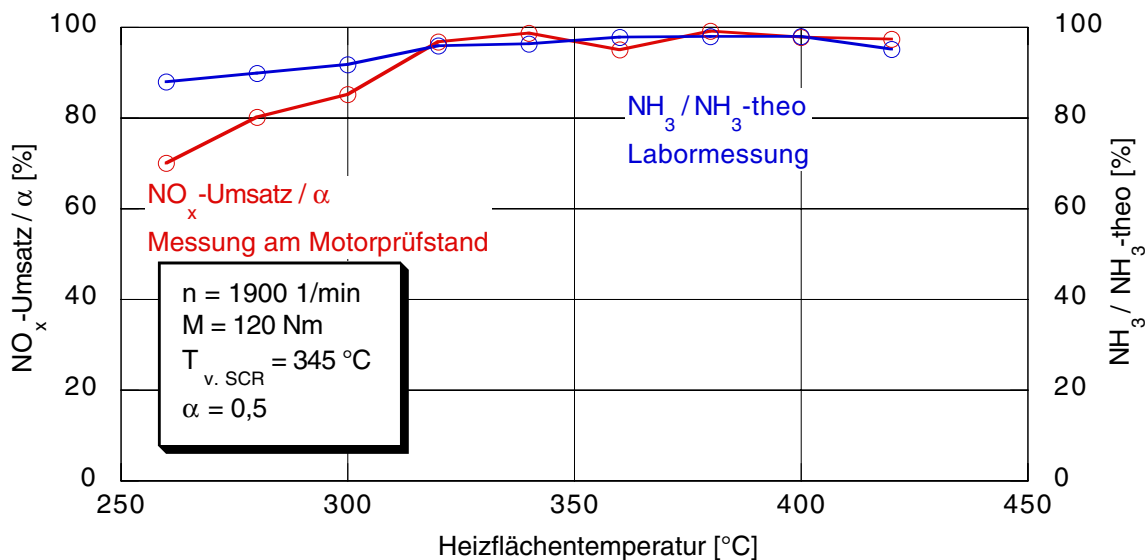


Abbildung 10.18 Einfluss der Heizflächentemperatur auf die Harnstoffzersetzung

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass unterhalb von 320 °C aus dem in den Reaktor eingebrachten

Harnstoff weniger NH_3 und außerdem unerwünschte Polymerisationsprodukte gebildet werden. Nach beiden Versuchsreihen wurde der Reaktor zerlegt, wobei Ablagerungen festgestellt werden konnten. Bei der Analyse der Ablagerungsprodukte konnten die folgenden Stoffe nachgewiesen werden:

- Harnstoff
- Cyanursäure
- Biuret
- Triuret

Die Untersuchung hat gezeigt, dass eine Reduzierung der Heizflächentemperatur möglich ist. Es ist allerdings noch nicht geklärt, ab welcher Temperatur die Bildung von Polymerisationsprodukten einsetzt. Bei der Diskussion muss berücksichtigt werden, dass selbst die geringste Neigung der Polymerisationsproduktbildung längerfristig zu einer Gefährdung der Betriebssicherheit führt. Aus diesem Grund wird bei dem Versuchsprogramm weiterhin mit einer Heizflächentemperatur von 400 °C gearbeitet.

Wenn das System den Nachweis zur Fahrzeugtauglichkeit erbracht hat, ist an dieser Stelle noch Optimierungspotenzial zur Reduzierung des Heizleistungsbedarfs vorhanden.

10.3.4 Dosierung und Aufbereitung kleiner Harnstoffmengen

Da es sich bei dem Zellenraddosierer um ein diskontinuierliches Dosierverfahren handelt, muss bei geringen Dosiermengen prinzipiell mit Schwankungen im Umsatzverlauf gerechnet werden. Um einen bestimmten Harnstoffmassenstrom dosieren zu können, werden in definierten Zeitabständen diskrete Einzelportionen gefördert. Das Dosierintervall kann damit in eine Dosier- und eine Pausenzeit gegliedert werden:

$$\dot{m}_{\text{Harnstoff}} = \frac{m_{\text{Einzelportion}}}{t_{\text{Dosierung}} + t_{\text{Pause}}} = \frac{m_{\text{Einzelportion}}}{t_{\text{Dosierintervall}}} \quad \text{Gleichung 10.5}$$

Die Pausenzeit wird durch die Größe der Einzelportion bestimmt:

$$t_{\text{Pause}} = \frac{m_{\text{Einzelportion}}}{\dot{m}_{\text{Harnstoff}}} - t_{\text{Dosierung}} \quad \text{Gleichung 10.6}$$

Insgesamt führt die Dosiercharakteristik zu einer Schwankung des tatsächlichen Feedverhältnisses um das Sollfeedverhältnis. Während der Dosierzeit gilt

$$\alpha_{\text{ist}}(t) = \alpha_{\text{soll}} \cdot \left(1 + \frac{t_{\text{Pause}}}{t_{\text{Dosierung}}} \right) = \alpha_{\text{soll}} \cdot \frac{m_{\text{Einzelportion}}}{\dot{m}_{\text{Harnstoff}} \cdot t_{\text{Dosierung}}} \quad \text{Gleichung 10.7}$$

und während der Pausenzeit gilt

$$\alpha_{\text{ist}}(t) = 0 \quad \text{Gleichung 10.8}$$

Bei dem Zellenraddosierer werden einzelne Pellets mit einer mittleren theoretischen Masse von 4,76 mg dosiert. Für die bei dem Versuch gewählten Dosiermengen ergeben sich damit die folgenden Dosierintervalle:

- 8 g/h => 2142 ms
- 15 g/h => 1142 ms

Abbildung 10.19 zeigt beispielhaft den Verlauf des tatsächlichen Feedverhältnisses bei einer Dosiermenge von 8 g/h und einem Sollfeedverhältnis von 0,1. Bei der Aufteilung des Dosierintervalls in eine Dosier- und Pausenzeit wurde die Annahme getroffen, dass die Dosierzeit einer Aufbereitungszeit für ein Pellet von 500 ms entspricht. Unter dieser Voraussetzung liegt das tatsächliche Feedverhältnis innerhalb der Dosierzeit bei 0,85.

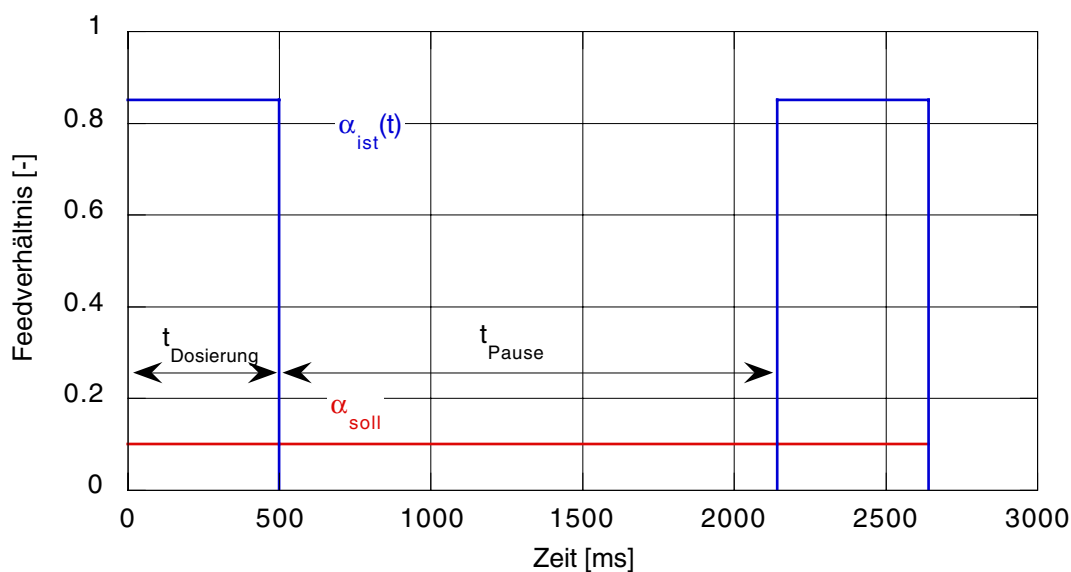


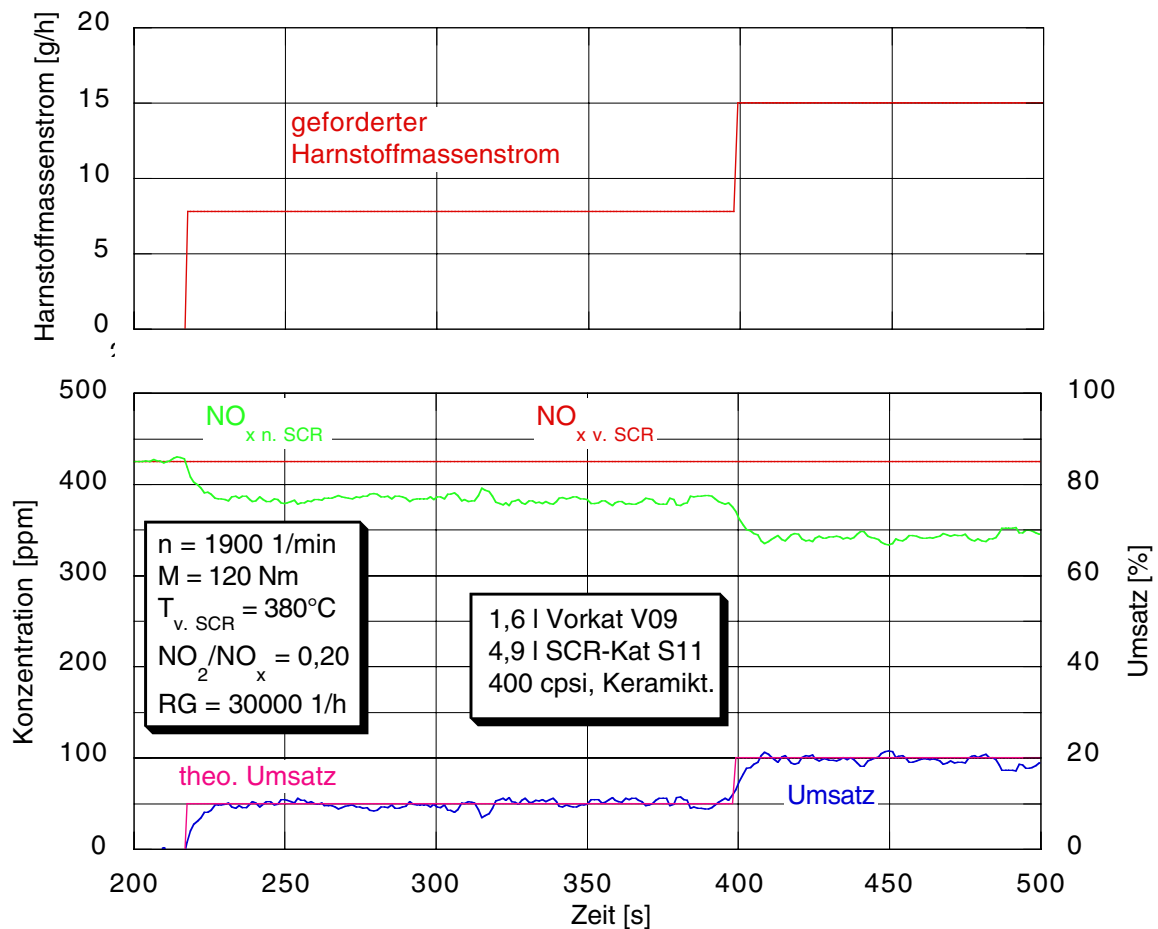
Abbildung 10.19 Beispielhafte Dosiercharakteristik bei kleinen Harnstoffmengen

Zur Bewertung der Auswirkung der Dosiercharakteristik auf das NO_x -Konvertierungsverhalten wurde für die beiden zuvor betrachteten Harnstoffmengenströme an dem Stationärprüfstand bei dem folgenden Motorbetriebspunkt ein Versuch durchgeführt:

- Drehzahl: 1900 1/min
- Drehmoment: 120 Nm

Die Abgastemperatur liegt mit 380 °C in einem Bereich, in dem das NH_3 -Speicherverhalten des SCR-Katalysators nur noch eine untergeordnete Rolle spielt. Dadurch werden die Einflüsse der Harnstoffdosierung und -aufbereitung auf die NO_x -Konvertierungscharakteristik besonders deutlich.

Die Dosierzeit kann bei dem System in erster Näherung mit der Aufbereitungszeit im thermischen Reaktor gleichgesetzt werden. Die Ergebnisse in Abbildung 10.20 zeigen, dass der gemessene und der theoretische Umsatzverlauf sehr gut übereinstimmen. Die Auswirkung der durch die Pausenzeiten zwischen den einzelnen Dosierungen entstehenden Schwankungen im Feedverhältnis ist so gering, dass der Einfluss auf die Konvertierungscharakteristik vernachlässigbar ist. Damit liegt die Einzelportion und das hieraus resultierende Dosierintervall in einer Größenordnung, dass die NH_3 -Versorgung des SCR-Katalysators als quasikontinuierlich betrachtet werden kann.

Abbildung 10.20 NO_x-Umsatz bei kleinen Dosiermengen

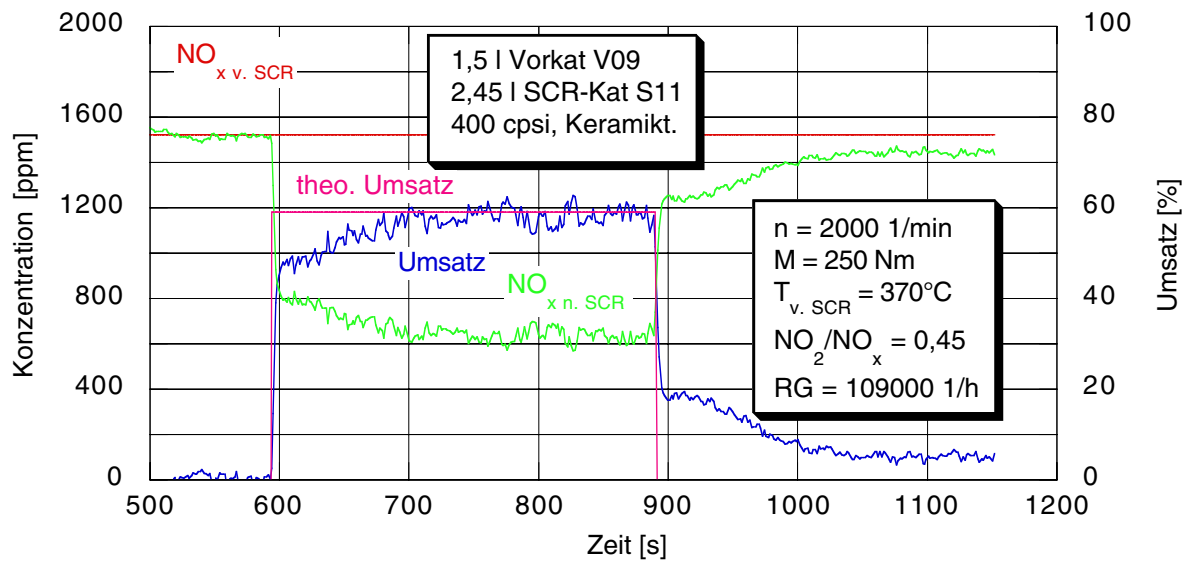
10.3.5 Dosierung und Aufbereitung großer Harnstoffmengen

Neben dem Systemverhalten bei kleinen Dosiermengen ist es auch wichtig, dass mit dem thermischen Reaktor die geforderte Maximalmenge aufbereitet werden kann. Hier entscheidet sich, ob der Reaktor bezüglich der installierten Heizleistung, der Wärmekapazität, des zugeführten Abgasteilstroms und der Aktivität des Hydrolysekatalysators richtig dimensioniert worden ist. Der Versuch wurde an dem dynamischen Prüfstand durchgeführt.

Die Betriebsparameter lagen bei:

- Drehzahl: 2000 1/min
- Drehmoment: 250 Nm
- Raumgeschwindigkeit: 109.000 1/h
- T v. SCR: 370 °C
- NO₂-Anteil: 45 %

Der Konvertierungsverlauf ist in Abbildung 10.21 dargestellt. Der Umsatzzanstieg reagiert spontan auf das Anschalten der Dosierung. Das theoretische Umsatzniveau wird nach ungefähr 100 s erreicht. Die Umsatzbilanz deutet darauf hin, dass der Harnstoff vollständig aufbereitet wird.

Abbildung 10.21 NO_x -Umsatz bei einer Dosiermenge von 300 g/h

10.4 Dynamik des Gesamtsystems

Die Systemdynamik spielt im realen Fahrbetrieb, der durch stark wechselnde Lastzustände charakterisiert ist, eine entscheidende Rolle. Wichtig ist, dass NH_3 dem SCR-Katalysator bedarfsgerecht zur Verfügung gestellt werden kann. In diesem Zusammenhang wäre es z.B. fatal, wenn zwischen einem NO_x -Peak und einem NH_3 -Peak ein deutlicher zeitlicher Versatz auftreten würde, da dann insbesondere bei höheren Abgastemperaturen der Umsatz geschmälert und das NH_3 -Schlupfrisiko ansteigen würde.

Die Dynamik des Gesamtsystems bei Dosiermengenänderungen hängt von den folgenden Faktoren ab:

- Mengenänderungsgeschwindigkeit des Dosierers
- Transportzeit in der Förderleitung
- Aufbereitungszeit im Reaktor
- Zeit für den NH_3 -Transport vom Reaktor bis zum SCR-Katalysator
- Dynamik des Katalysatorsystems

Der Schrittmotor des Zellenraddosierers realisiert eine Drehzahländerung innerhalb von 50 ms, wodurch sehr schnelle Dosiermengenänderungen möglich sind. Die Transportzeit in der Förderleitung hängt vom Gegendruck und der Leitungslänge ab. Bei einer Länge von 4 m variiert die Zeit für den verwendeten Kompressor zwischen 0,28 s (0 bar Gegendruck) und 0,65 s (0,5 bar Gegendruck). Nach dem Einschalten der Harnstoffdosierung vergeht eine Zeitspanne von weniger als 1 s, bis NO_x -Umsatz am Katalysator detektiert werden kann. Die Aufbereitungszeit und die Zeit für den NH_3 -Transport wurde nicht gesondert ermittelt. Damit sind bezüglich der Reduktionsmittelbereitstellung für den SCR-Katalysator keine kritischen Betriebszustände zu erwarten.

Die Dynamik des Gesamtsystems hängt damit hauptsächlich von der Dynamik des Katalysatorsystems ab, die vorwiegend durch das Abgastemperaturniveau bestimmt wird. Da bei dem Konzept gasförmiges NH_3 in das Abgassystem eingeleitet wird, wird der NO_x -Umsatz nicht wie bei

der Aufbereitung von Harnstoff im Abgassystem durch die Harnstoffzersetzungskinetik beeinflusst.

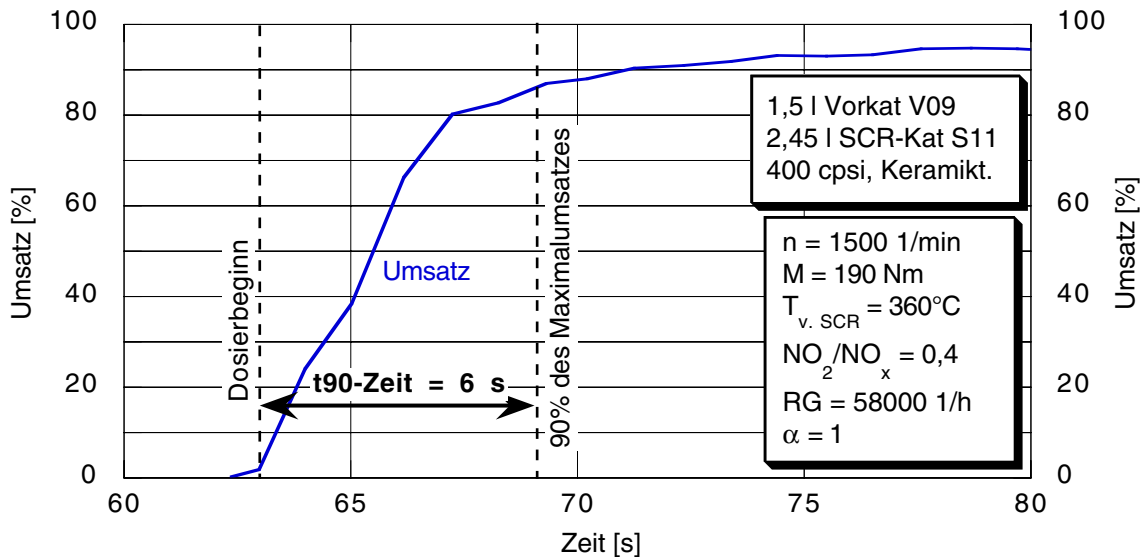


Abbildung 10.22 t_{90} -Zeit des NO_x -Umsatzes bei einer Abgastemperatur von 360°C

Die Dynamik des Katalysatorsystems kann anhand der t_{90} -Zeit des NO_x -Umsatzes bewertet werden. Der Einfluss der Abgastemperatur wird am Beispiel von zwei Betriebspunkten aufgezeigt.

Bei den in Abbildung 10.22 dargestellten Versuchsergebnissen liegen bezüglich der Abgastemperatur von 360°C und des NO_2 -Anteils von 40 % optimale Betriebsbedingungen für den SCR-Katalysator vor. Bei einer Harnstoffdosierung mit einem Feedverhältnis von $\alpha = 1$ wird ein maximaler NO_x -Umsatz von 95 % erreicht. Vom Einschalten der Dosierung bis zu dem Zeitpunkt, dass sich 90 % des Maximalumsatzes einstellen vergeht eine Zeitspanne von ungefähr 6 s.

Bei niedrigen Abgastemperaturen vergeht nach dem Einschalten der Reduktionsmitteldosierung eine erhebliche Zeitspanne, bis der maximale stationäre Umsatz erreicht wird. Der Sachverhalt (Abbildung 10.23) wurde anhand des 5-Zylinder-Motors bei einem Betriebspunkt mit 1400 1/min und 75 Nm untersucht. Die für den NO_x -Umsatz relevanten Abgasparameter lagen bei:

- $T_{v. \text{ SCR}}: 220^\circ\text{C}$
- NO_2 -Anteil: 20 %
- Raumgeschwindigkeit: 16.500 1/h

Bei einer Harnstoffdosierung mit einem Feedverhältnis von $\alpha = 0,5$ wird nur ein Umsatzniveau von 33 % erzielt. Die t_{90} -Zeit liegt bei 245 s. Es wird deutlich, dass das Katalysatorsystem in diesem Temperaturbereich sehr träge reagiert. Da unter diesen Bedingungen die Reoxidation der aktiven Zentren des Katalysators mit NO_2 eine wesentliche Rolle für den Umsatz spielt, wird das Gesamtverhalten durch den niedrigen NO_2 -Anteil von 20 % beeinflusst. Um das volle Umsatzpotenzial des Katalysators auszuschöpfen, wäre ein NO_2 -Anteil von 50 % erforderlich.

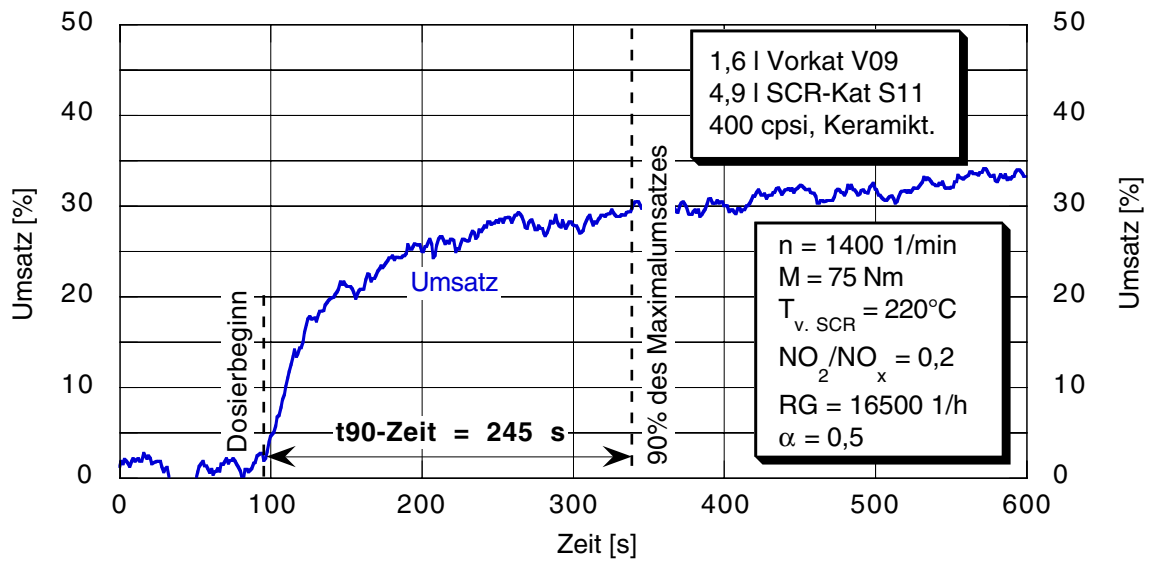


Abbildung 10.23 t_{90} -Zeit des NO_x -Umsatzes bei einer Abgastemperatur von 220°C

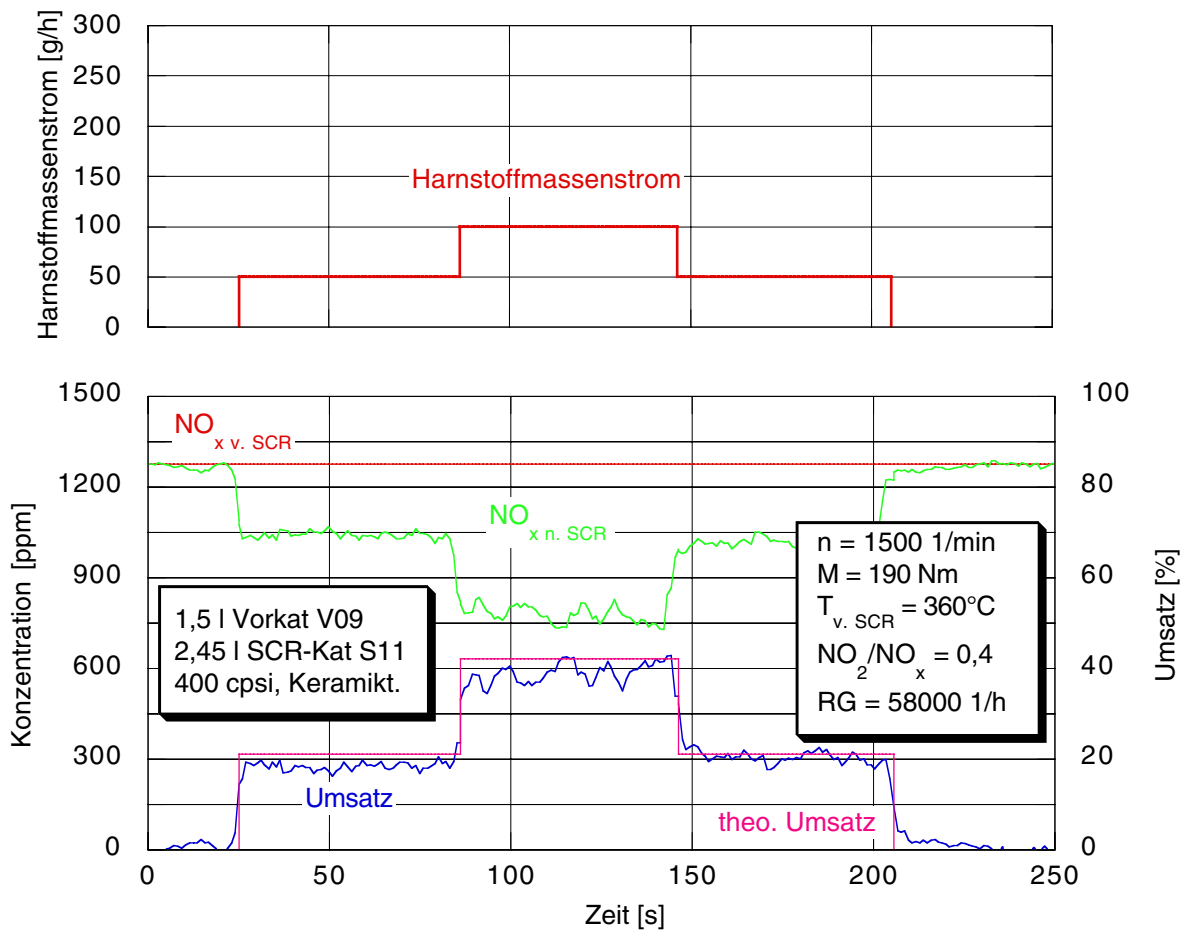


Abbildung 10.24 NO_x -Umsatz bei Mengensprüngen

Zusätzlich wird die Dynamik des Katalysatorsystems bei Mengensprüngen betrachtet. Aus Abbildung 10.24 ist ersichtlich, dass das System bei dem gewählten Motorbetriebspunkt quasi verzögerungsfrei auf eine Änderungen der Dosiermenge reagiert.

10.5 NO_x-Umsatz bei optimalen Betriebsbedingungen

Zur Ermittlung des Konvertierungspotenzials des Gesamtsystems wurde an dem dynamischen Prüfstand bei den folgenden Betriebsparameter ein Versuch durchgeführt:

- Drehzahl: 1500 1/min
- Drehmoment: 180 Nm
- Raumgeschwindigkeit: 53.000 1/h
- T v. SCR: 375 °C
- NO₂-Anteil: 35 %

Abbildung 10.25 zeigt, dass unter optimalen Randbedingungen mit dem Gesamtsystem im Bereich der NH₃-Schlupfgrenze ein nahezu vollständiger NO_x-Umsatz realisiert werden kann. Dieses Ergebnis ist nur möglich, wenn eine sehr gute Homogenisierung des Reduktionsmittels vor dem SCR-Katalysator vorhanden ist. Aus diesem Grund kann gefolgert werden, dass durch die entwickelte Düse (Abbildung 8.18) in Kombination mit der Homogenisierungsstrecke von ungefähr 50 cm eine sehr gute Vorverteilung und Durchmischung erzielt wird.

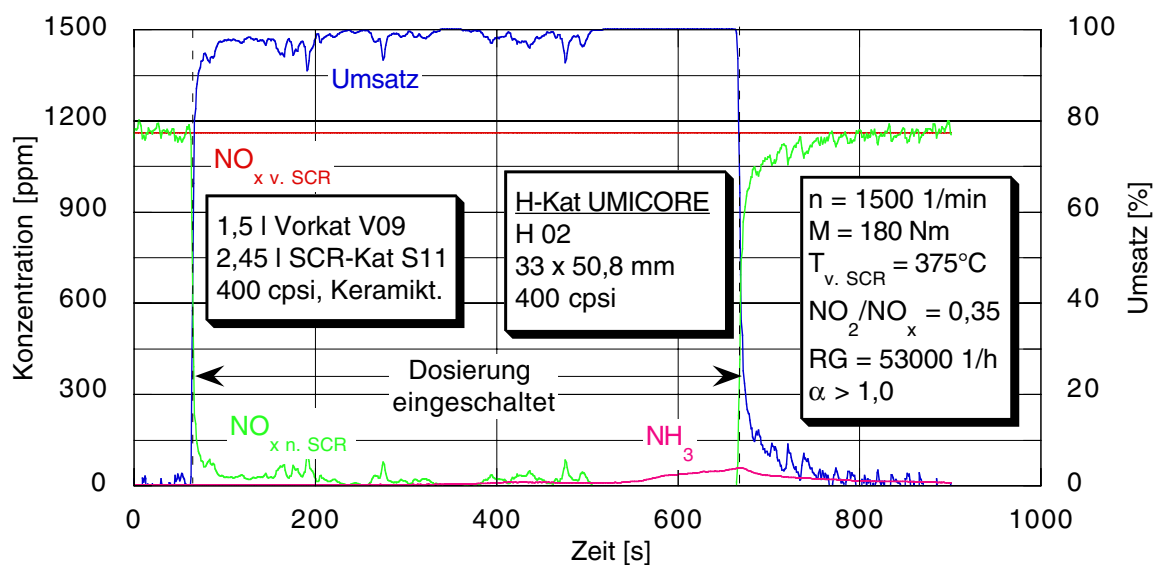


Abbildung 10.25 NO_x-Umsatzcharakteristik im optimalen Temperaturbereich

Es hat sich gezeigt, dass der maximale Umsatz erst bei Feedverhältnissen im Bereich von $\alpha = 1 - 1,2$ erreicht wird. Der NH₃-Schlupf setzt ebenfalls erst bei Feedverhältnissen von $\alpha > 1$ ein. Eine mögliche Ursache für dieses Verhalten ist, dass ein Anteil des Reduktionsmittels im Hydrolysekatalysator oxidiert oder die vorausgesetzte Stöchiometrie nicht korrekt ist. Mit einer Oxidationsneigung muss prinzipiell bei Hydrolysekatalysatortemperaturen oberhalb von 300 °C und geringen Raumgeschwindigkeiten gerechnet werden.

10.6 Niedertemperaturaktivität

Im Niedertemperaturbereich wird der NO_x -Umsatz durch die sehr langsame Kinetik der SCR-Reaktion limitiert. Wie die theoretischen Ausführungen verdeutlicht haben, bestimmt unter diesen Randbedingungen die „schnelle“ SCR-Reaktion (Gleichung 3.9) den maximal erreichbaren NO_x -Umsatz (vgl. Abbildung 5.1 und Abbildung 5.8), d.h es ist ein NO_2 -Anteil von idealerweise 50 % erforderlich, um zufriedenstellende Umsätze realisieren zu können.

Das Niedertemperaturverhalten zeigt bei folgenden Betriebsparametern das in Abbildung 10.26 dargestellte Ergebnis:

- Raumgeschwindigkeit: 20.000 1/h
- $T_{v. SCR}$: 170 °C
- NO_2 -Anteil: 44 %

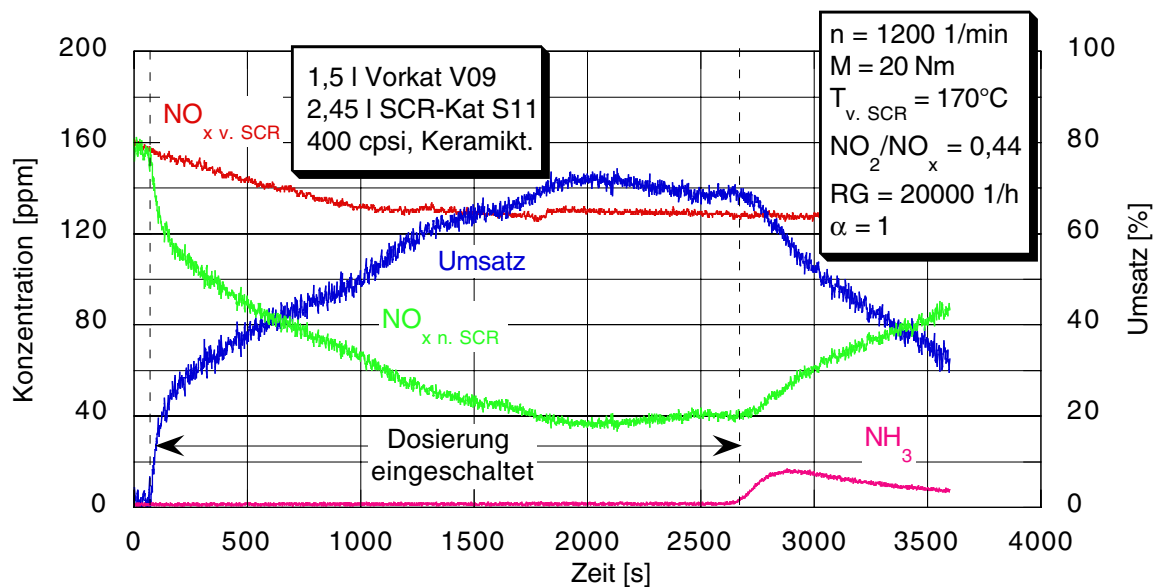


Abbildung 10.26 NO_x -Umsatzcharakteristik im Niedertemperaturbereich

Durch die niedrige Raumgeschwindigkeit und einen NO_2 -Anteil, der nur geringfügig unterhalb des Optimums von 50 % liegt, sind für diesen Temperaturbereich ideale Konvertierungsbedingungen vorhanden. Bei dem Test wurde mit einem Feedverhältnis von $\alpha = 1$ dosiert, bis NH_3 -Schlupf aufgetreten ist.

Im Temperaturbereich unterhalb von 200 °C ist das NH_3 -Speichervermögen des SCR-Katalysators sehr ausgeprägt. Der Umsatz nimmt mit zunehmender NH_3 -Beladung des Katalysators kontinuierlich zu. Nach einer Dosierzeit von ungefähr 30 min wird ein stationäres Umsatzniveau von 70 % erreicht. Bis zum NH_3 -Durchbruch vergehen weitere 15 min. Mit dem Ausschalten der Dosierung klingt der Umsatz wieder ab. Der Schlupf steigt bis auf 16 ppm und geht dann im weiteren Testverlauf langsam wieder zurück. Es wird deutlich, dass das Gesamtsystem in diesem Temperaturbereich sehr träge reagiert und dass das vorhandene Umsatzpotenzial nur ausgeschöpft werden kann, wenn eine ausreichende NH_3 -Menge im Katalysator gespeichert ist. Durch die Wahl einer überstöchiometrischen Dosierung in der ersten Testphase kann die NH_3 -Beladung beschleunigt werden, d.h. ein bestimmtes Umsatzniveau wird schneller erreicht.

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass bei der Harnstoffaufbereitung im thermischen Reaktor im Niedertemperaturbereich gute NO_x -Umsätze realisiert werden können, sofern eine niedrige

Raumgeschwindigkeit und ein ausreichender NO_2 -Anteil vorliegen. Das Verhältnis NO_x -Umsatz / α liegt zwar nur bei 70 %, aber gemessen an der Abgastemperatur von 170 °C sind hier keine besseren Werte zu erwarten.

Bei der Harnstoffaufbereitung im Abgassystem werden die Umsätze unterhalb von 200 °C durch die unzureichende Harnstoffzersetzung limitiert. Hinzu kommt noch, dass die Aktivzentren des Katalysators zusätzlich durch die Harnstoffaufbereitung belastet werden.

10.7 Vollastumsatz

Bei der Volllast des Motors liegen hohe Raumgeschwindigkeiten und Abgastemperaturen vor. Wie die theoretischen Ausführungen gezeigt haben, können bei Temperaturen über 450 °C unerwünschte Nebenreaktionen (Gleichung 5.9 bis Gleichung 5.15) ablaufen, bei denen durch die Direktoxidation von Ammoniak wieder Stickoxide gebildet werden. Die NH_3 -Schlupfproblematik (vgl. Abbildung 5.3) kann durch die Dosierung von gasförmigem Ammoniak gegenüber Systemen, bei denen Harnstoff im Abgassystem aufbereitet wird, entschärft werden. Insgesamt wird die Systemaktivität bei Volllast durch die beschriebenen Effekte begrenzt.

Mit einer Drehzahl von 3000 1/min und einem Drehmoment von 250 Nm wurde ein Betriebspunkt gewählt, der nahe bei der Volllast des 5-Zylinder-Motors liegt. Damit ergibt sich eine Raumgeschwindigkeit von 78.000 1/h und eine Temperatur vor dem SCR-Katalysator von 465 °C.

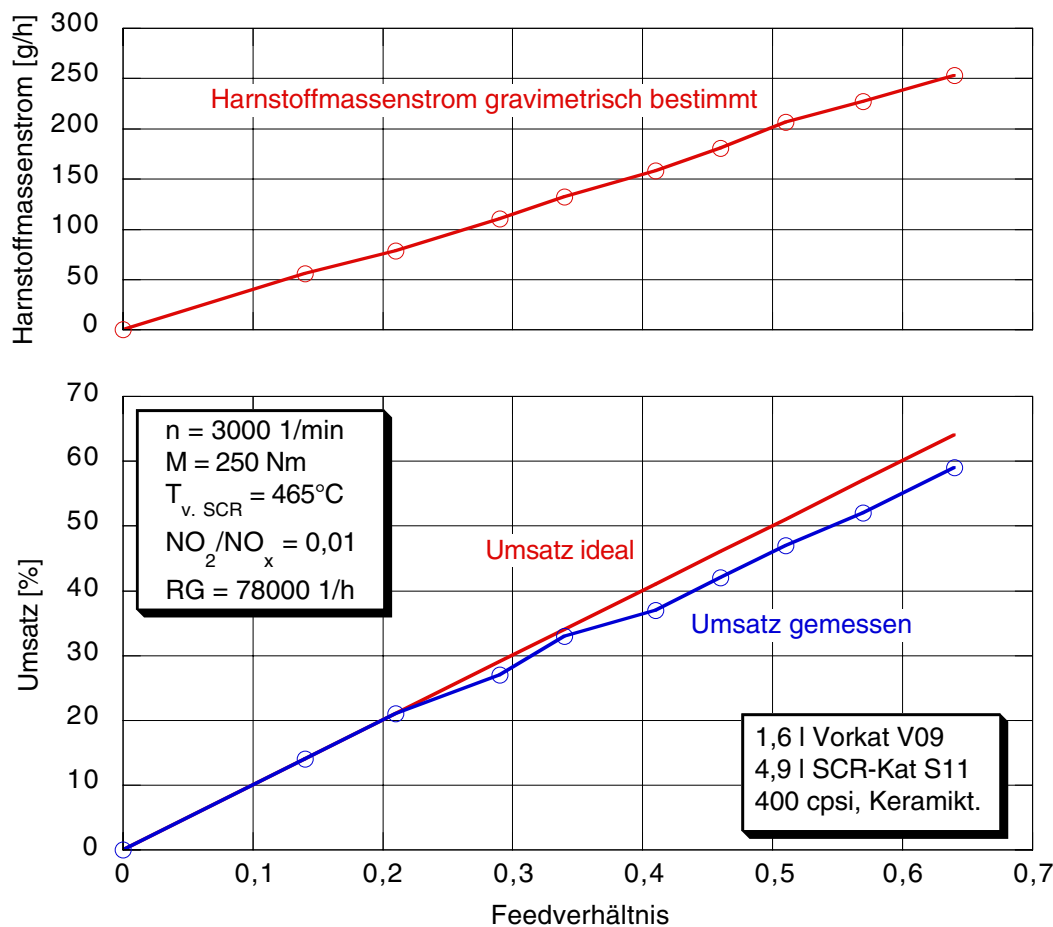


Abbildung 10.27 α -Variation bei 3000 1/min und 250 Nm

Das Feedverhältnis wurde schrittweise erhöht, bis NH_3 -Schlupf auftrat. Der Schlupf liegt bei einem Feedverhältnis von $\alpha = 0,65$ bei ungefähr 20 ppm. Im Hinblick auf die hohe Raumgeschwindigkeit sowie Katalysatortemperatur werden gute Umsätze erzielt, d.h mit dem Gesamtsystem wird eine ausreichende Volllastaktivität nachgewiesen.

10.8 NO_x -Umsatz und NH_3 -Schlupf im MVEG-Test

Der MVEG-Test gliedert sich in die vier gleichen ECE-Teile und den EUDC-Teil. Im Vergleich zu anderen Teststandards (z.B. FTP 75, US 06) ist dieser Test durch sehr moderate Beschleunigungsrampen und eine geringe Durchschnittsgeschwindigkeit gekennzeichnet. Hieraus resultiert ein sehr niedriges Abgastemperaturniveau, wodurch das Umsatzniveau im Testzyklus bereits limitiert wird.

Bei dem betrachteten Test (Abbildung 10.28) wurde nach dem Erreichen der Betriebsbereitschaft des thermischen Reaktors während der ECE-Teile ein Feedverhältnis von $\alpha = 0,5$ dosiert. Im EUDC-Teil wurde das Feedverhältnis auf $\alpha = 0,8$ erhöht. Bezüglich des zu erwartenden Umsatzpotenzials stellt das gewählte Dosierprofil bereits eine Überdosierung dar.

Die NO_2 -Produktion des Vorkatalysators setzt nach ungefähr 300 s ein. Im weiteren Verlauf der ECE-Zyklen werden nur innerhalb der Leerlaufphasen, d.h. bei niedrigen Raumgeschwindigkeiten, ausreichend hohe NO_2 -Anteile erzielt. Mit dem Einsetzen der Beschleunigungsphasen bricht der NO_2 -Anteil auf Grund der ansteigenden Raumgeschwindigkeit sofort wieder ein. Während des EUDC-Teils steigt der NO_2 -Anteil auf ein nahezu konstantes Niveau von knapp über 70 %. Im gesamten ECE-Zyklus liegt die Temperatur hinter der Turbine unter $220\text{ }^\circ\text{C}$, d.h die NO_2 -Produktion wird allein durch die Geschwindigkeit der Oxidationsreaktion limitiert. Bezüglich des Temperaturfensters des Vorkatalysators bewegt sich die Abgastemperatur im EUDC-Teil im Bereich der maximalen NO -Konvertierung, die typischerweise zwischen $280\text{ }^\circ\text{C}$ und $300\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht wird.

Die Temperatur vor dem SCR-Katalysator überschreitet erst nach 1000 s die $200\text{ }^\circ\text{C}$. Während der ECE-Teile liegt sie unterhalb von $150\text{ }^\circ\text{C}$. Durch dieses sehr niedrige Temperaturniveau können nur mit Hilfe von entsprechenden NO_2 -Anteilen von idealerweise 50 % die zur Erfüllung der Grenzwerte erforderlichen NO_x -Umsätze realisiert werden. Während der ECE-Teile beschränken sich die hohen NO_x -Umsätze fast ausschließlich auf die Leerlaufphasen. Bei steigender Motorlast brechen die Umsätze auf Grund des abnehmenden NO_2 -Anteils sowie der zunehmenden Raumgeschwindigkeit stark ein. Im EUDC-Teil wird das Umsatzpotenzial des SCR-Katalysators durch den konstant zu hohen NO_2 -Anteil negativ beeinflusst. Dieser führt in dem vorliegenden Temperaturbereich zu ungünstigeren Reaktionsverhältnissen. Zusätzlich muss ein Reduktionsmittelmehrverbrauch durch eine Verschiebung der Stöchiometrie gemäß Gleichung 5.5 verzeichnet werden. Gegen Testende tritt NH_3 -Schlupf mit einem Maximum von 25 ppm auf.

Tabelle 10.6 : NO_x -Umsatz im MVEG-Test

ECE [%]	EUDC [%]	Gesamt [%]
30,2	60,4	43,9

Die im Test erzielten NO_x -Umsätze können Tabelle 10.6 entnommen werden. Um ein EURO III Fahrzeug auf den EURO IV Grenzwert zu bringen, ist grundsätzlich ein NO_x -Umsatz von 50 % erforderlich.

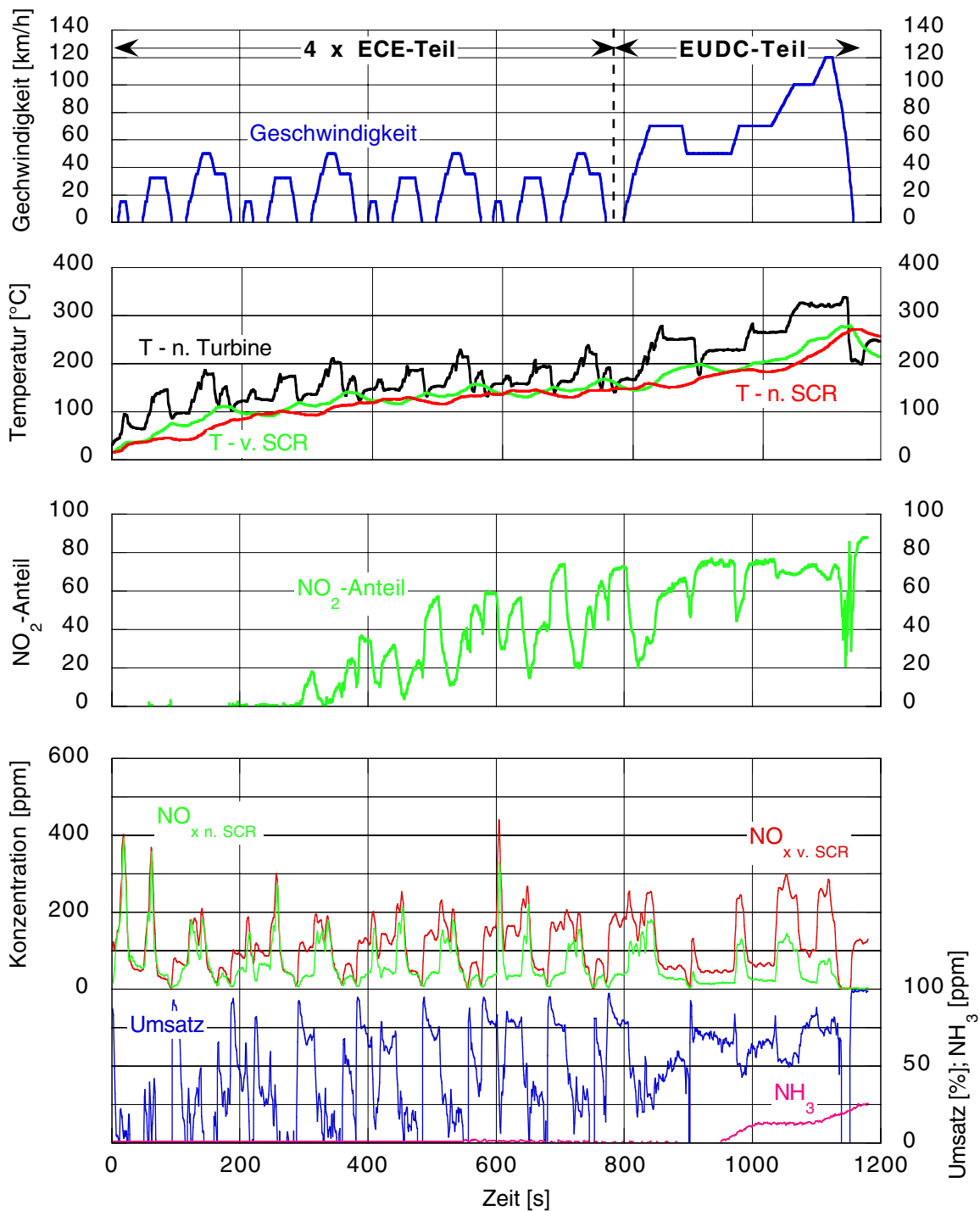


Abbildung 10.28 Konvertierungsverhalten im MVEG-Test

In Abbildung 10.29 sind die kumulierten NO_x-Emissionen vor und hinter dem Katalysatorsystem aufgetragen. Es zeigt sich, dass die Rohemission des Versuchsmotors (Fahrzeugmodell Audi A8) über dem EURO III Grenzwert liegt. Unter dieser Voraussetzung ist bei dem betrachteten Versuch ein NO_x-Umsatz von mindestens 55 % erforderlich, damit der EURO IV Grenzwert unterboten werden kann. Aus den bereits diskutierten Gründen wurde der angestrebte Grenzwert nicht erreicht.

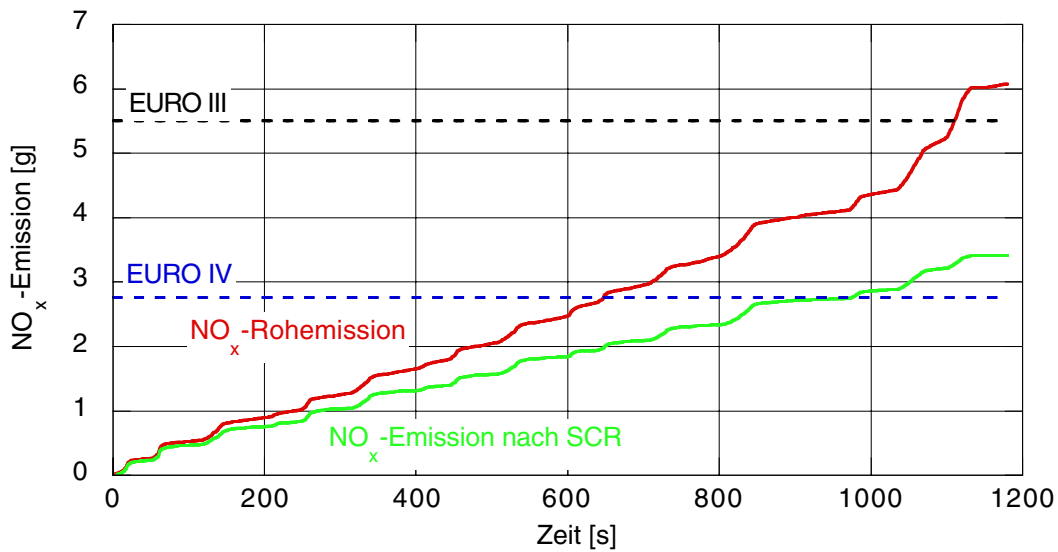


Abbildung 10.29 Kumulierte NO_x-Emission im MVEG-Test

Der Vorteil der Harnstoffaufbereitung im thermischen Reaktor gegenüber der Aufbereitung eines Harnstoffaerosols im Abgassystem wird deutlich, wenn die beiden Systeme bei einer stöchiometrischen Reduktionsmitteldosierung im MVEG-Test verglichen werden. Die Ergebnisse können Tabelle 10.7 entnommen werden.

Tabelle 10.7 : NO_x-Umsatz im MVEG-Test bei zwei alternativen Aufbereitungskonzepten

	ECE [%]	EUDC [%]	Gesamt [%]
Thermischer Reaktor	37,1	65,3	49,6
Aufbereitung im Abgassystem	17,1	42,3	28,8

Die Ursache für die geringeren Testumsätze bei der Harnstoffaufbereitung im Abgassystem liegt bei der sehr langsamen Harnstoffzersetzungs kinetik im Temperaturbereich unterhalb von 200 °C. Ein vergleichbares Umsatzniveau wie bei der Aufbereitung im thermischen Reaktor kann nur realisiert werden, wenn das Reduktionsmittel zu Testbeginn mit deutlich überstöchiometrischen Feedverhältnissen dosiert wird.

Damit mit dem vorhandenen Versuchsträger die Grenzwerte erfüllt werden können, sind Optimierungsmaßnahmen zur Erhöhung der Gesamtsystemaktivität erforderlich. Einerseits muss das Abgastemperaturniveau angehoben und andererseits der NO₂-Verlauf innerhalb des Testzyklus optimiert werden. Eine Anhebung der Abgastemperatur kann mit Hilfe einer Nacheinspritzung oder durch einen späteren Spritzbeginn realisiert werden. Bezüglich des aktuellen NO₂-Verlaufs hat sich das Problem gezeigt, dass während der ECE-Teile zu wenig und im EUDC-Teil zu viel NO₂ generiert wird. Aus diesem Grund muss der Vorkatalysator sowohl hinsichtlich der Position im Abgasstrang als auch des Volumens und der Beladung mit Aktivkomponenten optimiert werden. Dabei ist eine Konfiguration anzustreben, bei der sich der Vorkatalysator auf einem möglichst hohen Temperaturniveau befindet. Dadurch ist ein frühes Anspringen des Katalysators gewährleistet. Oberhalb von 300 °C nimmt der NO₂-Anteil dann bedingt durch das chemische Gleichgewicht wieder ab.

Als zusätzliche Maßnahme kann die Aktivität durch eine Vergrößerung des SCR-Katalysatorvolumens gesteigert werden.

Darüberhinaus muss die Dosierstrategie so konzipiert werden, dass am Umsatzpotenzial und Schlupfrisiko orientiert immer ein optimaler NH_3 -Füllstand im SCR-Katalysator vorhanden ist. Dies wird durch eine Anpassung des Feedverhältnisses erreicht, wobei auch phasenweise überstöchiometrisch dosiert wird.

10.9 Betriebssicherheit des Gesamtsystems

Die Betriebssicherheit des Harnstoffdosier- und des Aufbereitungssystems ist ein wesentliches Kriterium, das über die Fahrzeugtauglichkeit des Gesamtsystems entscheidet. Wie die bisherigen Ausführungen gezeigt haben, müssen die Prozessparameter für die Thermolyse und die Hydrolyse sehr exakt gewählt werden, da ansonsten die Gefahr besteht, dass sich aus der sehr reaktiven Isocyanursäure Polymerisationsprodukte bilden, die zu festen Ablagerungen im System führen.



Abbildung 10.30 Ablagerungen bei inhomogener Heizflächentemperatur, d.h lokal zu niedriger Heizflächentemperatur

Insbesondere im Bereich großer Dosiermengen (200-300 g/h) führen Zonen mit lokal zu niedriger Heizflächentemperatur zu einer unvollständigen Harnstoffthermolyse und zu unerwünschten Nebenreaktionen. Abbildung 10.30 zeigt beispielhaft die Ablagerungen auf einem Hydrolysekatalysator, die sich aus diesem Grund gebildet haben. Bei einer Analyse des Ablagerungsprodukts konnte vor allem Cyanursäure, aber auch Harnstoff, Biuret und Triuret nachgewiesen werden.

Zusätzlich muss gewährleistet sein, dass der Hydrolysekatalysator eine ausreichende Aktivität besitzt. Ansonsten kommt es zu der anhand von Abbildung 10.15 erläuterten Problematik, dass die Transportleitung zwischen dem Reaktor und der Eindüsstelle in das Abgassystem zuwächst.

Die Betriebssicherheit wurde im Rahmen eines 100 h Dauerversuchs untersucht. Der Test wurde mit auf 200 g/h begrenzter Maximalfördermenge durchgeführt. Das gewählte Dosiermen-

genprofil kann Abbildung 10.31 sowie Tabelle 10.8 entnommen werden.

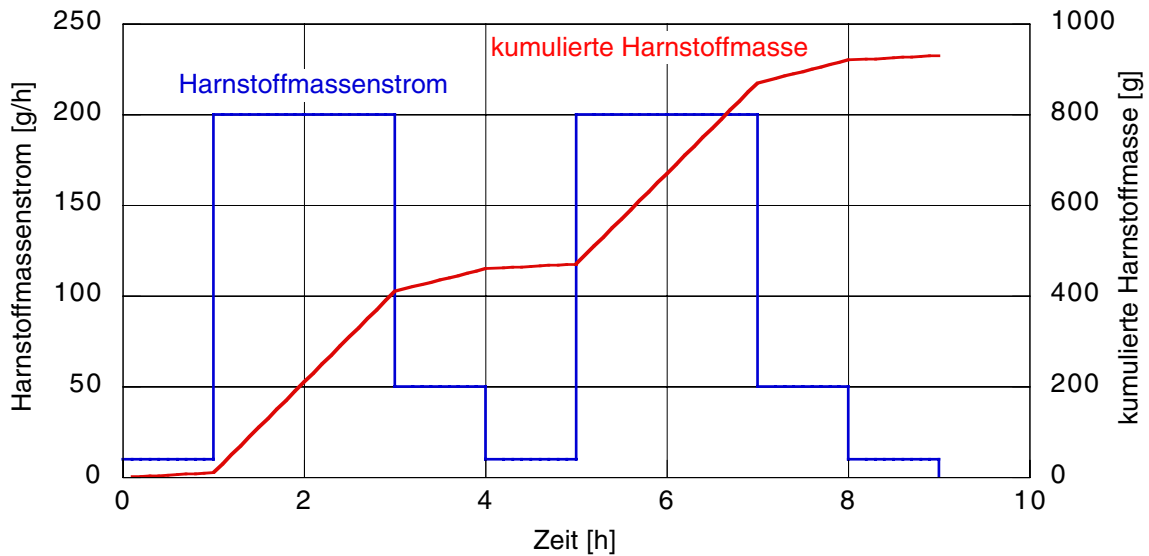


Abbildung 10.31 Zyklus für den 100 h Dauertest

Tabelle 10.8 : Überblick über die Dosiermengen und -zeiten im Testzyklus

Dosiermenge [g/h]	Zeit [h]	Anteil [%]
10	3	33,3
50	2	22,2
200	4	44,4

Bei der Inspektion des Systems nach Abschluss des Tests konnten in den einzelnen Teilsystemen und insbesondere im thermischen Reaktor (Abbildung 10.32) keine Ablagerungen festgestellt werden. Die dosierte Gesamtmenge von 9,3 kg entspricht bei einem NO_x-Reduktionsziel von 0,25 gNO₂/km der folgenden Fahrstrecke:

$$0,25 \frac{\text{g NO}_2}{\text{km}} \Rightarrow \frac{9,3 \text{ kg Harn}}{0,16 \frac{\text{g Harn}}{\text{km}}} = 58125 \text{ km} \quad \text{Gleichung 10.9}$$

Im Anschluss konnte noch ein zusätzlicher zehnstündiger Test mit einer Dosiermenge von 300 g/h realisiert werden. Für diesen Test wurde die Heizflächentemperatur in der Thermolysezone auf 500 °C erhöht.

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass mit dem Gesamtsystem die geforderte Maximalmenge von 300 g/h dosiert und aufbereitet werden kann. Bezüglich des thermischen Reaktors treten nur dann Probleme auf, wenn lokale Zonen mit zu niedriger Temperatur vorliegen oder die Aktivität

des Hydrolysekatalysators nicht ausreicht.

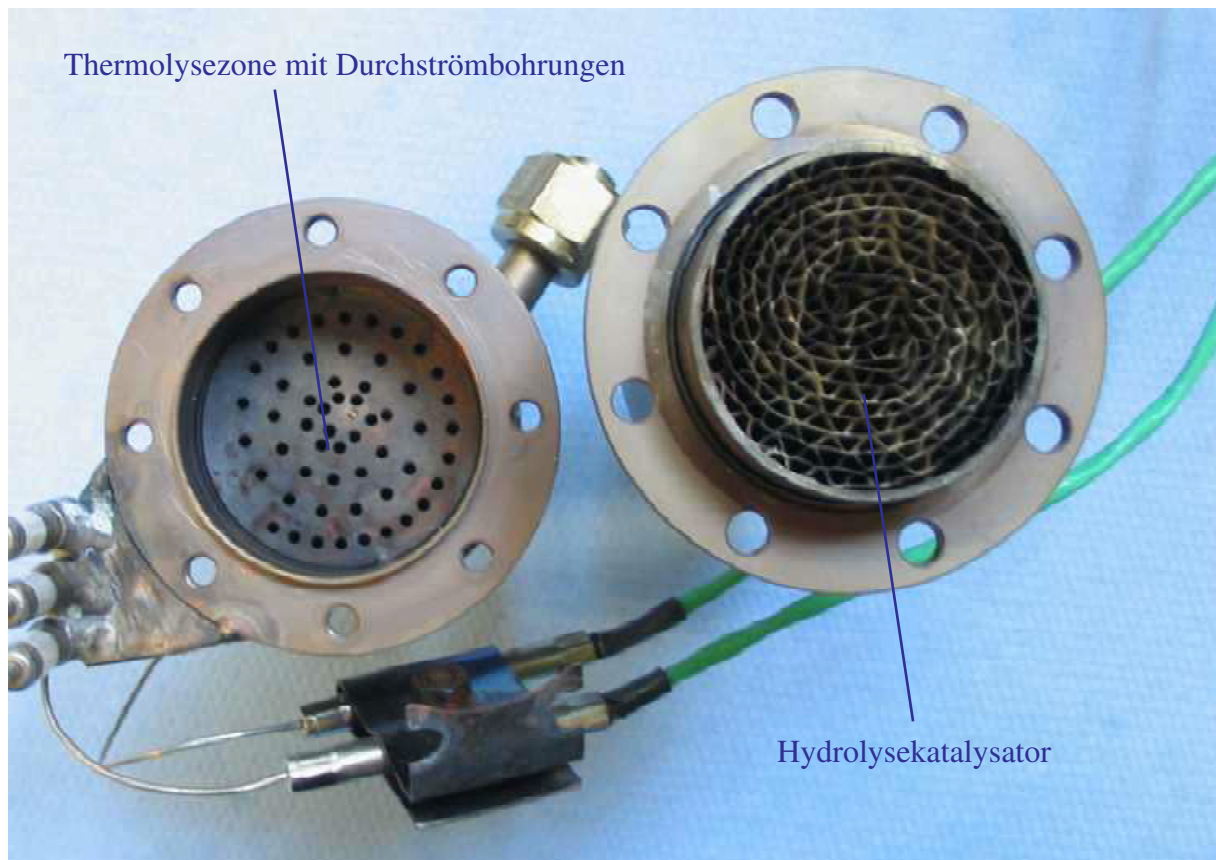


Abbildung 10.32 Reaktor nach 100h-Test

10.10 Zusammenfassung der Versuchsergebnisse

Die Betriebsbereitschaft des thermischen Reaktors wird nach ungefähr 60-80 s erreicht. Die Kriterien hierfür sind, dass die Heizflächentemperatur bei 400 °C und die Temperatur vor dem Hydrolysekatalysator oberhalb von 200 °C liegt. Weiter hat sich bei der Analyse des Aufheizverhaltens gezeigt, dass trotz einer sehr kurzen Abgasteilstromleitung im Bereich der Leitung und der Thermolysezone erhebliche Wärmeverluste auftreten. Da das Temperaturniveau vor der Turbine deutlich über dem nach der Turbine liegt, bietet die Teilstromentnahme vor Turbine eindeutige Vorteile gegenüber der Entnahme nach Turbine.

Im mittleren Lastbereich (1900 1/min; 120 Nm) ist eine Heizleistung in der Größenordnung von 200 W erforderlich, um den thermischen Reaktor auf die geforderte Heizflächentemperatur zu thermostatisieren. Bei einer Harnstoffdosierung mit einem Feedverhältnis von $\alpha = 0,6$ (47 g/h) erhöht sich die Gesamtheizleistung auf 249 W. Dabei entfällt mit 130 W ein Anteil von 52,2 % auf die Aufheizung der Förderluft und ein Anteil von nur 19,7 % auf die thermische Harnstoffzersetzung. Für den MVEG-Test hat sich eine mittlere Heizleistung von 180 W ergeben. Im oberen Lastbereich wird mit Hilfe des Abgasteilstroms ein Wärmestrom in den Reaktor eingeleitet, der einen bedeutenden Beitrag zur Reduzierung der Heizleistung liefert. Auf Grund dieser Tatsache ist die Heizleistung im volllastnahen Bereich unkritisch.

Anhand der durchgeführten NH_3 -Bilanz hat sich gezeigt, dass der eingesetzte Harnstoff im thermischen Reaktor nahezu vollständig zu den Produkten NH_3 und CO_2 reagiert. Im Abgassystem

kann keine Isocyanensäure nachgewiesen werden. Die Funktion des Aufbereitungskonzepts kann allerdings nur mit Hilfe eines sehr aktiven Hydrolysekatalysators gewährleistet werden. In diesem Zusammenhang ist deutlich geworden, dass Katalysatorträger mit Mischerstruktur Vorteile gegenüber Standardträgern bieten, da bei ihnen eine schlechte Isocyanensäure-Wasser-Verteilung innerhalb des Trägers ausgeglichen werden kann. Die durchgeführten α -Variationen deuten allerdings darauf hin, dass ein Teil des Reduktionsmittels im Hydrolysekatalysator oxidiert wird, da der maximale Umsatz und der beginnende Reduktionsmittelschlupf erst bei Feedverhältnissen von $\alpha > 1$ beobachtet wird. Mit einer Oxidationsneigung muss prinzipiell bei Hydrolysekatalysatortemperaturen oberhalb von 300 °C und geringen Raumgeschwindigkeiten gerechnet werden. Diese Eigenschaft kann durch die Einführung eines Korrekturfaktors (Reduktionsmittelaufbereitungswirkungsgrad) kompensiert werden, führt allerdings zu einem geringen Harnstoffmehrerbrauch.

Im Rahmen einer Motor- und einer Labormessung konnte gezeigt werden, dass prinzipiell eine Absenkung der Heizflächentemperatur unter 400 °C möglich ist. Eine signifikante Verschlechterung der Harnstoffaufbereitung, die sich in der Bildung von Polymerisationsprodukten (feste Ablagerungen im Reaktor) äußert, konnte erst unterhalb von 320 °C festgestellt werden. Zur Absicherung, in wie weit die Heizflächentemperatur abgesenkt werden kann, ohne dass die Betriebssicherheit des Systems gefährdet wird, sind noch weiterführende Untersuchungen erforderlich. Festgehalten werden kann, dass in diesem Bereich ein Optimierungspotenzial zur Reduzierung der Heizleistung vorhanden ist.

Trotz des diskontinuierlichen Dosierverfahrens sind die Schwankungen im Feedverhältnis bei der Einzelpelletdosierung im Bereich der Kleinstmengendosierung so gering, dass sie sich nicht negativ auf die Konvertierungscharakteristik auswirken oder zu einem erhöhten NH_3 -Schlupfisiko führen. Bezüglich der thermischen Aufbereitung sind kleine Mengen unkritisch.

Auch die Dosierung und Aufbereitung von großen Harnstoffmengen hat sich als problemlos erwiesen.

Die Dynamik des Gesamtsystems wird im Wesentlichen durch die Dynamik des SCR-Katalysators geprägt. Die Zeit, die vergeht, bis sich eine Dosiermengenänderung in einem geänderten NH_3 -Angebot für den SCR-Katalysator äußert, liegt im Bereich von 1 s. Im für die SCR-Reaktion optimalen Temperaturbereich (360 °C) konnte eine t_{90} -Zeit für den NO_x -Umsatz von 6 s ermittelt werden. Bei einer Abgastemperatur von 220 °C liegt die t_{90} -Zeit bei 245 s. Es wird deutlich, dass das Katalysatorsystem bei niedrigen Temperaturen sehr träge reagiert und das Konvertierungsverhalten stark durch das ausgeprägte NH_3 -Speichervermögen beeinflusst wird.

Bei optimalen Betriebsbedingungen können mit dem System im Bereich der Schlupfgrenze nahezu vollständige Umsätze (>95 %) realisiert werden.

Im Niedertemperaturbereich kann das Umsatzpotenzial des SCR-Katalysators nur bei einem NO_2 -Anteil von idealerweise 50 % ausgeschöpft werden. Bei einer Abgastemperatur von 170 °C und einem NO_2 -Anteil von 44 % sowie einem Feedverhältnis von $\alpha = 1$ wurde ein maximaler Umsatz von ungefähr 70 % erzielt. Es wird deutlich, dass in diesem Temperaturbereich der realisierbare Umsatz sehr stark vom NH_3 -Füllstand im Katalysator abhängt. Der maximale Umsatz wird erst nach 30 min erreicht, wenn der SCR-Katalysator vor Testbeginn kein NH_3 enthält. Im Vergleich zu der Harnstoffaufbereitung im Abgassystem wird bei dem Reaktor der Umsatz nicht durch eine unzureichende Harnstoffzersetzung limitiert.

Vor dem Hintergrund einer möglichen zukünftigen Vollastprüfung konnte mit dem System auch eine ausreichende Vollastaktivität nachgewiesen werden. Bei hohen Abgastemperaturen und Raumgeschwindigkeiten weist die Aufbereitung im thermischen Reaktor Vorteile gegen-

über der Aufbereitung im Abgassystem auf, d.h. es können höhere Umsätze realisiert werden, ohne dass Schlupf auftritt.

Im MVEG-Test liegen die Umsätze bei der vorhandenen Systemkonfiguration am Prüfstand noch unterhalb von 50 %, womit der EURO IV Grenzwert für das Testfahrzeug nicht erfüllt werden konnte. Zusätzlich besteht das Problem, dass der Motor von seinem Emissionsniveau über dem EURO III Grenzwert liegt. Um die Umsätze deutlich anheben zu können, müssen einerseits der NO_2 -Verlauf und andererseits der Temperaturverlauf im Testzyklus optimiert werden. Hierzu sind unter anderem Katalysatorheizmaßnahmen erforderlich. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, das SCR-Katalysatorvolumen zu vergrößern. Als weitere Maßnahme muss die Reduktionsmitteldosierung so angepasst werden, dass immer am Umsatzpotenzial und dem Schlupfrisiko orientiert ein optimaler NH_3 -Füllstand im SCR-Katalysator vorliegt.

Der Vergleich zwischen der Harnstoffaufbereitung im thermischen Reaktor und der im Abgassystem auf der Basis einer stöchiometrischen Reduktionsmitteldosierung im MVEG-Test hat einen eindeutigen Vorteil für das Reaktorkonzept ergeben.

Die Betriebssicherheit des Gesamtsystems konnte im Rahmen des Dauerversuchs nachgewiesen werden. Die dosierte Harnstoffgesamtmenge entspricht bei der gewählten Testprozedur einer Fahrstrecke von nahezu 60.000 km.

11. Fahrzeugapplikation

11.1 Einführung

Im Rahmen des umfangreichen Versuchsprogramms hat sich gezeigt, dass mit dem Gesamtsystem ein Entwicklungsstand erreicht worden ist, der unter den Prüfstandsrandbedingungen einerseits einen störungsfreien Betrieb ermöglicht und andererseits zu beachtlichen NO_x -Konvertierungsgraden führt. In der nächsten Entwicklungsphase wurde nun die Applikation des Systems an einem Versuchsfahrzeug (Audi A8 2,5l TDI) vorgenommen. Da die Randbedingungen in einem Fahrzeug nur bedingt mit denen am Prüfstand vergleichbar sind, können auf diese Weise zusätzliche Erkenntnisse über die Fahrzeugtauglichkeit gewonnen werden. In diesem Zusammenhang spielen insbesondere die folgenden Faktoren eine wichtige Rolle:

- Fahrzeugbeschleunigungen
- Fahrzeugschütterungen
- klimatische Einflüsse (extreme Hitze, Kälte, Luftfeuchte)
- Beanspruchung des elektrischen Bordnetzes durch Zusatzaggregate

Darüberhinaus muss das System an die Bauraumverhältnisse im Fahrzeug angepasst werden. Bei dem Konzept wurde das Ziel verfolgt, die Systemkomponenten so anzuordnen, dass der Innenraum nicht tangiert und das Kofferraumvolumen nicht eingeschränkt wird.

Die Fahrzeugerprobung wurde sowohl auf der Straße als auch auf dem Rollenprüfstand durchgeführt.

11.2 Systemaufbau im Versuchsfahrzeug (Audi A8)

11.2.1 Abgasanlage und Harnstoffaufbereitungsvorrichtung

Analog zum dynamischen Prüfstand wurden neben dem Serienvorkatalysator ($0,5 \text{ dm}^3$) noch zwei weitere Vorkatalysatoren mit jeweils $0,5 \text{ dm}^3$ Volumen eingebaut. Durch diese Maßnahme wird der NO_2 -Anteil im Abgassystem stark angehoben.



Abbildung 11.1 Abgasanlage mit Reduktionsmitteleindüsung und SCR-Katalysator

Der SCR-Katalysator nimmt die Position des serienmäßigen Unterbodenkatalysators ein. Abbildung 11.1 zeigt die Anordnung der Reduktionsmittelzufuhr und des SCR-Katalysators im Abgasstrang. Im Fahrzeug wird mit dem HPSC ein anderer Katalysortyp der Fa. UMICORE eingesetzt als am Motorprüfstand. Gegenüber dem S 11 besitzt der HPSC ein deutlich höheres NH_3 -Speichervermögen und eine bessere Niedertemperaturaktivität.

Die Verteilung des Reduktionsmittels im Abgas wird durch die in Abbildung 11.2 dargestellte Vorrichtung vorgenommen. Durch die einzelnen Röhrrchen wird gewährleistet, dass das Reduktionsmittel relativ unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit des Abgases über einen bestimmten Querschnitt verteilt wird.

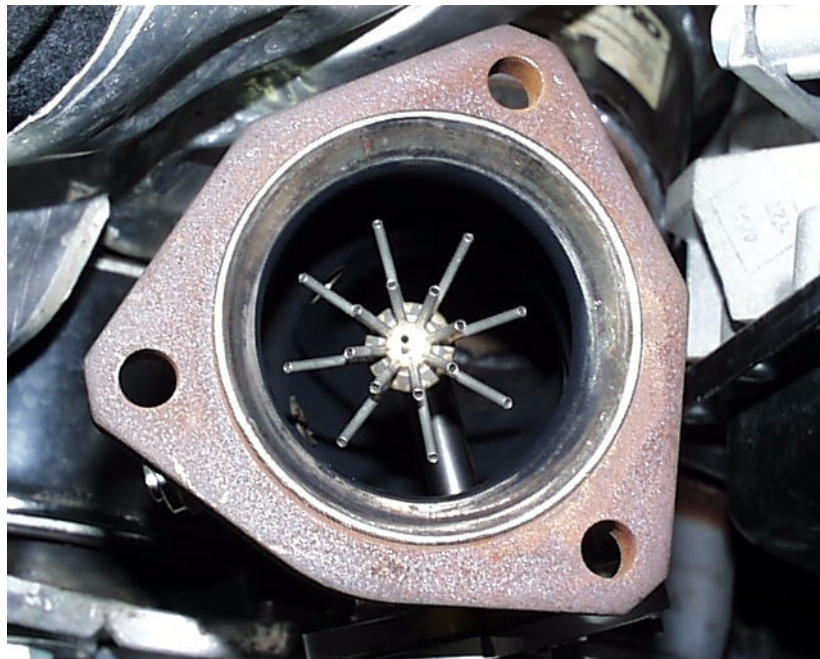


Abbildung 11.2 Vorrichtung zur Verteilung des Reduktionsmittels im Abgassystem

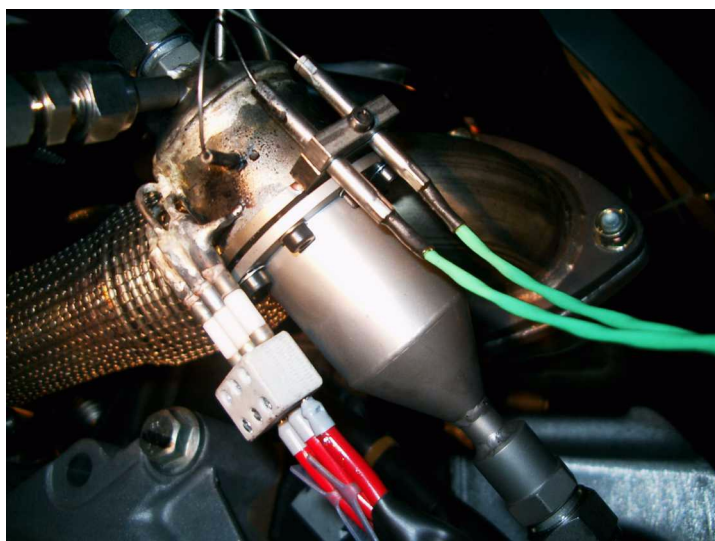


Abbildung 11.3 Thermischer Reaktor

Der thermische Reaktor (Abbildung 11.3) wurde im Motorraum im Bereich des Abgaskrümmers positioniert. Die Abgasteilstromentnahme erfolgt vor der Turbine.

Für die Rollenprüfstandsversuche wurde eine Abgasprobenentnahmestelle im Bereich hinter den Vorkatalysatoren und vor der Reduktionsmitteldosierung und eine weitere hinter dem SCR-Katalysator vorgesehen.

11.2.2 Dosier- und Fördervorrichtung

Der Harnstoffvorratsbehälter mit integriertem Zellenraddosierer wurde in der Reserveradmulde installiert (Abbildung 11.4). Der Vorratsbehälter wurde dabei so konzipiert, dass er im Hohlraum der Felge Platz findet. Die Förderleitung zum thermischen Reaktor wurde durch den Kardantunnel des Fahrzeuges verlegt.



Abbildung 11.4 Vorratsbehälter mit integriertem Zellenraddosierer in der Reserveradmulde

11.2.3 Messdatenerfassung sowie Steuer- und Regelfunktionen

Analog zum Prüfstand wurden die Messdatenerfassung sowie die Steuer- und Regelfunktionen auf Basis der Software LabView und der dazugehörigen Hardware der Firma National Instruments aufgebaut. Im Fahrzeug wird zusätzlich eine CAN-Bus Karte eingesetzt, die einen Zugriff auf die folgenden CAN-Daten des Fahrzeuges ermöglicht:

- NO_x -Sensor für Rohemissionen
- NO_x -Sensor für Emissionen nach SCR-Katalysator
- Geschwindigkeit
- Drehzahl
- Pedalwert

Die beiden NO_x -Sensoren der Firma NGK wurden nachträglich eingebaut. Der eine Sensor ist zwischen dem Serienkatalysator und den beiden zusätzlichen Vorkatalysatoren und der andere hinter dem SCR-Katalysator positioniert. Der NO_x -Sensor hinter dem SCR-Katalysator dient zur Berechnung des NO_x -Umsatzes.

Der Luftmassenstrom wird als Analogsignal vom fahrzeuginternen Luftmassenmesser abgegriffen. Da der Kraftstoffmassenstrom nicht als Signal zur Verfügung steht, wird der Abgas-

massenstrom näherungsweise mit dem Luftmassenstrom gleichgesetzt.

Der zu dosierende Harnstoffmassenstrom wird auf Basis des Luftmassenstroms, des NO_x -Sensorsignals vor dem SCR-Katalysators und des vorgegebenen Feedverhältnisses bestimmt und in eine Drehzahl für den Zellenraddosierer umgerechnet. Die Ansteuerung des Schrittmotors erfolgt über die serielle Schnittstelle des PC's in Kombination mit einer entsprechenden Schrittmotorsteuerung.

Die Abgastemperaturen werden mit Hilfe von Thermoelementen an folgenden Messstellen erfasst:

- hinter Serienvorkatalysator
- vor SCR-Katalysator
- hinter SCR-Katalysator

Die Heizflächentemperaturen für den Kegel und den Boden des thermischen Reaktors werden mittels Thermoelementen gemessen und getrennt geregelt. Die Leistungsschaltung erfolgt über Halbleiterrelais. Zusätzlich wird noch die Temperatur hinter dem Hydrolysekatalysator erfasst.

Um ungewünschte Betriebszustände zu vermeiden, die zu Funktionsstörungen und System Schäden führen können, wurden in das System einige Sicherheitsfunktionen integriert:

- Die Harnstoffdosierung ist nur möglich, wenn die Heizflächentemperatur über $350\text{ }^\circ\text{C}$ liegt.
- Die Harnstoffdosierung wird in Schubabschaltungsphasen deaktiviert (Pedalwert 0), da hier kein Wasser für die Hydrolyse in den Reaktor eingeleitet wird. Diese Maßnahme ist erforderlich, da nicht sichergestellt werden kann, dass der NO_x -Sensor den Wert 0 ppm liefert.
- Um ein Durchbrennen der Heizleiter zu verhindern, wird bei Heizflächentemperaturen oberhalb von $450\text{ }^\circ\text{C}$ die Stromzufuhr unterbrochen. Über diese Maßnahme wird ein Dauerheizen, das z.B. beim Ausfallen des Rechners auftreten kann, ausgeschlossen.

Für die Rollenprüfstandsversuche sind an der Messdatenerfassung Eingänge für zwei CLD's und das PSI-Gerät vorgesehen.

11.3 Fahrzeugerprobung

11.3.1 Erprobung auf der Straße

Anhand der Straßenerprobung können wesentliche Erkenntnisse über die Fahrzeugtauglichkeit des Gesamtsystems gewonnen werden.

Zunächst wurde mit dem Fahrzeug eine Autobahnfahrt bei einer konstanten Geschwindigkeit von 125 km/h durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 11.5 dargestellt.

Anhand der Gaspedalstellung können einerseits die Schubabschaltungsphasen und andererseits die Steigungs- und Gefälleabschnitte der Fahrstrecke entnommen werden. Das Temperaturniveau des SCR-Katalysators liegt bei $300\text{ }^\circ\text{C}$. In den Bereichen, in denen die NO_x -Sensoren eine Konzentration von 550 ppm anzeigen, befinden sie sich auf Grund einer Beschleunigungsphase am Ende ihres Messbereichs oder in einer Aufheizphase. Deswegen können diese Phasen nicht zur Bewertung des NO_x -Umsatzes herangezogen werden.

Bei dem Test wurde mit einem Feedverhältnis von $\alpha = 0,6$ dosiert. Während den Schubabschaltungsphasen beträgt der Harnstoffmassenstrom 0 g/h und während den beiden Beschleunigungsphasen von 100 km/h auf 120 km/h erreicht er Spitzenwerte von 110 g/h . Der erzielte

NO_x-Umsatz liegt zwischen 50 % und 60 % und der Harnstoffverbrauch bei 4,6 g.

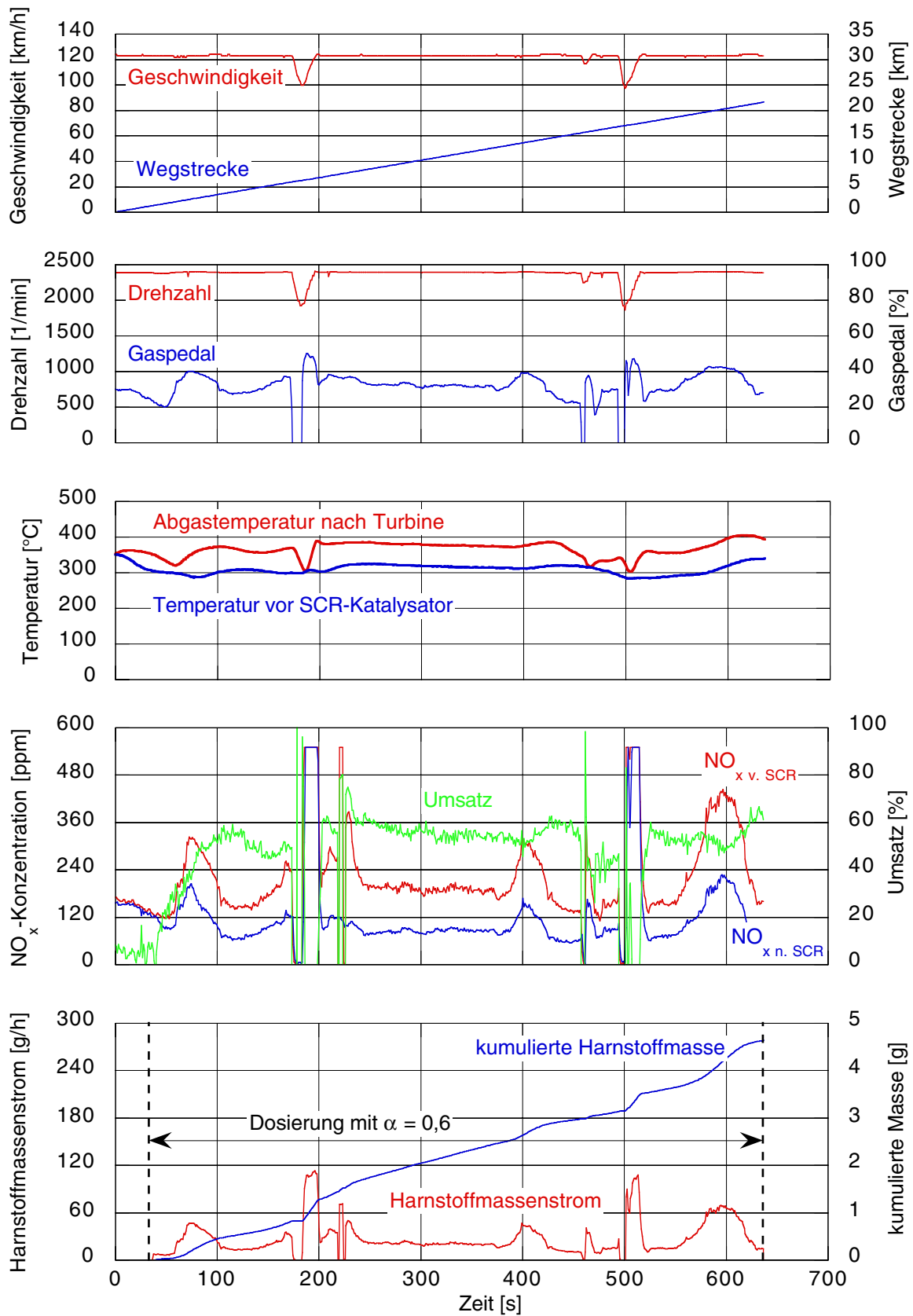


Abbildung 11.5 Autobahnfahrt bei 125 km/h

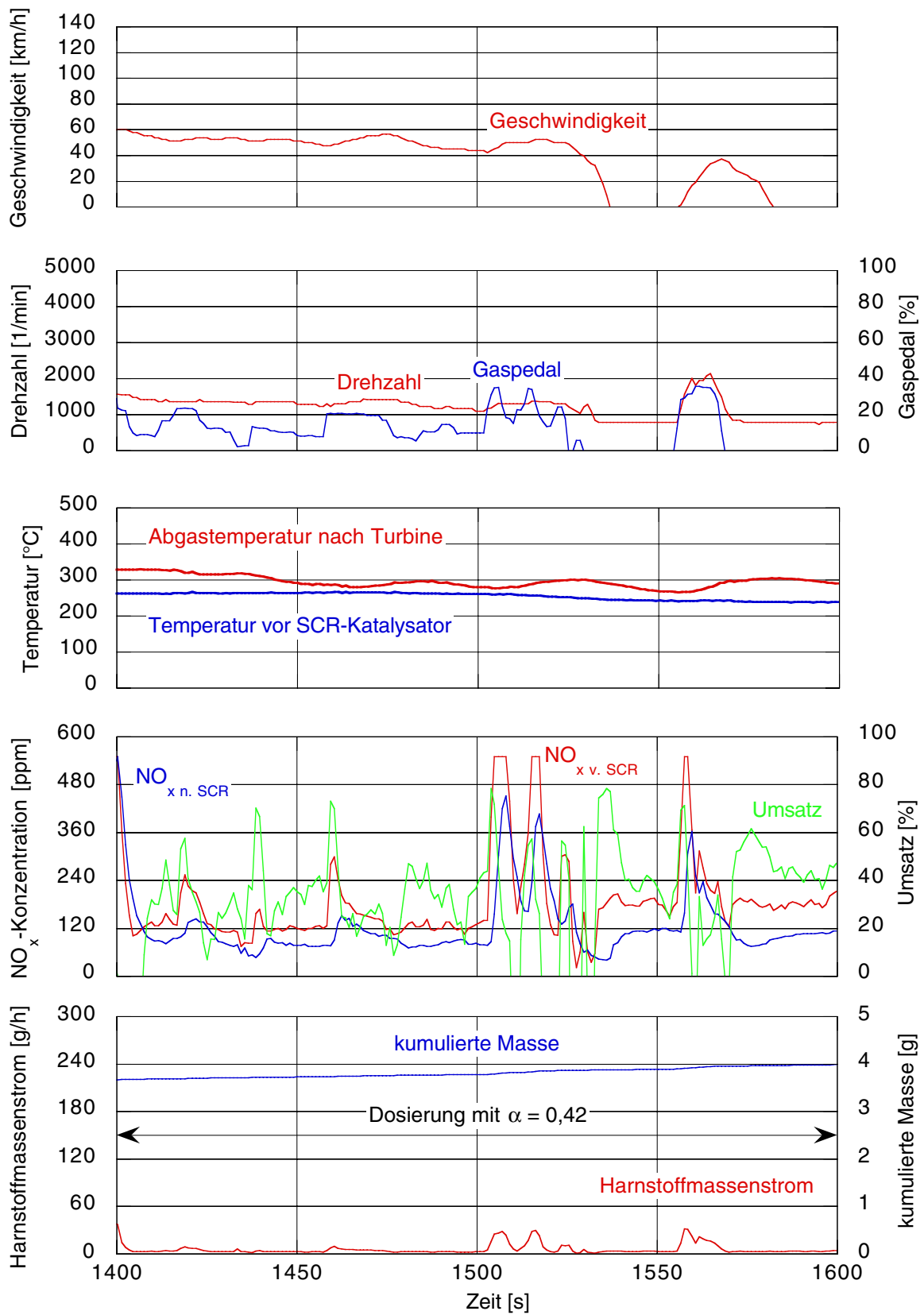


Abbildung 11.6 Testausschnitt einer Stadtfahrphase

Zusätzlich wird das Systemverhalten im Rahmen einer Stadtfahrt (Abbildung 11.6) bewertet. Der betrachtete Testausschnitt gliedert sich in die folgenden Phasen:

- Konstantfahrt mit 50 km/h
- Leerlauf
- kurze Beschleunigungs- und anschließende Verzögerungsphase
- Leerlauf

Es fällt auf, dass das Temperaturniveau vor dem SCR-Katalysator im realen Fahrbetrieb bei betriebswarmem Fahrzeug deutlich höher liegt als in einem vergleichbaren Geschwindigkeitsbereich des MVEG-Tests.

Die Reduktionsmitteldosierung erfolgte während des gesamten Testes mit einem konstanten Feedverhältnis von $\alpha = 0,42$. Durch das NH_3 -Speicherverhalten des SCR-Katalysators können im dynamischen Fahrbetrieb auch zeitweise NO_x -Umsätze erzielt werden, die über dem theoretischen Umsatz liegen. Dieses Verhalten zeigt sich besonders deutlich zu Beginn der beiden Leerlaufphasen, da hier einerseits die Raumgeschwindigkeit sehr niedrig und andererseits NH_3 im Katalysator gespeichert ist. Im weiteren Verlauf der Leerlaufphasen wird dann das theoretische Umsatzniveau erreicht.

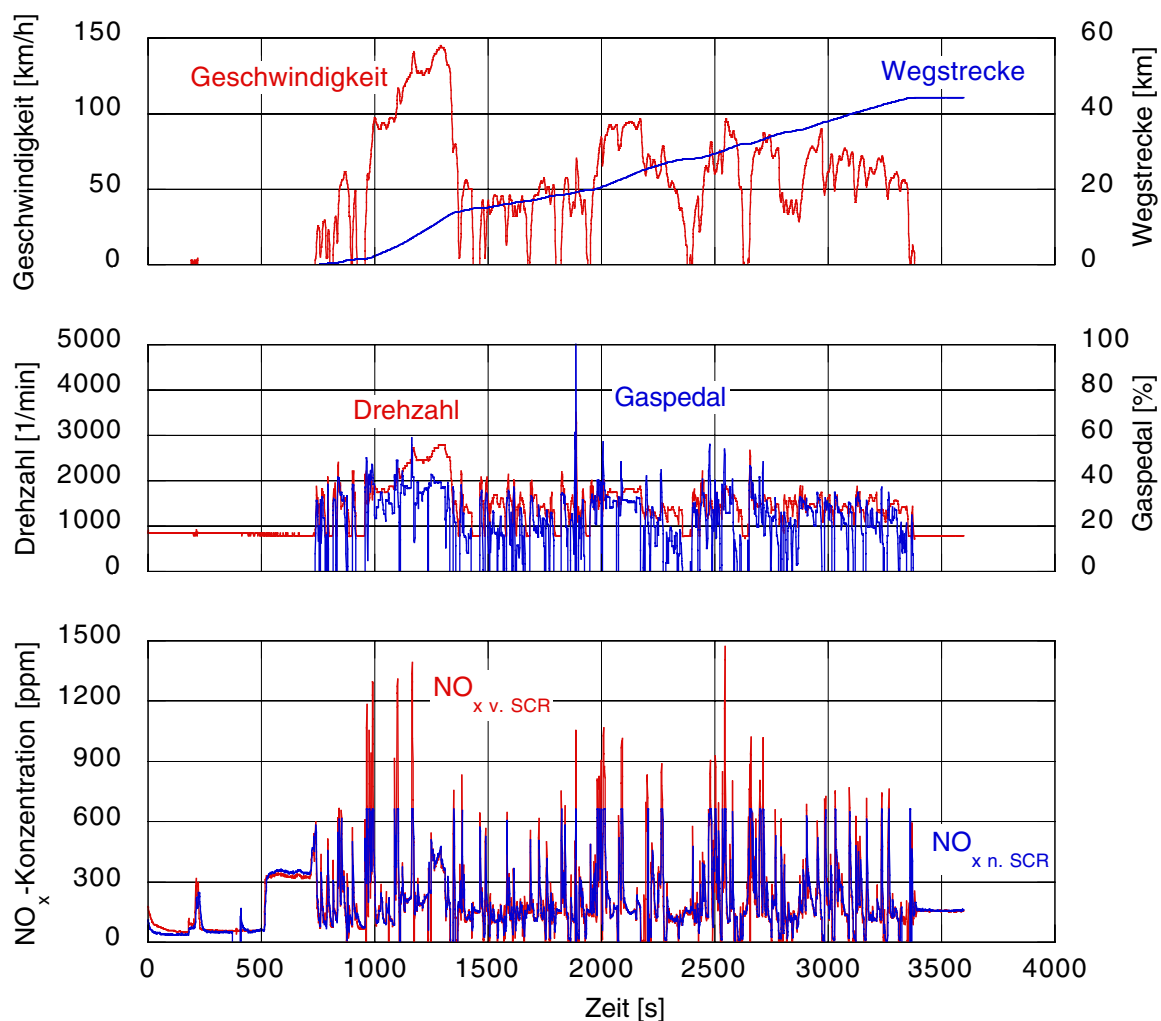


Abbildung 11.7 Erprobung des NO_x -Sensors mit einem Messbereich bis 1500 ppm

Da sich bei den Fahrversuchen gezeigt hat, dass der Messbereich (550 ppm) der eingesetzten NO_x -Sensoren nicht ausreicht, wurde der für die Berechnung des zu dosierenden Harnstoffmassenstroms relevante Sensor vor dem Katalysator durch einen mit einem Messbereich bis 1500 ppm ersetzt. Zur Erprobung des Sensors wurde eine repräsentative Testfahrt durchgeführt, die Stadt-, Überland- und Autobahnanteile beinhaltet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 11.7 dargestellt. Wie sich zeigt, liegen die NO_x -Emissionen des Fahrzeugs im Messbereich des Sensors, womit jetzt auch eine exakte Harnstoffdosierung im oberen Lastbereich möglich ist.

11.3.2 Erprobung auf dem Rollenprüfstand

Zur Steigerung der Aktivität des Systems, wurde das SCR-Katalysatorvolumen (Typ HPSC) von 2,45 l auf 3,68 l angehoben. Durch diese Maßnahme wird einerseits die Raumgeschwindigkeit reduziert und andererseits das NH_3 -Speichervermögen erhöht. Das zusätzliche Volumen kann unter anderem auch als Puffer betrachtet werden, d.h. es können höhere NH_3 -Beladungen realisiert werden, ohne dass dadurch das Schlupfrisiko deutlich ansteigt.

Um auszuloten, welche Testumsätze mit der Systemkonfiguration in dem Versuchsfahrzeug möglich sind, wurde eine Dosierstrategie gewählt, die gemessen an den NO_x -Emissionen und dem Umsatzpotenzial eine Harnstoffüberdosierung darstellt. Da das Umsatzniveau bei niedrigen Abgastemperaturen stark von der NH_3 -Beladung im Katalysator abhängt, wurde zunächst 180 s lang mit einem Feedverhältnis von $\alpha = 5$ dosiert. Im weiteren Testverlauf wurde das Feedverhältnis auf $\alpha = 1$ reduziert. Dieses Dosierprofil ist möglich, ohne dass Schlupf auftritt, da der verwendete Katalysator über ein enormes NH_3 -Speichervermögen verfügt.

Die Testergebnisse sind in Abbildung 11.8 dargestellt. Zunächst fällt auf, dass bei dem Versuchsfahrzeug das Abgastemperaturniveau höher liegt als bei dem Prüfstandsmotor (Abbildung 10.27). Dieser Sachverhalt kann zum Teil auf das Automatikgetriebe zurückgeführt werden.

Durch die höhere Temperatur setzt die NO_2 -Produktion bereits nach ungefähr 180 s ein. Darüberhinaus bricht der NO_2 -Anteil in den Beschleunigungsphasen kaum ein. Nach 400 s ist ein nahezu konstantes NO_2 -Niveau von 40 % erreicht.

Der sehr günstige NO_2 -Verlauf spiegelt sich unmittelbar in der NO_x -Konvertierungscharakteristik wider. Auch hier zeigt sich, dass der Umsatz in den Beschleunigungsphasen nur geringfügig zurückgeht. Nach 400 s wird ein Umsatzniveau von ungefähr 75 % erreicht. Die Testergebnisse sind in Tabelle 11.1 aufgeführt.

Tabelle 11.1 : NO_x -Umsatz im MVEG-Test

ECE [%]	EUDC [%]	Gesamt [%]
41,3	75,5	55,7

Der ECE-Umsatz wird durch die sehr hohen NO_x -Emissionen in der Startphase des Tests stark geschmälert. Auf Grund dieser Tatsache und der sehr hohen Rohemission von 0,76 g/km wird der EURO IV Grenzwert nicht erreicht. Wie sich gezeigt hat, wird die hohe Rohemission teilweise durch den thermischen Reaktor verursacht, da es sich um einen zusätzlichen Verbraucher im Bordnetz handelt, d.h. die Lichtmaschine wird stärker belastet.

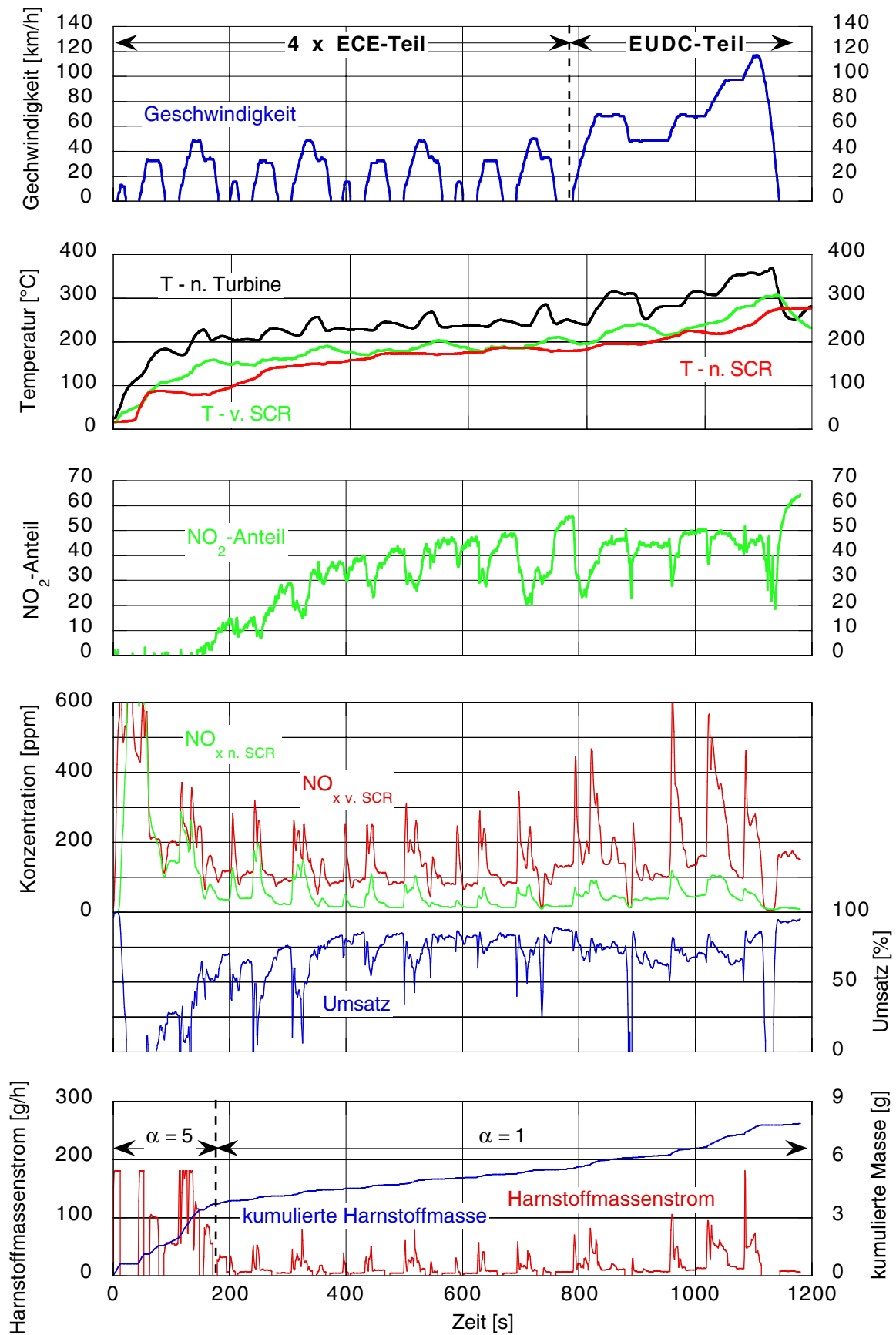


Abbildung 11.8 MVEG-Test auf dem Rollenprüfstand

Es hat sich allerdings gezeigt, dass der Testumsatz auf über 60 % angehoben werden kann, wenn der Test mit vorkonditioniertem Katalysator gefahren wird, d.h. zu Testbeginn ist bereits eine bestimmte NH_3 -Menge im Katalysator gespeichert. Unter dieser Voraussetzung wird der EURO IV Grenzwert erfüllt.

11.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Zunächst kann festgehalten werden, dass das Fahrverhalten des Fahrzeuges nicht durch die Abgasteilstromentnahme vor der Turbine und die elektrische Leistungsaufnahme des thermischen Reaktors beeinflusst wird. In diesem Zusammenhang ist es auch eine wichtige Erkenntnis, dass der elektrische Leistungsbedarf des Gesamtsystems mit der serienmäßigen Lichtmaschine abgedeckt werden kann. Bei extremen Beschleunigungen und sehr hohen Geschwindigkeiten hat sich gezeigt, dass die verwendete Förderluftpumpe zum Harnstofftransport an die Grenzen ihrer Leistungsfähigkeit stößt.

Im Rahmen der bisher durchgeführten Straßenerprobung konnte die Funktionsweise des Systems im realen Fahrbetrieb nachgewiesen werden.

Im MVEG-Test haben sich bei dem Fahrzeug die Verhältnisse bezüglich des Temperaturniveaus und des NO_x -Verlaufs deutlich besser dargestellt als bei der Prüfstandskonfiguration. Hieraus resultiert direkt ein höherer NO_x -Umsatz. Trotzdem wird bei den Tests, die mit leerem Katalysator beginnen, der EURO IV Grenzwert noch nicht erreicht, da das Fahrzeug in der Startphase, wo das Katalysatorsystem noch nicht aktiv ist, sehr hohe Emissionen aufweist. Zusätzlich liegen die NO_x -Rohemissionen mit 0,76 g/km bereits deutlich über dem EURO III Grenzwert von 0,5 g/km. Bezüglich der Reduktionsmitteldosierung wurde das NH_3 -Speicherungsvermögen des SCR-Katalysators ausgeschöpft, d.h. durch das NH_3 -Angebot wird der Testumsatz nicht limitiert.

Wenn die Tests mit vorkonditioniertem Katalysator gefahren werden, sind Umsätze von über 60 % realisierbar, d.h. der EURO IV Grenzwert wird erfüllt.

Das Konvertierungspotenzial des Harnstoff-SCR-Katalysatorsystems lässt sich steigern, wenn im Rahmen einer Gesamtfahrzeugapplikation der Motor und die Komponenten des Abgasnachbehandlungssystems aufeinander abgestimmt werden. Dabei müssen insbesondere durch motorische Maßnahmen (z.B. Anhebung der Abgastemperatur) optimale Randbedingungen für das Katalysatorsystem geschaffen werden.

12. Zusammenfassung und Ausblick

Die SCR-Katalysatortechnologie ist ein geeigneter Ansatz, um die Stickoxidemissionen von Kraftfahrzeugen zu reduzieren. Für die selektive katalytische Reduktion der Stickoxide zu den Produktstoffen Stickstoff und Wasser wird das Reduktionsmittel Ammoniak benötigt. Auf Grund der sehr toxischen Eigenschaften von Ammoniak ist die Mitführung im Kraftfahrzeug aus sicherheitsrelevanten Aspekten nur mit einem erheblichen technischen Aufwand möglich. Alternativ können als Reduktionsmittel ammoniakabspaltende Substanzen (z.B. Harnstoff, Ammoniumcarbamat) eingesetzt werden. Harnstoff ist ein völlig unbedenklicher Stoff. Er ist das Endprodukt des Proteinstoffwechsels und wird in der Landwirtschaft im großen Rahmen als Kunstdünger eingesetzt. Aus diesem Grund wird derzeit das Reduktionsmittel Harnstoff für den mobilen Einsatz favorisiert. Der Hauptnachteil der Technologie gegenüber alternativen Konzepten (z.B. NO_x -Adsorber) ist in der Tatsache zu sehen, dass ein zusätzlicher Betriebsstoff erforderlich ist.

Da durch das Bestreben, den Kraftstoffverbrauch von Pkw's mit Dieselmotorenantrieb zu reduzieren und damit die Effizienz der Motoren zu steigern, das Abgastemperaturniveau immer weiter absinkt, werden die Randbedingungen für Abgasnachbehandlungsmaßnahmen zunehmend schwieriger. Im Gegenzug steigen bei einer verbrauchsoptimierten Motorauslegung die bezüglich der Abgasnachbehandlung besonders kritischen Stickoxidemissionen der Dieselmotoren an.

Im Hinblick auf die Erfüllung der zukünftigen Abgasgrenzwerte muss das Augenmerk insbesondere auf eine Steigerung der Niedertemperaturaktivität gerichtet werden. In diesem Zusammenhang können zwei umsatzlimitierende Einflussfaktoren identifiziert werden. Einerseits ist es von zentraler Bedeutung, dass im Abgas ein entsprechender NO_2 -Anteil von idealerweise ca. 50 % vorliegt. Da im Rahmen der motorischen Verbrennung fast ausschließlich NO gebildet wird, ist dies durch einen auf das Gesamtsystem abgestimmten Vorkatalysator möglich. Andererseits muss zur Realisierung von hohen Umsätzen ein ausreichender NH_3 -Füllstand im Katalysator vorhanden sein. In diesem Zusammenhang wird deutlich, dass Aufbereitungssysteme, bei denen Ammoniak durch die thermische Zersetzung von Harnstoff im Abgassystem generiert wird, systembedingte Probleme haben, da das Abgastemperaturniveau zeitweise sehr gering ist.

Bei den „traditionellen“ Reduktionsmittelaufbereitungssystemen, die die Abgaswärme zur Zersetzung des Harnstoffs ausnutzen, wird der Harnstoff entweder in Form einer wässrigen Lösung oder in Pulverform direkt vor dem SCR-Katalysator in das Abgassystem eingebracht. Der zudosierte Harnstoff wird im Abgas in zwei Reaktionsschritten (Thermolyse, Hydrolyse) thermisch zersetzt, wobei die Abgastemperatur einen entscheidenden Einfluss auf die Harnstoffzersetzungskinetik besitzt. Bei der Thermolyse entstehen aus dem Harnstoff die Produkte Ammoniak und Isocyanensäure, wobei die Isocyanensäure mit Wasser bei der Hydrolyse zu Ammoniak und Kohlendioxid reagiert. Thermogravimetrische Untersuchungen haben gezeigt, dass die Harnstoffzersetzung bei ungefähr 150 °C beginnt und dass ab einer Temperatur von 400 °C ausschließlich gasförmige Reaktionsprodukte gebildet werden. Prinzipiell kann die Thermolyse bereits vor dem Katalysator stattfinden, wogegen die Hydrolyse erst im SCR-Katalysator mit einer nennenswerten Geschwindigkeit abläuft, d.h. es kommt zu einer verspäteten Ammoniakfreisetzung im Katalysator. Aus den genannten Gründen sind insbesondere die Betriebsbereiche mit niedrigen Abgastemperaturen und hohen Raumgeschwindigkeiten als kritisch zu betrachten, da sich hier die Harnstoffzersetzung problematisch gestaltet. Im volllastnahen Bereich wird der Umsatz ebenfalls limitiert und es kommt zu Harnstoff-, Ammoniak- und Isocyanäureschlupf.

Wie Versuchsergebnisse demonstrieren, kann die Gesamtperformance von SCR-Katalysatorsy-

stemmen verbessert werden, wenn statt Harnstoff gasförmiges Ammoniak in das Abgassystem eingebracht wird, da so der komplette Harnstoffzersetzungsmechanismus entfällt. Dem in dieser Arbeit untersuchten Verfahren zur thermischen Trockenharnstoffzersetzung lag deshalb die Überlegung zu Grunde, den Harnstoffzersetzungsprozess vom Abgassystem zu entkoppeln und in einem externen elektrisch beheizten Reaktor zu realisieren. Ein solches System besitzt den entscheidenden Vorteil, dass die Zersetzungstemperatur und die Verweilzeit für die Reaktion so eingestellt werden können, dass unabhängig vom aktuellen Motorbetriebspunkt immer eine optimale Harnstoffzersetzung gewährleistet wird. Aus den Bruttoumsatzgleichungen für die beiden Reaktionen geht hervor, dass ohne eine Zufuhr von Wasser in den Reaktor nur die Thermolyse ablaufen kann, d.h. es entsteht ein Gemisch aus Ammoniak und Isocyanäure. Aus diesem Grund wird Wasser, das aus dem Verbrennungsprozess des Motors stammt, mit Hilfe eines Abgasteilstroms in den Reaktor eingeleitet. Eine Abschätzung zeigt, dass zu diesem Zweck ein Teilstrom in der Größenordnung von 1 % erforderlich ist. Da die Geschwindigkeit der Hydrolysereaktion in der Gasphase sehr gering ist, wurde der elektrisch beheizten Thermolysezone ein Hydrolysekatalysator nachgeschaltet. Die selektive Reaktion der Isocyanäure zu den Produktstoffen Ammoniak und Kohlendioxid ist für die Funktion des Harnstoffaufbereitungssystems von entscheidender Bedeutung, da ansonsten aus der sehr reaktiven Isocyanäure Polymerisationsprodukte gebildet werden, die zu festen Ablagerungen im System führen. Darüber hinaus hat sich im Rahmen des Entwicklungsprozesses gezeigt, dass die Thermolysezone so gestaltet sein muss, dass der Harnstoff in keinem Fall mit unbeheizten Flächen in Berührung kommen kann. Auf der Grundlage der Ergebnisse von thermogravimetrischen Versuchen wurde eine Heizflächentemperatur von 400 °C gewählt. Bei diesem System entstehen dann idealerweise ausschließlich die Produkte Ammoniak und Kohlendioxid, die mit Hilfe des Abgasteilstroms, der unter anderem auch als Trägergasstrom fungiert, in das Abgassystem eingeleitet werden. Von daher ist es mit einem System vergleichbar, bei dem gasförmiges Ammoniak dosiert wird.

Der Harnstoff wird dem Reaktor in Form von Pellets in einem Größenspektrum von 1,8-2 mm zugeführt. Die Dosierung der Pellets erfolgt mit Hilfe eines Zellenraddosierers. Der Transport vom Dosierer zum Reaktor wird mittels Förderluft durch eine Leitung realisiert.

Trockener Harnstoff bietet bezüglich der Masse und des Volumens Vorteile gegenüber der wässrigen Harnstofflösung. Darüber hinaus ist eine uneingeschränkte Wintertauglichkeit gewährleistet.

Zur Abschätzung des Heizleistungsbedarfs des thermischen Reaktors wurde eine ausführliche theoretische Betrachtung durchgeführt. Die Gesamtleistung gliedert sich in den Anteil für die Harnstoffthermolyse und die Anteile zum Aufheizen des Abgasteil- und des Förderluftstroms. In den Kennfeldbereichen, in denen die Temperatur des Abgasteilstroms über der Heizflächentemperatur liegt, wird ein Wärmestrom in den Reaktor eingeleitet, d.h. der Teilstrom liefert einen Beitrag zur Reduzierung der Heizleistung. Für den betrachteten Beispielmotor OM 611 hat sich auf der Basis einer stöchiometrischen Reduktionsmitteldosierung im gesamten Motorkennfeld eine maximale Gesamtheizleistung von ungefähr 400 W ergeben. Gemessen an der Gesamtleistung ist in weiten Kennfeldbereichen die Heizleistung von 153 W zum Aufheizen der Förderluft sehr hoch. Für den MVEG-Test hat sich eine Heizleistung von ca. 170 W ergeben. Bei der Heizleistungsberechnung wurden keine Wärmeverluste berücksichtigt.

Das Gesamtsystem wurde im Rahmen eines umfangreichen Versuchsprogramms am Motorprüfstand getestet.

Die Betriebsbereitschaft des Reaktors, die durch eine Heizflächentemperatur von 400 °C und eine Temperatur vor dem Hydrolysekatalysator oberhalb von 200 °C gekennzeichnet ist, wird

nach 60-80 s erzielt. Im MVEG-Test liegt die mittlere gemessene Heizleistung im Bereich von 180 W. Am Beispiel eines mittleren Lastpunktes (1900 1/min; 120 Nm) wurde eine Heizleistung von 200 W bestimmt, um den Reaktor auf 400 °C zu thermostatisieren. Von dieser Leistung entfallen 130 W auf das Aufheizen der Förderluft.

Anhand einer NO_x -Umsatz- und NH_3 -Bilanz konnte gezeigt werden, dass der Harnstoff im Reaktor in die gewünschten Produkte NH_3 und CO_2 überführt wird. In diesem Zusammenhang ist deutlich geworden, dass die Aktivität des Hydrolysekatalysators ein wesentlicher Faktor für die Systemfunktion ist, da sich ansonsten aus der Isocyanensäure unerwünschte Polymerisationsprodukte bilden. Diese Ablagerungsprodukte führen schon nach kurzen Betriebszeiten zu Systemausfällen. Bezüglich der Hydrolyseaktivität bieten Katalysatoren mit Mischerstruktur Vorteile gegenüber Standardträgern. Im Rahmen von α -Variationen hat sich gezeigt, dass im Hydrolysekatalysator offensichtlich eine geringe NH_3 -Menge oxidiert wird. Mit einer Oxidationsneigung muss bei diesen Katalysatoren insbesondere bei Temperaturen oberhalb von 300 °C und geringen Raumgeschwindigkeiten gerechnet werden.

Mit dem Gesamtsystem werden sowohl bei kleinen als auch bei großen Dosiermengen gute Konvertierungsergebnisse erzielt. Unter optimalen Randbedingungen sind im Bereich der NH_3 -Schlupfgrenze NO_x -Umsätze >95 % realisierbar. Insbesondere bei niedrigen Abgastemperaturen werden die Vorteile gegenüber der „klassischen“ Flüssigdosierung deutlich.

Die Dynamik des Gesamtsystems wird im Wesentlichen durch die Dynamik des Katalysatorsystems, die wiederum stark von der Abgastemperatur abhängt, bestimmt. Eine Dosiermengenänderung äußert sich ungefähr nach 1 s in einem geänderten NH_3 -Angebot für den SCR-Katalysator.

Bei den Tests, die mit leerem Katalysator gestartet wurden, konnten die erforderlichen Testumsätze im MVEG-Zyklus nicht realisiert werden. Das Problem ist, dass der Motor (Seriendatenstand) noch nicht auf die Bedürfnisse des Abgasnachbehandlungssystems abgestimmt ist. Im Rahmen einer Gesamtsystemapplikation müssen demnach durch motorische Maßnahmen die entsprechenden Randbedingungen für das Abgasnachbehandlungssystem geschaffen werden. Zur Aktivitätssteigerung müssen vor allem die Abgastemperatur angehoben und der NO_2 -Verlauf im Zyklus optimiert werden. Der NO_2 -Anteil kann durch die Katalysatorposition, das Katalysatorvolumen und durch die Beladung an aktiver Masse beeinflusst werden. Als weitere Maßnahme kann das SCR-Katalysatorvolumen vergrößert werden. Zusätzlich muss die Dosierstrategie so optimiert werden, dass am Umsatz und Schlupfrisiko orientiert immer ein optimaler NH_3 -Füllstand im Katalysator vorliegt.

Die Betriebssicherheit des Gesamtsystems konnte durch einen 100 h-Dauertest nachgewiesen werden.

Das Gesamtsystem wurde an einem Versuchsfahrzeug (Audi A8) appliziert. Dabei hat sich gezeigt, dass das Fahrverhalten nicht durch die Abgasteilstromentnahme vor Turbine beeinflusst wird. Eine weitere wichtige Erkenntnis ist, dass der Leistungsbedarf des thermischen Reaktors durch die serienmäßige Lichtmaschine abgedeckt werden kann. Im Rahmen des bisherigen Testprogramms konnte die Systemfunktion nachgewiesen werden. Bezüglich des MVEG-Tests gestalten sich die Randbedingungen (Temperatur- und NO_2 -Verlauf im Zyklus) günstiger als auf dem Prüfstand. Nach 400 s wird im Zyklus ein nahezu konstantes Umsatzniveau von 75 % erzielt. Zur Erfüllung der zukünftigen Emissionsstandards sind beim Fahrzeug ebenfalls die bereits diskutierten Optimierungsmaßnahmen erforderlich. Es hat sich allerdings gezeigt, dass die EURO IV Grenzwerte bei Tests, die mit vorkonditioniertem Katalysator gefahren werden, erreicht werden.

Bei dem thermischen Reaktor ist auf dem Gebiet der Heizleistungsreduzierung noch Optimierungspotenzial vorhanden. Da der Reaktor bereits doppelwandig ausgeführt ist, sind im Bereich der Wärmeverluste keine wesentlichen Verbesserungsmöglichkeiten zu erwarten. Erste Untersuchungsergebnisse deuten allerdings darauf hin, dass es möglich ist, die Heizflächentemperatur - von derzeit 400 °C - abzusenken. Wie sich zusätzlich herauskristallisiert hat, entfällt ein sehr großer Heizleistungsbedarf auf das Aufheizen der Förderluft. Damit die Betriebssicherheit der Förderung nicht eingeschränkt wird, sind Förderluftvolumenströme in der momentanen Größenordnung erforderlich. Aus diesem Grund sind hier Ansätze vorstellbar, bei denen ein Teil der Förderluft vor dem Eintritt in den thermischen Reaktor ausgekoppelt wird.

13. Anhang

13.1 Katalysator Kenngrößen

Katalysatorvolumen V_K

Das Katalysatorvolumen eines monolithischen Trägers entspricht dem Volumen der Katalysatorwände, also dem reinen Katalysatorvolumen.

Lückenvolumen V_L

Darunter wird das Volumen aller freien Strömungskanäle bzw. Zellen eines monolithischen Katalysators verstanden.

Reaktorvolumen V_R

Es ist das Volumen, das durch die äußeren Abmessungen des Trägermaterials begrenzt wird.

$$V_R = V_K + V_L \quad \text{Gleichung 13.1}$$

Konvertierungsgrad K

Der Konvertierungsgrad ist ein Maß für die Reduktion einer Schadstoffkomponente im Abgas.

$$K = \frac{\text{Emission}_{\text{vor Kat}} - \text{Emission}_{\text{nach Kat}}}{\text{Emission}_{\text{vor Kat}}} \cdot 100\% \quad \text{Gleichung 13.2}$$

Die Größe wird auch als Umsatz bezeichnet.

Ansringtemperatur T_A

Die Ansringtemperatur ist die Temperatur, bei der ein Konvertierungsgrad von 50 % erreicht wird. Diese Größe wird auch als Light-Off bezeichnet.

Raumgeschwindigkeit RG^0

Mittels der Raumgeschwindigkeit können unterschiedliche Belastungen von Katalysatoren miteinander verglichen werden. Sie ist als Quotient aus dem Abgasvolumenstrom bei Normbedingungen ($p^0 = 1013 \text{ mbar}$; $T^0 = 273,15 \text{ K}$) und dem Reaktorvolumen definiert.

$$RG^0 = \frac{\dot{V}_{\text{Abgas}}^0}{V_R} \quad \left[\frac{1}{h} \right] \quad \text{Gleichung 13.3}$$

Verweilzeit t_V

Die Verweilzeit ist die Zeit, in der sich der Abgasstrom im Katalysator befindet.

$$t_V = \frac{V_R}{\dot{V}_{\text{Abgas}}^0} \quad [h] \quad \text{Gleichung 13.4}$$

Flächengeschwindigkeit FG^0

Die Flächengeschwindigkeit ist eine Funktion des Abgasvolumenstroms, des Katalysatorvolumens und der spezifischen Oberfläche, die vom Katalysatortyp und der Anzahl der Zellen abhängt:

$$FG^0 = \frac{\dot{V}_{\text{Abgas}}^0}{V_K \cdot S_m} \quad \left[\frac{m}{h} \right] \quad \text{Gleichung 13.5}$$

Feedverhältnis α

Das Feedverhältnis spielt bei dem SCR-Verfahren eine Rolle. Es gibt das Verhältnis zwischen der eingebrachten Reduktionsmittelmenge und der Stickoxidmenge im Abgas an. Am Beispiel von Ammoniak NH_3 kann die folgende Gleichung formuliert werden:

$$\alpha = \frac{n_{NH_3}}{n_{NO_x, \text{vor SCR}}} = \frac{\dot{m}_{NH_3} \cdot M_{\text{Abgas}}}{r_{NO_x} \cdot \dot{m}_{\text{Abgas}} \cdot M_{NH_3}} \quad \text{Gleichung 13.6}$$

Selektivitätsverhältnis β

Diese Größe beschreibt das Verhältnis von der eingesetzten Reduktionsmittelmenge zu der umgesetzten Stickoxidmenge.

$$\beta = \frac{n_{NH_3}}{n_{NO_x, \text{vor SCR}} - n_{NO_x, \text{nach SCR}}} \quad \text{Gleichung 13.7}$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung 13.2 und Gleichung 13.6 ergibt sich für die NO_x -Konvertierung der folgende Zusammenhang:

$$K_{NO_x} = \frac{\alpha}{\beta} \quad \text{Gleichung 13.8}$$

13.2 Berechnungsgrundlagen

13.2.1 Theoretische Zusammensetzung des gasförmigen Reaktionsprodukts

Edukte

Der Reaktion wird Harnstoff und Wasser mit den Molzahlen $n_{(NH_2)_2CO, 1}$ und $n_{H_2O, 1}$ zugeführt, so dass für die Gesamt molzahl gilt:

$$n_{\text{Gesamt}, 1} = n_{(NH_2)_2CO, 1} + n_{H_2O, 1} \quad \text{Gleichung 13.9}$$

Für die Molanteile gelten die folgenden Ausdrücke:

$$x_{(NH_2)_2CO,1} = \frac{n_{(NH_2)_2CO,1}}{n_{(NH_2)_2CO,1} + n_{H_2O,1}} \quad \text{Gleichung 13.10}$$

$$x_{H_2O,1} = \frac{n_{H_2O,1}}{n_{(NH_2)_2CO,1} + n_{H_2O,1}} \quad \text{Gleichung 13.11}$$

Durch Umformen der Gleichung für den Harnstoffmassenanteil

$$\begin{aligned} \xi_{(NH_2)_2CO,1} &= \frac{x_{(NH_2)_2CO,1} \cdot M_{(NH_2)_2CO}}{x_{(NH_2)_2CO,1} \cdot M_{(NH_2)_2CO} + x_{H_2O,1} \cdot M_{H_2O}} & \text{Gleichung 13.12} \\ &= \frac{x_{(NH_2)_2CO,1} \cdot M_{(NH_2)_2CO}}{x_{(NH_2)_2CO,1} \cdot M_{(NH_2)_2CO} + (1 - x_{(NH_2)_2CO,1}) \cdot M_{H_2O}} \end{aligned}$$

ergeben sich die Molanteile der Edukte in Abhängigkeit vom Harnstoffmassenanteil:

$$x_{(NH_2)_2CO,1} = \frac{\xi_{(NH_2)_2CO,1} \cdot M_{H_2O}}{(1 - \xi_{(NH_2)_2CO,1}) \cdot M_{(NH_2)_2CO} + \xi_{(NH_2)_2CO,1} \cdot M_{H_2O}} \quad \text{Gleichung 13.13}$$

$$x_{H_2O,1} = \frac{(1 - \xi_{(NH_2)_2CO,1}) \cdot M_{(NH_2)_2CO}}{(1 - \xi_{(NH_2)_2CO,1}) \cdot M_{(NH_2)_2CO} + \xi_{(NH_2)_2CO,1} \cdot M_{H_2O}} \quad \text{Gleichung 13.14}$$

Aus der Stöchiometrie der Reaktionsgleichung ergibt sich ein Harnstoffmassenanteil von 76,9 %.

$$\begin{aligned} \xi_{(NH_2)_2CO} &= \frac{60,05 \text{ kg Harnstoff}}{60,05 \text{ kg Harnstoff} + 18,02 \text{ kg Wasser}} & \text{Gleichung 13.15} \\ &= 0,769 \frac{\text{kg Harnstoff}}{\text{kg Gemisch}} = 76,9\% \end{aligned}$$

Für die weitere Betrachtung ist eine Fallunterscheidung erforderlich.

Produkte ($0 \leq \xi_{(NH_2)_2CO,1} \leq 0,769$)

In diesem Bereich enthält das gasförmige Reaktionsprodukt Ammoniak, Kohlendioxid und Wasser, wobei hier auch der stöchiometrische Fall (Harnstoffmassenanteil 76,9%) enthalten ist, bei dem das Reaktionsprodukt nur aus Ammoniak und Kohlendioxid besteht. Für die Beziehungen der Molzahlen zwischen den Produkten und Edukten gilt:

$$n_{NH_3,2} = 2n_{(NH_2)_2CO,1} \quad \text{Gleichung 13.16}$$

$$n_{CO_2,2} = n_{(NH_2)_2CO,1} \quad \text{Gleichung 13.17}$$

$$n_{H_2O,2} = n_{H_2O,1} - n_{(NH_2)_2CO,1} \quad \text{Gleichung 13.18}$$

$$n_{\text{Gesamt},2} = n_{NH_3,2} + n_{CO_2,2} + n_{H_2O,2} = 2n_{(NH_2)_2CO,1} + n_{H_2O,1} \quad \text{Gleichung 13.19}$$

Damit berechnen sich die Mol- bzw. Raumanteile der Produkte zu:

$$x_{NH_3,2} = \frac{2n_{(NH_2)_2CO,1}}{2n_{(NH_2)_2CO,1} + n_{H_2O,1}} = \frac{2x_{(NH_2)_2CO,1}}{x_{(NH_2)_2CO,1} + 1} \quad \text{Gleichung 13.20}$$

$$x_{CO_2,2} = \frac{n_{(NH_2)_2CO,1}}{2n_{(NH_2)_2CO,1} + n_{H_2O,1}} = \frac{x_{(NH_2)_2CO,1}}{x_{(NH_2)_2CO,1} + 1} \quad \text{Gleichung 13.21}$$

$$x_{H_2O,2} = \frac{n_{H_2O,1} - n_{(NH_2)_2CO,1}}{2n_{(NH_2)_2CO,1} + n_{H_2O,1}} = \frac{1 - 2x_{(NH_2)_2CO,1}}{x_{(NH_2)_2CO,1} + 1} \quad \text{Gleichung 13.22}$$

Produkte ($0,769 < \xi_{(NH_2)_2CO,1} \leq 1$)

In diesem Bereich enthält das gasförmige Reaktionsprodukt Ammoniak, Kohlendioxid und Iso-cyansäure. Für die Beziehungen der Molzahlen zwischen den Produkten und Edukten gilt:

$$n_{NH_3,2} = n_{(NH_2)_2CO,1} + n_{H_2O,1} \quad \text{Gleichung 13.23}$$

$$n_{CO_2,2} = n_{H_2O,1} \quad \text{Gleichung 13.24}$$

$$n_{HNCO,2} = n_{(NH_2)_2CO,1} - n_{H_2O,1} \quad \text{Gleichung 13.25}$$

$$n_{\text{Gesamt},2} = n_{NH_3,2} + n_{CO_2,2} + n_{HNCO,2} = 2n_{(NH_2)_2CO,1} + n_{H_2O,1} \quad \text{Gleichung 13.26}$$

Damit berechnen sich die Mol- bzw. Raumanteile der Produkte zu:

$$x_{NH_3,2} = \frac{n_{(NH_2)_2CO,1} + n_{H_2O,1}}{2n_{(NH_2)_2CO,1} + n_{H_2O,1}} = \frac{1}{x_{(NH_2)_2CO,1} + 1} \quad \text{Gleichung 13.27}$$

$$x_{CO_2,2} = \frac{n_{H_2O,1}}{2n_{(NH_2)_2CO,1} + n_{H_2O,1}} = \frac{1 - x_{(NH_2)_2CO,1}}{x_{(NH_2)_2CO,1} + 1} \quad \text{Gleichung 13.28}$$

$$x_{HNCO,2} = \frac{n_{(NH_2)_2CO,1} - n_{H_2O,1}}{2n_{(NH_2)_2CO,1} + n_{H_2O,1}} = \frac{2x_{(NH_2)_2CO,1} - 1}{x_{(NH_2)_2CO,1} + 1} \quad \text{Gleichung 13.29}$$

Zur Bestimmung der Massenströme der Produktstoffe werden die Beziehungen

$$m_i = n_i \cdot M_i \quad \text{Gleichung 13.30}$$

$$\frac{\dot{m}_{(NH_2)_2CO}}{\dot{m}_{\text{Gemisch}}} = \xi_{(NH_2)_2CO} \quad \text{Gleichung 13.31}$$

$$\frac{\dot{m}_{H_2O}}{\dot{m}_{\text{Gemisch}}} = 1 - \xi_{(NH_2)_2CO} \quad \text{Gleichung 13.32}$$

in die entsprechenden Molzahlbilanzen eingesetzt.

Produkte ($0 \leq \xi_{(NH_2)_2CO} \leq 0,769$)

Auf Basis von Gleichung 13.20, Gleichung 13.21 und Gleichung 13.22 ergeben sich für die Massenströme der Reaktionsprodukte die aufgeführten Beziehungen:

$$\dot{m}_{NH_3} = \frac{2 \cdot M_{NH_3}}{M_{(NH_2)_2CO}} \cdot \xi_{(NH_2)_2CO} \cdot \dot{m}_{\text{Gemisch}} \quad \text{Gleichung 13.33}$$

$$\dot{m}_{CO_2} = \frac{M_{CO_2}}{M_{(NH_2)_2CO}} \cdot \xi_{(NH_2)_2CO} \cdot \dot{m}_{\text{Gemisch}} \quad \text{Gleichung 13.34}$$

$$\dot{m}_{H_2O} = \left((1 - \xi_{(NH_2)_2CO}) - \frac{M_{H_2O}}{M_{(NH_2)_2CO}} \cdot \xi_{(NH_2)_2CO} \right) \cdot \dot{m}_{\text{Gemisch}} \quad \text{Gleichung 13.35}$$

Produkte ($0,769 < \xi_{(NH_2)_2CO} \leq 1$)

Hier ergeben sich die Massenströme der Produktstoffe auf der Grundlage von Gleichung 13.27, Gleichung 13.28 und Gleichung 13.29.

$$\dot{m}_{NH_3} = \left(\frac{M_{NH_3}}{M_{(NH_2)_2CO}} \cdot \xi_{(NH_2)_2CO} + \frac{M_{NH_3}}{M_{H_2O}} \cdot (1 - \xi_{(NH_2)_2CO}) \right) \cdot \dot{m}_{\text{Gemisch}} \quad \text{Gleichung 13.36}$$

$$\dot{m}_{CO_2} = \frac{M_{CO_2}}{M_{H_2O}} \cdot (1 - \xi_{(NH_2)_2CO}) \cdot \dot{m}_{\text{Gemisch}} \quad \text{Gleichung 13.37}$$

$$\dot{m}_{HNCO} = \left(\frac{M_{HNCO}}{M_{(NH_2)_2CO}} \cdot \xi_{(NH_2)_2CO} + \frac{M_{HNCO}}{M_{H_2O}} \cdot (1 - \xi_{(NH_2)_2CO}) \right) \cdot \dot{m}_{\text{Gemisch}} \quad \text{Gleichung 13.38}$$

13.2.2 Berechnung des Heizleistungsbedarfs

Die auf 1 mol Harnstoff bezogene Lösungswärme bei 25 °C kann durch die folgende Gleichung [1] bestimmt werden:

$$\frac{\Delta H_L}{n_{(NH_2)_2CO}} = (3656,308 - 83,9082 \cdot m + 5,54228 \cdot m^2 - 0,24071 \cdot m^3 + 0,00449022 \cdot m^4) \cdot 4,168 \quad [\text{J/mol Harnstoff}] \quad \text{Gleichung 13.39}$$

$$m = \frac{\xi_{(NH_2)_2CO}}{1 - \xi_{(NH_2)_2CO}} \cdot \frac{1}{M_{(NH_2)_2CO}} \quad \text{Gleichung 13.40}$$

Im Folgenden werden die Reaktionsenthalpien auf 1 mol Harnstoff bezogen:

$$\frac{\Delta H}{n_{(NH_2)_2CO}} = \frac{1}{n_{(NH_2)_2CO}} \cdot ((\sum n_i \cdot h_{m,i})_{\text{Produkte}} - (\sum n_j \cdot h_{m,j})_{\text{Edukte}}) \quad \text{Gleichung 13.41}$$

Bei der Thermolyse (Gleichung 5.3) von Harnstoff bei T_1 ergibt sich der Wert:

$$\frac{\Delta H_{T1}}{n_{(NH_2)_2CO}} = h_{m,NH_3}(T_1) + h_{m,HNCO}(T_1) - h_{m,(NH_2)_2CO}(T_1) \quad \text{Gleichung 13.42}$$

Für das Aufheizen des Thermolyseprodukts von T_1 auf T_2 ist die folgende auf 1 mol Harnstoff bezogene Wärme erforderlich, die durch die in Gleichung 13.43 angegebene Enthalpieänderung beschrieben wird:

$$\frac{\Delta H_{T2}}{n_{(NH_2)_2CO}} = h_{m,NH_3}(T_2) + h_{m,HNCO}(T_2) - h_{m,NH_3}(T_1) - h_{m,HNCO}(T_1) \quad \text{Gleichung 13.43}$$

Aus Gleichung 13.42 und Gleichung 13.43 folgt:

$$\frac{\Delta H_T}{n_{(NH_2)_2CO}} = \frac{\Delta H_{T1}}{n_{(NH_2)_2CO}} + \frac{\Delta H_{T2}}{n_{(NH_2)_2CO}} \quad \text{Gleichung 13.44}$$

Mit Hilfe der Stoffwerte ergeben sich in Abhängigkeit von der Temperatur T_2 die in Abbildung 13.1 dargestellten auf 1 mol Harnstoff bezogenen Wärmen. Bei der Thermolyse handelt es sich um eine endotherme Reaktion.

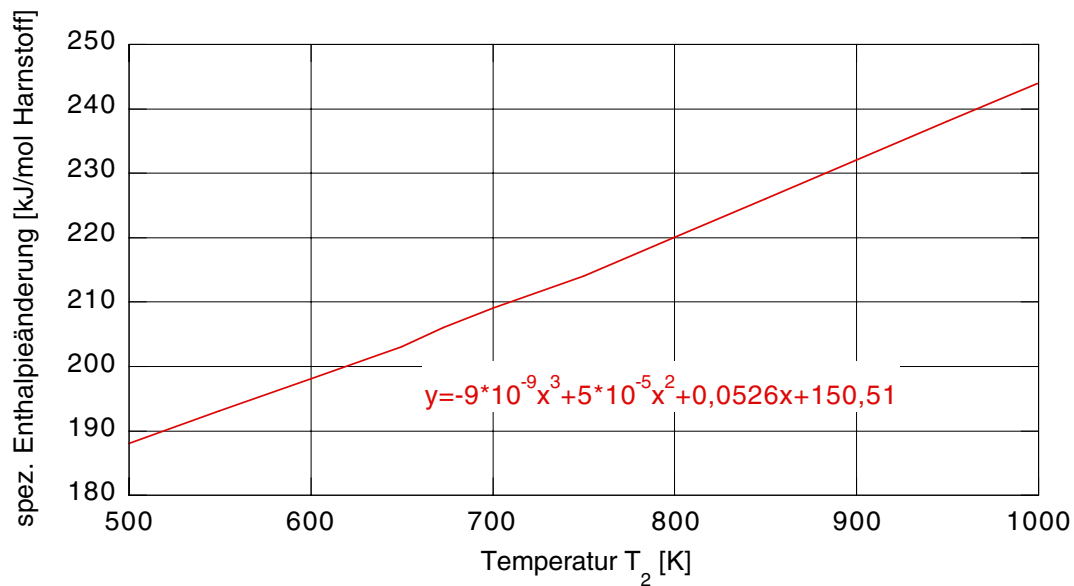


Abbildung 13.1 Auf 1 mol Harnstoff bezogener Wärmebedarf für die Thermolyse bei einer Anfangstemperatur von 300 K und einer Endtemperatur von T_2

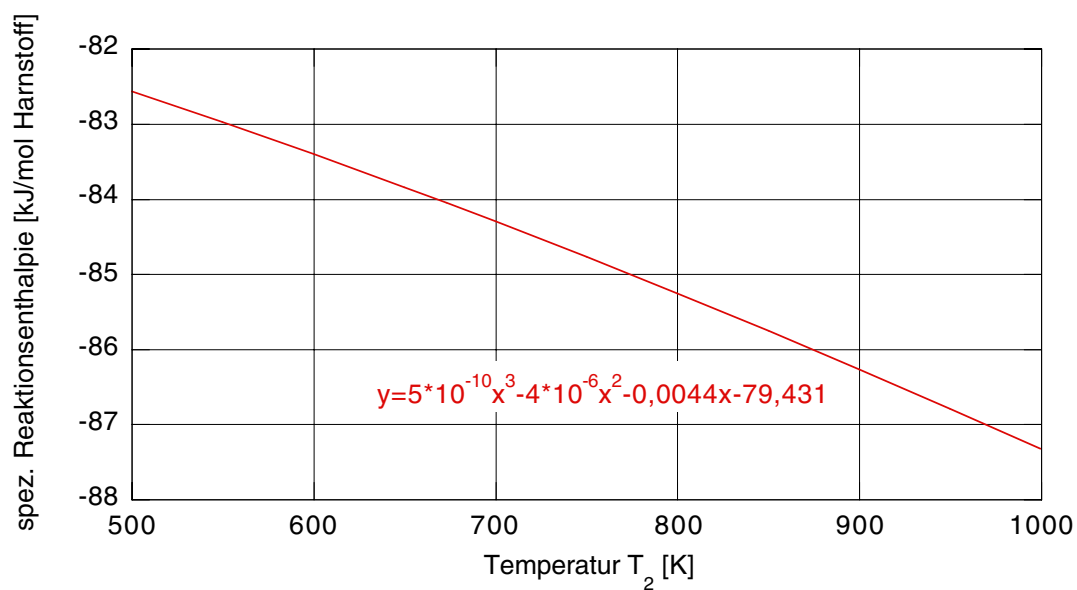


Abbildung 13.2 Auf 1 mol Harnstoff bezogene Reaktionsenthalpie für die Hydrolyse (Gleichung 13.45) mit gasförmigem Wasser bei einer Temperatur von T_2

Die auf 1 mol Harnstoff bezogene Reaktionsenthalpie für die Hydrolyse (Gleichung 5.4) bei T_2 lautet im Bereich $0 \leq \xi_{(NH_2)_2CO} \leq 0,769$

$$\frac{\Delta H_H}{n_{(NH_2)_2CO}} = h_{m, NH_3}(T_2) + h_{m, CO_2}(T_2) - h_{m, H_2O}(T_2) - h_{m, H_2CO}(T_2) \quad \text{Gleichung 13.45}$$

und im Bereich $0,769 < \xi_{(NH_2)_2CO} < 1$

$$\frac{\Delta H_{H^*}}{n_{(NH_2)_2CO}} = \frac{\Delta H_H}{n_{(NH_2)_2CO}} \cdot \frac{n_{H_2O}}{n_{(NH_2)_2CO}} = \frac{\Delta H_H}{n_{(NH_2)_2CO}} \cdot \frac{M_{(NH_2)_2CO}}{M_{H_2O}} \cdot \frac{1 - \xi_{(NH_2)_2CO}}{\xi_{(NH_2)_2CO}} \quad \text{Gleichung 13.46}$$

Die Berechnungsergebnisse nach Gleichung 13.45 können für die entsprechende Temperatur T_2 Abbildung 13.2 entnommen werden. Die Hydrolyse ist eine exotherme Reaktion.

Für die Thermohydrolyse gilt im Bereich $0 \leq \xi_{(NH_2)_2CO} \leq 0,769$

$$\frac{\Delta H_{T+H}}{n_{(NH_2)_2CO}} = \frac{\Delta H_T}{n_{(NH_2)_2CO}} + \frac{\Delta H_H}{n_{(NH_2)_2CO}} \quad \text{Gleichung 13.47}$$

sowie im Bereich $0,769 < \xi_{(NH_2)_2CO} < 1$

$$\frac{\Delta H_{T+H^*}}{n_{(NH_2)_2CO}} = \frac{\Delta H_T}{n_{(NH_2)_2CO}} + \frac{\Delta H_{H^*}}{n_{(NH_2)_2CO}} \quad \text{Gleichung 13.48}$$

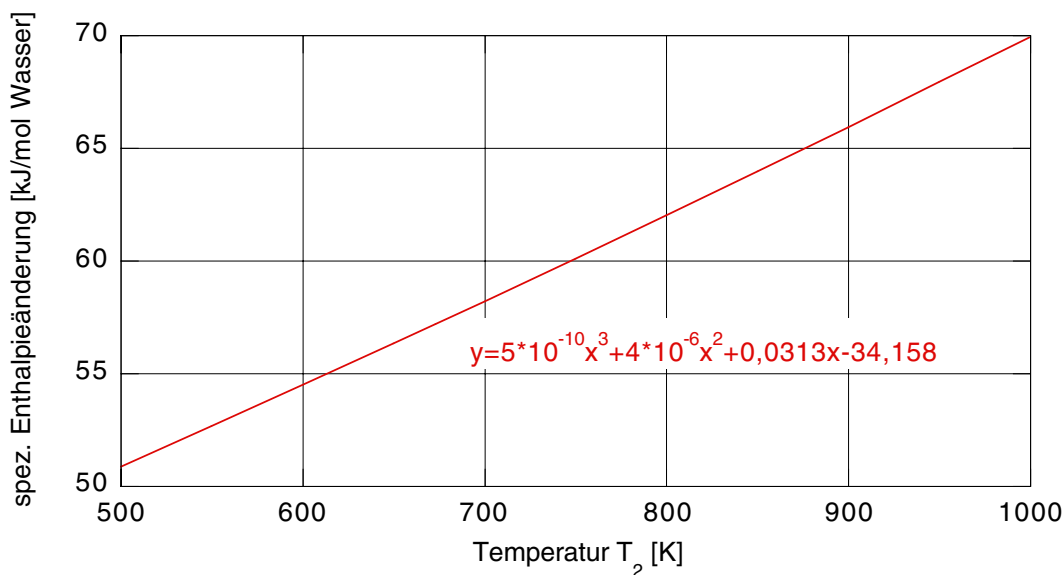


Abbildung 13.3 Auf 1 mol Wasser bezogener Wärmebedarf für die Verdampfung von Wasser bei 300 K und die Erwärmung des gasförmigen Wassers auf eine Endtemperatur von T_2

Für die Verdampfung des Wassers bei T_1 und Erwärmung von T_1 auf T_2 ergibt sich die folgende Enthalpieänderung, die in Form von Wärme zugeführt wird:

$$\Delta h_{m, H_2O} = \Delta h_{m, v}(T_1) + h_{m, H_2O}(T_2) - h_{m, H_2O}(T_1) \quad \text{Gleichung 13.49}$$

In Abhängigkeit von der Temperatur T_2 können mit Hilfe der Stoffwerte die in Abbildung 13.3 dargestellten, auf 1 mol Wasser bezogenen Wärmen berechnet werden.

Der Wert wird mit der im Gemisch enthaltenen Wassermenge gewichtet und auf 1 mol Harnstoff bezogen:

$$\frac{\Delta H_{H_2O}}{n_{(NH_2)_2CO}} = \Delta h_{m,H_2O} \cdot \frac{n_{H_2O}}{n_{(NH_2)_2CO}} = \Delta h_{m,H_2O} \cdot \frac{M_{(NH_2)_2CO}}{M_{H_2O}} \cdot \frac{1 - \xi_{(NH_2)_2CO}}{\xi_{(NH_2)_2CO}} \quad \text{Gleichung 13.50}$$

Bei der Thermolyse eines Harnstoff-Wasser-Gemisches setzt sich die auf 1 mol Harnstoff bezogene Wärme aus den folgenden Beträgen zusammen:

$$\frac{\Delta H_{\text{Thermolyse}}}{n_{(NH_2)_2CO}} = \frac{\Delta H_L}{n_{(NH_2)_2CO}} + \frac{\Delta H_T}{n_{(NH_2)_2CO}} + \frac{\Delta H_{H_2O}}{n_{(NH_2)_2CO}} \quad \text{Gleichung 13.51}$$

Für die Thermohydrolyse eines Harnstoff-Wasser-Gemisches gilt im Bereich $0 \leq \xi_{(NH_2)_2CO} \leq 0,769$ die Beziehung

$$\frac{\Delta H_{\text{Thermohydrolyse}}}{n_{(NH_2)_2CO}} = \frac{\Delta H_L}{n_{(NH_2)_2CO}} + \frac{\Delta H_{T+H}}{n_{(NH_2)_2CO}} + \frac{\Delta H_{H_2O}}{n_{(NH_2)_2CO}} \quad \text{Gleichung 13.52}$$

und im Bereich $0,769 < \xi_{(NH_2)_2CO} < 1$

$$\frac{\Delta H_{\text{Thermohydrolyse}}}{n_{(NH_2)_2CO}} = \frac{\Delta H_L}{n_{(NH_2)_2CO}} + \frac{\Delta H_{T+H^*}}{n_{(NH_2)_2CO}} + \frac{\Delta H_{H_2O}}{n_{(NH_2)_2CO}} \quad \text{Gleichung 13.53}$$

Einen Sonderfall stellt die Thermohydrolyse von trockenem Harnstoff dar, wenn davon ausgegangen wird, dass das für die Hydrolyse erforderliche Wasser bei T_2 aus dem Abgas bezogen wird:

$$\frac{\Delta H_{\text{Thermohydrolyse}}}{n_{(NH_2)_2CO}} = \frac{\Delta H_{T+H}}{n_{(NH_2)_2CO}} \quad \text{Gleichung 13.54}$$

Die Werte werden für die Diagrammdarstellung auf 1 kg Harnstoff bezogen:

$$\frac{\Delta H_i}{m_{(NH_2)_2CO}} = \frac{\Delta H_i}{n_{(NH_2)_2CO}} \cdot \frac{1}{M_{(NH_2)_2CO}} \quad \text{Gleichung 13.55}$$

13.2.3 Bestimmung der im Reduktionsmittel gespeicherten NH_3 -Masse

Harnstoff-Wasser-Gemische

Auf der Gewichtsbasis ergibt sich auf der Grundlage von Gleichung 13.33 für die im Reduktionsmittel gespeicherte NH_3 -Masse

$$\frac{m_{\text{NH}_3}}{m_{\text{Reduktionsmittel}}} = \frac{34,06 \text{ kg NH}_3}{60,05 \text{ kg (NH}_2)_2\text{CO}} \cdot \xi_{(\text{NH}_2)_2\text{CO}} \quad \text{Gleichung 13.56}$$

Gültigkeitsbereich: $0 < \xi_{(\text{NH}_2)_2\text{CO}} \leq 0,769$

Auf der Volumenbasis ergibt sich für die im Reduktionsmittel gespeicherte NH_3 -Masse

$$\frac{m_{\text{NH}_3}}{V_{\text{Reduktionsmittel}}} = \frac{34,06 \text{ kg NH}_3}{60,05 \text{ kg (NH}_2)_2\text{CO}} \cdot \xi_{(\text{NH}_2)_2\text{CO}} \cdot \rho_{\text{Reduktionsmittel}} \quad \text{Gleichung 13.57}$$

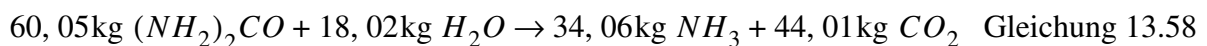
Gültigkeitsbereich: $0 < \xi_{(\text{NH}_2)_2\text{CO}} \leq 0,769$

Tabelle 13.1 : Berechnungsergebnisse

$\xi_{(\text{NH}_2)_2\text{CO}}$	$\rho_{\text{Reduktionsmittel}}$ [kg/l]	$\frac{m_{\text{NH}_3}}{m_{\text{Reduktionsmittel}}}$ [kg NH_3 /kg RM]	$\frac{m_{\text{NH}_3}}{V_{\text{Reduktionsmittel}}}$ [kg NH_3 /l RM]
0,325	1,090	0,1843	0,2009
0,769	1,186	0,4363	0,5175

Trockener Harnstoff

Für die Zersetzung von trockenem Harnstoff gilt die folgende Bruttoumsatzgleichung, wobei das für die Hydrolyse erforderliche Wasser durch das Abgas zur Verfügung gestellt wird:



Auf der Gewichtsbasis ergibt sich für die im Harnstoff gespeicherte NH_3 -Masse

$$\frac{m_{\text{NH}_3}}{m_{(\text{NH}_2)_2\text{CO}}} = \frac{34,06 \text{ kg NH}_3}{60,05 \text{ kg (NH}_2)_2\text{CO}} = 0,5672 \frac{\text{kg NH}_3}{\text{kg (NH}_2)_2\text{CO}} \quad \text{Gleichung 13.59}$$

Auf der Volumenbasis ergibt sich für die im Harnstoff gespeicherte NH_3 -Masse

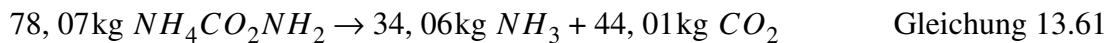
$$\frac{m_{\text{NH}_3}}{V_{(\text{NH}_2)_2\text{CO}}} = 0,5672 \frac{\text{kg NH}_3}{\text{kg } (\text{NH}_2)_2\text{CO}} \cdot 0,738 \frac{\text{kg } (\text{NH}_2)_2\text{CO}}{1 (\text{NH}_2)_2\text{CO}} \quad \text{Gleichung 13.60}$$

$$\frac{m_{\text{NH}_3}}{V_{(\text{NH}_2)_2\text{CO}}} = 0,4186 \frac{\text{kg NH}_3}{1 (\text{NH}_2)_2\text{CO}}$$

Die Dichte bezieht sich auf die Schüttdichte von Harnstoffpellets, wenn ein Größenspektrum von 1,8-2 mm zu Grunde gelegt wird.

Ammoniumcarbamat

Für die Zersetzung gilt die Bruttoumsatzgleichung



Auf der Gewichtsbasis ergibt sich für die im Ammoniumcarbamat gespeicherte NH_3 -Masse

$$\frac{m_{\text{NH}_3}}{m_{\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2}} = \frac{34,06\text{kg NH}_3}{78,07\text{kg NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2} = 0,4363 \frac{\text{kg NH}_3}{\text{kg NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2} \quad \text{Gleichung 13.62}$$

Auf der Volumenbasis ergibt sich für die im Ammoniumcarbamat gespeicherte NH_3 -Masse

$$\frac{m_{\text{NH}_3}}{V_{\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2}} = 0,4363 \frac{\text{kg NH}_3}{\text{kg NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2} \cdot 0,75 \frac{\text{kg NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2}{1 \text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2} \quad \text{Gleichung 13.63}$$

$$\frac{m_{\text{NH}_3}}{V_{\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2}} = 0,3272 \frac{\text{kg NH}_3}{1 \text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2}$$

13.2.4 Wärmeverluste im Bereich der Abgasteilstromzuführung

Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizienten auf der Rohrinneinnenseite

Die Reynolds-Zahl berechnet sich zu

$$Re = \frac{4 \cdot \dot{m}}{\pi \cdot \rho(\vartheta_{mi}, p) \cdot v(\vartheta_{mi}, p) \cdot d_1} \quad \text{Gleichung 13.64}$$

Für die Nußelt-Zahl gelten die folgenden Beziehungen:

- $Re < 2300$ und $d_1/L > 0,1$

$$Nu = 0,664 \cdot \sqrt{Re \cdot \frac{d_1}{L}} \cdot \sqrt[3]{Pr(\vartheta_{mi}, p)} \quad \text{Gleichung 13.65}$$

- $Re < 2300$ und alle Längen

$$Nu = (Nu_1^3 + 0,7^3 + (Nu_2 - 0,7)^3 + Nu_3^3)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Gleichung 13.66}$$

$$Nu_1 = 3,66 \quad \text{Gleichung 13.67}$$

$$Nu_2 = 1,615 \cdot \sqrt[3]{Re \cdot Pr(\vartheta_{mi}, p) \cdot \frac{d_1}{L}} \quad \text{Gleichung 13.68}$$

$$Nu_3 = \left(\frac{2}{1 + 22 \cdot Pr(\vartheta_{mi}, p)} \right)^{\frac{1}{6}} \cdot \left(Re \cdot Pr(\vartheta_{mi}, p) \cdot \frac{d_1}{L} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Gleichung 13.69}$$

- $Re > 2300$

$$Nu = \frac{\frac{\xi}{8} \cdot (Re - 1000) \cdot Pr(\vartheta_{mi}, p)}{1 + 12,7 \cdot \sqrt{\frac{\xi}{8}} \cdot \left(Pr(\vartheta_{mi}, p)^{\frac{2}{3}} - 1 \right)} \cdot \left(1 + \left(\frac{d_1}{L} \right)^{\frac{2}{3}} \right) \quad \text{Gleichung 13.70}$$

$$\xi = (1,82 \cdot \log Re - 1,64)^{-2} \quad \text{Gleichung 13.71}$$

- $2300 < Re < 10^4$ und $d_1/L > 0,1$: siehe Gleichung 13.65 (nur verwenden, wenn Nu größer als mit Gleichung 13.70)

Damit berechnet sich der Wärmeübergangskoeffizient zu

$$\alpha_i = Nu \cdot \frac{\lambda(\vartheta_{mi}, p)}{d_1} \quad \text{Gleichung 13.72}$$

Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizienten auf der Rohraußenseite

Auf der Rohraußenseite wird nur der Wärmeübergang durch freie Konvektion berücksichtigt, d.h. in Realität ist der Wärmeverlust durch den Strahlungsanteil größer. Für ein senkrecht verlaufendes Rohr, das sich in ruhender Umgebungsluft befindet, gilt die folgende Beziehung für die Nußelt-Zahl:

$$Nu = \left(0,825 + 0,387 \cdot (Ra \cdot f_1(Pr))^{1/6} \right)^2 + 0,97 \cdot \frac{L}{d_4} \quad \text{Gleichung 13.73}$$

$$f_1(Pr) = \left(1 + \left(\frac{0,492}{Pr(\vartheta_{ma}, p_U)} \right)^{16} \right)^{-9/16} \quad \text{Gleichung 13.74}$$

$$Ra = Gr \cdot Pr(\vartheta_{ma}, p_U) \quad \text{Gleichung 13.75}$$

$$Gr = \frac{g \cdot L^3 \cdot \beta \cdot (\vartheta_{W4} - \vartheta_U)}{\nu(\vartheta_{ma}, p_U)^2} \quad \text{Gleichung 13.76}$$

$$\beta = \frac{1}{\vartheta_U - 273,15 \text{ K}} \quad \text{Gleichung 13.77}$$

Damit berechnet sich der Wärmeübergangskoeffizient zu

$$\alpha_a = Nu \cdot \frac{\lambda(\vartheta_{ma}, p_U)}{L} \quad \text{Gleichung 13.78}$$

Bestimmung des Wärmestroms durch die Rohrwand und der Austrittstemperatur

Für den Wärmestrom gilt die Beziehung:

$$\dot{Q} = \frac{\pi \cdot L \cdot (\vartheta_{mi} - \vartheta_U)}{\frac{1}{\alpha_i \cdot d_1} + \frac{1}{2 \cdot \lambda_1} \cdot \ln \frac{d_2}{d_1} + \frac{1}{2 \cdot \lambda_2} \cdot \ln \frac{d_3}{d_2} + \frac{1}{2 \cdot \lambda_3} \cdot \ln \frac{d_4}{d_3} + \frac{1}{\alpha_a \cdot d_4}} \quad \text{Gleichung 13.79}$$

Damit berechnet sich die Austrittstemperatur zu

$$\vartheta_A = \vartheta_E - \frac{\dot{Q}}{\dot{m} \cdot c_p(\vartheta_{mi}, p)} \quad \text{Gleichung 13.80}$$

13.2.5 Isolierung des Reaktors

Die Nußelt-Zahl auf der Rohraußenseite wird auf der Basis von Gleichung 13.73 bestimmt. Für den Wärmestrom gilt die Beziehung:

$$\dot{Q} = \frac{\pi \cdot L \cdot (\vartheta_{Wi} - \vartheta_U)}{\frac{1}{2 \cdot \lambda_1} \cdot \ln \frac{d_2}{d_1} + \frac{1}{2 \cdot \lambda_2} \cdot \ln \frac{d_3}{d_2} + \frac{1}{2 \cdot \lambda_3} \cdot \ln \frac{d_4}{d_3} + \frac{1}{\alpha_a \cdot d_4}} \quad \text{Gleichung 13.81}$$

14. Literaturverzeichnis

- [1] Koebel, M.: Investigation of the thermohydrolysis of urea for automotive DeNO_x systems. Paul Scherrer Institut: 53-00-01; 4. February 2000
- [2] Koebel, M.: Comparative study on the use of urea solution, ammonium carbamate, aqueous ammonia solution and pure ammonia as selective reducing agents in automotive DeNO_x systems. Paul Scherrer Institut: March 1999
- [3] Heilig, D.: Selektive katalytische Reduktion zur Stickoxidminderung in motorischem Pkw-Abgas unter besonderer Berücksichtigung von trockenem Harnstoff. Dissertation Universität Kaiserslautern 2001
- [4] Porten, G.: Darstellung eines Harnstoff-SCR-Systems zur Erfüllung zukünftiger Grenzwerte für Diesel-Pkw. Dissertation Universität Kaiserslautern 2000
- [5] Kind, W.: Beitrag zur NO_x-Minderung im Abgas von Dieselmotoren durch selektive katalytische Reduktion mit Harnstoff. VDI-Fortschrittsberichte Reihe 12, Nr. 355, Dissertation Universität Kaiserslautern 1998
- [6] Madaia, G.; Koebel, M.; Elsener, M.: „Schnelle“ SCR-Reaktionen bei tiefen Temperaturen mit NO und NO₂. Ergebnisse einer Laboruntersuchung. Paul Scherrer Institut
- [7] Köser, H.: SCR-DeNO_x-Katalysatoren. Qualitätssicherung. Beurteilung und neue Entwicklungen. Essen: Vulkan-Verlag 1992
- [8] Hammerle, E. H.; Ketcher, D. A.; Horrocks, R. W.; Lepperhoff, G.; Hüthwohl, G.; Lüers, B.: Emission from current Diesel vehicles. SAE 942043, 1994
- [9] Schäfer, F.; van Basshuysen, R.: Schadstoffreduzierung und Kraftstoffverbrauch von Pkw-Verbrennungsmotoren. In: List, H.; Pischinger, A.: Die Verbrennungskraftmaschine. Band 7. Wien, New York: Springer Verlag 1993
- [10] Shell-Lexikon Verbrennungsmotor. Supplement der ATZ und MTZ, Folge 20, 1997
- [11] Merker, G. P.; Stiesch, G.: Technische Verbrennung, Motorische Verbrennung. Teubner Verlag 1999 (HULI, EGLE)
- [12] Grundmann, W.: Beitrag zur Klärung des Einflusses der Abgasrückführung auf die Stickoxidemission direkteinspritzender Dieselmotoren. Düsseldorf: VDI-Verlag GmbH 1995
- [13] Hiereth, H.; Prenninger, P.: Aufladung der Verbrennungskraftmaschine. Der Fahrzeugantrieb. Wien, New York: Springer 2003
- [14] Takasaki, K.: Verbesserung der Verbrennung im Dieselmotor durch geschichtete Wassereinspritzung. MTZ 4 Jahrgang 1998
- [15] Rauscher, M.; Remmels, W.; Schönfeld, D.: Einfluss der geschichteten Einspritzung auf die Stickoxidemission. MTZ 57 Jahrgang 1996

- [16] Koebel, M.; Strutz, E. O.: Thermal and Hydrolytic Decomposition of Urea for Automotive Selective Catalytic Reduction Systems: Thermochemical and Practical Aspects
- [17] FVV-Forschungsbericht: NO_x-Verminderung im Abgas von Dieselmotoren durch selektive katalytische Reduktion mit Harnstoff. Heft 650 1997
- [18] Weisweiler, W.; Maurer, B.: Stickoxid-Verminderung in Abgasen von Diesel- und Mager-Otto-Motoren nach dem SCR-Verfahren. Dieselmotorentechnik 1998
- [19] Jacob, E.; Emmerling, G.; Döring, A.; Graf, U.; Harris, M.; van den Tillaart, J.; Hupfeld, B.: NO_x-Verminderung für Nutzfahrzeugmotoren mit Harnstoff-SCR-Kompaktsystemen (Gesteuerter Diesel-Katalysator, GD-Kat)
- [20] Schöppe, D.; Hosp, W.; Tost, R.; Züribig, J.; Mathes, W.: Ein geregeltes Abgasnachbehandlungssystem zur Erfüllung zukünftiger Emissionsgrenzwerte bei Pkw-Dieselmotoren. Wien 1996
- [21] Spurk, P.; Pfeifer, M.; Gieshoff, J.; Lox, E.: Ein SCR-Katalysator auch für den Einsatz im Pkw. 10. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik 2001
- [22] Weisweiler, W.; Buchholz, F.; Schmitzer, S.; Walz, C.: Entwicklung eines GD-Kat-Systems für Pkw mit festem Harnstoff als Reduktionsmittel: Laboruntersuchungen mit Modellgas. 9. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik 2000
- [23] Hanel, B.: Einführung in die konvektive Wärme- und Stoffübertragung. Berlin: Verlag Technik GmbH 1990
- [24] Mascheck, H.-J.: Grundlagen der Wärme- und Stoffübertragung. Leipzig : VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1979
- [25] Wagner, W.: Wärmeübertragung. 5. Auflage. Würzburg: Vogel 1998
- [26] Verein Deutscher Ingenieure: VDI-Wärmeatlas. Berechnungsblätter für den Wärmeübergang. 5. Auflage. Düsseldorf: VDI-Verlag 1988
- [27] Kleemann, M.; Elsener, M.; Koebel, M.; Wokaun, A.: Hydrolysis of Isocyanic Acid on SCR Catalysts. General Energy Research, Paul Scherrer Institute. Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 39, No. 11, 2000
- [28] Koebel, M.; Elsener, M.: Ammonia Production by Combined Pyrolysis/Hydrolysis of Urea
- [29] Koebel, M.; Strutz, E. O.: Thermal and Hydrolytic Decomposition of Urea for Automotive Selective Catalytic Reduction Systems: Thermochemical and Practical Aspects. Ind. Eng. Chem. Res. 2003, 42, 2093-2100

Betreute Studien- und Diplomarbeiten

Wolf, Carsten: Entwicklung eines Reduktionsmitteldosiersystemes für Pkw-Dieselmotoren mit Harnstoff-SCR-Katalysatorsystem

Pomaska, Daniel: Auswahl und Vergleich von zwei Dosiervorrichtungen zur Einbringung des Harnstoff-Wasser-Gemisches in die elektrisch beheizte Reaktionskammer, in der das für die selektive katalytische Reduktion erforderlichen Reduktionsmittels Ammoniak generiert wird

Reuter, Marco: Entwicklung eines Reduktionsmittelaufbereitungssystems für SCR-Katalysatoren auf der Basis von trockenem Harnstoff

Egle, Ulrich: Vergleich zwischen der Harnstoff-SCR- und der NO_x -Adsorber-Katalysator-technologie mit schwerpunktmäßiger Bewertung des NO_x -Minderungspotenzials und des Kraftstoffverbrauchsverhaltens

Menéndez Pérez, Bárbara: Untersuchung der Thermohydrolyse von Harnstoff in einer elektrisch beheizten Reaktionskammer mit der Zielsetzung, das für SCR-Katalysatorsysteme erforderliche Reduktionsmittel Ammoniak bei möglichst geringem Energieeinsatz zu generieren

Tanrıgüzey, Hulusi Erdinc: Abgasnachbehandlungssysteme für Pkw-Dieselmotoren zur Erfüllung zukünftiger Abgasvorschriften

Lebenslauf

Geburtsdatum: 10. Dezember 1971
Geburtsort: Kaiserslautern
Familienstand: ledig

Ausbildung

1978-82 Grundschule Morlautern
1982-91 Albert-Schweitzer-Gymnasium in Kaiserslautern
 Abschluss: Abitur
 Leistungsfächer: Mathematik, Physik, Erdkunde
29.07.91-27.09.91 Grundpraktikum bei Keiper-Recaro in Rockenhausen
01.10.91-30.09.92 Grundwehrdienst beim PzArtLehrBtl 345 in Kusel
 Stabsdienstsoldat in der S1-Abteilung, Hauptgefreiter
01.10.92 Beginn des Maschinenbaustudiums an der TU Kaiserslautern
 Vertiefungsrichtung: Kraft- und Arbeitsmaschinen
30.08.93-24.09.93 Gießerei-Praktikum bei HegerGuss in Enkenbach
26.06.95-22.09.95 Fachpraktikum bei Keiper Recaro (Rockenhausen; Einsiedlerhof)
12.08.96-17.09.96 CAD-Praktikum bei der Lindenau-Werft in Kiel
17.11.97-12.12.97 Praktikum bei der Dieselmotorenwerk Rostock GmbH
01.02.98-31.10.98 Wissenschaftliche Hilfskraft am Lehrstuhl Kraft- und Arbeits-
 maschinen bei Prof. Dr.-Ing. habil. W. Müller
01.11.98-30.04.99 Diplomarbeit bei der Degussa-Hüls AG
 Themengebiet: HC-DENOX
15.06.99-31.12.04 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Forschungsprojekt
 „Feststoff-SCR“ bei Prof. Dr.-Ing. habil. W. Müller

